

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ МЕТОДОМ САМОВОЗГОРАНИЯ

*А.С. Чернуха, А.А. Зверева, Г.М. Зирник, Д.Р. Пашнин, К.Э. Мустафина,
И.Е. Беляев, О.В. Дюкова, М.В. Артюкова, Е.В. Малёв, В.Е. Живулин,
Т.В. Мосунова, Д.А. Винник*
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

До настоящего времени керамический метод остается наиболее распространенным для получения сложных оксидов. В рамках данного подхода порошки оксидов и карбонатов требуемых металлов после тщательного перемешивания спекают на воздухе или в контролируемой атмосфере. Однако он имеет ряд недостатков. Наиболее значимый из них – необходимость достижения высоких температур синтеза, что приводит к увеличению размера частиц. Кроме того, в силу последнего обстоятельства, получаемые материалы обладают низким значением удельной поверхности, что делает невозможным их применение в качестве каталитических материалов. Вместе с тем, основные достоинства данного метода: дешевизна и доступность исходных реагентов, отсутствие необходимости использования растворителей, простота методики и широкий спектр получаемых материалов. Представлены результаты получения гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом самовозгорания (self-combustion method). В ходе синтеза готовился раствор нитратов соответствующих металлов с лимонной кислотой. После нейтрализации и упаривания раствора, полученная масса нагревалась в муфельной печи для проведения процесса самовозгорания и удаления остаточного углерода. Финальное спекание проводилось в трубчатой печи с прецизионным регулятором температуры. Полученные образцы исследовались методами порошковой дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что метод самовозгорания позволяет получить однородный гексаферрит бария при более низкой температуре (на 200 °С) по сравнению с классическим керамическим методом. Для синтезированного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ параметры структуры составляют $a = 5,891 \text{ \AA}$, $c = 23,215 \text{ \AA}$, $V = 697,6 \text{ \AA}^3$. Опробованный метод даёт возможность получения перспективных оксидных материалов с развитой поверхностью в более мягких условиях, а также проводить легирование оксидов легколетучими элементами.

Ключевые слова: гексаферрит бария, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, метод самовозгорания.

Введение

В настоящее время не ослабевает интерес к получению оксидных материалов, в том числе комплексного состава. К числу таких перспективных материалов относят диоксид титана TiO_2 (фотовольтаика, водородная энергетика и очистка воды [1–4]), оксид цинка ZnO (очистка воды, сенсоры, самоочищающиеся поверхности [4–8]), гексаферриты $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$), гранаты $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{Y}, \text{Gd}$) и ферриты-шпинели MeFe_2O_4 ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ и т. д. (магнитные материалы, СВЧ-устройства, катализаторы [9–22]) и перовскиты ABO_3 (ВЧ- и СВЧ-устройства, водородная энергетика и очистка воды [23–26]).

Особое внимание привлекают замещённые гексаферриты бария, состава $\text{BaMe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. В частности, при замещении алюминием удаётся изменять температуру Кюри [27, 28] и получать материал с низким значением диэлектрических потерь [29]. Также представляет интерес легирование высоколетучими элементами, такими как Bi , Pb и Zn [30–32]. Перспективным направлением является получение нанокompозитов оксидов с другими полупроводниками [33–39].

На данный момент при получении сложных оксидов наибольшее распространение получил керамический метод. В рамках данного подхода порошки оксидов или карбонатов требуемых металлов после тщательного перемешивания спекают на воздухе или в контролируемой атмосфере [40–45]. Основные достоинства данного метода: дешевизна и доступность исходных реагентов, отсутствие необходимости использования растворителей, простота методики и широкий спектр получаемых материалов [40, 45]. Вместе с тем, данный подход не лишен и недостатков, к числу которых, в первую очередь, относится невысокая степень однородности образцов (в силу

достаточно большого размера частиц порошков) [40, 42, 46, 47], высокая температура синтеза и продолжительная выдержка при спекании [47–48]. Кроме того, в силу последнего обстоятельства, получаемые материалы обладают низким значением удельной поверхности, что делает невозможным их применения в качестве каталитических материалов.

Исходя из вышесказанного, был предложен ряд альтернативных методов получения оксидных материалов: гидротермальный [42, 49, 50], соосаждения [42, 47, 51], микроволновый [52–55], а также золь-гель метод или метод контролируемого горения [40, 42, 45, 56]. Данный способ основан на реакции взаимодействия окислителей (нитратов металлов) с органическими восстановителями (например, лимонной кислотой), в результате чего образуется объёмный ксерогель, который при дальнейшем прокаливании и спекании даёт требуемый оксид. Несмотря на большую (по сравнению с керамическим) сложность метода он позволяет получить более однородные образцы, обладающие более развитой поверхностью [40, 45–46]. Последнее обстоятельство, с одной стороны, делает материалы более интересными с точки зрения каталитических приложений, с другой стороны, понижает температуру и продолжительность синтеза за счёт большего контакта частиц между собой.

В рамках данной работы исследовалась возможность получения гексаферрита бария методом самовозгорания. Особый интерес представляет возможное снижение температуры синтеза, что позволяет в перспективе проводить легирование материала легколетучими элементами и получать наноккомпозиты, в том числе с гибридными материалами.

Экспериментальная часть

При получении гексаферрита бария методом самовозгорания использовали нитрат бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, «ч.д.а.») и девятиводный нитрат железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, «ч») (табл. 1). Для керамического метода использовали оксид железа (III) (Fe_2O_3 , «ос.ч.») и карбонат бария (BaCO_3 , «ч.д.а.») (табл. 2).

Таблица 1
Химический состав исходной шихты
для синтеза методом самовозгорания, масс. %

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
5,11	94,89

Таблица 2
Химический состав исходной шихты
для синтеза керамическим методом, масс. %

BaCO_3	Fe_2O_3
17,08	82,92

В рамках метода самовозгорания стехиометрические количества нитратов растворяли в 20 мл дистиллированной воды. После смешивания растворов к ним добавляли раствор лимонной кислоты (3 моль лимонной кислоты на 1 моль нитратов). Затем путём добавления раствора аммиака рН раствора доводили до 7 по универсальной индикаторной бумаге. Раствор упаривали в фарфоровой чашке до карамелевидного состояния. После упаривания препарат нагревали в сушильном шкафу при 120...150 °С в течение 4 часов. В ходе нагрева проходил процесс самовозгорания, в результате чего образовывался ксерогель. Далее ксерогель перетирали и прокаливали при 500 °С в течение 4 часов в муфельной печи. При получении образцов гексаферрита бария керамическим методом порошки Fe_2O_3 и BaCO_3 перетирали в яшмовой ступке. Окончательное спекание проводили в трубчатой печи при различных температурах в течение 4 часов.

Химический состав полученных порошков определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с функцией микроанализа. Элементный состав образцов, полученных методом самовозгорания и твердофазным методом, представлен в табл. 3. На рис. 1 представлены изображения образцов, полученные на электронном микроскопе во вторичных электронах.

Таблица 3
Элементный состав, ат. %

Метод получения	Ba	Fe	O
Самовозгорание	3,25	36,44	60,31
Керамический	3,86	42,95	53,19

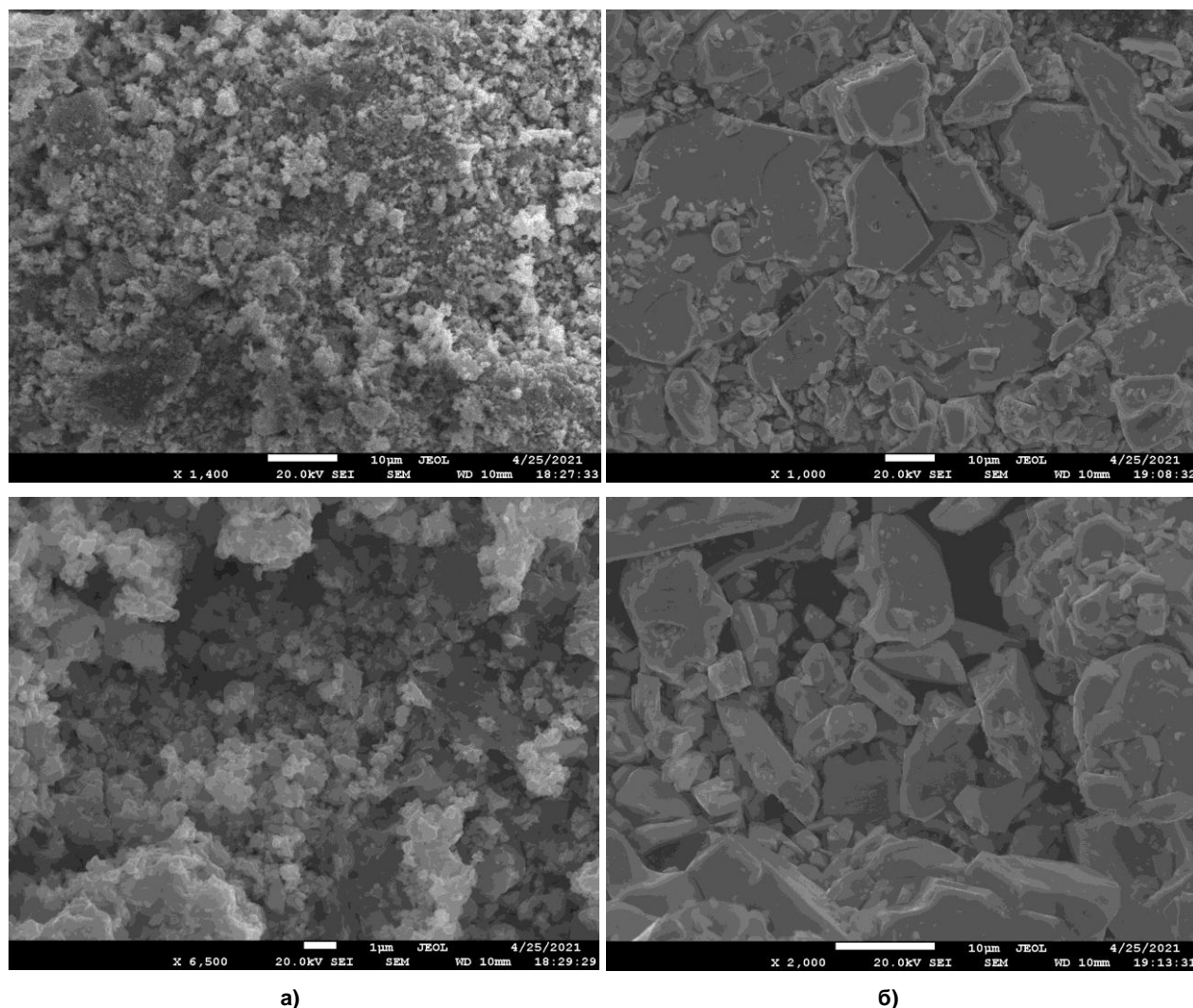


Рис. 1. Морфология образцов, полученных на СЭМ во вторичных электронах: а – методом самовозгорания; б – керамическим методом

Полученные образцы исследовали методом порошковой дифрактометрии. Регистрацию рентгенограмм проводили на многофункциональном дифрактометре Rigaku Ultima IV при скорости съёмки 2°/мин. Результаты представлены на рис. 2 и 3. Видно, что при использовании метода самовозгорания образование гомогенного гексаферрита бария происходит уже при температуре 900 °С, в то время как образцы, получаемые керамическим методом, содержат фазу Fe₂O₃ вплоть до 1100 °С включительно.

В табл. 4 представлены рассчитанные параметры решетки полученных образцов гексаферрита бария.

Параметры решетки и объем элементарной ячейки

Таблица 4

Метод получения	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Самовозгорание	5,891	23,215	697,6
Керамический	5,890	23,201	697,0
[59]	5,893	23,194	697,6

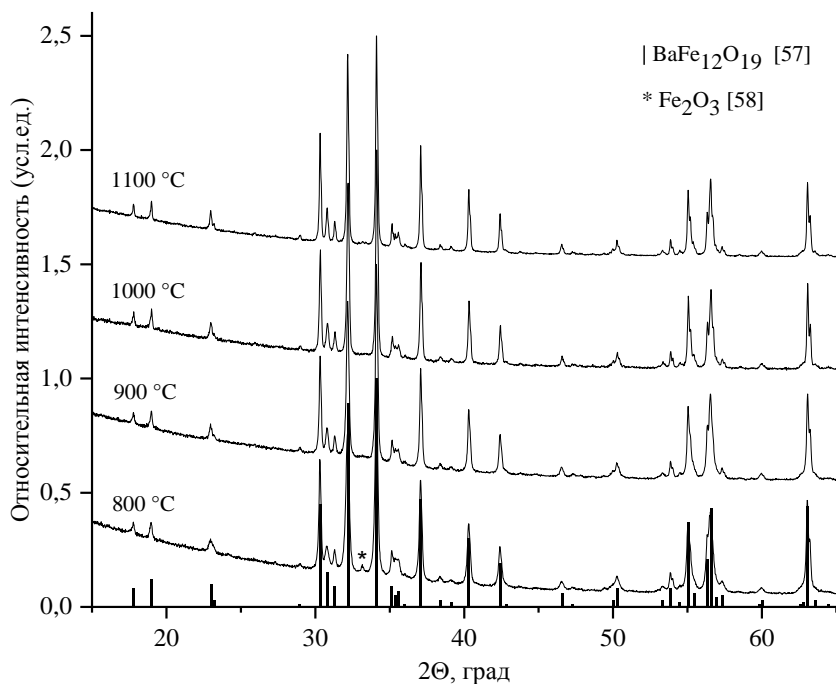


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом самовозгорания при 800, 900, 1000 и 1100 °C в сравнении с литературными данными [57, 58]

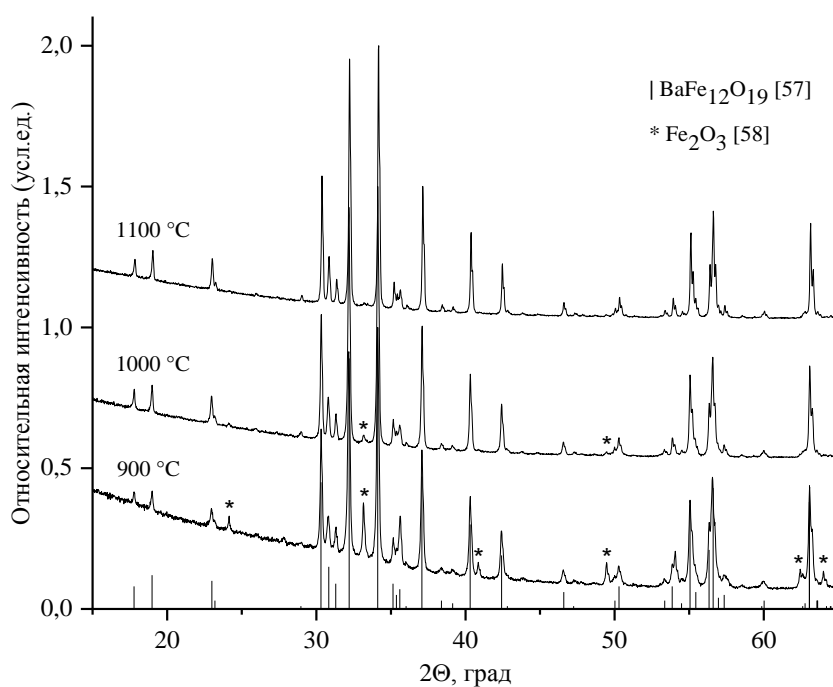


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных керамическим методом при 900, 1000 и 1100 °C в сравнении с литературными данными [57, 58]

Выводы

Метод самовозгорания позволяет эффективно получать оксидные материалы, что было продемонстрировано на примере гексаферрита бария. В результате проведенной серии экспериментов было проведено сравнительное изучение влияния режимов синтеза на процесс ферритизации. Получены монофазные образцы стехиометрического состава. Параметры решетки и объем ячеек образцов, полученных методом самовозгорания: $a = 5,891 \text{ \AA}$, $c = 23,215 \text{ \AA}$, $V = 697,6 \text{ \AA}^3$; для полученных керамическим методом: $a = 5,890 \text{ \AA}$, $c = 23,201 \text{ \AA}$, $V = 697,0 \text{ \AA}^3$.

Благодаря меньшему размеру частиц и большей степени гомогенности, достигаемой за счёт перевода компонентов в раствор, удалось снизить температуру синтеза материала с 1100 до 900 °С. Снижение температуры синтеза позволит получать материалы с меньшим размером частиц, что откроет перспективы их использования в более новых областях науки и техники. Даст возможность усилить каталитические характеристики получаемых материалов.

Литература/ References

1. Gratzel M. Mesoporous Oxide Junctions and Nanostructured Solar Cells. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1999, vol. 4, pp. 314–321. DOI: 10.1016/S1359-0294(99)90013-4.
2. Serrà A., Philippe L., Perreault, Garcia-Segura S. Photocatalytic Treatment of Natural Waters. Reality or Hype? The Case of Cyanotoxins Remediation. *Water Res.*, 2020, vol. 188. DOI: 10.1016/j.waters.2020.116543.
3. Hadei M., Mesdaghinia A., Nabizadeh R., Mahvi A.H., Rabbani S., Naddafi K. A Comprehensive Systematic Review of Photocatalytic Degradation of Pesticides Using Nano TiO₂. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, vol. 28, no. 11, pp. 13055–13071. DOI:10.1007/s11356-021-12576-8.
4. Medhi R., Marquez M.D., Lee T.R. Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles: Review of their Synthesis, Properties, and Applications. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, no. 7. pp. 6156–6185. DOI: 10.1021/acsnm.0c01035.
5. Pascariu P., Homocianu M. ZnO-based Ceramic Nanofibers: Preparation, Properties and Applications. *Ceramics International. Elsevier Ltd*, 2019, vol. 45, no. 9, pp. 11158–11173. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.113.
6. Saad S.R., Mahmed N., Abdullah M.M.A.B., Sandu A.V. Self-Cleaning Technology in Fabric: A Review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 133, no. 1. P. 012028. DOI: 10.1088/1757-899X/133/1/0112028.
7. Verbič A., Gorjanc M., Simončič B. Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances. *Coatings*, 2019, vol. 9, no. 9. P. 550. DOI: 10.3390/coatings9090550.
8. Montazer M., Amiri M.M. ZnO Nano Reactor on Textiles and Polymers: Ex-Situ and In-Situ Synthesis, Application and Characterization. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, no. 6, pp. 1453–1470. DOI: 10.1021/jp408532r.
9. Narang S.B., Pubby K. Nickel Spinel Ferrites: A review. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 519. P. 167163. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167163.
10. de Julián Fernández C., Sangregorio C., de la Figuera J., Belec B., Makovec D., Quesada D. Progress and Prospects of Hard Hexaferrites for Permanent Magnet Applications. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2021, vol. 54, no. 15. P. 153001. DOI: 10.1088/1361-6463/abd272.
11. Sharifianjazi F., Moradi M., Parvin N., Nemati A., Rad A. J., Sheysi N., Abouchenari A., Mohammadi A., Karbasi S., Ahmadi Z., Esmaeilkhanian A., Irani M., Pakseresht A., Sahmani S., Asl M.S. Magnetic CoFe₂O₄ Nanoparticles Doped with Metal Ions: A Review. *Ceramics International. Elsevier Ltd*, 2020, P. S0272-884220311469. DOI: 110.1016/j.ceramint.2020.04.202.
12. Thakur P., Chahar D., Taneja S., Bhalla N., Thakur A. A Review on MnZn ferrites: Synthesis, Characterization and Applications. *Ceramics International. Elsevier Ltd*, 2020, vol. 46, no. 10, pp. 15740–15763. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.287.
13. Talaat A., Suraj M.V., Byerly K., Wang A., Wang Y., Leea J.K., Ohodnicki Jr P.R. Review on Soft Magnetic Metal and Inorganic Oxide Nanocomposites for Power Applications. *J. Alloys Compd. Elsevier*, 2021, vol. 870. P. 159500. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159500.
14. Houbi A., Zharmenov A.A., Atassi Y., Bagasharova Z.T., Mirzalieva S., Kadyrakunov K. Microwave Absorbing Properties of Ferrites and their Composites: A Review. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2021, vol. 529. P. 167839. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167839.
15. Chandel M, Singh V.P., Jasrotia R., Singha K., Kumar R. A Review on Structural, Electrical and Magnetic Properties of Y-type Hexaferrites Synthesized by Different Techniques for Antenna Applications and Microwave Absorbing Characteristic Materials. *AIMS Mater. Sci.*, 2020, vol. 7, no. 3, pp. 244–268. DOI: 10.3934/matserci.2020.3.244.
16. Srinivasan G., Zavislyak I.V., Popov M., Sreenivasulu G., Fetisov Y.K. Ferrite-Piezoelectric Heterostructures for Microwave and Millimeter Devices: Recent Advances and Future Possibilities. *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, 2014, vol. 61, pp. S25–S29. DOI: 10.2497/jspm.61.s25.
17. Mallmann E.J.J., Sombra A.S.B., Goes J.C., Fechine P.B.A. Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review. *Solid State Phenom.*, 2013, vol. 202, pp. 65–96. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ssp.202.65.

18. Urdă A., Herraiz A., Rédey Á., Marcu I.-C. Co and Ni Ferros spinels as Catalysts for Propane Total Oxidation. *Catal. Commun. Elsevier*, 2009, vol. 10, no. 13, pp. 1651–1655. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.05.002.
19. Xu A., Yang M., Qiao R., Du H., Sun C. Activity and Leaching Features of Zinc-Aluminum Ferrites in Catalytic Wet Oxidation of Phenol. *J. Hazard. Mater. Elsevier*, 2007, vol. 147, no. 1–2, pp. 449–456. DOI: 10.1016/j.hazmat.2007.01.026.
20. Faungnawakij K., Tanaka Y., Shimoda N., Fukunaga T., Kikuchi R., Eguchi K. Hydrogen Production From Dimethyl Ether Steam Reforming Over Composite Catalysts of Copper Ferrite Spinel and Alumina. *Appl. Catal. B Environ. Elsevier*, 2007, vol. 74, no. 1–2, pp. 144–151. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.02.010.
21. Ashok A., Kennedy L.J. Magnetically Separable Zinc Ferrite Nanocatalyst for an Effective Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *Top. Catal. Springer US*, 2019, vol. 149, no. 12, pp. 3525–3542. DOI: 10.1007/s10562-019-02906-4.
22. Dantas J., Leal E., Cornejo D.R., Costa A.C. F.M. Biodiesel Production Evaluating the Use and Reuse of Magnetic Nanocatalysts Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄. *Arab. J. Chem.*, 2018, vol. 13, no 1, pp. 3026–3042. DOI: 10.1016/j.arabjch.2018.08.012.
23. Zeng Z., Xu Y., Zhang Z., Gao Z., Luo M., Yin Z., Zhang C., Xu J., Huang B., Luo F., Du Ya., Yan C. Rare-Earth-Containing Perovskite Nanomaterials: Design, Synthesis, Properties and Applications. *Soc. Chem. Rev.*, 2020, vol. 49, no. 4, pp. 1109–1143. DOI: 10.1039/c9cs00330d.
24. Bayon A., de la Calle A., Ghose K.K., Page A., McNaughton R. Experimental, Computational and Thermodynamic Studies in Perovskites Metal Oxides for Thermochemical Fuel Production: A Review. *Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd.*, 2020, vol. 45, no. 23, pp. 12653–12679. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.126.
25. Khan R., Mehran M.T., Naqvi S.R., Khoja A.H., Mahmood K., Shahzad F., Hussain S. Role of Perovskites as a Bi-Functional Catalyst for Electrochemical Water Splitting: a Review. *Int. J. Energy Res.*, 2020, vol. 44, no. 12, pp. 9714–9747. DOI: 10.1002/er.5635.
26. Manos D., Miserli K., Konstantinou I. Perovskite and Spinel Catalysts for Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation of Organic Pollutants in Water and Wastewater Systems. *Catalysts*, 2020, vol. 10, no. 11, p. 1299. DOI: 10.3390/catal10111299.
27. Pavlova S.G., Balbashov A.M., Rybina L.N. Single Crystal Growth from the Melt and Magnetic Properties of Hexaferrites-Aluminates. *J. Cryst. Growth.*, 2012, vol. 351, no. 1, pp. 161–164. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.12.053.
28. Vinnik D.A., Ustinov A.B., Zherebtsov D.A., Vitko V.V., Gudkova S.A., Zakharchuk I., Lähderant E., Niewa R. Structural and Millimeter-Wave Characterization of Flux Grown Al Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Ceram. Int. Elsevier Ltd.*, 2015, vol. 41, no. 10, pp. 12728–12733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.105.
29. El-Sayed S.M., Meaz T.M., Amer M.A., El Shersaby H.A. Magnetic Behavior and Dielectric Properties of Aluminum Substituted M-type Barium Hexaferrite. *Phys. B Condens. Matter.*, 2013, vol. 426, pp. 137–143. DOI: 10.1016/j.physb.2013.06.026.
30. Sehar F., Anjum S., Mustafa Z., Atiq S. Co-existence of Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of Bi³⁺ Substituted M-type Barium Hexaferrites. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2020, vol. 33, no. 7, pp. 2073–2086. DOI: 10.1007/s10948-020-05452-y.
31. Ahmed A., Alyabyeva L., Torgashev V., Prokhorov A.S., Vinnik D., Dressel M., Gorshunov B. Effect of Aluminium Substitution on Low Energy Electrodynamics of Barium-Lead M-type Hexagonal Ferrites. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2019, vol. 1389, P. 012044. DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012044.
32. Aisyah M.C., Zainuri M., Ristiani D. Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Zn-substituted Barium M-Hexaferrite in X-band Frequency Range. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 496, p. 012024. DOI: 10.1088/1757-899x/496/1/012024.
33. Xu Z., Jiang J., Zhang Q., Chen G., Zhou L., Li L. 3D Graphene Aerogel Composite of 1D-2D Nb₂O₅-g-C₃N₄ Heterojunction With Excellent Adsorption and Visible-light Photocatalytic Performance. *J. Colloid Interface Sci. Academic Press Inc.*, 2019, vol. 563, pp. 131–138. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.12.002.
34. Huang J., Li D., Li R., Chen P., Zhang Q., Liu H., Lv W., Liu G., Feng Y. One-Step Synthesis of Phosphorus/Oxygen Co-doped g-C₃N₄/Anatase TiO₂ Z-scheme Photocatalyst for Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalysis Degradation of Enrofloxacin. *J. Hazard. Mater.*, 2019, vol. 386, P. 121634. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121634.

35. Karthik P., Naveen Kumar T.R., Neppolian B. Redox Couple Mediated Charge Carrier Separation in g-C₃N₄/CuO Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Production. *Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd*, 2019, vol. 45, no. 13, pp. 7541–7551. DOI:10.1016/j.ijhydene.2019.06.045.
36. Gao X., Yang B., Yao W., Wang Y., Zong R., Wang J., Li X., Jin W., Tao D. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/g-C₃N₄ Composites by Regulating Stacked Thickness of g-C₃N₄ Nanosheets. *Environ. Pollut. Elsevier Ltd*, 2019, vol. 257. P. 113577. DOI:10.1016/j.envpol.2019.113577.
37. Liu D., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., Lu J. ZIF-67-Derived 3D Hollow Mesoporous Crystalline Co₃O₄ Wrapped by 2D g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Removal of Nitric Oxide. *Small*, 2019, vol. 15, no. 31. P. 1902291. DOI:10.1002/smll.201902291.
38. Devi M., Das B., Barbhuiya M.H., Bhuyan B., Dhar S.S., Vadivel S. Fabrication of Nanostructured NiO/WO₃ with Graphitic Carbon Nitride for Visible Light Driven Photocatalytic hydroxylation of Benzene and Metronidazole Degradation. *New J. Chem.*, 2019, vol. 43, no. 36, pp. 14616–14624. DOI:10.1039/c9nj02904d.
39. Chen K., Zhang X.-M., Yang X.-F., Jiao M.-G., Zhou Z., Zhang M.-H., Wang D.-H., Bu X.-H. Electronic Structure of Heterojunction MoO₂/g-C₃N₄ Catalyst for Oxidative Desulfurization. *Appl. Catal. B. Environ*, 2018, vol. 238, pp. 263–273. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.07.037.
40. Cobos M.A., de la Presa P., Llorente I., García-Escorial A., Hernando A., Jiménez J.A. Effect of Preparation Methods on Magnetic Properties of Stoichiometric Zinc Ferrite. *J. Alloys Compd. Elsevier Ltd*, 2020, vol. 849. P. 156353. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156353.
41. Patil S.B., Davari A.J., Patil D.R., Patil R.P. Microstructure and Magnetic Properties of Ni-Mg-Zn-Co Ferrites. *Macromol. Symp.*, 2020, vol. 393, no. 1. P. 2000179. DOI: 10.1002/masy.202000179.
42. Thakur P., Taneja S., Sindhu D., Lüders U., Sharma A., Ravelo B., Thakur A. Manganese Zinc Ferrites: a Short Review on Synthesis and Characterization. *J. Supercond. Novel. Magn.*, 2020, vol. 33, no. 6, pp. 1569–1584. DOI: 10.1007/s10948-020-05489-z.
43. Huang C.-C., Jiang A.-H., Liou. C.-H., Wang Y.-C., Lee C.-P., Hung T.-Y., Kuo M.-F. Cheng C.-H. Magnetic Property Enhancement of Cobalt-Free M-type Strontium Hexagonal Ferrites by CaCO₃ and SiO₂ Addition. *Intermetallics. Elsevier Ltd*, 2017, vol. 89, pp. 111–117. DOI:10.1016/j.intermet.2017.06.001.
44. Kasenov B.K., Sagintaeva Z.I., Kasenova S.B., Davrenbekov S.Z., Abil' daeva A.Z. X-ray Powder Diffraction Study of Nanostructured Particles of Manganite Ferrites NdMIMnFeO₅ (MI = Li, Na, K). *J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no. 8, pp. 976–979. DOI: 10.1134/s0036023613080111.
45. Fan L., Zheng H., Zhou X., Zhang H., Wu Q., Zheng P., Zheng L., Zhang Y. A Comparative Study of Microstructure, Magnetic, and Electromagnetic Properties of Zn₂W Hexaferrite Prepared by Sol-Gel and Solid-State Reaction Methods. *J. Sol-Gel Sci. Technol. Springer US*, 2020, vol. 96, no. 3, pp. 604–613. DOI: 10.1007/s10971-020-05364-2.
46. Rekhila G., Trari M. Physical Properties of the Ferrites NiFe_{2-x}Mn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2) Prepared by Sol-Gel Method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2021, vol. 32, no. 2, pp. 1897–1906. DOI: 10.1007/s10854-020-04958-4.
47. Belous A., Tovstolytkin A., Fedorchuk O., Shlapa Yu., Solopan S., Khomenko B. Al-doped Yttrium Iron Garnets Y₃AlFe₄O₁₂: Synthesis and Properties. *J. Alloys Compd.*, 2021, vol. 856, pp. 158140. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.158140.
48. Kaykan L. Sijo A.K., Żywczak A., Mazurenko J., Bandura K. Tailoring of Structural and Magnetic Properties of Nanosized Lithium Ferrites Synthesized by Sol-Gel Self-Combustion Method. *Appl. Nanosci. Springer International Publishing*, 2020, vol. 10, no. 12, pp. 4577–4583. DOI: 10.1007/s13204-020-01413-y.
49. Zhang H., Kajiyoshi K. Hydrothermal Synthesis and Size-Dependent Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Crystallites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, vol. 93, no. 11, pp. 3842–3849. DOI:10.1111/j.1551-2916.2010.03953.x.
50. Chen M., Fun R.H., Liu G.F., Wang X.A., Sun K. Magnetic Properties of Barium Ferrite Prepared by Hydrothermal Synthesis. *Key Eng. Mater.*, 2015, vol. 655, pp. 178–181. DOI:10.4028/www.scientific.net/kem.655.178.
51. Prabhu S., Geerthana M., Sohila S., Bhalerao G.M., Harish S., Navaneethan M., Hayakawa Y., Ramesh R. Preparation of Cr³⁺-Substituted NiFe₂O₄ Nanoparticles and its Microwave Absorption Properties. *J. Supercond. Novel Magn.*, 2019, vol. 32, no. 5, pp. 1423–1429. DOI: 10.1007/s10948-018-4835-0.
52. Fariñas J. C., Moreno R., Pérez A., García M.A., García-Hernández M., Salvador M.D., Borrell A. Microwave-assisted Solution Synthesis, Microwave Sintering and Magnetic Properties of Cobalt

Ferrite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018. vol. 38, no. 5, pp. 2360–2368. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.052.

53. Tang H., Peng Z., Gu F., Ye L., Wang L., Zheng L., Tian W., Rao M., Li G., Jiang T. Preparation of Magnesium Aluminum Ferrite Spinel by Microwave Sintering. *Book Series of the The Minerals, Metals & Materials*, 2019, pp. 161–169. DOI:10.1007/978-3-030-05749-7_17.

54. Ambika S., Gopinath S., Saravanan K., Sivakumar K., Sukantha T.A., Paramasivan P. Preparation and Characterization of Nanocopper Ferrite and its Green Catalytic Activity in Alcohol Oxidation Reaction. *J. Supercond. Novel Magn.*, 2019, vol. 32, no. 4, pp. 903–910. DOI:10.1007/s10948-018-4715-7.

55. Lagashetty A., Muttin V., Patil M.K., Ganiger S.K. Synthesis, Characterization and Studies of BaFe₂O₄/PMMA Nanocomposite. *J. Polym. Bull.*, 2020, pp. 1–17. DOI:10.1007/s00289-020-03403-0.

56. Del Toro R.S., Pinto-Castilla S., Cañizale E., Avila E., Díaz Y., Gutiérrez B., Sifontes A.B. Synthesis of SrFe(Al)O_{3-δ}-SrAl₂O₄ Nanocomposites Via Green Route. *Nano-Structures & Nano-Object.*, 2020. vol. 22, pp. 100437. DOI:10.1016/j.nanoso.2020.100437.

57. Shin H.S., Kwon S.-J. A Suggestion on the Standard X-ray Powder Diffraction Pattern of Barium Ferrite. *Journal of Powder Diffraction*, 1992, vol. 7, no. 4, pp. 212–214. DOI: 10.1017/S088571560001873X.

58. Morris M.C., McMurdie, H.F., Evans E.H., Paretzkin B., Parker H.S., Panagiotopoulos N.C., Hubbard C. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns: Section 18-data for 58 substances. *Journal of National Bureau of Standards*, 2015, vol. 25–18, 122 p.

59. Townes W.D., Fang J.H., Perrotta A.J. The Crystal Structure and Refinement of Ferrimagnetic Barium Ferrite, BaFe₁₂O₁₉. *Book Series of the Zeitschrift für Krist.*, 1967, vol. 125, pp. 437–449.

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

Зверева Анастасия Александровна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: nstzrvv@mail.ru

Зирник Глеб Михайлович – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: glebanaz@mail.ru

Пашнин Денис Рафаэлевич – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: den.pashnin.01@mail.ru

Мустафина Карина Эльвировна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: karina040801@gmail.com

Беляев Игорь Евгеньевич – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: katalist01@gmail.com

Дюкова Ольга Вадимовна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: DOLW@mail.ru

Артиюкова Мария Владимировна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: art.mary2019@gmail.com

Малёв Егор Викторович – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: melomen28@mail.ru

Живулин Владимир Евгеньевич – старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zhivulinve@mail.ru

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mosunovatv@susu.ru

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

Поступила в редакцию 10 мая 2021 г.

SYNTHESIS OF BARIUM HEXAFERRITE BY THE SELF-COMBUSTION METHOD

A.S. Chernukha, *chernukhaas@susu.ru*;
A.A. Zvereva, *nstzrv@mail.ru*
G.M. Zirnik, *glebanaz@mail.ru*
D.R. Pashnin, *den.pashnin.01@mail.ru*
K.E. Mustafina, *karina040801@gmail.com*
I.E. Belyaev, *katalist01@gmail.com*
O.V. Dyukova, *DOLW@mail.ru*
M.V. Artyukova, *art.mary2019@gmail.com*
E.V. Malev, *melomen28@mail.ru*
V.E. Zhivulin, *zhivulinve@mail.ru*,
T.V. Mosunova, *mosunovatv@susu.ru*
D.A. Vinnik, *vinnikda@susu.ru*,
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Until now, the ceramic method remains the most common for synthesis of complex oxides. In this case powders of oxides, carbonates or hydroxides of the required metals are sintered in air or in a controlled atmosphere after thorough mixing. However, it has several disadvantages. The most significant of them is the need to achieve high synthesis temperatures, which leads to an increase in the particle size. In addition, due to the latter circumstance, the resulting materials have a low specific surface area, which makes it impossible to use them as catalytic materials. The main advantages of this method are: low cost and availability of initial reagents, no need to use solvents, simplicity of the procedure, and a wide range of materials obtained. The results of obtaining barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ by the self-combustion method are presented. During the synthesis, a solution of nitrate salts of the corresponding metals with citric acid was prepared. After neutralization and evaporation of the solution, the resulting sample was heated in a furnace to carry out the spontaneous combustion process and remove residual carbon. The final sintering was carried out in a tube furnace with a precise temperature controller. The samples obtained were investigated by the powder diffractometry, scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, and thermal analysis. It was found that the spontaneous combustion method made it possible to obtain homogeneous barium hexaferrite at a lower temperature (by 200 °C) in comparison with the classical ceramic method. For the synthesized $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, the structural parameters are $a = 5.891 \text{ \AA}$, $c = 23.215 \text{ \AA}$, $V = 697.6 \text{ \AA}^3$. The used method makes it possible to synthesize promising oxide materials with developed surface under milder conditions, as well as to alloy oxides with highly volatile elements.

Keywords: barium hexaferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, self-combustion method.

Received 10 May 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Получение гексаферрита бария методом самовозгорания / А.С. Чернуха, А.А. Зверева, Г.М. Зирник и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 40–48. DOI: 10.14529/chem210305

FOR CITATION

Chernukha A.S., Zvereva A.A., Zirnik G.M., Pashnin D.R., Mustafina K.E., Belyaev I.E., Dyukova O.V., Artyukova M.V., Malev E.V., Zhivulin V.E., Mosunova T.V., Vinnik D.A. Synthesis of Barium Hexaferrite by the Self-combustion Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 3, pp. 40–48. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210305