

УСТАНОВЛЕНИЕ МИНИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ВРЕМЕННЫХ ПОРОГОВ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 ДЛЯ МЕТОДОВ ТВЕРДОФАЗНОГО И ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Г.М. Зирник, А.С. Чернуха, Н.С. Некорыснова, А.В. Вепрева, К.В. Матвеев, К.Р. Смолякова, Д.А. Винник
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Определение минимальных температурных и временных порогов образования гомогенных образцов ферритных материалов для разных методов интересно с той точки зрения, что финальная температура ферритизации, а также время выдержки влияет на конечный размер частиц. С уменьшением температуры ферритизации и времени выдержки также снижается конечный размер частиц получаемого материала. Для гетерогенных катализаторов это является важным параметром, так как чем меньше размер частиц катализатора, тем выше его каталитическая активность. В статье исследованы керамический, золь-гель (цитратный) метод, метод соосаждения и гидротермальный метод на примере получения CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 . Экспериментально определены нижние температурные пороги образования ферритных фаз для керамического, золь-гель (цитратного), гидротермального метода и метода соосаждения на примере получения CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 . Температурный порог образования уменьшается в ряду: керамический метод (1000–1100 °С), метод соосаждения (400–800 °С), гидротермальный метод (180 °С), золь-гель (цитратный) метод (150–300 °С); при этом для каждого из методов выдержка может составлять от нескольких часов до суток. Используя данные порошковых дифрактограмм, методом полнопрофильного анализа по Ритвельду установлены параметры решетки для всей линейки образцов. Для CuFe_2O_4 , полученного керамическим методом: $a = 8,376 \text{ \AA}$, $V = 587,74 \text{ \AA}^3$; золь-гель (цитратным) методом: $a = 8,270$, $V = 565,63 \text{ \AA}^3$; методом соосаждения: $a = 8,392$, $V = 590,90 \text{ \AA}^3$; гидротермальным методом: $a = 8,278$, $V = 567,24 \text{ \AA}^3$. Для CoFe_2O_4 , полученного керамическим методом: $a = 8,385$, $V = 598,49 \text{ \AA}^3$; золь-гель (цитратным) методом: $a = 8,353$, $V = 582,82 \text{ \AA}^3$; методом соосаждения: $a = 8,378$, $V = 588,04 \text{ \AA}^3$; гидротермальным методом: $a = 8,393$, $V = 591,31 \text{ \AA}^3$. Для NiFe_2O_4 , полученного керамическим методом: $a = 8,338$, $V = 579,59 \text{ \AA}^3$; золь-гель (цитратным) методом: $a = 8,357$, $V = 583,49 \text{ \AA}^3$; методом соосаждения: $a = 8,347$, $V = 581,40 \text{ \AA}^3$; гидротермальным методом: $a = 8,351$, $V = 582,38 \text{ \AA}^3$. Для ZnFe_2O_4 , полученного керамическим методом: $a = 8,439$, $V = 600,97 \text{ \AA}^3$; золь-гель (цитратным) методом: $a = 8,439$, $V = 8,439 \text{ \AA}^3$; методом соосаждения: $a = 8,440$, $V = 601,10 \text{ \AA}^3$; гидротермальным методом: $a = 8,453$, $V = 604,02 \text{ \AA}^3$.

Ключевые слова: ферриты-шпинели, гетерогенные катализаторы, твердофазный синтез, золь-гель (цитратный) синтез, метод соосаждения, гидротермальный синтез, температурный порог образования, снижение размера частиц

Введение

Начиная с 50-х годов XX века по настоящий момент достаточно глубокого исследованы магнитные свойства разнообразных ферритов [1, 2]. На основе их магнитных свойств широкое распространение получили компоненты электроники (радарные модули, изоляторы, фазовозвращатели) [3], радиопоглощающие покрытия [4], постоянные магниты [5], устройства магнитной записи [6]. Число ферритов, чьи магнитные свойства используют на практике, достаточно велико: это могут быть ферриты-шпинели MeFe_2O_4 [7] (иногда их называют моноферритами), гексаферриты М-типа $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ [8]; ферриты-гранаты $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [9], а также ортоферриты, имеющие структуру перовскита состава MeFeO_3 [10].

В то же время ферриты могут быть применены в области органического синтеза, в частности, в процессах фотокатализа [11–14] и традиционного катализа [15–17]. С точки зрения электропроводности и зонной структуры ферриты являются полупроводниками [13, 18], в силу чего они могут эффективно преобразовывать кванты света в электронно-дырочные пары (e^-/h^+). Это позволяет использовать электроны (e^-) в реакциях восстановления, а дырки (h^+) – в реакциях окисления.

К примеру, ряд ферритов-шпинелей MeFe_2O_4 могут быть применены для окисления органических субстратов при облучении: фенола [11], метиленового голубого [13], изопропанола [14], атразина [16]; а также в реакциях восстановления с получением водорода из воды [14]. Также для фотокатализа используют и другие ферриты, в частности, ферриты-перовскиты MeFeO_3 применимы для получения водорода из воды [19] и окисления органических субстратов [20–24]. Несмотря на достаточно широкое использование ферритов в области фотокатализа, в литературе практически не сообщается о каталитических реакциях с их участием, и практически все ферриты-шпинели, кроме моноферрита меди [25–29], остаются слабо исследованными. Предполагается, что не только ферриты меди могут обладать каталитической активностью, тому в подтверждение есть ограниченное число работ, в которых изучали каталитическую активность моноферритов SrFe_2O_4 [30], $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [31], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [32] в реакции переэтерификации. При этом авторы практически никогда не выделяют фактор, который бы исчерпывающе объяснял выбор метода синтеза ферритного материала. Иными словами, на данный момент не существует широко известных исследований с систематическим подходом к синтезу ферритов разными методами для области катализа.

В литературе достаточно подробно описаны методы получения ферритов твердофазными [33–35], жидкофазными [36–41] и газофазными [42–45] методами. Каждый из классов методов отражает агрегатное состояние реагирующих веществ. Для твердофазных методов характерна реакция между порошками (твердыми веществами), для жидкофазных – реакция в растворах, для газофазных – реакция реагентов в виде пара, плазмы или газа. В основном газофазные методы применяют для получения покрытий и тонких пленок [42]. К данным методам относят метод лазерного-импульсного нанесения [42, 43], метод химического осаждения паров [46], метод термического разложения спрея [44]. Твердофазные методы синтеза применяют для получения порошкообразных материалов и, как правило, такие реакции проводятся при высоких температурах – это методы СВС [47], метод твердофазного синтеза [35], флюсовый метод [48]. Жидкофазные методы применимы для получения нано и микрочастиц. Среди данных методов выделяют метод химического соосаждения [49–51], гидротермальный [41, 52], микроволновый [53], золь-гель (цитратный) метод [37, 38, 54] (иногда в литературе он описывается как *self-combustion method*, что можно перевести как «метод самовозгорания»; при этом его не следует путать с методом СВС), электрохимический [55], микро-эмульсионный метод [56], метод высокотемпературных растворов [57].

Как известно, размеры кристаллитов и частиц получаемого материала неразрывно связаны с финальной температурой спекания, соответственно, чем выше будет температура ферритизации (спекания), тем большей степенью кристалличности будет обладать материал [58]. Иными словами, чем выше температура спекания, тем больше становится «зерно» и тем более крупным будет размер кристаллитов и частиц получаемого материала. Таким образом, из утверждения выше можно сделать вывод: метод синтеза, обеспечивающий среди всех наименьшую температуру получения, будет обеспечивать и наименьший размер частиц получаемого материала. Среди прочего это же утверждение относится ко времени выдержки материала при спекании. Установление данных параметров является очень важным для гетерогенного катализа, поскольку каталитическая активность напрямую связана с размерами частиц: чем меньше будет размер частиц используемого катализатора, тем выше будет его каталитическая активность (ферриты являются именно гетерогенными катализаторами, так как они не растворимы в органических и прочих субстратах).

Данная работа ставит перед собой задачу исследования условий минимальных температур и времени выдержки, необходимых для образования гомогенных образцов CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 керамическим, а также золь-гель (цитратным), гидротермальным методом и методом соосаждения.

Экспериментальная часть

Как было описано во введении, в работе были применены четыре метода получения ферритов-шпинелей: керамический, золь-гель (цитратный), гидротермальный и метод соосаждения.

Для получения ферритов-шпинелей керамическим методом использовали оксид меди (II) (CuO , «х. ч.»), оксид кобальта II (CoO , «ч.»), оксид никеля II (NiO , «ч.»), оксид цинка (ZnO «ч.») и оксид железа III (Fe_2O_3 , «х. ч.»).

Для получения ферритов-шпинелей золь-гель (цитратным) методом использовали девятиводный нитрат железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), шестиводный нитрат никеля (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), шестиводный нитрат кобальта (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), трехводный нитрат меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), оксид цинка (ZnO «ч.») (который переводили в нитрат путем растворения в 65%-ной азотной кислоте), лимонную кислоту («ч.»), водный раствор аммиака (25 масс. %).

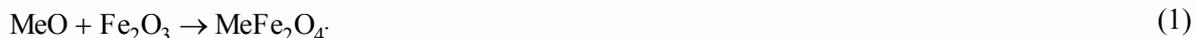
Для получения ферритов-шпинелей методом соосаждения использовали шестиводный хлорид железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч. д. а.»), четырехводный хлорид никеля (II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, «ч. ч.»), шестиводный нитрат кобальта (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), трехводный нитрат меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), оксид цинка (ZnO «ч.») (который был переведен в соль путем растворения в 65%-ной азотной кислоте), гидроксид натрия (NaOH , «ч. д. а.»), гидроксид калия (KOH , «ч. д. а.»).

Для получения феррито-шпинелей гидротермальным методом использовали шестиводный хлорид железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.»), четырехводный хлорид никеля (II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, «ч. ч.»), шестиводный нитрат кобальта (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), трехводный нитрат меди (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, «ч.»), оксид цинка (ZnO «ч.») (который был переведен в соль путем растворения в 65%-ной азотной кислоте), гидроксид натрия (NaOH , «ч. д. а.»), гидроксид калия (KOH , «ч. д. а.»).

Навески реагентов отбирали на весах Сартотосм ЛВ 210-А, 4 знак точности (0,1 мг). Финальное спекание образцов производили в печи Naberthern P330 и муфельной печи (нихромовая спираль накала) с программируемым терморегулятором Варта ТП403. Отмывку от вспомогательных солей неферритизированных шихт производили с использованием центрифуги Hermle LaborTechnic Z383. Перемешивание, нагрев, упаривание растворов и суспензий производили на магнитной плитке IKA® C-MAG HS-7.

Методика получения ферритов-шпинелей керамическим методом широко известна и была использована без изменений [35]. В рамках данного метода готовится шихта, состоящая из оксидов железа (III) и нужного оксида металла (CuO для получения CuFe_2O_4 , CoO для получения CoFe_2O_4 , NiO для получения NiFe_2O_4 и ZnO для получения ZnFe_2O_4 соответственно), которая в дальнейшем тщательно перетирается и подвергается спеканию при нужной температуре.

Шихта оксидов составляется согласно уравнению реакции



Перетирание для синтеза проводили в яшмовой ступке в течение 10 минут. После перетирания шихту без дополнительной формовки переносили в корундовый тигель. Нагрев «сырой» шихты осуществляли с муфельной печью при скорости нагрева 12,5 °С/мин до 1100 °С (за исключением образцов ZnFe_2O_4 , для них температура ферритизации составила 1000 °С). Выдержка в печи составляла от 1 до 6 часов для разных типов образцов (отражено в подписях к рентгенограммам), временной шаг составил 1 час. По истечении отведенного на спекание времени образцы извлекали из муфельной печи и остужали на воздухе при комнатной температуре.

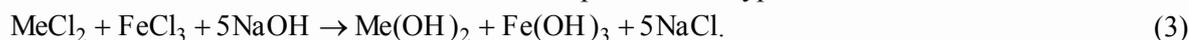
Методика получения ферритов-шпинелей золь-гель (цитратным) методом ранее описана в литературе и была применена без изменений [59]. Суть данного метода – получение смеси-хелатированных ионов металлов, гомогенно распределенных на ионном уровне, которые далее путем реакции самовозгорания превращаются либо в феррит, либо в продукт, предшествующий ферриту. Навески нитратов железа (III), нитрата металла (II) и лимонной кислоты, взятых в соотношении $\text{Me}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 1:2:9$, растворяли в дистиллированной воде. Важно, чтобы на каждый ион металла приходилось по три молекулы лимонной кислоты. После отбора навесок и растворения в дистиллированной воде растворы двух нитратов и лимонной кислоты смешивали в фарфоровой чашке с получением прозрачного цветного раствора. Раствор перемешивали на магнитной плитке в течение 5 минут, после чего добавляли аммиак до того момента, пока среда не станет слабощелочной (рН~ 8 по индикаторной бумаге). При этом цвет раствора изменяется (образуется золь). После добавления аммиака раствор еще некоторое время перемешивают, после чего упаривают на плитке при постоянном перемешивании до образования медообразной массы (геля). Полученный гель помещают в муфельную печь, предварительно разогретую до температуры 150 °С. Выдержку осуществляют в течение 12–20 часов. В том случае, если визуально ксерогеля не образовалось, имеющуюся не вздувшуюся черную массу (полуксерогель) механически измельчают, переносят в фарфоровый тигель и спекают при 300 °С в течение нескольких часов с получением ксерогеля либо феррита. Ксерогель представляет из себя смесь аморфного феррита,

промежуточных оксидных фаз, а также несгоревшего в ходе реакции углерода. По этой причине для удаления остаточного углерода необходима длительная выдержка полученного ксерогеля в печи при температуре выше 150 °С. Установление момента полного избавления образца от остаточного углерода определяют путем фиксирования его массы на этом этапе. В том случае, если на этапе получения ксерогеля с его последующим отжигом от остаточного углерода гомогенного образца феррита не образовалось, проводят ферритизацию по методике, изложенной для керамического метода, а в качестве «сырой» шихты используют полученный на этапе синтеза ксерогеля материал. Температурный шаг для финальной стадии спекания составил 100 °С (от 800 °С до 1000 °С), временной шаг – 1 час (от 1 до 4 часов). Возможная реакция (2) образования феррита представлена ниже:



Важно подчеркнуть, что температура печи 150–300 °С в действительности не отражает локальной температуры в шихте, развивающейся в ходе экзотермической реакции горения органических прекурсоров и разложения нитратов. Так, визуально было обнаружено, что в ходе синтеза отдельные части шихты при горении светятся красно-оранжевым светом, что явно свидетельствует о локально и кратковременно достигаемых температурах в ~ 600–700 °С.

Методика получения ферритов-шпинелей методом химического соосаждения гидроксидов также широко описана в литературе и была применена без изменений [40]. Суть метода заключается в получении мелкодисперсных осадков ферритных прекурсоров, осажденных друг на друге. Хлорид железа (III), хлорид нужного металла (II) (либо его нитрат) растворяли в дистиллированной воде, растворы переносили в стеклянный стакан, после чего по каплям при постоянном перемешивании через капельную воронку приливали раствор щелочи (KOH либо NaOH). Минимально необходимое количество щелочи определяют из уравнения



Однако для полного осаждения гидроксидов из раствора были использованы массы щелочи на 10–15 % выше расчетного значения.

После полного добавления раствора щелочи и получения осадка гидроксидов суспензию разливали по пробиркам для центрифугирования и производили отмывку от вспомогательных водорастворимых солей путем центрифугирования суспензии (7000–8000 об/мин при 3–5 минутах центрифугирования для одного цикла) и декантации раствора над осадком. Отмывку производили промывкой дистиллированной водой не менее 3 раз без контроля pH среды. После получения отмывкой от солей суспензии «сырой» шихты суспензия фильтровалась через фильтр Шота, высушивалась на воздухе и подвергалась финальной ферритизации либо сама суспензия упаривалась в керамической чашке на плитке (см. ниже). Температурный шаг финальной стадии спекания составил 200 °С (от 400 до 1000 °С), временной шаг – 1 час (от 1 до 4 часов). Возможная реакция (2) образования феррита представлена выше.

Также было установлено, что нагрев отмывкой от вспомогательных солей водной суспензии шихты феррита кобальта на плитке IKA® C-MAG HS-7 в режиме нагрева 270 °С в течение ~ 3 часов с целью упаривания раствора до момента образования сухого, рассыпчатого материала приводит к образованию гомогенного, высококристаллического моноферрита кобальта CoFe_2O_4 .

Методика получения ферритов-шпинелей методом гидротермального синтеза также широко известна и описана в литературе [41]. Во многом этот метод схож с методом химического соосаждения, описанным выше. Суть данного метода – это получение суспензии осажденных друг на друге гидроксидов с последующей гидротермальной обработкой материала.

Методика синтеза до этапа получения суспензии гидроксидов аналогична методу химического соосаждения и описана выше. После получения суспензии гидроксидов ее количественно переносили во вкладыш к автоклаву (40 мл), после чего вкладыш помещали в автоклав и плотно герметизировали (важно подчеркнуть, что для удобства работы прекурсоры (соли) предварительно стоит растворять в минимальном количестве воды для полного переноса суспензии во вкладыш к автоклаву без упаривания раствора). Автоклав помещали в предварительно разогретую до 180 °С муфельную печь. Выдержка в печи составила 24 часа. После гидротермальной обработки автоклав остужали на воздухе, полученную суспензию распределяли по пробиркам для центрифугирования и отмывали дистиллированной водой от вспомогательных солей путем

3 циклов центрифугирования (7000–8000 об/мин при 3–5 минутах центрифугирования для одного цикла) с последующей декантацией раствора над осадком. «Сырую» в виде пасты шихту перенесли в керамическую чашку и высушивали на плитке IKA® C-MAG HS-7 в режиме нагрева 150–180 °С с получением сухого, порошкообразного остатка. При необходимости для некоторых образцов может проводиться ферритизация с температурным шагом в 100 °С (от 700 до 900 °С) и выдержки в печи от 1 до 4 часов с временным шагом в 1 час.

Анализ полученных ферритов проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Cu K α , 40 кВ, 30 мА; $\lambda = 0,1542$ нм) при скорости записи 5°/мин. Определение параметров решетки и размеров элементарной ячейки для полученных гомогенных образцов проводили в программном комплексе PDXL с использованием полнопрофильного анализа по Ритвельду. Нормализация фона и построение рентгенограмм проводили в программном пакете Origin® 2018.

Значения установленных минимальных температур и времен выдержки образцов CuFe₂O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, а также их параметры решетки и размер элементарной ячейки [60–63] указаны в таблице. Результаты рентгеновского фазового анализа для образцов CuFe₂O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, полученных керамическим, золь-гель (цитратным), гидротермальным методом и методом соосаждения, представлены на рис. 1–4.

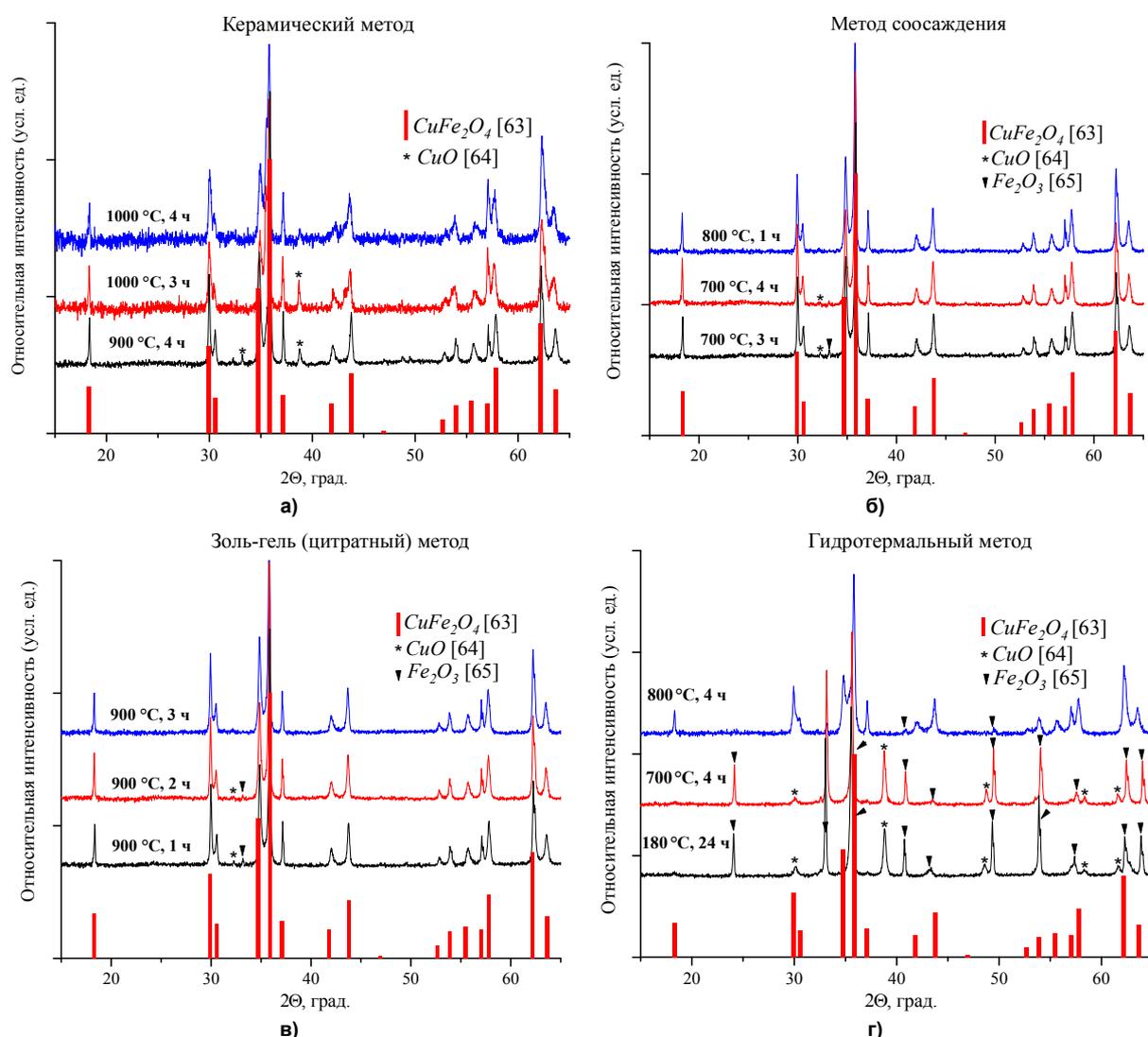


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов CuFe₂O₄, полученных: а) керамическим методом; б) методом соосаждения; в) золь-гель (цитратным методом); г) гидротермальным методом. Символами в легенде к рисункам обозначены: $\color{red}{|}$ – CuFe₂O₄ [63] (также и в виде штрихграммы), * – CuO [64], \blacktriangledown – Fe₂O₃ [65]

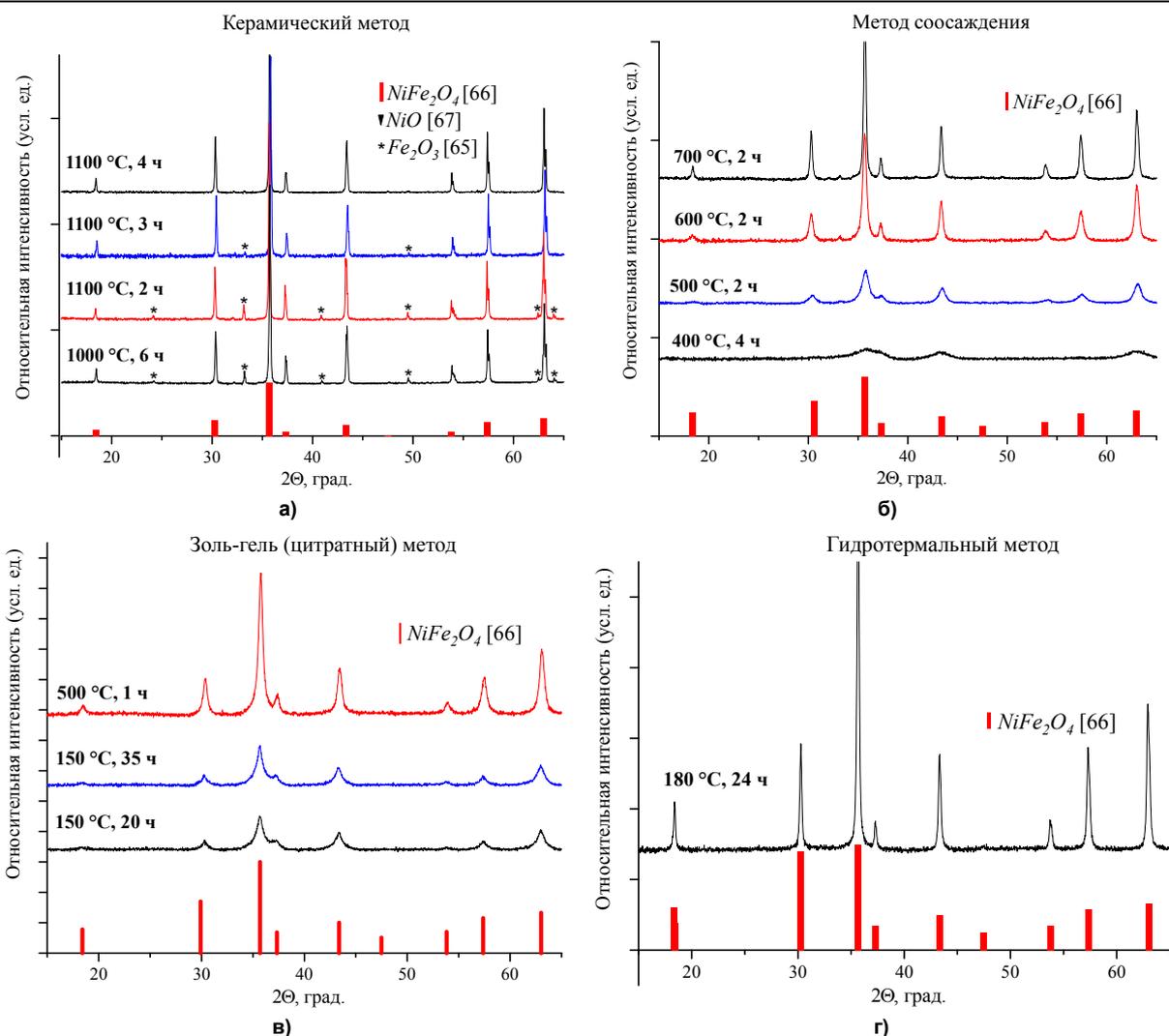


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы образцов NiFe_2O_4 , полученных: а) керамическим методом; б) методом соосаждения; в) золь-гель (цитратным методом); г) гидротермальным методом. Символами в легенде к рисункам обозначены: * – Fe_2O_3 [65], \blacksquare – NiFe_2O_4 [66] (также и в виде штрихграммы), \blacktriangledown – NiO [67]

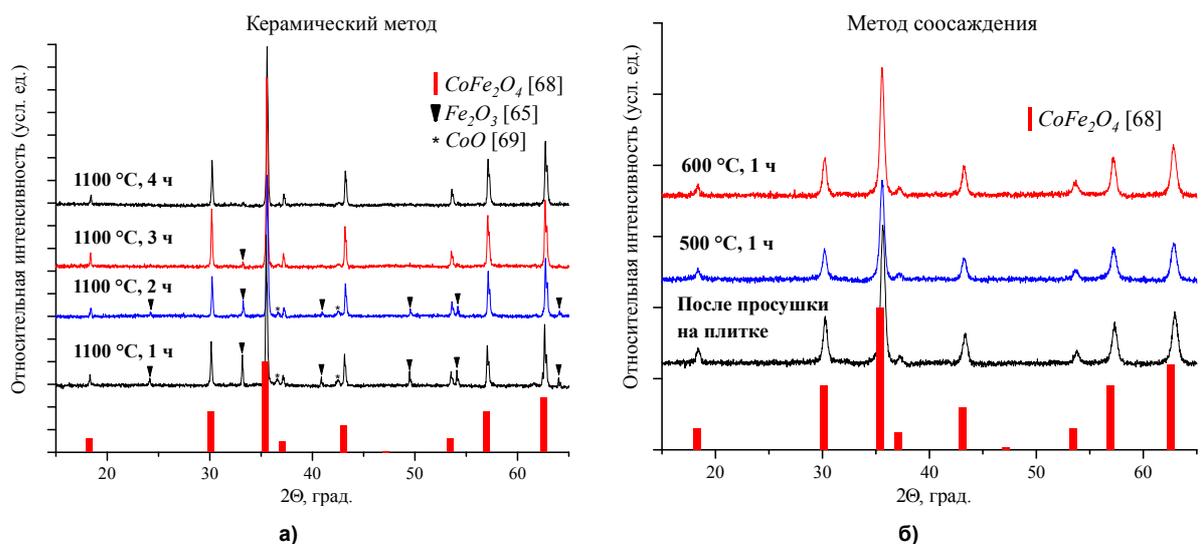


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы образцов CoFe_2O_4 , полученных: а) керамическим методом; б) методом соосаждения; в) золь-гель (цитратным методом); г) гидротермальным методом. Символами в легенде к рисункам обозначены: \blacktriangledown – Fe_2O_3 [65], \blacksquare – CoFe_2O_4 [68] (также и в виде штрихграммы), * – CoO [69] (см. также с. 133)

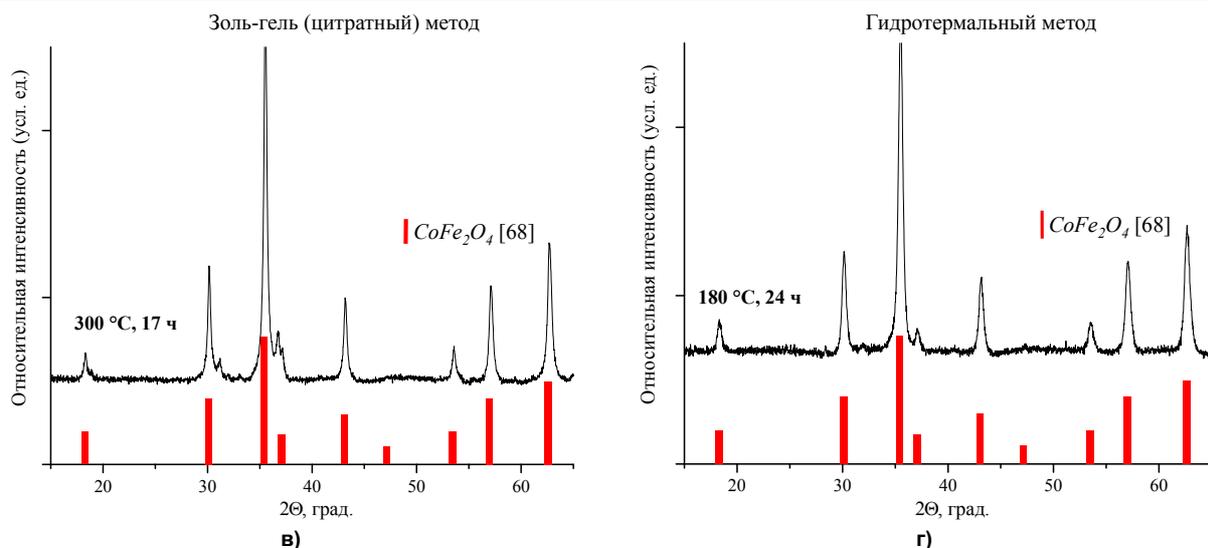


Рис. 3. Окончание

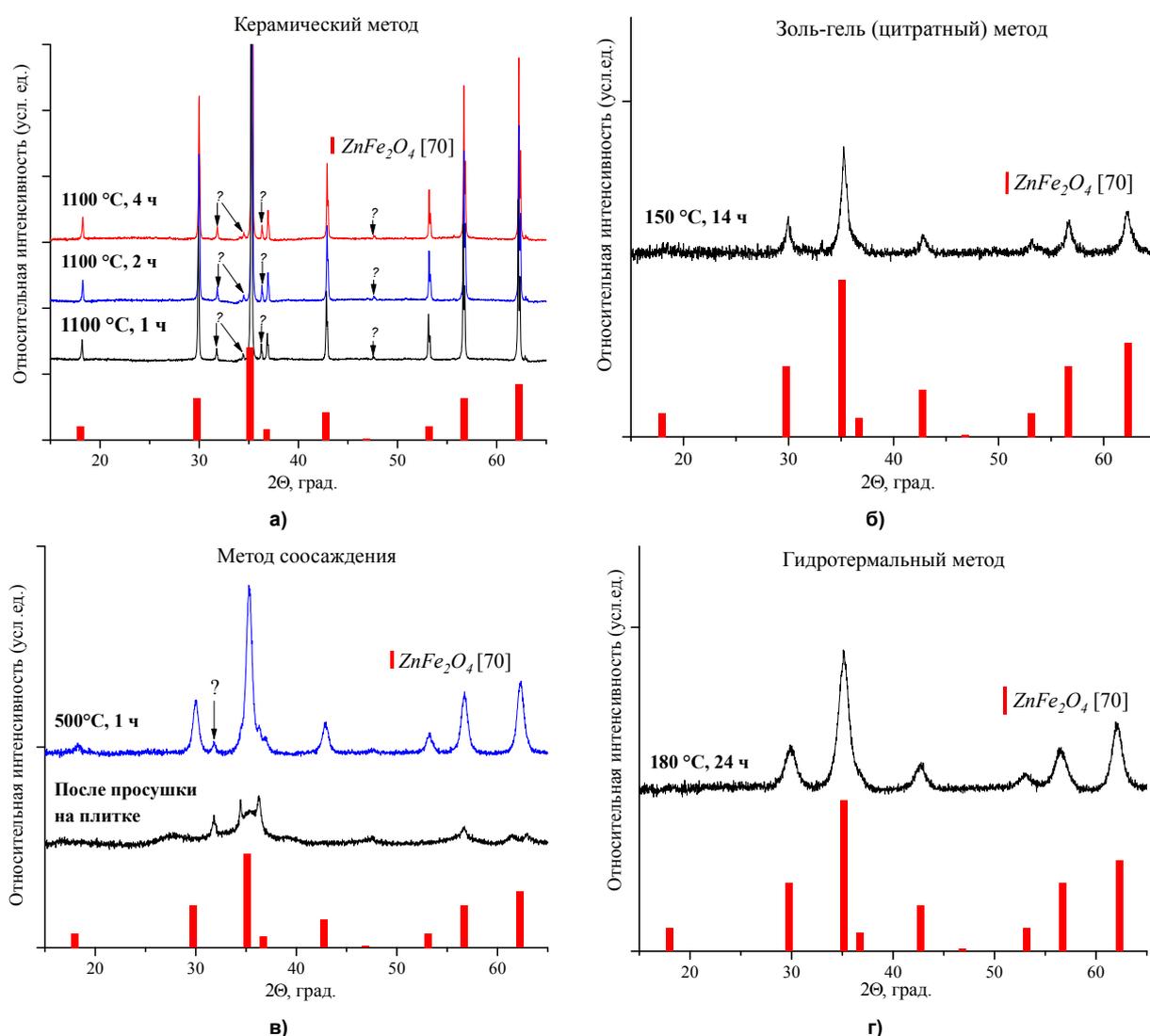


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы образцов ZnFe₂O₄, полученных: а) керамическим методом; б) золь-гель (цитратным методом); в) методом соосаждения; г) гидротермальным методом. Символами в легенде к рисункам обозначены: — ZnFe₂O₄ [70] (также и в виде штрихграммы)

Физическая химия

Параметры решетки, объем элементарной ячейки, минимальные температуры и временные пороги для полученных гомогенных образцов ферритов-шпинелей

Тип феррита и его метод получения	a , Å	V , Å ³	Время выдержки и температура
CoFe ₂ O ₄ [60]	8,392	591,01	–
CoFe ₂ O ₄ , керамический	8,385	598,49	1100 °С, 4 ч
CoFe ₂ O ₄ , золь-гель (цитратный)	8,378	588,04	300 °С, 17 ч
CoFe ₂ O ₄ , соосаждения	8,353	582,82	Прокаливание на плитке, в режиме нагрева 270 °С, ~ 3 ч
CoFe ₂ O ₄ , гидротермальный	8,393	591,31	180 °С, 24 ч
NiFe ₂ O ₄ [61]	8,337	579,47	–
NiFe ₂ O ₄ , керамический	8,338	579,59	1100 °С, 4 ч
NiFe ₂ O ₄ , золь-гель (цитратный)	8,357	583,49	150 °С, 20 ч
NiFe ₂ O ₄ , соосаждения	8,347	581,40	400 °С, 2 ч
NiFe ₂ O ₄ , гидротермальный	8,351	582,38	180 °С, 24 ч
ZnFe ₂ O ₄ [62]	8,416	596,10	–
ZnFe ₂ O ₄ , керамический	8,439	600,97	1100 °С, 1 ч
ZnFe ₂ O ₄ , золь-гель (цитратный)	8,439	601,00	150 °С, 14 ч
ZnFe ₂ O ₄ , соосаждения	8,440	601,10	500 °С, 1 ч
ZnFe ₂ O ₄ , гидротермальный	8,453	604,02	180 °С, 24 ч
CuFe ₂ O ₄ [63]	8,394	591,44	–
CuFe ₂ O ₄ , керамический	8,376	587,74	1000 °С, 4 ч
CuFe ₂ O ₄ , золь-гель (цитратный)	8,270	565,63	900 °С, 4 ч
CuFe ₂ O ₄ , соосаждения	8,392	590,90	800 °С, 1 ч
CuFe ₂ O ₄ , гидротермальный	8,278	567,24	800 °С, 4 ч

Заключение

К наиболее эффективным методам (с точки зрения минимальной температуры и времени выдержки) можно отнести золь-гель (цитратный) метод, гидротермальный метод. Установлено, что температурный порог образования уменьшается в следующем ряду: керамический метод (1000–1100 °С), метод соосаждения (400–800 °С), гидротермальный метод (180 °С), золь-гель (цитратный) метод (150–300 °С). Дальнейшие исследования позволят количественно связать размер частиц и кристаллитов с условиями получения материала для конкретного метода.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантового конкурса «УМНИК» в рамках проекта № 16800ГУ/2021 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-5612.2021.4).

Литература / References

1. Brockman F.G., Dowling P.H., Steneck W.G. Dimensional effects resulting from a high dielectric constant found in a ferromagnetic ferrite. *Phys. Rev.* 1950;77(1):85–93. DOI: 10.1103/PhysRev.77.85
2. Vinnik D.A., Sherstyuk D.P., Zhivulin V.E., Zhivulin D.E. Impact of the Zn–Co content on structural and magnetic characteristics of the Ni spinel ferrites. *Ceram. Int.* 2022;48(13):18124–18133. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.03.070
3. Pardavi-Horvath M. Microwave applications of soft ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2000;215:171–183. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00106-2
4. Meshrama M.R., Agrawala N.K., Sinha B., Misra P.S. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004;271(2–3):207–214. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.09.045
5. Mohsen Q. Factors affecting the synthesis and formation of single-phase barium hexaferrite by a technique of oxalate precursor. *Am. J. Appl. Sci.* 2010;7(7):901–908. DOI: 10.3844/ajassp.2010.914.921
6. Kubo O., Ido T., Yokoyama H. Properties of Ba ferrite particles for perpendicular magnetic recording media. *IEEE Trans. Magn.* 1982;18(6):1122–1124. DOI: 10.1109/TMAG.1982.1062007
7. Fairweather A., Roberts F.F., Welch A.J.E. Ferrites. *Rep. Prog. Phys.* 2019;15:142.

8. Carol Trudel T.T., Mohammed J., Hafeez H.Y., Bhat.Structural B.H. Dielectric, and magneto-optical properties of Al-Cr substituted M-type barium hexaferrite. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2019;216(16):1–9. DOI: 10.1002/pssa.201800928
9. Smolenskij G.A., Lemanov V.V. *Ferrity i ikh tekhnicheskoe primenenie*. [Ferrites and their technical applications]. Leningrad, Nauka. 1975:219.
10. Belov K.P., Kadomtseva A.M. Magnetoelastic properties of rare-earth orthoferrites. *Sov. Phys. Usp.* 1971;14(2):154–162. DOI: 10.1070/PU1971v014n02ABEH004455
11. Meng W., Li F., Evans D.G., Duan X. Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinc-iron (III)-sulfate layered double hydroxide precursor. *J. Porous Mater.* 2004;11(2):97–105. DOI: 10.1023/B:JOPO.0000027365.89103.f1
12. Chung Y.S., Bin P.S., Kang D.W. Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst. *Mater. Chem. Phys.* 2004;86(2–3):375–381. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.03.027
13. Padmapriya G., Manikandan A., Krishnasamy V., Jaganathan S.K. Spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nano-photocatalysts: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue dye. *J. Mol. Struct.* 2016;1119:39–47. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.04.049
14. Kim H.G., Borse P.H., Jang J.S., Jeong E.D. Fabrication of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis. *Chem. Commun.* 2009;39:5889–5891. DOI: 10.1039/b911805e
15. Zhang S., Zhao X., Niu H., Shi Y. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *J. Hazard. Mater.* 2009;167(1–3):560–566. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.024
16. Guan Y.H., Ma J., Ren Y.M., Liu Y.L. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals. *Water Res.* 2013;47(14):5431–5438. DOI: 10.1016/j.watres.2013.06.023
17. Ren Y., Lin L., Ma J., Yang J. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water. *Appl. Catal. B Environ.* 2015;165:572–578. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.10.051
18. Gul I.H., Ahmed W., Maqsood A. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008;320(3–4):270–275. DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.05.032
19. Tijare S.N., Joshi M.V., Padole P.S., Mangrulkar P.A. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO_3 perovskite. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012;37(13):10451–10456. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.120
20. Li S., Lin Y.H., Zhang B.P., Wang Y. Controlled fabrication of BiFeO_3 uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors. *J. Phys. Chem. C.* 2010;114(7):2903–2908. DOI: 10.1021/jp910401u
21. Thirumalairajan S., Girija K., Hebalkar N.Y., Mangalaraj D. Shape evolution of perovskite LaFeO_3 nanostructures: A systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. *RSC Adv.* 2013;3(20):7549–7561. DOI: 10.1039/c3ra00006k
22. Feng Y.N., Wang H.C., Luo Y.D., Shen Y. Ferromagnetic and photocatalytic behaviors observed in Ca-doped BiFeO_3 nanofibres. *J. Appl. Phys.* 2013;113(14):3–6. DOI: 10.1063/1.4801796
23. Mohan S., Subramanian B., Bhaumik I., Gupta P.K. Nanostructured $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-a}$ multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity. *RSC Adv.* 2014;4(32):16871–16878. DOI: 10.1039/c4ra00137k
24. Tang P., Chen H., Cao F., Pan G. Magnetically recoverable and visible-light-driven nanocrystalline YFeO_3 photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2011;1(7):1145–1148. DOI: 10.1039/c1cy00199j
25. Dandia A., Jain A.K., Sharma S. CuFe_2O_4 nanoparticles as a highly efficient and magnetically recoverable catalyst for the synthesis of medicinally privileged spiroimidine scaffolds. *RSC Adv.* 2013;3(9):2924–2934. DOI: 10.1039/c2ra22477a
26. Tamaddon F., Amirpoor F. Improved catalyst-free synthesis of pyrrole derivatives in aqueous media. *Synlett.* 2013;24(14):1791–1794. DOI: 10.1055/s-0033-1339294

27. Yang S., Xie W., Zhou H., Wu C. Alkoxylation reactions of aryl halides catalyzed by magnetic copper ferrite. *Tetrahedron*. 2013;69(16):3415–3418. DOI: 10.1016/j.tet.2013.02.077
28. Nguyen A.T., Pham L.T., Phan N.T.S., Truong T. Efficient and robust superparamagnetic copper ferrite nanoparticle-catalyzed sequential methylation and C-H activation: Aldehyde-free propargylamine synthesis. *Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry*. 2014;4(12):4281–4288. DOI: 10.1039/c4cy00753k
29. Nguyen A.T., Nguyen L.T.M., Nguyen C.K., Truong T. Superparamagnetic copper ferrite nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the α -arylation of 1,3-diketones with C-C cleavage. *ChemCatChem*. 2014;6(3):815–823. DOI: 10.1002/cctc.201300708
30. Gonçalves A., Mares M.K.L., Zamian E.R., Filho J.N. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst $\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$. *Fuel*. 2021;304:121463. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121463
31. Da Silva A.L., Farias A.F.F., Pontes J.R.M., Rodrigues A.M. Synthesis of the $\text{ZnO-Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic catalyst in pilot-scale by combustion reaction and its application on the biodiesel production process from oil residual. *Arab. J. Chem. KingSaud University*. 2020;13(11):7665–7679. DOI: 10.1016/j.arabj.2020.09.003
32. Ashok A., Ratnaji T., Kennedy L.J., Vijaya J.J. Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production: Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis. *Renew. Energy. Elsevier Ltd*. 2021;163:480–494. DOI: 10.1016/j.renene.2020.08.081
33. Sainz M.A., Mazzoni A.D., Aglietti E.F., Caballero A. Thermochemical stability of spinel ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) under strong reducing conditions. *Mater. Chem. Phys.* 2004;86(2–3):399–408. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.04.007
34. Liu G.Q., Wen L., Wang X., Ma B.Y. Effect of the impurity $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ on the electrochemical properties of 5V cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *J. Alloys Compd.* 2011;509(38):9377–9381. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.07.045
35. Zhao Q., Feng G., Jiang F., Lan S. Comparison of $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\text{C}$ photocatalysts synthesized: Via a nonhydrolytic sol-gel method and solid-state reaction method. *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*. 2020;10(71):43762–43772. DOI: 10.1039/d0ra07884k
36. Fan L., Zheng H., Zhou X., Zhang H. A comparative study of microstructure, magnetic, and electromagnetic properties of Zn_2W hexaferrite prepared by sol-gel and solid-state reaction methods. *J. Sol-Gel Sci. Technol. Springer US*. 2020;96(3):604–613. DOI: 10.1007/s10971-020-05364-2
37. Kaykan L., Sijo A.K., Żywczak A., Mazurenko J. Tailoring of structural and magnetic properties of nanosized lithium ferrites synthesized by sol-gel self-combustion method. *Appl. Nanosci. Springer International Publishing*. 2020;10(12):4577–4583. DOI: 10.1007/s13204-020-01413-y
38. Nâamoune F., Messaoudi B., Kahoul A., Cherchour N. A new sol-gel synthesis of Mn_3O_4 oxide and its electrochemical behavior in alkaline medium. *Ionics (Kiel)*. 2012;18(4):365–370. DOI: 10.1007/s11581-011-0621-8
39. Singh, R.N. Pandey J. P., Singh N.K., Lal B. Sol-gel derived spinel $\text{MxCo}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni, Cu}$; $0 \leq x \leq 1$) films and oxygen evolution. *Electrochim. Acta*. 2000;45(12):1911–1919. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00413-2
40. Dutta S.K., Akhter M., Ahmed J., Amin M.K. Synthesis and catalytic activity of spinel ferrites: A brief review. *Biointerface Res. Appl. Chem*. 2021;12(4):4399–4416. DOI: 10.33263/BRIAC124.43994416
41. Khalid N.R., Nadeem Y., Muhammad B.T., Zainab I. Facile hydrothermal synthesis of 3D flower-like La-MoS_2 nanostructure for photocatalytic hydrogen energy production. *Int. J. Energy Res*. 2019;43(1):491–499. DOI: 10.1002/er.4286
42. Araújo C., Almeida B.G., Aguiar M., Mendes J.A. Structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 thin films deposited by laser ablation on Si (001) substrates. *Vacuum*. 2008;82(12):1437–1440. DOI: 10.1016/j.vacuum.2008.03.014
43. Parmar S., Biswas A., Sachin K.S., Ray B. Coexisting 1T/2H polymorphs, reentrant resistivity behavior, and charge distribution in $\text{MoS}_2\text{-hBN}$ 2D/2D composite thin films. *Phys. Rev. Mater.* 2019;3(7). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.074007
44. Serrar H. Effect of water and methanol solvents on the properties of CuO thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 2019;686:1–27. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.05.001

45. Patil P.S. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Mater. Chem. Phys.* 1999;59(3):185–198. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00049-8
46. Park J. Chemical Vapour Deposition of Polymers: Principles, Materials and Applications. *Chemical Vapour Deposition: Surface Engineering Series Volume 2.* 2001;2:243–246.
47. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. *Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov: Uchebnoe posobie* [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials: Tutorial] Moscow, Mashinostroenie–1. 2007:471.
48. Al-Mamun M., Su X., Zhang H., Yin H. Strongly coupled CoCr_2O_4 /carbon nanosheets as high performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small.* 2016;12(21):2866–2871. DOI: 10.1002/smll.201600549
49. Qiu F., Wang Z., Liu M., Wang Z. Synthesis, characterization and microwave absorption of MXene/ NiFe_2O_4 composites. *Ceram. Int.* 2021;47(17):24713–24720. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.194
50. Gao X., Bi J., Wang W., Liu H. Morphology-controllable synthesis of NiFe_2O_4 growing on graphene nanosheets as advanced electrode material for high performance supercapacitors. *J. Alloys Compd.* 2020;826:154088. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154088
51. Ayyappan S., Paneerselvam G., Antony M.P., Philip J. Structural stability of ZnFe_2O_4 nanoparticles under different annealing conditions. *Mater. Chem. Phys.* 2011;128(3):400–404. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.012
52. Lei W., Nie L., Liu S., Zhuo Y. Influence of annealing temperature on microstructure and lithium storage performance of self-templated $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ hollow microspheres. *RSC Adv.* 2016;6(67):62640–62646. DOI: 10.1039/c6ra10215h
53. Shukla A., Bhardwaj A.K., Singh S.C., Uttam K.N. Microwave assisted scalable synthesis of titanium ferrite nanomaterials. *J. Appl. Phys.* 2018;123(16):161411. DOI: 10.1063/1.5008733
54. Cady C.W. Tuning the electrocatalytic water oxidation properties of AB_2O_4 spinel nanocrystals: A (Li, Mg, Zn) and B (Mn, Co) site variants of LiMn_2O_4 . *ACS Catal.* 2015;5(6):3403–3410. DOI: 10.1021/acscatal.5b00265
55. Mellso S.R., Gardiner A., Marshall A.T. Electrocatalytic Oxygen Evolution on Electrochemically Deposited Cobalt Oxide Films: Comparison with Thermally Deposited Films and Effect of Thermal Treatment. *Electrocatalysis.* 2014;5(4):445–455. DOI: 10.1007/s12678-014-0212-3
56. Garg N., Menaka, Ramanujachary K.V., Lofland S.E. Nanostructured dimagnesium manganese oxide (Spinel): Control of size, shape and their magnetic and electro catalytic properties. *J. Solid State Chem. Elsevier.* 2013;197:392–397. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.08.063
57. Sun S., Zeng H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2002;124(28):8204–8205. DOI: 10.1021/ja026501x
58. Arzamasov B.N., Makarova V.I., Muhih G.G. *Materialovedenie: Uchebnik dlya vuzov. 8-e izd.* [Materials Science: Textbook for universities. 8th ed.]. Moscow, BMSTU, 2008. 648 p.
59. Khort A., Hedberg J., Mei N., Romanovski V. Corrosion and transformation of solution combustion synthesized Co, Ni and CoNi nanoparticles in synthetic freshwater with and without natural organic matter. *Sci. Rep. Nature Publishing Group UK.* 2021;11(1):1–14. DOI: 10.1038/s41598-021-87250-7
60. Swanson H.E., McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B. Standard X-ray diffraction powder patterns Section 9 – Data for 63 Substances. Monogr. 25. *Nat. Bur. Stand. (U.S.)* 1971;9:22.
61. Hastings J.M., Corliss L.M. Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite. *Rev. Mod. Phys.* 1953;25(1):114–119. DOI: 10.1103/RevModPhys.25.114
62. Verwey E.J.W., Heilmann E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I. Cation arrangement in spinels. *J. Chem. Phys.* 1947;15(4):174–180. DOI: 10.1063/1.1746464
63. Morris M.C., McMurdie H.F., Evans E.H., Paretzkin Z., Parker H.S., Pyrros N.P. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Section 20 – Data for 71 Substances. Monogr. 25. *Natl. Bur. Stand. (U.S.)* 1983;20:47.

64. Brese N.E., O'Keeffe M., Ramakrishna B.L., Von Dreele R.B. Low-temperature structure of CuO and AgO and their relationships to those of MgO and PbO. *J. Solid State Chem.* 1990;89:184. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90310-T
65. Morris M.C., McMurdie H.F., Evans E.H., Paretzkin B., Parker H.S., Panagiotopoulos N.C. Standard X-ray diffraction powder patterns section 18 — Data for 58 Substances. Monogr. 25. *Natl. Bur. Stand. (U.S.)* 1981;18:37.
66. Subramanyam, K.N. Neutron and X-ray diffraction studies of certain doped nickel ferrites. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1971;4(15):2266. DOI: 10.1088/0022-3719/4/15/012
67. Cairns R.W., Ott E. X-Ray studies of the system nickel–oxygen–water. I. Nickelous oxide and hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1933;55(2):527–533. DOI: 10.1021/ja01329a013
68. Swanson H.E., McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B. Standard X-ray diffraction powder patterns Section 9 – Data for 63 Substances. Monogr. 25. *Nat. Bur. Stand. (U.S.)* 1971;9:22.
69. Schmahl N.G., Eikerling G.F.Z. Über kryptomodifikationen des Cu(II)-oxids. *Phys. Chem. Neue Folge. (Wiesbaden)*. 1968;62:268–279. DOI: 10.1524/zpch.1968.62.5_6.268
70. Waerenborgh J.C., Figueiredo M.O., Cabral J.M.P., Pereira L.C.J. Temperature and composition dependence of the cation distribution in synthetic $ZnFe_yAl_{2-y}O_4$ ($0 \leq y \leq 1$) Spinels. *J. Solid State Chem.* 1994;111(2):300–309. DOI:10.1006/jssc.1994.1231

Зирник Глеб Михайлович – магистрант, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: glebanaz@mail.ru

Чернуха Александр Сергеевич – кандидат химических наук, младший научный сотрудник, старший преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: chernukhaas@susu.ru

Некорыснова Надежда Сергеевна – студент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: nadin5004@mail.ru

Вепрева Анастасия Владимировна – магистрант, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: anstsa.vprva@gmail.com

Матвеев Константин Витальевич – студент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: konstmatv2003@gmail.ru

Смолякова Ксения Романовна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: smoliakovakt@susu.ru

Винник Денис Александрович – профессор РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru

Поступила в редакцию 15 августа 2022 г.

STUDY OF THE LOWEST TIME AND TEMPERATURE THRESHOLDS IN FORMATION OF HOMOGENEOUS FERRITE-SPINELS CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 FOR SOLID- AND LIQUID-PHASE SYNTHESIS METHODS

G.M. Zirnik, glebanaz@mail.ru

A.S. Chernukha, chernukhaas@susu.ru

N.S. Nekorysnova, nadin5004@mail.ru

A.V. Vepreva, anstsa.vprva@gmail.com

K.V. Matveev, konstmatv2003@gmail.ru

K.R. Smolyakova, smoliakovakr@susu.ru

D.A. Vinnik, vinnikda@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Determination of the minimum temperature and time values in formation of homogeneous samples of ferritic materials by different methods is important, because the final ferritization temperature, together with the exposure time, affects the final particle size. If the ferritization temperature and sintering time decrease, the final particle size of the resulting material also decreases. The particle size is an important parameter for heterogeneous catalysts, because the smaller the particle size of the catalyst, the higher its catalytic activity. The ceramic, sol-gel (citrate) method, coprecipitation method, and hydrothermal method have been investigated in the article, as exemplified in the production of CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , and ZnFe_2O_4 . The lower temperature thresholds for the formation of ferrite phases have been experimentally determined for the ceramic, sol-gel (citrate), hydrothermal and co-precipitation methods for CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and ZnFe_2O_4 samples. The temperature threshold of formation decreases in the following order: ceramic method (1000–1100 °C), coprecipitation method (400–800 °C), hydrothermal method (180 °C), sol-gel (citrate) method (150–300 °C); at the same time, for each of the methods, exposure in the furnace can be from several hours to a day. Using the data of powder diffraction patterns, the lattice parameters for the entire series of samples have been determined according to the full-profile analysis by Rietveld method. For CuFe_2O_4 , obtained by ceramic method: $a = 8.376 \text{ \AA}$, $V = 587.74 \text{ \AA}^3$; by sol-gel (citrate) method: $a = 8.270$, $V = 56.63 \text{ \AA}^3$; by coprecipitation method: $a = 8.392$, $V = 590.90 \text{ \AA}^3$; by hydrothermal method: $a = 8.278$, $V = 567.24 \text{ \AA}^3$. For CoFe_2O_4 , obtained by ceramic method: $a = 8.385$, $V = 598.49 \text{ \AA}^3$; by sol-gel (citrate) method: $a = 8.353$, $V = 582.82 \text{ \AA}^3$; by coprecipitation method: $a = 8.378$, $V = 588.04 \text{ \AA}^3$; by hydrothermal method: $a = 8.393$, $V = 591.31 \text{ \AA}^3$. For NiFe_2O_4 , obtained by ceramic method: $a = 8.338$, $V = 579.59 \text{ \AA}^3$; by sol-gel (citrate) method: $a = 8.357$, $V = 583.49 \text{ \AA}^3$; by coprecipitation method: $a = 8.347$, $V = 581.40 \text{ \AA}^3$; by hydrothermal method: $a = 8.351$, $V = 582.38 \text{ \AA}^3$. For ZnFe_2O_4 , obtained by ceramic method: $a = 8.439$, $V = 600.97 \text{ \AA}^3$; by sol-gel (citrate) method: $a = 8.439$, $V = 8.439 \text{ \AA}^3$; by coprecipitation method: $a = 8.440$, $V = 601.10 \text{ \AA}^3$; by hydrothermal method: $a = 8.453$, $V = 604.02 \text{ \AA}^3$.

Keywords: spinel ferrites, heterogeneous catalysts, solid-phase synthesis, sol-gel (citrate) synthesis, co-precipitation method, hydrothermal synthesis, temperature threshold of formation, particle size downsizing

Received 15 August 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Установление минимальных температурных и временных порогов образования ферритов-шпинелей CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 для методов твердофазного и жидкофазного синтеза / Г.М. Зирник, А.С. Чернуха, Н.С. Некорыснова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 127–139. DOI: 10.14529/chem220412

FOR CITATION

Zirnik G.M., Chernukha A.S., Nekorysnova N.S., Vepreva A.V., Matveev K.V., Smolyakova K.R., Vinnik D.A. Study of the lowest time and temperature thresholds in formation of homogeneous ferrite-spinels CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 for solid- and liquid-phase synthesis methods. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(4):127–139. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220412