

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ СОСТАВА $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$

А.И. Ковалев¹, Д.А. Винник², Д.А. Жеребцов², Е.А. Белая¹

¹ Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В данной работе изучался золь-гель синтезе М-феррита состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$). Методика синтеза строится на получении геля из лимонной кислоты и нитратов бария, стронция и железа, его прокаливании при 500 °С, механохимической активации и затем прокаливании при 700 °С. Целевой продукт представляет собой порошок тёмно-коричневого цвета, который исследовался с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Однофазное состояние полученных образцов подтверждается методом порошковой рентгенографии. При сравнении рентгенограмм синтезированных гексаферритов с рентгенограммами образцовых соединений из базы ICDD наблюдается совпадение всех дифракционных максимумов. Рассчитанные из рентгенограмм параметры элементарной ячейки образцов линейно зависят от степени замещения бария в гексаферрите в соответствии с выполнением правила Vegard для твердых растворов, что подтверждает успешное замещение ионов бария на ионы стронция в структуре гексаферрита бария. Морфологические параметры частиц полученных твердых растворов исследовались с помощью СЭМ. Анализ полученных электронно-микроскопических изображений указывает на образование частиц со средним размером 50 нм для всех полученных твердых растворов. Средний размер ОКР, вычисленный по формуле Шеррера, составил 25 нм. Свойственная частицам гексаферритов огранка в виде правильного шестиугольника на снимках СЭМ не наблюдается из-за небольшого размера частиц. Картирование полученных снимков указывает на высокую степень гомогенизации при выбранной схеме синтеза. При помощи ДСК получены значения температуры Кюри для всех степеней замещения. Установлено, что температура Кюри плавно увеличивается с ростом степени замещения.

Ключевые слова: гексаферриты, золь-гель метод, РФА, СЭМ

Введение

Ферриты – это сложные оксиды, состоящие из оксидов железа и оксидов других металлов. Гексаферритами называют ферриты, изоструктурные магнетоплюмбиту, имеющие формулу $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$. Гексагональные ферриты делят на несколько типов: М, Z, W, X, Y, U, из них ферриты М-типа получили широкое распространение, что обусловлено их уникальными свойствами. М-ферриты обладают химической стабильностью, магнитной анизотропией вдоль оси c , широким диапазоном частот магнитного резонанса, высокими значениями как электрического сопротивления, так и температуры Кюри [1–3].

В настоящее время для синтеза гексаферритов применяют широкий диапазон методов. М-ферриты получают керамическим методом [4], золь-гель [5], микроэмульсионным [6] и методом соосаждения [7], а также выращиванием из расплава [8], гидротермальным выращиванием кристаллов [9], сжиганием с углеродом [10], микроволновым сжиганием [11], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [12].

Материалы на основе гексагональных М-ферритов нашли широкое применение для производства постоянных магнитов, в устройствах записи и хранения данных, ферритовых сердечников для катушек индуктивности, пигментов, сенсоров, а также катализаторов [2, 3, 13].

Исследователи в [14–16] сообщают об успешном применении М-ферритов в качестве компонента для гипертермального метода лечения раковых заболеваний.

Известно, что замещение гексаферрита бария различными ионами приводит к изменению свойств. Так, замещение на ионы Al повышает остаточную индукцию гексаферрита, но в то же

время снижает коэрцитивную силу, что подходит для дальнейшего использования гексаферрита в качестве микроволнового сканера [1]. Использование вместо одного иона-заместителя Al сразу двух – Y и Co – выгодно при получении материала для микроволновых устройств [13]. Авторы исследования [17] утверждают, что замещение на ион Pb позволяет получать материал, пригодный для использования в трансформаторах и ферритовых фильтрах, работающих на высоких частотах. Материал, получаемый из гексаферрита бария, замещённого ионами La-Ca-Co, применяется в высокочастотной и микроволновой технике [4]. Включая в состав гексаферрита бария ионы Tb, можно получать материал, пригодный для высокочастотных приборов и устройств магнитной записи данных [18].

Если же для замещения использовать Co и Ti, то полученный гексаферрит подойдёт для записи данных в таких устройствах, как, например, компьютерные жесткие диски (SSD). Этому способствует малый размер зёрен, малая коэрцитивная сила и высокая индукция насыщения [1]. Для этих же целей может подойти совместное замещение ионами Ni, Co и Sr [19].

Для создания микроволновых поглотителей можно использовать гексаферрит бария замещённый ионами Ga, Zn и Sr [20]. Перспективным материалом для микроволнового поглотителя является Nd-Cd замещённый гексаферрит [21].

Совместное использование ионов Sr, Ca и Al для замещения гексаферрита бария позволяет добиться большой удельной энергии магнита [5, 22], поскольку известно, что для повышения удельной энергии постоянного магнита увеличивают коэрцитивную силу и остаточную индукцию материала.

Целью данной работы является золь-гель синтез нанодисперсных гексаферритов бария замещённого Sr состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ со степенями замещения $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$.

Экспериментальная часть

Золь-гель синтез гексаферритов состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$) проводили по следующей схеме: навески нитратов $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворили в 20 мл дистиллированной воды, добавили моногидрат лимонной кислоты в 2-кратном избытке относительно нитрат-ионов. После полного растворения лимонной кислоты полученную смесь выдерживали при 100 °С в сушильном шкафу до образования пористого продукта тёмно-коричневого цвета. Полученный гель выдерживали в муфельной печи 3 ч при 500 °С. После прокаливания получившийся порошок светло-коричневого цвета перетирала в агатовой ступке и термически обрабатывали при 700 °С в течение 3 ч.

Целевой продукт представлял собой порошок тёмно-коричневого цвета, который затем исследовали с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Обсуждение результатов

На рентгенограммах всех полученных образцов (рис. 1) присутствуют только дифракционные максимумы, соответствующие целевому соединению состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$, что позволяет сделать заключение об отсутствии в полученных образцах примесных фаз.

По формуле Шеррера рассчитаны ОКР для каждого из образцов, результаты занесены в таблицу. Средний размер ОКР всех образцов равен 25 нм. При расчётах К принималась равной 0,94, а длина волны медного излучения $\lambda = 1,5454 \text{ \AA}$, β – полуширина на полувысоте дифракционного максимума.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Проведено индентирование всех полученных рентгенограмм и определены параметры элементарной ячейки для каждого полученного твердого раствора. Анализ рис. 2 выявляет линейную зависимость параметров a и c от степени замещения x , что подтверждает формирование твердых растворов замещения согласно правилу Vegarda.

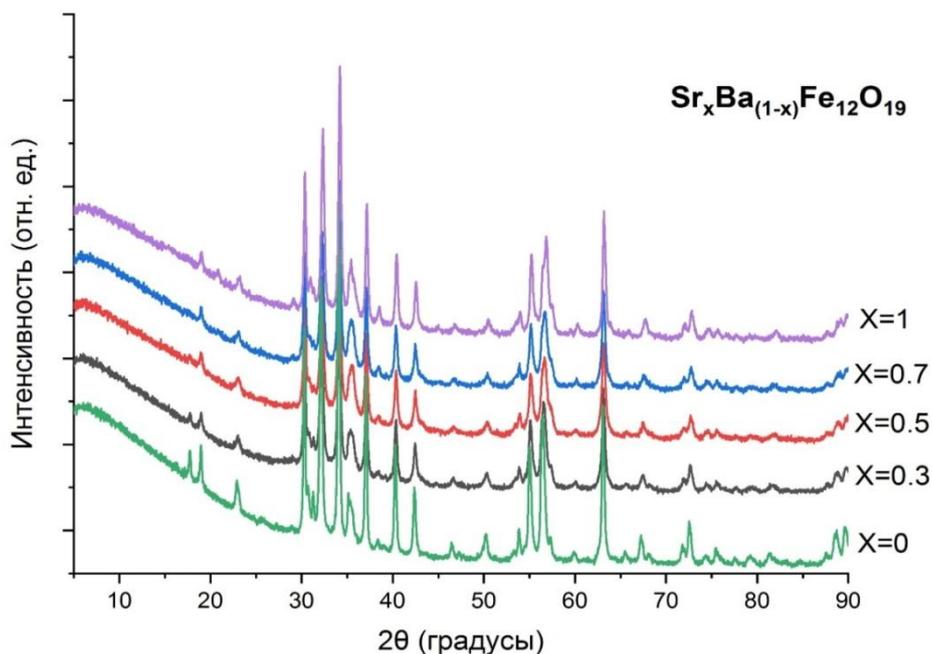


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов гексаферритов $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ со степенями замещения $x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$

Таблица

Температуры Кюри, параметры элементарной ячейки и размер ОКР для полученных образцов гексаферритов $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$

| x | $T_c, ^\circ C$ | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $D, \text{нм}$ |
|-----|-----------------|---------------|---------------|----------------|
| 0 | 447,9 | 5,899 | 23,244 | 29,8 |
| 0,3 | 448,7 | 5,894 | 23,186 | 24,6 |
| 0,5 | 449,4 | 5,889 | 23,176 | 22,9 |
| 0,7 | 450,0 | 5,888 | 23,166 | 22,9 |
| 1 | 450,9 | 5,885 | 23,084 | 25,7 |

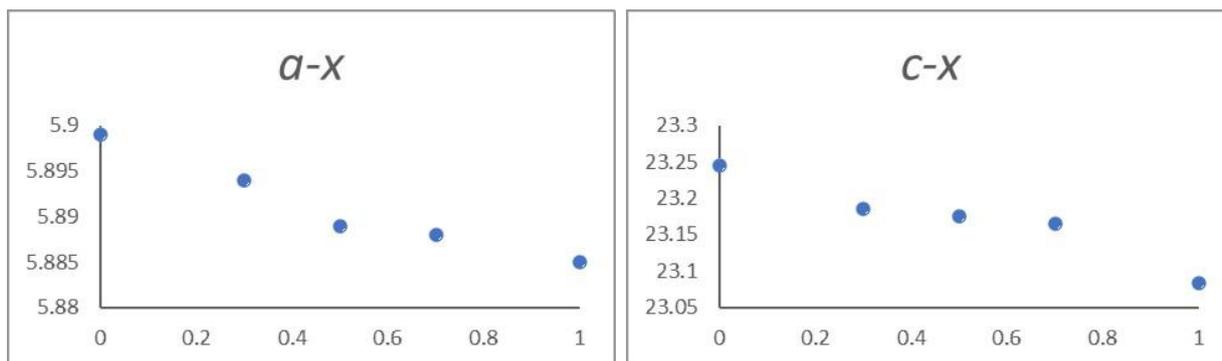


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки от степени замещения для полученных гексаферритов $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$

Анализ электронно-микроскопических изображений порошков (рис. 3) показывает, что средний размер частиц для всех полученных образцов гексаферритов составляет 50 нм. Для каждого образца наблюдается агрегация наночастиц. Картирование полученных снимков указывает на высокую степень гомогенизации исходных реагентов при выбранной схеме синтеза, что видно на примере $SrFe_{12}O_{19}$ (рис. 4).

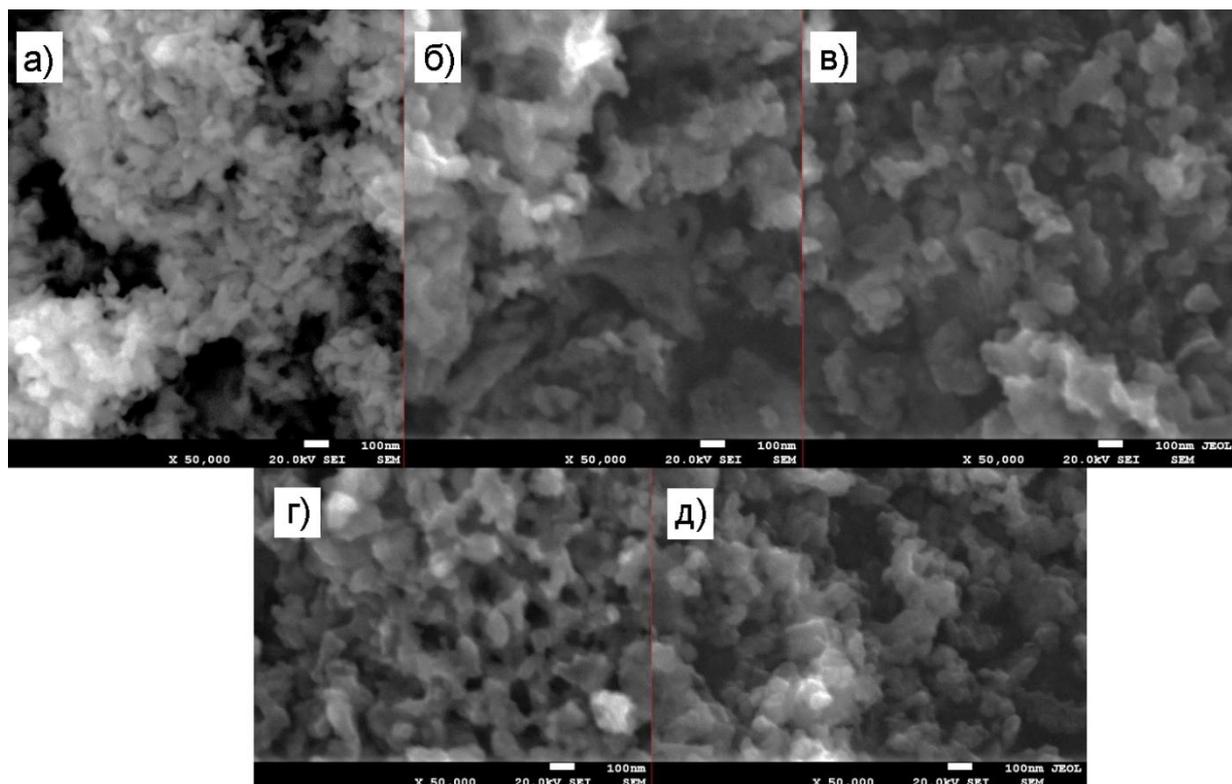


Рис. 3. Снимки полученных гексаферритов состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$, полученные методом СЭМ при увеличении 50000: а) $x = 0$; б) $x = 0,3$; в) $x = 0,5$; г) $x = 0,7$; д) $x = 1$

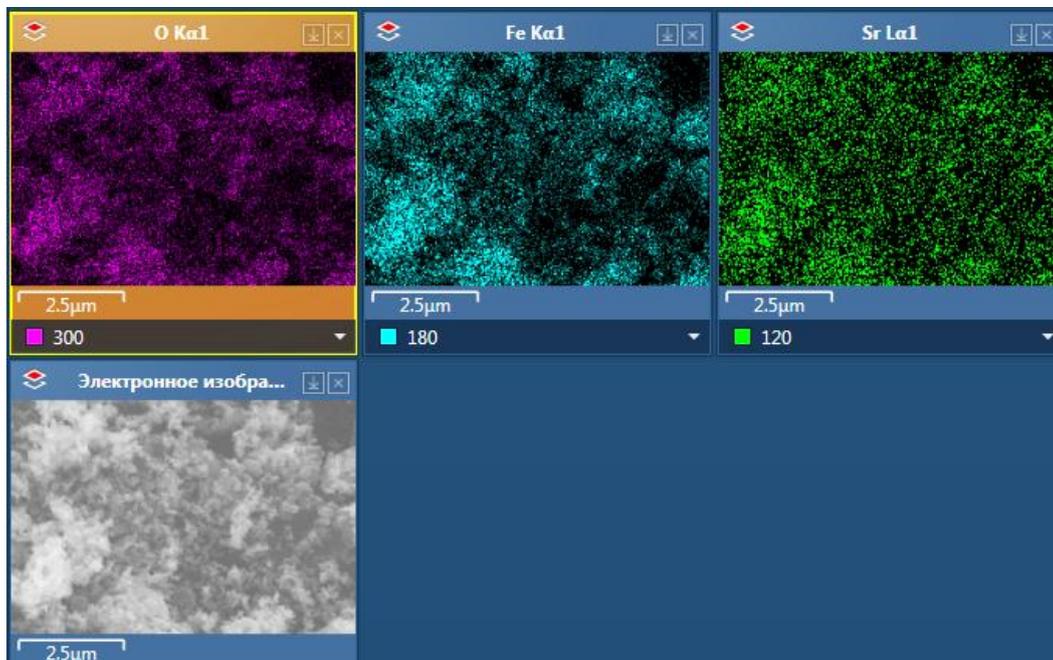


Рис. 4. Распределение ионов кислорода, железа и стронция в образце $SrFe_{12}O_{19}$

На основании данных ДСК получены дифференциальные зависимости ДСК (ДДСК) (рис. 5) для определения температуры Кюри (T_c), полученные значения занесены в таблицу. Анализ данных таблицы указывает на планомерное увеличение температуры Кюри с ростом степени замещения x .

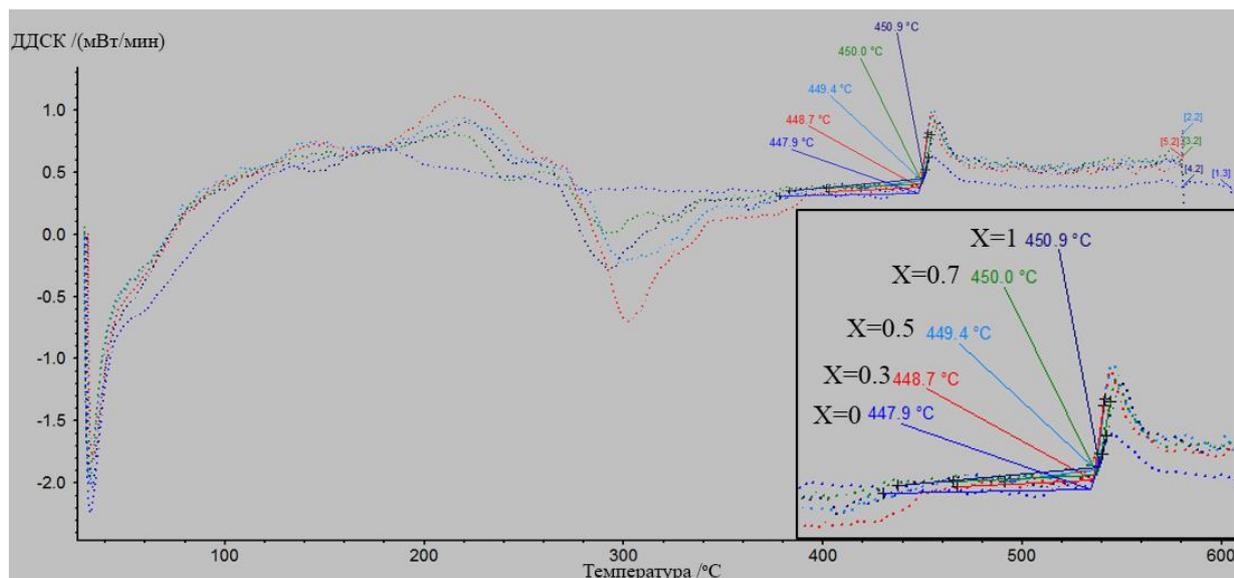


Рис. 5. ДДСК синтезированных образцов гексаферритов $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$

Заключение

Низкотемпературным золь-гель методом получены однофазные гексаферриты состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1$). Средний размер частиц, наблюдаемый методом СЭМ, равен 50 нм, средний вычисленный размер по формуле Шеррера равен 25 нм. Методом РФА подтверждается однофазный состав образцов: рентгенограммы полностью отвечают целевому соединению. Линейная зависимость параметров a и c от степени замещения ионов бария на ионы стронция x подтверждает формирование твердых растворов замещения согласно правилу Вегарда. Наблюдается планомерное увеличение температуры Кюри с ростом степени замещения x .

Список источников

1. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* 2012;57(7):1191–1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
2. Nikmanesh H., Hoghoghifard S., Hadi-Sichani B. Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure. *J. Alloys Compd.* 2019;775:1101–1108. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.051.
3. Hashhash A., Hassen A., Baleidy W. S., Refai H. S. Impact of rare-earth ions on the physical properties of hexaferrites $Ba_{0.5}Sr_{0.5}RE_{0.6}Fe_{11.4}O_{19}$, (RE = La, Yb, Sm, Gd, Er, Eu, and Dy). *J. Alloys Compd.* 2021;873:159812. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159812.
4. Dai Y., Lan Z., Yu Z., Sun K., Guo R., Wu G., Jiang X., Wu C., Liu Y., Liu H., Tong W. Effects of La substitution on micromorphology, static magnetic properties and low ferromagnetic resonance linewidth of self-biased M-type Sr hexaferrites for high frequency application. *Ceram. Int.* 2021;47(7):8980–8986. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.020.
5. Han G., Sui R., Yu Y., Wang L., Li M., Li J., Liu H., Yang W. Structure and magnetic properties of the porous Al-substituted barium hexaferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2021;528:167824. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167824.
6. Rasheed A., Bibi I., Majid F., Kamal S., Taj B., Raza M., Khaliq N., Katubi K., Ezzine S., Alwadi N., Iqbal M. Mn doped $SrFe_{12}O_{19}$ fabricated via facile microemulsion route and solar-light-driven photocatalytic removal of crystal violet dye. *Phys. B Condens. Matter.* 2022;646:414303. DOI: 10.1016/j.physb.2022.414303.
7. Wang Z., Yang M., Zheng B., Wang P., Wang Y., Chen H., Song X., Liu J., Zhang M. Tunable magnetization of single domain M-type barium hexagonal ferrite nano powders by Co–Ti substitution via chemical co-precipitation plus molten salts method. *Ceram. Int.* 2022;48(19):27779–27784. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.079.

8. Serletis C., Litsardakis G., Pavlidou E., Efthimiadis K. Magnetic properties of co-precipitated hexaferrite powders with Sm-Co substitutions optimized with the molten flux method. *Phys. B Condens. Matter.* 2017;525:78–83. DOI: 10.1016/j.physb.2017.09.025.
9. Kaman O., Kubániová D., Knižek K., Kubíčková L., Klementová M., Kohout J., Jiráček Z. Structure and magnetic state of hydrothermally prepared Mn-Zn ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 2021;888:161471. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161471.
10. Martirosyan K.S., Galstyan E., Hossain S., Wang Y., Litvinov D. Barium hexaferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties. *Mater. Sci. Eng. B.* 2011;176(1):8–13. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.08.005.
11. Mahmoud M.H., Hassan A., Said A., Taha T. Structural, magnetic, and catalytic studies of microwave-combustion/ball-mill synthesized zinc ferrite nanoparticles. *Inorg. Chem. Commun.* 2022;144:109932. DOI: 10.1016/j.inoche.2022.109932.
12. You L., Qiao L., Zheng J., Jiang M., Jiang L., Sheng J. Magnetic properties of La-Zn substituted Sr-hexaferrites by self-propagation high-temperature synthesis. *J. Rare Earths.* 2008;26(1):81–84. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60042-3.
13. Li L.-Z., Sokolov A., Yu C., Li Q., Li Q., Qian K., Harris V. Effects of Y-Co co-substitution on the structural and magnetic properties of M-type strontium hexaferrites. *Ceram. Int.* 2021;47(18):25514–25519. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.275.
14. Tkachenko M.V., Ol'khovik L.P., Kamzin A.S. Polyfunctional bioceramics modified by M-type hexagonal ferrite particles for medical applications. *Tech. Phys. Lett.* 2011;37(6):494–496. DOI: 10.1134/S1063785011060149.
15. Tkachenko M.V. et al. Polyfunctional bioceramics based on calcium phosphate and M-type hexagonal ferrite for medical applications. *Tech. Phys. Lett.* 2014;40(1):4–6. DOI: 10.1134/S106378501401012X.
16. Danewalia S.S., Singh K. Bioactive glasses and glass-ceramics for hyperthermia treatment of cancer: state-of-art, challenges, and future perspectives. *Mater. Today Bio.* 2021;10:100100. DOI: 10.1016/j.mtbio.2021.100100.
17. Prathap S., Madhuri W., Meena S.S. Multiferroic properties and Mössbauer Study of M-type hexaferrite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized by the high energy ball milling. *Mater. Charact.* 2021;177:111168. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111168.
18. Almessiere M.A., Slimani Y., Gungunes H., Manikandan A., Baykal A. Investigation of the effects of Tm^{3+} on the structural, microstructural, optical, and magnetic properties of Sr hexaferrites. *Results Phys.* 2019;13:102166. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102166.
19. Alna'washi G.A., Alsmadi A., Bsoul I., Salameh B., Alzoubi G., Shatnawi M., Hamasha S., Mahmood S. Investigation on X-ray photoelectron spectroscopy, structural and low temperature magnetic properties of Ni-Ti co-substituted M-type strontium hexaferrites prepared by ball milling technique. *Results Phys.* 2021;28:104574. DOI: 10.1016/j.rinp.2021.104574.
20. Huang K., Yu J., Zhang L., Xu J., Yang Z., Liu C., Wang W., Kan X. Structural and magnetic properties of Gd-Zn substituted M-type Ba-Sr hexaferrites by sol-gel auto-combustion method. *J. Alloys Compd.* 2019;803:971–980. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.348.
21. Singh V.P., Batoor K., Singh M., Kumar S., Kumar G. Giant magnetization and ultra-low loss in non-magnetic ion-substituted barium nanohexaferrite matrix. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020;31(5):3951–3959. DOI: 10.1007/s10854-020-02943-5.
22. Elkhoud S., Yamkane Z., Louafi J., Moutataouia M., Omari L., Elouafi A., Moubah R., Lasri H., El Moussaoui H. Structural, morphological and magnetic properties of $\text{Sr}_{0.54}\text{Ca}_{0.46}\text{Fe}_{6.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{19}$ M-type hexaferrites: Effects of annealing temperature. *Solid State Commun.* 2021;337:114453. DOI: 10.1016/j.ssc.2021.114453.

Ковалев Андрей Игоревич – студент, Челябинский государственный университет (Челябинск). E-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: vinnikda@susu.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Белая Елена Александровна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии твердого тела и нанопроцессов, Челябинский государственный университет (Челябинск). E-mail: wea.csu@gmail.com

Поступила в редакцию 28 октября 2022 г.

DOI: 10.14529/chem230112

SOL-GEL SYNTHESIS OF NANODISPERSED SOLID SOLUTIONS BASED ON BARIUM HEXAFERRITE $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$

A.I. Kovalev¹, kovalev-andrey-i@mail.ru

D.A. Vinnik², vinnikda@susu.ru

D.A. Zherebtsov², zherebtsov_da@yahoo.com

E.A. Belaya¹, wea.csu@gmail.com

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The present paper provides data on the sol-gel synthesis of M-ferrite with the $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ ($x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1$) composition. The synthesis technique is based on the preparation of a polymeric citrate complex from citric acid and nitrates of barium, strontium, and iron, its calcination at 500 °C followed by mechanochemical activation, and calcination at 700 °C. The target product is a dark brown powder, which has been studied by the XRD and SEM methods, energy-dispersive X-ray spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The single-phase state of the obtained samples is confirmed by powder X-ray diffraction. The X-ray patterns of the synthesized hexaferrites match the X-ray patterns of reference compounds from the ICDD database for all diffraction maxima. The unit cell parameters of the samples have been calculated from the X-ray diffraction patterns. They linearly depend on the degree of barium substitution in hexaferrite, that is, the successful replacement of barium ions in the crystal lattice by strontium ions, due to the Vegard rule for solid solutions. Morphological parameters have been studied using SEM, the analysis of the obtained images indicates the formation of nanodispersed hexaferrites, for which the average particle size is 50 nm. The average particle size, calculated by the Scherrer's formula, equals 25 nm. The usual hexagonal form of hexaferrite particles has not been observed in the SEM images due to the small particle size. Energy-dispersive X-ray spectroscopy of the obtained images indicates a high degree of homogenization for the chosen synthesis technique. Using the DSC method we obtained values of Curie temperature which show it's increases linearly with an increasing of Sr weight percent.

Keywords: hexaferrites, sol-gel synthesis, XRD, SEM

Received 28 October 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Золь-гель синтез нанодисперсных твердых растворов на основе гексаферрита бария состава $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ / А.И. Ковалев, Д.А. Винник, Д.А. Жеребцов, Е.А. Белая // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 1. С. 131–137. DOI: 10.14529/chem230112

FOR CITATION

Kovalev A.I., Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Belaya E.A. Sol-gel synthesis of nanodispersed solid solutions based on barium hexaferrite $Sr_xBa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(1):131–137. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230112