

Корисна модель належить до галузі нанотехнології та хімії неорганічних речовин, а саме до способів синтезу магнітних нанорозмірних матеріалів зі структурою шпінелі загальної формули MeFe_2O_4 , ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$). Отримані наночастинки можуть використовуватися як магнітні матеріали у радіоелектроніці та мікроелектроніці, для створення поглиначів електромагнітних хвиль, у медико-біологічних цілях (гіпертермія, магнітно-резонансна діагностика, контрольована доставка лікарських засобів), а також як каталізatori фотохімічних процесів.

Відомим є спосіб отримання складних різнометальних оксидів зі структурою шпінелі [1], який включає синтез гетерометальних карбоксилатних комплексів та їх термічний розклад при 350-400 °C. Метод забезпечує одержання стехіометрично точних феритів, однак потребує використання дорогих прекурсорів (ацетатів, ацетилацетонатів), багатостадійний та малопридатний для масштабування.

Відомий низькотемпературний каталізатор шпінельної структури MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) [2] одержують шляхом термічного розкладу триядерних ацетатних комплексів заліза та перехідних металів. Метод дозволяє знизити температуру синтезу і одержати нанорозмірні частинки, проте характеризується складністю приготування вихідних комплексів, потребою у модифікуванні поверхнево-активними речовинами або носіями для стабілізації, що ускладнює технологію.

Відомий також спосіб одержання ферит-хромітів магнію $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ [3] шляхом сумісного осадження гідроксидів з подальшим випалом при 1273 K. Метод забезпечує формування твердих розчинів, однак потребує високих температур термообробки, що веде до значних енерговитрат і утворення неоднорідностей складу.

Відомий спосіб одержання дисперсного фериту кобальту [4] передбачає співосадження солей Fe^{2+} і Co^{2+} та обробку суспензії полігідроксокомплексів у плазмохімічному реакторі з тліючим розрядом. Метод дозволяє отримувати високу магнітну активність, але потребує складної апаратури та значних енерговитрат, що обмежує його практичне застосування.

Найбільш близьким за технічною суттю є спосіб одержання феритових матеріалів зі структурою шпінелі з нанорозмірними кристалітами [5], який реалізується методом золь-гель автоспалювання з використанням лимонної кислоти та етиленгліколю як хелатуючих агентів. Незважаючи на зручність синтезу, спосіб має суттєві недоліки: утворюються агломеровані наночастинки, середній розмір кристалітів не опускається нижче 30-40 нм, а для феритів із нікелем можливе утворення багатофазної структури.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення способу синтезу (фіг. 1) магнітних нанорозмірних матеріалів зі структурою шпінелі (фіг. 2, 3, 4, 5) загальної формули MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$), який би забезпечував одержання однорідних, хімічно стабільних, неагломерованих наночастинок із середнім розміром 7-12 нм (фіг. 6, 7, 8, 9) та високими магнітними характеристиками (фіг. 10) при знижених енерговитратах.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі синтезу магнітної нанорозмірної шпінелі MeFe_2O_4 , де $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$, що реалізується при високих температурах методом золь-гель автоспалювання з використанням хелатуючого агента та включає змішування водних розчинів нітратів двовалентного металу та нітрату заліза (III), утворення золю, висушування одержаного прекурсора та проведення реакції автоспалювання, згідно з корисною моделлю, як хелатуючий агент та паливо використовують водний розчин поліетиленгліколю-2000 (ПЕГ-2000) у молярному співвідношенні метал:ПЕГ-2000=1:1, реакцію автоспалювання здійснюють при температурі 350 °C, забезпечуючи утворення однорідних наночастинок шпінелі із розмірами 7-12 нм без значної агломерації з намагніченістю в діапазоні 17,8-27,8 е.м.о./г, а процес синтезу шпінельної структури здійснюють в одну стадію без додаткового прожарювання.

У способі синтезу шпінелей MeFe_2O_4 як хелатуючий агент та паливо використовується водний розчин поліетиленгліколю із середньою молекулярною масою 2000 г/моль (ПЕГ-2000), який забезпечує утворення стабільного золю без застосування лимонної кислоти або інших органічних комплексоутворювачів. При змішуванні водних розчинів нітратів металів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ із ПЕГ-2000 у молярному співвідношенні метал: ПЕГ-2000=1:1 формується гомогенний прекурсор, який після висушування піддається реакції автоспалювання при температурі 350 °C.

Корисна модель представлена кресленнями:

Фіг. 1. Блок-схема способу синтезу магнітної нанорозмірної шпінелі MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$), що включає стадії розчинення солей металів, введення ПЕГ-2000, утворення гелю, сушіння та автоспалювання з утворенням кінцевого продукту.

Фіг. 2. Рентгенограма (XRD) синтезованого матеріалу CuFe_2O_4 , яка підтверджує формування однофазної шпінельної структури без домішок оксидів. Експериментально отримані значення для синтезованого матеріалу CuFe_2O_4 позначено символами (-o-), а результати наближення експериментальних значень за методом Рітвельда позначено суцільною лінією. Цифрами позначено положення зафіксованих основних рефлексів просторової групи шпінелі, що має симетрію $\text{Fd}3\text{m}$: 1 - (220), 2 - (311), 3 - (222), 4 - (400), 5 - (224), 6 - (333), 7 - (533), а відповідні кутові положення на графіку

позначено вертикальними штрихами.

Фіг. 3. Рентгенограма (XRD) синтезованого матеріалу MgFe_2O_4 , яка підтверджує формування однофазної шпінельної структури без домішок оксидів. Експериментально отримані значення для синтезованого матеріалу MgFe_2O_4 позначено символами (-o-), а результати наближення експериментальних значень за методом Рітвельда позначено суцільною лінією. Цифрами позначено положення зафіксованих основних рефлексів просторової групи шпінелі, що має симетрію $\text{Fd}\bar{3}m$: 1 - (220), 2 - (311), 3 - (222), 4 - (400), 5 - (224), 6 - (333), 7 - (533), а відповідні кутові положення на графіку позначено вертикальними штрихами.

Фіг. 4. Рентгенограма (XRD) синтезованого матеріалу NiFe_2O_4 , яка підтверджує формування однофазної шпінельної структури без домішок оксидів. Експериментально отримані значення для синтезованого матеріалу NiFe_2O_4 позначено символами (-o-), а результати наближення експериментальних значень за методом Рітвельда позначено суцільною лінією. Цифрами позначено положення зафіксованих основних рефлексів просторової групи шпінелі, що має симетрію $\text{Fd}\bar{3}m$: 1 - (220), 2 - (311), 3 - (222), 4 - (400), 5 - (224), 6 - (333), 7 - (533), а відповідні кутові положення на графіку позначено вертикальними штрихами.

Фіг. 5. Рентгенограма (XRD) синтезованого матеріалу CoFe_2O_4 , яка підтверджує формування однофазної шпінельної структури без домішок оксидів. Експериментально отримані значення для синтезованого матеріалу CoFe_2O_4 позначено символами (-o-), а результати наближення експериментальних значень за методом Рітвельда позначено суцільною лінією. Цифрами позначено положення зафіксованих основних рефлексів просторової групи шпінелі, що має симетрію $\text{Fd}\bar{3}m$: 1 - (220), 2 - (311), 3 - (222), 4 - (400), 5 - (224), 6 - (333), 7 - (533), а відповідні кутові положення на графіку позначено вертикальними штрихами.

Фіг. 6. Результати трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) CuFe_2O_4 , що свідчать про однорідний нанорозмірний характер (7-12 нм) синтезованого матеріалу.

Фіг. 7. Результати трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) MgFe_2O_4 , що свідчать про однорідний нанорозмірний характер (7-12 нм) синтезованого матеріалу.

Фіг. 8. Результати трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) NiFe_2O_4 , що свідчать про однорідний нанорозмірний характер (7-12 нм) синтезованого матеріалу.

Фіг. 9. Результати трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) CoFe_2O_4 , що свідчать про однорідний нанорозмірний характер (7-12 нм) синтезованого матеріалу.

Фіг. 10. Петлі намагнічування (M(H)) синтезованих шпінелей MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Cu}$ (-□-), Mg (-o-), Ni (-△-), Co (-☆-)), які демонструють значення намагніченості насичення (наведено на вставці 1 зі збільшенням масштабу: $M_s(\text{CuFe}_2\text{O}_4)=23,71$ е.м.о./г, $M_s(\text{MgFe}_2\text{O}_4)=17,88$ е.м.о./г, $M_s(\text{NiFe}_2\text{O}_4)=23,62$ е.м.о./г, $M_s(\text{CoFe}_2\text{O}_4)=27,78$ е.м.о./г) та коерцитивної сили (наведено на вставці 2 зі збільшенням масштабу).

Фіг. 11. ІЧ-спектри (FTIR) синтезованих шпінелей MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Cu}$ (-□-), Mg (-o-), Ni (-△-), Co (-☆-)), що підтверджують наявність характеристичних коливань зв'язків Me-O . Положення коливань позначено штрихами та цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 для зв'язків Me-O у тетра- (544 см^{-1} , 570 см^{-1} , 546 см^{-1} , 538 см^{-1}) та октаедричних (381 см^{-1} , 372 см^{-1} , 376 см^{-1} , 381 см^{-1}) позиціях шпінельної структури відповідно.

Відмінною ознакою корисної моделі є застосування ПЕГ-2000 із середньою молекулярною масою 2000 г/моль замість традиційної лимонної кислоти чи її сумішей, що забезпечує:

- інтенсивне та повне протікання реакції автоспалювання,
- утворення наночастинок із розмірами 7-12 нм без значної агломерації (фіг. 6, 7, 8, 9),
- одержання типових значень намагніченості насичення (M_s): CuFe_2O_4 -23,71 е.м.о./г, MgFe_2O_4 -17,88 е.м.о./г, NiFe_2O_4 -23,62 е.м.о./г, CoFe_2O_4 -27,78 е.м.о./г (фіг. 10).

Технічним результатом є одержання в одну стадію хімічно стабільних наночастинок магнітних шпінелей MeFe_2O_4 із покращеними магнітними характеристиками, придатних для застосування у високочастотній електроніці, поглиначах електромагнітних хвиль та в медико-біологічних цілях.

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Синтез CuFe_2O_4 .

7,25 г нітрату міді(II) тригідрату ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) та 20,2 г нітрату заліза(III) дев'ятигідрату ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) розчиняють у 50 мл двічі дистильованої води при кімнатній температурі. До отриманого розчину додають водний розчин поліетиленгліколю 2000 із середньою молекулярною масою 2000 г/моль у молярному співвідношенні метал: ПЕГ-2000=1:1. Суміш перемішують до утворення прозорого золю, який висушують до ксерогелю. Подальший нагрів при 350°C ініціює реакцію автоспалювання, що завершується утворенням нанорозмірного CuFe_2O_4 з однофазною шпінельною структурою (фіг. 2). Середній розмір частинок за TEM становить 8-10 нм (фіг. 6), намагніченість насичення $M_s=23,71$ е.м.о./г (фіг. 10). ІЧ-спектральний аналіз (фіг. 11) підтвердив наявність метал-оксидних зв'язків у тетра- та октаедричних позиціях.

Приклад 2. Синтез MgFe_2O_4 .

5,13 г нітрату магнію гексагідрату ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та 20,2 г нітрату заліза(III) дев'ятигідрату ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) розчиняють у 50 мл двічі дистильованої води. Додають розчин ПЕГ-2000 у співвідношенні метал: ПЕГ-2000=1:1, перемішують до утворення золю. Після висушування ксерогель піддають автоспалюванню при 350 °С. Отримують наночастинки MgFe_2O_4 з однофазною шпінельною структурою (фіг. 3) розміром 7-12 нм (фіг. 7), $M_s=17,88$ е.м.о./г (фіг. 10). ІЧ-спектральний аналіз (фіг. 11) підтвердив наявність метал-оксидних зв'язків у тетра- та октаедричних позиціях.

Приклад 3. Синтез NiFe_2O_4 .

5,82 г нітрату нікелю гексагідрату ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та 20,2 г ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) розчиняють у 50 мл двічі дистильованої води. Вводять ПЕГ-2000 у молярному співвідношенні метал: ПЕГ-2000=1:1, перемішують до утворення золю. Після висушування гель автоспалахує при 350 °С з утворенням NiFe_2O_4 з однофазною шпінельною структурою (фіг. 4) нанорозмірного діапазону (8-11 нм) (фіг. 8), $M_s=23,62$ е.м.о./г (фіг. 10). ІЧ-спектральний аналіз (фіг. 11) підтвердив наявність метал-оксидних зв'язків у тетра- та октаедричних позиціях.

Приклад 4. Синтез CoFe_2O_4 .

5,82 г нітрату кобальту гексагідрату ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та 20,2 г ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) розчиняють у 50 мл двічі дистильованої води. Додають ПЕГ-2000 (співвідношення 1:1), перемішують до гомогенного золю, висушують і проводять автоспалювання при 350 °С. Отримують CoFe_2O_4 наночастинки з однофазною шпінельною структурою (фіг. 5) розмірами 7-10 нм (фіг. 9), $M_s=27,78$ е.м.о./г (фіг. 4). ІЧ-спектральний аналіз (фіг. 11) підтвердив наявність метал-оксидних зв'язків у тетра- та октаедричних позиціях.

Таким чином, заявлений спосіб синтезу магнітної нанорозмірної шпінелі MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$) забезпечує:

- отримання однорідних, неагломерованих наночастинок розміром 7-12 нм порівняно з 30-40 нм для найближчого аналога;
- формування стабільної шпінельної структури без сторонніх оксидних фаз;
- спрощення технології завдяки заміні лимонної кислоти та етиленгліколю на ПЕГ-2000, що виконує функції палива і хелатуючого агента;
- проведення процесу в одну стадію при температурі ініціювання автоспалювання 350 °С без додаткових етапів прожарювання;
- отримання типових магнітних характеристик ($M_s=17,8-27,8$ е.м.о./г залежно від катіона Me);
- можливість широкого практичного застосування в радіоелектроніці, для поглинання електромагнітних хвиль, у медико-біологічних цілях (гіпертермія, МРТ-діагностика, наномедицина), а також як каталізаторів фотохімічних процесів.

Перелік використаної літератури

1. Спосіб отримання складних різнометальних оксидів стехіометричного складу зі структурою шпінелей: пат. 48434 Україна: С04В 35/26. № 2001075296; заявл. 24.07.2001; опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8. - 4 с.

2. Низькотемпературний нанорозмірний каталізатор структури шпінелі MeFe_2O_4 ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) для глибокого окислення вуглеводнів: пат. 71394 Україна: В01J 23/74, В01J 37/00. № 20031212609; заявл. 26.12.2003; опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11. - 4 с.

3. Спосіб одержання ферит-хромітів магнію шляхом сумісного осадження гідроксидів: пат. 86201 Україна: С01G 49/00, С01G 37/00. № а200512223; заявл. 19.12.2005; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 7. - 4 с.

4. Спосіб одержання дисперсного фериту кобальту: пат. 120232 Україна: С01G 49/00, С01G 51/00. № а201809170; заявл. 06.09.2018; опубл. 25.10.2019, Бюл. № 20. - 4 с.

5. Спосіб отримання феритових матеріалів зі структурою шпінелі з кристалітами нанорозмірного діапазону: пат. 149889 Україна: С01G 49/00, С01G 53/00. № u202100500; заявл. 08.02.2021; опубл. 15.12.2021, Бюл. № 50. - 4 с.

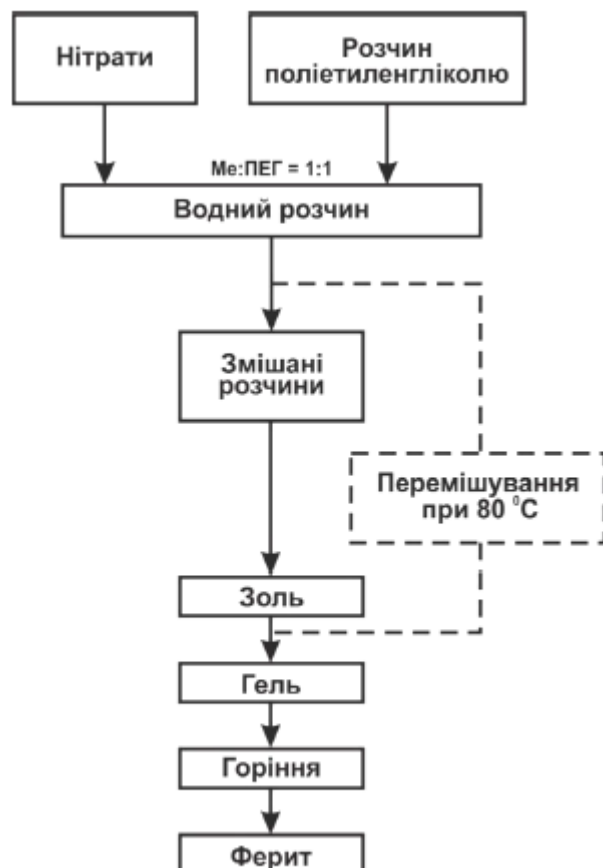


Fig. 1

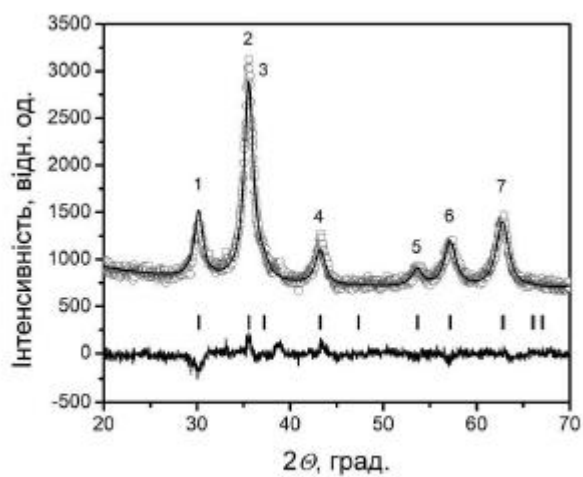
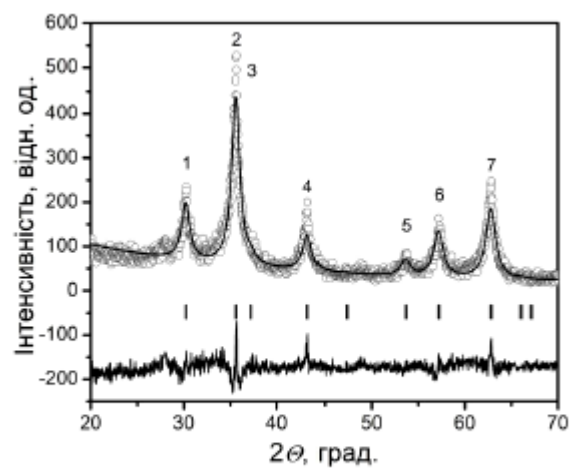
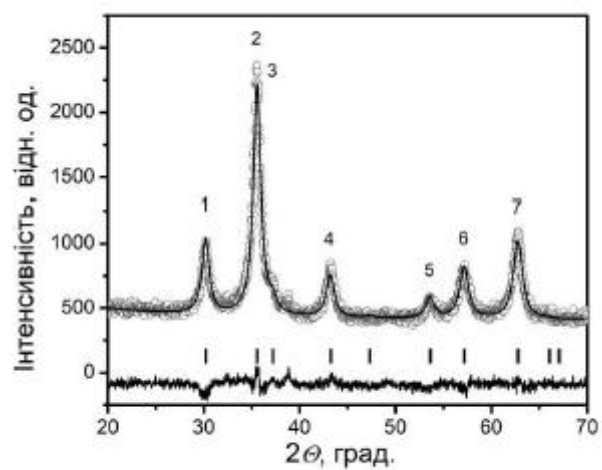


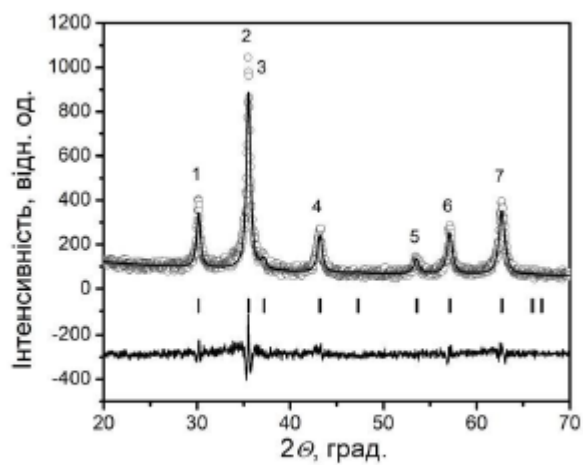
Fig. 2



Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5

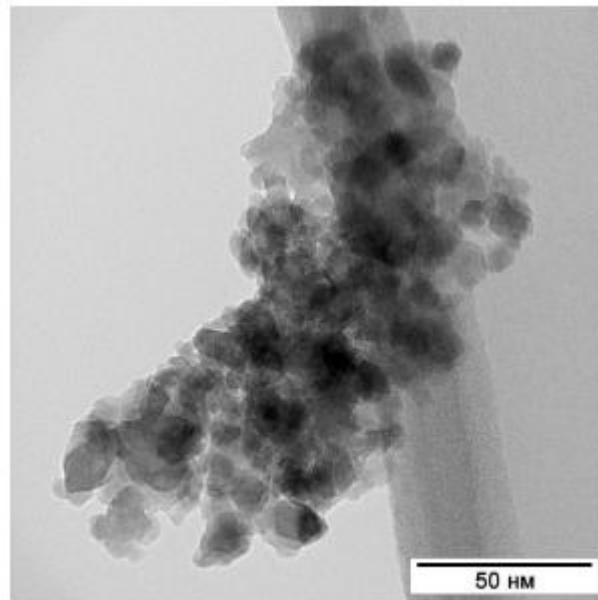


Fig. 6

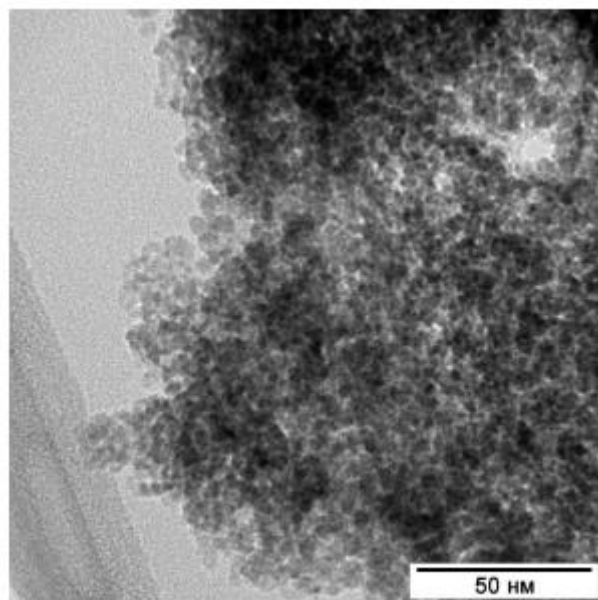


Fig. 7

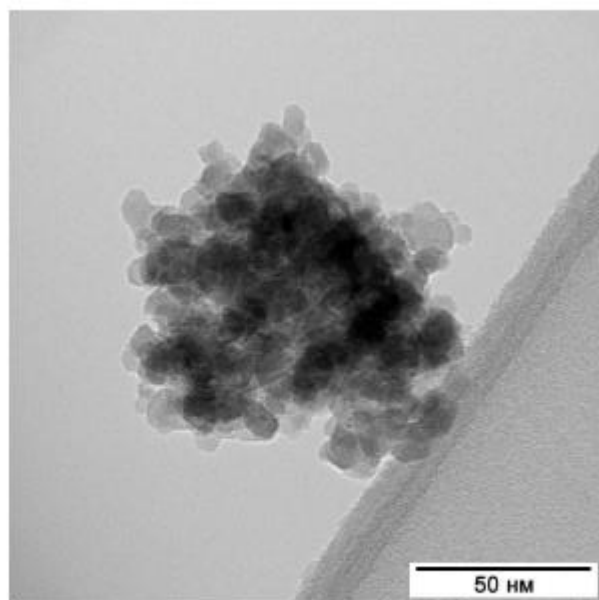


Fig. 8

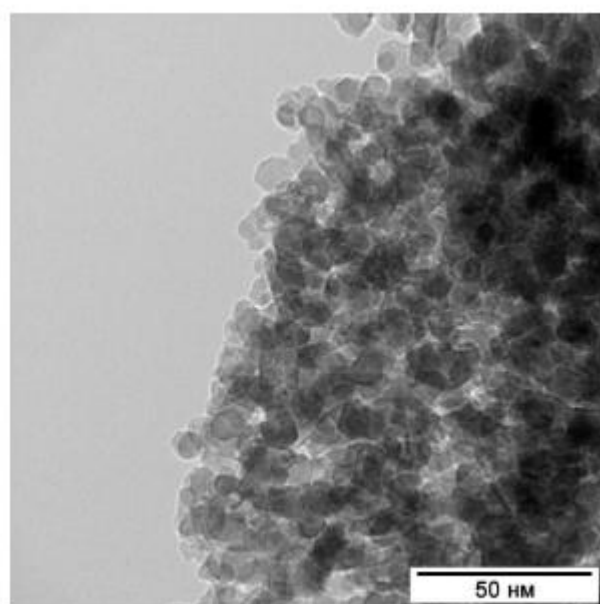
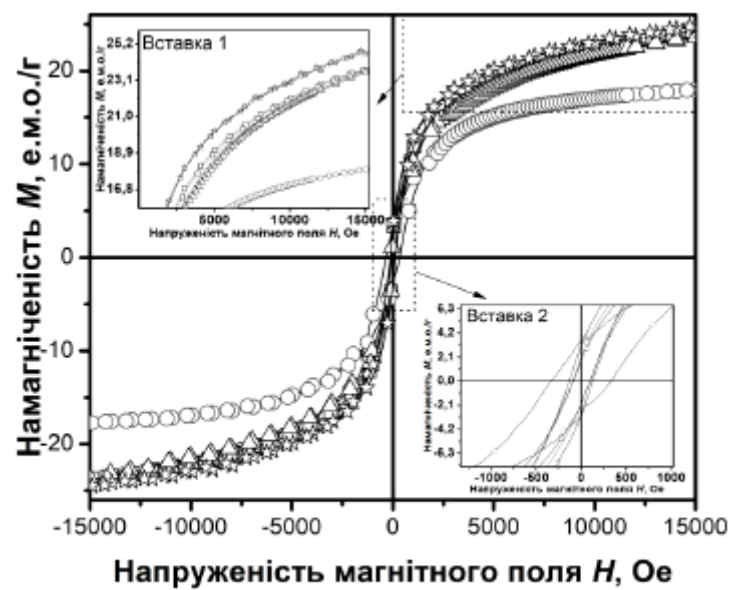
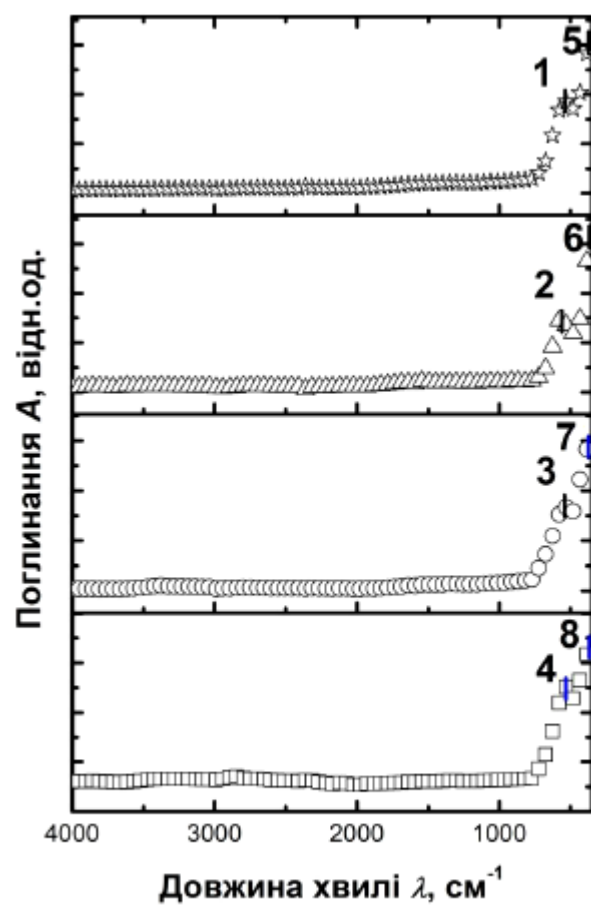


Fig. 9



Фіг. 10



Фіг. 11