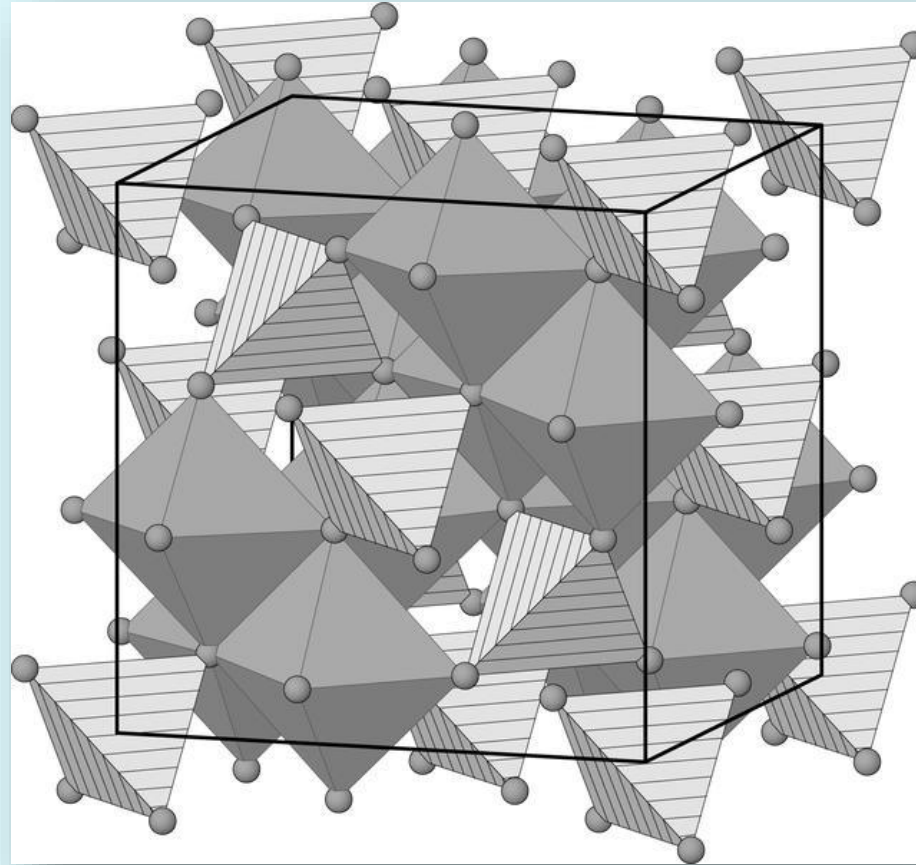
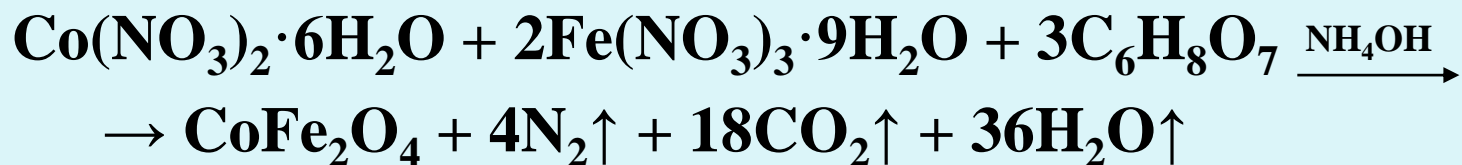


# Структурний тип шпінелі $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4$



**Рис. 1. Розташування іонів в елементарній комірці ідеальної шпінелі (показано підґратки металів з тетраедричним та октаедричним оточенням аніонів).**

# СХЕМА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШПІНІЛЬНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ



$\text{NH}_4\text{OH}$   
 $t, ^\circ\text{C}$



$t, ^\circ\text{C}$



Перемішування вихідного розчину нітратів кобальту та феруму з лимонною кислотою

Випарювання золю з утворенням полімерного гелю

Процес автогоріння

Утворений кобальтовий ферит

# X-променевий аналіз

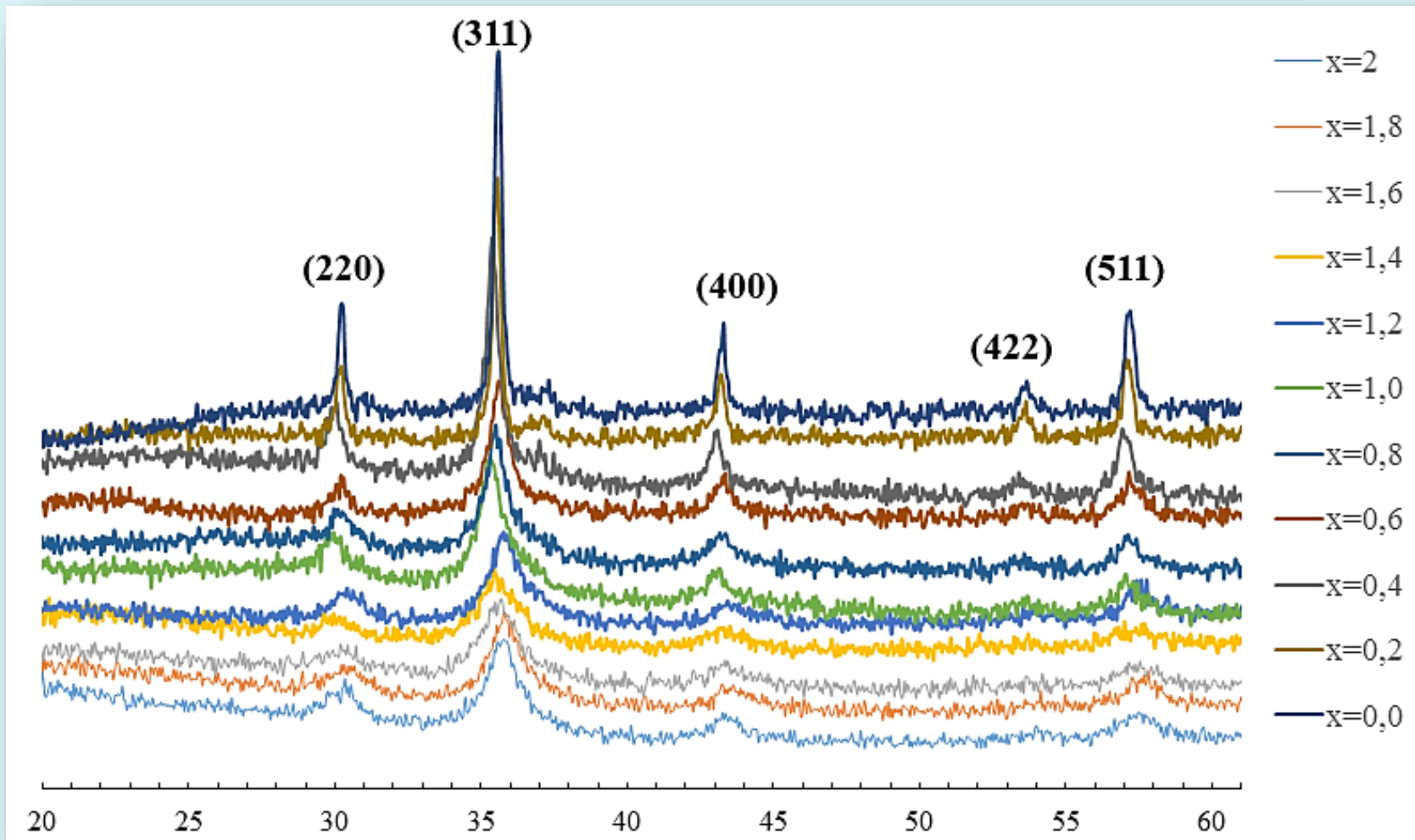
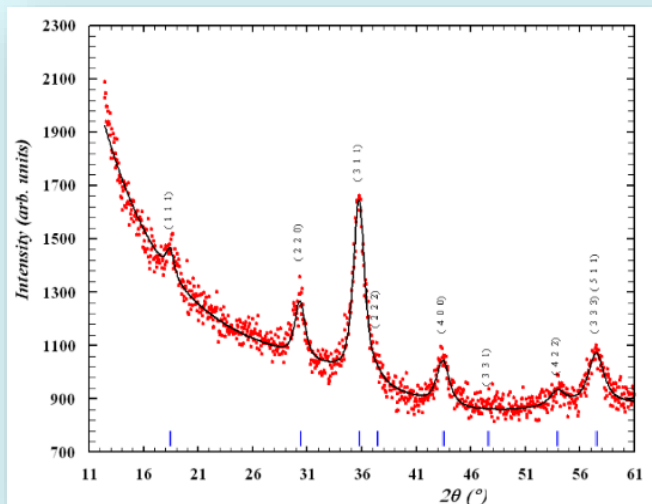
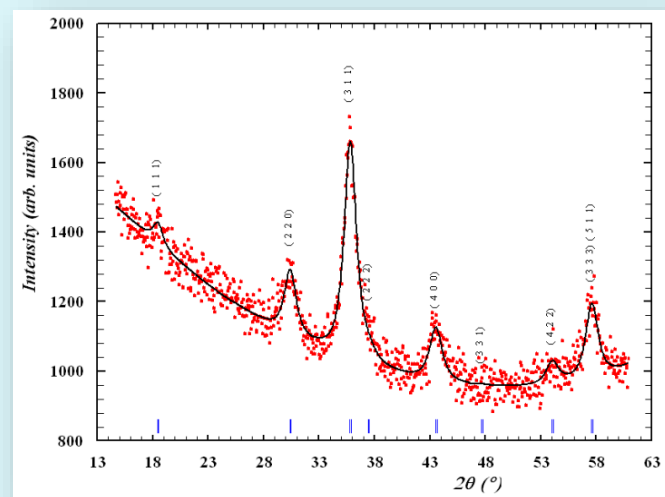


Рис. 2. X-променеві дифрактограми твердих шпінельних розчинів ферит-хромітів кобальту(II) (де  $x$  – вміст  $\text{Cr}^{3+}$ ).

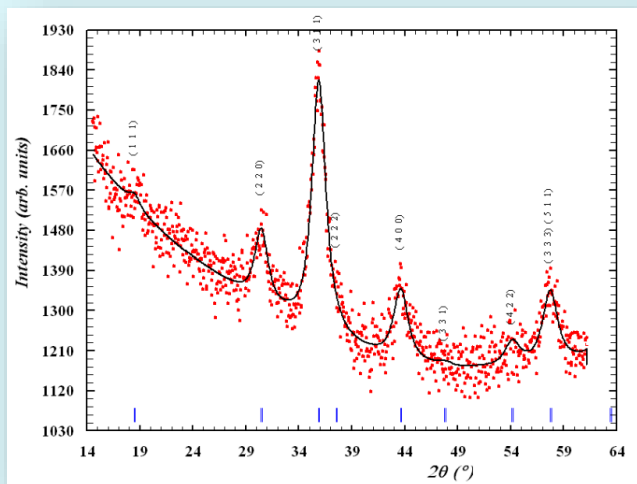
# X-променевиий аналіз (метод Рітвельда)



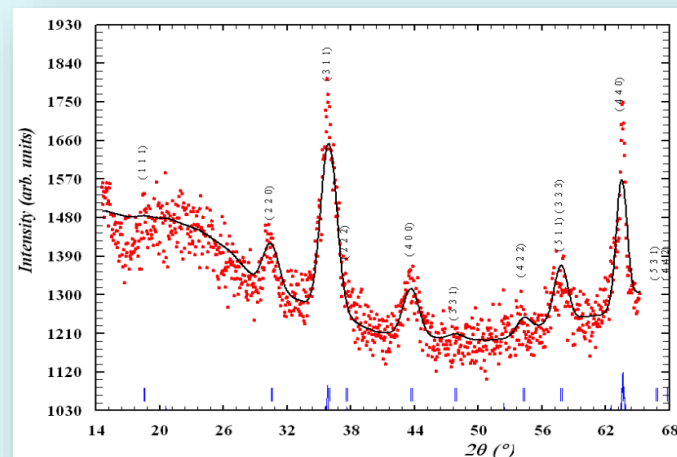
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$



$\text{CoFe}_{0.2}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_4$

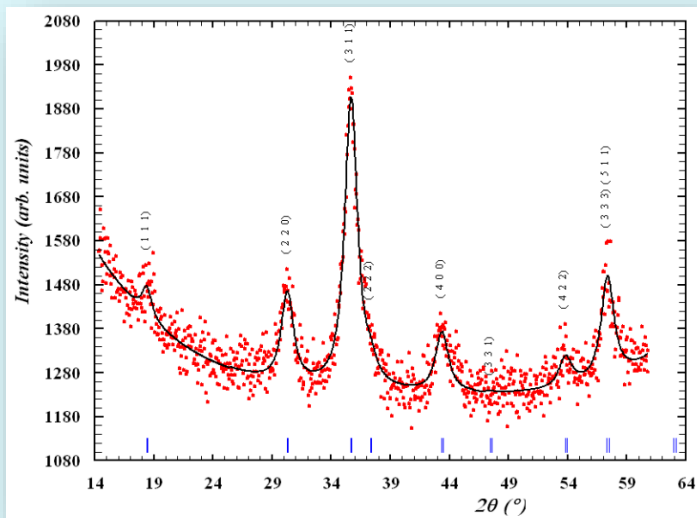


$\text{CoFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$

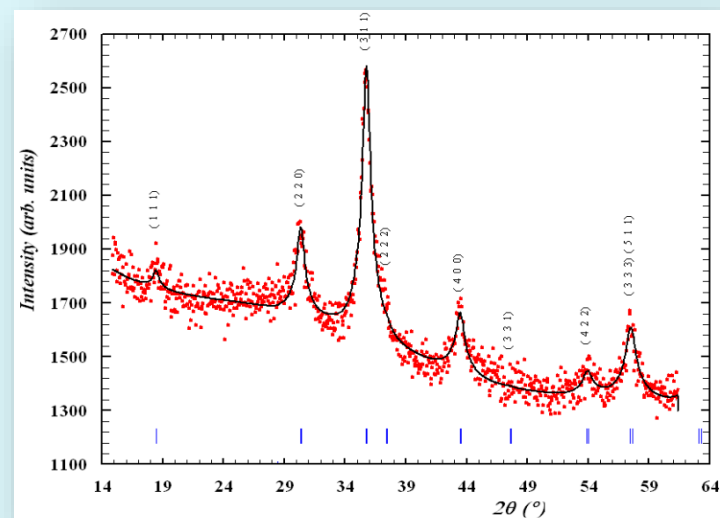


$\text{CoFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$

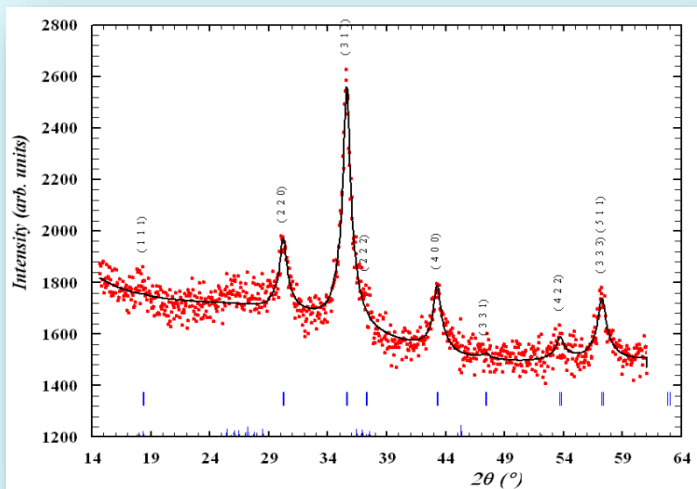
# Х-променеви анализ (метод Рітвельда)



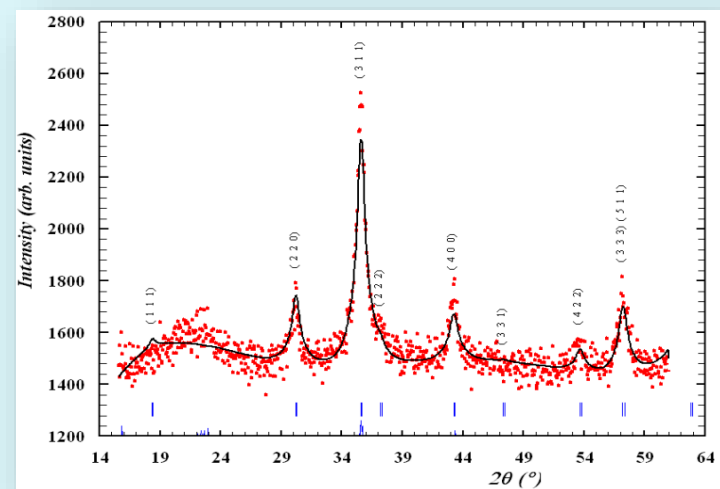
$\text{CoFe}_{0.8}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_4$



$\text{CoFe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_4$

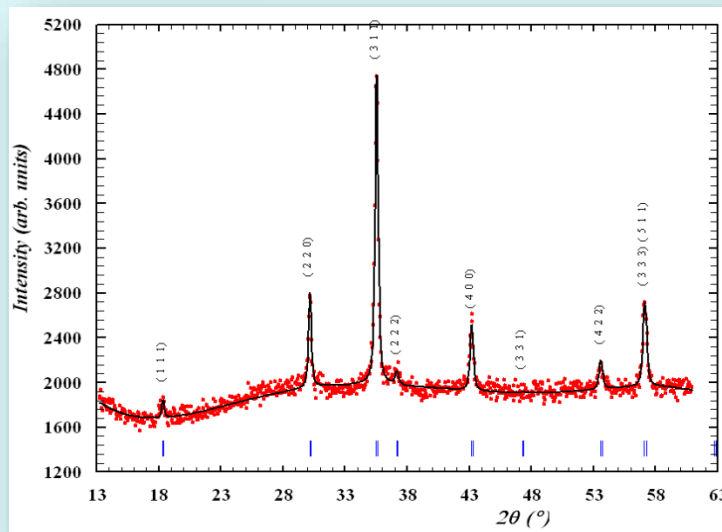
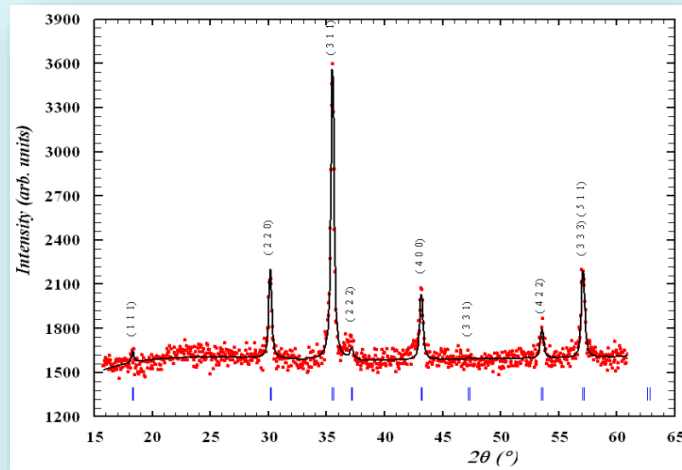
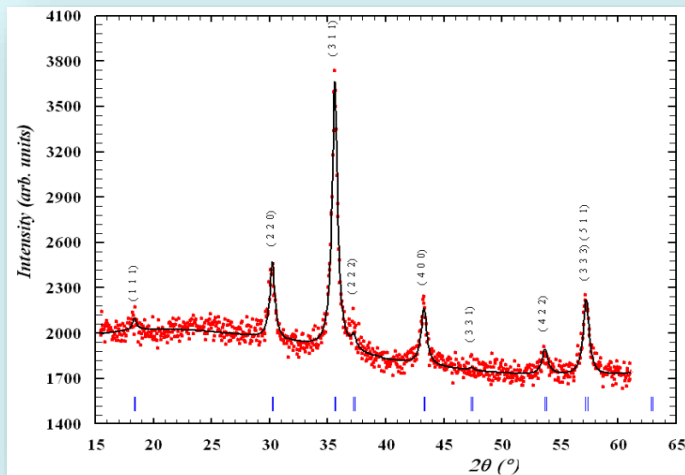


$\text{CoFe}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_4$

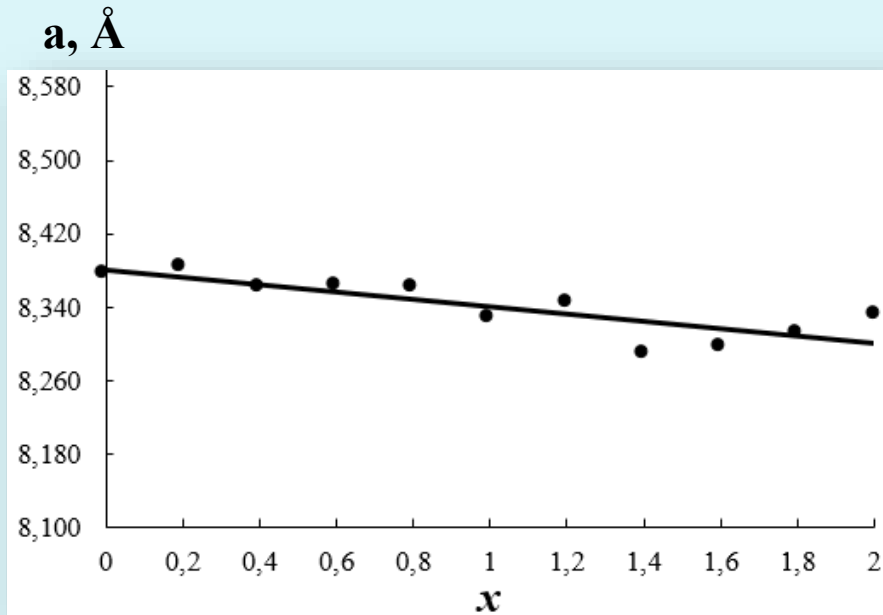


$\text{CoFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$

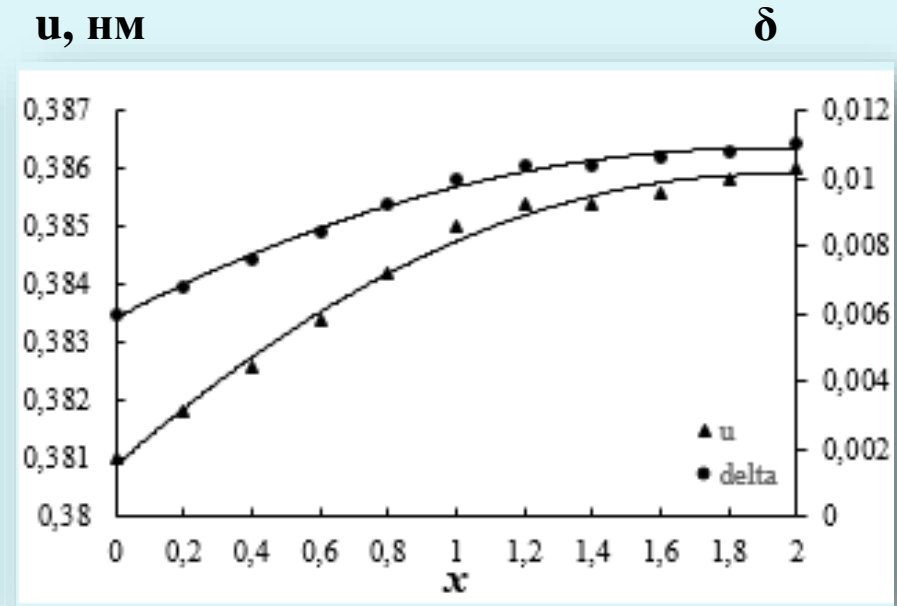
# X-променевиий аналіз (метод Рітвельда)



# КРИСТАЛОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$



**Рис. 3.** Залежність параметра комірки від вмісту  $\text{Cr}^{3+}$  ( $x$ ) у ферит-хромітах кобальту (II).



**Рис. 4.** Залежність аніонного параметра ( $u$ ) та відхилення від ідеального значення ( $\delta$ ) для твердих розчинів ферит-хромітів кобальту (II) від вмісту  $\text{Cr}^{3+}$  ( $x$ ).

# КРИСТАЛОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

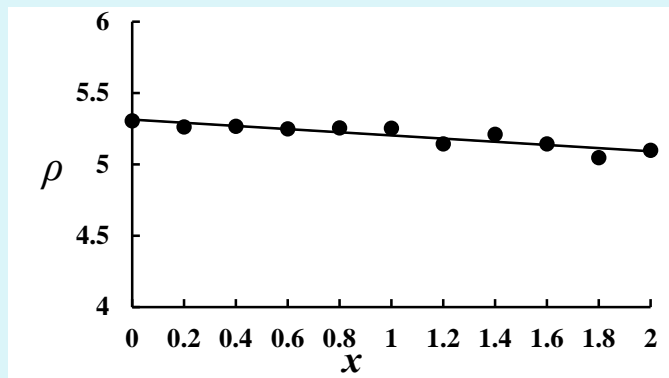


Рис. 5. Залежність X-променевої густини  $\rho$  від вмісту  $\text{Cr}^{3+}$ .

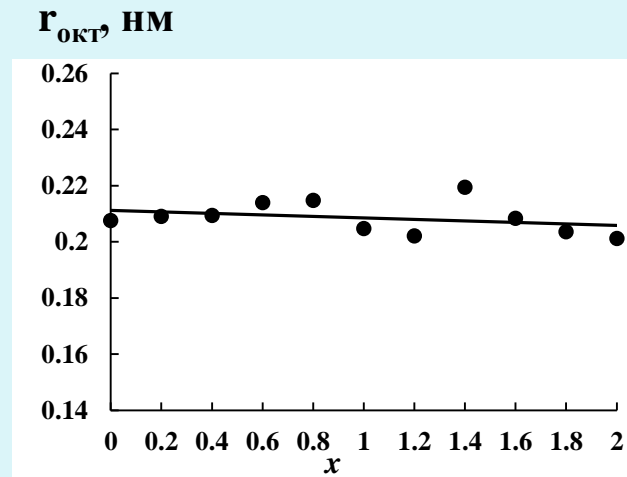


Рис. 6. Залежність радіусів октаедричних порожнин  $r_{\text{ОКТ}}$  від вмісту  $\text{Cr}^{3+}$ .

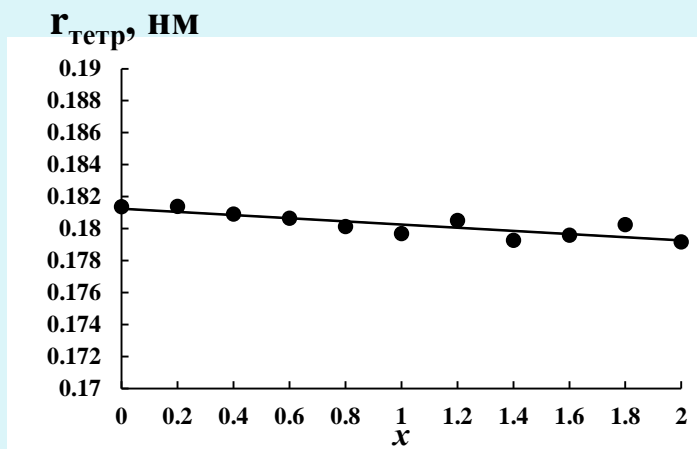


Рис. 7. Залежність радіусів тетраедричних порожнин  $r_{\text{тетр}}$  від вмісту  $\text{Cr}^{3+}$ .

$$\rho_{\text{XRD}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3}$$

$$r_{\text{тетр}} = a\sqrt{3}(u - 0,25) - R_O$$

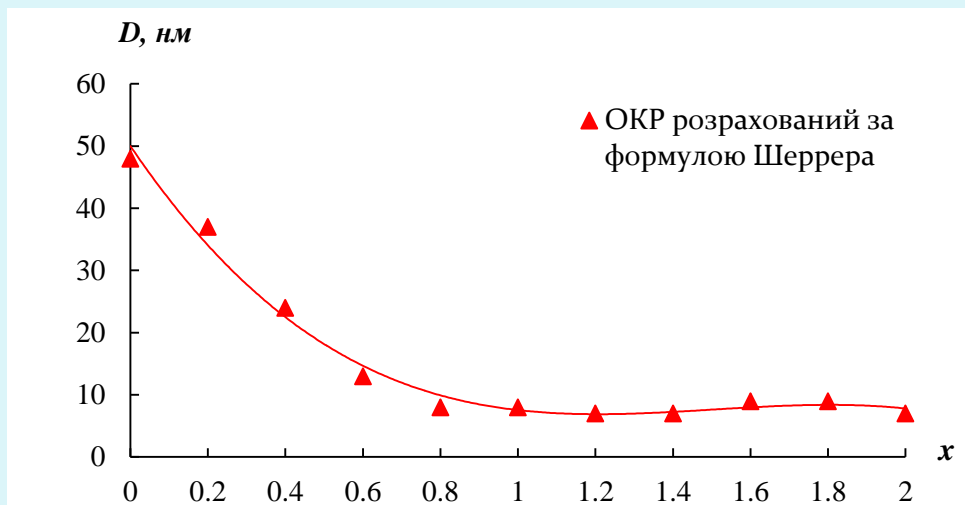
$$r_{\text{ОКТ}} = a\left(\frac{5}{8} - u\right) - R_O$$



# КАТІОННИЙ РОЗПОДІЛ В СИСТЕМІ $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Вміст $\text{Cr}^{3+}$ (x)	Катіонний розподіл
0	$(\text{Co}_{0,2}^{2+}\text{Fe}_{0,8}^{3+})_A [\text{Co}_{0,8}^{2+}\text{Fe}_{1,2}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,2	$(\text{Co}_{0,32}^{2+}\text{Fe}_{0,68}^{3+})_A [\text{Co}_{0,68}^{2+}\text{Cr}_{0,2}^{3+}\text{Fe}_{1,12}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,4	$(\text{Co}_{0,44}^{2+}\text{Fe}_{0,56}^{3+})_A [\text{Co}_{0,56}^{2+}\text{Cr}_{0,4}^{3+}\text{Fe}_{1,04}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,6	$(\text{Co}_{0,56}^{2+}\text{Fe}_{0,44}^{3+})_A [\text{Co}_{0,44}^{2+}\text{Cr}_{0,6}^{3+}\text{Fe}_{0,96}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
0,8	$(\text{Co}_{0,68}^{2+}\text{Fe}_{0,32}^{3+})_A [\text{Co}_{0,32}^{2+}\text{Cr}_{0,8}^{3+}\text{Fe}_{0,88}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,0	$(\text{Co}_{0,80}^{2+}\text{Fe}_{0,20}^{3+})_A [\text{Co}_{0,20}^{2+}\text{Cr}_{1,0}^{3+}\text{Fe}_{0,80}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,2	$(\text{Co}_{0,84}^{2+}\text{Fe}_{0,16}^{3+})_A [\text{Co}_{0,16}^{2+}\text{Cr}_{1,2}^{3+}\text{Fe}_{0,64}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,4	$(\text{Co}_{0,88}^{2+}\text{Fe}_{0,12}^{3+})_A [\text{Co}_{0,12}^{2+}\text{Cr}_{1,4}^{3+}\text{Fe}_{0,48}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,6	$(\text{Co}_{0,92}^{2+}\text{Fe}_{0,08}^{3+})_A [\text{Co}_{0,08}^{2+}\text{Cr}_{1,6}^{3+}\text{Fe}_{0,32}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
1,8	$(\text{Co}_{0,96}^{2+}\text{Fe}_{0,04}^{3+})_A [\text{Co}_{0,04}^{2+}\text{Cr}_{1,8}^{3+}\text{Fe}_{0,16}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$
2,0	$(\text{Co}_{1,00}^{2+})_A [\text{Cr}_{2,0}^{3+}]_B (\text{O}_4^{2-})_O$

# РОЗМІР ОКР ЗРАЗКІВ $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$



**Формула Шеррера:**

$$D_C = \frac{0,94\lambda}{\beta \frac{1}{2} \cos\theta}$$

**Рис. 8.** Залежність розміру кристалітів  $D$  від вмісту  $\text{Cr}^{3+}$  у ферит-хромітах кобальту (II) .

# Термогравіметричний аналіз

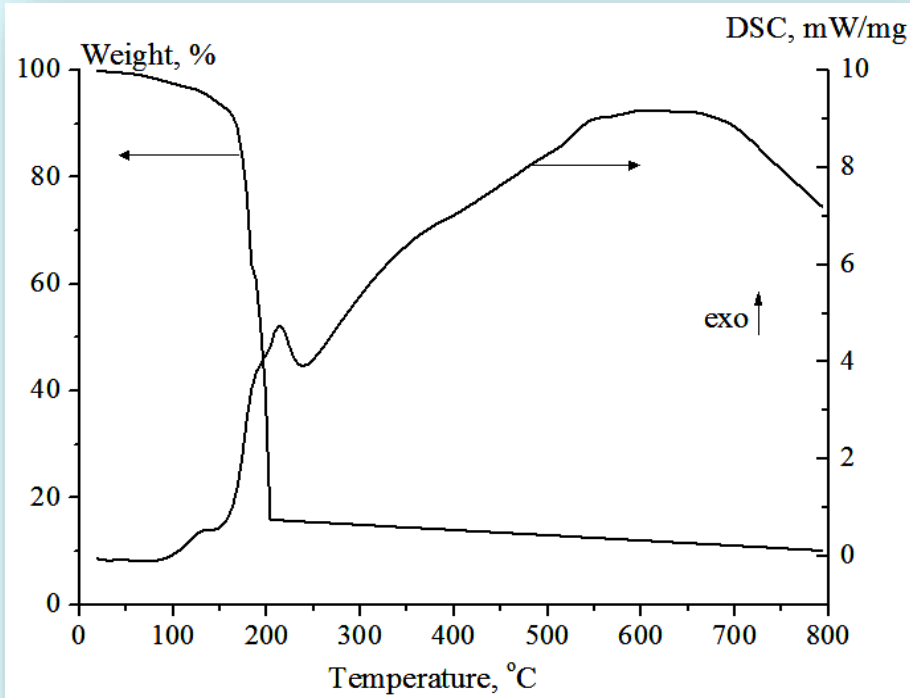


Рис. 10. ТГ/ДСК крива Со-Fe  
цитратного прекурсору

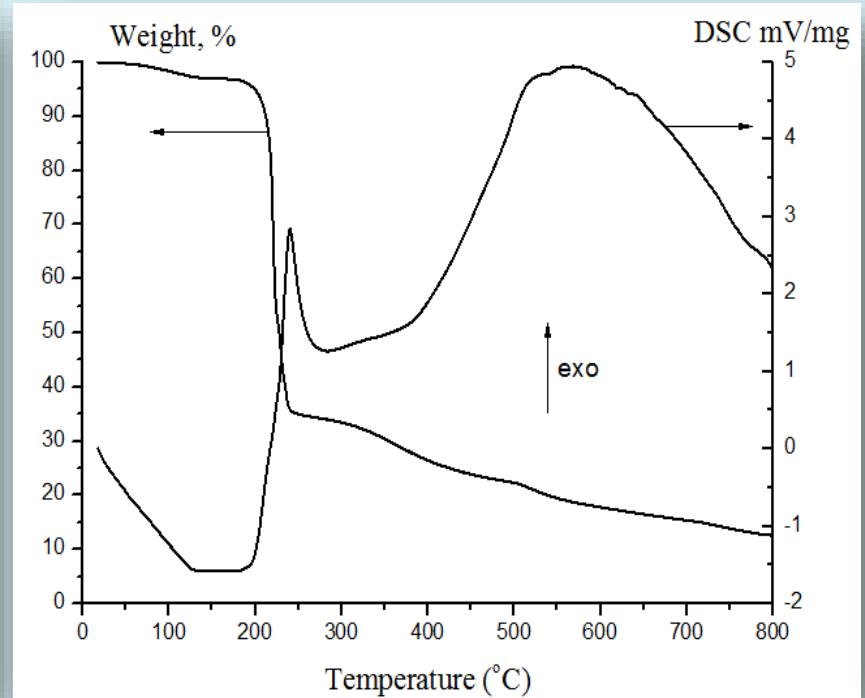


Рис. 11. ТГ/ДСК крива Со-Сr  
цитратного прекурсору

# ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНИЙ АНАЛІЗ

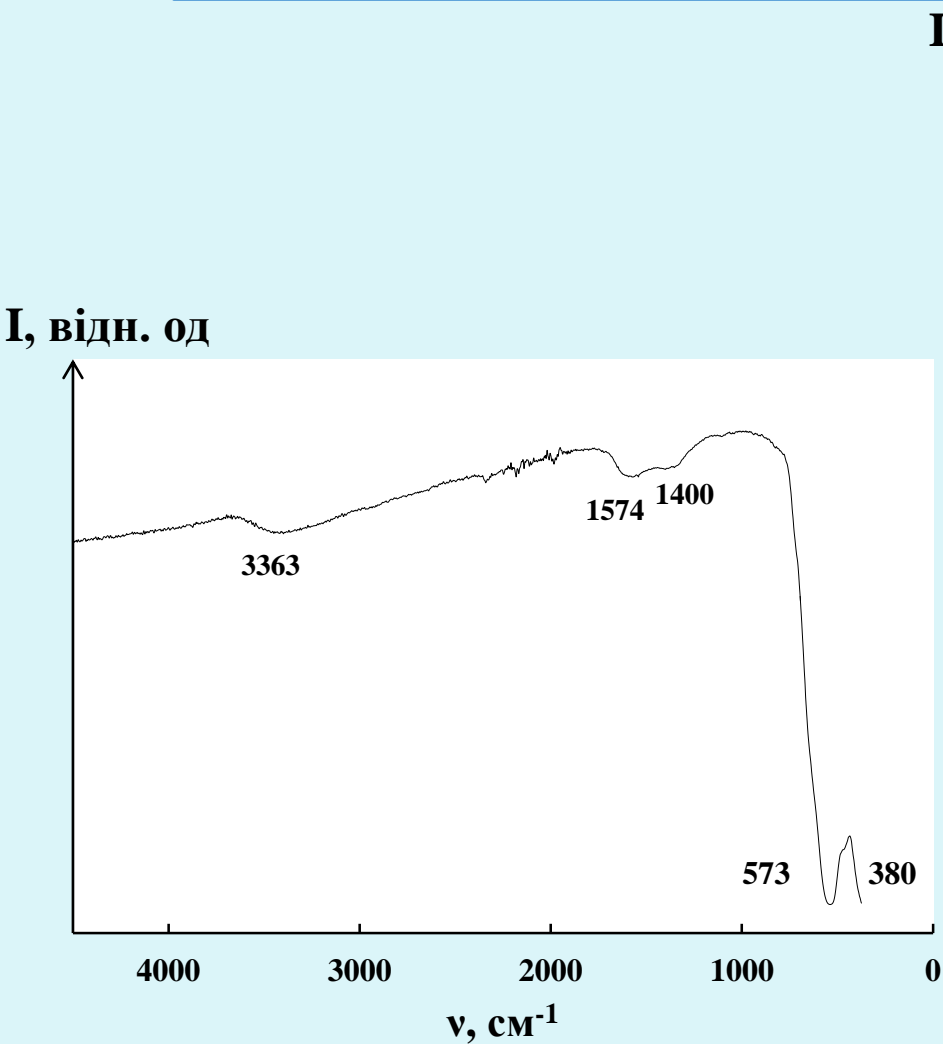


Рис. 12. ІЧ-спектр наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

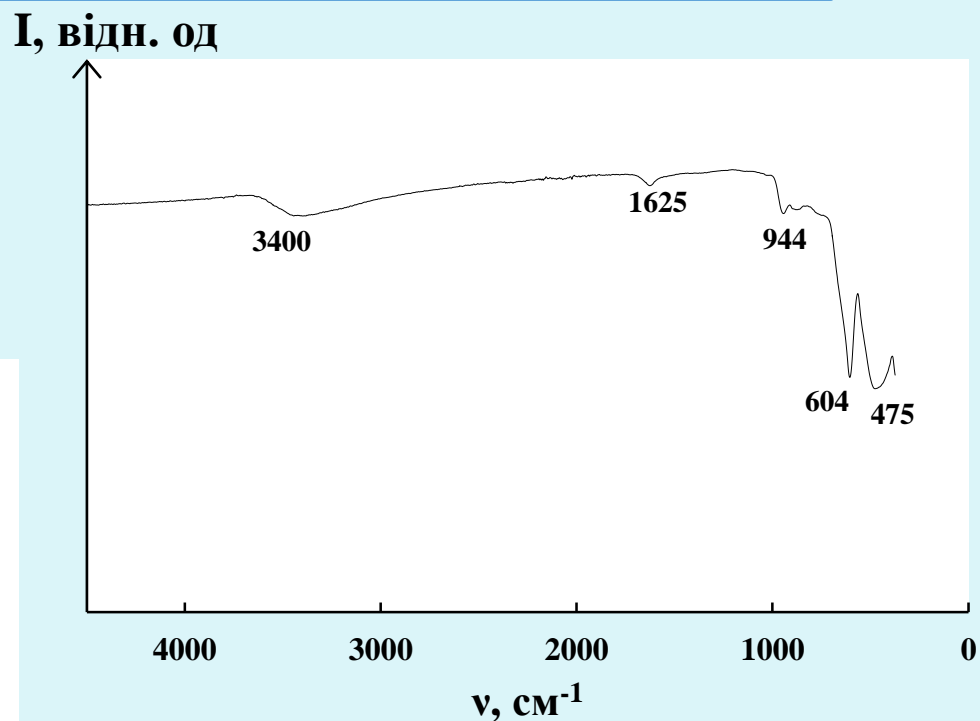


Рис. 13. ІЧ-спектр наночастинок  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$

## Антиструктурне моделювання



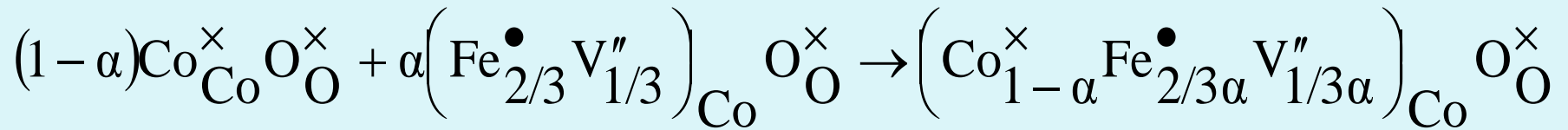
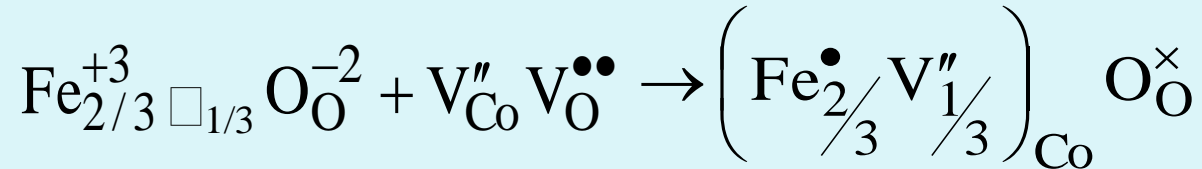
хрестик (×) означає відносний нульвий ефективний заряд,  
крапка (•) і штрих (') – позитивний і негативний надлишкові заряди відповідно;  
квазіхімічна вакансія позначається літерою V.

*Таблиця 2*

**Склад кластерів, утворених внаслідок фазових взаємодій**

	Поверхня CoO	Поверхня Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Стехіометрія за катіоном	$(Co_{1-\beta}^{\times} Fe_{\beta}^{\bullet})_{Co} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\bullet})_i$ (1)	$(Fe_{2-2\gamma}^{\times} Co'_{2\gamma})_{Fe} (O_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_O$ (2)
Стехіометрія за аніоном	$(Co_{1-\alpha}^{\times} Fe_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}'')_{Co} O^{\times}_O$ (3)	$(Fe_{2-2\delta}^{\times} Co'_{2\delta})_{Fe} (Co_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (O^{\times}_3)_O$ (4)

## Утворення дефектних фаз оксидів



## Взаємодія між кластерами та антиструктурою шпінелі

