

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ**

УДК 537.622:538.216.2:544.653

*В. М. ФЕДОСЮК, Ю. А. МИРГОРОД***ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ  
ФЕРРИТА КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ  
В СИСТЕМЕ ПРЯМЫХ МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ***Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
Минск, Беларусь, e-mail: fedosuk@ifftp.bas-net.by,**Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия, e-mail: yu\_mirgorod@mail.ru*

Представлены результаты исследования кристаллической структуры и магнитных свойств наночастиц ферритов переходных металлов (кобальт, никель, марганец), синтезированных унифицированным способом с использованием прямых мицелл додецилсульфата натрия. Кристаллическая структура образцов исследована методом дифракции рентгеновских лучей на программно-аппаратном комплексе ДРОН-3М (в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении). Размер частиц образцов исследован методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-1011 (ускоряющее напряжение 100 кВ). Все порошки содержат наночастицы одинакового размера в пределах 2–6 нм. Магнитные свойства образцов оценены по температурным и полевым зависимостям удельной намагниченности. Все образцы проявляют свойства суперпарамагнетиков с различными температурами блокировки ниже 45 К.

*Ключевые слова:* феррит-шпинель; наночастицы; кристаллическая структура; магнитные свойства; мицеллы.

*V. M. FEDOSUK, Yu. A. MIRGOROD***INVESTIGATION OF STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT-NICKEL  
AND MANGANESE FERRITES NANOPARTICLES SYNTHESIZED IN DIRECT MICELLES  
OF SODIUM DODECYL SULPHATE SYSTEM***Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,  
e-mail: fedosuk@ifftp.bas-net.by**South-West State University, Kursk, Russia, e-mail: yu\_mirgorod@mail.ru*

Results of investigation of the crystal structure and magnetic properties of the nanoparticles of transition metals ferrites (cobalt, nickel, manganese) synthesized by unified methods using direct sodium dodecyl sulfate micelles are presented. Crystal structure of the samples was investigated by X-ray diffraction on DRON-3M (in the  $\text{CuK}_\alpha$ -radiation). Particle size was investigated by transmission electron microscopy on microscope JEOL JEM-1011 (accelerating voltage 100 kV). All powders contain nanoparticles of the same size in the range 2–6 nm. Magnetic properties of the samples were estimated from temperature and field dependences of the magnetization. All samples exhibit properties of superparamagnets with different blocking temperatures below 45 K.

*Keywords:* ferrites spinel, nanoparticles, crystal structure, magnetic properties, micelles.

**Введение.** В настоящее время микро- и нанокристаллические ферриты переходных металлов достаточно исследуются, широко применяются, а также используются в практических приложениях (например, для получения магнитных жидкостей, магнитных носителей информации, защитных экранов от электромагнитных и ионизирующих излучений [1, 2], в качестве контрастных веществ в магнитно-резонансных исследованиях [3], материалов анода в ионных литиевых батареях [4], как катализаторов для получения ароматических галогенопроизводных [5] и т. д.).

Получение наноразмерных порошков ферритов механическим диспергированием не очень эффективно, так как приводит к достаточно широкому распределению частиц по размерам с небольшим содержанием особо требуемой фракции 30–50 нм. Чаще всего порошки магнитных гексаферритов с размером зерна от 200 нм до 10 мкм получают нагреванием смеси исходных веществ выше 1000 °С (керамический метод) [6]. Широко используется также метод соосаждения [7], позволяющий получать наночастицы диаметром 40 нм [8, 9] и менее [10, 11]. В настоящее время разработаны методы получения наночастиц ферритов различного состава в растворах и при комнатной температуре. Прежде всего, следует отметить золь-гель метод, позволяющий получать высокодисперсные порошки необходимой чистоты. В этом случае низкая температура отжига дает возможность контроля процесса кристаллизации и получения однодоменных магнитных наночастиц ферритов с узким распределением по размерам. Кроме того, этот метод позволяет модифицировать базовый состав введением ионов различных металлов [12–14].

Известны способы получения отдельных ферритов с использованием мицеллярных растворов амфифилов. Так, наночастицы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  синтезируют из функциональных амфифилов додецилсульфата железа и кобальта соответственно  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2\text{Fe}$ ,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_2\text{Co}$ . В водных мицеллярных растворах их выделяют с помощью раствора щелочи в виде смеси гидроксидов железа и кобальта, из которых после отжига образуется  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [18].

Синтез ферритов в обратных мицеллах осуществляют в трехкомпонентном растворе вода–амфифил–углеводород с ограниченным числом амфифилов. В [15] получали наночастицы нестехиометрического феррита марганца в системе толуол/вода/додецилсульфат натрия. При этом стехиометрический феррит марганца можно получить только после обжига. Для синтеза феррита никеля применяют в основном би-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, который имеет оптимальный гидрофильно-липофильный баланс для образования обратных мицелл [16].

Ранее нами разработан унифицированный способ получения ферритов марганца, никеля и кобальта с использованием прямых мицелл додецилсульфата натрия [17, 18]. В такой системе можно получать наночастицы ферритов из отработавших свой срок магнитных материалов или отходов при их производстве с использованием гибридной технологии, основанной на концентрировании простых или комплексных ионов металлов в процессе ионной флотэкстракции [19] на первой стадии, с последующим синтезом наночастиц из полученных прекурсоров в системах прямых мицелл на второй стадии [20]. Процесс флотэкстракции неэнергозатратен и применим к большим объемам разбавленных водных растворов. Амфифилы после флотэкстракции применяются в дальнейшем при синтезе наночастиц в прямых мицеллах. Для синтеза ферритов можно использовать анионные амфифилы разного строения и амфифилы, образующие в водном растворе мицеллы после растворения исходного сырья в смеси кислот.

**Методика эксперимента.** Додецилсульфат натрия (ДДС) Шосткинского химического завода (Россия) перекристаллизовывали из воды и этилового спирта. Чистоту амфифилов проверяли по отсутствию минимума на изотерме поверхностного натяжения их водных растворов около критической концентрации мицеллообразования. Поверхностное натяжение измеряли методом пластинки с точностью  $\pm 0,1$  мН/м. Для получения наночастиц ферритов использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.). Наноразмерные частицы ферритов марганца, никеля и кобальта синтезировали по методике [17, 18].

Элементный анализ выполнен на растровом электронном микроскопе Philips SEMS 515 с микроанализатором EDAX ECON IV. Предел обнаружения и максимальная погрешность определения содержания элемента равны соответственно 0,2 и 2,0 %. Площадь зоны сканирования в ходе микроанализа  $1,0 \times 1,0 \times 5,0$  мкм.

Дифрактограммы синтезированных ферритов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с медным излучателем. При построении расчетной дифрактограммы использовали параметры кубической решетки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с  $a = 0,838$  нм. При этом ионы железа в А-позиции шпинели заменены соответственно на ионы Mn, Ni, Co. Расчетная дифрактограмма такой структуры обращенной шпинели значительно отличалась от таковой для стандартной структуры  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Me = Mn, Ni, Co) с ромбической симметрией со сложным для расчета распределением катионов.

Форму и размер наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп фирмы JEOL JEM-1011, ускоряющее напряжение 100 кВ). Для определения размера наночастиц порошок предварительно диспергировали в этиловом спирте ультразвуком. Полученный дисперсный состав наносили на медную подложку, последовательно покрытую формваром и углеродом.

Рамановские спектры проведены на конфокальном микроспектрометре «Omega-Scope», магнитные исследования – на универсальной магнитной измерительной системе Cryogenic high field measurement system [21]. Кроме стандартных измерений зависимости намагниченности от магнитного поля использовали методику измерения магнитной восприимчивости после охлаждения в нулевом (ZFC) и малом (FC) магнитных полях.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице приведены экспериментальные данные элементного анализа синтезированных порошков ферритов. Из них следует, что синтезированы нестехиометрический феррит марганца и никеля. Только в случае кобальта состав порошка близок к стехиометрии  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{CoFe}_{1,77}\text{O}_{3,91}$ ), что, вероятно, обусловлено частичным вымыванием гидроксида никеля и марганца по причине их амфотерности.

Результаты количественного состава по элементам подтверждаются данными рентгеновских исследований. На рис. 1, а приведены усредненная по восьми точкам экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы порошка феррита кобальта со структурой шпинели.

Два интенсивных рефлекса на экспериментальной дифрактограмме соответствуют межплоскостному расстоянию кристаллической решетки 0,868 нм вместо ожидаемого расстояния примерно 0,838 нм для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Первый уширенный максимум при 20 град состоит из двух компонент. В этом диапазоне углов лежат основные рефлексы от фаз  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Наблюдаемая картина, возможно, свидетельствует о том, что фазообразование  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или не прошло до конца (т. е. не сформировалась плотная упаковка структуры шпинели), или образовавшаяся структура сильно дефектная. На это указывают незначительно увеличенное межплоскостное расстояние и уширенные дифракционные максимумы, причем рефлексы смещены в сторону больших углов, т. е. меньших параметров ячейки.

Элементный состав порошков ферритов марганца никеля и кобальта

Соединение	Элемент	Энергия, кэВ	Массовая доля, %	Атомная доля, %	Погрешность, %
Феррит марганца	O	0,525	46,35	73,89	0,08
	Si	1,739	2,34	2,12	0,10
	Ca	3,690	2,60	1,65	0,11
	Mn	5,894	11,91	5,53	0,23
	Fe	6,398	36,80	16,81	0,24
Феррит никеля	O	0,525	41,93	70,68	0,30
	C	1,739	3,19	3,06	0,42
	Ni	7,471	10,31	4,73	1,57
	Fe	6,398	44,57	21,52	0,94
Феррит кобальта	O	–	26,85	58,2	–
	Si	–	Следы	Следы	–
	Co	–	26,87	14,9	–
	Fe	–	44,95	26,3	–

Более сложная картина наблюдается в случае ферритов никеля и марганца (рис. 1, б). Порошки ферритов никеля и марганца, как и порошок феррита кобальта, но еще в большей степени, состоят из кристаллической, аморфной и органической фаз. Из-за присутствия солей ДДС и гидроксильных групп вокруг наночастиц феррита образуется прочный адсорбционный слой. Вероятно поэтому рентгеновский спектр порошков размыт. Следует отметить, что результаты по фазовому составу для феррита марганца согласуются с данными, полученными ранее [15, 22].

В частности, обжиг полученных ферритовых порошков при 800°C приводит к структурам по составу, более близкому к стехиометрическому. Это видно из рамановских спектров прокаленных ферритовых порошков (рис. 2.), которые по положению полос согласуются с результатами [23].

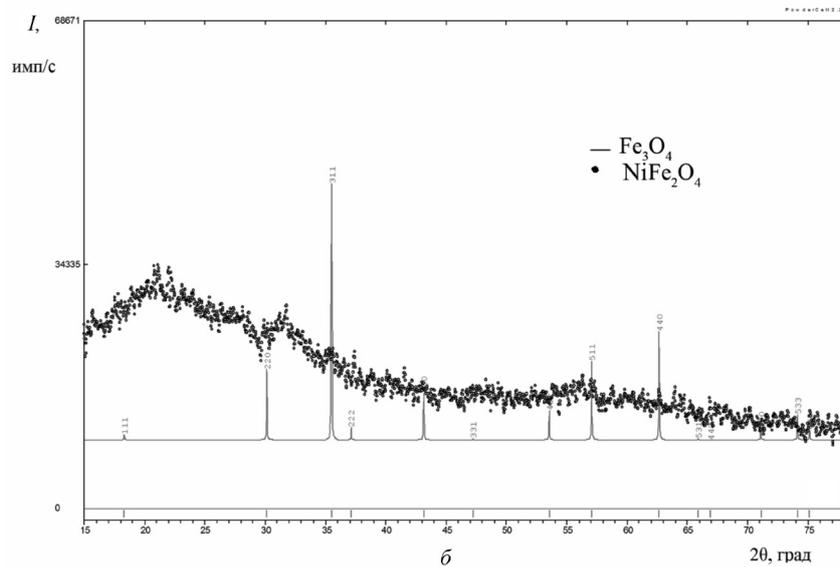
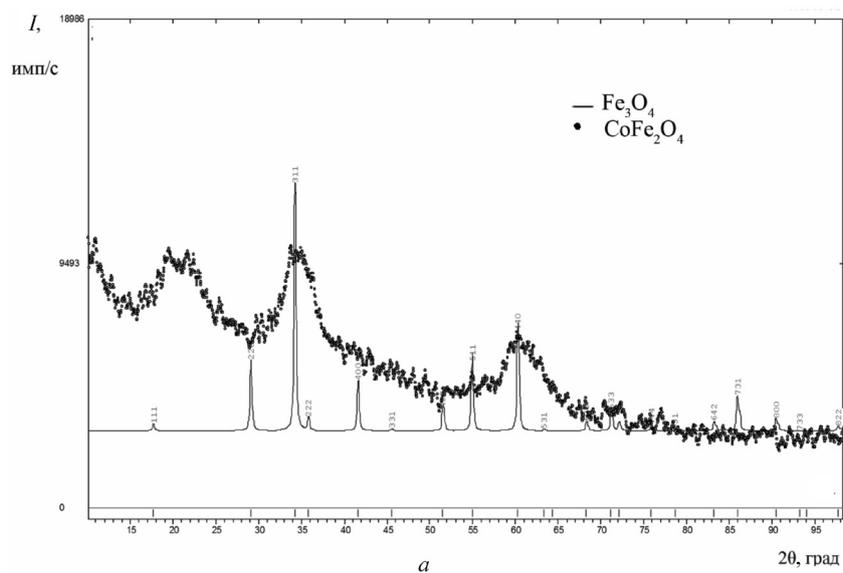


Рис. 1. Рентгеновский спектр образцов (*а* – феррит кобальта, *б* – феррит никеля) в сравнении с рассчитанным спектром  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

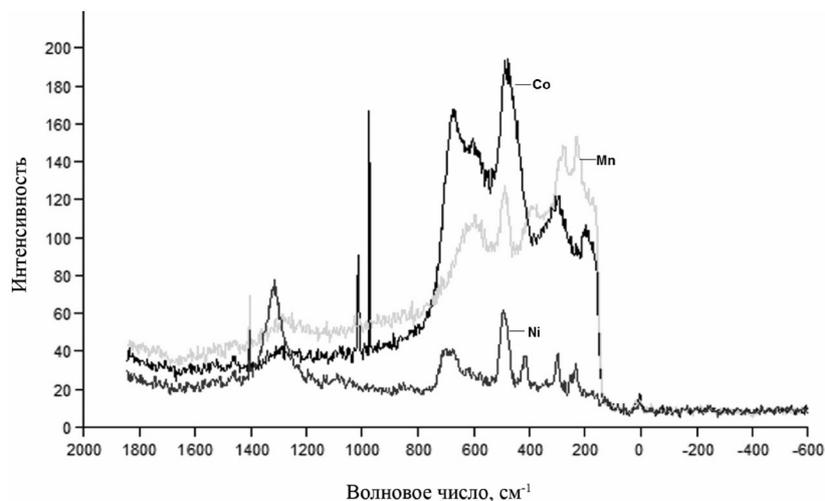


Рис. 2. Рамановские спектры ферритов Co, Ni, Mn после прокаливания при 800°C.

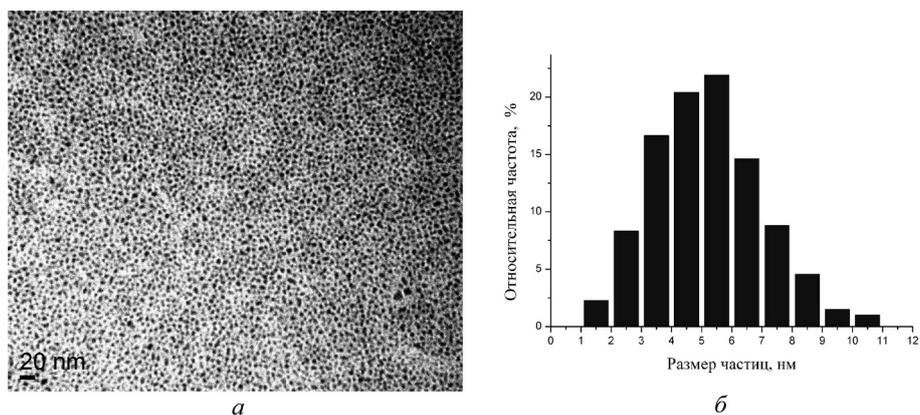


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ самоорганизованной периодической коллоидной структуры наночастиц феррита кобальта (а) и диаграмма распределения наночастиц по размерам (б)

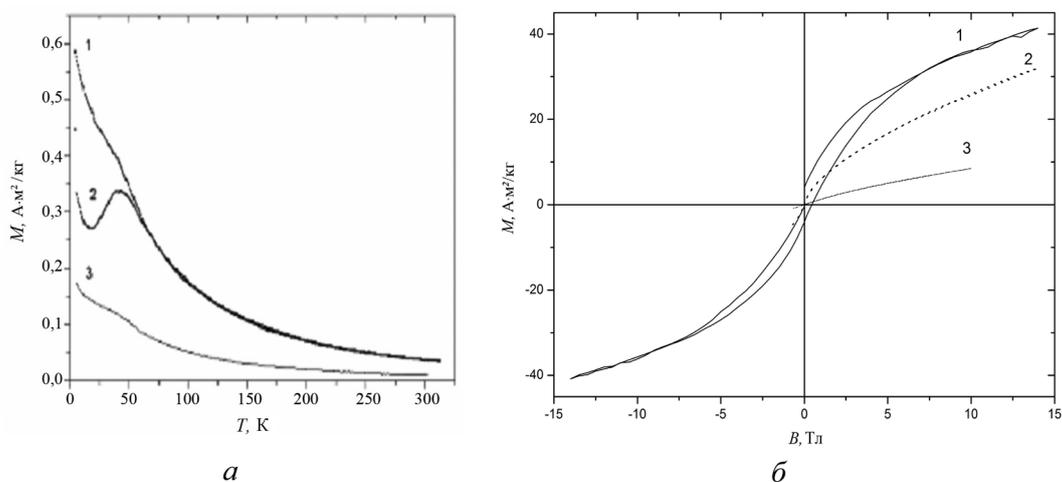


Рис. 4. Магнитные свойства нанопорошка  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : а – ZFC–FC-кривые: FC-кривая при  $B = 0,02$  Тл (1), ZFC-кривая при  $B = 0,02$  Тл (2), FC-кривая при  $B = 0$  Тл (3); б – кривые перемагничивания при температурах 6 (1), 45 (2) и 300 К (3)

Синтезированные порошки ферритов марганца, никеля и кобальта содержат наночастицы примерно одинакового размера в пределах 2–6 нм (рис. 3), которые на графитовой подложке образуют периодические коллоидные структуры.

Исследование магнитных свойств ферритов марганца, никеля и кобальта показало, что все они проявляют свойства суперпарамагнетиков (рис. 4 а, б). На всех ZFC-кривых зависимости удельной намагниченности от температуры наблюдаются максимумы при температуре блокировки  $T_b \sim 45$  К в случае феррита кобальта и  $T_b \sim 25\text{--}27$  К в случае феррита никеля и марганца. Удельная намагниченность насыщения при одинаковой температуре 5 К для феррита никеля равна  $15 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ , а для феррита марганца  $10 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ .

Таким образом, наноразмерные ферриты кобальта, никеля, марганца, которые могут быть получены из отработавших свой срок магнитных материалов с использованием гибридной технологии, обладают суперпарамагнитными свойствами и могут применяться в качестве компонентов «магнитных мыл» [24], а также в других практических приложениях, где это качество, безусловно, необходимо.

### Список использованной литературы

1. Звонарев, Е. В. Композиционные магнитные материалы ферритного класса. 50 лет порошковой металлургии Беларуси / Е. В. Звонарев, В. М. Федосюк, А. В. Зубец. – Минск: Белорусская наука, 2010.
2. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин [и др.] // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – С. 539–574.

3. Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents / M. D. Shultz [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 311. – P. 464–468.
4. Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries / H. Zhao [et al.] // *Electrochem. Commun.* – 2007. – Vol. 9. – P. 2606–2610.
5. Baruwati, B. Pd on Surface-Modified NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: A Magnetically Recoverable Catalyst for Suzuki and Heck Reactions / B. Baruwati, D. Guin, S. V. Manorama // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 9. – P. 5377–5380.
6. Barium hexaferrite monodispersed nanoparticles prepared by the ceramic method / G. Benito [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 234. – P. 65–72.
7. Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn–Fe Ferrite Nanocrystals / Z. J. Zhang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – P. 1800–1804.
8. Preparation and magnetic properties of (Zn–Sn) substituted barium hexaferrite nanoparticles for magnetic recording / H. C. Fang [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1998. – Vol. 187. – P. 129–135.
9. Shafi, K. V. Sonochemical approach to the preparation of barium hexaferrite nanoparticles / K. V. Shafi, A. Gtdanken // *NanoStruct. Mater.* – 1999. – Vol. 12. – P. 29–34.
10. Chen, Q. Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanocrystallites / Q. Chen, Z. J. Zhang // *J. Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73. – P. 3156–3159.
11. Dey, S. Size dependent magnetic phase of nanocrystalline Co<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / S. Dey, A. Roy, J. Ghose // *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 90. – P. 4138–4143.
12. Magnetic properties of BaFe<sub>11.6–2x</sub>Co<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub> particles produced by sol-gel and spray-drying / S. G. Mendoza [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 234. – P. 73–79.
13. Magnetic properties and formation of Sr ferrite nanoparticle and Zn, Ti/Ir substituted phases / Q. Fang [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 234. – P. 366–370.
14. Moumen, N. New Syntheses of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2–5 nm: Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form / N. Moumen, M. P. Pileni // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 8. – P. 1128–1134.
15. Bellusci, M. Phase Evolution in Synthesis of Manganese Ferrite Nanoparticles / M. Bellusci [et al.] // *J. Am. Ceramic Soc.* – 2007. – Vol. 90. – P. 3977–3983.
16. Doyle, F. M. Ion flotation – its potential for hydrometallurgical operations / F. M. Doyle // *Int. J. Miner. Process.* – 2003. – Vol. 72. – P. 387–399.
17. Миргород, Ю. А. Структура и свойства наночастиц феррита кобальта, синтезированного в системе прямых мицелл амфифилов с использованием ионной флотоэкстракции / Ю. А. Миргород [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2012. – Т. 86. – С. 1–6.
18. Магнитные свойства наночастиц феррита никеля, полученные флотоэкстракционным методом / Ю. А. Миргород [и др.] // *Неорганические материалы.* – 2012. – Т. 48. – С. 1375–1380.
19. Doyle, F. M. Ion flotation—its potential for hydrometallurgical operations / F. M. Doyle // *Int. J. Miner. Process.* – 2003. – Vol. 72. – P. 387–399.
20. Synthesis of gadolinium-based nanoparticles in a system of direct surfactant micelles and study of their magnetic properties / Yu. Mirgorod [et al.] // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2009. – Vol. 82. – P. 1357–1363.
21. Федосюк, В. М. Наноструктурные пленки и нанопроволоки / В. М. Федосюк. – Минск: Изд. центр БГУ, 2006.
22. Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals / D. Carta [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 5074–5083.
23. Naidek, K. P. Structure and morphology of spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni) nanoparticles chemically synthesized from heterometallic complexes / K. P. Naidek [et al.] // *J. Colloid and Interface Science.* – 2011. – Vol. 358. – P. 39–46.
24. Nanomaterials for High Density Magnetic Data Storage / S. P. Gubin [et al.] // *Russian J. Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 47. – P. 32–67.

Поступила в редакцию 30.04.2015