

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА САМОВОЗГОРАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННОГО АЛЮМИНИЕМ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

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

Оксидные материалы традиционно привлекают внимание исследователей по всему миру. Это обусловлено широкой областью их применения: электротехника, электроника, специальные покрытия, химические технологии и т. д. Широко распространено легирование оксидных материалов различными элементами, такими как Al, Bi, Zn, Co, Sn, Ti, B, Sb и другими с целью тонкой настройки их физико-химических свойств. В частности, отдельный интерес представляет легирование гексаферрита бария алюминием, так как это позволяет изменять такие важнейшие параметры, как намагниченность насыщения (σ_s), коэрцитивную силу (H_C), коэффициент прямоугольности петли гистерезиса (K), а также влиять на поле анизотропии и микроволновые свойства материала. Так как в случае получения $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ классическим керамическим методом требуется тщательное перетирание исходных материалов, проведение предварительного спекания, высокая температура (выше 1300 °С) и длительность синтеза, было решено опробовать альтернативный метод получения замещенного алюминием гексаферрита бария. В качестве такового нами был выбран метод 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 образцов состава $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ (при $x = 0, 1, 2$ и 3) проводилось в муфельной печи с прецизионным регулятором температуры при 1100 °С в течение 4 часов. Полученные образцы исследовались методами порошковой дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что метод самовозгорания позволяет получить гомогенные образцы замещенного алюминием гексаферрита бария при более низкой температуре по сравнению с классическим керамическим методом. Также были установлены параметры структуры полученных образцов. Опробованный метод не только позволяет получать замещенный алюминием гексаферрит бария при меньших температурах, но и дает возможность легирования ферритов высоколетучими элементами.

Ключевые слова: гексаферрит бария, замещение алюминием, $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$, метод самовозгорания.

Введение

Оксидные материалы привлекают внимание ученых по всему миру, несмотря на свою давнюю историю и обилие исследовательских работ на данную тему. Простые и сложные оксиды интересны в сфере очистки воды и поверхностей как перспективные материалы для сенсоров и фотовольтаических устройств, а также в области водородной энергетики [1–8]. Оксиды, в особенности сложного состава, занимают важнейшее место в электротехнике – при производстве постоянных магнитов, интерференционных фильтров, радиопоглощающих покрытий, устройств крайне высоких и сверхвысоких частот [9–16].

Гексаферриты со структурой магнетоплюмбита не исключение [10, 14]. Важнейшим представителем этого семейства является гексаферрит бария ($BaFe_{12}O_{19}$), что обусловлено уникальным сочетанием его свойств. Он и ряд ферритов на его основе относятся к числу магнитотвердых материалов, имеют высокую намагниченность насыщения (σ_s), большую коэрцитивную силу (H_C), превосходную химическую стабильность и механическую прочность [17–20]. В частности, высокое значение H_C позволяет использовать $BaFe_{12}O_{19}$ в качестве постоянных магнитов [19].

Вместе с тем, данное соединение характеризуется высокой одноосной анизотропией и способно поглощать микроволновое излучение в ходе возникновения ферромагнитного резонанса [17–22]. Последнее обстоятельство обуславливает использование гексаферрита бария в качестве компонента СВЧ-устройств [19, 20, 22]. Гексаферриты М-типа, в частности $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, легируют различными элементами с целью тонкой настройки магнитных свойств. Так влиять на намагниченность насыщения позволяет легирование такими металлами, как висмут, галлий и цинк, а также такими неметаллами, как бор, сурьма и мышьяк [23–25]. Легирование также позволяет эффективно воздействовать на значение коэрцитивной силы и температуры Кюри [19, 23, 26, 27]. Кроме того, широкое распространение получило совместное легирование двумя металлами: Co-Ti, Zn-Ti, Co-Sn, Zn-Nb и пр. [19, 23, 25, 28]. Перспективным видится легирование литием и ниобием, так как позволяет влиять на частоту ферромагнитного резонанса, что имеет большое значение для СВЧ-техники [23].

Особое место среди семейства замещенных гексаферритов занимают твердые растворы системы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Дело в том, что для увеличения рабочих частот устройств миллиметрового диапазона (при сохранении адекватных значений внешнего магнитного поля) необходимо использование материалов с высоким полем анизотропии [22]. Благодаря этому возникает возможность уменьшения веса и размера СВЧ-устройств [22]. Увеличение поля анизотропии может быть достигнуто путем замещения магнитных ионов Fe^{3+} на немагнитные ионы Al^{3+} [29]. Кроме того, замещение ионов железа немагнитными ионами позволяет влиять на намагниченность насыщения в сторону заметного снижения [24]. Легирование алюминием также находит применение при улучшении свойств тонких пленок ферритов [17, 22, 29]. Последние являются привлекательным кандидатом для перпендикулярной магнитной записи сверхвысокой плотности [17, 18]. К сожалению, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ демонстрирует низкий коэффициент прямоугольности петли гистерезиса и не очень высокую коэрцитивную силу, что не позволяет достигнуть приемлемого соотношения сигнал-шум [17]. Получение тонких пленок замещенного алюминием гексаферрита бария позволяет решить эту проблему и получать перспективные материалы для устройств миллиметрового диапазона нового поколения [22].

Исследования в области получения $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ показали, что в данной системе нет непрерывного ряда твердых растворов. Область несмешиваемости лежит в интервале значений x от 6 до 7,2 [30]. Значительное количество работ посвящено получению и изучению свойств $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ при небольших степенях замещения (до $x = 2$) [17, 18, 20, 22, 23, 29].

При получении чистого и замещенного алюминием гексаферрита бария, как правило, используется керамический метод [23, 29–31]. Данный подход предполагает тщательное перемешивание карбоната бария, оксида железа (III) и оксида алюминия. Это приводит к невысокой степени гомогенности получаемых образцов, а также вызывает необходимость неоднократного спекания и перетиравания [23]. Также недостатком данного метода является необходимость достижения высоких температуры и продолжительности синтеза [23, 29]. Так авторы [29] проводили получение $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ при температурах до 1300 °С и рентгеновский фазовый анализ показывал загрязненность данных образцов, в том числе, исходными компонентами. Дальнейшее увеличение температуры синтеза, помимо роста энергозатрат, приводит к другим нежелательным последствиям. Во-первых, при спекании выше 1300 °С возможно частичное восстановление трехвалентного железа до двухвалентного, что ухудшает магнитные свойства получаемого материала. Это вынуждает проводить спекание в атмосфере кислорода. Во-вторых, высокие температуры синтеза исключают получение гексаферритов, легированными также легколетучими элементами. В качестве альтернатив твердофазному синтезу оксидных материалов предложены методы: гидротермальный, микроволновый, соосаждения и контролируемого горения [32–41]. Преимущества последнего перед керамическим: более высокая степень однородности образцов в силу распределения компонентов на ионном уровне, большая удельная поверхность, а также значительное снижение температуры синтеза [39–40, 42]. Это дает принципиальную возможность получать ряд твердых растворов при более низких температурах с большим содержанием легирующего элемента, синтезировать оксидные материалы с развитой поверхностью и легировать их легколетучими элементами. Данный метод также имеет преимущества перед другими альтернативами: нет

нужды в сложном оборудовании (автоклавах, микроволновых печах и т. д.) и позволяет избежать потери части ионов с раствором (при соосаждении).

В рамках данного исследования проводилось получение и характеристика гексаферрита бария, замещенного алюминием при степенях замещения x от 0 до 3.

Экспериментальная часть

При получении образцов замещенного гексаферрита бария $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ методом самовозгорания использовали нитрат бария ($Ba(NO_3)_2$, «ч.д.а.»), девятиводный нитрат железа (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, «ч») и ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, «хч») (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав исходной шихты, масс. %

Степень замещения	$Ba(NO_3)_2$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
$x = 0$	5,11	94,89	0
$x = 1$	5,14	87,48	7,38
$x = 2$	5,17	79,98	14,85
$x = 3$	5,20	72,39	22,41

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 путем 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 150...200 °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. Окончательное спекание проводили при 1100 °С в течение 4 часов.

Химический состав полученных порошков определяли на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7001F с функцией микроанализа. Элементный состав образцов представлен в табл. 2. На рис. 1 представлены изображения образцов, полученные на электронном микроскопе во вторичных электронах.

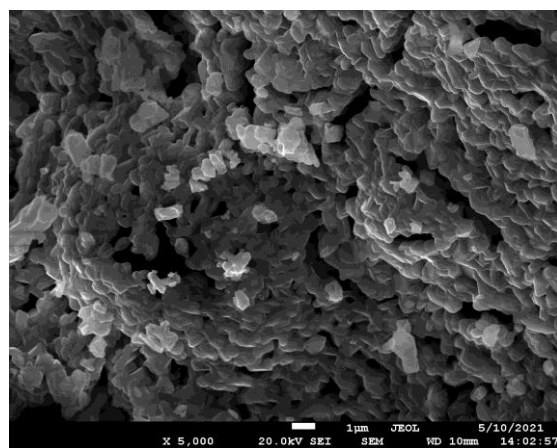
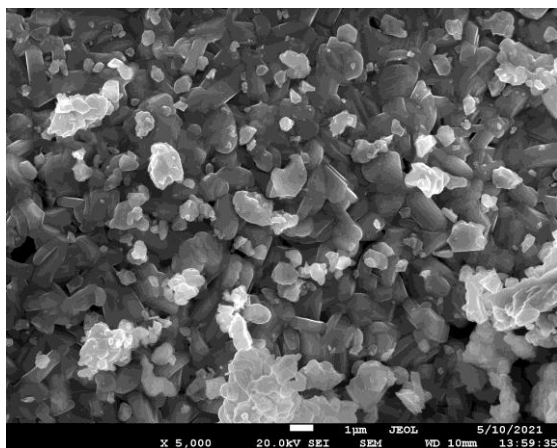
Таблица 2

Элементный состав, ат. %

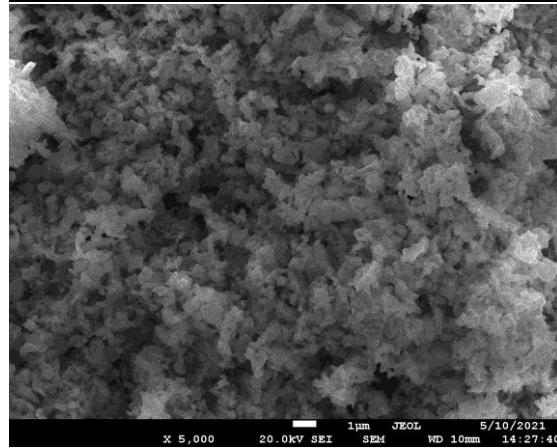
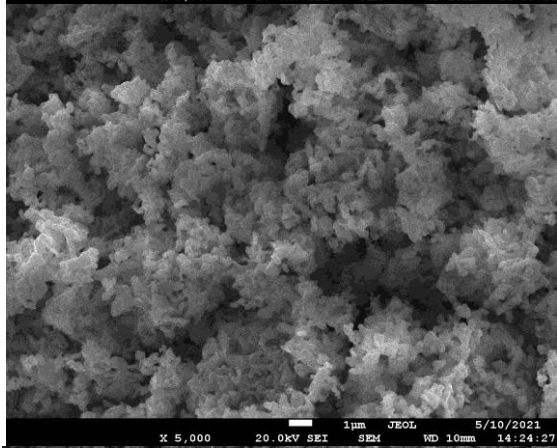
Образец	Ba	Al	Fe	Ba : Al : Fe
$x = 0$	8,12	0	91,88	1,06 : 0 : 12
$x = 1$	7,84	8,75	83,40	1,02 : 1,14 : 10,86
$x = 2$	7,80	19,85	72,35	1,02 : 2,58 : 9,42
$x = 3$	7,97	21,44	70,59	1,04 : 2,80 : 9,20

Полученные образцы исследовали методом порошковой дифрактометрии. Регистрацию рентгенограмм проводили на многофункциональном дифрактометре Rigaku Ultima IV при скорости съемки 1°/мин. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что при использовании метода самовозгорания образование гомогенного замещенного алюминием гексаферрита бария происходит при температуре 1100 °С, в то время как образцы, получаемые керамическим методом, содержат фазы Fe_2O_3 и Al_2O_3 вплоть до 1300 °С [29].

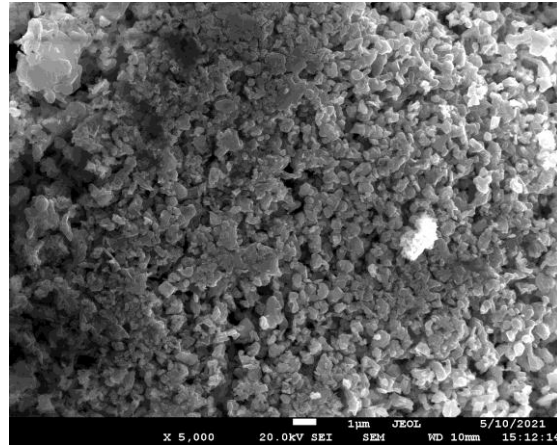
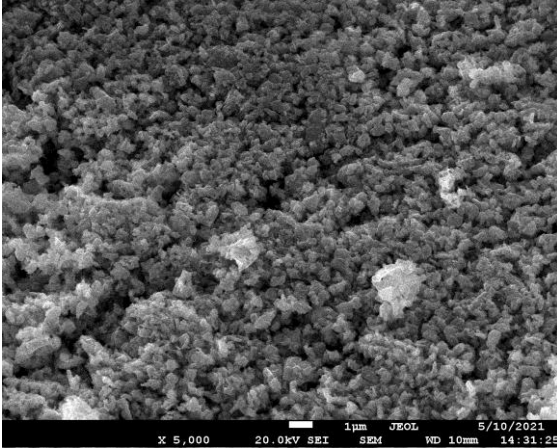
$x = 0$



$x = 1$



$x = 2$



$x = 3$

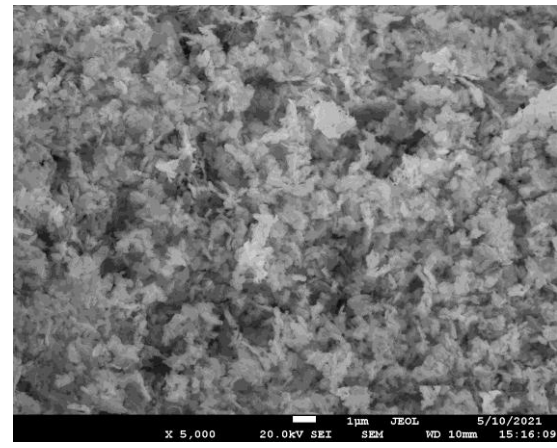
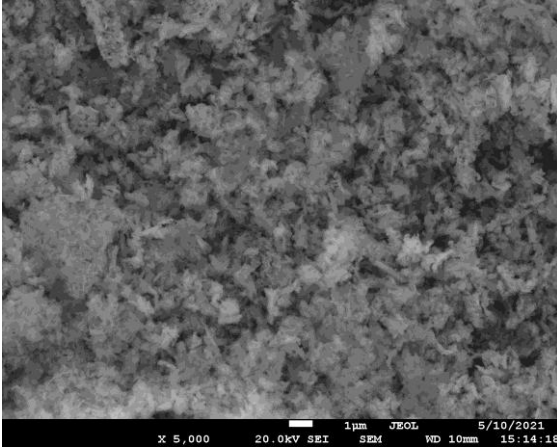


Рис. 1. Электронные изображения образцов $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ во вторичных электронах

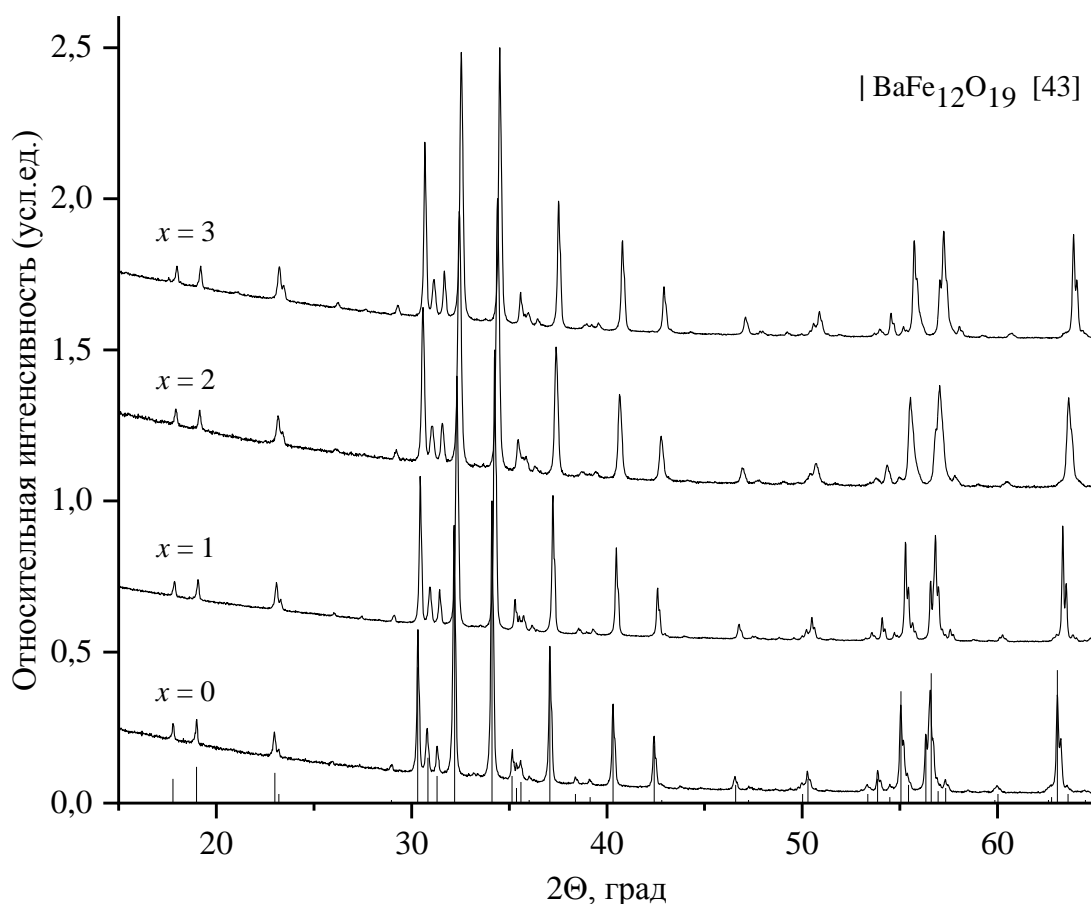


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы образцов $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$, полученных методом самовозгорания при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, в сравнении с литературными данными [43]

В табл. 3 представлены рассчитанные параметры решетки полученных образцов чистого и замещенного алюминием гексаферрита бария.

Таблица 3

Параметры решетки и объем элементарной ячейки

Образец	a , Å	c , Å	V , Å ³
$x = 0$	5,892	23,210	697,8
$x = 1$	5,870	23,108	689,4
$x = 2$	5,847	23,044	682,2
$x = 3$	5,828	22,981	676,0
$BaFe_{12}O_{19}$ [44]	5,893	23,194	697,6

Выводы

Метод самовозгорания позволяет эффективно получать сложные оксиды, что было продемонстрировано на примере гексаферрита бария, замещенного алюминием. В результате проведенной серии экспериментов были получены монофазные образцы $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ со степенями замещения железа до $x = 3$. Также был произведен расчет параметров структуры полученных образцов.

Благодаря большей степени гомогенности, достигаемой за счет перевода компонентов в раствор, и меньшему размеру образующихся частиц оксида, удалось снизить температуру синтеза материала с 1300 до $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Снижение температуры синтеза позволит получать материалы с более развитой поверхностью и дает принципиальную возможность легирования легколетучими элементами.

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. 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.
3. 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.
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, 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, 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, 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, 153001. DOI: 10.1088/1361-6463/abd272.
11. 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.
12. 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, 159500. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159500.
13. 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, 167839. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167839.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Feng J., Matsushita N., Murakoso T., Nakagawa S., Naoe M. (1999). Effects of Al Substitution for Fe in Ba Ferrite thin Films. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, vol. 193, no. 1–3, pp. 152–154. DOI:10.1016/s0304-8853(98)00421-1.
18. Feng J., Matsushita N., Watanabe K., Nakagawa S., Naoe M. Al Substituted Ba Ferrite Films with High Coercivity and Excellent Squariness for Low Noise Perpendicular Recording Layer. *J. Appl. Phys.*, vol. 85, 1999, pp. 6139–6141. DOI:10.1063/1.3579262.
19. Zhou, X.Z., Morrish A.H., Yang Z., Zeng H.-X. Co-Sn Substituted Barium Ferrite Particles. *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, no. 10, pp. 5556–5558. DOI:10.1063/1.355687.

20. Qiu J., Zhang Q., Gu M., Shen H. Effect of Aluminum Substitution on Microwave Absorption Properties of Barium Hexaferrite. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, no. 10, 103905. DOI: 10.1063/1.2135412.
21. 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, 121634. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121634.
22. Ustinov A.B., Tatarenko A.S., Srinivasan G., Balbashov A.M. (2009). Al Substituted Ba-Hexaferrite Single-Crystal Films for Millimeter-Wave Devices. *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 105, no. 2, 023908. DOI:10.1063/1.3067759.
23. Thongmee S., Osotchan T., Winotai P., Tang I.M. Fluctuations in the Local Fields Due to Al³⁺ Ions Substitution in the M-Type Barium Hexaferrites, BaFe_{12-x}Al_xO₁₂. *Int. J. Mod. Phys. B*, 1998, vol. 12, no. 27–28, pp. 2847–2855. DOI:10.1142/S0217979298001666.
24. Albanese G., Asti G., Batti P. On the Effects of Partial Substitution of Fe by Ga in SrFe₁₂O₁₉. *Nuovo Cimento B*, 1968, vol. 58, no. 2, pp. 467–479. DOI:10.1007/bf02712001.
25. Kubo O., Ogawa E. Barium Ferrite Particles for High Density Magnetic Recording. *J. Magn. Mater.*, 1994, vol. 134, no. 2–3, pp. 376–381. DOI:10.1016/0304-8853(94)00147-2.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. Wang S., Ding J., Shi Y., Chen Y.J. High Coercivity in Mechanically Alloyed BaFe₁₀Al₂O₁₉. *J. Magn. Mater.*, 2000, vol. 219, no. 2, pp. 206–212. DOI:10.1016/s0304-8853(00)00450-9.
30. Albanese G., Carbuicchio M., Deriu A., Substitution of Fe³⁺ by Al³⁺ in the Trigonal Sites of M-Type Hexagonal Ferrites. *Nuovo Cimento B*, 1973, vol. 15, no. 2, pp. 147–158. DOI:10.1007/bf02894778.
31. Albanese G. Mössbauer Investigation of Aluminium Substituted Barium Hexaferrite in the Paramagnetic State. 1995, *J. Magn. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 421–426. DOI:10.1016/0304-8853(95)00063-1.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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, p. 158140. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.158140.
38. 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.

39. 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, 156353. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156353.
40. 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.
41. Del Toro R.S., Pinto-Castilla S., Cañizale E., Ávila E., Díaz Y., Gutiérrez B., Sifontes A.B. Synthesis of SrFe(Al)O₃– δ –SrAl₂O₄ Nanocomposites Via Green Route. *Nano-Structures & Nano-Object.*, 2020, vol. 22, pp. 100437. DOI:10.1016/j.nanoso.2020.100437.
42. Rekhila G., Trari M. Physical Properties of the Ferrites NiFe₂–xMnxO₄ (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.
43. 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.
44. 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: nstzvriv@mail.ru

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

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

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

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

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

Вепрева Анастасия Владимировна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: nastyabugavuga@gmail.com

Крошнина Валерия Вячеславовна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: flora.valeriya@mail.ru

Некорыснова Надежда Сергеевна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: nadin5004@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, кафедра экологии 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, 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 14 мая 2021 г.

APPLICATION OF SELF-COMBUSTION METHOD FOR SYNTHESIS OF ALUMINUM-SUBSTITUTED BARIUM HEXAFERRITE

A.S. Chernukha, *chernukhaas@susu.ru*;
A.A. Zvereva, *nstzrvv@mail.ru*
G.M. Zirnik, *glebanaz@mail.ru*
K.E. Mustafina, *karina040801@gmail.com*
D.R. Pashnin, *den.pashnin.01@mail.ru*
O.V. Dyukova, *DOLW@mail.ru*
E.V. Malev, *melomen28@mail.ru*
A.V. Vepreva, *nastyabugavuga@gmail.com*
V.V. Kroshnina, *flora.valeriya@mail.ru*
N.S. Nekorysnova, *nadin5004@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

Oxide materials have traditionally attracted the attention of researchers around the world. This is due to their wide range of applications: electrical engineering, electronics, special coatings, chemical technologies, etc. Doping of oxide materials with various elements such as Al, Bi, Zn, Co, Sn, Ti, B, Sb and others is widespread in order to fine-tune their physicochemical properties. In particular, doping of barium hexaferrite with aluminum is of particular interest, since this allows one to change such important parameters as saturation magnetization (σ_S), coercive force (HC), squareness coefficient of the hysteresis loop (K), as well as to influence the anisotropy field and microwave properties of the material. Since the preparation of $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ by the classical ceramic method requires thorough grinding of the starting materials, preliminary sintering, high temperature (above 1300 °C) and duration of the synthesis, it was decided to test an alternative method for obtaining aluminum-substituted barium hexaferrite. As such, we have chosen the self-combustion method. During the synthesis a solution of nitrates of the corresponding metals with citric acid was prepared. After neutralization and evaporation of the solution, the resulting mass was heated in a muffle furnace to carry out the spontaneous combustion process and remove residual carbon. The final sintering of samples with the composition $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ (for $x = 0, 1, 2, \text{ and } 3$) was carried out in a muffle furnace with a precision temperature controller at 1100 °C for 4 hours. The obtained samples were studied by the powder diffractometry method, scanning electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis. It has been established that the self-ignition method makes it possible to obtain homogeneous samples of barium hexaferrite substituted with aluminum at a lower temperature compared to the classical ceramic method. The parameters of the structure of the obtained samples were also determined. The tested method not only makes it possible to obtain aluminum-substituted barium hexaferrite at lower temperatures, but also makes it possible to dope ferrites with highly volatile elements.

Ключевые слова: barium hexaferrite, substitution by aluminum, $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$, self-combustion method.

Received 14 May 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Использование метода самовозгорания для получения замещенного алюминием гексаферрита бария / А.С. Чернуха, А.А. Зверева, Г.М. Зирник и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 111–119. DOI: 10.14529/chem210312

FOR CITATION

Chernukha A.S., Zvereva A.A., Zirnik G.M., Mustafina K.E., Pashnin D.R., Dyukova O.V., Malev E.V., Vepreva A.V., Kroshnina V.V., Nekorysnova N.S., Zhivulin V.E., Mosunova T.V., Vinnik D.A. Application of Self-Combustion Method for Synthesis of Aluminum-Substituted Barium Hexaferrite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 3, pp. 111–119. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210312