

Sola gēla pašaiždegšanās reakcijas un iegūto produktu raksturojums

Andris Sutka, Riga Technical University, Gundars Mezinis, Riga Technical University

Kopsavilkums: Špineļa struktūras tipa niķeļa ferīta (NiFe_2O_4) un kobalta ferīta (CoFe_2O_4), kā arī heksagonālas struktūras bārija ferīta ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) pulveri tika iegūti sola-gēla pašaiždegšanās reakcijas rezultātā. Lai iegūtu ferītus, sākuma stadijā tika izgatavots atbilstošo metālu nitrātu un kompleksu veidotāja šķīdums, kuru iztvaicējot savukārt tika iegūts gēls. Šķīduma iztvaicēšana notika paaugstinātā temperatūrā, veicot intensīvu maisīšanu. Pēc gēla pašaiždegšanās reakcijas izveidojās atbilstošu oksīdu maisījumi. Iegūtos maisījumus kalcinēja paaugstinātā temperatūrā, iegūstot ferītus ar augstu tīrības pakāpi. Iegūto savienojumu daļiņu un kristālītu izmēri atradās nanometru robežās. Gēlu pašaiždegšanās reakciju iniciēšanas temperatūras noteikšanai tika izmantota termogravimetrijas analīze (TGA). Iegūto oksīdu maisījumu un atsevišķo ferītu savienojumu kristāliskās fāzes un to kristālītu izmēri tika pētīti izmantojot rentgena fāžu analīzi. Ferītu daļiņu izmēri tika raksturoti izmantojot atomu spēku mikroskopiju (ASM) un skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM). Pašaiždegšanās reakcijas rezultātā iegūto produktu morfoloģija tika raksturota pielietojot optisko mikroskopiju.

Atslēgas vārdi: ferīti, nanodaļiņas, sola-gēla procesi, pašaiždegšanās metode, špineļa struktūra, heksagonāla struktūra

I. IEVADS

Ferītus, pateicoties tiem piemītošajām unikālajām elektriskajām un magnētiskajām īpašībām, jau vairākus gadu desmitus plaši pielietoto augstfrekvences tehnikā, elektronikā, elektroakustikā, magnētiskajos atmiņas elementos u.c. [1-3].

Visplašākā ferimagnētiķu grupa ir ferīti ar kopīgo formulu MeFe_2O_4 (AB_2O_4). No šāda veida oksīdiem darbā tika sintezēti NiFe_2O_4 un CoFe_2O_4 , kuriem ir izteiktas magnētiskās īpašības. Šiem savienojumiem piemīt špineļa tipa struktūra, kura veidojas skābekļa atomiem izkārtoties blīvā kubiskā skaldnēs centrētā trīsslāņu sakārtojumā. Špineļa elementāršūnu veido astoņas AB_2O_4 vienības, kur A apgabalā ietilpstošie katjoni ir koordinēti tetraedriski, bet B apgabalā oktaedriski [4, 5].

Tā kā NiFe_2O_4 un CoFe_2O_4 veido divvērtīgi (D) un trīsvērtīgi (T) katjoni, pie kam trīsvērtīgie katjoni ir pēc izmēriem mazāki par divvērtīgajiem katjoniem, tad šajā gadījumā NiFe_2O_4 un CoFe_2O_4 savienojumiem ir tieksme veidot apgrieztu sakārtojumu jeb apgrieztu špineļa struktūru. Šī tipa struktūru veido sekojošs katjonu sadalījums: $(\text{T})[\text{DT}]\text{O}_4$. Bieži starp apgrieztu un normālo špineli tiek novērota sekojoša metāla jonu pāreja: $(\text{D}_{1-\delta}\text{T}_\delta)[\text{D}_\delta\text{T}_{2-\delta}]\text{O}_4$, kur δ ir inversijas pakāpe, kuras vērtība ir vienāda ar nulli normālā špineļa sakārtojuma gadījumā, bet vienāda ar viens apgrieztā sakārtojuma gadījumā [4-7].

Visā visumā kobalta ferīts ir cietais magnēts, kuru raksturo augsts koercitīvais spēks, vidēja piesātinājuma magnetizācija,

augsta ķīmiskā stabilitāte un cietība, kā arī tam, salīdzinājumā ar citiem ferītiem, piemīt augstas magnetostrīkijas īpašības. Kobalta ferītu plaši pielieto magnētiskajos atmiņas elementos, patstāvīgos magnētos u.c. [1].

Niķeļa ferītam piemīt zems koercitīvais spēks, augsta elektriskā pretestība ($10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) un mīkstum magnētām raksturīgas īpašības. Tas plaši tiek pielietots strāvas transformatoros elektronikā un telekomunikācijā [2]. Nesen atklāts, ka niķeļa ferītam piemīt p-tipa pusvadītāja daba un ka tas ir pielietojams gāzes sensoros lai selektīvi noteiktu gaisā esošo hlolu [8].

Ir pazīstami arī heksagonālas uzbūves ferīti, pie kuriem pieder $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Bārija ferīta elementāršūna satur divas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ vienības, kuras savukārt sastāv no atsevišķiem slāņiem RSR^*S^* (ar zvaigznīti atzīmētie slāņi pagriezti par 180° attiecībā pret iepriekšējiem). RS bloki elementāršūnā sastāv no $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$, savukārt S bloks no $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$. Fe^{3+} un Fe^{2+} joni bārija ferīta elementārvienībā atrodas piecos dažādos izkārtojuma veidos: oktaedriskā režģa trīs dažādās pozīcijās, tetraedriskā sakārtojumā un pārejas sakārtojumā [4, 9].

Bārija ferītam ir raksturīga augsta piesātinājuma magnetizācija, koercitīvais spēks un paliekošā magnetizācija, kā arī augsta Kirī temperatūra [3]. Tam piemīt liela korozijas izturība un ķīmiskā stabilitāte [10]. Bārija ferīta magnētiskās īpašības ir ļoti lielā mērā atkarīgas no mikrostruktūras [11, 12].

Dažādu jaukto oksīdu savienojumu ieguvei ir pielietojamas praktiski visas cietvielu iegūšanas metodes [4]. Mūsdienās liela uzmanība tiek pievērsta nanodaļiņu ieguvei, kā rezultātā izstrādātas jaunas sintēzes metodes, kuru galvenā kopīgā iezīme ir tā, ka reaģenti tiek sajaukti atomārā vai molekulārā līmenī.

Populārākās šobrīd zināmās šāda veida metodes ir līdzizgulsnēšanas metode [13, 14]; prekursora metode, kurā ferītus iegūst veicot iepriekš sagatavotu izejvielu termisku sadalīšanu [15]; sola-gēla metode [16]; izsmidzināšanas žāvēšanas metode [17]; mikroemulsijas metode [18] u.c. Minētās metodes raksturojas ar dažādiem katrai metodei raksturīgiem trūkumiem, piemēram, reakciju rezultātā var veidoties produkti ar plašu polidispersitāti; iegūtiem produktiem raksturīga sastāva nehomogenitāte; reakciju veikšanai nereti nepieciešami dārgi reaģenti; daudzos gadījumos nepieciešamas augstas reakcijas procesa uzturēšanas temperatūras; vairums ietver sarežģītu iegūšanas metodiku [19].

Iepriekš minēto nepilnību dēļ pēdējā laikā dažādu jaukto oksīdu savienojumu ieguvei arvien plašāk izmanto sola-gēla pašaiždegšanās metodi. Visumā šīs metodes galvenās priekšrocības ir tās, ka tā ir veicama īsā laikā, neprasa speciālu aprīkojumu un lielas izmaksas, tās norisei ir nepieciešams zems enerģijas patēriņš, kā arī tās rezultātā veidojas homogēni

pulveri ar augstu tīrības pakāpi un vienmērīgu polidispersitāti [2].

Sola-gēla pašaizdegšanās reakcijas sintēzes metode pamatojas uz atbilstošo metālu sāļu (nitrātu) un organiska kompleksu veidotāja šķīduma pagatavošanu un sagatavošanu, temperatūras iniciētu oksidēšanās-reducēšanās reakciju [11, 20], kur nitrātu sastāvā ietilpstošā NO_3^- grupa ir oksidētājs, bet organiskais kompleksu veidotājs – reducētājs [21], kā arī uz iegūta pulvera samalšanu un atkārtotu termisko apstrādi, kuras rezultātā veidojas tīri atbilstošie ferītu savienojumi.

Atkarībā no izmantotā kompleksu veidotāja dabas tiek ietekmēta metāla jonu kompleksu stabilitāte un reakcijas liesmas temperatūra, kas savukārt nosaka kompozīciju stehiometrisko sastāvu, iegūstamo savienojumu kristālītu izmērus, daļiņu īpatnējo virsmu un aglomerācijas tieksmi, kā arī piemaisījumu saturu un savienojumu magnētiskās īpašības [22]. Kā kompleksu veidotājs nereti tiek izmantots etilēna glikols ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) [23], glicīns ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) [24], hidrazīns (N_2H_4) [22], karbamīds ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) [22], citronskābe ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [1-3, 25] u.c.

Mūsu darbā ferītu sintēzei tika izmantota citronskābe, jo tā efektīvi veido metāla jonu kompleksus, kā arī novērš kompleksos ietilpstošo jonu selektīvu nogulsnešanos, tādā veidā uzturot kompozīcijas stehiometrisku sastāvu [22].

Nereti šķīdumam, kas satur nitrātu un kompleksu veidotāju, mērķtiecīgi tiek izmainīts pH līmenis pievienojot amonija hidroksīdu (NH_4OH). Tādā veidā tiek izmainīts pašaizdegšanās reakcijas norises ātrums, kā rezultātā samazinās iegūstamo daļiņu izmēri un piemaisījumu saturs [26], jo palielinot pH līmeni tiek izmainīta gēla morfoloģija – veidojas mazāk blīvas trīsdimensionālas karkasveida struktūras ar paaugstinātu poru saturu. Šis efekts novērojams, jo palielinot NH_4OH saturu šķīdumā, palielinās gaistošo vielu daudzums veidojoties gēlam [26]. Tāpat palielinot pH līmeni, gēlā pieaug amonija nitrāta (NH_4NO_3) kristāliskās fāzes saturs, kuras sadalīšanās rezultātā, pašaizdegšanās reakcijas laikā izdalās O_2 [26, 27]. Tajā pašā laikā sasniedzot $\text{pH} \geq 8$ vairs nespēj izveidoties stabili metālu jonu kompleksi, kā rezultātā atkal tiek ietekmēts kompozīciju stehiometriskais sastāvs [25].

Mūsu darbā tika pētīta sola-gēla pašaizdegšanās metodes efektivitāte dažādu pēc struktūras atšķirīgu ferītu nanodaļiņu ieguvei.

II. PĒTĪJUMU METODES

NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 un $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ savienojumi tika sintezēti izmantojot sola-gēla pašaizdegšanās reakcijas metodi. Metodes principiālā shēma parādīta 1. attēlā.

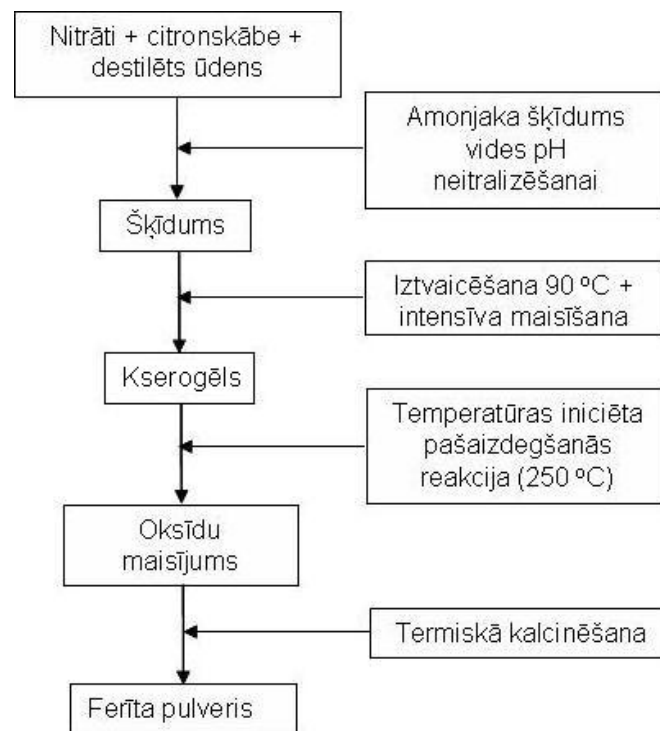
Ferītu sintēzes sākuma stadijā tika izveidots citronskābes un atbilstošo metālu sāļu šķīdums destilētā ūdenī. Ūdeni pievienoja tādā daudzumā, lai notiktu reaģentu pilnīga izšķīšana. Iegūto ferītu un to sintezēšanai nepieciešamā šķīduma sastāvs parādīts 1. tabulā.

Nākošajā stadijā maisījuma neitralizēšanai šķīdumam tika pievienots amonjaks (NH_4OH), līdz $\text{pH}=7$. Pēc tam šķīdumu iztvaicēja intensīvi maisot un sildot 90°C temperatūrā 1-4 stundas. Iztvaicējot šķīdumam veidojās gēls, kas tālāk, lai atbrīvotos no atlikušā ūdens, tika ievietots žāvēskapī un žāvēts

90°C temperatūrā līdz tika sasniegta nemainīga masa un iegūts kserogēls.

Kserogēlu ievietoja muflēkrāsnī, kur 250°C temperatūrā tika iniciēta pašaizdegšanās reakcija un pēc izdedzināšanas iegūts pulverveida produkts.

Nepieciešamās struktūras ferīta iegūšanai pašaizdegšanās reakcijā iegūto pulveri atkārtoti ievietoja muflēkrāsnī un termiski kalcinēja noteiktās temperatūrās (skat. 2. tabulu).



1. att. Ferītu sintēzes principiālā shēma pielietojot sola-gēla pašaizdegšanās metodi

1. TABULA
IZEJVIELU DAUDZUMU ATTIECĪBA FERĪTU SINTĒZEI

Ferīts	Šķīduma komponentes	Nitrātu molārā attiecība	Nitrātu un citronskābes molārā attiecība
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	A: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, B: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, C: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	B:A = 1:12	A+B:C = 1:0,8
NiFe_2O_4	A: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, B: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, C: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	B:A = 1:2	A+B:C = 1:1
CoFe_2O_4	A: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, B: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, C: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	B:A = 1:2	A+B:C = 1:1

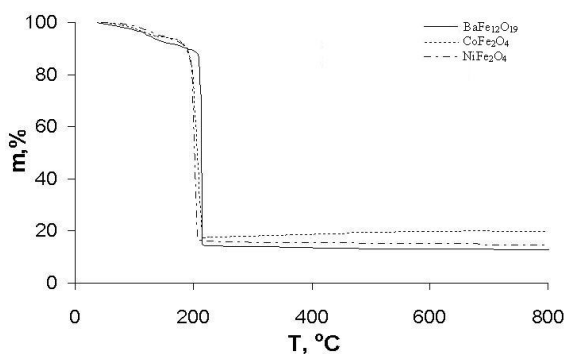
2. TABULA
FERĪTU KALCINĒŠANAS TEMPERATŪRAS

Ferīti	Kalcinēšanas temperatūra, $^\circ\text{C}$
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	800
NiFe_2O_4	1000
CoFe_2O_4	800

Kserogēlu pašaizdegšanās reakcijas iniciēšanas temperatūras tika noteiktas izmantojot *Mettler Toledo TGA1/SF* termogravimetrijas iekāru. Gēlam tika noteiktas masas izmaiņas laikā temperatūras intervālā no $+25^{\circ}\text{C}$ - $+800^{\circ}\text{C}$ pie sildīšanas ātruma $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gaisa atmosfērā. Izdedzināšanas un kalcinēšanas laikā iegūtā pulvera sastāvu un vidējo kristālītu izmēru raksturoja izmantojot rentgenstaru difraktometriskās analīzes iekārtu Rigaku Ultima+, Japan izmantojot $\text{Cu K}\alpha$ starojumu. Ferītu daļiņu izmēru raksturošanai tika veikti ASM pētījumi, kuru veikšanai izmantoja iekārtu CP II Scanning Probe Microscope (VEECO, ASV). Nekalcinētu pašaizdegšanās reakcijas produktu morfoloģiju noteica izmantojot Leica stereomikroskopu M420, bet kalcinētu pulverveida produktu daļiņu izmērus ar skenējošo elektronu mikroskopu HITACHI SU 8000.

III. EKSPERIMENTU REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

Pašaizdegšanās reakciju laikā oksīdu veidošanās procesā notiek gāzveida produktu izdalīšanās un tai likumsakarīga masas samazināšanās, kā rezultātā, izmantojot termogravimetrijas metodi, noteica attiecīgo ferītu veidojošo kserogēlu pašaizdegšanās reakcijas iniciēšanas temperatūras (sk. 2. attēlu). Kā redzams, gēla pašaizdegšanās reakcijas iniciēšanas temperatūras atrodas $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ diapazonā. Neskatoties uz eksperimentāli iegūtajiem rezultātiem, praktiski, lai oksīdu veidošanās procesi noritētu pilnīgi, gēla pašaizdegšanās reakcija tika veikta 250°C temperatūrā.



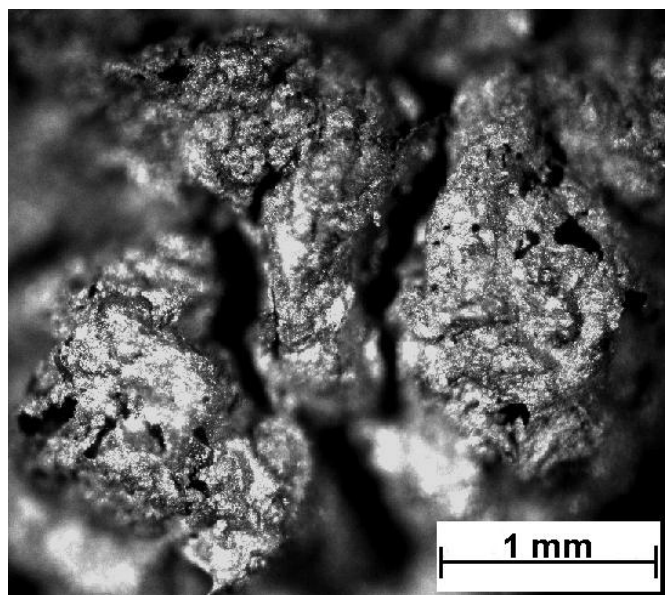
2. att. Kserogēlu TG līknes

Pašaizdegšanās reakcijas produktu novērtējums tika veikts izmantojot optisko mikroskopiju. Kā redzams 3. attēlā, reakcijas rezultātā veidojas poraini pulverveida produkti, kas ir trausli un viegli sagraujami.

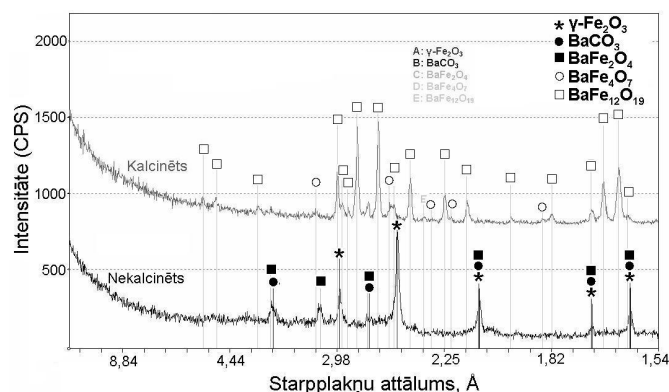
Veicot rentgendifrakcijas analīzi, tika noteiktas pašaizdegšanās reakcijas un kalcinēšanas laikā izveidojušās iegūto ferītu kristāliskās fāzes kā arī to kristālītu izmēri. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, NiFe_2O_4 un CoFe_2O_4 jauktajiem oksīdiem raksturīgās rentgenogrammas, kurās attēloti gan pašaizdegšanās reakcijas, gan kalcinēšanas laikā izveidojušies produkti, parādītas attiecīgi 4., 5. un 6. attēlā.

Kā redzams no rentgenogrammām, bārija ferīta un niķeļa ferīta pašaizdegšanās reakcijas produktiem, difrakcijas ainā ir novērojami atsevišķu fāžu raksturīgie difrakcijas maksimumi, kas liecina, ka pēc reakcijas veidojas daudzfāžu maisījums. Vienlaicīgi kobalta ferītam sintēzes laikā špineļa tipa

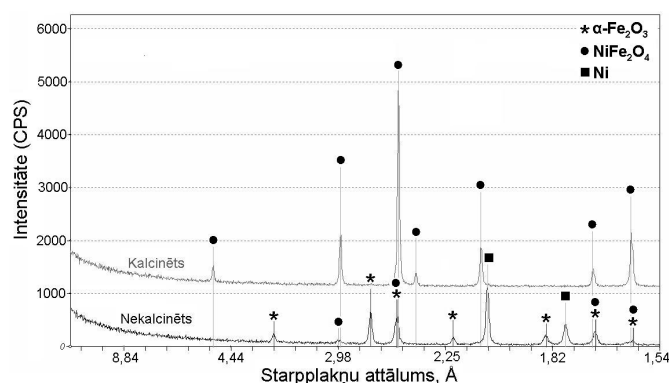
savienojuma raksturojošās fāzes jau ir izveidojušās uzreiz pēc pašaizdegšanās reakcijas, neveicot kalcinēšanu paaugstinātā temperatūrā.



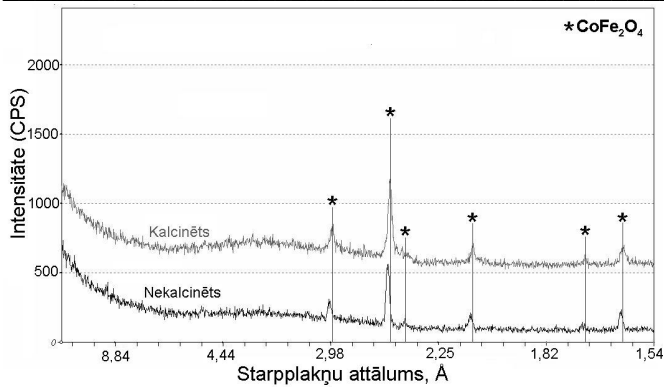
3. att. Pašaizdegšanās reakcijā izveidojušies pulverveida produkti



4. att. Pašaizdegšanās reakcijas un kalcinēšanas laikā iegūto $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pulveru rentgenogrammas



5. att. Pašaizdegšanās reakcijas un kalcinēšanas laikā iegūto NiFe_2O_4 pulveru rentgenogrammas



6. att. Pašaiždegšanās reakcijas un kalcinēšanas laikā iegūto CoFe_2O_4 pulveru rentgenogrammas

Veicot kalcinēšanu, praktiski visiem savienojumiem veidojas vienfāzes ferīts. Izņēmums ir bārija ferīts, kuram bez $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fāzes līdzās veidojas arī BaFe_4O_7 fāze (skat. 4. att.), kas varētu būt izskaidrojams ar reaģentu attiecību neprecizitātes rašanos veidojoties atsevišķu reakcijas komponentu nogulsnēm gēla formēšanas laikā [20].

Izmantojot Šērera vienādojumu, tika noteikti atsevišķu savienojumu kristalītu izmēri (skat. 1. formulu).

$$D = \frac{\lambda}{B \cdot \cos \Theta} \quad (1)$$

kur

D – vidējais kristalītu izmērs, nm;

λ – rentgenstarojuma viļņa garums, nm;

B – rentgena staru difrakcijas maksimuma platums pie tā pusaugstuma, radiānos;

Θ – rentgena staru atstarošanās leņķis.

Aprēķinos iegūtie rezultāti, jeb attiecīgo savienojumu kristalītu izmēri apkopoti 3. tabulā.

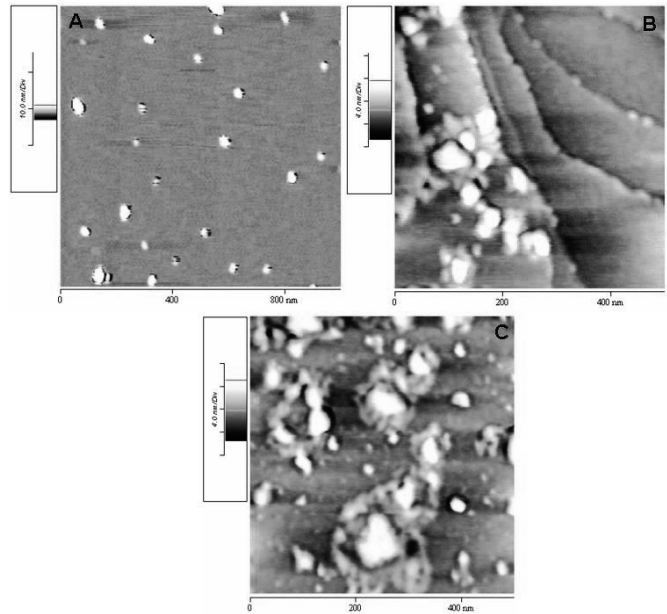
3. TABULA

IEGŪTO FERĪTU KRISTALĪTU IZMĒRI

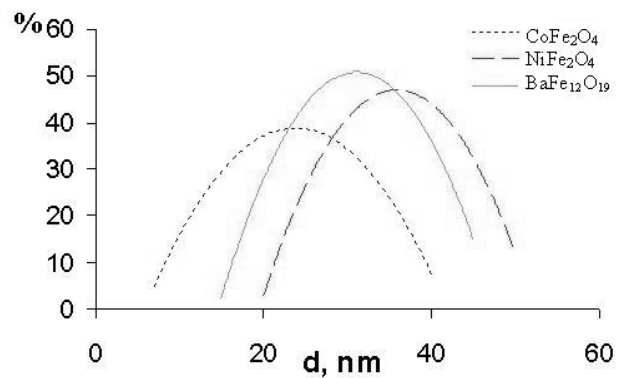
Ferīta savienojums	Kristalītu izmēri, nm
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	27,7
NiFe_2O_4	30,6
CoFe_2O_4	33,4

Izmantojot ASM, tika analizēti apdedzinātu pulveru daļiņu izmēri. Daļiņu identificēšanai tika pielietots bez-kontakta režīms. Mērījumos iegūtie ASM attēli ir parādīti 7. attēlā. Vidējie daļiņu izmēri un to sadalījums atspoguļots 8. attēlā.

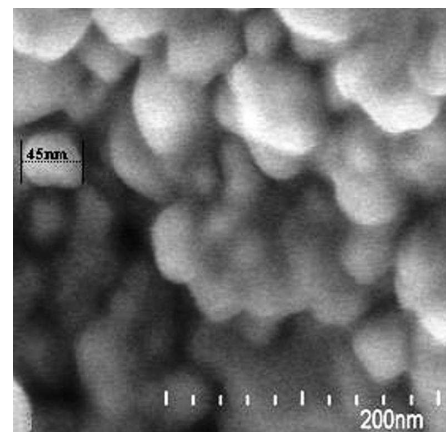
Kā redzams, visu iegūto savienojumu vidējie daļiņu izmēri ir mazāki par 50 nm. Savienojumi, kas apdedzināti augstākā temperatūrā, raksturojas ar lielākiem vidējiem daļiņu izmēriem, kas liecina, ka kalcinēšanas procesā notiek daļiņu saķepšana.



7. att. Kalcinētu pulveru ASM attēli: a) NiFe_2O_4 ; b) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; c) CoFe_2O_4



8. att. Iegūto ferītu savienojumu vidējie daļiņu izmēri un to sadalījums



9. att. Kalcinēta $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ savienojuma SEM mikrofotogrāfija

SEM uzņemšanas laikā tika analizēti kalcinēta $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ daļiņu izmēri. Kā redzams 9. attēlā parādītajā mikrofotogrāfijā, daļiņu izmēri atrodas robežās no 30 līdz 50 nm kā arī atsevišķas daļiņas ir sastopamas aglomerātu veidā.

IV. SECINĀJUMI

Darba gaitā iegūti metālu kompleksus saturoši gēli, kas sadalās temperatūras iniciētās pašaizdegšanās reakcijas laikā.

Pašaizdegšanās reakcijas rezultātā izveidojušies praktiski pielietojami CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferītu savienojumi.

Ferītu pulveru daļiņu un to kristalītu izmēri ir nanodimensiju robežās kā arī tiem piemīt zema polidispersitāte.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Toksha B.G., Shirsath S.E., Patange S.M., Jadhav K.M. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method. *Solid State Comm.* 2008, 147, 479-483.
2. Ebrahimi S.A., Azadmanjiri J. Evaluation of NiFe_2O_4 ferrite nanocrystalline powder synthesized by a sol-gel auto-combustion method. *J. Non-Cryst. Solids.* 2007, 353, 802-804.
3. Mendoza-Suárez G., Cisneros-Morales M.C., Cisneros-Guerrero M.M., Johal K.K., Mancha-Molinari H., Ayala-Valenzuela O.E., Escalante-Garcia J.I. Influence of stoichiometry and heat treatment conditions on the magnetic properties and phase constitution of Ba-ferrite powders prepared by sol-gel. *Mater. Chem. and Phys.* 2002, 77, 796-801.
4. R.Valenzuela. *Magnetic ceramics*; Cambridge university press: Mexico, 1994, 3-19, 30, 44 pp.
5. Liua X., Fua S., Xiaoa H., Huang C. Synthesis of nanocrystalline spinel CoFe_2O_4 via a polymer-pyrolysis route. *Physica B.* 2005, 370, 14-21.
6. Beji Z., Chaabane T.B., Smiri L.S., Ammar S., Fiévet F., Ouini N., Grenèche J.M. Synthesis of nickel-zinc ferrite nanoparticles in polyol: morphological, structural and magnetic studies. *Phys. Stat. Sol.* 2006, 3, 504-512.
7. Kambale R.C., Shaikh P.A., Kamble S.S., Kolekar Y.D. Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite. *J. Alloy. Compd.* 2008.
8. Rezlescu N., Iftimie N., Rezlescu E., Doroftei C., Popa P.D. Semiconducting gas sensor for acetone based on the fine grained nickel ferrite. *Sensor. Actuat. B-chem.* 2006, 114, 427-432.
9. Ounnunkada S., Winotai P. Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate-citrate gel-autocombustion process. *J. Magn. Mater.* 2006, 301, 292-300.
10. Nowosielski R., Babilas R., Wrona J. Microstructure and magnetic properties of commercial barium ferrite powders. *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 2007, 20, 1-2.
11. Huang J., Zhuang H., Li W. Optimization of the microstructure of low-temperature combustion-synthesized barium ferrite powder. *J. Magn. Mater.* 2003, 256, 390-395.
12. Wang C., Han X., Xu P., Wang X., Li X., Zhao H. Magnetic and dielectric properties of barium titanate-coated barium ferrite. *J. Alloy. Compd.* 2009, 476, 560-565.
13. Jiao Z., Geng X., Wu M., Jiang Y., Zhao B. Preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles by spraying co-precipitation and structure characterization. *Colloid Surface A.* 2008, 314, 31-34.
14. Dehghan R., Ebrahimi S.A., Badiei A. Investigation of the effective parameters on the synthesis of Ni-ferrite nanocrystalline powders by coprecipitation method. *J. Non-Cryst. Solids.* 2008, 354, 5186-5188.
15. Chen C.J., Bringer K., Winzer S.R., PaiVerneker V. A novel low temperature preparation of Ni-Zn ferrite and the properties of the ultrafine particles formed. *J. Appl. Phys.* 1988, 63, 3786-8.
16. Hea X., Songb T.G., Zhu J. Non-stoichiometric NiZn ferrite by sol-gel processing. *Mater. Lett.* 2005, 59, 1941-1944.
17. Jain G.C., Das B.K., Atvar R. Calcination study of spray-dried manganese-zinc ferrite powder. *Indian J. Pure Ap. Ph.* 1976, 14, 796-9.
18. Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. Structure and magnetic properties of nanoparticles of barium ferrite synthesized using microemulsion processing. *Colloid. Surface A.* 1993, 80, 69-75.
19. Xiao S.H., Jiang W.F., Li L.Y., Li X.J.. Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater. Chem. Phys.* 2007, 106, 82-87.
20. Huang J., Zhuang H., Li W. Synthesis and characterization of nano crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders by low temperature combustion. *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 149-159.
21. Azadmanjiri J., Ebrahimi S.A., Salehani H.K. Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by sol-gel auto combustion method. *Ceram. Int.* 2007, 33, 1623-1625.
22. Wua K.H., Tinga T.H., Lia M.C., Ho W.D. Sol-gel auto combustion synthesis of SiO_2 -doped NiZn ferrite by using various fuels. *J. Magn. Mater.* 2006, 298, 25-32.
23. Jiang J. A facile method to the $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystalline via a refluxing route in ethylene glycol. *Mater. Lett.* 2007, 61, 3239-3242.
24. Qiu J., Liang L., Gu M. Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2005, 393, 361-365.
25. Junliang L., Wei Z., Cuijing G., Yanwei Z. Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M). *J. Alloy. Compd.* 2009.
26. Yue Z., Guo W., Zhou J., Gui Z., Li L. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution. *J. Magn. Mater.* 2004, 270, 216-223.
27. Xiao S.H., Jiang W.F., Li L.Y., Li X.J. Low-temperature auto combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater. Chem. Phys.* 2007, 106, 82-87.

Andris Sutka, doctor's degree student,

Institute of Silicate Materials.

Faculty of material science and applied chemistry, Riga Technical University,

Address: Azenes str. 14/24, Riga, LV 1048, LATVIA

E-mail: andris.sutka@rtu.lv

Gundars Mezinskis, Professor, Dr.habil.sc.ing.,

Institute of Silicate Materials.

Faculty of material science and applied chemistry, Riga Technical University,

Address: Azenes str. 14/24, Riga, LV 1048, LATVIA

E-mail: gundarsm@ktf.rtu.lv

Phone: +371 7089141

Andris Shutka, Gundars Mezinskis. Characterization of sol-gel auto-combustion reaction and attained products

Nickel ferrite and cobalt ferrite with spinel type structure, as well as hexagonal structured barium ferrite powders have been obtained by the use of sol-gel auto combustion reaction. To carry out this reaction, corresponding metal nitrates and organic complexing agent containing solution was prepared, which after evaporation formed gel. Solution evaporation has been performed at elevated temperature during intensive stirring. Various oxide compounds were formed after auto combustion reaction. Gained oxide mixture has been calcinated at elevated temperature, which resulted in formation of preferable ferrite compounds with high level of purity. Size of synthesized compounds particles and crystallites were in the limits of nanometer scale. To determine initiation temperature of self combustion reaction thermogravimetric analysis was used.

Morphology of powders obtained by self combustion reaction were characterized by optical microscopy. Obtained oxide mixtures and calcinated ferrite compounds crystal phases and crystallite sizes were studied using X-ray diffraction analysis. Particles size of calcinated powders were analysed using atomic force microscopy and scanning electron microscopy. Results of in self combustion reaction obtained product morphology were characterized by using optical microscopy.

Андрис Шутка, Гундарс Межинскис. Характеристика золь-гель реакции самовозгорания и полученных продуктов

Порошки феррита никеля (NiFe_2O_4) и феррита кобальта (CoFe_2O_4) со структурой шпинельного типа, а также феррита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) с гексагональной структурой были получены в результате реакции самовозгорания. Для получения ферритов на начальной стадии был приготовлен раствор из соответствующих нитратов металлов и комплексообразователя, в результате

испарения которого, был получен гель. Испарение раствора происходило при повышенной температуре и интенсивном перемешивании. После реакции самовозгорания геля была получена смесь из соответствующих оксидов. Полученную смесь кальцинировали при повышенной температуре, в результате этого формировались ферритсоединения с высокой степенью чистоты. Размеры образовавшихся частиц и кристалитов, полученных соединений находились в нанометровом диапазоне. Для определения температуры, инициирующую реакцию самовозгорания различных ферритов, использовался термогравиметрический анализ (ТГА). Кристаллические фазы и размеры кристалитов полученных отдельных ферритных и оксидных соединений были исследованы с помощью рентгенографического анализа (РГА). Размеры частиц образованных ферритов были охарактеризованы используя атомносиловую микроскопию (АСМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Используя оптическую микроскопию (ОМ) стало возможным объяснить морфологию соединений, образовавшуюся в результате реакции самовозгорания.