

УДК 549.73/546.43.72:[544.016.5]

Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, В.П. Иваницкий, Б.С. Хоменко, А.Г. Белоус

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА

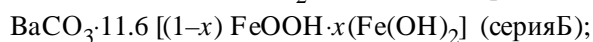
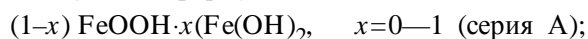
Исследовано влияние природы железосодержащего компонента (соотношение ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и природы аниона осадителя OH^- и CO_3^{2-}) на фазовый состав, микроструктуру и свойства гексаферрита бария М-типа. Определены параметры синтеза из растворов, позволяющие увеличить намагниченность нанодисперсного ГФБ.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время интерес к нанодисперсному гексаферриту бария (ГФБ) со структурой магнетоплюмбита (М-тип) существенно возрос [1—9]. Это объясняется перспективностью использования ГФБ в производстве постоянных магнитов нового поколения [5], для разработки систем высокоплотной записи и хранения информации [10], различных современных СВЧ-устройств [6—7], а также для биомедицинского применения в качестве индукторов гипертермии [8—9]. Известно [11], что свойства ферритов существенно зависят от физико-химических свойств исходных реагентов, особенно от железосодержащего компонента. Из химических методов синтеза нанокристаллических ферритов, в том числе и гексаферритов, метод осаждения трудно растворимых компонентов не потерял своей актуальности и имеет ряд очевидных преимуществ по сравнению с золь-гель методом, особенно если речь идет о многотоннажном производстве. Наиболее привлекательным является карбонатно-гидроксидный прекурсор, отличающийся простотой осаждения компонентов и возможностью регулирования размера и формы частиц осадков. Немаловажным является также доступность и дешевизна исходных реагентов. Для получения ферритов из растворов обычно используют раствор железа (III) или (II) [11]. Однако систематических исследований, посвященных влиянию степени окисления исходного железа на ферритообразование, морфологию частиц ГФБ и их свойства в литературе недостаточно.

В связи с изложенным выше целью данной работы — исследование влияния степени окисления исходного железа (соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$) и природы аниона осадителя (OH^- и CO_3^{2-}) на фа-

зовый состав, морфологию частиц и магнитные свойства ГФБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали три серии образцов, прекурсоры которых отвечают следующим формулам:



Гидроксидные осадки серии А получали осаждением из 1 М растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_2 и их смесей с различным соотношением $\text{Fe}(\text{III}) : \text{Fe}(\text{II})$ при последовательном (ПОГ) и совместном (СОГ) осаждении гидроксидов (при ПОГ на осажденный гидроксид железа (III) осаждали гидроксид железа (II)).

Осадки серии Б получали осаждением карбоната бария из 1 М раствора BaCl_2 на соответствующие (предварительно осажденные) гидроксидные осадки железа с различным соотношением $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ (на осадки А). Осаждение гидроксидов проводили концентрированным раствором NH_4OH , а BaCO_3 — раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с добавлением NH_4OH при постоянном перемешивании.

Осадки серии В отличаются от осадков Б тем, что осаждение железа в них проводили не раствором NH_4OH , а $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Подачу реагентов в реактор осуществляли при постоянном строго контролируемом pH (с помощью блока автоматического титрования БАТ-15), при котором обеспечивается полное осаждение соответствующих компонентов. Осадки отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов NO_3^- и Cl^- , сушили на воздухе при комнатной температуре и при 350 К, а затем прокаливали при температуре 1073 К (образцы А) и в интервале 1173—1373 К (образцы Б и В).

© Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, В.П. Иваницкий, Б.С. Хоменко, А.Г. Белоус, 2010

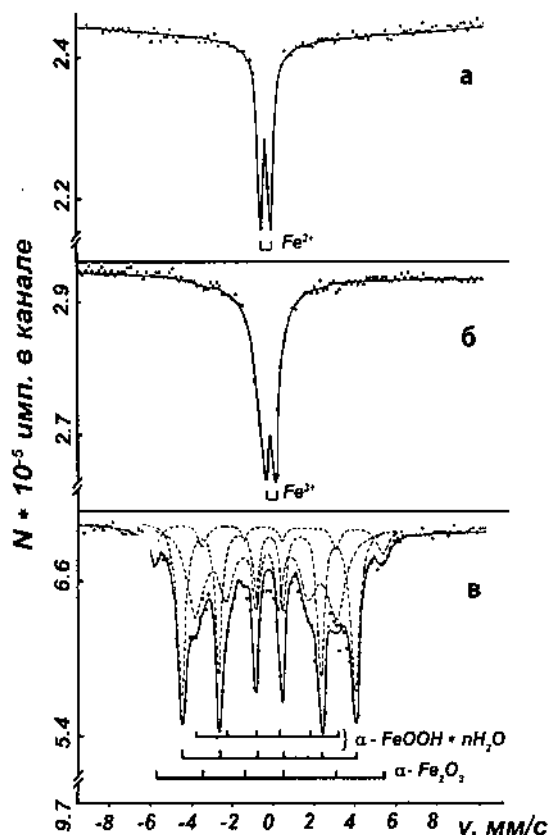
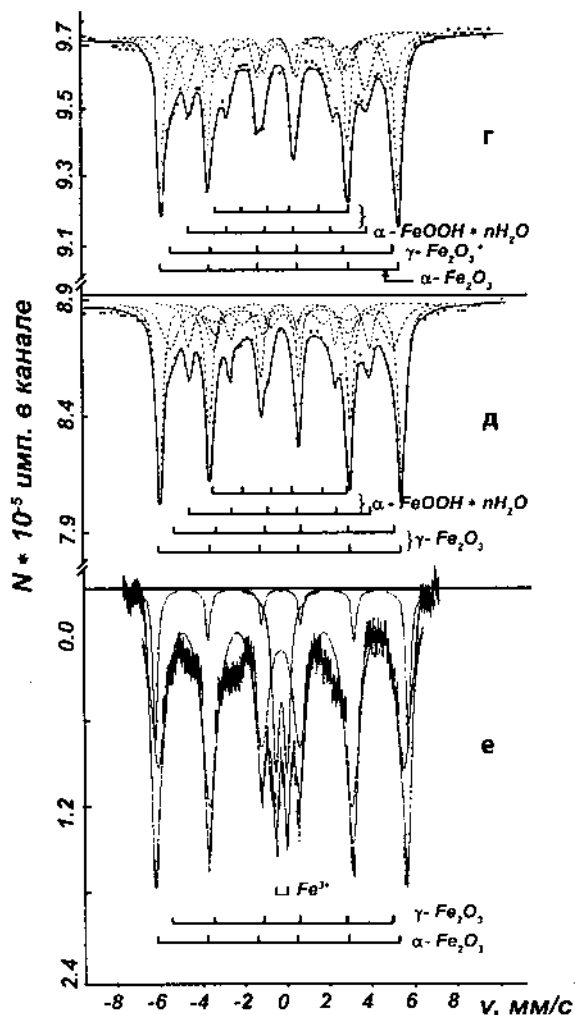


Рис. 1. Мессбауэровские спектры воздушно-сухих гидроксидно-оксидных осадков железа (III,II), полученных при различных условиях осаждения (ПОГ и СОГ) и соотношениях Fe_2O_3 :FeO (% мол.): 100:0 (а,б); 85:15, ПОГ (в); 50:50, ПОГ (г); 50:50, СОГ (д); 0:100 (е). Съемка при 300 К (а, в-е) и 77 К (б).



Фазовый состав образцов серии А исследовали методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры (МС) были получены на спектрометре динамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений с использованием анализатора АИ-4096. В качестве источника γ -квантов использовали ^{57}Co в матрице Ст. Температура поглотителя 300 и 77 К, а источника — 300 К. Калибровку шкалы скоростей проводили по положению линий α -Fe. Компьютерную обработку МС выполняли по методу наименьших квадратов.

Образцы Б и В исследовали методами рентгенофазового (РФА) и полнопрофильного рентгенофазового анализом на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 10с). В качестве внешних стандартов были взяты SiO_2 (стандарт 2 Θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [12]. Для рентгенофазо-

вого анализа использовали базу данных ICSD.

Микрофотографии снимали на растровом электронном микроскопе рентгеновского микроанализатора ICXA-733 фирмы JEOL.

Средний размер частиц определяли методом усредненных диаметров при обработке микрофотографий [13].

Намагниченность образцов измеряли на магнитно-весовой установке, описанной в работе [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 представлены МС рентгеноаморфных воздушно-сухих (в/с) осадков, на рис. 2 — МС этих же образцов после их термообработки (серия А). В табл. 1 приведена характеристика исследуемых образцов и результаты компьютерной обработки их МС.

Мессбауэровский спектр воздушно-сухого образца 1(1), полученного осаждением гидроксида из раствора железа (III) (см. табл. 1), представлен

Т а б л и ц а 1

Параметры Мессбауэровских спектров гидроксидов и оксидов железа (серия А), полученных при различных условиях^а

Образец	Fe ₂ O ₃ : FeO, % мол.	Фазовый состав	H _{эф} ^а , кЭ	ИС	КР	Г	S, %
				мм/с			
1 (1)	100:0	Fe ³⁺	0	0.60(2) ^Г	0.72(2)	0.53(2)	100
1 (1) ^б	100:0	Fe ³⁺	0	0.74(2)	0.80(2)	1.01(2)	100
1 (2)	100:0	Fe ³⁺ (с.п.ф.) ^б	0	0.62(2)	0.72(2)	0.53(2)	93(2)
1 (2) ^б	100:0	α-Fe ₂ O ₃	506(3)	0.66(2)	0.21(3)	0.23(5)	7(3)
		α-Fe ₂ O ₃	530(3)	0.75(2)	0.16(3)	0.50(4)	24(3)
		β-FeOOH I	470(3)	0.74(3)	0.19(6)	1.2(4)	34(7)
		II	437(3)	0.72(3)	0.09(5)	1.20(9)	42(4)
1 (3)	100:0	α-Fe ₂ O ₃	518(3)	0.63(1)	0.22(1)	0.32(1)	100
2 (1)	85:15, ПОГ	γ-Fe ₂ O ₃	468(3)	0.65(4)	0.04(3)	0.6(1)	4(1)
		α-FeOOH I	372(3)	0.66(2)	0.27(2)	0.58(2)	39(2)
		II	316(3)	0.67(2)	0.24(2)	1.8(1)	57(4)
2 (2)	85:15, ПОГ	γ-Fe ₂ O ₃	485(3)	0.60(3)	-0.06(3)	0.52(5)	5(1)
		α-FeOOH I	373(2)	0.64(2)	0.27(2)	0.57(2)	39(1)
		II	332(2)	0.65(2)	0.26(2)	1.57(5)	56(3)
2 (3)	85:15, ПОГ	α-Fe ₂ O ₃	518(2)	0.63(2)	0.22(1)	0.31(2)	100
3 (1)	50:50, ПОГ	α-Fe ₂ O ₃ + γ-Fe ₂ O ₃	491(3)	0.58(2)	0.01(2)	0.53(1)	37(1)
		γ-Fe ₂ O ₃	478(2)	0.59(3)	-0.09(5)	1.00(6)	24(2)
		α-FeOOH I	367(3)	0.59(2)	0.20(3)	1.00(5)	24(1)
		II	275(3)	0.74(9)	0.10(7)	0.98(7)	15(2)
3 (1) ^б	50:50, ПОГ	α-Fe ₂ O ₃	540(3)	0.77(2)	0.07(2)	0.37(2)	20(1)
		γ-Fe ₂ O ₃	527(3)	0.64(2)	-0.06(2)	0.58(1)	32(1)
		α-FeOOH	508(3)	0.72(2)	0.23(2)	0.57(1)	48(1)
3 (2)	50:50, ПОГ	α-Fe ₂ O ₃	502(3)	0.57(2)	0.07(2)	0.48(2)	36(2)
		γ-Fe ₂ O ₃	478(3)	0.59(2)	0.10(3)	0.88(5)	25(2)
		α-FeOOH I	373(3)	0.65(2)	0.28(2)	0.99(3)	27(1)
		II	273(3)	0.62(2)	0.16(4)	1.3(2)	12(2)
3 (3)	50:50, ПОГ	α-Fe ₂ O ₃	518(2)	0.63(2)	0.21(2)	0.32(1)	100
4 (1)	50:50, СОГ	γ-Fe ₂ O ₃ I	494(3)	0.60(2)	0.00(1)	0.58(2)	45(1)
		II	451(3)	0.68(2)	0.06(3)	1.30(5)	25(1)
		α-FeOOH I	366(3)	0.66(2)	0.25(2)	0.63(3)	13(1)
		II	273(3)	0.71(2)	0.14(2)	0.89(3)	17(1)
4 (2)	50:50, СОГ	γ-Fe ₂ O ₃ I	494(1)	0.60(2)	0.00(1)	0.62(2)	54(1)
		II	454(3)	0.58(2)	0.01(3)	1.01(3)	9(1)
		α-FeOOH I	368(3)	0.65(2)	0.25(2)	0.61(2)	17(1)
		II	274(3)	0.67(2)	0.13(2)	1.20(4)	20(2)
4 (3)	50:50, СОГ	α-Fe ₂ O ₃	517(3)	0.62(2)	0.23(2)	0.31(2)	100
5 (1)	0:100	Fe ³⁺ (с.п.ф.)	0	0.64(5)	0.72(4)	0.51(5)	11(4)
		α-Fe ₂ O ₃	504	0.63(5)	0.01(4)	0.40(4)	11(4)
		γ-Fe ₂ O ₃	483	0.62(5)	-0.03(4)	1.17(5)	78(3)
5 (1) ^б	0:100	Fe ³⁺ (с.п.ф.)	0	0.73(6)	0.68(4)	0.58(4)	7(5)
		α-Fe ₂ O ₃	535	0.73(6)	-0.04(4)	0.37(4)	17(4)
		γ-Fe ₂ O ₃	505	0.74(6)	0.04(4)	1.26(5)	76(4)

^а H_{эф} — эффективное магнитное поле на ядре железа; ИС — изомерный сдвиг относительно нитропруссиды натрия; КР — квадрупольное расщепление; Г — ширина линии поглощения на половине высоты; S — относительная площадь компоненты в общем спектре; ^б измерение проводилось при температуре жидкого азота; ^в с.п.ф. — суперпарамагнитная фаза; ^Г в скобках после номера образца цифры 1,2,3 означают соответственно образец воздушно-сухой, после сушки и прокаливания; цифра в скобках после измеренных величин — погрешность в последнем знаке.

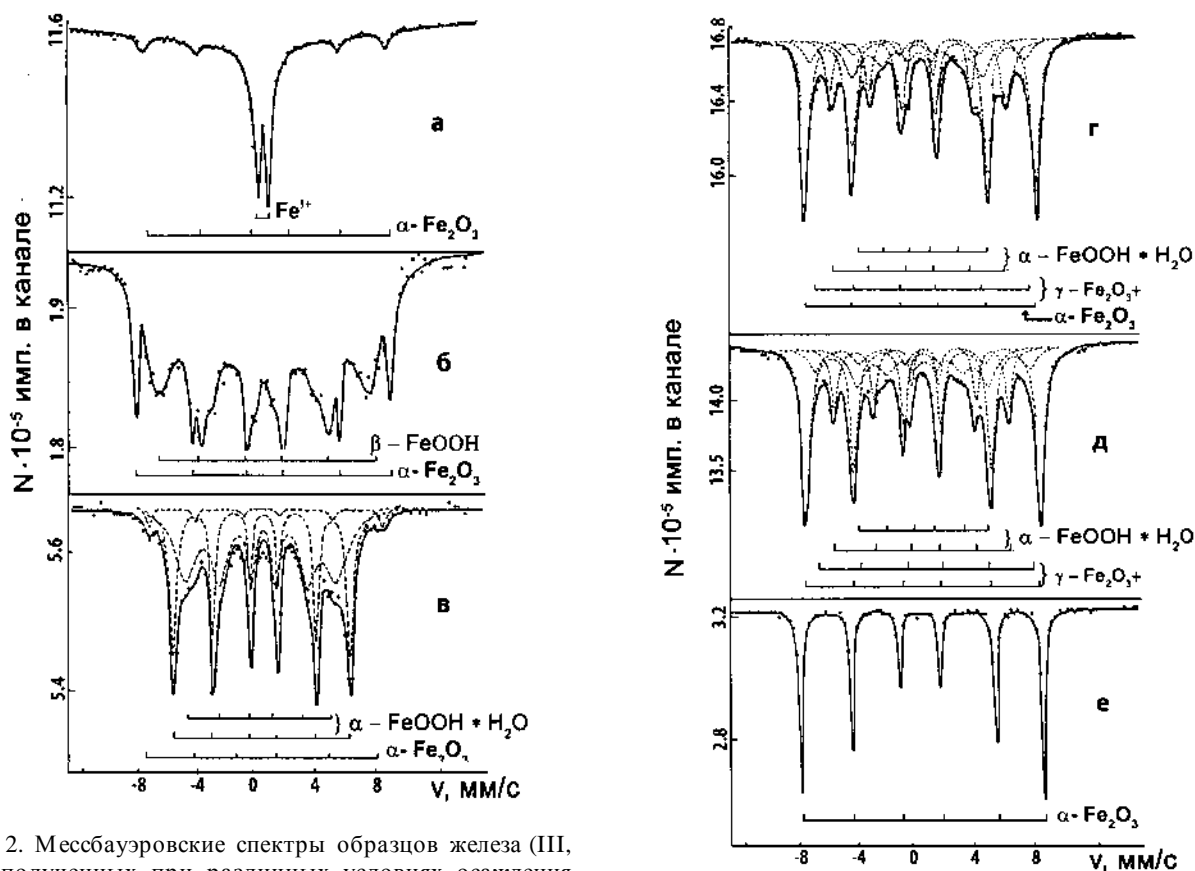


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов железа (III, II), полученных при различных условиях осаждения (ПОГ и СОГ) и соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ (% мол.), после их термообработки: 100:0 (*a, б*); 85:15, ПОГ (*в*); 50:50, ПОГ (*г, е*); 50:50, СОГ (*д*). Сушка при $T=350$ К (*a–д*), прокалка при 1073 К (*е*); съемка при 300 К (*a, в–е*) и 77 К (*б*).

квадрупольным дублетом с параметрами, характерными для высокоспиновых ионов Fe^{3+} , находящихся в кислородном октаэдрическом окружении (рис. 1, *a*). Понижение температуры образца до 77 К приводит к существенному росту ширины линий дублета, что указывает на релаксационный характер спектра, связанный с малыми размерами частиц (рис. 1, *б*). На МС этого же образца, высушенного при температуре 350 К (рис. 2, *a*), на фоне суперпарамагнитного дублета наблюдается более четкое проявление магнитной сверхтонкой структуры. По величине эффективного магнитного поля на ядрах $\text{Fe}^{3+}(H_{\text{эф}})$ слабоинтенсивный секстет приписан нами частицам гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (табл. 1, образец 1(2)) [15]. МС этого образца, измеренный при 77 К, представляет собой суперпозицию существенно уширенных секстетов, характерных для переходных между

суперпарамагнитным и ферромагнитным состоянием частиц (рис. 2, *б*). На фоне этого переходного спектра четко выделяются узкие линии секстета, отвечающего фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наряду с гематитом в слабо разрешенном релаксационном спектре этого образца выделены также два секстета (табл. 1, образец 1(2)) с параметрами, близкими к параметрам $\beta\text{-FeOOH}$ [16, 17]. Известно [18], что конечным продуктом старения рентгеноаморфного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является гегит ($\alpha\text{-FeOOH}$), а образование $\beta\text{-FeOOH}$ может проходить при нагревании ($T=350\text{—}370$ К) в маточном растворе осадка, полученного осаждением из водных растворов аммиаком. Это позволяет нам отнести квадрупольный дублет на МС образца 1(1) (рис. 1, *a, б*) к фазе суперпарамагнитного $\alpha\text{-FeOOH}$, трансформирующегося в $\beta\text{-FeOOH}$ в процессе нагревания при температуре 350 К (рис. 2, *a, б*).

Мессбауэровские спектры воздушно-сухих осадков, полученных при комнатных температурах из смеси растворов Fe(III) и Fe(II) (образцы 2(1), 3(1) и 4(1), описываются тремя, четырьмя и четырьмя секстетами соответственно (см. табл. 1

и рис. 1, в–д). Секстеты с $H_{\text{эф}}=468\text{—}527$ и ИС= $=0.57\text{—}0.68$ отнесены к маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19, 20], а секстеты с $H_{\text{эф}}=273\text{—}372$ и ИС= $=0.59\text{—}0.74$ — к гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) [21, 22]. Появление двух компонент в спектре $\alpha\text{-FeOOH}$ является отражением значительной его обводненности [23, 24].

Мессбауэровский спектр образца 5(1), полученного осаждением гидроксидов из раствора железа (II), представлен линиями магнитного расщепления и дублетом квадрупольного расщепления (рис. 1, е). Компьютерное разделение спектров позволило выделить в них два секстета магнитного расщепления (рис. 1, е, табл. 1). Измерения МС при температуре 77 К привели к увеличению $H_{\text{эф}}$ первого секстета от 504 до 535 кЭ, а второго — от 483 до 505 кЭ. Указанные значения $H_{\text{эф}}$ первого секстета характерны для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а второго — для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 1).

Из сопоставления МС гидроксидно-оксидных образцов железа, представленных на рис. 1 и 2, видно, что картина МС образцов после сушки при 350 К (рис. 2) изменяется только для образца 1, полученного осаждением гидроксида из раствора железа (III).

Фазовый состав рентгеноаморфных гидроксидно-оксидных осадков железа по результатам мессбауэровской спектроскопии приведен в табл. 2. Прокаливание осадков железа при температуре 1073 К приводит к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с параметрами МС, характерными для хорошо окристаллизованного гематита. Несмотря на различие фазового состава осадков (табл. 2) вид МС $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2, е) и их параметры (табл. 1) идентичны.

Из табл. 2 следует, что введение в реакционную смесь железа (II) приводит к формированию фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Содержание $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в осадках возрастает с увеличением количества исходного железа (II) (образцы 2,3,5), а также при переходе от последовательного осаждения гидроксидов к совместному (образцы 3 и 4). Очевидно, что соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 50:50$ % мол., а также тесный контакт между частицами при СОГ обуславливают преимущественные условия для химического взаимодействия, приводящего к образованию магнетита (Fe_3O_4) и окислению

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав рентгеноаморфных гидроксидно-оксидных осадков железа, полученный по результатам мессбауэровской спектроскопии

Образец	Условия осаждения		Фазовый состав, % мол.		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$, % мол.	Порядок осаждения	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	100:0	—	100	—	—
2	85:15	ПОГ	98	0	2
3	50:50	ПОГ	62.4	10.8	26.8
4	50:50	СОГ	43.6	0	56.4
5	0:100	—	11.8	16.1	72.1

его до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому выход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в СОГ по сравнению с ПОГ в 2 раза выше. Однако осадки СОГ характеризуются плохой фильтруемостью, а частицы образцов после сушки и прокалики образуют прочные агрегаты, требующие размола. Поэтому нами выбран метод последовательного осаждения карбоната бария на предварительно осажденные осадки гидроксидов и гидрокарбонатов железа (III) и (II) (серии А и Б соответственно).

На рис. 3 представлены микрофотографии некоторых гидроксидно-оксидных осадков железа (серия А). Из микрофотографий видно, что при осаждении осадков из раствора железа (III) формируются частицы пластинчатой (рис. 3, а), а из растворов железа (II) — игольчатой формы (рис. 3, б). Для магнетитового соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 50:50$ % мол. при совместном осаждении гидроксидов зафиксировано состояние, когда игольчатые частицы формируются в клубки (рис. 3, в). Та-



Рис. 3. Микрофотографии воздушно-сухих гидроксидно-оксидных осадков железа, полученных при осаждении из растворов железа (III,II) (серия А). $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 100:0$ (а); $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 0:100$ (б); $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 50:50$ % мол. (в).

кая ориентация частиц, вероятно, обусловлена преимущественно электростатическим взаимодействием между частицами в этих условиях. Очевидно, что форма “вторичных” частиц, образующихся после термообработки осадков, определяется ориентацией “первичных”. Из анализа результатов, приведенных в табл. 2 и на рис. 3, можно сделать вывод о влиянии фазового состава осадков на морфологию частиц. Вероятно, что фаза α -FeOОН способствует формированию частиц с пластинчатой формой, а γ -Fe₂O₃ — с игольчатой.

При термообработке осадков, отвечающих системам Б и В (BaCO₃—FeOОН—Fe(OH)₂ и BaCO₃—FeOОН—FeCO₃) в интервале температур 1173—1373 К по данным РФА обнаружены только две фазы: α -Fe₂O₃ и ГФБ М-типа со структурой магнетоплюмбита (пр.гр. $D_6^4h(P6_3/mmc)$). Выход ГФБ (%) и удельная намагниченность насыщения в за-

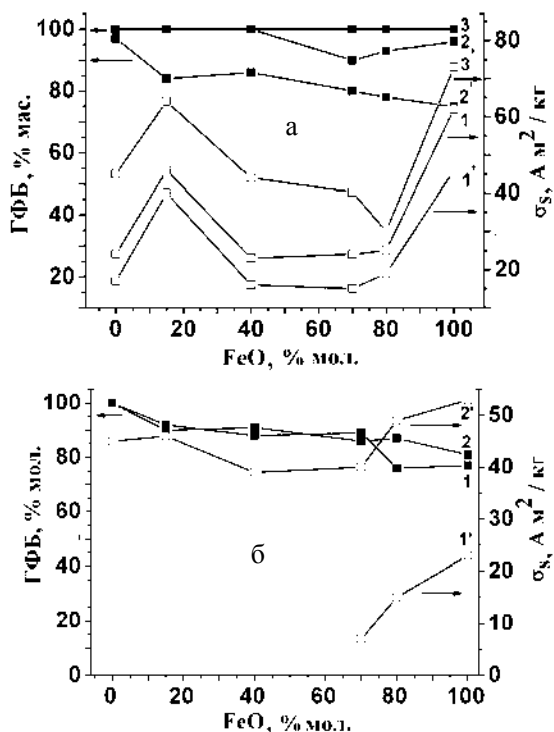


Рис. 4. а — Зависимость выхода гексаферрита бария (1–3) и удельной намагниченности насыщения (1’–3’) от содержания FeO и температуры прокаливания образцов системы BaCO₃—FeOОН—Fe(OH)₂ (серия Б): 1, 1’ — 1173; 2, 2’ — 1273; 3, 3’ — 1323 К; б — зависимость выхода гексаферрита бария (1, 2) и удельной намагниченности насыщения (1’, 2’) от содержания FeO и температуры прокаливания образцов системы BaCO₃—FeOОН—FeCO₃ (серия В): 1, 1’ — 1273; 2, 2’ — 1323 К.

висимости от содержания FeO (в общем количестве оксидов железа) и температуры прокаливания образцов Б и В приведены на рис. 4, а и б, а микрофотографии соответствующих образцов, прокаленных при температуре 1373 К — на рис. 5 и 6 соответственно. Как следует из рис. 4, а, выход ГФБ при термообработке при температурах 1173—1273 К (кривые 1,2) уменьшается с увеличением количества железа (II) в исходных растворах и соответственно фазы γ -Fe₂O₃ в исследуемых прекурсорах (табл. 2). Это связано с тем, что наличие фазы дефектного γ -Fe₂O₃ в исследуемых прекурсорах способствует увеличению их активности [8] и, следовательно, смещению начала реакции ферритообразования в область более низких температур. Увеличение при этом количества фазы ГФБ затрудняет диффузию катионов, не вступивших в химическую реакцию, и замедляет скорость образования однофазного ГФБ.

Из рис. 4, а (кривая 2) следует, что образование однофазного ГФБ в системе BaCO₃—FeOОН может проходить в интервале 1223—1273 К, а в системе BaCO₃—Fe(OH)₂ — при более высоких температурах. При сравнении выхода ГФБ при термообработке в системах Б и В видно, что в последней процесс ферритообразования существенно замедляется (рис. 4, а,б, кривые 1, 2). Получить однофазный ГФБ в исследуемом интервале температур в системе В нам не удалось. Это можно объяснить тем, что при синтезе ГФБ в системе BaCO₃—FeOОН лимитирующей стадией диффузионного режима может быть противодиффузия CO₂, образующегося при разложении BaCO₃. Приведенные выше результаты подтверждают это. Скорость ферритообразования в системе В по сравнению с Б, вероятно, уменьшается вследствие диффузионных осложнений, обусловленных увеличением количества CO₂, образующегося при разложении BaCO₃ и FeCO₃.

Известно, что для улучшения магнитных характеристик ГФБ необходимо, чтобы его перемагничивание при приложении внешнего размагничивающего поля происходило путем вращения вектора намагниченности [25, 26]. Такой механизм может быть реализован, если частицы зерна поликристаллического ГФБ будут однодоменными [5, 25, 26]. Критический размер частицы (зерна) ГФБ ($D_{кр}$), при котором она становится однодоменной, составляет 1—1.3 мкм [25—28].

Как следует из рис. 5 и 6, размеры частиц образцов Б и В, полученных после термообработ-

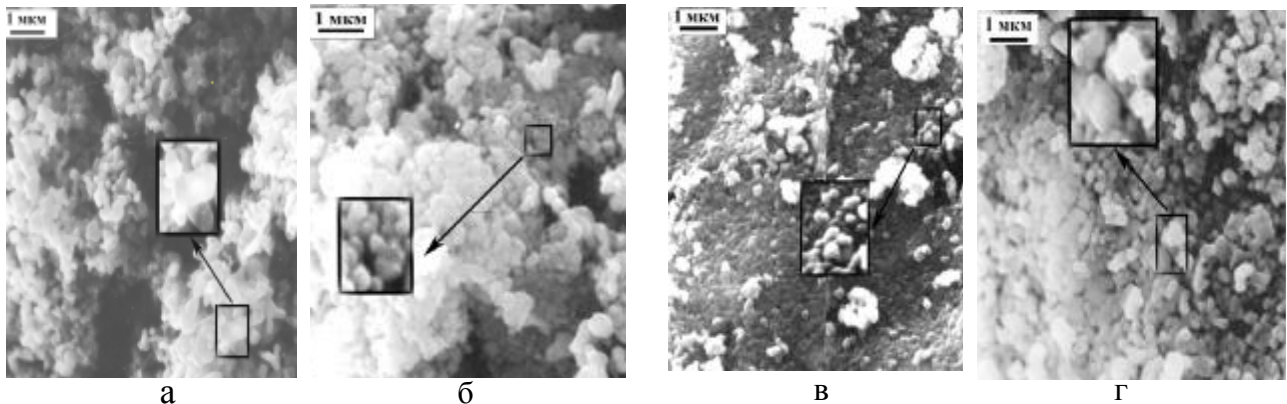
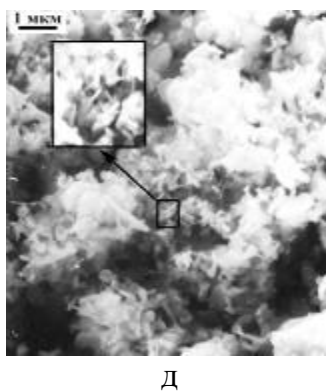


Рис. 5. Микрофотографии гексаферрита бария, полученного при термообработке ($T=1323$ К) образцов $\text{BaCO}_3\text{—FeOOH—Fe(OH)}_2$ (серия Б) с содержанием исходного FeO 0, 15, 40, 80 и 100 % мол. (а–д соответственно).



ки при 1323 К, изменяются в зависимости от количества железа (II) в пределах 90—1000 и 140—500 нм соответственно. Исходя из изложенного выше, размерность полученных порошков

ризируются пластинчатой формой частиц с размерами пластинок $D_{\text{ср}}$ 220 и 300 нм соответственно. Увеличение содержания железа (II) до 40 % мол. FeO приводит к уменьшению размера пластинчатых частиц до $D_{\text{ср}}=90$ нм и образованию частиц с округлой формой (рис. 5, в). С дальнейшим повышением его содержания до 80 и 100 % мол. FeO размер пластинок увеличивается до $D_{\text{ср}} \sim 190$ и ~ 1000 нм с появлением наряду с ними изотропных и игольчатых частиц соответственно (рис. 5, г, д).

ГФБ отвечает их однодоменности. Из анализа микрофотографий, представленных на рис. 3, 5 и 6, можно сделать вывод, что форма частиц железосодержащего компонента в прекурсорке оказывает влияние на форму частиц ГФБ.

Для образцов серии В характерно образование частиц ГФБ с пластинчатой формой (рис. 6). Размеры частиц в зависимости от содержания FeO изменяются в пределах 140—500 нм (рис. 6, а–г).

Из микрофотографий образцов серии Б видно, что образцы, полученные из раствора железа (III) (рис. 5, а) и смеси железа (III) и (II) (при содержании FeO — 15 % мол.) (рис. 5, б), характе-

Как следует из рис. 1, 2 и табл. 1, в гидроксидно-оксидных осадках железа (III, II) ионов Fe^{2+} не обнаружено. Поскольку магнитная структура исследуемых образцов ГФБ определяется

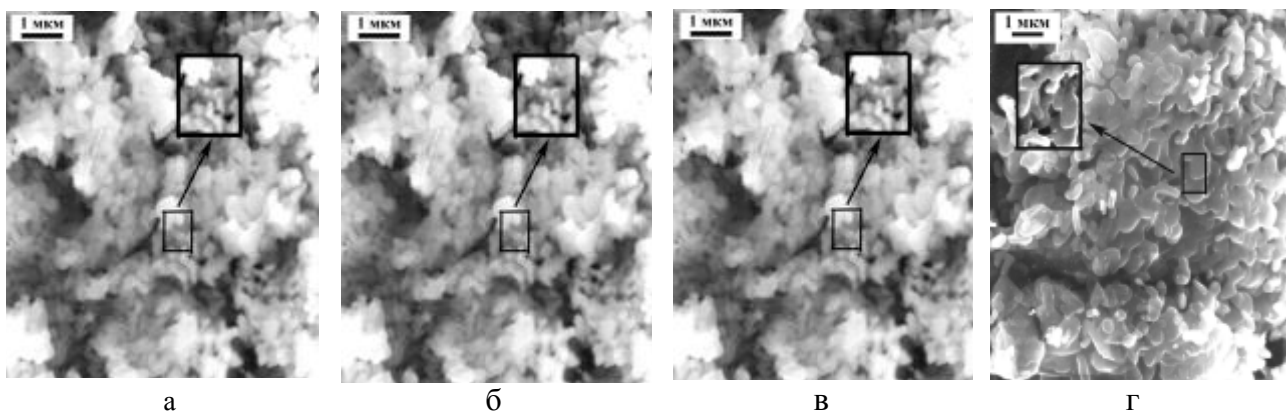


Рис. 6. Микрофотографии гексаферрита бария, полученного при термообработке ($T=1323$ К) образцов $\text{BaCO}_3\text{—FeOOH—FeCO}_3$ (серия В) с содержанием исходного FeO 0, 15, 40, 80 % мол. (а–г соответственно).

только одним сортом магнитных ионов — Fe^{3+} , их намагниченность зависит, в основном, от микроструктуры частиц. Это подтверждает корреляция концентрационных зависимостей намагниченности (δ_s) образцов Б и В, прокаленных при температуре 1323 К (рис. 4, а, кривая 3' и рис. 4, б, кривая 2'), и размера частиц $D_{\text{ср}}$ соответствующих образцов (рис. 7, а и б соответственно). Су-

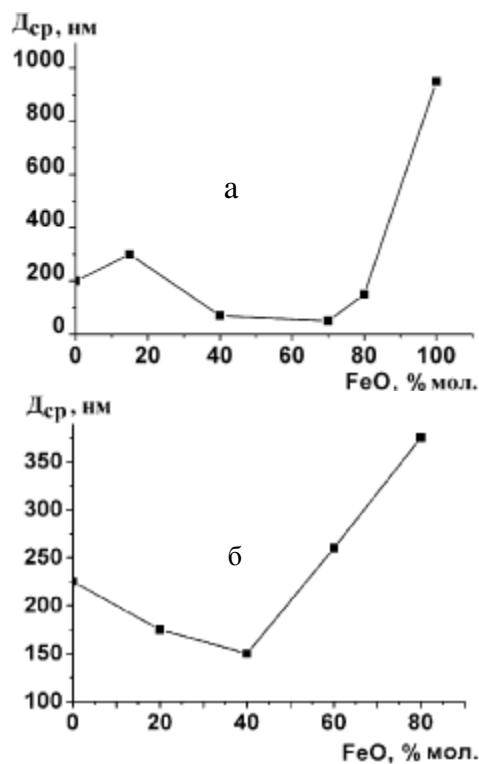


Рис. 7. Зависимость среднего размера частиц от содержания FeO (% мол.) в образцах серий Б (а) и В (б).

ществленное уменьшение намагниченности насыщения с уменьшением размера частиц в пределах от 300 до 90 нм (рис. 4, а и рис. 7, а) может быть связано также с уменьшением при этом фактора анизотропии формы (отношение диаметра пластинки D к ее толщине h , D/h). Это видно на микрофотографиях образцов Б (рис. 5) и В (рис. 6). На рис. 5, в, г видно наличие сферических частиц, а на рис. 6, б, г имеются частички ГФБ, ось (001) которых расположена параллельно плоскости фотографии, что позволяет определить толщину пластинок. Как видно из рис. 6, б, г, для мелкодисперсных частичек толщина пластинок практически не меняется для образцов с различным диаметром пластинок. То есть с уменьшением D уменьшается

отношение D/h , и, следовательно, уменьшается способность к магнитному текстурированию. Это, вероятно, вызывает снижение намагниченности ГФБ (см. рис. 4, а, кривая 3', рис. 5 и рис. 4, б, кривая 2', рис. 6). На основании изложенного выше мы пришли к выводу, что в области однодоменности частиц ГФБ влияние анизотропии формы на намагниченность насыщения превалирует над влиянием дисперсности. Так, на концентрационной зависимости удельной намагниченности насыщения увеличение δ_s наблюдается для образцов Б, характеризующихся пластинчатой формой частиц и сравнительно большим размером пластинок (15 % FeO), а также образцов, содержащих крупные пластинчатые частицы с $D_{\text{ср}}=1.4$ мкм, $D/h=5-4$ совместно с иглообразными частицами (100 % FeO) (см. рис. 4, а, кривая 3', рис. 5 и 7, а). Намагниченность насыщения образцов В в интервале содержания FeO от 40 до 100 % мол. возрастает с увеличением $D_{\text{ср}}$, несмотря на уменьшение выхода ГФБ в этом интервале составов (рис. 4, б, кривые 2 и 2'; рис. 6 и 7, б). Эти результаты показывают целесообразность контроля и регулирования анизотропии формы частиц при синтезе нанодисперсного ГФБ из растворов.

Таким образом, методом МС установлен фазовый состав рентгеноаморфных гидроксидно-оксидных осадков железа в зависимости от соотношения ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в исходных растворах и порядка осаждения. Отмечено, что фазовый состав осадков железа определяет форму их частиц. Формированию анизотропных по форме частиц в виде пластинок способствует $\alpha\text{-FeOOH}$, а иглол — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Исследовано влияние природы железосодержащего компонента (соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ и природы аниона осадителя OH^- и CO_3^{2-}) на процесс ферритообразования, морфологию частиц и магнитные свойства ГФБ М-типа. Показано, что частичное или полное замещение Fe(III) на Fe(II) в исходных растворах железа, а также замена иона осадителя OH^- на CO_3^{2-} замедляют получение однофазового ГФБ при термообработке карбонатно-гидроксидных осадков Ва и Fe.

Установлено, что метод осаждения гидроксидов карбонатов позволяет получать однодоменные нанодисперсии ГФБ ($D_{\text{ср}}=80-90$ нм) с анизотропией формы частиц (в виде пластинок). Показана возможность получения частиц ГФБ с округлой формой при использовании смеси исходных солей железа (III) и (II). Определены параметры синтеза

из растворов, позволяющие увеличить намагниченность нанодисперсного ГФБ (уменьшение количества ионов CO_3^{2-} в прекурсор, частичное замещение ионов Fe^{3+} на Fe^{2+} до 15 % мол. FeO , контроль и регулирование анизотропии формы частиц).

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив природи залізовмісного компоненту (співвідношення йонів $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і природи аніона осаджувача OH^- і CO_3^{2-}) на фазовий склад, мікроструктуру та властивості гексафериту барію М-типу. Визначено параметри синтезу з розчинів, які дозволяють збільшити намагніченість нанодисперсного ГФБ.

SUMMARY. The effect of the nature of iron-containing precursor (the ratio of ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and the type of precipitating anion OH^- and CO_3^{2-}) on phase composition, microstructure and properties of M-type barium hexaferrite have been studied. The synthesis parameters from solution, which allow of nano-sized barium hexaferrite, have been determined.

1. Dimri M.C., Kashyap S.C., Dube D.C. // *Ceram. International*. -2004. -**30**. -P. 1623—1626.
2. Guorging Xu, Hongliang Ma, Minjiang Ihong et al. // *J. Magn. Materials*. -2006. -**301**. -P. 383—388.
3. Mali A., Atail A. // *J. Alloys and Comp.* -2005. -**399**. -P. 245—250.
4. Frey N.A., Heinal R., Srinath S., Dudnay N.I. // *Materials Res. Bull.* -2005. -**40**. -P. 1286—1293.
5. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // *Усп. химии*. -2005. -С. 539—569.
6. Зависяк И.В., Костенко В.И., Чамор Т.Г., Чевнюк Л.В. // *Журн. техн. физики*. -2005. -**75**, № 4. -С. 128—130.
7. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et al. // *J. Appl. Phys.* -2002. -**91**, № 7. -P. 4426—4431.
8. Pollert E., Veverka P., Veverka M. et al. // *Progress in Solid State Chemistry*. -2009. -P. 1—14.
9. Hoell A., Muller R., Heinemann A., Wledenmann A. // *Magneto hydrodynamics*. -2006. -**39**, № 1. -P. 109—116.
10. Chou T.S., Doh J., Je J.H., Noh D.Y. // *J. Appl. Phys.* -1999. -**86**, № 4. -P. 1958—1964.
11. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. // *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов*. -М.: Металлургия, 1979.
12. *Certificate of Analysis Standart Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction*. Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
13. Саятников С.А. *Стереохимическая металлография*. -М.: Металлургия, 1976.
14. Клочай И.Ф., Давидович А.Г., Тименко А.Г. и др. // *Порошк. металлургия*. -1997. -№ 4.
15. *Химическое применение месбауэровской спектроскопии* / Под ред. В.И. Гальданского, М.М. Крижановского, В.В. Храпова. -М.: Мир, 1970.
16. Гончаров Г.К., Ефимов А.А., Калямин В.В., Тамилос С.Б. // *Журн. общ. химии*. -1979. -**48**, № 10. -С. 2398—2408.
17. Вознюк П.О. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. -Киев, 1974.
18. Чалый В.П. *Гидроокиси металлов*. -Киев: Наук. думка, 1972.
19. Bauminger R., Cohen S.V., Marinov A. et al. // *Phys. Rev.* -1961. -**122**, № 5. -P. 1447—1450.
20. Суздаев И.П. *Динамический эффект в гамма-резонансной спектроскопии*. -М.: Атомиздат, 1979.
21. Nakamura T., Shimizu S. // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* -1964. -**42**, № 5. -P. 299—318.
22. Takada T., Kiyama M., Bando I. // *J. Phys. Soc. Japan*. -1964. -№ 19. -P. 1774—1779.
23. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразова Т.К. // *Кристаллография*. -1976. -**21**, № 4.
24. Hrynkuwicz A., Kuigawezuk D., Tomala K. // *Phys. Lett.* -1965. -**17**, № 2. -P. 93—95.
25. Крупичка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. -М.: Мир, 1976. -Т. 2.
26. Смит Л., Вейн Х. *Ферриты*. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
27. Wernsdorfer W., Maily D., Benoit A. // *J. Appl. Phys.* -2007. -P. 5094.
28. Martin I.I., Noguas I., Liu K. et al. // *J. Magn. Magn. Materials*. -2003. -P. 256, 449.

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

Поступила 03.03.2010