

## UTICAJ PROCESNIH PROMENLJIVIH NA FORMIRANJE NANOKRISTALNIH FERITNIH ČESTICA IZ RASTVORA

Vladimir V. Srdić, Ljubica Đačanin i Ružica Đenadić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu  
Srđan Rakić i Željka Cvejić, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**Sadržaj** – Feritni nanoprahovi su dobijeni metodom ko-precipitacije iz polaznih rastvora, koji su sadržavali tri različite kombinacije katjona,  $Zn^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}/Fe^{2+}$  i  $In^{3+}/Fe^{3+}$ . Proces je kontrolisan tipom baze, temperaturom i vremenom reakcije. Rezultati su pokazali da se slabo kristalni nanoprah može direktno sintetisati samo iz polaznog rastvora u kojem su bili prisutni  $Fe^{2+}$  joni. Feritni prahovi kalcinirani na temperaturama između 600 i 800°C su kristalni, pri čemu se pored spinelne faze može zapaziti i prisustvo znatne količine  $Fe_2O_3$  i  $ZnO$  faza.

### 1. UVOD

Feriti spinelne strukture  $MFe_2O_4$  (gde M može biti jedan ili više elemenata iz sledeće grupe - Zn, Ni, Co, In, Mn, Mg i dr.) su važna grupa materijala sa specifičnim osobinama. Neki od njih predstavljaju superprovodnike sa relativno visokom temperaturom prelaza [1], neki se koriste kao senzori gasova ili katalizatori [2], dok je veoma velik broj zbog dobrih magnetnih osobina (visoka magnetna polarizacija i visoka električna otpornost) najširu primenu našao kod brojnih visoko-kvalitetnih elektromagnetnih uređaja [3].

Feriti spinelne strukture imaju jediničnu ćeliju koja se sastoji od 32 kiseonikova atoma, koji su površinski centrirano kubno pakovani, 8 katjona u tetraedarskim mestima i 16 katjona u oktaedarskim mestima. Kod "normalnog" spinela  $M^{2+}$  katjoni okupiraju tetraedarska mesta, a  $Fe^{3+}$  katjoni oktaedarska mesta. Međutim, kod "inverznog" spinela jedna polovina  $Fe^{3+}$  jona zauzima tetraedarska mesta, a njihova oktaedarska mesta popunjavaju  $M^{2+}$  katjoni. U realnosti mnogi spineli imaju strukturu koja je između ta dva ekstremna slučaja, koja im daje različite osobine, što ih i čini veoma atraktivnim materijalima sa stanovišta primene.

Značaj ultra-finih, tzv. nanostrukture i njihove prednosti u odnosu na grube mikrostrukture je prepoznatljiva i u oblasti ferita. Tako su na primer, nanočestice  $ZnFe_2O_4$  mnogo efikasnije od znatno krupnijih mikročestica u procesu fotokatalitičke razgradnje vode [4]. Pokazano je i da veoma fine čestice  $ZnFe_2O_4$ , manje od 10 nm, pokazuju neuobičajeno visoku magnetizaciju, znatno veću nego što je to u slučaju znatno većih čestica [5]. Taj trend je uticao i na prilagođavanje i brži razvoj već postojećih metoda dobijanja nanoprahova za sintezu feritnih nanoprahova spinelne strukture [4,6-9]. Iako su razvijene brojne tehnike sinteze feritnih nanočestica, kao što su: ko-precipitacija, sol-gel metoda, mikroemulziona tehnika, hidrotermalna sinteza, "Pechini"-proces i druge, zajedničko za sve njih je da se samo preciznom kontrolom procesnih parametara mogu sintetisati prahovi željenih karakteristika [1].

### 2. EKSPERIMENTALNI RAD

Za sintezu feritnih nanoprahova korišćeni su prekursori:  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck, Nemačka),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merck,

Nemačka) i  $In_2O_3$  (Merck, Nemačka). Polazni rastvori sa tri različite kombinacije katjona,  $Zn^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}/Fe^{2+}$  i  $In^{3+}/Fe^{3+}$ , su dobijeni rastvaranjem potrebne količine Fe-nitrata, Zn-nitrata i In-hlorida (dobijenog rastvaranjem  $In_2O_3$  u koncentrovanoj HCl) u destilovanoj vodi. Za prevođenje  $Fe^{3+}$  u  $Fe^{2+}$ , korišćena je oksalna kiselina. Dobijeni homogeni rastvori su dodati uz intenzivno mešanje u prethodno pripremljen koncentrovan rastvor baze, pri čemu su podešeni uslovi za odvijanje reakcije i formiranje nanočestica. Reakcija je kontrolisana sa: i) tipom baze (25%  $NH_4OH$  ili 5M NaOH), ii) temperaturom (20° i 60°C) i iii) vremenom (od 1h do 5h). Oznake uzoraka i uslovi pod kojima su dobijeni su prikazani u Tabeli 1. Dobijene nanočestice su od tečne faze odvojene filtracijom, nekoliko puta ispirane destilovanom vodom, sušene na 120°C i finalno kalcinirane na različitim temperaturama do 800°C.

Karakterizacija sintetisanih i kalciniranih prahova je izvršena rentgenskom difrakcijom (XRD), diferencijalno-termičkom i termogravimetrijskom analizom (DTA, TG) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Termička analiza je urađena na uređaju Bähr STA 503 u temperaturnom intervalu 20-800°C, sa brzinom zagrevanja od 10°C/min u statičnoj vazdušnoj atmosferi (korišćeni su alumina tiglovi). Identifikacija prisutnih faza urađena je pomoću rentgenske difrakcije, korišćenjem  $CuK\alpha$  zračenja talasne dužine,  $\lambda=0.15418$  nm, na difraktometru Philips 1370. Veličina i morfologija čestica praha, kao i stanje aglomeracije određeni su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, JEOL-SEM 6450 LV.

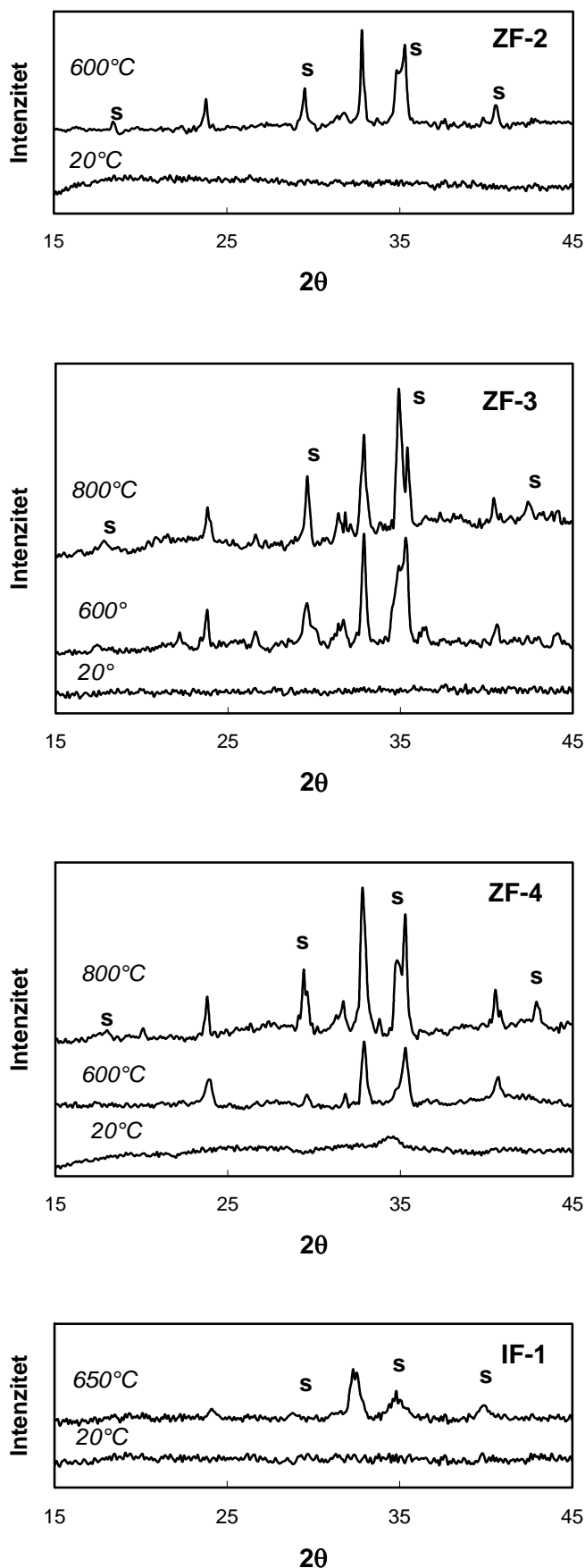
Tabela 1. Oznake uzoraka i uslovi pod kojima je izvedena sinteza

Oznaka uzorka	Katjoni u polaznom rastvoru	Baza	Temperatura [°C]
ZF-1	$Zn^{2+}/Fe^{3+}$	$NH_4OH$	20
ZF-2	$Zn^{2+}/Fe^{3+}$	$NH_4OH$	60
ZF-3	$Zn^{2+}/Fe^{3+}$	NaOH	20
ZF-4	$Zn^{2+}/Fe^{2+}$	$NH_4OH$	60
IF-1	$In^{3+}/Fe^{3+}$	$NH_4OH$	20

### 3. REZULTATI

Rezultati rentgenostrukturne analize sintetisanih i kalciniranih prahova su prikazani na slici 1. Vidi se da su sintetisani prahovi potpuno amorfni, osim uzorka dobijenog iz rastvora sa  $Zn^{2+}/Fe^{2+}$  jonima (uzorak ZF-4), kod kojeg se može zapaziti prisustvo jednog veoma slabog i razvučenog pika pri uglu  $2\theta$  od oko 35°. Značaj prisustva  $Fe^{2+}$  jona na sintezu kristalnih čestica su već istakli Ueda i dr. [6]. Oni tvrde da iz rastvora sa  $Fe^{3+}$  jonima mogu nastati jedino amorfne čestice, a da se kristalni prah formira samo ako su u polaznom rastvoru bili prisutni  $Fe^{2+}$  joni.

Temperatura kristalizacije amorfni prahova je određena pomoću termičke analize, a rezultati su prikazani na slici 2.



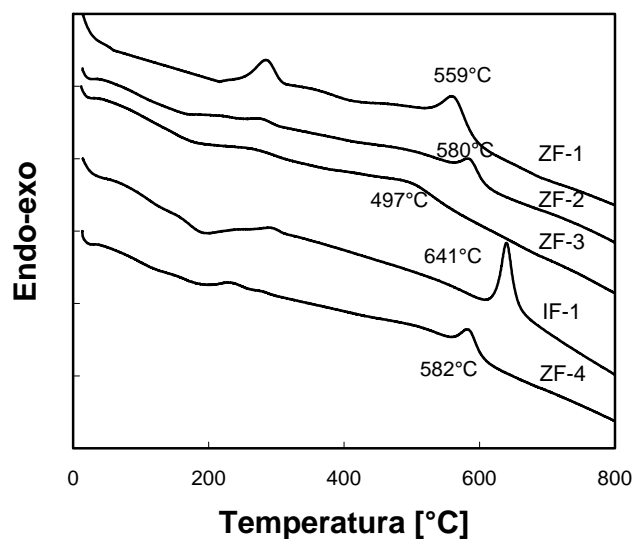
Sl.1. Rendgenogrami sintetisanih i kalciniranih prahova:

a) ZF-2, b) ZF-3, c) ZF-4 i d) IF-1

(slovom s su označeni pikovi spinelne faze)

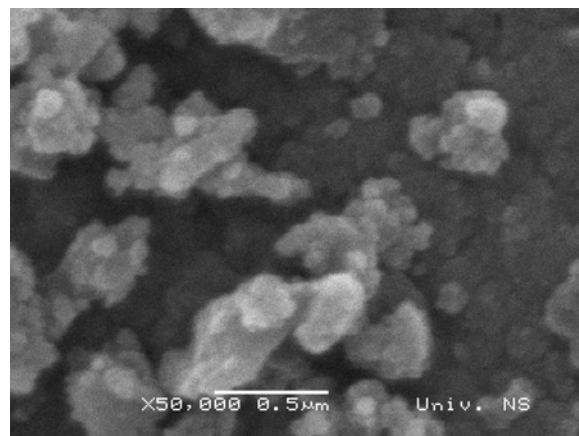
Na DTA krivima se lako mogu uočiti egzotermni pikovi na temperaturama od 497°C do 641°C, koji su posledica kristalizacije. Temperatura kristalizacije je približno ista za sve uzorke koji su sintetisani sa  $\text{NH}_4\text{OH}$  bazom i  $\text{Zn}^{2+}$  jonima u polaznom rastvoru. Prisustvo pika na DTA krivoj uzorka ZF-4 ukazuje da je taj prah samo delimično kristalisao tokom sinteze, verovatno zbog neadekvatnih uslova. Sinteza u prisustvu jona  $\text{In}^{3+}$  povećava, dok korišćenje baze NaOH snižava temperaturu kristalizacije (slika 2).

Prahovi kalcinirani na 600°C, odnosno 650°C su kristalni, pri čemu se pored pikova koji odgovaraju spinelnoj fazi mogu zapaziti i pikovi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  faza (slika 1). Pikovi su dosta široki tako da se može zaključiti da su veličine primarnih čestica na nanometarskoj skali. Sa povišenjem temperature kalcinacije na 800°C povećava se kristaličnost prahova, ali se i dalje uočava pored spinela i znatan udeo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  faza (slika 1), koje se verovatno tek na višim temperaturama potpuno eliminišu.

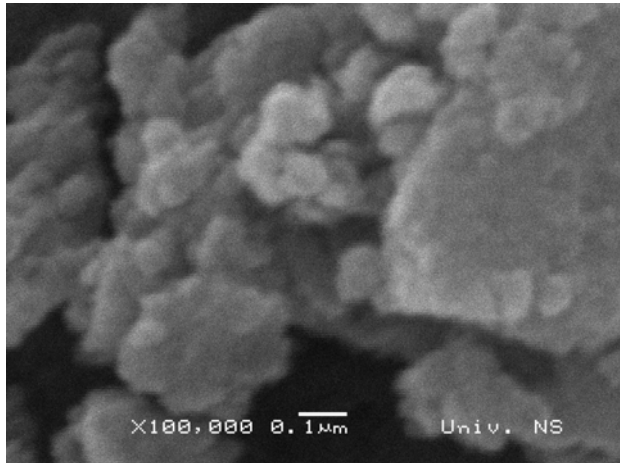


Sl.2. DTA krive sintetisanih prahova ZF-1, ZF-2, ZF-3, ZF-4 i IF-1

Sintetisani prahovi su snimljeni pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Pošto im je mikrostruktura veoma slična na slikama 3 i 4 su prikazani samo snimci praha ZF-4. Na osnovu slika se može zaključiti da su prahovi aglomerisani (slika 3), ali da se sastoje od veoma finih primarnih čestica nanometarskih veličina (slika 4).



Sl.3. Mikrograf sintetisanog praha ZF-4 snimljen pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (bar=500 nm)



Sl.4. Mikrograf sintetisanog praha ZF-4 snimljen pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (bar=100 nm)

## LITERATURA

- [1] F.J. Guaita, H. Beltran, E. Cordoncillo, J.B. Carda i P. Escibano, "Influence of the precursors on the formation and the properties of  $ZnFe_2O_4$ ," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 363-72 (1999).
- [2] S. Castro, M. Gayoso i C. Rodriguez, "A study of the combustion method to prepare fine ferrite particles," *J. Solid State Chem.*, **134**, 229-31 (1997).
- [3] M. Sugimoto, "The past, present, and future of ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [1] 269-80 (1999).
- [4] Y. Zhihao i Z. Lide, "Synthesis and structural characterization of capped  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, **33** [11] 1587-92 (1998).
- [5] B. Jeyadevan, K. Tohji i K. Nakatsuka, *J. Appl. Phys.*, **76**, (1994) 8325.
- [6] M. Ueda, S. Shimada i M. Inagaki, "Low temperature synthesis of zinc ferrite using hydrazine monohydrate," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 265-69 (1995).
- [7] Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang i Z. Gui, "Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method," *J. Magn. Magn. Mater.*, **208**, 55-60 (2000).
- [8] A. Košak, D. Makovec, A. Žnidaršič i M. Drogenik, "Preparation of MnZn-ferrite with microemulsion technique," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 959-62 (2004).
- [9] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand i O. Pena, "Synthesis and characterization of  $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$  spinels prepared by a citrate precursor," *J. Solid State Chem.*, **178**, 1080-86 (2005).

**Abstract** – Ferrite nanopowders have been prepared by co-precipitation method, from solutions containing three different combination of cations -  $Zn^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}/Fe^{2+}$  and  $In^{3+}/Fe^{3+}$ . Process has been controlled by alkali type, temperature and reaction time. Results have shown that weakly crystalline nanopowder could be synthesized only from starting solution containing  $Fe^{2+}$  ions. Ferrite nanoparticles calcined at temperature between 600 and 800°C are crystalline, but in addition to spinel phase calcined powders contain a considerable amount of  $Fe_2O_3$  i  $ZnO$  phases.

## INFLUENCE OF THE PROCESSING PARAMETERS ON THE FORMATION OF NANOCRYSTALLINE FERRITE PARTICLES FROM SOLUTION

Vladimir V. Srdić, Ljubica Đaćanin, Ružica Đenadić, Srđan Rakić i Željka Cvejić