

УДК 546.43' 723 – 36: 544.23.022.246

Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, Л.Л. Чмель, А.В. Рак

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$

Исследовано влияние модифицирующих добавок на структуру и магнитные свойства ГФБ М-типа. Установлена концентрационная область существования твердых растворов системы $BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19\pm\gamma}$

ВВЕДЕНИЕ. Гексаферрит бария со структурой магнетоплюмбита (ГФБ М-типа) обладает уникальными магнитными свойствами, а именно высокими значениями магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы, относительно высокими значениями магнитного момента, а также отличной химической стабильностью и коррозионной устойчивостью [1—6]. В связи с этим он является перспективным для получения на его основе материалов для постоянных магнитов нового поколения [7], для систем высокоплотной записи и хранения информации [8], различных современных СВЧ-устройств [9].

Часто для различных технических применений ГФБ М-типа требуется регулировать магнитные характеристики, а для некоторых областей, например, для магнитной записи, необходимо значительное снижение коэрцитивной силы (H_c) и повышение при этом магнитного момента (M_s). Именно в связи с этим особое внимание уделяется модифицированию гексаферритов бария, которое позволяет управлять их электрофизическими свойствами [10—12].

Структура ГФБ М-типа состоит из кубического блока S , имеющего структуру шпинели, и гексагонального блока R , содержащего ионы бария Ba^{2+} (рис. 1). Гексагональная элементарная ячейка такой структуры состоит из десяти слоев ионов кислорода O^{2-} . В ней ионы железа Fe^{3+} занимают пять различных кристаллографических позиций: тетраэдрическую ($4f_1$), октаэдрические ($12k$, $2a$, $4f_2$) и позицию, образованную пятью ионами кислорода с центрами при вершинах тригональной бипирамиды ($2b$) [13]. В магнитно упорядоченном состоянии спины молекулы ГФБ ($BaFe_{12}O_{19}$) в позициях $12k$, $2a$, $2b$ направлены параллельно оси легкого намагничивания, в то время как в позициях $4f_1$ и $4f_2$ — антипараллельно [14]. Результирующий магнитный момент определяется разницей между суммой магнитных моментов

ионов в позициях $12k$, $2a$, $2b$ и в позициях $4f_1$, $4f_2$ [15], в соответствии с уравнением: $M_s = M_s(12k + 2a + 2b) - M_s(4f_1 + 4f_2)$.

В работе [16] было показано, что в ГФБ 50 % ионов Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции $12k$, а остальные распределяются между оставшимися позициями статистически с существенным предпочтением тетраэдрической координации $4f_1$. Таким образом, можно предполагать, что одновременное суммарное повышение магнитного момента и снижение величины коэрцитивной силы можно осуществить путем размещения в позициях $4f_1$ немагнитного иона, склонного к тетраэдрической координации. В качестве такого немагнитного иона рассматривали ион кремния Si^{4+} . Для сохранения условия электронейтральности замещение ионов железа ионами кремния проводили по схеме: $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Si^{4+}$. Поэтому цель данной рабо-

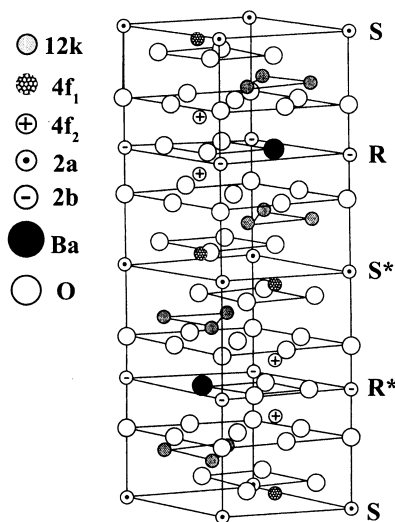


Рис. 1. Кристаллическая структура гексаферрита бария М-типа: S — шпинельный; R — гексагональный блок; S^* , R^* — блоки, полученные путем поворота S и R на 180° .

ты — исследование свойств гексаферритов бария $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных реагентов использовали растворы нитратов железа (III), бария (II) и кобальта (II), а также 100 %-й раствор тетраэтоксилана марки ч.д.а. Осадки получали методом последовательного осаждения из водных растворов солей. На предварительно осажденные гидроксиды железа (III) и кремния (IV) осаждали карбонаты бария (II) и кобальта (II). Для выбора оптимального pH осаждения гидроксида железа (III) FeOOH сперва исследовали базовую систему $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Гидроксиды железа осаждали водным раствором NH_4OH при pH 3.5, 4.3, 6 и 9, а гидроксиды кремния — при контролируемом pH 4.3, после чего осадки тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов аммония. Карбонаты бария и кобальта осаждали раствором Na_2CO_3 при pH 9. Контроль pH проводили с помощью ионметра И-160МИ с точностью ± 0.05 , а регулирование pH — с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. Полученные осадки созревали в течение 20 ч. Затем их фильтровали, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов NO_3^- , а после этого прокачивали в камерной печи в интервале температур 900—1100 К с изотермической выдержкой в течение 2 ч. Исследовали образцы составов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0, 0.005, 0.007, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$).

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [17]. Для РФА использовали базу данных JCPDS. Структурные параметры образцов были рассчитаны на основании результатов РФА.

Химический анализ на содержание ионов натрия был проведен методом пламенной фотометрии. Микрофотографии получены на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К фирмы Selmi. Магнитные свойства порошков определяли на баллистическом магнетометре при комнатной температуре в диапазоне полей $H = 0$ —10 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Осадки, полученные при осаждении гидроксида железа (pH 3.5, 4.3, 6 и 9), исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния [18]. Было показано, что при pH осаждения гидроксида железа

(FeOOH) 3.5, 6 и 9 образуются двухуровневые фрактальные структуры типа $M \rightarrow S$, $M \rightarrow S$, $M \rightarrow M$ соответственно, а при pH 4.3 — трехуровневая фрактальная структура типа $M \rightarrow M \rightarrow S$. Такая структура характеризуется слабыми связями между частицами и является благоприятной для твердофазного синтеза при температурах, для которых усиливается роль диффузионных процессов. Это связано с тем, что малое сцепление между частицами способствует взаимному скольжению частиц относительно друг друга, что делает возможным механизм прямого перемещения частиц как в пределах одного фрактала, так и между фракталами [19].

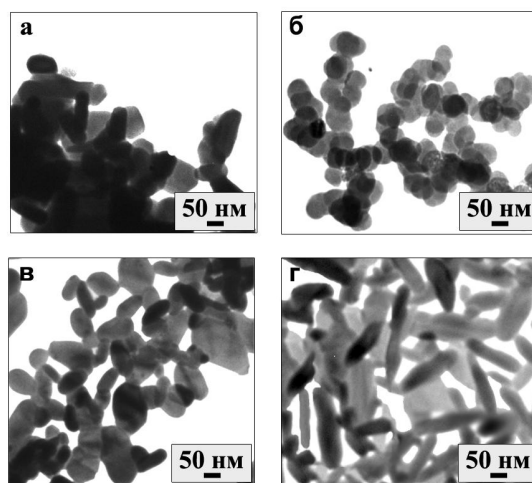


Рис. 2. Микрофотографии прокаленных при 1000 °С образцов, полученных при различных pH осаждения железа (III): 3.5, 4.3, 6 и 9 (а-г) соответственно.

Результаты электронной микроскопии данных образцов, прокаленных при 1000 °С, представлены на рис. 2. Как видим, при pH осаждения FeOOH , равном 4.3, наблюдается образование наименее агломерированных монодисперсных наночастиц (60—65 нм). Поэтому, исходя из изложенного выше, именно эти условия были выбраны для синтеза модифицированных гексаферритов бария, где на первом этапе синтеза гидроксиды железа и кремния осаждались при pH 4.3.

Результаты рентгенофазового анализа образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0$ —0.5), прокаленных при температурах 900—1100 °С, приведены в табл. 1. При температуре прокаливания 1100 °С (рис.3) в области $x = 0$ —0.3 образцы являются однофазными и характеризуются гексагональной структурой типа магнетоплюмбита (пр. гр. $P6_3/mmc$) M-типа. При увеличении x до 0.5 наб-

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгенофазового анализа образцов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$, прокаленных при различных температурах

x	900 °C	1000 °C	1100 °C
0.005	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.007	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.01	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.03	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.05	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.1	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaFe_2O_4	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ
0.3	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, следы	ГФБ	ГФБ
0.5	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, следы	ГФБ, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$	ГФБ, $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$

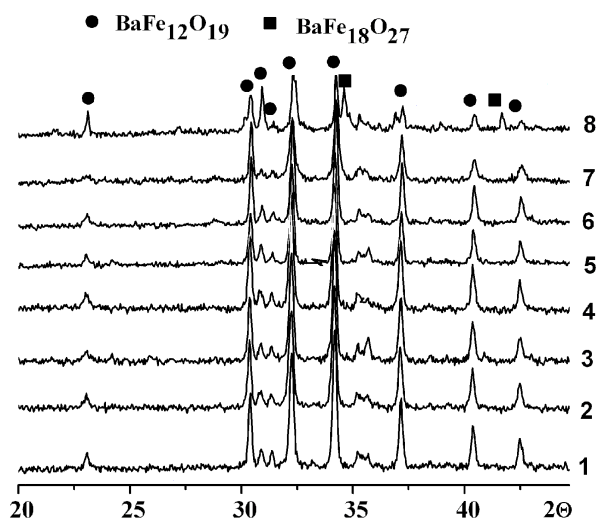


Рис. 3. Дифрактограммы прокаленных при 1100 °C прекурсоров системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ $x = 0.005$ (1), 0.007 (2), 0.01 (3), 0.03 (4), 0.05 (5), 0.1 (6), 0.3 (7), 0.5 (8).

людается появление дополнительной фазы $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$. На основании полученных результатов можно сделать вывод об образовании в системе $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ твердых растворов.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости магнитных характеристик образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0.1$ и 0.3). Как видно, при увеличении значения x от 0 до 0.3, коэрцитивная сила понижается, а магнитный момент увеличивается. Так, для образцов при $x = 0$ магнитные характеристики (M_s и H_c) составляют $43.7 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ и 5.3 кЭ , а при $x = 0.1$ и 0.3 — 49.5

Т а б л и ц а 2

Результаты магнитных измерений образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$

x	M_s , $\text{Ам}^2/\text{кг}$	H_c , кЭ
0	43.7	5.3
0.1	49.5	1.3
0.3	60.1	1.2

$\text{Ам}^2/\text{кг}$, 1.3 кЭ и $60.1 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, 1.2 кЭ соответственно.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика магнитных свойств чистого гексаферрита бария ($x = 0$) и модифицированных материалов на его основе ($x = 0.1$ и 0.3).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что замещение ионов железа Fe^{3+} на немагнитные ионы кремния Si^{4+} происходит в тетраэдрической подрешетке $4f_1$. Это способствует повышению результирующего магнитного момента и понижению при этом коэрцитивной силы.

Таким образом, в данной работе исследовано влияние модифицирующих добавок ($\text{Co}^{2+} + \text{Si}^{4+}$) на структуру и магнитные свойства ГФБ М-типа. Установлена концентрационная область существования твердых растворов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0-0.3$). Показана возможность регулирования магнитных свойств ГФБ М-типа путем его модифицирования. При гетеровалентном

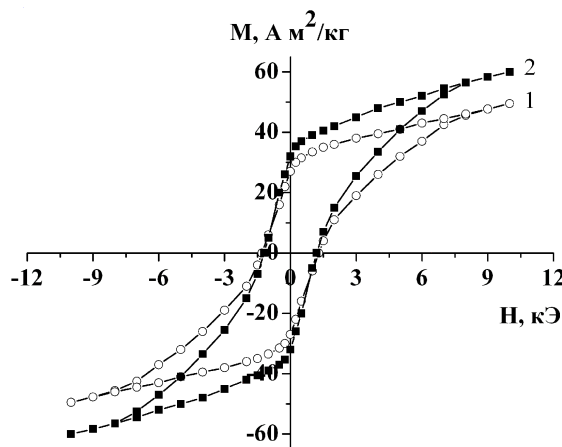


Рис. 4. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ при $x = 0.1$ (1) и 0.3 (2), прокаленных при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

замещении в подрешетке Fe³⁺ удалось увеличить магнитный момент и снизить коэрцитивную силу.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив модифікуючих добавок на структуру та магнітні властивості ГФБ М-типу. Встановлено концентраційну область існування твердих розчинів системи BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19±γ}

SUMMARY. The effect of modifying additives on the structure and magnetic properties of BHF M-type has been analysed. The concentration range of existence of solid solutions BaFe_{12-2x}Co_xSi_xO_{19±γ} has been established.

1. Capraro S., Chatelon J.P., Berre M.L. et al. // J. Magn. Magn. Materials. -2004. -P. 272—276.
2. Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -1993. -**80**. -P. 69.
3. Ding J., Xiu X.Y., Wang J., Shi Y. // Materials Lett. -2000. -P. 44.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. -М.: Химия, 1978.
5. Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Ivanov V.K. et al. // Dokl. Chemistry. -2005. -**404**, № 5. -P. 638—641.
6. Zeng Y., Zhao Y. // J. Colloid and Interface Science. -2002. -№ 247. -P. 100—106.
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков

- Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -**74**, № 6. -С. 540—574.
8. Lei.Fu, Xiagang Liu, Yi Zhang et al. // Nano lett. -2003. -**3**, № 6. -P. 757—760.
 9. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -**91**, № 7. -P. 4426—4431.
 10. Yuping Wang, Liangchao Li // Materials Lett. -2008. -**62**. -P. 2060—2062.
 11. Puneet Sharma, Rocha R.A. // J. Magn. Magn. Materials. -2007. -**316**. -P. 29—33.
 12. Sugimoto S., Haga K., Kadotani T., Inomata K. // Ibid. -2005. -**1188**. -P. 290—291.
 13. Kim C.S., Lee S.W., An S.Y. // J. Appl. Phys. -2000. -**87**. -P. 6244—6246.
 14. Liu X.S., Hernandez-Gymez Po., Huang K. et al. // J. Magn. Magn. Materials. -2006. -**305**. -P. 524—528.
 15. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 16. Belous A.G., V'yunov O.I., Pashkova E.V. et al. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**. -P. 26477—26481.
 17. Certificate of Analysis Standart Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
 18. Соловьева Е.Д., Пацкова Е.В., Гомза Ю.П. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 3. -С. 30—35.
 19. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А.. Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. -Киев: Академперіодика, 2004. -Ч. II.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 03.12.2010

УДК 544.16

А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦЕРИЯ (IV) НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Получены наночастицы оксида церия размером 6—10 нм на многослойных углеродных нанотрубках (УНТ) по химической реакции между Ce(NO₃)₃ и NaOH. Наноконпозиты УНТ/CeO₂ охарактеризованы с помощью методов трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), электронографии и КР-спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. Модифицирование материалов приводит к изменению их физических и химических свойств и, как следствие, к созданию новых материалов [1, 2]. Оксиды церия обладают каталитическими свойствами в реакции окисления СО в СО₂, используемой для обезвреживания выхлопных газов и в других технологических процессах

очистки газов от монооксида углерода. Они эффективны и в реакции окисления NO [3, 4]. Успешный пример каталитического действия оксида церия для производства Н₂, СО из горючих ископаемых описан в работе [5]. Оксид церия внедряют в топливные элементы [6]. В работе [7] синтезировали адсорбенты на основе оксида церия для

© А.В. Бричка, И.Б. Янчук, Л.Ю. Котел, Т.В. Чернявская, С.Я. Бричка, 2011