

## СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАВ

Нгуен Ань Тьен<sup>1</sup>, И. Я. Миттова<sup>2</sup>, М. В. Кнурова<sup>2</sup>, В. О. Миттова<sup>3</sup>, С. И. Алферова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Хошиминский государственный педагогический университет, г. Хошимин, Вьетнам

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко, г. Воронеж, Россия

<sup>4</sup>Воронежский государственный педагогический университет, г. Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 9.10.2014 г.

**Аннотация.** Золь-гель методом синтезирован нанокристаллический феррит кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели, с использованием яичного белка в качестве ПАВ. Установлена оптимальная температура отжига порошков – 600°C (ТГА, РФА). Синтезированные частицы имеют диаметр до 30 нм (по данным ПЭМ). Исследование порошков  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на вибрационном магнетометре показало следующие значения магнитных характеристик: коэрцитивная сила  $H_c=34.8\text{ кА/м}$ , намагниченность насыщения  $M_s=52.535\text{ Ам}^2/\text{кг}$ , избыточная намагниченность  $M_r=15.07\text{ Ам}^2/\text{кг}$ , что позволяет их использовать в качестве магнито жестких материалов.

**Ключевые слова:** золь-гель синтез, феррит кобальта, поверхностно-активные вещества, магнитные свойства, магнито жесткие материалы.

**Abstract.** Nanocrystals of cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with spinel structures were synthesized by the sol-gel method, using egg white as the surfactant. The optimal annealing temperature of the powders was established and it was 600°C (TGA, XRD). The synthesized particles had diameters of up to 30 nm (according to TEM). A study of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders on a vibration magnetometer showed the following values of the magnetic characteristics: the coercive force  $H_c = 34.8\text{ kA/m}$ , saturation magnetization  $M_s = 52.535\text{ Am}^2/\text{kg}$ , the excess magnetization  $M_r = 15.07\text{ Am}^2/\text{kg}$ , which allows them to be used as magnetic materials.

**Keywords:** sol-gel synthesis, cobalt ferrite, surfactants, magnetic properties, magnetically hard materials.

Синтезу и исследованию характеристик нанокристаллов в последнее время уделяется пристальное внимание [1–3], поскольку наночастицы имеют комплекс свойств, отличающихся от таковых для макроразмерных аналогов [4, 5].

Среди наноматериалов магнитные нанокристаллы занимают особое место из-за широкого применения как в современной наноэлектронике, так и в трансформаторах, генераторах, электродвигателях, цифровых датчиках и т.п. Среди магнитных материалов нанокристаллические ферриты со структурой шпинели типа  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ ;  $B = \text{Fe}^{\text{III}}$ ) выделяются своей высокой намагниченностью насыщения и используются в высокочастотных устройствах из-за уменьшения энергии токов Фуко и соответственно повышения продолжительности их функционирования [6–8].

Для синтеза ферромагнитных оксидных наноматериалов перспективны низкотемпературные методы соосаждения, золь-гель процессы, в том числе и создание комплексов с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ), важное преимущество которых - более низкая температура отжига по сравнению с твердофазным синтезом [8–10], простота исполнения, отсутствие необходимости использования сложной дорогостоящей аппаратуры, высокая химическая однородность и чистота получаемых материалов. В качестве ПАВ в процессе синтеза наночастиц часто используют поливиниловый спирт (ПВС), олеиновую и лимонную кислоты [11–13]. Однако применение такого дешевого и безвредного для окружающей среды природного ПАВ, как яичный белок, для получения наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и исследования их магнитных свойств из литературы неизвестно.

Цель данной работы – синтез нанокристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели золь-гель мето-

© Нгуен Ань Тьен, Миттова И. Я., Кнурова М. В., Миттова В. О., Алферова С. И., 2015

дом с использованием яичного белка в качестве ПАВ и исследование их магнитных свойств.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными реагентами служили водные растворы нитратов кобальта (II) и железа (III) «ч.д.а» с мольным соотношением  $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$ . В качестве ПАВ применяли яичный белок. Для получения наночастиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  к 300 мл дистиллированной воды, содержащей 60 мл яичного белка, с перемешиванием магнитной мешалкой, добавляли 50 мл смеси 0.05 М растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  при комнатной температуре. После введения солей продолжали перемешивать ещё 60 минут. Затем температуру увеличивали до  $120^\circ\text{C}$ , при которой выдерживали систему в течение примерно 3ч до получения порошков коричневого цвета.

Образцы порошков подвергали комплексному термическому анализу, включающему термогравиметрию (ТГ) и масс-спектрометрический анализ газовой фазы над образцом, на термоанализаторе DGT-60Н. Термический анализ проводили в среде сухого воздуха. Скорость нагревания составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , максимальная температура нагревания –  $1000^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр D8-ADVANCE,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda=1.5406\text{Å}$ ,  $2\theta=10-70^\circ$ ).

Форму и размеры частиц определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп JEM-1400).

Магнитные характеристики нанокристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  исследовали на вибрационном магнетометре Microsene EV11 при комнатной температуре.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты комплексного термического анализа полученного образца до отжига, приведенные на рис. 1, показывают, что потеря массы образца происходит быстро при нагревании от комнатной температуры до  $500^\circ\text{C}$  и составляет примерно 87%. На кривой дифференциально-термического анализа (ДТА) имеется один эндотермический эффект при  $60.35^\circ\text{C}$ , характерный для десорбции и испарения, и два больших пика, отвечающих выделению теплоты при  $241.30^\circ\text{C}$  и  $391.13^\circ\text{C}$ . Это объясняется быстрым сгоранием органических веществ, присутствующих в яичном белке.

В дальнейшем, в соответствии с данными термического анализа образцов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , термообра-

ботку проводили при  $500$ ,  $600$  и  $700^\circ\text{C}$  в течение 60 мин для установления условий формирования однофазных продуктов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

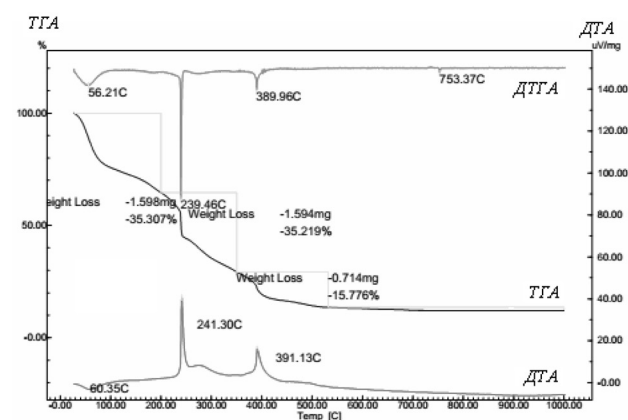


Рис. 1. Кривые ДТА, ТГА и ДТГА для образца, полученного золь-гель методом с добавлением яичного белка

Дифрактограмма порошка, синтезированного по указанной методике, после отжига при  $500^\circ\text{C}$  показала наличие трех кристаллических фаз, главной из которых является  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , а побочными –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рис. 2). Согласно данным РФА, в образце после отжига при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 3) установлено образование только одной фазы, соответствующей соединению  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели. При прокаливании порошков до  $700^\circ\text{C}$  фазовый состав не изменялся.

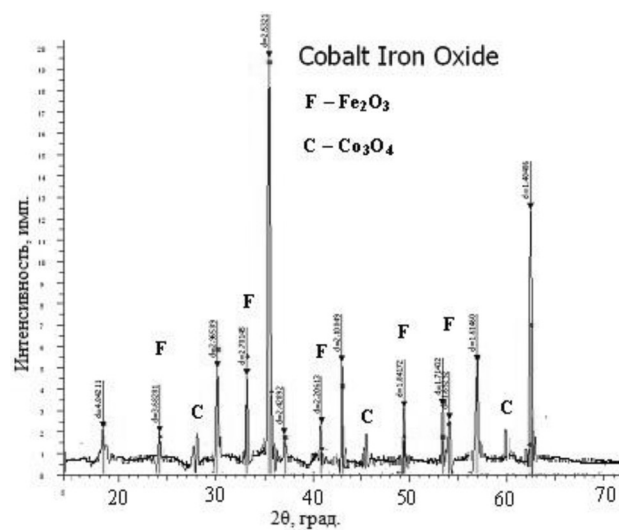


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма порошка, синтезированного золь-гель методом в присутствии яичного белка, после отжига при  $500^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

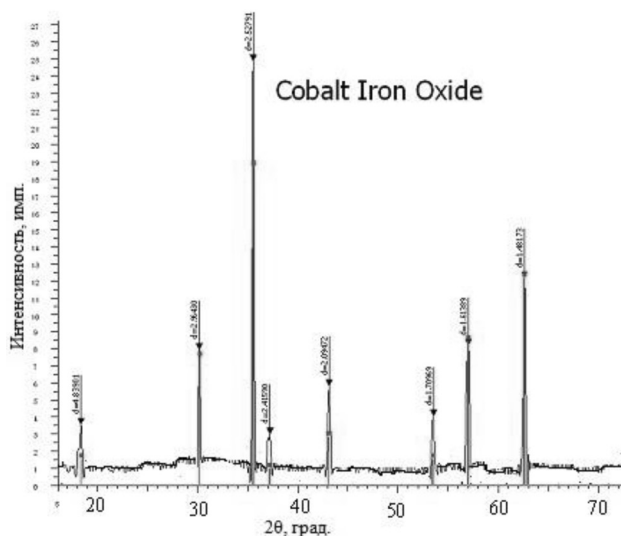


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма порошка, синтезированного золь-гель методом в присутствии яичного белка, после отжига при 600°C в течение 60 мин.

В связи с этим для дальнейших исследований формы и размера частиц образцов (методом ПЭМ) и магнитных свойств был выбран образец, полученный золь-гель методом с добавлением яичного белка, после отжига при 600°C в течение 60 мин. Выбранный режим является оптимальным, т.к. формируется однофазный продукт и увеличение температуры или времени термообработки нецелесообразно.

Как показывают данные ПЭМ, образовавшиеся при отжиге кристаллы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  попадают в диапазон размеров до 30 нм (рис. 4).

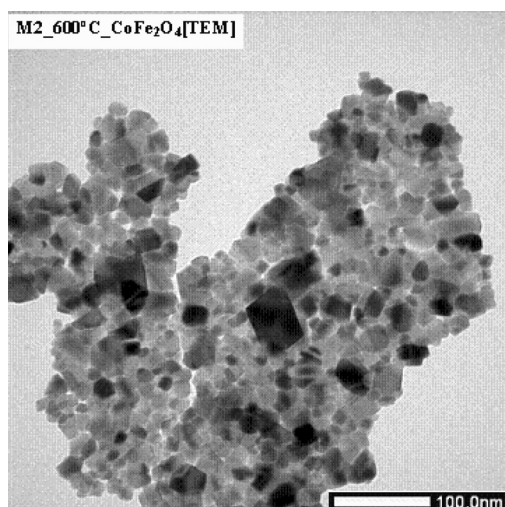


Рис. 4. ПЭМ-изображение кристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  после отжига при 600°C в течение 60 мин.

Исследование синтезированных нанокристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на вибрационном магнетометре при комнатной температуре показало (рис. 5), что магнитные характеристики образца (коэрцитивная сила –  $H_c$ , намагниченность насыщения –  $M_s$ , избыточная намагниченность –  $M_r$ ) имеют высокие значения:  $H_c=34.8$  кА/м,  $M_s=52.535$  Ам<sup>2</sup>/кг,  $M_r=15.07$  Ам<sup>2</sup>/кг, что открывает перспективы их применения как магнито жестких материалов ( $H_c>8$ кА/м) [6].

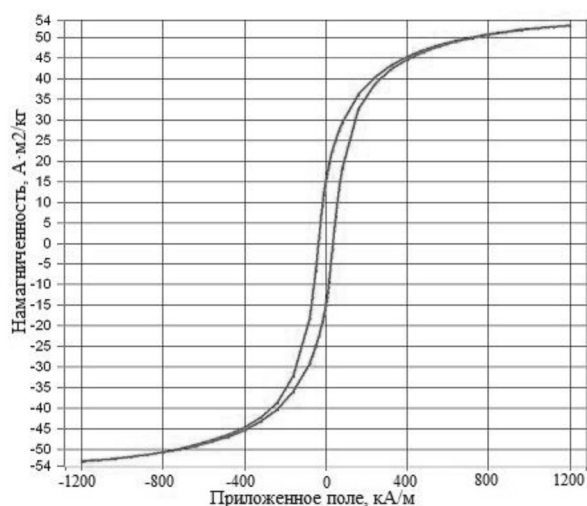


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности нанокристаллов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , синтезированных золь-гель методом с добавлением яичного белка, после отжига при 600°C в течение 60 мин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, золь-гель методом с использованием яичного белка в качестве ПАВ после отжига при температуре 600°C в течение 60 мин. синтезированы нанокристаллы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (РФА) со структурой шпинели, диаметр которых не превышает 30 нм (ПЭМ). Полученные образцы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и избыточной намагниченности, что обуславливает возможности их применения в качестве магнито жестких материалов.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. — М.: Физматлит, 2005. — 416с.

2. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепции и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Рос. хим. ж., 2002. — Т. 46, № 5. — С. 50-56.
3. Бучаченко А. Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / Л.А. Бучаченко // Усп. Химии, 2003. — Т. 72, № 5. — С. 419-437.
4. Wronski С. R. V. The size dependence of the melting point of small particles of tin / С. R. V. Wronski // Brit. J. Appl. Phys, 1967. — V. 18, № 12. — P. 1731-1737.
5. Размерные эффекты и межкласстерные взаимодействия в наносистемах / И.П. Суздаев и др. // Рос. хим. ж., 2001. — Т. 45, № 3. — С. 66-70.
6. Luu Tấn Tài. Giáo trình vật liệu từ / Luu Tấn Tài. — NXB Bách Khoa Hà Nội, 2008. — 375 p.
7. Брусенцов Ю.А. Основы физики и технологии оксидных полупроводников / Ю. А. Брусенцов, А. М. Минаев. — Тамбов.: Изд-во ТГТУ, 2001. — 40с.
8. Al Angari Y. M. Magnetic properties of La-substituted  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  via egg-white precursor route / Y. M. Al Angari // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011. — № 323. — P. 1835-1839.
9. Luu Minh Đại Nghiên cứu tổng hợp  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  kích thước nanomet bằng phương pháp đốt cháy gel / Luu Minh Đại, Nguyễn Thị Tố Loan // Tạp chí Hóa học, 2010. — V. 48, № 4. — P. 404-408.
10. Sol-gel formation and properties of nanocrystals of solid solution  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  / Nguyen Anh Tien, I. Ya. Mittova, D. O. Solodukhin, O. V. Al'myasheva, V.O. Mittova, S. Yu. Demidova // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014. — Vol. 59. — P. 40-45.
11. Brinker C. J. Sol – gel science: the physics and chemistry of sol – gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. — Boston: Academic Press. 1990. — 908p.
12. Synthesis of  $\text{LaCrO}_3$  at low temperature by the PVA gel combustion method / Soo Lee, Luu Minh Dai, Dao Ngoc Nhiem, Nguyen Xuan Dung // Korea: The 37th KSIEC Meeting, 2008. — V. 9, № 10. — P. 122.
13. Synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  nanocrystals of perovskite by burning gels / Luu Minh Dai, Dao Ngoc Nhiem, Vu The Ninh, Pham Ngoc Chuc // Vietnam Journal of Chemistry, 2011. — V. 49. № 6. — P. 785.

---

*Nguyen Anh Tien* — к.х.н., заведующий кафедрой общей и неорганической химии Хошиминского государственного педагогического университета, г. Хошимин, Вьетнам; тел.: +84862807113; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

*Mittova Irina Yakovlevna* — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: 84732208356; e-mail: imittova@mail.ru

*Knurova Mariya Viktorovna* — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: 84732208356; e-mail: cnurova2010@yandex.ru

*Mittova Valentina Olegovna* — PhD (кандидат биологических наук), ассистент кафедры биохимии Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко; тел.: 84732530338; e-mail: vmittova@mail.ru

*Alfyorova Svetlana Ivanovna* — к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного педагогического университета; тел. 84732555677 e-mail: alfyorowasv@yandex.ru

*Nguyen Anh Tien* — PhD (chemistry), Chief of general and inorganic chemistry department, Pedagogical University Ho Chi Minh, Ho Chi Minh City, Viet Nam; phone: +84862807113; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

*Mittova Irina Ya.* — Dr. Sci. (chemistry), professor Department of materials and industry of nanosystems, Voronezh State University, Voronezh; phone: 84732208356; e-mail: imittova@mail.ru

*Knurova Mariya V.* — postgraduate student of department of materials and industry of nanosystems, Voronezh State University, Voronezh. Phone number: 84732208356. E-mail: cnurova2010@yandex.ru

*Mittova Valentina O.* — PhD (biology), assistant of the Department of Biochemistry, Voronezh N.N. Burdenko State Medical Academy; Phone: 84732530338; e-mail: vmittova@mail.ru

*Alfyorova Svetlana I.* — PhD(chemistry), associate professor, department of Chemistry, Voronezh State Pedagogical University; ph. 84732555677; e-mail: alfyorowasv@ yandex.ru