

В.С. Бушкова<sup>1,2</sup>, Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, О.В. Копаєв<sup>1</sup>

## Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76000, Україна,  
E-mail: [bushkovavira@rambler.ru](mailto:bushkovavira@rambler.ru)

В даній роботі досліджено механізми формування складних оксидних систем за допомогою методу золь-гель з участю автогоріння. Встановлено, що при змішуванні прекурсорів відбуваються реакції гідролізу, які призводять до утворення золю. Нейтралізація дисперсійного середовища за допомогою 25 %-го водного розчину аміаку до рівня рН = 7 призводить до інтенсивного утворення агрегатів частинок. Показано, що в результаті екзотермічної реакції за температури близько 483 К відбувається процес автогоріння ксерогелю.

**Ключові слова:** наночастинки, нанотехнологія, золь-гель метод, складні оксидні системи.

*Стаття постуила до редакції 12.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

### Вступ

Удосконалення існуючих матеріалів шляхом оптимізації мікроструктури і складу, необхідне створення нових багатофункціональних матеріалів з надвисоким рівнем властивостей для електроніки та енергетики, зниження вартості їх промислового виробництва на даний час являється основною задачею матеріалознавства [1]. Слід зазначити, що промисловість найчастіше вимагає розробки матеріалів, що відповідають, як правило, лише технічним вимогам, обумовленим їх експлуатацією, без достатньої уваги до питань екології, економіки, безпеки та ефективності. У майбутньому при створенні нових або вдосконаленні старих матеріалів повинен здійснюватися комплексний підхід з урахуванням цих аспектів.

Крім цього, важливим науковим напрямком матеріалознавства є розробка нових методів отримання матеріалів у наноструктурному стані: нановимірних порошків, тонких плівок та шаруватих структур. На сьогоднішній день вже відомо про наноструктуру напівпровідникових, магнітних, надпровідних, органічних і навіть біологічних матеріалів. Наука про наноматеріали оперує декількома основними факторами, які в сукупності зумовлюють нові властивості і області застосування цих матеріалів. Суттєве зменшення розмірів зерен призводить до зміни звичайної макроскопічної поведінки матеріалу за рахунок нових спінових і зарядових основних станів, нової електронної та

магнітної поляризаційної текстури та нової динаміки переносу заряду. Наноматеріали відкривають шлях до нових пристроїв для квантових комп'ютерів, квантової електроніки та фотоніки. Нанотехнології мають перспективу привести до революційних змін в усіх сферах життя, починаючи від виробництва та медицини і закінчуючи комп'ютерними технологіями та засобами зв'язку [2, 3].

Основна задача технології отримання феритових порошків полягає у створенні матеріалів зі строго визначеними і наперед заданими магнітними та електричними властивостями. Для цього необхідно, щоб технологія забезпечувала можливість управління однорідністю і фазовим складом матеріалу, його кристалічною структурою і розміром кристалітів, пористістю та механічною міцністю.

На сьогоднішній день для синтезу наноструктурних систем розроблено достатню кількість методів [4, 5], які дають змогу контролювати розміри та форму наночастинок, а отже, і фізико-хімічні властивості систем.

Відомо [6, 7], що структура та відповідно властивості матеріалів формуються на стадії їх виготовлення. Очевидно, що вибір технології отримання наноматеріалів має важливе значення для забезпечення їх стабільних і оптимальних експлуатаційних характеристик.

## I. Експериментальна частина

Більшість феритових матеріалів зазвичай отримують із оксидів металів за допомогою спікання при достатньо високих температурах. У даній роботі складні оксидні сполуки були синтезовані за допомогою методу золь-гель з участю автогоріння (ЗГА).

Даний метод дозволяє отримати нанодисперсні матеріали і є перспективним завдяки унікальним характеристикам, які зумовлені можливістю управління структурою і властивостями таких матеріалів на атомно-молекулярному рівні.

Термічний аналіз феритових зразків проведено за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter у режимі лінійного нагріву зі швидкістю  $10 \text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$  в інтервалі температур 298 - 1273 К, в результаті якого експериментально отримані криві диференціального термічного аналізу (ДТА) і термогравіметричного аналізу. Зміна маси при нагріванні визначалася з точністю  $10^{-6}$  кг.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Розвиток золь-гель технології розпочався з роботи основоположника колоїдної хімії Т. Грема, який вперше сформулював термін і поняття «колоїди». Грем відмітив клеєподібну поведінку розчинів деяких речовин, які назвав колоїдними (від латинського слова «cola» – клей). До колоїдних розчинів (золей) відносяться мікрогетерогенні системи [8], основні властивості яких визначаються наявністю колоїдних частинок як окремої фази, що представляють собою агрегати молекул. В колоїдних розчинах дисперсна фаза знаходиться в межах 1 – 100 нм, тому можна знехтувати гравітаційними силами. Отже, колоїдні розчини займають проміжне місце між грубодисперсними системами та істинними розчинами, вони – досить стійкі, оскільки частинки розчинених у них речовин довгий час не осідають під дією сили тяжіння. В даному випадку домінуючу роль відіграють ван-дер-ваальсові сили та сила відштовхування між поверхневими зарядами. Інерція дисперсної фази є достатньо малою, у зв'язку з чим виникає броунівський рух частинок, що викликається кінетичною енергією, яка надається за рахунок зіткнення з молекулами дисперсного середовища. Завдяки цьому розміри частинок золю можуть мінятися в надзвичайно широких межах. Викликати осадження частинок можна нагріванням колоїдного розчину [9].

В кінці 80-х років для характеристики матеріалів, отриманих в процесі переходу золю в гель, а також процесів, що лежать в основі цього явища, було введено словосполучення «золь-гель». Гель – структурована дисперсна система, яка за певних умов може утворитися із золю. У гелі вся маса колоїдних частинок зв'язує розчинник, і тому система переходить у специфічний напіврідкий –

напівтвердий стан. Гелі виявляють деякі властивості твердих тіл: міцність, пружність, пластичність, здатність зберігати форму. Це зумовлено існуванням у гелях структурної сітки, утвореної частинками дисперсної фази, які з'єднані в місцях контакту під впливом сил міжмолекулярної взаємодії.

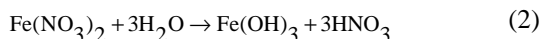
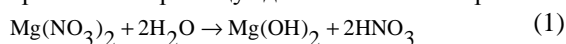
Згідно сучасних уявлень теорії перколяції [10], формування гелю розпочинається з утворення фрактальної структури золю. Фрактальні агрегати зростають до тих пір, поки внаслідок зіткнень остаточно зчепляться між собою, утворюючи єдиний кластер. Після проходження граничного порогу перколяції золь, перетворившись на «мокрый гель», втрачає рухливість та приймає форму посудини, в якій він знаходиться. Під час висушування «мокрого гелю» відбувається його ущільнення включаючи деформацію сітки і видалення рідини з пор без руйнування структури. В результаті цього отримують висушений гель, який ще називають ксерогелем [11]. Тоді ксерогель піддається відпалюванню, в процесі якого відбувається формування відповідного порошку. Під час відпалення відбувається безліч складних фізико-хімічних процесів, пов'язаних з деструкцією органічних фрагментів, вбудованих в неорганічну сітку гелю: видалення розчинників, летючих продуктів деструкції і хімічно зв'язаної води [12].

ЗГА-метод [13] є різновидом золь-гель способу синтезу хімічно модифікованих матеріалів, який на сьогоднішній день отримав велике застосування на практиці. Цей метод є досить простим і не вимагає ніякої складної та дорогої апаратури, тому є одним з найбільш перспективних методів отримання наноматеріалів, що дозволяє синтезувати складні оксидні системи, в тому числі і феритові порошки різних хімічних складів для магнітних приладів і вузлів електронної техніки. З точки зору енерговитрат ЗГА-метод, у порівнянні з керамічним, є економічним способом отримання складних оксидних систем [14, 15].

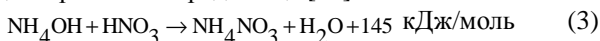
Ідея ЗГА-методу полягає в тому, щоб при синтезі порошків використати теплоту екзотермічної реакції. У ряді випадків такий процес, а саме: використання теплоти екзотермічної реакції для підтримки самої реакції, розвивається стаціонарно, тобто по зразку проходить вузька високотемпературна зона горіння, в якій, власне, і відбувається реакція.

Технологія даного методу полягає в синтезі матеріалів із заданими фізичними та хімічними властивостями, включаючи отримання золю і послідовне перетворення його на гель. Наприклад, при синтезі  $MgFe_2O_4$  для отримання золю використовують 0,01 моля нітрату магнію, 0,02 моля нітрату заліза та 0,03 моля лимонної кислоти в розрахунку молярних мас нітратів металів до лимонної кислоти 1:1. Присутність лимонної кислоти пояснюється наступним чином: вважається, що утворення нітрат-цитратних комплексів металів нівелює різницю в індивідуальній поведінці катіонів у розчині [16], що сприяє більш повному змішуванню і дозволяє уникнути поділу компонентів при

наступних стадіях синтезу. В якості дисперсійної фази виступає дистильована вода. При змішуванні прекурсорів відбуваються реакції гідролізу, які призводять до утворення золю, в якості дисперсної фази якого служать частинки гідроксидів металів, розмір яких не перевищує декількох нанометрів:



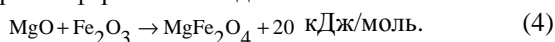
При додаванні  $\text{NH}_4\text{OH}$  до отриманого колоїдного розчину проходить реакція нейтралізації дисперсійного середовища [17]:



Нейтралізація дисперсійного середовища за допомогою 25 %-го водного розчину аміаку до рівня  $\text{pH} = 7$ , в свою чергу, призводить до інтенсивного утворення агрегатів частинок. Для проходження процесу гелеутворення в даному випадку потрібно підведення енергії до реакційної системи, навіть якщо реакція нейтралізації носить екзотермічний характер. Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до початку коагуляційних контактів між частинками і початку структуризації – утворення монолітного гелю, в якому молекули розчинника (води) знаходяться в гнучкій, але досить стійкій тривимірній сітці, яка утворюється з частинок гідроксидів.

Крім цього, надходження додаткової енергії потрібне для подальшого висушування гелю з метою перетворення його на ксерогель завдяки випаровуванню дисперсійного середовища. Ксерогель при висушуванні самовільно загоряється з утворенням, наприклад, однофазного фериту зі структурою шпінелі та продуктів горіння.

Автогоріння відбувається наступним чином: аміачна вода при сполученні з азотною кислотою, що утворилася в процесі реакцій гідролізу, утворює нітрат амонію ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) і воду. При завершенні процесу випаровування дисперсійного середовища за температури близько 483 К відбувається розклад нітрату амонію з виділенням кількості теплоти 38 кДж/моль. Процесу горіння також сприяє ефект утворення феритів з оксидів металів:



Підтвердженням цього за температури близько 483 К є екзотермічний пік на кривій ДТА (рис. 1), який вказує на те, що сухий гель, який сформувався з нітратів металів та лимонної кислоти, згоряє в процесі автогоріння, яке швидко поширюється до тих пір, поки ксерогель вигорить, формуючи при цьому розсіпчастий дрібнодисперсний порошок. Процесу горіння сухого гелю сприяє термічно індукована аніонна окисно-відновна реакція [18]. Завдяки цій реакції виділяється достатня кількість енергії для формування фази фериту за дуже короткий час.

Внаслідок автогоріння ксерогелю згорають залишки органіки, тобто лимонної кислоти. Енергозатрати при ініціюванні реакції автогоріння є значно меншими за енергію, яка необхідна для проведення тривалого високотемпературного відпалу

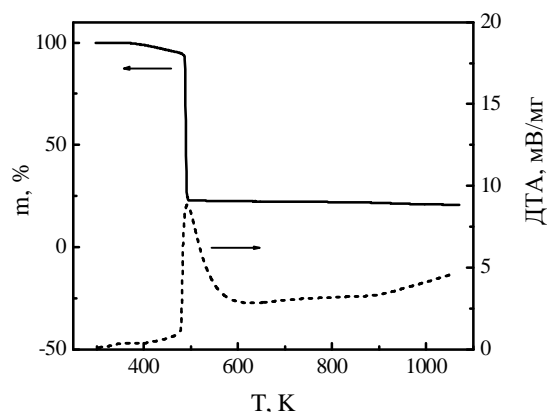


Рис. 1. ДТА ТГ криві ксерогелю  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$

при керамічному синтезі.

Експериментальні рентгенівські дифрактограми зразків, синтезованих за допомогою ЗГА-методу, показано та вивчено в роботі [19]. Згідно проведеного аналізу рентгенівські дифрактограми отриманих порошків вказують на кубічну структуру шпінелі просторової групи  $Fd3m$ . Це означає, що ферити утворюються безпосередньо після проходження процесу автогоріння ксерогелю.

Порівнюючи розмір кристалітів згідно результатів рентгенаналізу та скануючої електронної мікроскопії, раніше було встановлено [20], що отримані за допомогою ЗГА-методу порошки складних оксидів є нанорозмірними та утворюють агломерати.

## Висновки

В результаті проведених досліджень вивчено механізми та процеси, які проходять під час синтезу ЗГА-методом складних оксидних систем. Встановлено, що отримання нанорозмірних порошків відбувається завдяки реакціям гідролізу, що призводить до початку утворення золю. Процес нейтралізації дисперсійного середовища здійснюється при додаванні аміачної води до отриманого колоїдного розчину, завдяки чому утворюється нітрат амонію. Тривале висушування золю призводить до збільшення концентрації дисперсної фази та початку гелеутворення. Сухий гель за  $T = 483 \text{ K}$  загоряється внаслідок розкладу  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та завдяки термічно індукованій окисно-відновній взаємодії між цитратними і нітратними йонами. При цьому виділяється достатня кількість енергії для формування однофазних порошків складних оксидних сполук.

Таким чином, ЗГА-метод є простим та достатньо вигідним способом отримання складних оксидних систем нанометрових розмірів шляхом реалізації процесів переходу золь – гель – нанопорошок. Основною особливістю даного методу є отримання необхідних матеріалів з високим ступенем чистоти, однорідності та дисперсності.

- [1] R.A. Andrievskij, A.V. Ragulja. Nanostrukturnye materialy (Izdatel'skij centr «Akademija», Moskva, 2005).
- [2] L.Ja. Gavrilova. Metody sinteza i issledovanija perspektivnyh materialov (Izdatel'stvo Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta im. A.M. Gor'kogo, Ekaterinburg, 2008).
- [3] A.I. Gusev, Metallofizika i novejschie tehnologii 30(5), 679 (2008).
- [4] A.G. Belous, E.V. Pashkova, V.A. Elshanskij, Neorganicheskie materialy 36(4), 431 (2000).
- [5] K.S. Martirosjan, P.B. Avakjan, M.D. Nersejan, Neorganicheskie materialy 38(4), 489 (2002).
- [6] A.V. Kopaev, V.S. Bushkova, Acta Physica Polonica A 117(1), 25 (2010).
- [7] A.V. Kopaev, B.K. Ostafijchuk, I.P. Jaremij, I.Ja. Vilka, Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija 10, 79 (2007).
- [8] V.I. Gomonaj. Fizichna ta koloïdna himija (Nova kniga, Vinnicja, 2007).
- [9] Sumio Sakka. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications New (Kluwer Academic Publishers, York, 2004).
- [10] A.L. Efros. Fizika i geometrija besporjadka (Nauka, Moskva, 1982).
- [11] A.T. Raghavender, R.G. Kulkarni, K.M. Jadhav, Chinese journal of physics 46(3), 366 (2008).
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, San Diego, 1990).
- [13] Pat. 36451 Ukraïna, MPK51 C01G49/00, C01G53/00, H01F1/00. Sposib otrimannja skladnih riznometalevih oksidiv stehiometrichnogo skladu metodom zol'-gel' avtospaljuvannja / Kopaev O.V., Vilka I.Ja.; zajavnik Prikarpat'skij nacional'nij universitet im. V. Stefanika. – № u200806839; zajavl. 19.05.2008; opubl. 27.10.2008, Bjul. № 20.
- [14] V.S. Bushkova, V.V. Ugorchuk, Fizika i himija tverdogo tila 12(4), 1102 (2011).
- [15] A.V. Kopayev, B.K. Ostafijchuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipryanny, Mat.-wiss. u. Werkstofftech 40(4), 255 (2009).
- [16] Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, L. Li, J. Magn. Magn. Mater. 270, 216 (2004).
- [17] V.S. Bushkova, Ju.M. Tafijchuk, I.Ja. Vilka, Nanosistemi, nanomaterijali, nanotehnologii 10(2), 297 (2012).
- [18] V.S. Bushkova, I.Ja. Vilka, Metallofizika i novejschie tehnologii 33, 173 (2011).
- [19] B.K. Ostafijchuk, V.S. Bushkova, O.V. Kopaev, I P. Jaremij, Fizika i himija tverdogo tila 14(3), 508 (2013).
- [20] A. Kopaev, V. Bushkova, B. Ostafijchuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).

V.S. Bushkova<sup>1,2</sup>, B.K. Ostafijchuk<sup>1</sup>, A.V. Kopayev<sup>1</sup>

## Features of Synthesis of Complex Oxide Systems by Means of SGA-Method

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University, 2, Galician Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [bushkovavira@rambler.ru](mailto:bushkovavira@rambler.ru)

In this paper studies the mechanisms of complex oxide systems formation obtained by the method of sol-gel autocombustion. It was found that at the mixing of precursors hydrolysis reaction occurring, leading to the formation of a sol. Neutralization of the dispersion environment using 25 % aqueous ammonia solution to pH = 7 leads to intense formation of aggregates of particles. It is shown that the process of the dry gel autocombustion occurred the resulting exothermic reaction at a temperature of about 483 K.

**Keywords:** nanoparticles, nanotechnology, sol-gel method, complex oxide systems.