

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МЕДИ

*Павликов А.Ю.<sup>1</sup>, Сайкова С.В.<sup>1,2</sup>, Немкова Д.И.<sup>1</sup>, Карпов Д.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН

Шпинельные ферриты являются востребованными магнитными материалами. Так, например, наночастицы феррита меди нашли свое применение в биомедицине (доставка лекарств, магнитно-резонансная томография, магнитное разделение клеток, выделение ДНК, а также в различных технологических применениях (накопители энергии, магнитные носители информации, спинтронные и электромагнитные устройства) [1-3].

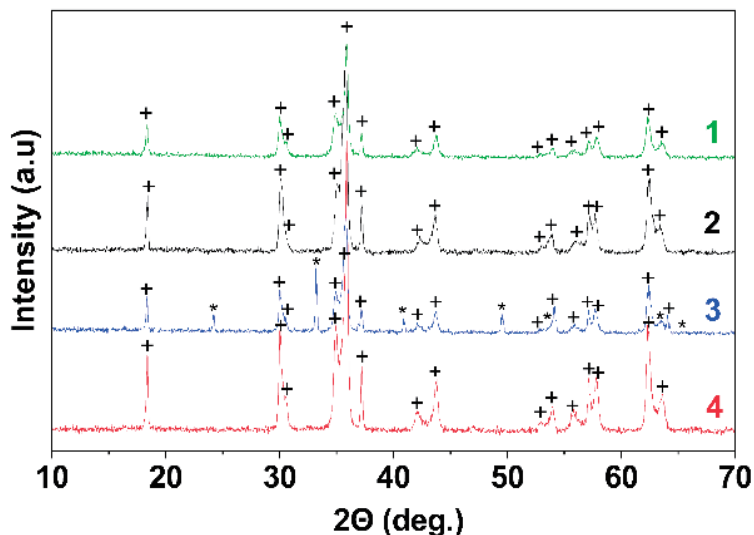
В настоящей работе для получения наноразмерных порошков феррита меди предложен реакционно-ионообменный процесс – анионообменное осаждение, которое, как показано нами ранее [4], проводят в стационарных легко контролируемых условиях. С целью контроля размера и стабилизации получаемых частиц прекурсора на стадии осаждения нами были оптимизированы условия анионообменного осаждения и использованы стабилизаторы – полисахариды с различной молекулярной массой и строением цепи (декстран-40, декстран-70 и инулин).

Важным фактором, определяющим применение материалов, содержащих феррит меди, является его структура. Особенность  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  заключается в искажении при обычных условиях кубической решетки объемного материала с образованием тетрагональной фазы

( $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ , пространственная группа  $I41/amd$ ), стабильной при комнатной температуре. В данной работе для синтеза нанопорошков феррита меди предлагается метод анионообменного осаждения [3], который обеспечивает получение однородного продукта, не содержащего примесей и не нуждающегося в многократных операциях промывки и очистки [4].

Процесс основан на ионном обмене между анионами исходных солей и ОН-группами анионообменной смолы. Он протекает в гетерогенной системе анионит-раствор, где на границе раздела фаз происходит формирование новой фазы – осадка, представляющего собой совместно осажденные гидроксиды металлов.

Ранее нами [2, 5] были получены порошки  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  с частицами размером 100–200 нм. С целью уменьшения размеров частиц в данной работе использованы растворы полисахаридов (декстран и инулин), отличающихся молекулярной массой, которые стабилизируют систему и предотвращают агломерацию частиц. Установлено, что при использовании любого типа полисахарида основная доля металлов осаждается в виде отдельной фазы осадка, а количество катионов в фазе анионита и раствора незначительно.



+ -  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; \* -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; ● -  $\text{CuO}$

Рисунок 1 – Рентгенограммы частиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (1 - с декстраном-40, 2 - с инулином, 3 - с декстраном-70, 4 - без полисахаридов)

По данным рентгенофазового анализа (РФА) продукты, полученные с использованием декстрана-40, инулина и без полисахаридов, после прокаливании, представляют собой чистые фазы ферритов (рисунок 1).

Адсорбция полисахаридов на поверхности частиц продуктов подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 2). Интенсивность наблюдаемых

п.п. 2853-2923  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах прекурсоров, относящиеся к симметричным и антисимметричным колебаниям  $\text{CH}_2$  - групп, источником которых являются полисахариды, максимальна в случае декстрана-40. По данным комплексного термического анализа, РФА и ИК-спектроскопии (рисунок 2, кривая 5), адсорбированные полисахариды полностью разлагаются в ходе обжига

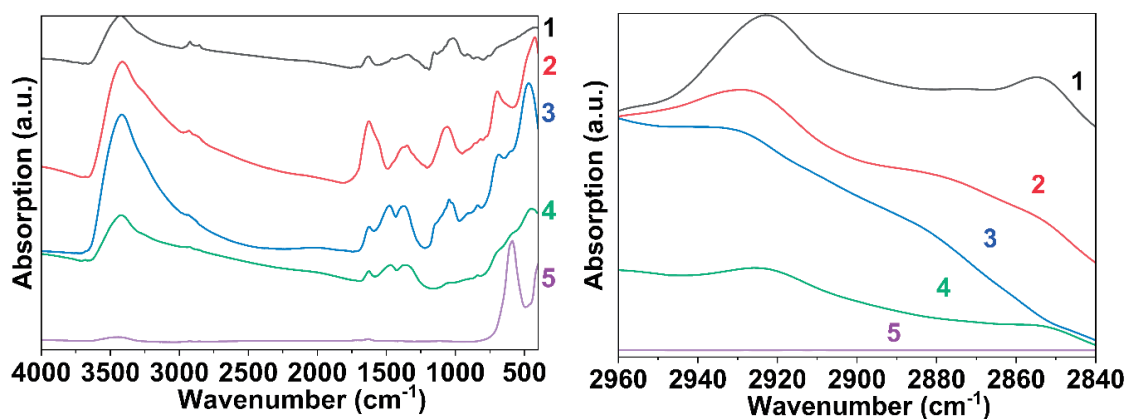


Рисунок 2 – ИК-спектры прекурсоров и образцов после прокаливания

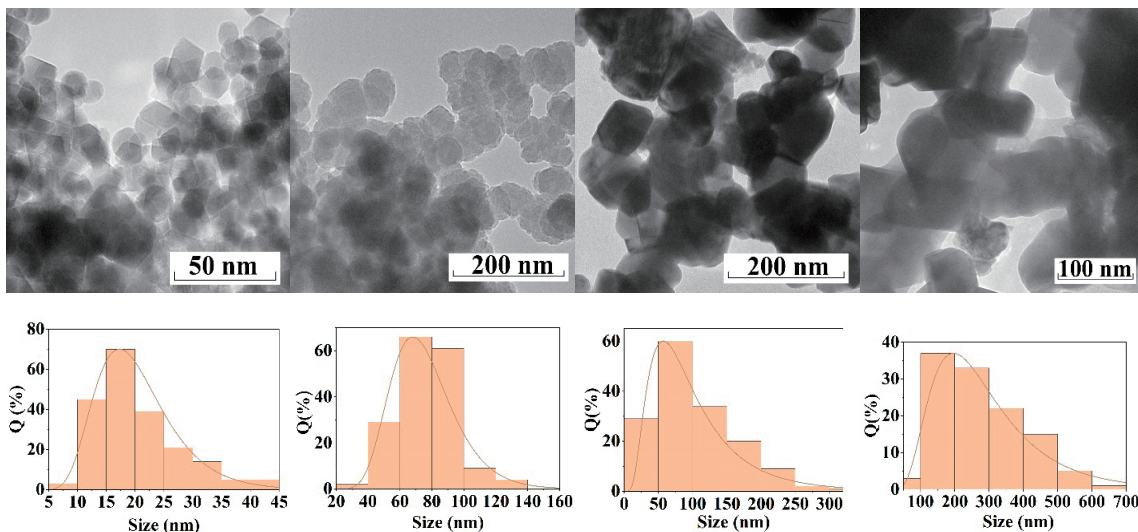


Рисунок 3 – Микрофотографии и диаграммы распределения по размерам частиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (1 – с декстраном-40, 2 – с инулином, 3 – с декстраном-70, 4 – без полисахаридов)

продуктов осаждения при температуре выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . На ИК-спектре продуктов термообработки при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдаются только п.п.  $587\text{-}590\text{ см}^{-1}$ , характерные для структуры феррита меди.

Однако размер частиц зависит от молярной массы полисахарида. Таким образом, молярная масса полисахарида оказывает заметное влияние на рост и агрегацию частиц прекурсоров феррита меди. Можно предположить, что при использовании инулина стабилизация наночастиц не эффективна вследствие его низкой молекулярной массы, а в случае декстрана-70 процесс анионообменного осаждения осложнен более высокой вязкостью использованных растворов, что, к тому же, приводит к флокуляции частиц. Регулируя тип и молярную массу полисахаридных добавок, можно изменять размер продукта. Таким образом, согласно данным ПЭМ (рисунок 3), использование декстрана со средней молярной массой  $\sim 40\text{ }000\text{ г/моль}$

приводило к образованию наночастиц феррита меди размером  $14\pm 3\text{ нм}$ ; в присутствии декстрана-70 были получены частицы размером  $87\pm 24\text{ нм}$ ; частицы размером  $63\pm 14\text{ нм}$  были синтезированы с использованием инулина; и частицы размером  $134\text{ нм}$  были получены без каких-либо полисахаридов.

Согласно полученным нами результатам, при прокаливании продуктов анионообменного осаждения при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч формируется смесь двух модификаций феррита меди: кубической (*c*- $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) и тетрагональной (*t*- $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ). Более подробно влияние температуры на формирование структуры феррита меди изучали методом высокотемпературной рентгенографии. На рисунке 4 представлены фрагмент рентгенограммы образцов в температурном интервале  $400\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$  в интервале углов ( $33\text{-}37^\circ 2\theta$ ), соответствующих основному рефлексу кубической шпинели  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Образцы демонстрируют

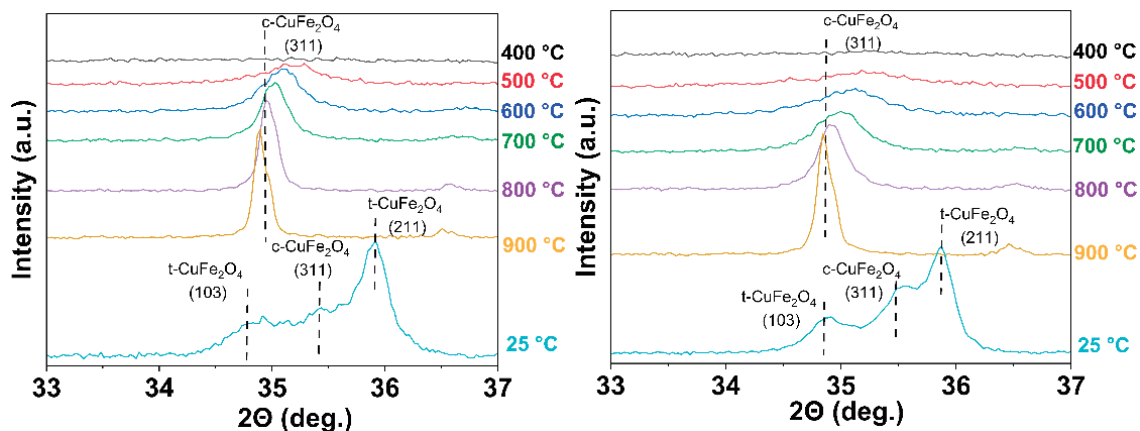


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов в температурном интервале 400-900°C в угловом интервале, соответствующему основному рефлексу кубической шпинели  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; а) без использования полисахаридов б) с использованием декстрана-40

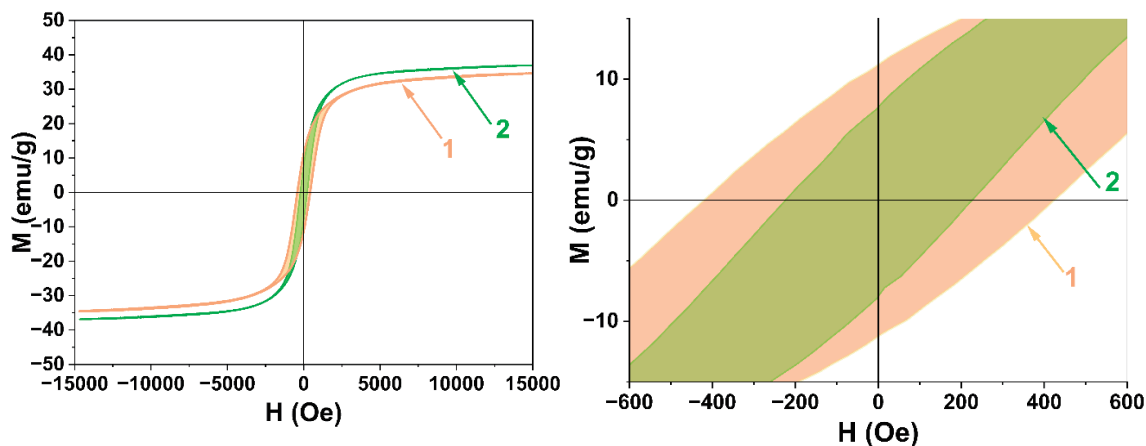


Рисунок 5 – Петли магнитного гистерезиса для наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (1 – без полисахаридов, 2 – с декстраном-40)

низкую степень кристалличности до 500-600 °C и формирование кубической структуры при дальнейшем повышении температуры. Однако кристаллизация образца, полученного с использованием декстрана-40, происходит при более высокой температуре, что вероятно связано с дополнительным «разрыхлением» структуры выделяющимися при разложении полисахаридов газами. При температуре 900 °C в обоих образцах представлена только кубическая фаза

феррита меди.

На рисунке 5 представлена зависимость намагниченности нанопорошков  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , полученных в присутствии декстрана-40 и без полисахаридов, от величины приложенного магнитного поля, измеренная при температуре  $T = 298 \text{ K}$ .

Наблюдаемое значение намагниченности насыщения ( $M_s$ ) образца 2 немного выше, чем у образца 1, из-за

большого количества кубической фазы. Оба образца демонстрируют типичное ферромагнитное поведение. Поскольку магнитные моменты ионов меди (II) и железа (III) сильно различаются, магнитные свойства  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  сильно зависят от распределения катионов в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях. Значения  $M_s$  для образцов 1 и 2 близки друг к другу и значительно ниже, чем объемное значение  $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ . Известно, что величина  $M_s$  уменьшается с уменьшением размера кристаллита. Поскольку размер частиц образца 2 намного меньше ( $14 \pm 3$  нм), чем у образца 1 ( $134 \pm 23$  нм), его намагниченность насыщения должна быть значительно ниже. Однако по мере уменьшения размера частиц соотношение  $s\text{-CuFe}_2\text{O}_4/t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  увеличивается, что приводит к увеличению суммарного значения намагниченности насыщения. Таким образом, размерный эффект и катионный разупорядочивающий эффект действуют в противоположных направлениях, что приводит к относительно сходным значениям  $M_s$  для обоих образцов. Зна-

чения коэрцитивной силы ( $H_c$ ) образцов существенно различаются. Коэрцитивная сила магнитных наноматериалов очень чувствительна к изменениям размера и уменьшается до нуля с уменьшением размера частицы, когда магнитное многодоменное состояние меняется на однодоменное и частица переходит в суперпарамагнитный режим. Переход от ферромагнитного состояния к суперпарамагнитному в наночастицах  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  обусловлен не только размерным эффектом. Коэрцитивная сила возрастет при структурном преобразовании  $s\text{-CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  из-за большой анизотропии, возникающей в результате тетраэдрического искажения.

Таким образом, магнитные свойства наночастиц феррита меди зависят от их структурных характеристик и могут быть настроены путем изменения параметров реакции (молярного соотношения реагентов, используемых в реакции, температуры и времени процесса термообработки, скорости охлаждения и т.д.).

### Список литературы

- 1 Mahboubeh H., Fatemeh Z., Zahra J.R., et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 371. P. 43–48.
- 2 Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Сайкова С.В. Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, № 2. С. 137–144.
- 3 Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Николаева Р.Б., и др. Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 11. С. 1823–1825.
- 4 Белов К.П., Зайцева М.А. Успехи физических наук. 1958. Т. 66, № 1. С. 141–144.
- 5 Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. Glass and Ceramics. 2016. № 3. P. 107–110.

# THE STUDIES OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER FERRITE NANOPARTICLES

*Pavlikov A.Y.<sup>1</sup>, Saikova S.V.<sup>1,2</sup>, Nemkova D.I.<sup>1</sup>, Karpov D.V.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS», Krasnoyarsk, Russia

Due to their high electrical resistivity and excellent magnetic properties, spinel ferrites are excellent candidates for modern technological applications. Copper ferrite nanoparticles (NPs) are used in biomedicine (drug delivery, magnetic resonance imaging, magnetic cell separation, and DNA extraction). They also have various technological applications such as energy storage devices, magnetic storage media, and spintronic and electromagnetic devices) [1-3].

In this paper, we present a new approach to the production of nano-sized powders of copper ferrite anion-exchange resin precipitation. This technique involves anion exchange between the resin in OH form and the solution and precipitation of hydroxides from the solution. Precipitation takes place at room temperature and ambient pressure under stable conditions at a constant pH and can be easily controlled. The particles obtained are homogeneous in composition, size, and morphology. The particles are also free of impurities and therefore do not require repeated washing and cleaning processes [4]. This technique eliminates the need for expensive equipment, provides high product yields and ensures low costs and time and energy savings. Polysaccharides with different molar masses and chain structures (dextran-40, dextran-70, and inulin) were used to tune the growth and size of the particles and to optimize the stability of the NPs.

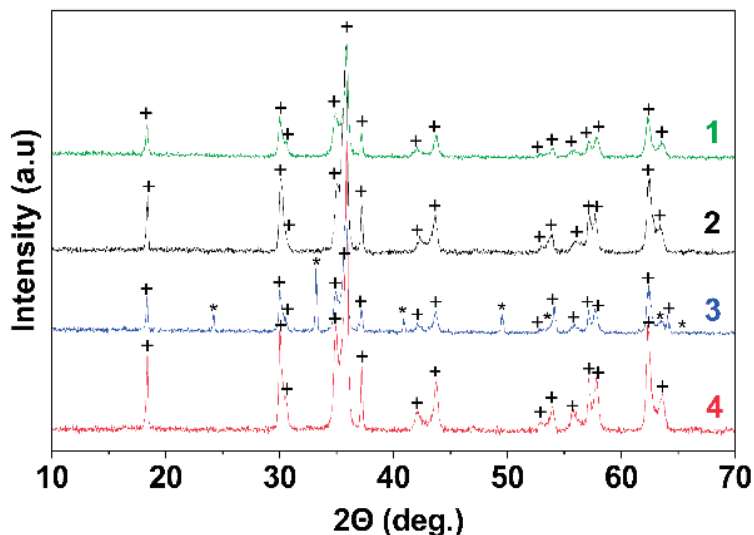
An important factor determining the use of materials containing copper ferrite is its structure. The peculiarity of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

is the distortion under normal conditions of the cubic lattice of a bulk material with the formation of a tetragonal phase ( $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ , spatial group  $I41/amd$ ), stable at room temperature. In this paper, an anion exchange deposition method is proposed for the synthesis of copper ferrite nanopowders [3], which provides a homogeneous product that does not contain impurities and does not require repeated washing and cleaning operations [4].

The process is based on ion exchange between the anions of the initial salts and the OH groups of the anion exchange resin. It proceeds in a heterogeneous anionite-solution system, where a new phase is formed at the phase interface – a precipitate consisting of jointly deposited metal hydroxides.

Previously, we [2, 5] obtained powders with  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  with particles of 100-200 nm in size. In order to reduce the particle size, solutions of polysaccharides (dextran and inulin), differing in molecular weight, were used in this work, which stabilize the system and prevent agglomeration of particles. It has been established that when using any type of polysaccharide, the bulk of metals precipitates as a separate precipitate phase, and the number of cations in the anionite and solution phase is insignificant.

According to X-ray phase analysis (XRD), the products obtained using dextran-40, inulin and without polysaccharides, after calcination, are pure phases of ferrites (Figure 1).



+ -  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; \* -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; • -  $\text{CuO}$

Figure 1 – X-ray diffraction patterns of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powders annealed at 800 °C: 1—sample obtained without polysaccharides, 2—obtained with dextran-40, 3—obtained with dextran-70, 4—obtained with inulin

The adsorption of polysaccharides on the as-prepared samples was confirmed by IR spectroscopy (Figure 2). The absorption bands at 2853 and 2923  $\text{cm}^{-1}$  refer to the symmetric and asymmetric vibration of the  $\text{CH}_2$  - groups of the polysaccharides. The bands have different intensities which can be attributed to the amount of polysaccharide adsorbed on the nanoparticles. The highest adsorption

is observed for the sample obtained with dextran-40 (Figure 2, curve 1). In the case of the sample obtained with dextran-70, the content of the organic phase on the surface of the particles is minimal (Figure 2, curve 3). The adsorbed polysaccharides are completely removed during annealing of the products at temperatures above 300 °C. The IR spectrum of the powder with dextran-40 additive calcined at 800 °C for

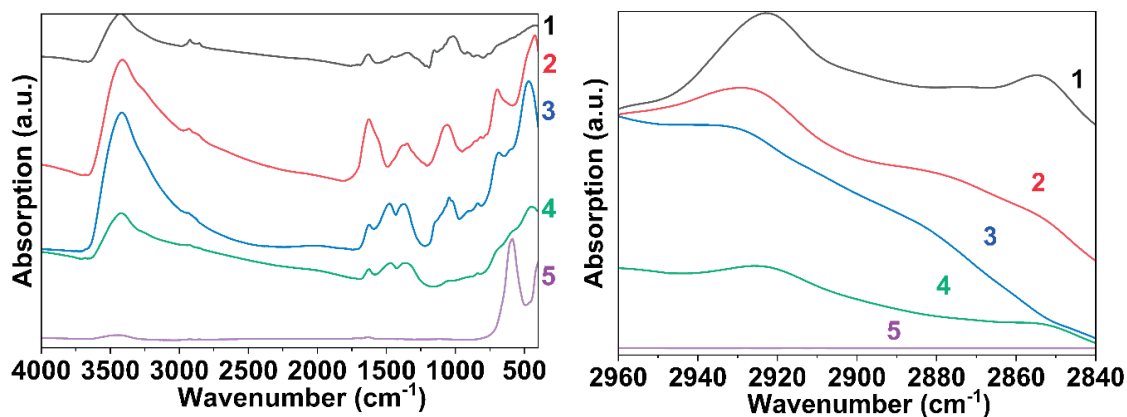


Figure 2 – FTIR spectra in the spectral regions of 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 2960–2840  $\text{cm}^{-1}$  (b) of the as-prepared samples obtained using dextran-40 (1), inulin (2), dextran-70 (3), and without polysaccharides (4) and of sample with dextran-40 additive calcined at 800 °C (5).

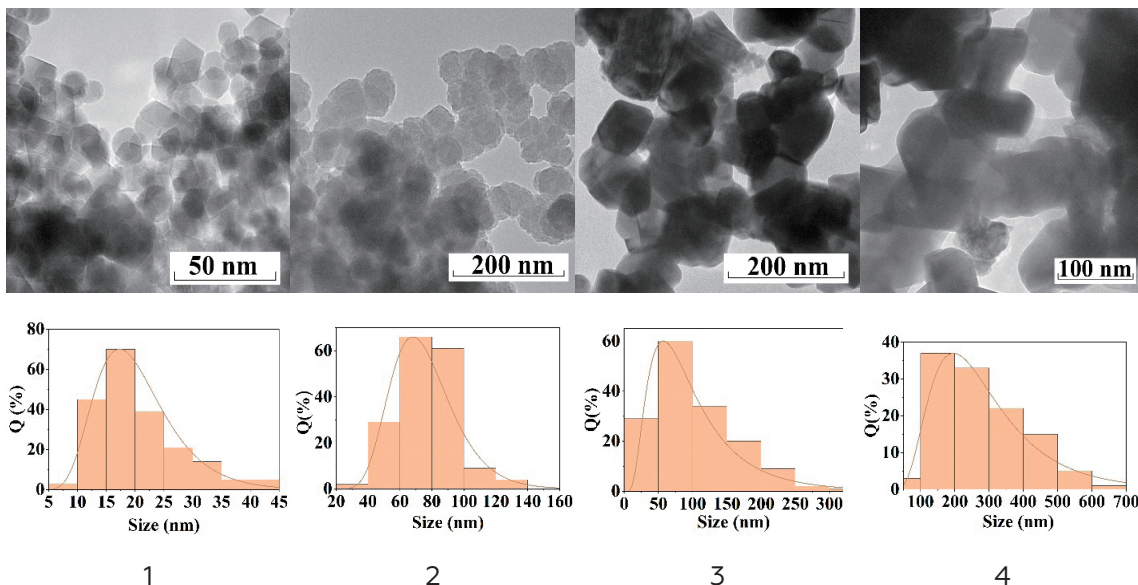


Figure 3 – TEM images and the particle size distribution diagram for the samples of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  calcined at  $800^\circ\text{C}$ : (a,b) obtained with dextran-40; (c,d) obtained with inulin; (e,f) obtained with dextran-70; and (g,h) obtained without polysaccharides.

3 h consists of only one vibration band at  $590\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the Fe-O stretching of the ferrite structure (Figure 2, line 5).

The polysaccharides influence the growth process of the copper ferrite particles. By adjusting the type and molar mass of the polysaccharide additives, we can modify the size of the product. Thus, according to the TEM data (Figure 3), the use of dextran with an average molar mass of  $\sim 40,000\text{ g/mol}$  led to the formation of copper ferrite nanoparticles with a size of  $14 \pm 3\text{ nm}$ ; in the presence of dextran-70, particles of  $87 \pm 24\text{ nm}$  were obtained; particles of  $63 \pm 14\text{ nm}$  were synthesized with inulin; and particles of  $134\text{ nm}$  were produced without any polysaccharides.

A detailed study of the evolution of the crystal structure of copper ferrite as a function of temperature was carried out using high-temperature X-ray diffraction. The in situ experiments were carried out on an X'Pert PRO diffractometer (PANalytical)

equipped with an HTK1200N high-temperature chamber (Anton Paar). Two samples without polysaccharides and with dextran-40 (1 and were analyzed. Heating was carried out from  $25^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$  at a rate of  $50^\circ\text{C/min}$ . X-ray patterns were recorded every  $100^\circ\text{C}$ . After 10 min of exposure at  $900^\circ\text{C}$ , the sample was cooled to  $25^\circ\text{C}$ . Figure 7 shows fragments of X-ray powder patterns in the angular range of  $33\text{--}37^\circ 2\theta$ , corresponding to the reflection (311) of  $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  with the maximum intensity, in the temperature interval of  $400\text{--}900^\circ\text{C}$ . The samples show similar behavior when heated. X-ray amorphous powder patterns are observed up to  $500^\circ\text{C}$  (Figure 4). The cubic phase starts to form at  $500^\circ\text{C}$  and is fully formed at  $800^\circ\text{C}$ . The intensity of the main reflection (311) of  $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  increases with temperature. Sample 2, prepared with dextran-40, crystallizes at a lower temperature. At  $900^\circ\text{C}$ , both samples contain only the cubic phase of copper ferrite. Part of the cubic copper ferrite changes to a tetragonal modification



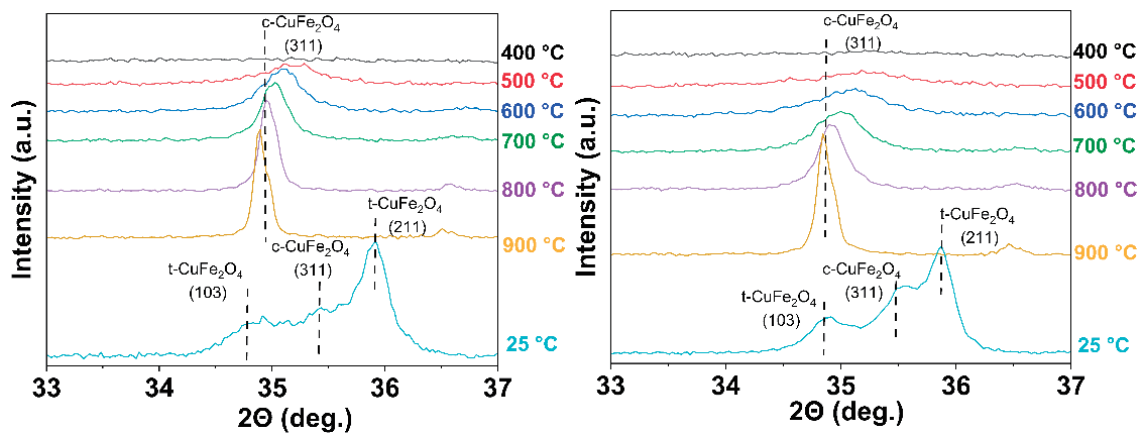


Figure 4 – Magnified region of the X-ray diffraction pattern of the as-prepared samples 1 and 2 (a) obtained without polysaccharides; (b) obtained with dextran-40) in the temperature range of 400–900 °C with the angular spacing corresponding to the main reflection (311) of the cubic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

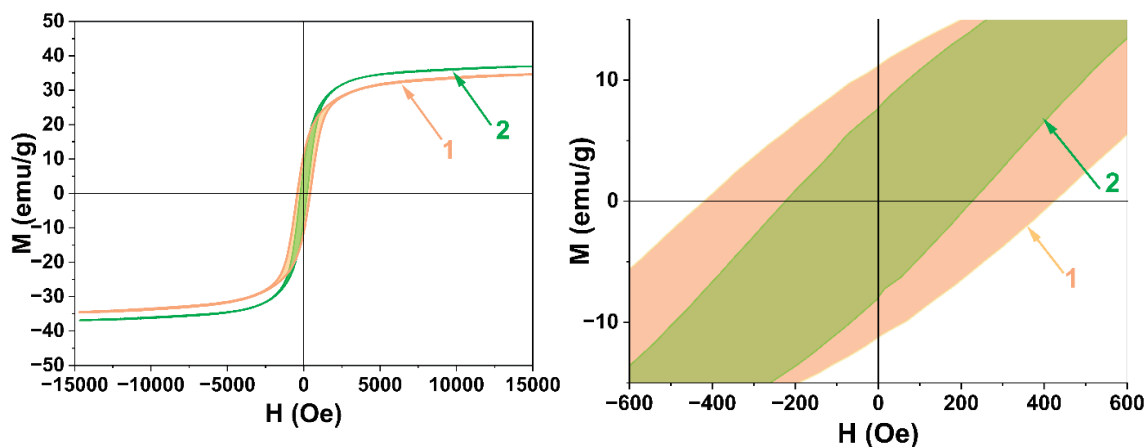


Figure 5 – The magnetization curves (a) and their partial enlarged detail (b) measured in magnetic field  $H = \pm 15 \text{ kOe}$  at 298 K: 1—without the use of polysaccharides and 2—using dextran-40.

upon cooling. Approximately 47% of the cubic phase remains in each sample. The results indicate that neither the addition of the polysaccharide nor the particle size significantly affect the stability of the cubic copper ferrite modification.

Figure 5 shows the dependence of the magnetization of the  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles obtained without polysaccharides and with dextran-40 on the applied magnetic field measured at 298 K. The values of

the saturation magnetization ( $M_s$ ) were estimated in magnetic field  $H = \pm 15 \text{ kOe}$ . The specific residual magnetizations ( $M_r$ ) were determined from the intersection of the falling part of the magnetization curve with the Y axis. The values of the coercivity ( $H_c$ ) of the nanoparticles were determined by measuring the hysteresis loop width.

The observed saturation magnetization ( $M_s$ ) value of sample 2 is slightly higher than that of sample 1 due to the larger

amount of the cubic phase. Both samples show typical ferrimagnetic behavior. Since the magnetic moments of copper (II) ions and iron (III) ions are very different, the magnetic properties of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  depend strongly on the distribution of cations in octahedral and tetrahedral positions.

The observed  $M_s$  values of samples 1 and 2 are close to each other and significantly lower than the bulk value of  $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  (74.1 emu/g). It is known that the value of  $M_s$  decreases with decreasing crystallite size. Such behavior of the nanocrystalline samples could be related to the large surface area of the nanoparticles leading to significant adsorption of impurity atoms on the surface and structural disorder of the surface atoms. As the particle size of sample 2 is much smaller ( $14 \pm 3$  nm) than that of sample 1 ( $134 \pm 23$ ), its saturation magnetization should be significantly lower. However, as the particle size decreases, the  $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4/t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  ratio increases, leading to an increase in the net saturation magnetization value. Thus, the size effect and the cationic disordering effect act in

opposite directions, resulting in relatively similar  $M_s$  values for both samples.

In contrast, the coercivity values ( $H_c$ ) of the samples differ significantly. The coercivity of magnetic nanomaterials is very sensitive to size variations and decreases to zero with decreasing particle size when the magnetic multidomain state changes to a single-domain state and the particle enters the superparamagnetic regime. The ferromagnetic-to-superparamagnetic transition in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles is not only due to the size effect. The coercivity increases with the structural transformation  $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$  due to the large anisotropy resulting from the tetrahedral distortion.

Thus, the magnetic properties of the copper ferrite nanoparticles depend on their structural characteristics and can be tuned by varying the reaction parameters (the molar ratio of the reactants used in the reaction, the temperature and time of the heat treatment process, the cooling rate, etc.)

## References

- 1 Mahboubeh H., Fatemeh Z., Zahra J.R., et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. V. 371. P. 43–48.
- 2 Trofimova T.V., Pavlikov A.Y., Saikova S.V. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»*. 2017. T. 7, № 2. C. 137–144.
- 3 Saikova S.V., Panteleeva M.V., Nikolayeva R.B. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2002. V. 75, № 11. P. 1823 – 1825.
- 4 Belov K.P., Zaitseva M. A. *Advances in Physical Sciences*. 1958. V. 66, № 1. P. 141–144.
- 5 Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. *Glass and Ceramics*. 2016. № 3. P. 107–110.