

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Мартинсон Кирилл Дмитриевич

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФЕРРИТ-
ШПИНЕЛЕЙ И ОРТОФЕРРИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.4.4. Физическая химия

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Пантелеев Игорь Борисович

Научный консультант:
кандидат химических наук,
доцент Попков Вадим Игоревич

Санкт-Петербург – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 Аналитический обзор.....	13
1.1 Ферриты-шпинели.....	13
1.1.1 Кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели.....	13
1.1.2 Функциональные свойства ферритов со структурой шпинели и сферы их практического применения	16
1.1.3 Литиевые феррит-шпинели $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{M}'_y\text{Fe}_{2.5-0.5(x+y)}\text{O}_4$ (M, M' – Ni, Zn, Mn, Ti)	23
1.1.3.1 Феррит лития ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$)	23
1.1.3.2 Многокомпонентный LiZnMn феррит ($\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{2.5-0.5(x+y)}\text{O}_4$)	24
1.1.3.3 Многокомпонентный LiZnTiMn феррит ($\text{Li}_{0.5+0.5x}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$)	25
1.1.4 Никелевые ферриты $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	26
1.1.4.1 Феррит никеля (NiFe_2O_4)	26
1.1.4.2 Многокомпонентный NiZn феррит ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	27
1.2 Ортоферриты редкоземельных элементов.....	29
1.2.1 Кристаллическая структура ортоферритов РЗЭ.....	29
1.2.2 Функциональные свойства ортоферритов РЗЭ и сферы их практического применения.....	32
1.2.3 Ортоферрит европия (EuFeO_3).....	35
1.2.4 Ортоферрит тербия (TbFeO_3)	36
1.2.5 Ортоферрит гольмия (HoFeO_3)	37
1.3 Методы получения многокомпонентных литиевых и никелевых феррит-шпинелей и ортоферритов европия, тербия и гольмия.....	38
1.3.1 Метод растворного горения	43
1.3.2 Метод термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения.....	46
Выводы по аналитическому обзору	47
2 Характеристика исходных материалов и методика эксперимента	49
2.1 Характеристика исходных материалов	49
2.2 Методы получения феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ	49
2.2.1 Метод растворного горения	49
2.2.2 Термообработка рентгеноаморфных продуктов растворного горения.....	51
2.2.3 Изготовление керамических образцов	51
2.3 Оборудование и методы исследований.....	52
2.3.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия	52
2.3.2 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	52
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия	53
2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия	53
2.3.5 Порошковая рентгеновская дифрактометрия.....	53
2.3.6 ИК-Фурье спектроскопия	54

2.3.7 Спектрофотометрия и определение фотокаталитической активности	54
2.3.8 Мёссбауэровская спектроскопия	54
2.3.9 Термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия	54
2.3.10 Гелиевая пикнометрия	55
2.3.11 Метод гидростатического взвешивания	55
2.3.12 Абсорбционно-структурный анализ.....	55
2.3.13 Вибрационная магнитометрия	55
2.3.14 Индукционная магнитометрия.....	55
2.3.15 Резонаторный метод.....	56
2.3.16 Определение температуры горения пламени	56
2.3.17 Определение газообразных продуктов в реакциях растворного горения	56
2.3.18 Определение каталитической активности	57
2.3.19 Определение антибактериальной активности	58
3 Исследование нанопорошков многокомпонентных феррит-шпинелей, полученных в условиях растворного горения	59
3.1 Феррит лития	59
3.1.1 Изучение температуры горения пламени	59
3.1.2 Определение газообразных продуктов горения	62
3.1.3 Формирование наночастиц феррита лития в условиях растворного горения.....	64
3.1.4 Влияние окислительно-восстановительного соотношения (φ) на состав, структуру и морфологию нанопорошков феррита лития	65
3.1.5 Магнитные свойства и антибактериальная активность наночастиц феррита лития, полученного в условиях растворного горения	68
3.2 Литий-цинк-марганцевый феррит	71
3.2.1 Состав, структура и морфология нанопорошков литий-цинк-марганцевого феррита.....	71
3.2.2 Магнитные свойства нанопорошков литий-цинк-марганцевого феррита.....	74
3.3 Литий-цинк-титан-марганцевый феррит	75
3.3.1 Состав, структура и морфология нанопорошков литий-цинк-титан-марганцевого феррита	75
3.3.2 Магнитные свойства нанопорошков литий-цинк-титан-марганцевого феррита.....	79
3.4 Феррит никеля	81
3.4.1 Влияние исходной реакционной среды на состав, морфологию и структуру феррита никеля	81
3.4.2 Влияние исходной реакционной среды на магнитные свойства и антибактериальную активность феррита никеля	83
3.5 Никель-цинковый феррит.....	85

3.5.1 Влияние глицин-нитратного соотношения на состав, морфологию и структуру никель-цинкового феррита.....	85
3.5.2 Влияние глицин-нитратного соотношения на магнитные свойства никель-цинкового феррита.....	88
4 Исследование нанопорошков ортоферритов редкоземельных элементов, полученных в условиях растворного горения и термообработки аморфных продуктов растворного горения...89	
4.1 Ортоферрит европия.....	89
4.1.1 Формирование ортоферрита европия.....	89
4.1.2 Состав, структура и морфология ортоферрита европия полученного в условиях растворного горения.....	90
4.1.3 Состав, структура и морфология ортоферрита европия, полученного в условиях термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения.....	93
4.1.4 Механизм формирования композиционных частиц ортоферрита европия типа «ядро-оболочка» и их магнитные свойства.....	104
4.2 Ортоферрит тербия.....	106
4.2.1 Состав, структура и морфология ортоферрита тербия, полученного в условиях глицин-нитратного горения.....	106
4.2.2 Магнитные свойства нанопорошков ортоферрита тербия полученного в условиях растворного горения.....	111
4.2.3 Критерии устойчивости существования метастабильной ромбической модификации ортоферрита тербия.....	113
4.3 Ортоферрит гольмия.....	114
4.3.1 Состав, структура и морфология ортоферрита гольмия, полученного методом растворного горения.....	114
4.3.2 Состав, структура и морфология ортоферрита гольмия, полученного методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения.....	120
4.3.3 Магнитные и фотокаталитические свойства нанопорошков ортоферрита гольмия.....	125
4.3.4 Каталитическая активность ортоферрита гольмия в процессах дегидрирования н-гексана.....	127
5 Функциональные керамические материалы на основе наноструктурированных порошков многокомпонентных литиевых и никелевых феррит-шпинелей, полученных методом растворного горения.....	132
5.1 Магнитомягкая СВЧ-керамика на базе литий-цинк-марганцевых ферритов.....	132
5.1.1 Влияние механохимической обработки на структурные и морфологические особенности предкерамических порошков литий-цинк-марганцевых ферритов.....	132
5.1.2 Влияние температурных режимов спекания на состав и структуру литий-цинк-марганцевых ферритов.....	135

5.1.3 Влияние температурных режимов спекания на магнитные и электромагнитные характеристики литий-цинк-марганцевых ферритов	144
5.1.4 Особенности магнитных и электромагнитных свойств керамических образцов литий-цинк-марганцевых ферритов на основе порошков, синтезированных методом растворного горения	149
5.2 Магнитомягкая СВЧ-керамика на основе литий-цинк-титан-марганцевых ферритов	150
5.2.1 Влияние условий синтеза исходного предкерамического порошка на структурные особенности литий-цинк-титан-марганцевых ферритов.....	150
5.2.2 Влияние условий синтеза исходного предкерамического порошка на магнитные и электромагнитные параметры литий-цинк-титан-марганцевых ферритов	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Функциональные магнитные материалы на основе феррит-шпинелей и ортоферритов редкоземельных элементов являются одними из наиболее широко используемых классов химических соединений в современной гражданской и военной промышленности. Наибольший интерес представляют функциональные магнитомягкие керамические материалы на основе литиевых и никелевых ферритов и наноструктурированные порошки ортоферритов европия, тербия и гольмия. В керамических изделиях на основе литиевых и никелевых ферритов сочетаются магнитные и электромагнитные свойства, которые позволяют применять их для производства сверхвысокочастотных устройств различного назначения: низкая коэрцитивная сила, высокие значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности, магнитной проницаемости, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Наноструктурированные ортоферриты редкоземельных элементов являются мультиферроиками, обладающими набором уникальных магнитных свойств, такими как ферромагнитным и антиферромагнитным упорядочением, сложной спиновой структурой и сверхбыстрой спин-переориентацией и подвижной доменной структурой. Среди ортоферритов редкоземельных элементов следует выделить ортоферриты гольмия, европия и тербия, которые обладают набором важных, с промышленной точки зрения, функциональных свойств (мультиферроики, полупроводники, катализаторы и фотокатализаторы, МРТ-контрастные вещества), нашедших применение в сфере катализа, производства электроники и биотехнологии.

Традиционные способы получения феррит-шпинелей, ортоферритов редкоземельных элементов и функциональных материалов на их основе обладают рядом критических недостатков и особенно неэффективны при получении наноструктурированных порошков и керамических изделий с высокой степенью однородности распределения зерен по размерам, что приводит к ухудшению их функциональных характеристик, а в ряде случаев и к невозможности применения полученных изделий по назначению. Одними из перспективных методов получения наноструктурированных порошков являются методы растворного горения и термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения, которые обладают существенными преимуществами перед классическими способами получения ферритов – простотой аппаратного оформления, большому числу контролируемых параметров, высокой скоростью протекания реакции и возможностью одностадийного и двухстадийного получения многокомпонентных сложнооксидных систем. Метод широко применяется в последние годы, однако получение многокомпонентных литиевых и никелевых систем, а также ортоферритов гольмия, европия и тербия в условиях растворного горения ранее изучены не были. Кроме того, не была исследована возможность получения функциональных материалов (СВЧ-керамики, катализаторов, фотокатализаторов и антибактериальных материалов) на базе наноструктурированных порошков феррит-шпинелей и ортоферритов редкоземельных элементов, полученных методами растворного горения и термической обработки продуктов горения.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящий момент, одним из наиболее широко распространенных методов синтеза наноструктурированных ферритов и ортоферритов различного состава является метод растворного горения. Ранее были изучены механизмы образования различных ферритов переходных металлов в условиях растворного горения и определено влияние реакционной среды на состав, морфологию, структуру и магнитные параметры нанопорошков. Установлено, что варьирование окислительно-восстановительного соотношения позволяет осуществлять направленный синтез нанопорошков простых и многокомпонентных феррит-шпинелей с контролируемыми функциональными свойствами. Кроме того, на примере порошков простых никелевых ферритов, синтезированных методом глицин-нитратного горения были получены керамические изделия с субмикронным размером зерен. Тем не менее, в научной литературе отсутствует информация о механизмах и особенностях синтеза порошков многокомпонентных литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых ферритов в условиях растворного горения и по получению керамических изделий на их основе.

На примере ортоферрита иттрия была показана возможность направленного синтеза методом растворного горения ромбической (o - $YFeO_3$) и гексагональной (h - $YFeO_3$) модификаций ортоферритов РЗЭ и установлены критерии устойчивости их существования. Тем не менее, вопрос получения метастабильных модификаций других ортоферритов редкоземельных элементов методом растворного горения, в данный момент не рассмотрен. Таким образом, представляет несомненный интерес возможность получения магнитных керамических СВЧ-материалов на примере нанопорошков многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ромбических и гексагональных модификаций ортоферритов европия, тербия и гольмия, синтезированных в условиях растворного горения.

Цель и задачи работы.

Целью представленной диссертационной работы является определение закономерностей формирования многокомпонентных наноструктурированных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов гольмия, европия и тербия в условиях растворного горения.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- экспериментальное обоснование выбранных методов синтеза нанопорошков литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов гольмия, европия и тербия, а также технологии получения керамических СВЧ изделий на основе литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых ферритов;
- исследование и физико-химическая характеристика состава, структуры, морфологии нанопорошков многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов гольмия, европия и тербия;
- установление закономерностей формирования наноструктурированных порошков

многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов гольмия, европия и тербия в условиях растворного горения и термообработки аморфных продуктов растворного горения в зависимости от параметров синтеза;

- исследование магнитных, антибактериальных, каталитических и фотокаталитических свойств наночастиц многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов гольмия, европия и тербия, полученных методами растворного горения и термообработки аморфных продуктов растворного горения;

- исследование и физико-химическое обоснование синтеза в условиях растворного горения СВЧ керамических изделий на основе нанопорошков литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых ферритов;

- изучение комплексом физико-химических методов структурных и функциональных особенностей керамических СВЧ изделий на основе многокомпонентных литиевых ферритов и установление связи «условия получения – состав – строение – микроструктура – свойства»;

- определение комплекса магнитных и электромагнитных свойств полученных керамических материалов с целью достижения высокого уровня их функциональных параметров и прогнозирование их возможных областей применения.

Научная новизна.

Разработан способ получения наноструктурированных порошков в системах $Li_xM_{1-(x+y)}M'_yFe_2O_4$ ($M, M' - Ni, Zn, Mn, Ti$), $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ и $RFeO_3$ ($R = Ho, Eu, Tb$) методом растворного горения и методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения, позволяющий получать наночастицы с контролируемыми структурными, морфологическими и функциональными параметрами.

Установлено, что формирование агломератов нанокристаллов ферритов типа $Li_xM_{1-(x+y)}M'_yFe_2O_4$ ($M, M' - Ni, Zn, Mn, Ti$) и $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ происходит в условиях растворного горения при окислительно-восстановительных соотношениях $\varphi (G/N) = 0.4 - 1.2$ с образованием феррит-шпинелей с размером частиц в диапазоне от 20 до 80 нм и степенью превращения до 99 %, химический и фазовый состав, морфология, структура, магнитные и электромагнитные параметры которых зависят от режима горения, количества газообразных продуктов реакции и мольного соотношения реагентов.

Установлено, что нанокристаллы ортоферритов европия, гольмия и тербия формируются в диапазоне глицин-нитратных соотношений $\varphi (G/N)$ от 0.4 до 1.4 со средним размером частиц от 10 до 60 нм и степенью кристалличности до 98 % и, что их функциональные и структурные параметры и фазовый состав определяются особенностями состава исходной реакционной среды, температурой во фронте горения и наличием пространственных ограничений.

Установлено, что в условиях термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения (*am*- $HoFeO_3$ и *am*- $TbFeO_3$) возможно формирование стабильных ромбических (*o*- $HoFeO_3$

и o -TbFeO₃) и метастабильных гексагональных (h -HoFeO₃ и h -TbFeO₃) модификаций ортоферритов гольмия и тербия, образование которых отвечает последовательности фазовых превращений am -RFeO₃ → h -RFeO₃ → o -RFeO₃, механизм формирования которых связан с наличием пространственных ограничений, реализованных в исходном аморфном прекурсор, и с размерами частиц гексагональной модификации ортоферрита.

Установлено, что методом термообработки рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения возможно получение композиционных наночастиц типа «ядро-оболочка» am -EuFeO₃@ o -EuFeO₃, в которых рентгеноаморфная фаза am -EuFeO₃ выступает в качестве «оболочки», а фаза ромбического ортоферрита европия o -EuFeO₃ в качестве «ядра».

Предложена и экспериментально реализована методика синтеза пресс-порошков для получения функциональных сверхвысокочастотных и радиопоглощающих керамических изделий и покрытий на базе многокомпонентных систем Li_xM_{1-(x+y)}M'_yFe₂O₄ (M, M' – Ni, Zn, Mn, Ti) и Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄, заключающаяся в синтезе исходных порошков методом растворного горения и последующей термической и механохимической обработке.

Разработан способ получения катализаторов для процессов дегидрирования н-гексана и фотокатализаторов процесса фотоиндуцированного разложения метилоранжа в водных растворах под действием видимого света на основе нанокристаллов ромбического и гексагонального ортоферрита гольмия, полученных методами глицин-нитратного горения и термообработки продуктов растворного горения.

Предложена методика синтеза получения антибактериальных материалов на основе ферритов типа Li_xM_{1-(x+y)}M'_yFe₂O₄ (M, M' – Ni, Zn, Mn, Ti) и Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄, синтезированных методом глицин-нитратного синтеза, суспендированных в диметилсульфоксиде и проявляющих умеренную антибактериальную активность в отношении бактерий *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* и *Staphylococcus citreus*.

Показано, что функциональные свойства нанокристаллов феррит-шпинелей Li_xM_{1-(x+y)}M'_yFe₂O₄ (M, M' – Ni, Zn, Mn, Ti) и Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ и ортоферритов RFeO₃ (R = Ho, Eu, Tb) зависят от условий их синтеза: уменьшение размера частиц приводит к снижению уровня магнитных характеристик, в особенности, коэрцитивной силы, тогда как морфология оказывает определяющее влияние на механизм их последующего спекания.

Показано, что магнитные и электромагнитные параметры керамических изделий на основе ферритов Li_xM_{1-(x+y)}M'_yFe₂O₄ (M, M' – Ni, Zn, Mn, Ti) и Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄, синтезированных методами растворного горения, зависят от особенностей микроструктуры и среднего размера зерен и однородности распределения зерен по размерам – увеличение среднего размера зерен и объемной плотности приводит к увеличению намагниченности насыщения и остаточной намагниченности, а также значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, тогда как снижение размера зерен позволяет существенно снизить коэрцитивную силу.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные результаты позволили впервые провести систематическое исследование механизмов и особенностей формирования наноструктурированных порошков многокомпонентных феррит-шпинелей лития и никеля и ортоферритов европия, гольмия и тербия в условиях глицин-нитратного горения и термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения, создав тем самым основу для получения функциональных материалов на их основе. Результаты исследования открывают возможность получения новых метастабильных гексагональных ортоферритов гольмия и тербия, проявляющих необычные функциональные свойства, несвойственные ромбическим модификациям. Это создает предпосылки для синтеза других метастабильных модификаций ортоферритов редкоземельных элементов и поиска их возможных сфер практического применения. Кроме того, теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что предложен новый подход к получению пресс-порошков многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и СВЧ, радиопоглощающих и антибактериальных материалов на их основе, что позволило существенно улучшить их функциональные характеристики и в перспективе способно привести к значительному снижению себестоимости конечной продукции.

Методология и методы исследования.

Достоверность полученных результатов была достигнута за счет использования взаимодополняющих друг друга современных методов физико-химического анализа. Методами атомно-адсорбционной (*Shimadzu AA-7000*), рентгенофлуоресцентной (*Shimadzu EDX-7000P*) и энерго-дисперсионной (*Oxford INCA 200*) спектроскопии был определен химический состав исследованных объектов. Методами термогравиметрического анализа (*Shimadzu DTG-60*) и дифференциально-сканирующей калориметрии (*Shimadzu DSC-60 Plus*) был выполнен анализ исходных рентгеноаморфных прекурсоров и синтезированных ферритов. Дисперсность порошков определялась с использованием лазерного анализатора размеров частиц *Shimadzu SALD-7500nano*. Фазовый состав и структура полученных материалов изучалась методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (*Rigaku Smart Lab 3* и *Shimadzu XRD-7000*) и ИК-Фурье спектроскопии (*Shimadzu IRTracer-100*). Значения удельной поверхности, пористости и распределение пор по размерам исходных порошков были определены методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота (*Micromeritics ASAP 2020*). Морфология и микроструктура исследовалась методами сканирующей (*Tescan Vega 3 SBH*) и просвечивающей (*JEOL TEM-100CX*) электронной микроскопии. Магнитная структура определялась методом ^{57}Fe Мёссбауэровской спектроскопии (*MS1104EM*). Определение магнитных характеристик порошков и спеченных керамических изделий проводилось с использованием методов вибрационной (*QuantumDesign P525 VSM* и *Lake Shore 7410*) и индукционной (*ЭМ6-17М*) магнитометрии. Диэлектрические характеристики конечных керамических изделий были

исследованы с использованием импеданс анализатора *Agilent 4294A*. Каталитическая активность ортоферрита гольмия анализировалась в модельной реакции превращения *n*-гексана с использованием установки парового риформинга и хроматомасс-спектрометра *GCMS-QP2010 Ultra*. Скорость фоторазложения растворов метилоранжа исследовалась с помощью спектрофотометров *Shimadzu UV-1800* и *СФ-2000*.

Положения, выносимые на защиту.

1. Механизм формирования наноструктурированных многокомпонентных ферритов $\text{Li}_x\text{M}_{1-(x+y)}\text{M}'_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M}, \text{M}' - \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ti}$) и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и ромбических и гексагональных модификаций ортоферритов EuFeO_3 , HoFeO_3 и TbFeO_3 в условиях растворного горения при различных окислительно-восстановительных соотношениях;

2. Особенности формирования метастабильных гексагональных модификаций ортоферритов $h\text{-HoFeO}_3$ и $h\text{-TbFeO}_3$ в условиях термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения при различных температурных режимах;

3. Формирование композиционных частиц «ядро-оболочка» $am\text{-EuFeO}_3@o\text{-EuFeO}_3$ в условиях термической обработки продуктов глицин-нитратного горения при избытке органического топлива в исходном реакционном растворе;

4. Взаимосвязь химического и фазового состава, структурных, морфологических и микроструктурных особенностей с функциональными свойствами порошков многокомпонентных ферритов $\text{Li}_x\text{M}_{1-(x+y)}\text{M}'_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M}, \text{M}' - \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ti}$) и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и ромбических и гексагональных ортоферритов EuFeO_3 , HoFeO_3 и TbFeO_3 .

5. Физико-химические свойства магнитных СВЧ керамических материалов на основе нанопорошков литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых ферритов, синтезированных в условиях растворного горения, корреляция между составом, микроструктурой, структурой и магнитными и электромагнитными свойствами;

Степень достоверности и апробация полученных результатов.

Достоверность полученных экспериментальных результатов и сделанных на их основе выводов подтверждена их повторяемостью и воспроизводимостью, применением стандартизованных методик и общепризнанного современного комплекса физико-химических методов анализа, во многом дополняющих друг друга, и их соответствием международному уровню научных публикаций в исследуемой области. Основные результаты диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: Всероссийская конференция «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И. Герцена, 2015 г.); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2015 г.); Научная конференция, посвященная 187-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2015 г.); Научная конференция,

посвященная 188-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2016 г.); Всероссийская конференция «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И. Герцена, 2017 г.); Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2017» (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2017 г.); Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2017» (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2017 г.); Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2018» (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2018 г.); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2018 г.); Научная конференция, посвященная 190-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2018 г.); Международный форум «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, ИМЕТ РАН, 2018 г.); Всероссийская конференция «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, РГПУ им. А.И. Герцена, 2019 г.); Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2019» (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2019 г.); Всероссийская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, ИМЕТ РАН, 2019 г.); Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2019 г.); Научная конференция, посвященная 191-й годовщине образования СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2019 г.); Научно-техническая конференция молодых ученых «Неделя науки 2020» (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2020 г.).

Основные результаты диссертации были опубликованы в 36 работах, в том числе в 18 статьях в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Web of Science и Scopus, из них 6 – в журналах первого и второго квартиля по данным SJR и JCR, а также в 17 тезисах докладов на российских и международных конференциях, по результатам исследований получен патент РФ № 2768724.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) – «Конкурс проектов 2018 года фундаментальных научных исследований» грант № 20-03-00976 А и Фондом содействия инновациям – «Умник» договор № 14382ГУ/2019, «Старт» договор № 4486ГС1/72627. Результаты работы были удостоены премии Комитета по науке и высшей школы Правительства Санкт-Петербурга 2020 и 2021 года.

Часть диссертационной работы была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда: № 16-33-00345 «мол_а», № 18-03-00414 «А», № 18-29-12119 «МК» и № 21-73-10070.

1 Аналитический обзор

1.1 Ферриты-шпинели

1.1.1 Кристаллическая структура ферритов со структурой шпинели

Ферриты со структурой шпинели – обширный класс магнитных сложнооксидных соединений, получившие свое название из-за сходства с минералом $MgAl_2O_4$ природного происхождения [1] и отвечающие общей формуле MFe_2O_4 , где M – Li, Mn, Fe, Mg, Co, Ni, Zn и др. Элементарная ячейка феррит-шпинели содержит 8 областей с 56 ионами, среди которых выделяют 32 аниона кислорода (8 областей по 4 иона каждая), 8 катионов M^{2+} (8 областей по 1 иону) и 16 катионов Fe^{3+} (8 областей по 2 иона каждая) [2–4]. На рисунке 1 представлены примеры элементарных ячеек ферритов со структурой нормальной (рисунок 1а) и обращенной шпинели (рисунок 1б) из которых следует что крупноразмерные ионы кислорода образуют плотно упакованную гранецентрированную кубическую структуру с меньшими двухвалентными катионами металлов, занимающими интерстициальные позиции с пространственной группой $Fd\bar{3}mO_k^7$ [5–8]. Следует отметить, что элементарная ячейка феррита со структурой шпинели остается в целом электрически нейтральной [9, 10].

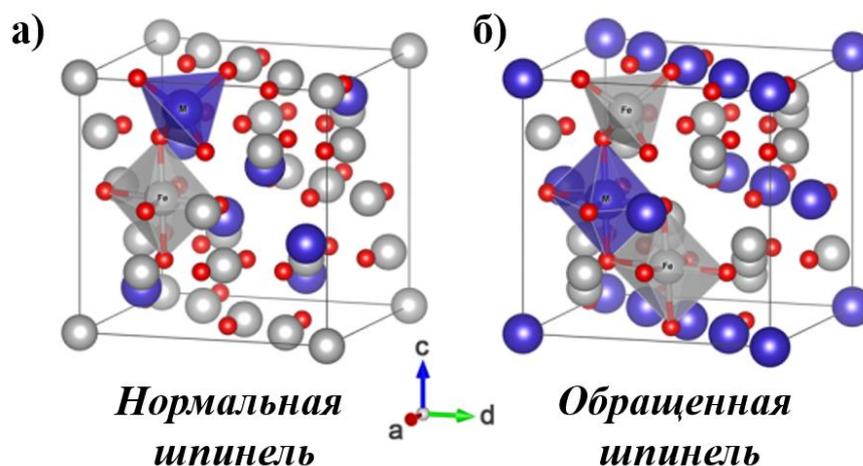


Рисунок 1 – Структура элементарной ячейки (а) нормальной и (б) обращенной шпинели [5]

В связи с тем, что в структуре феррит-шпинели присутствуют два катиона с различной валентностью (M^{2+} и Fe^{3+}), то различают два типа кристаллографических позиций – тетраэдрическую позицию «А», окруженную четырьмя ионами кислорода и октаэдрическую позицию «В», окруженную шестью ионами кислорода [11]. В элементарной ячейке шпинели находятся 8 тетраэдрических позиций «А» и 16 октаэдрических позиций «В». Ионы, расположенные на тетраэдрических позициях в западной литературе, называются «network formers», тогда как ионы входящие в состав октаэдрических позиций известны как «network modifiers» [12, 13]. Именно наличие подобной структуры наделяет ферриты-шпинели уникальными магнитными и электромагнитными свойствами [14, 15]. В литературе ферриты

чаще всего классифицируются на основании распределения двухвалентных катионов M^{2+} и трехвалентных катионов Fe^{3+} по двум кристаллографическим позициям [16, 17]:

1) Нормальные шпинели ($ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ и т.д.) – в структуре этих ферритов находятся 8 двухвалентных катионов M^{2+} на 8 тетраэдрических позициях «А» и 16 трехвалентных катионов железа Fe^{3+} на 16 октаэдрических позициях «В» ($[M^{2+} \downarrow]_A [Fe_2^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$, где \downarrow и \uparrow - обозначают противоположные направления вращения позиций «А» и «В» соответственно). В нормальной шпинели катионы Fe^{3+} играют роль «network modifiers», тогда как катионы M^{2+} выступают в качестве «network formers» [18];

2) Обращенные шпинели ($CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ и т.д.) – в отличие от нормальных феррит-шпинелей, в структуре этих соединений присутствуют 8 двухвалентных катионов металлов M^{2+} в 8 из 16 доступных октаэдрических позиций «В» и 16 трехвалентных катионов железа Fe^{3+} в 8 тетраэдрических позициях «А» и 8 оставшихся в октаэдрических позициях «В» ($[Fe^{3+} \downarrow]_A [M^{2+} \uparrow Fe^{3+} \uparrow]_B O_4^{2-}$, где \downarrow и \uparrow - обозначают противоположные направления вращения позиций «А» и «В» соответственно). В случае с обращенной шпинелью катионы железа Fe^{3+} могут выступать в качестве как «network modifiers», так и «network formers» [19].

Для понимания особенностей многокомпонентных феррит-шпинелей следует рассмотреть их полную химическую формулу, которая выглядит следующим образом: $(M_{1-\delta}^{2+} Fe_{\delta}^{3+})_A (M_{\delta}^{2+} Fe_{2-\delta}^{3+})_B O_4^{2-}$, где δ – обозначает степень инверсии (обращенности) и определяется как доля октаэдрических позиций «А», занятых катионами железа Fe^{3+} [17, 20]. Степень обращенности связана с количеством катионов металлов на обеих позициях и рассчитывается по следующему уравнению:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\delta}{2-x-\delta}, \quad (1)$$

где n_A и n_B – количество катионов Fe^{3+} на тетраэдрических и октаэдрических позициях соответственно.

В литературе встречается большое количество работ, где уравнение (1) было успешно использовано для расчета степени обращенности ферритов. Так, например, в работе [21] были найдены значения δ для Cr-замещенных никелевых ферритов типа $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0 - 1$) и было обнаружено, что состав при $x = 0.2$ имеет следующее катионное распределение: на тетраэдрических позициях «А» – $(Fe_1)_A$, на октаэдрических позициях «В» – $(Ni_{1.0}Fe_{0.8}Cr_{0.2})_B$, то есть $n_A = 1$, $n_B = 0.8$, $x = 0.2$ из чего следует, что $\delta = 1$ и полученный состав отвечает полностью обратной структуре шпинели. В свою очередь в той же работе был получен образец с $x = 0.8$, где катионное распределение выглядит следующим образом: на тетраэдрических позициях «А» – $(Ni_{0.06}Fe_{0.94})_A$, на октаэдрических позициях «В» – $(Ni_{0.94}Fe_{0.26}Cr_{0.8})_B$, где $n_A = 0.94$, $n_B = 0.26$, $x = 0.8$ и, следовательно, $\delta = 0.94$, то есть полученный состав отвечает структуре частично обращенной (нормальной) шпинели. Очевидно, что магнитные свойства этих двух синтезированных образцов существенно отличаются (рисунок 2).

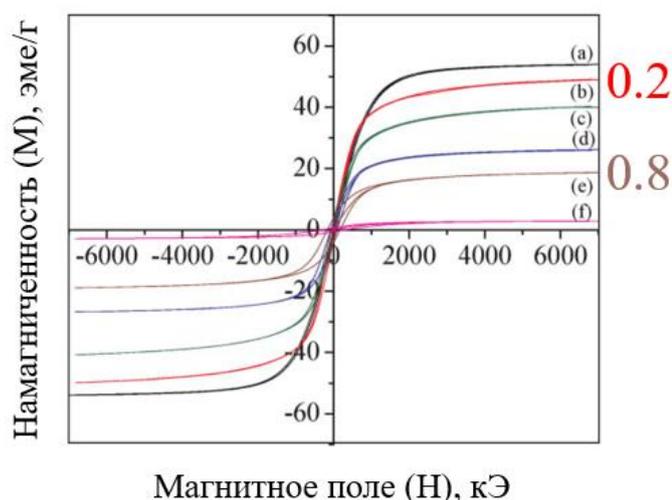


Рисунок 2 – Магнитные параметры (M_s , M_r , H_c) ферритов типа $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0 - 1$) с различной степенью обращенности [21]

Отдельно следует отметить феррит лития $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (LiFe_5O_8), который имеет различные типы полиморфной структуры [22, 23] (рисунок 3). Упорядоченная фаза феррита лития чаще всего называется $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и имеет пространственную группу $P4_332$ [24], в которой тетраэдрические позиции «А» полностью заняты катионами железа Fe^{3+} , тогда как октаэдрические позиции «В» занимают катионы Fe^{3+} и Li^+ в соотношении 3:1 [25]. В свою очередь структура неупорядоченной фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ отвечает пространственной группе $Fd3m$, в которой катионы лития Li^+ случайным образом распределены по октаэдрическим позициям «В» [26–28].

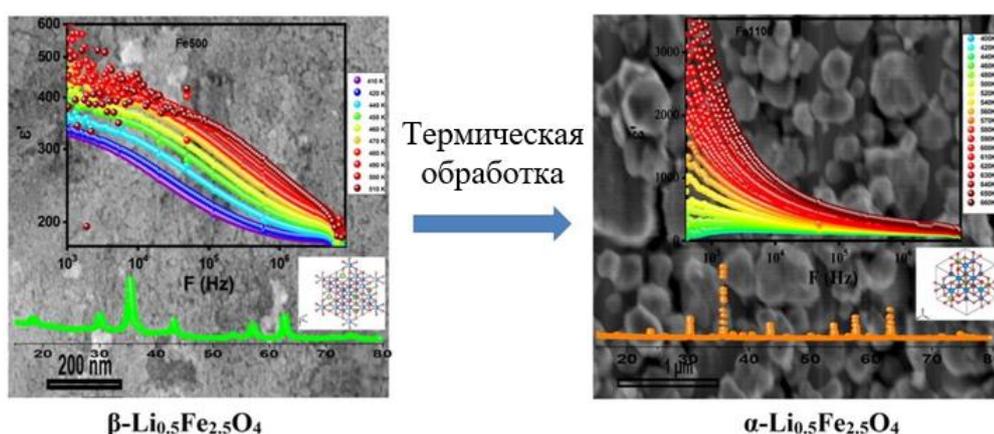


Рисунок 3 – Различия структуры, морфологии и электромагнитных характеристик феррита лития, полученного в виде α и β -модификаций [26]

Кроме того, существуют и другие разновидности полиморфных структур, например, метастабильная модификация $\gamma\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, которая, однако, встречается относительно редко и имеет очень специфические условия существования [29, 30]. При классическом твердофазном методе получения простых литиевых ферритов структурный переход из упорядоченной α -

модификации в неупорядоченную β обычно протекает при 750 °С а затем при медленном охлаждении возвращается обратно в α - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [22, 26, 31]. Тем не менее, в условиях растворного горения [27, 32] механизм структурных переходов несколько изменяется, о чем подробнее будет изложено в последующих главах данной работы.

1.1.2 Функциональные свойства ферритов со структурой шпинели и сферы их практического применения

Активное изучение ферритов и функциональных материалов на их основе началось примерно с 40-х годов прошлого века в связи с интенсивным развитием радиоэлектроники [33]. Одной из первых работ, где была проведена попытка систематического исследования взаимосвязи между химическим составом ферритов и их магнитными свойствами, была статья С. Гилберта и А. Вилле [34] в которой были успешно получены ферриты марганца, меди, кобальта, магния и цинка и на основе которой был подан патент на идею изготовления ферритового сердечника. Затем в начале 1930-х годов в Японии и Франции был опубликован ряд работ по синтезу ферритов различного состава и изучены их магнитные характеристики и температура Кюри. Важной вехой в развитии технологии производства ферритовых материалов стала разработка магнита на основе твердого раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CoFe}_2\text{O}_4$, который был открыт в процессе изучения изменения температуры Кюри ферритов в слабом магнитном поле.

Существенный толчок в развитии сферы практического применения ферритов произошел при попытке смешать ферриты со структурой нормальной шпинели, обладающие небольшими параметрами остаточной намагниченности и намагниченности насыщения с обращенными ферритами, имеющими высокие значения намагниченности, что привело к созданию первого коммерческого ферритового сердечника на основе Cu-Zn феррита [35]. Механизм, за счет которого введение допированных катионов цинка увеличивает намагниченность насыщения и остаточную намагниченность, был описан французским ученым Неэлем в 1948 году, вследствие чего появилась модель, известная в западной литературе как «molecular-field theory», которая до сих пор активно используется для объяснения магнитного поведения многокомпонентных ферритов различного состава [36–38]. Например, в работе [37] с использованием модели молекулярного поля Неэля объясняется магнитное поведение образцов состава $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{2.45-2x}\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.30$), в которых наблюдалось медленное увеличение значений намагниченности насыщения до $x = 0.25$, тогда как у образца $x = 0.30$ фиксировалось значительное уменьшение параметра намагниченности. Известно, что феррит лития, имеющий структуру обратной шпинели с тетраэдрическими позициями «А», заполненными катионами Fe^{3+} , и октаэдрическими позициями «В», заполненными катионами Li^+ и Fe^{3+} в соотношении 1:3, можно представить как $(\text{Fe}^{3+})_A(\text{Li}^+\text{Fe}^{3+})_B\text{O}_4^{2-}$. В процессе добавления катионов Mn^{2+} , Ti^{4+} и Zn^{2+} в структуру литиевых ферритов катионы Fe^{3+} , расположенные в тетраэдрических позициях «А», замещаются на Zn^{2+} , тогда как катионы Fe^{3+} , относящиеся к октаэдрическим позициям «В»,

замещаются на Mn^{2+} и Ti^{4+} , в результате чего структурную формулу полученных в работе [37] соединений можно представить в следующем виде: $(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})_A(Ti_x^{4+}Mn_{0.05}^{2+}Fe_{1.45-x}^{3+})_B O_4^{2-}$. Магнитный момент в ферритах со структурой обращенной шпинели в основном определяется суммарным магнитным моментом «А» и «В» кристаллографических позициях [39]. Согласно модели молекулярного поля Неэля «А»-«В» суперобменное взаимодействие доминирует над внутривещными взаимодействиями «А»-«А» и «В»-«В» и, следовательно, чистый магнитный момент выражается следующей формулой:

$$\mu = (\mu_A - \mu_B) \quad (2)$$

где μ_A и μ_B – магнитные моменты катионов металлов на тетраэдрических позициях «А» и октаэдрических позициях «В».

В процессе развития практических сфер использования смешанных ферритов большой вклад в технологию их производства внесла нидерландская компания Philips, которая активно изучала механизмы распределения ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, разработала ряд ферритов с максимально возможной проницаемостью и малым коэффициентом потерь (многокомпонентные Mn-Zn и Ni-Zn ферриты) и открыла класс гексагональных ферритов, в том числе ферриты бария ($BaFe_{12}O_{19}$) и стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) [40, 41]. Примерно в это же время в 50-70-х годах в США были подробно изучены суперобменные взаимодействия различных ферритов, разработаны микроволновые ферритовые приборы, в том числе на базе многокомпонентных Mn-Mg систем с квадратной петлей гистерезиса для магнитных носителей информации и открыт γ - Fe_2O_3 , начато производство аккумуляторов на его основе [42]. Основные этапы развития технологий ферритовой промышленности представлены на рисунке 4.

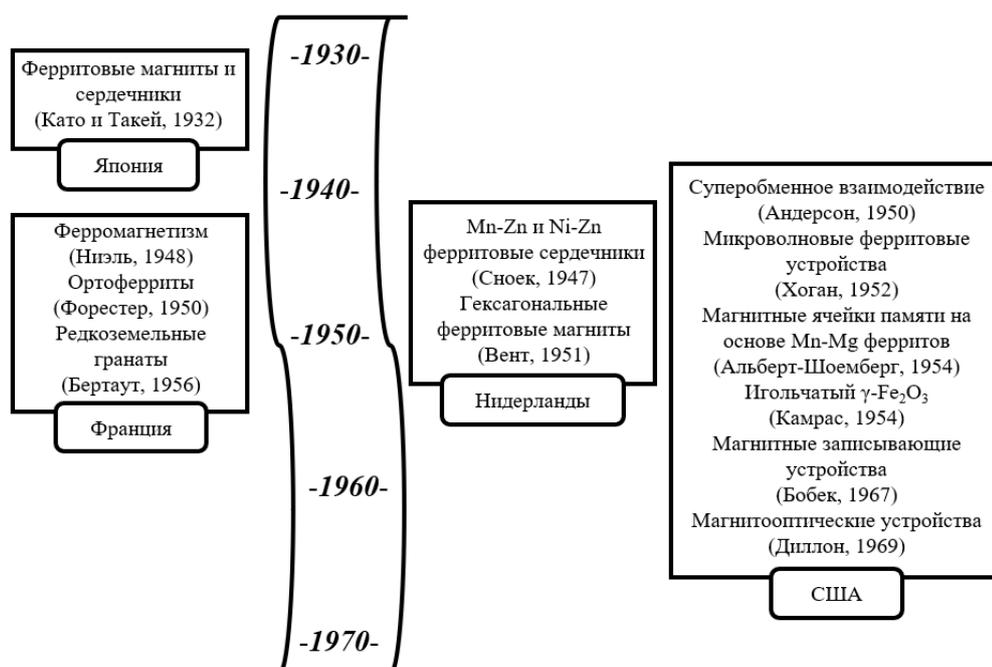


Рисунок 4 – Основные этапы развития ферритовых материалов и открытие сфер их практического применения [35]

В настоящее время основная задача развития микроволновых технологий – это переход на более высокие частоты (от микроволн до миллиметровых волн) и более широкие полосы пропускания [43–45]. Именно в этой области ферриты до сих пор остаются наиболее востребованным материалом в связи с многообразием их свойств, высоким удельным сопротивлением, возможности гибкой настройки магнитных и электромагнитных параметров даже в рамках одной и той же системы, низкой себестоимости [46, 47]. Для понимания функциональных свойств феррит-шпинелей и классификации их по сферам практического применения следует рассмотреть как общую классификацию магнитных материалов (рисунок 5), так и различные классы ферритов. Чаще всего магнитные материалы делят на категории в зависимости от величины их объемной магнитной восприимчивости. Ферриты относятся к категории ферромагнитных материалов [11, 16, 48].

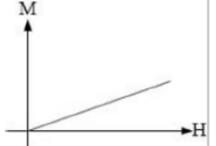
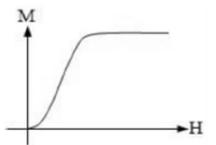
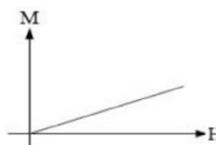
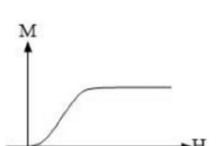
Тип	Атомное/Магнитное поведение	М-Н Петли	Значения χ	Примеры
Диамагнетик	У атомов нулевой магнитный момент. При внешнем магнитном поле вращающиеся электроны создают намагниченность в направлении, противоположном приложенному полю.		Небольшие и отрицательные, от -10^{-6} до -10^{-5}	Кварц, кальцит, вода, инертные газы, органические соединения
Парамагнетик	Атомы имеют случайно ориентированные магнитные моменты. При внешнем магнитном поле намагничивание появляется в направлении приложенного поля.		Небольшие и положительные, от 10^{-5} до 10^{-3}	Пирит, биотит, сидерит, алюминий, ионы переходных металлов
Ферромагнетик	У атомов есть параллельные выровненные моменты, которые вызывают сильное намагничивание в направлении приложенного поля.		Большие (ниже температуры Кюри)	Металлы такие как железо, кобальт, никель и т.д.
Антиферро-магнетик	Атомы имеют антипараллельно ориентированные моменты. Обменное взаимодействие между атомами приводит к антипараллельному выравниванию моментов.		Небольшие и положительные, от 10^{-5} до 10^{-3}	Марганец, хром, гематит
Ферримагнетик	Атомы имеют смешанные параллельные и антипараллельные ориентированные магнитные моменты. У них более высокая намагниченность насыщения по сравнению с ферромагнитными материалами.		Большие (ниже температуры Кюри)	Магнетит, маггемит, ферриты

Рисунок 5 – Основные этапы развития ферритовых материалов и открытие сфер их практического применения [35]

По своей структуре ферриты можно разделить на четыре класса: шпинели, ортоферриты, гранаты и гексаферриты. Ортоферриты имеют перовскитоподобную структуру и отвечают химической формуле $RFeO_3$, где R – Sc, Y, La – Lu и являются преимущественно ферримагнитными материалами со слабым проявлением ферромагнетизма [49, 50]. Феррогранаты представляют собой магнитотвердые материалы с ярко выраженными

ферромагнитными свойствами и отвечают химическому составу $R_3Fe_{12}O_{19}$, где $R - Y, Sm - Lu$ [51]. В структуру феррограната входят три типа кристаллографических позиций – тетраэдрическая, октаэдрическая и додекаэдрическая [52]. Наиболее широко распространённым в промышленности является иттриевый гранат, который в свою очередь разделяется на алюмоиттриевые гранаты, нашедшие свое применение в лазерно-активных материалах [53] и железиттриевые гранаты, которые используются в различных микроволновых устройствах, передатчиках, преобразователях и т.д. [54, 55]. К классу гексагональных ферритов относятся соединения состава $MFe_{12}O_{19}$, где $M - Ba, Sr, Ca, Pb$ и в которых присутствуют две кристаллографических позиции – тетраэдрическая и октаэдрическая [56]. Гексаферриты, как и феррогранаты являются магнитотвердыми функциональными материалами со сложной кристаллической структурой и способностью быстро намагничиваться [57]. Наконец, наиболее важным классом среди ферритовых материалов являются феррошпинели, о структуре которых было подробно изложено ранее. Эти соединения обладают рядом уникальных и важных с промышленной точки зрения магнитных и электромагнитных параметров, таких как высокая намагниченность насыщения, высокий коэффициент прямоугольности, большая величина магнитной анизотропии, низкая коэрцитивная сила, высокая электрическая сопротивляемость и проницаемость, высокая температура Кюри, высокие значения механической твердости [58–62]. Кроме того, в последние годы появляется большое количество новых сфер применения ферритов, что связано с активным развитием нанотехнологий [63, 64]. Исторически классической сферой применения феррит-шпинелей является область СВЧ-радиоустройств, где особую роль играют материалы с большой величиной магнитных потерь и удельной сопротивляемостью [65]. Чаще всего феррошпинели используются в диапазоне частот от 3 до 30 ГГц [20, 66]. Кроме того, за счет хорошей термодинамической стабильности, электропроводности и высокой коррозионной стойкости ферриты часто применяют в металлургии и высокотемпературных областях [67, 68]. Предпочтение шпинелям по сравнению с другими классами ферритов отдают в первую очередь из-за технических препятствий в получении чистых гранатов, ортоферритов и гексаферритов и их более высокой себестоимости, которая связана с трудоемкостью технологического процесса [69]. С точки зрения функционального использования ферриты-шпинели чаще всего разделяют на следующие основные области применения:

- 1) Электронные устройства – ферриты различного состава используются во многих электронных устройствах за счет их уникальных электрических и электромагнитных свойств, таких как низкая проводимость переменного тока, высокие значения удельного сопротивления, низкие потери мощности [70–72]. Так, например, в работах [70, 73] исследована компонентная миниатюризация за счет $Mn-Zn$ и $LiZnTiMn$ ферритов, в работе [74] показана перспективность использования цинк-кобальтовых ферритов с добавлением ZrO_2 в качестве материалов для производства источников питания переменного тока, кроме того, ферриты используются для беспроводной передачи энергии [75], при производстве силовых индукторов [76], для

изготовления индуктивных компонентов [77].

2) Радиолокационные устройства – магнитомягкие ферриты, обладающие высокой диэлектрической проницаемостью, электрохимической стабильностью, низкими потерями мощности, высокой намагниченностью насыщения и высокой температурой Кюри, активно используются в качестве демпферов радаров [78], радарных станциях в широком диапазоне частот [79] и многих других аналогичных электронных сферах гражданской и военной промышленности [80–82].

3) Радиопоглощающие материалы – ферриты являются хорошо известными радиопоглощающими (РАМ) и СВЧ-поглощающими (МАМ) материалами, значение которых особенно возросло в последние десятилетия в связи с быстрым развитием беспроводных электронных устройств и электронных систем, работающих на высоких частотах и являющимися основным источником ЭМ-помех [83, 84]. Кроме того, СВЧ-поглощающие материалы широко применяются для уменьшения видимости различного военного оборудования (самолетов, подводных лодок, танков) [85–87]. Поглощающие материалы могут быть изготовлены в различных формах, таких как покрытия, листы, губчатые материалы [88, 89]. Чаще всего в этой области используются композиционные материалы, в которых феррит является одним из компонентов совместно с проводящей полимерной оболочкой (феррит/углерод; феррит/графен) [90]. Тем не менее, известно большое количество работ, где никель-цинковые ферриты выступали в качестве эффективных радиопоглощающих материалов за счет их высокой диэлектрической и комплексной проницаемости [91–93].

4) Микроволновые (СВЧ) устройства – ферриты различного состава могут быть использованы в микроволновых устройствах благодаря их низким значениям диэлектрических потерь и низкой электропроводности [94]. В этой области используются в основном многокомпонентные никелевые, литиевые и реже цинковые ферриты-шпинели, выбор которых обусловлен их высокой диэлектрической проницаемостью, химической стабильностью, высокими показателями намагниченности насыщения, небольшими магнитными потерями и высокой температурой Кюри [95–98]. В ряде публикаций [99, 100] было показано, что использование наноструктурированных ферритов позволяет значительно увеличить рабочий диапазон частот микроволновых устройств. Например, в работе [101] описано использование наночастиц Co-Zn феррита в области поглощения электромагнитных микроволн.

5) МРТ-диагностика – оксидные материалы, в том числе ферриты, представляют особый интерес для терапевтического и диагностического медицинского применения в связи с их относительной инертностью и возможностью использования в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [101–103]. Например, в работе [104] магнитные жидкости на базе ферритов различного состава использовались для МРТ-мониторинга в области гипотермии, а в работе [105] наночастицы ферритов были использованы для обнаружения раковых опухолей с помощью сверхпроводящей квантовой интерференционной магнитометрии.

б) Телекоммуникации – поликристаллические Mn-Zn ферриты известны в качестве материалов для производства сердечников трансформаторов, работающих при низких значениях поля, которые широко применяются в телекоммуникационных DSL и ISDN технологиях [106, 107]. Использование этих систем связано с их высокой начальной проницаемостью, низкими потерями и небольшими значениями коэрцитивной силы [108].

7) Антибактериальные материалы – в связи с повышенным интересом в последнее время к инфекционным заболеваниям и патогенным микроорганизмам, которые могут представлять серьезную угрозу для человечества, особенно острой стала проблема развития устойчивости к коммерческим антибиотикам [109]. Поэтому магнитные наночастицы, в том числе наноструктурированные многокомпонентные ферриты цинка, никеля и кобальта, обладающие антибактериальной активностью к различным тест-культурам, стали привлекать исследователей во всем мире [110–112]. Так, например, в работах [113–115] наночастицы многокомпонентных ферритов проявили хорошую антибактериальную активность по отношению к тест-культурам: *B. subtilis*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*, *B. cereus*, *S. citreus*. Кроме того, в ряде работ была показана эффективность использования магнитных наночастиц не только за счет их антибактериальных свойств, но и благодаря возможности их контролируемой доставки в нужную область и легкого удаления с поверхности при помощи магнита [116, 117].

8) Катализаторы и фотокатализаторы – сфера использования нанокатализаторов активно развивается, начиная с 2000-х годов, благодаря интересу к экологически чистым и эффективным с каталитической точки зрения материалам [118–120]. Магнитные наночастицы, среди которых большую роль играют ферриты различного состава, отлично подходят в качестве катализаторов и фотокатализаторов за счет возможности получения порошков с высокой удельной поверхностью, малым размером частиц, хорошей селективностью, возможности магнитовосстановления и повторного использования без заметной потери активности [121–123]. В настоящий момент опубликовано большое количество работ, где различные наноструктурированные ферриты успешно проявили себя в качестве эффективных магнитовосстанавливаемых катализаторах и фотокатализаторах в большом количестве химических реакций [124–127].

9) Сенсоры и датчики – известно большое количество различных сенсоров и датчиков на основе феррит-шпинелей, среди которых можно выделить оптические и резистивные газовые сенсоры, полупроводниковые датчики, проводящие полимерные сенсор. [128–131].

Кроме того, существует ряд других специализированных сфер применения ферритов различного состава, которые появились в последние годы. Среди них можно выделить отчистку сточных вод [132, 133], аддитивные технологии 3D печати [134, 135], электрокатализ [136, 137], область медицинского и биотехнологического применения (доставка лекарства, диагностика онкологических заболеваний) [138, 139]. Актуальность этого класса соединений для современной науки и техники лучше всего демонстрируют цифры роста числа научных

публикаций (рисунок 6) и увеличение мирового производства ферритовых материалов почти в 3 раза за последние несколько лет.

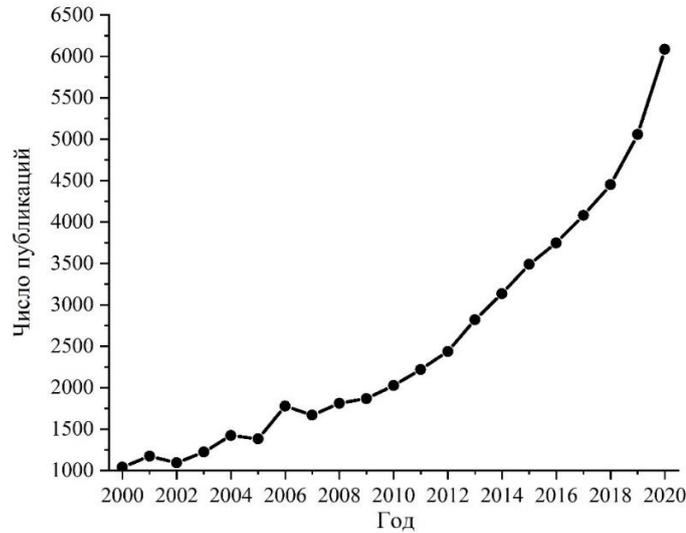


Рисунок 6 – Число публикаций по запросу «ferrites» в базе данных научных публикаций Science Direct [140]

Одним из основных направлений исследований на сегодняшний день является изучение наноструктурированных феррит-шпинелей различного состава, способов их получения и их функциональных характеристик [17, 60, 101]. Так, например, известно, что за счет изменения размера частиц ферритов возможно существенное изменение их магнитных и электромагнитных характеристик [141, 142]. В работе [143] было показано, что критический размер для получения максимальных значений намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы составляет приблизительно 76 нм, что соответствует переходу от однодоменной к многодоменной структуре. Кроме того, в ряде работ [71, 144, 145] было показано, что изменение формы наночастиц приводит к существенному изменению магнитного поведения ферритов (рисунок 7).

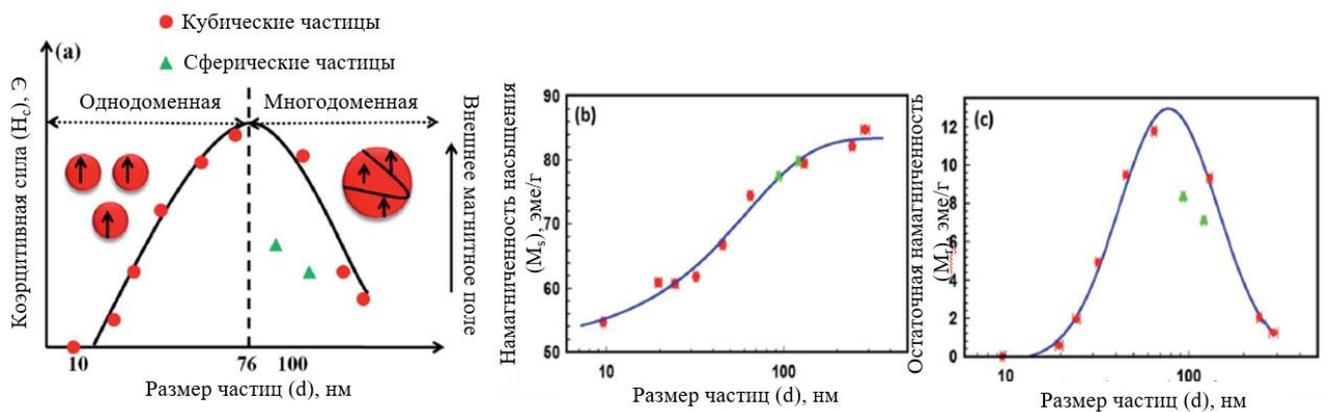


Рисунок 7 – Зависимость основных магнитных параметров от формы и размера частиц феррит-шпинелей [143]

Помимо влияния на магнитные свойства, переход к наноструктурированным ферритам-шпинелям также значительно повышает их адсорбционные и оптические свойства за счет значительного увеличения параметров удельной поверхности, пористости [115, 122, 125, 146]. Именно наночастицы в основном используются в области гипертермии и точечной доставки лекарственных препаратов [104, 138, 143, 147].

1.1.3 Литиевые ферриты $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}\text{M}'_y\text{Fe}_{2.5-0.5(x+y)}\text{O}_4$ ($\text{M}, \text{M}' - \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ti}$)

1.1.3.1 Феррит лития ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$)

Известно, что простой литиевый феррит $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (LiFe_5O_8) встречается в двух модификациях – α (упорядоченной) и β (неупорядоченной) (рисунок 8) [22, 23, 148]. По сравнению с другими представителями этого класса соединений литиевый феррит выделяется в первую очередь благодаря особому упорядочению катионов Li^+ и Fe^{3+} на октаэдрических позициях «В» и отвечает пространственной группе $P4_132/P4_332$ [27, 149]. При температурах выше 750°C происходит переход из упорядоченной фазы $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в неупорядоченную фазу $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, отвечающую по своей структуре пространственной группе $Fd3m$ [26, 27].

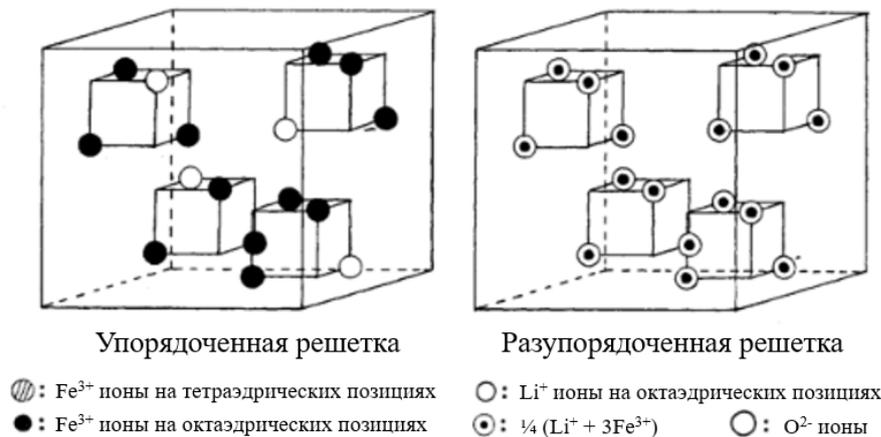


Рисунок 8 – Упорядоченная и неупорядоченная кристаллическая структура простого феррита лития [148]

В основном простой литиевый феррит используется в качестве материала при производстве литиевых батарей [150], в качестве ферритмагнита с высокой температурой Кюри (620°C) [151] и в магнитных записывающих устройствах [152]. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ впервые была опубликована в работе [153] и в дальнейшем неоднократно уточнялась и дополнялась [148, 154] (рисунок 9). В системе присутствуют два основных соединения – парамагнитный ортоферрит лития LiFeO_2 имеющий параметр элементарной ячейки $a = 4.14(1) \pm 0.005 \text{ \AA}$ и используется в литиевых батареях [155] и ферритмагнитный $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_8$, имеющий структуру обращенной шпинели и параметр элементарной ячейки $a = 8.334(2) \pm 0.004 \text{ \AA}$.

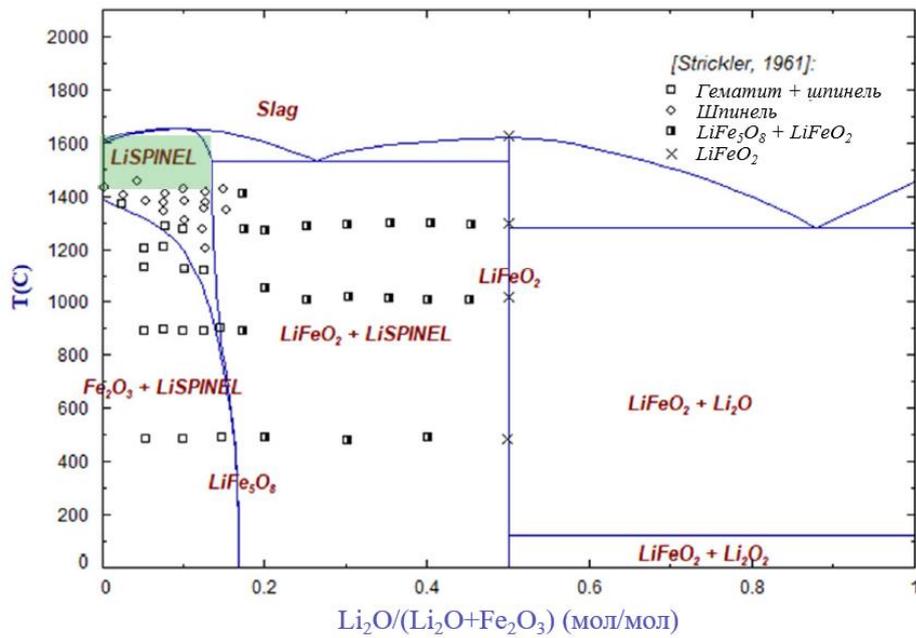


Рисунок 9 – Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [154]

Функциональные свойства простых литиевых ферритов в первую очередь зависят от катионного взаимодействия между подрешетками «А» и «В» и чаще всего изменяются за счет введения других катионов металлов, таких как Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и т.д. [37, 39, 129, 156].

1.1.3.2 Многокомпонентный LiZnMn феррит ($\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{2.5-0.5(x+y)}\text{O}_4$)

Магнитные и диэлектрические свойства литий-цинк-марганцевых ферритов ($\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{2.5-0.5(x+y)}\text{O}_4$) в первую очередь зависят от их химического состава, распределения катионов в кристаллической решетке и методики синтеза. Влияние введение катионов Zn^{2+} и Mn^{2+} на функциональные свойства литиевых ферритов было подробно изучено во многих работах [157–159], и было обнаружено, что увеличение доли Zn позволяет улучшить магнитные и электромагнитные характеристики, тогда как введение Mn снижает величину диэлектрических потерь и увеличивает значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности [159, 160]. Кроме того, в керамической форме свойства ферритов также сильно зависят от микроструктуры и от исходных характеристик, используемых для спекания предкерамических порошков [161, 162].

Многокомпонентный LiZnMn феррит – хорошо известный СВЧ-материал, который широко используется для изготовления радиоустройств для гражданского и военного назначения [159, 163]. В настоящий момент во всем мире производится большое количество всевозможных марок литий-цинк-марганцевых ферритов, которые отличаются друг от друга по соотношению основных компонентов и методики спекания керамических изделий. Так, например, только ОАО «Завод Магнетон» производит порядка 6-ти различных марок LiZnMn ферритов [164].

Литий-цинк-марганцевые ферриты обычно спекаются при температуре около $1160\text{ }^\circ\text{C}$ для

достижения высокой плотности, что приводит к потере Li и увеличению тангенса угла диэлектрических потерь [165]. Для понижения температуры спекания часто используют добавки оксида висмута (Bi_2O_3), который играет важную роль в повышении объемной плотности и снижении пористости получаемой керамики и сдерживанию улетучивания лития за счет образования жидкой фазы [166]. Кроме того, согласно опубликованным работам [159, 167], на магнитные и электромагнитные свойства LiZnMn ферритов большое влияние оказывает микроструктура керамики, которая в свою очередь зависит от размера зерен и степени их однородности распределения по размерам. Это влияние связано с движением доменных стенок и спиновом вращении [168]. Основным способом промышленного изготовления литий-цинк-марганцевых ферритов является твердофазный синтез исходного предкерамического ферритового порошка и его последующее спекание по классической керамической технологии [46, 95]

1.1.3.3 Многокомпонентный LiZnTiMn феррит ($\text{Li}_{0.5+0.5x}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$)

Литий-цинк-титан-марганцевые ферриты ($\text{Li}_{0.5+0.5x}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$) имеют аналогичную с литий-цинк-марганцевыми ферритами сферу применения и чаще всего используются в качестве материалов при производстве различных СВЧ-устройств [73, 169, 170]. Включение в структуру катионов Ti^{4+} обусловлено повышением в этом случае магнитных и диэлектрических параметров литиевых ферритов [171]. С точки зрения промышленного производства LiZnTiMn ферриты остаются одними из наиболее широко представленных материалов и занимают большую долю всего рынка ферритовых изделий [172]. Крупнейший производитель ферритов в России – завод «Магнетон» имеет в своем каталоге 11 марок литий-цинк-титан-марганцевых ферритов различного состава [164].

За счет изменения соотношения основных компонентов LiZnTiMn ферритов возможно варьирование магнитных и электромагнитных параметров в широком диапазоне значений. Отличительной особенностью многокомпонентных литиевых ферритов различного состава является их ультрамагнитомягкий характер, который обусловлен низкими значениями коэрцитивной силы (1.0 – 1.5 Э) [37, 173].

Обычно LiZnTiMn ферриты спекают при температурах выше 1000 °С совместно с оксидом висмута, необходимость которого обусловлена теми же причинами, что и в случае с LiZnMn ферритами. В последние годы был опубликован ряд работ, где за счет понижения температуры спекания до 800 – 900 °С удавалось добиться малого размера зерен и их более высокой степени однородности по размерам, за счет чего происходило улучшение механических характеристик LiZnTiMn ферритов, что, тем не менее, негативно влияло на их магнитные параметры, и, в первую очередь, на коэрцитивную силу [174, 175]. Кроме того, большое количество недавних работ направлено на изучение влияния введения различных стекол и оксидов ($\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,

Li₂CO₃-B₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂, Bi₂O₃-Al₂O₃, V₂O₅ и т.д.) на процесс спекания многокомпонентных литий-цинк-титан-марганцевых ферритов и их магнитные и электромагнитные характеристики [176–178].

1.1.4 Никелевые ферриты Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄

1.1.4.1 Феррит никеля (NiFe₂O₄)

Феррит никеля (NiFe₂O₄) со структурой обращенной шпинели является хорошо известным магнитным материалом с высоким удельным сопротивлением ($\sim 10^9 \Omega \text{ см}$) и степенью обращенности (инверсии) равном 1 [17, 67, 127]. Благодаря высокому электрическому сопротивлению, относительно низкой коэрцитивной силе, умеренным значениям намагниченности насыщения и остаточной намагниченности никелевый феррит относится к классу магнитомягких материалов [179]. За счет набора уникальных функциональных свойств (высокая проницаемость в больших диапазонах частот, механическая твердость, электрохимическая стабильность, низкие диэлектрические и потери в вихревых токах) NiFe₂O₄ является важным материалом при производстве магнитных жидкостей, различных катализаторов и фотокатализаторов, индукторов и циркуляторов, МРТ-контрастных агентов, антибактериальных материалов и т.д. [180–184].

Диаграмма состояния системы NiO-Fe₂O₃ хорошо известна [59] и постоянно уточняется [185]. Как следует из рисунка 10, в этой системе возможно образование нескольких оксидных фаз, таких как гематит, никелевый феррит, бунзенит и ряд твердых растворов, составы которых зависят от молярного соотношения Fe₂O₃ (Ni/(Ni+Fe)) и температуры.

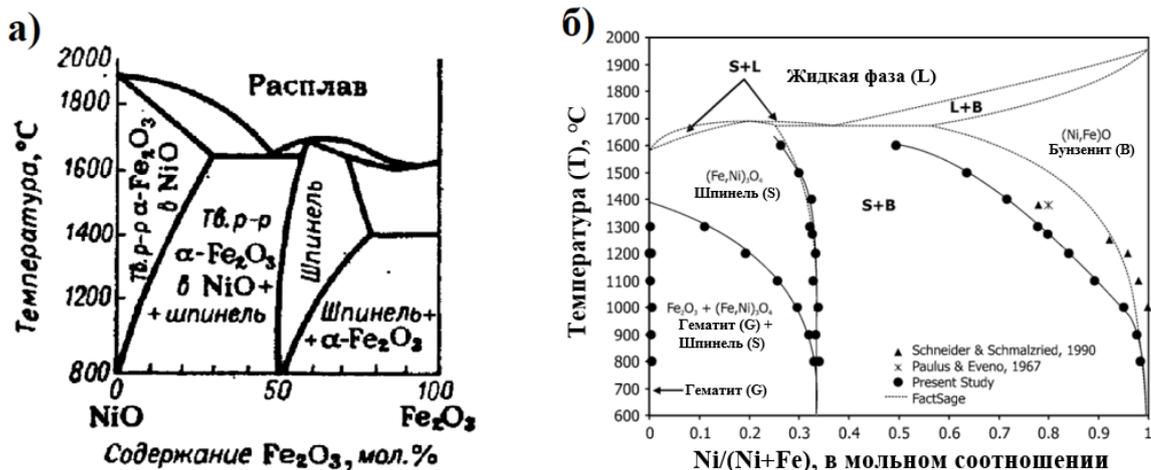


Рисунок 10 – Диаграмма состояния системы NiO-Fe₂O₃ с содержанием Fe₂O₃ по оси x (а) и с содержанием Ni(Ni/Fe) по оси x (б) [154]

В последние годы основным направлением исследований в этой области стала разработка получения чистых наноструктурированных ферритов никеля и композиционных материалов на

их основе [17, 186, 187]. Опубликовано большое количество работ, где наночастицы феррита никеля показали высокую степень конверсии и селективности в качестве катализаторов в процессах окисления глицерина до муравьиной кислоты [188], получения водорода с помощью сверхкритической газификации воды эвкалиптовой древесной щепой [189], окисления бензилового спирта до бензальдегида в мягких условиях [190], синтеза имидазольных гетероциклов путем ультразвуковой обработки [191]. Кроме того, большое количество материалов было опробовано в комбинации с ферритом никеля для улучшения магнитных, диэлектрических и фотокаталитических характеристик [184, 192]. Так, например, в работе [193] магнитные гетерогенные структуры n-p типа $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ полученные гидротермальным методом, были изучены в качестве фотокатализаторов в процессе дегидрирования метиленового синего при ультрафиолете, а в работе [194] магнитный композиционный материал $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ был исследован на проявление фотокаталитической активности в процессе окисления Cr (VI) в водных растворах. Как и в случае с литиевыми ферритами, функциональные свойства NiFe_2O_4 чаще всего изменяют за счет введения катионов других металлов [15, 195]. В настоящий момент выделяют большое количество классов многокомпонентных никелевых ферритов, среди которых особый интерес с точки зрения промышленности представляют Ni-Co, Ni-Zn, Ni-Mn, Ni-Zn-Mn ферриты и ряд других [15, 17, 195].

1.1.4.2 Многокомпонентный NiZn феррит ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$)

Никель-цинковые ферриты ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) являются важным прикладным материалом [196] и вторым по популярности среди исследователей с точки зрения количества публикаций по базе данных ScienceDirect среди всех никелевых ферритов [140]. Интерес к ним вызван рядом уникальных функциональных свойств, среди которых особенно выделяется высокая электрическая сопротивляемость ($\sim 10^6 \text{ } \Omega \text{ см}$), хорошие показатели кристаллической анизотропии, высокая температура Кюри ($\sim 550 - 600 \text{ } ^\circ\text{C}$), высокая магнитная и диэлектрическая проницаемость, низкие значения потери гистерезиса и более высокая рабочая частота, чем в простых никелевых ферритах [197–199]. Никель-цинковые ферриты широко применяются при производстве различных электронных устройств в сфере телекоммуникаций, в качестве радиопоглощающих материалов (RAM), пригодных для использования в широком диапазоне частот (от 100 MHz до 100 GHz), антибактериальных покрытий, катализаторов [200–203]. Особый интерес данный класс материалов вызывает, в том числе, благодаря своим выдающимся диэлектрическим характеристикам, которые по ряду параметров превосходят даже многокомпонентные литиевые ферриты. Благодаря этой особенности никель-цинковые ферриты также используются в качестве СВЧ-материалов [204]. Так, например, ОАО «Завод Магнетон» производит несколько десятков марок на основе Ni-Zn ферритов для различных областей применения [164].

На рисунке 11а представлена трехкомпонентная фазовая диаграмма системы NiO-ZnO-Fe₂O₃ в диапазоне температур 950-1180 °С, опубликованная в работе [205]. Состав стехиометрического никель-цинкового феррита (Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄) лежит на постоянной линии Zn_{1-x}Ni_xFe₂O₄, соединяющий остальные составляющие многокомпонентного феррита (NiFe₂O₄ и ZnFe₂O₄). В научной литературе [206] есть данные по температурным зависимостям предела растворимости составляющих NiZn феррита и спинодальной кривой (области в двухфазном поле, где однородный раствор составляющих многокомпонентного феррита нестабилен), рассчитанной по значениям свободной энергии Гиббса для двухкомпонентной псевдобинарной системы NiFe₂O₄ – ZnFe₂O₄ при комнатной температуре в рамках модели регулярного раствора (рисунок 11б).

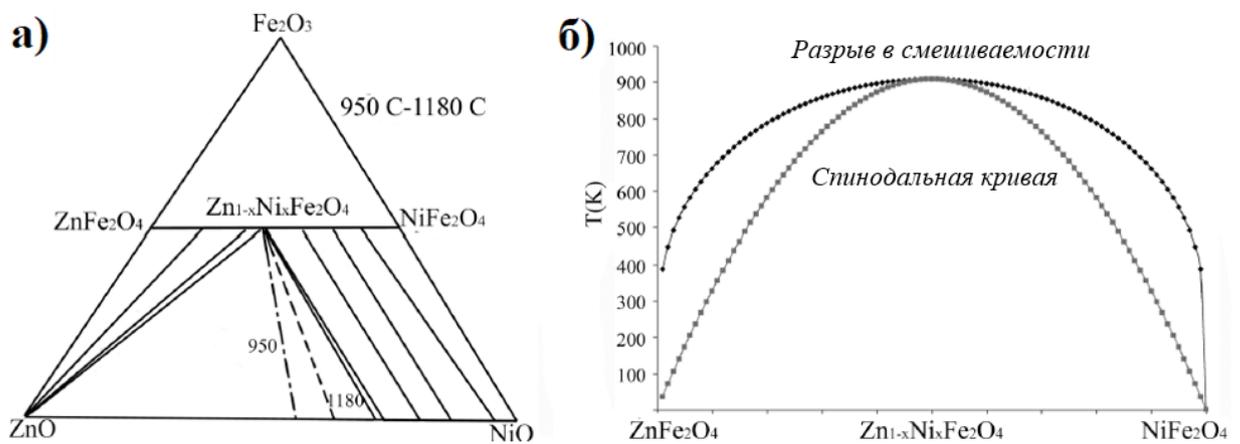


Рисунок 11 – Изотермическое сечение (а) [205] и спинодальная кривая и разрыв в смешиваемости (б) системы NiO-ZnO-Fe₂O₃ (б) [206]

В последние годы основное количество работ направлено на получение и исследование особенностей наноструктурированных никель-цинковых ферритов различного состава и поиску новых сфер их практического применения [196–198, 202–204]. Кроме того, было подробно изучено влияние катионов Zn²⁺ на структурные и функциональные параметры никелевых ферритов и установлено, что с увеличением их содержания в кристаллической структуре происходит увеличение размера кристаллитов и параметров элементарной ячейки, что связано с разницей ионных радиусов замещающих катионов Zn²⁺ (0.83 Å) по сравнению с радиусом исходных катионов Ni²⁺ (0.78 Å) [2]. В ряде работ сообщалось о снижении пористости вследствие появления кислородных вакансий в процессе замещения цинком [207] и снижении параметров остаточной намагниченности и намагниченности насыщения [69]. Было показано, что увеличение количества цинка в NiZn ферритах приводит к увеличению температуры Неэля, снижению параметров ферромагнитной резонансной частоты и резонансной частоты доменной стенки, увеличивает коэрцитивную силу вследствие роста размера зерен [2, 17, 69, 207].

1.2 Ортоферриты редкоземельных элементов

1.2.1 Кристаллическая структура ортоферритов РЗЭ

Ортоферриты редкоземельных элементов (РЗЭ) – широкий класс сложнооксидных соединений с перовскитоподобной структурой, отвечающих химической формуле $RFeO_3$ ($R - Sc, Y, La - Lu$) [208]. Согласно литературным данным, существует две структурные модификации ортоферритов РЗЭ – перовскитоподобная ромбическая ($o-RFeO_3$) и метастабильная неперовскитоподобная гексагональная ($h-RFeO_3$) [49, 209, 210] (рисунок 12).

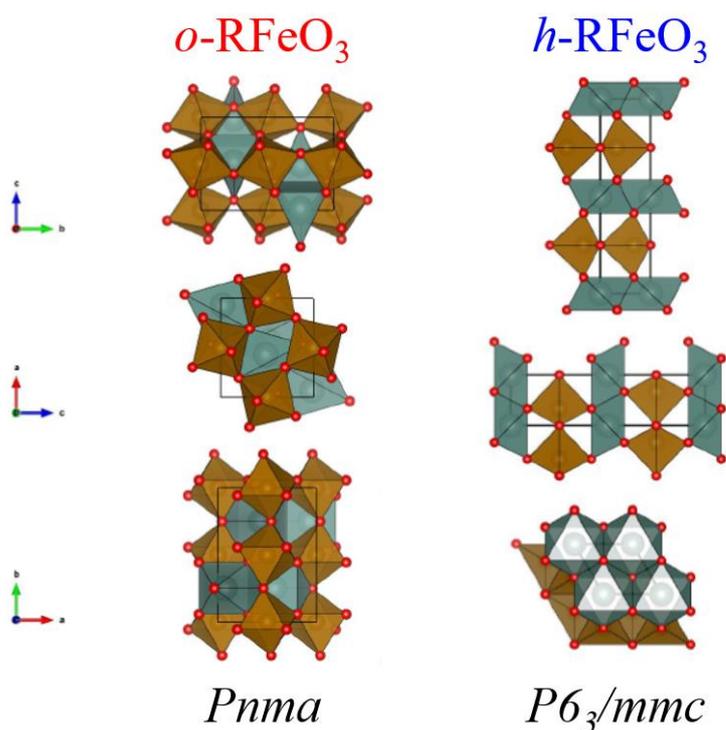


Рисунок 12 – Элементарные ячейки ромбической ($o-RFeO_3$) и гексагональной ($h-RFeO_3$) модификации ортоферритов РЗЭ [206]

Исторически наименование первой открытой перовскитоподобной ромбической модификации ортоферритов РЗЭ произошло от минерала перовскита ($CaTiO_3$) [212]. В элементарной ячейке ортоферрита трехвалентный катион Fe^{3+} располагается на октаэдрической позиции, окружен шестью равноудаленными атомами кислорода, вокруг которой трехвалентный катион R^{3+} (окруженный двенадцатью атомами кислорода) формирует кубическую подрешетку [213]. Следует отметить, что в отличие от перовскита, в состав которого входят катионы Ca^{2+} и Ti^{4+} структура ортоферритов незначительно искажена в следствии поворота кислородных октаэдров, в состав которых входят катионы Fe^{3+} по отношению к кубической подрешетке, в составе которых присутствуют катионы Y^{3+} [214, 215]. Это вызвано различным зарядом и размером катионов по сравнению с $CaTiO_3$ и характерно для всех перовскитоподобных соединений [216, 217]. Согласно опубликованным данным [218], расположение кислородных

октаэдров ромбической модификации $o\text{-RFeO}_3$ может отвечать по своей структуре двум пространственным группам – $Pnma$ и $Pbnm$. Тем не менее, в литературе [219–221] показано, что ромбическая модификация ортоферритов чаще всего соответствует пространственной группе $Pnma$.

В данный момент известно, что кроме стабильной ромбической модификации некоторые ортоферриты РЗЭ способны образовывать метастабильную гексагональную модификацию $h\text{-RFeO}_3$ ($R - \text{Gd} - \text{Lu}$), существование которой возможно при соблюдении ряда специфических условий [222–224]. Впервые возможность существования гексагональных ортоферритов было показана в работе [225], в которой был получен $h\text{-YFeO}_3$ и дана его общая структурная характеристика. В последние годы появился ряд работ [226–229], в которых были исследованы особенности кристаллической и магнитной структуры гексагональной модификации ортоферрита иттрия и была дана попытка объяснить его необычные функциональные свойства и определить возможный механизм его формирования в условиях «мокрой» химии. На сегодняшний день известно, что гексагональные ортоферриты кристаллизуются в виде структур, отвечающих пространственным группам $R\bar{6}_3/mmc$ и $R\bar{6}_3cm$ [223, 224, 226, 227]. Элементарную ячейку гексагональных ортоферритов можно представить в виде многослойных тригональных пирамид, состоящих из одного катиона Fe^{3+} и пяти анионов O^{2-} и плоскостей, в центре которых находится катион R^{3+} , окруженный атомами кислорода, которые образуют октаэдр [223, 225, 228]. Считается что метастабильность данной модификации связана с особенностями её структуры, а именно с окружением катиона Fe^{3+} , который расположен в тригональной пирамиде, тогда как обычно он находится на октаэдрической позиции (в том числе в ромбических модификациях ортоферритов), что связано с термодинамическими особенностями его кислородного окружения [229–231]. За исключением информации о гексагональных модификациях ортоферрита иттрия в научной литературе фактически отсутствуют данные об аналогичных структурах в рамках других систем ортоферритов РЗЭ. То небольшое число работ, которое касается этого вопроса [213, 222, 232–234], в основном сконцентрировано на общих структурных особенностях $h\text{-RFeO}_3$, тогда как область их возможного практического применения и механизмы получения остается открытой.

По данным, опубликованным в научной литературе [57, 222–224, 233] известно, что механизм образования и критерии устойчивости различных модификаций редкоземельных ортоферритов зависят в первую очередь от условий выбранной методики синтеза, соотношения ионных радиусов катионов R^{3+} и Fe^{3+} и, как следствие, от значения «фактора толерантности (приспособляемости)», который изначально был предложен В.М. Гольдшмидтом для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита [235]:

$$r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (3)$$

где t – фактор толерантности (приспособляемости), r_A , r_B и r_X – ионные радиусы «А», «В» и «Х» соответственно.

Значения t было рассчитано для большого количества соединений с перовскитоподобной структурой и, чаще всего, лежит в диапазоне от 0.78 до 1.02 (рисунок 13) [236, 237], но встречаются работы, где в данном диапазоне образование стабильных модификаций не происходит [57, 222, 238]. Кроме того, в работе [237] теоретически было рассчитано, что при факторе толерантности, равном от 1.00 до 1.13, возможно существование гексагональных структур (рисунок 14).

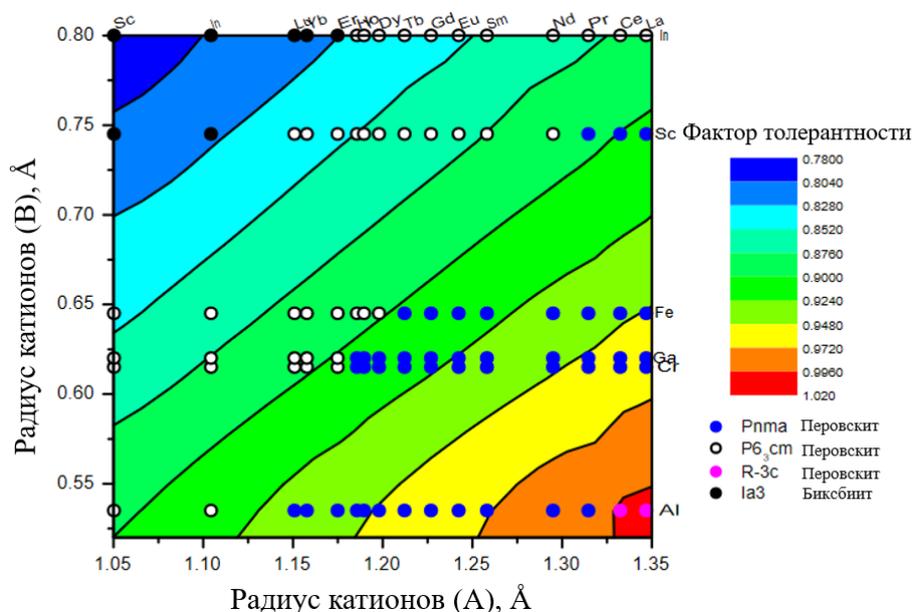


Рисунок 13 – Фактор толерантности (приспособляемости) как функция катионного радиуса [237]

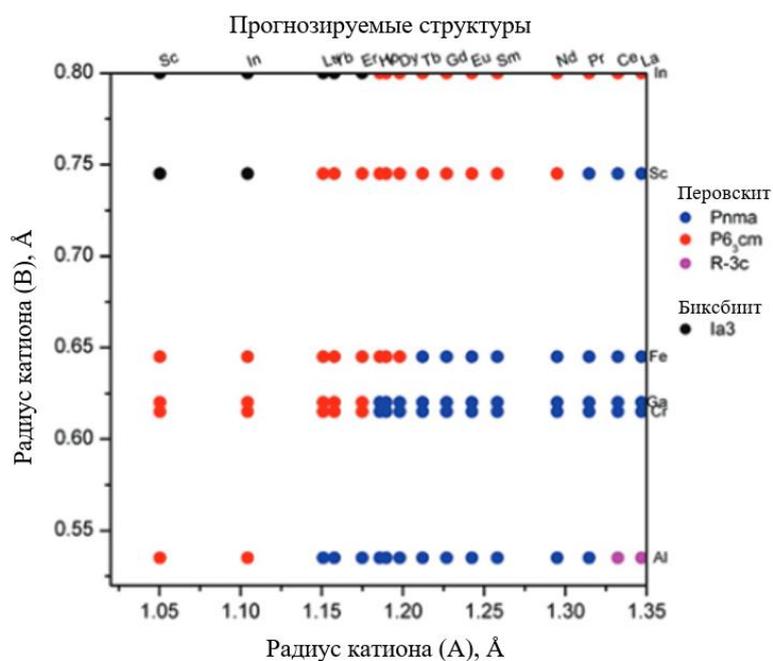


Рисунок 14 – Прогнозируемые перовскитоподобные структуры, определенные согласно рассчитанным значениям фактора толерантности [237]

Еще одной важной характеристикой, позволяющей прогнозировать существование перовскитоподобных структур, является октаэдрический фактор (f_o), который зависит от соотношения ионных радиусов катиона «А» и аниона «Х» (в случае ортоферритов РЗЭ под «А» принимается редкоземельный катион R^{3+} , а под «Х» – анион O^{2-}):

$$\frac{r_A}{r_X} = f_o \quad (4)$$

где r_A и r_X – ионные радиусы катиона «А» и аниона «Х» соответственно.

В работе [236] на основании рассчитанных значений фактора толерантности и октаэдрического фактора была проведена попытка классификации перовскитоподобных соединений (рисунок 15). В ряде работ было отмечено, что соединения, находящиеся в приграничной зоне устойчивости существования перовскитоподобных структур (среди которых ортоферрит иттрия, гольмия, тербия и ряд других), способны теоретически образовывать как ромбические, так и метастабильные модификации [211, 223, 233, 239].

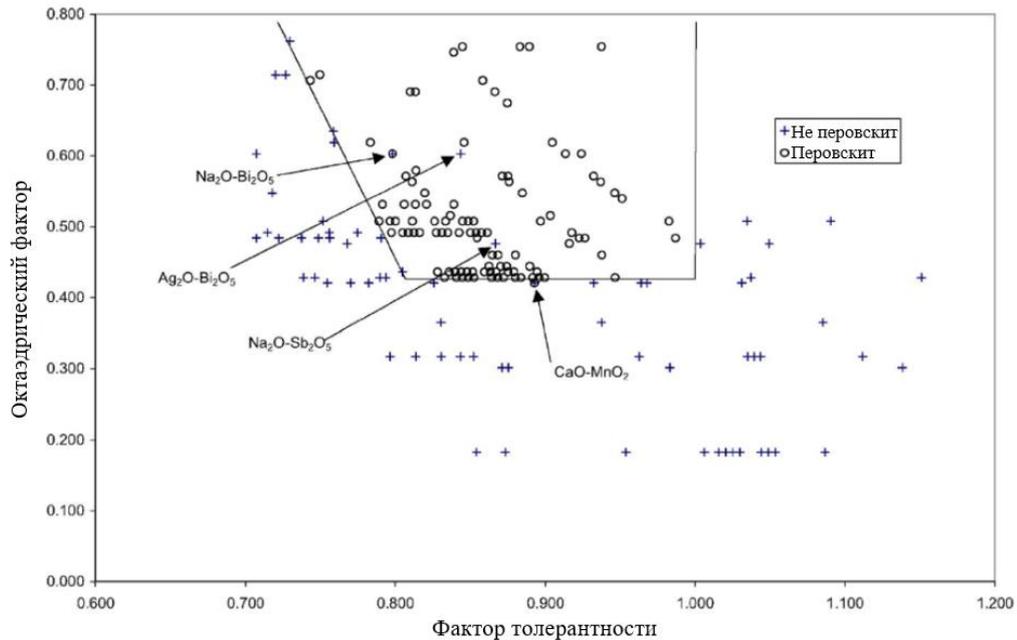


Рисунок 15 – Классификация перовскитоподобных соединений в зависимости от фактора толерантности и октаэдрического фактора [236]

1.2.2 Функциональные свойства ортоферритов РЗЭ и сферы их практического применения

В основном магнитоэлектрические мультиферроики рассматривают в качестве перспективных материалов для обработки и хранения данных [240]. Кроме того, существует большое количество работ, где ортоферриты различного состава использовались в качестве функциональных материалов при производстве сенсоров и датчиков, переключателей, электронных и радиоэлектронных устройствах [49, 209, 241, 242]. Появившиеся в течение

последнего десятилетия работы продемонстрировали что различные модификации ортоферритов редкоземельных элементов обладают принципиально разными функциональными свойствами [49, 208–210, 213, 223, 239]. Это в первую очередь связано с их структурными особенностями: так ромбические модификации ортоферритов по своему магнитному поведению являются антиферромагнетиками со слабым проявлением ферромагнетизма [236, 222], тогда как гексагональные модификации обладают парамагнитными свойствами [211, 223, 224, 227, 233]. В этой связи функциональные свойства гексагональных и ромбических ортоферритов будут рассмотрены отдельно.

Как уже было показано выше, ромбические ортоферриты сочетают в себе два различных типа магнитного поведения – антиферромагнитный и ферромагнитный [236, 222]. Это связано с особенностями искаженной кристаллической структуры ромбических ортоферритов, которая несколько отличается от структуры классического минерала перовскита [218, 219, 221]. Антиферромагнетизм в *o*-RFeO₃ вызван наличием в их структуре суперобменного взаимодействия между катионами Fe³⁺ на октаэдрических позициях («Fe³⁺» - «O²⁻» - «Fe³⁺») [243]. В свою очередь, за счет искаженной перовскитоподобной структуры появляется небольшое нарушение антипараллельности магнитных моментов катионов Fe³⁺, вследствие которых в ромбических ортоферритах начинает возникать слабый ферромагнетизм [222]. Согласно литературным данным [222, 244, 245], ферромагнетизм в *o*-RFeO₃ начинает существенно проявляться только при температурах выше ~ 330 – 410 °С, что соответствует температурам Нееля для ортоферритов различного состава и вызвано переходом к парамагнитному разупорядочению магнитной структуры.

Кроме того, в ромбических ортоферритах наблюдается одноосная магнитокристаллическая анизотропия, перпендикулярная вектору антисимметричного взаимодействия Дзялошинского-Мория [246], что в свою очередь приводит к появлению магнитных кривых *M-H* и *B-H*, сочетающих в себе черты магнитомягких и магнитотвердых материалов и характерных только для этих структур [211, 233, 237].

Основным направлением практического применения ромбических ортоферритов являются сферы катализа, газового сепарирования, производства катодов в твердооксидных топливных элементах, сенсоров, магнитооптических материалов, различных клапанов [49, 213, 218, 232, 247–249]. Кроме того, в последние годы большой интерес вызывает изучение возможности использования этого класса соединений в качестве фотокатализаторов в видимой области света [250, 251] и для биомедицинского применения, в том числе в качестве МРТ контрастных агентов [252]. Преимуществом использования ромбических ортоферритов РЗЭ в качестве фотокатализаторов в первую очередь связано с их полупроводниковыми свойствами и значениями величины запрещенной зоны, которая в зависимости от состава ортоферрита варьируется от ~ 2 до 3 эВ, и, как следствие, способностью поглощать свет в широком диапазоне солнечного спектра [250, 251, 253].

Как уже было показано выше, особенности функциональных свойств метастабильной гексагональной модификации во многом определяются её кристаллической структурой, которая отвечает пространственной группе $R\bar{3}cm$ при комнатной температуре и группе $R6_3/mmc$ при температурах выше 1000 К [57, 224]. При переходе от $R6_3/mmc$ к $R\bar{3}cm$ наблюдаются три структурных изменения, которые в работе [223] рассматривались как режимы замороженных фононов K_1 , Γ_2^- и K_3 . Режим Γ_2^- соответствует неравномерному распределению атомов вдоль оси c . Именно это приводит к спонтанной электрической поляризации (ферроэлектричество) в ортоферритах [224, 254]. Режим K_3 соответствует коллективному вращению тригональных пирамид FeO_5 . Как было показано в работах [255], именно это является движущей силой структурного перехода, вызывающего ненулевое смещение режимов Γ_2^- . На рисунке 16 показано, как направление вращения тригональных пирамид с катионом Fe^{3+} в центре фактически определяет, где именно будет находиться большинство атомов R (выше или ниже плоскостей RO_2), что в свою очередь, определяет направление самопроизвольной электрической поляризации.

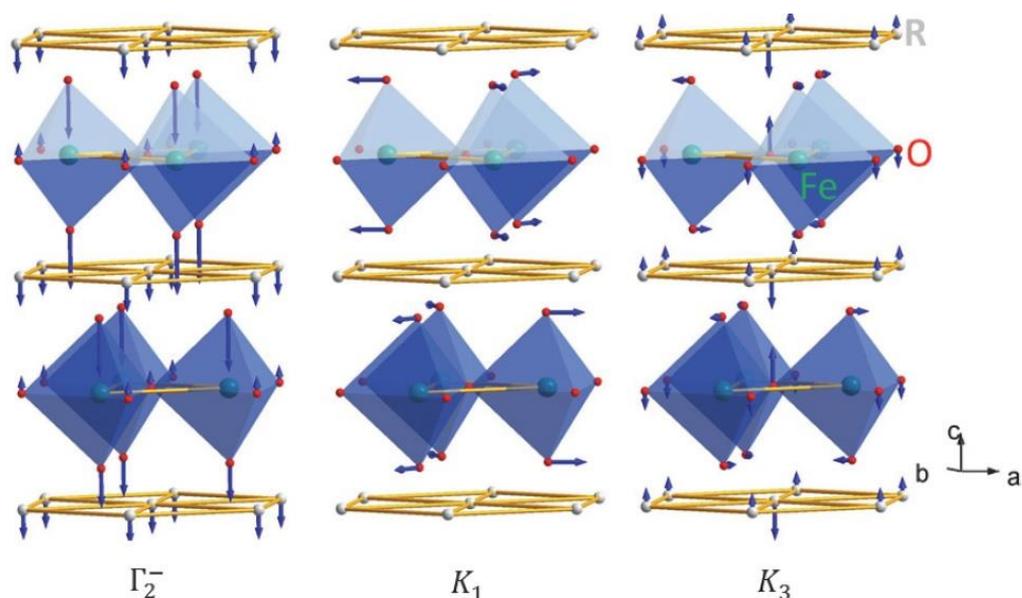


Рисунок 16 – Графическое изображение трех фононных режимов (K_1 , Γ_2^- и K_3), связанных со структурным переходом от $R6_3/mmc$ к $R\bar{3}cm$ [236]

Для понимания магнитных свойств гексагональных модификаций ортоферритов следует также вернуться к вопросу их кристаллической структуры. Все позиции в $h-RFeO_3$ являются трехвалентными и обладают магнитным моментом. Известно, что магнитные моменты на позициях Fe^{3+} вызваны их электронными спинами [223, 254]. Наиболее сильным магнитным взаимодействием является обменное взаимодействие между катионами Fe^{3+} внутри плоскости (слоя) FeO . В связи с двумерной треугольной решеткой и антиферромагнитной природы плоскости наблюдается нарушение взаимодействия в слоях FeO в случае, когда спины находятся

вдоль оси *c*. В случае, когда спины находятся в плоскости FeO, происходит увеличение геометрической фрустрации, что приводит к коллективному вращению антиферромагнитных моментов в пределах *a* и *b* плоскостей в слоях FeO [246, 256].

Из-за сложности получения чистых гексагональных ортоферритов, данные по их возможному практическому применению в научной литературе представлены фрагментарно. Наибольшее количество работ связано с изучением функциональных свойств *h*-RFeO₃, полученных в виде тонких пленок [226, 257, 258], использование которых, впрочем, затруднено из-за проблем с их возможным фазовым переходом в стабильные ромбические модификации при высоких температурах [257, 259]. Небольшое количество опубликованных в последние несколько лет работ рассматривали и подтвердили высокую фотокаталитическую активность гексагональных ортоферритов в процессах окисления водных растворов органических веществ [234, 260, 261].

1.2.3 Ортоферрит европия (EuFeO₃)

Ортоферрит европия (EuFeO₃) является одним из наиболее интересных представителей класса редкоземельных ортоферритов благодаря широкому спектру его возможного практического применения. Так, например, в ряде работ была показана его высокая эффективность в различных процессах окисления [262, 263], чувствительность к газам и, как следствие, возможность производства на его основе газовых датчиков [264], возможность использования EuFeO₃ в качестве МРТ контрастного агента [265]. Отдельно следует отметить работу [266] в которой материалы на основе ортоферрита европия использовались для высокотемпературных термоэлектрических устройств и показали высокие параметры тепловой мощности.

Одной из первых работ, в которой была сделана попытка изучить процессы, протекающие в системе Eu-Fe-O, была статья [267], опубликованная в 1972 году, в которой с использованием классической твердофазной методики был получен набор образцов из оксидов европия и железа (рисунок 17а). Спустя несколько лет в работе [268] было проведено исследование системы Fe-Fe₂O₃-Eu₂O₃, в которой по аналогичной методике были получены смешанные образцы оксидов, ортоферрита и граната европия (рисунок 17б). Уже тогда авторами работ [267, 268] была отмечена главная проблема фазообразования в подобных системах – невозможность получения с использованием твердофазной методики синтеза чистого ортоферрита и граната, в которых присутствовали примесные фазы оксидов железа и европия.

Эта проблема была решена методами «мокрой» химии и переходом к синтезу ортоферритов и гранатов механохимическими методами с использованием планетарных мельниц [269, 270]. В настоящий момент ортоферрит европия в основном получают в виде тонких пленок и изучают особенности его магнитной и кристаллической структуры методами рентгеновской

дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии [262–264, 271]. Кроме того, значительная доля недавних работ была направлена на исследование функциональных свойств, как порошков, так и керамических изделий на основе EuFeO_3 , в первую очередь магнитных, полупроводниковых и оптических и поиску новых сфер их практического применения [272, 273]. Следует отметить, что в литературе не встречаются данные о существовании гексагональной модификации ортоферрита европия, что подтверждается теоретическими расчетами, приведенными в ряде работ, согласно которым гексагональные модификации ортоферритов РЗЭ образуются исключительно в ряде Gd–Lu несмотря на то, что фактор толерантности EuFeO_3 равен 0.94 [236, 237, 272].

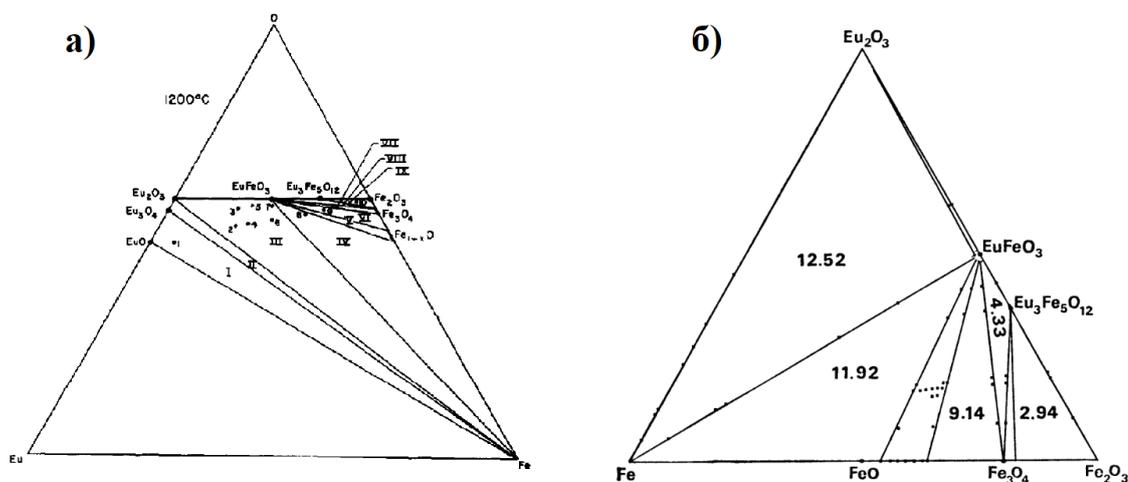


Рисунок 17 – Фазовое равновесие в системе Fe-Eu-O (а) и Fe-Fe₂O₃-Eu₂O₃ (б) при 1200 °C [268]

1.2.4 Ортоферрит тербия (TbFeO_3)

Ортоферрит тербия (TbFeO_3) является перспективным фотокаталитическим материалом, способным образовывать как стабильную ромбическую, так и метастабильную гексагональную модификацию [222, 274]. Известно, что ионный радиус катиона Tb^{3+} равен 1.25 Å, тогда как у катиона Fe^{3+} он составляет 0.65 Å, из чего следует, что фактор толерантности для ортоферрита тербия равен 0.92 [275]. В научной литературе данные о формировании в системе Tb-Fe-O представлены весьма фрагментарно и, в основном, касаются изотермических диаграмм и общего расчета термодинамических параметров [276, 277]. Лишь небольшое количество работ затрагивали вопрос получения гексагональной модификации *h*- TbFeO_3 и, в основном, в них давалась общая характеристика структурных и магнитных особенностей этого соединения [222]. Особое внимание с момента открытия ортоферрита тербия уделялось изменению его магнитной структуры при различных температурах, процессы в котором, впрочем, протекают схожим образом, как и в остальных представителях это класса соединений [278, 279].

Ортоферрит тербия в настоящий момент рассматривается в первую очередь как перспективный фотокаталитический материал. Так в работе [280] была показана эффективность

наночастиц $TbFeO_3$ в процессах дегидрирования метилен оранжевого, метилен синего и родамина В и определена величина его запрещенной зоны, которая составила 1.97 эВ. В работе [274] нанопорошки ортоферрита тербия также были исследованы на проявления фотокаталитической активности в реакциях дегидрирования метилен оранжевого, метилен синего, родамина В, фуксина и конго красного и была определена величина запрещенной зоны, которая составила 1.98 эВ. В статье [281] были изучены магнитные и диэлектрические свойства $TbFeO_3$ и получены температурные зависимости его ферроэлектрической поляризации при различных величинах внешнего магнитного поля. Полученные данные подтвердили, что магнитное поведение ромбического ортоферрита тербия аналогичны другим редкоземельным ортоферритам. Кроме того, следует отметить, что в последние несколько лет стали появляться статьи о керамических материалах на базе ортоферрита тербия, в которых рассматриваются как фотокаталитические области применения, так и ферроэлектрические и диэлектрические свойства подобных изделий [282, 283]. Так, например, авторами работы [283] сообщалось об огромных величинах константы диэлектрических потерь и тангенса угла диэлектрических потерь в керамики на основе $TbFeO_3$.

1.2.5 Ортоферрит гольмия ($HoFeO_3$)

Ортоферрит гольмия ($HoFeO_3$), как и все предыдущие рассмотренные ортоферриты РЗЭ, имеет перовскитоподобную структуру и является антиферромагнетиком со слабым ферромагнитным упорядочением, магнитное поведение которого при комнатной температуре определяется в основном магнитной подрешеткой катионов Fe^{3+} , находящихся в октаэдрическом кислородном окружении и взаимодействующих между собой через механизм сверхобменного взаимодействия [284, 285]. Как и в случае с ортоферритом тербия, для $HoFeO_3$ была теоретически предсказана и получена гексагональная метастабильная модификация, которая в настоящий момент была синтезирована в чистом виде только в форме тонких пленок [209, 222, 237]. Ромбический ортоферрит гольмия известен в основном как антиферромагнетик с эффектом спиновой реориентации [286], мультиферроиком при комнатной температуре [287] и фотокатализатором [288]. Однако активность ортоферрита гольмия в каталитических процессах, как окислительно-восстановительного, так и кислотного-основного характера, до сих пор остается неисследованной, несмотря на возможность магнитного управления материалами на его основе.

Одной из первых работ, в которой были детально рассмотрены процессы, протекающие в системе Fe-Ho-O, стала статья [277], в которой авторами была построена фазовая диаграмма системы Fe- Fe_2O_3 - Ho_2O_3 и сообщалось о существовании трех основных типов соединений – ортоферрита ($HoFeO_3$), граната $Ho_3Fe_5O_{12}$ и метастабильного шпинелеподобного соединения $HoFe_2O_4$, существование которого подтвердилось и в более поздних работах и который исчезает при температурах ниже 1453 К [269] (рисунок 18). Высокие температуры, при которых были

построены приведенные фазовые диаграммы, объясняются особенности твердофазной технологии спекания ортоферритов из оксидов соответствующих оксидов металлов. К сожалению, данные по фазовым равновесиям в подобных системах при меньших температурах в научной литературе не представлены.

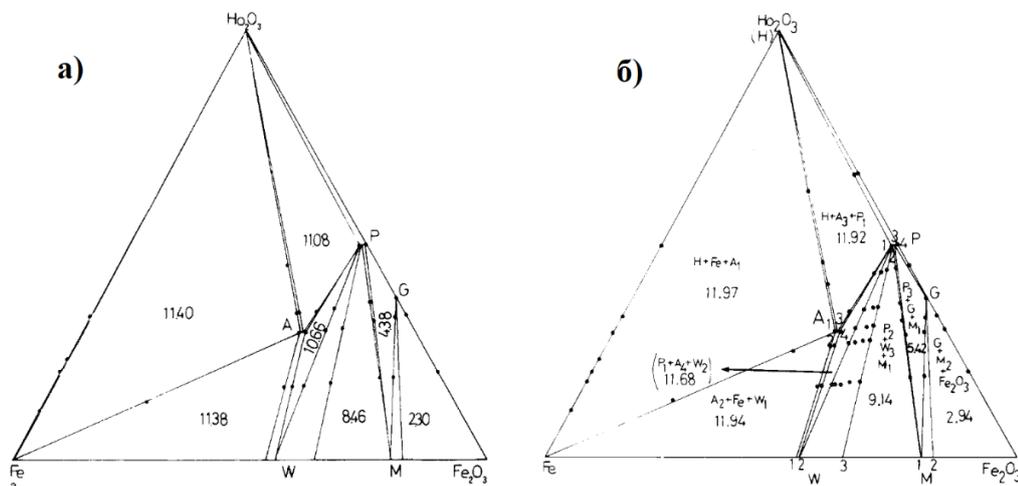


Рисунок 18 – Фазовое равновесие в системе Fe-Fe₂O₃-Ho₂O₃ при 1150 °C (а) и 1250 °C (б) [277]

В настоящее время основным направлением изучения ортоферрита гольмия является исследование особенностей его структуры и магнитных параметров [286, 289]. Как и в случае с большинством ортоферритов РЗЭ, HoFeO₃ чаще всего рассматривается исследователями как перспективный материал-мультиферроик, использование которого позволит заменить ViFeO₃ в ряде практических сфер применения. В связи с этим большое количество статей направлено на изучение особенностей ферроэлектрического поведения ортоферрита гольмия при комнатной температуре [290, 291]. Кроме того, в работе [292] была показана возможность использования ортоферрита гольмия для производства эффективного формальдегидного сенсора. Несмотря на то, что нанопорошки HoFeO₃ успешно использовались в различных процессах дегидрирования органических соединений, что позволяет говорить о его перспективности в качестве фотокаталитического материала [288], опубликованные данные носят фрагментарный характер и требуют дополнительных исследований в области каталитического и фотокаталитического использования ортоферрита гольмия.

1.3 Методы получения многокомпонентных литиевых и никелевых феррит-шпинелей и ортоферритов европия, тербия и гольмия

В настоящее время существует четкое разделение между промышленными и лабораторными методами получения феррит-шпинелей и ортоферритов редкоземельных элементов. В условиях реального производства наиболее широко распространенным способом получения многокомпонентных феррит-шпинелей является метод твердофазного синтеза

исходного предкерамического порошка и последующего спекания функциональных изделий по классической керамической технологии [16, 35, 59]. Процесс производства ферритовых изделий можно разделить на три основные стадии: (1) синтез исходного порошка, (2) прессование предкерамического порошка и получение на выходе пресс-порошка, (3) спекание спрессованных заготовок при различных температурных режимах и времени выдержки. Каждая из перечисленных выше стадий существенно влияет на функциональные свойства конечной продукции и требует тщательного внимания и оптимизации [48, 59]. Основная сложность описанной технологии заключается в большом количестве промежуточных стадий, которые следует выполнить для получения качественного ферритизованного порошка, без которого невозможно получения функциональной ферритовой керамики [16, 293, 294]:

- 1) Приготовление исходной шихты из реагентов (оксидов и карбонатов соответствующих металлов), отвечающих определенным требованиям по своей химической чистоте;
- 2) Механохимическая обработка (помол) в вибрационной или планетарной мельнице в водной или сухой среде для гомогенизации исходной шихты;
- 3) Сушка полученной суспензии при низких температурах;
- 4) Грануляция высушенной суспензии через сита с ячейкой определенного диаметра;
- 5) Ферритизация (термическая обработка) шихты при определенных температурных режимах и времени выдержки (с контролируемым нагревом и остыванием);
- 6) Механохимическая обработка (помол) в вибрационной или планетарной мельнице в водной или сухой среде для гомогенизации ферритизованного порошка;
- 7) Сушка полученной суспензии;
- 8) Ручная грануляция высушенной суспензии через сита с ячейкой определенного диаметра;
- 9) Повторная сушка при низких температурах (обычно ~ 60 – 90 °С);
- 10) Доводка полученного порошка до определенной влажности (обычно до уровня не ниже 0.8 %).

Кроме технологической сложности твердофазной методики получения ферритов её существенным недостатком является невозможность синтеза наноструктурированных объектов без использования специальных планетарных мельниц [149, 295]. В промышленных методиках при использовании вибрационных мельниц средний размер частиц исходного ферритового порошка составляет от 1 до 10 мкм в зависимости от выбранного режима обработки и температуры спекания исходных оксидов и карбонатов с низкой степенью гомогенизации полученной шихты, для повышения которой используют повторный помол [296]. Все это приводит к тому, что керамика, спеченная на базе порошков, синтезированных по твердофазной технологии, чаще всего обладает большим размером зерен (от 5 до 100 мкм) с низкой степенью однородности распределения зерен по размерам [33, 162, 297]. Подбор и оптимизация режимов ферритизации и механохимической обработки исходной шихты и температурных режимов

спекания конечной керамики позволяют лишь частично нивелировать указанные выше проблемы [107, 298]. Кроме того, подобный метод получения ферритов и ортоферритов РЗЭ часто приводит к образованию примесных оксидных фаз различного состава, что ухудшает функциональные свойства конечных изделий. Следует отметить, что для использования ферритов и ортоферритов в области катализа и фотокатализа очень важны параметры удельной поверхности, пористости структуры, кислотности их поверхности и распределение активных центров по кислотности. Добиться их высоких значений в рамках классической твердофазной технологии получения ферритов не представляется возможным [60, 119].

Большинство современных работ направлено на изучение характеристик и свойств наноструктурированных материалов и разработки новых методов их получения [137, 158, 203, 274, 288]. Важность методов получения наночастиц становится все более заметной в современном мире в связи с большим количеством преимуществ подобных объектов по сравнению с классическими микронными и субмикронными системами. Наноструктурированные материалы имеют большую удельную поверхность, более развитую морфологию, уникальные функциональные свойства, более высокую реакционную способность и скорость диффузии [299]. В недавних работах было показано, что наночастицы ферритов обладают принципиально иными магнитными свойствами в отличие от аналогичных составов в поликристаллическом состоянии [295, 300]. Свойства материалов зависят не только от размера, но и от формы и распределения частиц по размерам, что также легче контролировать в случае с наноструктурами [71, 144, 145]. В работах [144, 145, 300, 301] было показано, что частицы с одним и тем же спином, но разной формы и размера, отличаются по количеству необходимой энергии в приложенном магнитном поле, необходимом для вращения спина, вследствие чего сферические наночастицы являются более энергетически выгодной конструкцией. В этой связи при уменьшении размера частиц и увеличении числа возможных дефектов, таких как дислокация и границы зерен и пустот, приводят к дефектам спинового вращения, что связывают со снижением магнитных свойств, таких как намагниченность насыщения и магнитная проницаемость, что бывает важно для магнитомягких ферритов. В настоящий момент наиболее популярными методами получения наночастиц ферритов и ортоферритов различного состава являются:

1) Классический твердофазный синтез – реакции в твердофазном синтезе протекают в экстремальных условиях (высокое давление и/или высокая температура). В основе этой методики лежит смешивание исходных оксидных и карбонатных реагентов с высокой степенью химической чистоты с определенной пропорцией. Это смешивание проводят в сухой или жидкой среде (вода, различные спирты и т.д.) с использованием специальных мельниц. Как уже было отмечено выше, к недостаткам этой технологии относится спекание при высоких температурах в течение длительного времени, необходимость длительной механохимической обработки и образование примесных оксидных фаз [302]. Кроме того, для промышленного производства

больших объемов порошков требуются специальные дорогостоящие печи. Данная технология чаще всего применяется для производства огнеупорной керамики, стекол, объемных кристаллов, промышленных марок феррит-шпинелей и гранатов, и композиционных материалов [16, 35, 59].

2) Механохимический синтез – распространенный метод получения простых и многокомпонентных феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ, в котором используются специальные высокоэнергетические планетарные мельницы. В основе метода лежит реактивное измельчение исходной смеси оксидов и карбонатов соответствующих металлов. Структура и морфология получаемых продуктов может контролироваться как за счет времени механохимической обработки, так и изменением диаметра шаров, используемого для помола [232, 303, 304]. Различают два основных способа приготовления нанокристаллических феррит-шпинелей: непосредственный синтез феррита из смеси оксидов путем реактивного измельчения и комбинированная технология классического твердофазного синтеза с последующим сухим или мокрым помолом для получения наноразмерных частиц. В настоящий момент опубликовано большое количество статей, в которых подробно было изучено влияние различных условий механохимического синтеза на структуру, морфологию и функциональные свойства ферритов [303, 305, 306]. Так в работе [305] показано, что механохимическая активация способна повысить реакционную способность наноструктурированных порошков, а в статье [306] было обнаружено, что помол в высокоэнергетических планетарных мельницах приводит к неравновесному распределению катионов в подрешетках многокомпонентных ферритов. Основным недостатком данной технологии является необходимость в дорогостоящих планетарных мельницах и частому появлению примесных оксидных фаз в процессе синтеза [17, 130].

3) Метод соосаждения – является одним из наиболее нетребовательных в технологическом плане методов получения наноструктурированных материалов, благодаря чему широко применяется для получения как простых, так и многокомпонентных феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ [146, 179, 288]. В его основе лежит приготовление водных растворов исходных реагентов (хлориды, нитраты, оксалаты и т.д.) при постоянном механическом перемешивании и нагревании до 50–80 °С. В полученные таким образом растворы добавляют гидроксид, в качестве которого чаще всего выступает NaOH или NH₄OH, доводя pH раствора до pH осаждения целевого продукта. На выходе получают осадок, который в дальнейшем промывают несколько раз дистиллированной водой для удаления непрореагировавших веществ и термически обрабатывают при низких температурах (~ 100 °С). Различают две разновидности методов соосаждения – обратное соосаждение и прямое соосаждение [307]. В случае с прямым соосаждением в исходный раствор добавляется щелочь, тогда как обратное соосаждение заключается в добавлении исходного раствора в щелочь. Эти разновидности обусловлены ситуацией, при которой в исходном растворе содержатся катионы, имеющие разный pH осаждения. В таком случае использование метода обратного соосаждения позволяет проводить одновременное осаждение всех получаемых продуктов [308].

4) Метод растворного горения – является разновидностью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который получил широкое распространение в последнее десятилетие [309]. Суть данного метода заключается в окислительно-восстановительной реакции между органическим топливом (глицин, мочеви́на, лимонная кислота и др.), выступающим в роли окислителя, и нитратами соответствующих металлов. Метод растворного горения считается одним из наиболее перспективных технологий синтеза для получения наноструктурированных сложнооксидных материалов благодаря ряду характерных особенностей: быстрой скоростью протекания реакции и высокой температуры в зоне реакции, отсутствие необходимости в сложном и дорогостоящем оборудовании, большое число варьируемых параметров, за счет которых возможно получение наноструктур с контролируемой морфологией, дисперсностью, размером частиц и, как следствие, функциональными характеристиками [310]. Опубликовано большое количество работ [22, 32, 156, 188, 242], где различные разновидности метода растворного горения были успешно использованы для получения многокомпонентных феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ. Кроме того, появившиеся в течение последних нескольких лет статьи по целлюлозно-бумажному методу растворного горения [311, 312] и патенты [313] на крупногабаритные установки на базе этой методики позволяют говорить о перспективах внедрения данной технологии в промышленное производство ферритов.

5) Золь-гель синтез – распространенный метод получения различных наноматериалов, в основе которого лежит процесс гидролиза исходных реагентов (хлоридов, нитратов, оксалатов и т.д.) в жидкой среде, в ходе которого на первом этапе получают коллоидный раствор (золь), состоящий из частиц гидроксидов соответствующих растворенных компонентов с размером частиц в нанометровом диапазоне [9, 159, 262]. На втором этапе полученный таким образом раствор специально обрабатывают для образования геля посредством изменения параметров раствора (варьированием рН, добавлением другого растворителя) и затем термически обрабатывают для удаления из полученного геля исходного растворителя. Преимуществом данного метода является возможность получения частиц с контролируемым размером и геометрией в широком диапазоне значений [187, 251]. На примере различных феррит-шпинелей было показано, что данная методика позволяет получать магнитные материалы с различными магнитными параметрами и эффективные катализаторы, и фотокатализаторы [314, 315]. К недостаткам этой технологии можно отнести невозможность промышленного масштабирования получаемых материалов. Отдельно следует отметить разновидность этого метода получения наноструктур – самовоспламеняющийся золь-гель синтез, который по сути своей является объединенным методом растворного горения и золь-гель синтеза. Его преимуществом является большее количество параметров, которые возможно контролировать в ходе синтеза, и более гибкая система обработки геля, что позволяет получать порошки с уникальной морфологией [156, 252, 316].

6) Гидротермальный синтез – является классическим методом получения

наноструктурированных объектов. В его основе лежит влияние сверхкритических условий на растворимость соединений, которые при нормальных условиях либо нерастворимы, либо растворимы лишь частично [212, 317]. Основным преимуществом данного метода является возможность проведения синтеза при низких температурах, и получать слабоагломерированные частицы с узким распределением по размерам [318]. Гидротермальный метод часто используется для получения наночастиц феррит-шпинелей различного состава с различной формой частиц. За счет большого числа варьируемых параметров данный метод позволяет получать контролируемые наноструктуры с функциональными характеристиками в большом диапазоне значений [319, 320]. Основным недостатком данной технологии является его длительное время проведения, необходимость использования специальных автоклавов и нерентабельность с точки зрения промышленного производства оксидных материалов по сравнению с классическими методами получения.

Кроме того, существует ряд менее распространенных и более узкоспециализированных способов получения наноструктурированных феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ, среди которых можно выделить плазмохимический метод [321], сонохимический синтез [322], электрохимический синтез [323] и ряд других.

1.3.1 Метод растворного горения

Метод растворного горения был изобретен в середине 1980-х годов в процессе исследования низкотемпературного разложения гидразинкарбоксилатных производных различных металлов [324]. Реакция их полного разложения сопровождается выделением большого количества газа и включает в себя несколько эндотермических и экзотермических стадий. Термическое разложение таких соединений приводит к образованию сверхтонких ферритов или кобальтитов, и могут протекать в самоподдерживающемся режиме [325]. Следующей важной вехой в открытии метода растворного горения было изучение реакции между растворенным в воде нитратом алюминия и мочевиной, помещенных в муфельную печь при температуре 500 °С [326]. В ходе последующей реакции, которая длилась всего 3 минуты, было обнаружено, что исходный раствор начал кипеть и затем воспламенился с температурой горения пламени ~ 1300 °С. На выходе был получен высокодисперсный порошок оксида алюминия, реакцию образования которого можно записать в следующем виде:



Важной особенностью этой реакции является то, что она проходит без участия кислорода из воздуха, в связи с тем, что исходный реакционный раствор содержит стехиометрическое количество мочевины (которая выступает в роли окислителя). В действительности механизм образования газообразных продуктов даже в такой простой реакции растворного горения относительно сложен, и их состав сильно меняется в зависимости от соотношения окислителя к

восстановителю в реакционном растворе.

Вследствие того, что метод растворного горения является самоподдерживающимся термическим процессом, где в качестве основного источника тепла выступает реакция горения, этот метод чаще всего рассматривают как разновидность самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), известного в западной литературе как «self-propagating high-temperature synthesis» («SHS») [327]. Метод растворного горения обычно проводят в однородном водном растворе исходных реагентов (нитратов, оксалатов и т.д.), в ходе которого протекают самодостаточные сложные химические процессы. На первой стадии исходный раствор нагревают до почти полного выпаривания воды и достижения точки самовоспламенения, в ходе которого происходит термическое разложение однородного раствора, включающее несколько связанных экзотермических реакций, в результате которых образуются как минимум один твердый продукт и большое количество газообразных соединений.

Разновидности метода растворного горения чаще всего классифицируют в зависимости от используемого окислителя, восстановителя и растворителя. В качестве растворителя чаще всего применяют нитраты металлов, нитрат аммония и азотную кислоту, в качестве восстановителя – глицин, мочевины, различные органические кислоты (лимонную, яблочную и т.д.), глюкозу, карбогидразид, оксалилдигидразид, в качестве растворителя – воду, керосин, бензин, этанол, метанол, формальдегид [328]. Наиболее распространенным подвидом метода растворного горения является глицин-нитратный синтез, в ходе которого нитраты металлов совместно с глицином растворяются в водном растворе. Его распространенность связана с хорошей растворимостью нитратов в воде и относительно низкой температурой разложения, которая приводит к образованию активного кислорода. В свою очередь, выбор глицина обусловлен наиболее высокими значениями степени кристалличности синтезируемого продукта по сравнению с другими видами органических топлив при стехиометрическом окислительно-восстановительном соотношении [329]. Кроме того, возможно использование растворенных в азотной кислоте гидроксидов и карбонатов в качестве восстановителя в тех случаях, когда применение нитратов затруднительно по тем или иным причинам.

Различают две основные методики проведения синтеза. Классическим считается так называемое «объемное сгорание», механизм которого был подробно изучен в работе [330]. В ходе первого этапа весь объем реакционной смеси предварительно равномерно нагревают и доводят до температуры кипения растворителя (рисунок 19). После этого наступает второй этап, в ходе которого температура фактически не изменяется и который сопровождается удалением большей части растворителя из реакционного раствора. Отличительной особенностью следующей третьей стадии является её более высокая скорость протекания и резкое значительное повышение температуры до точки самовоспламенения, в ходе которой образуются продукты горения (стадия четыре). Заключительной, пятой стадией является этап охлаждения, в процессе которого система быстро остывает.

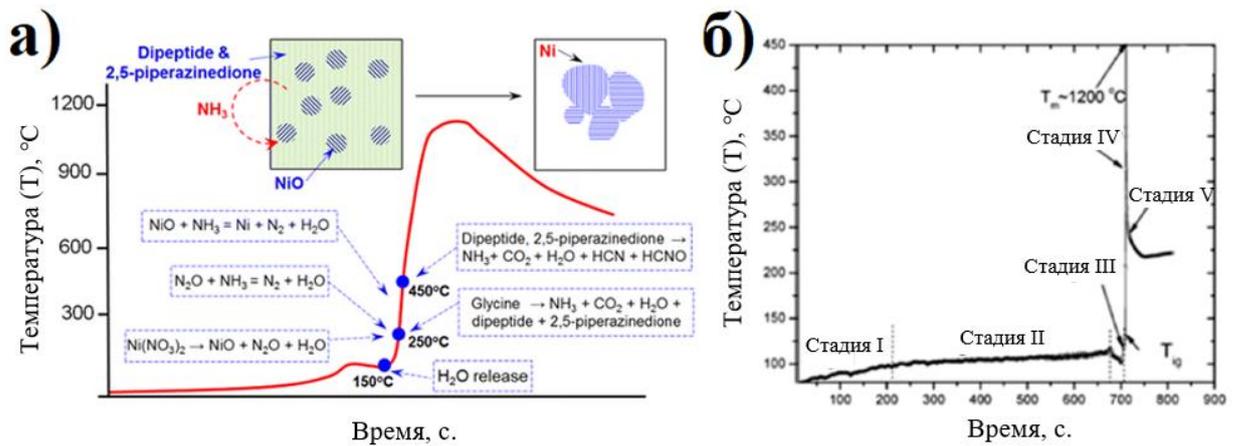


Рисунок 19 – Схематическое изображение механизма формирования NiO в процессе объемного сгорания (а) и изменение температуры в системе (б) [330]

Вторая методика синтеза заключается в локальном нагреве небольших объемов в растворах или гелях для инициирования экзотермической реакции. Этот режим сгорания называют самораспространяющимся режимом сгорания (горением во фронте) (рисунок 20а) [331]. По сравнению с объемным сгоранием он характеризуется более короткой предварительной стадией нагрева (рисунок 20б).

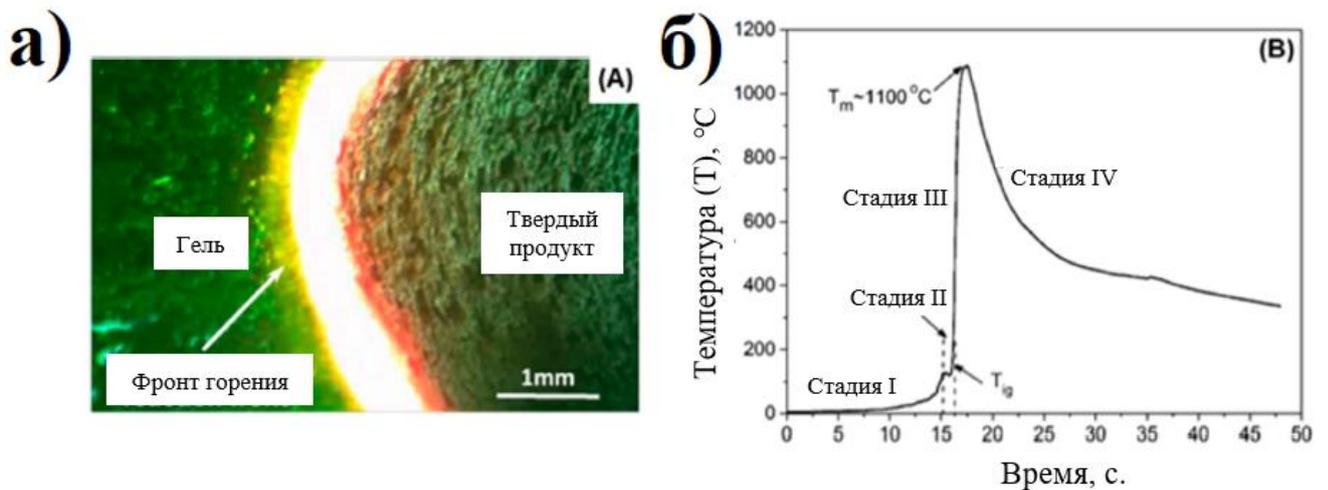


Рисунок 20 – Изображение фронта горения в процессе самораспространяющегося режима сгорания (а) и изменение температуры в системе (б) [331]

В настоящее время известно несколько различных способов нагрева исходного реакционного раствора, каждый из которых существенно влияет на конечные продукты сгорания: нагрев в простом стеклянном или керамическом стакане на открытом воздухе с использованием плитки или муфельной печи [32, 309], самовоспламеняющийся золь-гель синтез [316, 329], нагрев с использованием микроволновой печи, известный в западной литературе как «microwave-assisted solution combustion» [188, 215], распылительный пиролиз [309, 328],

целлюлозно-бумажный метод растворного горения [311, 312]. Изменение морфологии, структурных и функциональных особенностей, в зависимости от использованного метода нагрева, чаще всего связывают с количеством кислорода, принимающего участие в процессе сгорания, скоростью и особенностями нагрева исходного раствора или геля и временем нахождения исходных реагентов в реакционной среде [310, 312, 328].

Отдельно следует отметить роль топлива в процессе растворного горения, которая заключается не только в предоставлении достаточного количества тепла системе, но и в обеспечении формирования стабильных комплексов с ионами металлов для повышения их растворимости и предотвращения их селективного осаждения в процессе выпаривания растворителя [332]. В целом причина протекания окислительно-восстановительных реакции в процессах растворного горения связана с сокращением свободной энергии Гиббса за счет преобразования химического потенциала в тепло [309]. При низких температурах исходный раствор может существовать автономно, без существенных изменений состава, температуры или давления. Но в момент перед точкой самовоспламенения система не является стабильной, так как при повышении температуры до точки начала реакции происходит экзотермическая реакция с самопроизвольным ростом температуры и увеличением скорости реакции, и процесс самоускоряется. Реакция завершается только после полного перехода исходных реагентов в продукты сгорания и только после этого система вновь приходит в стационарное состояние. В работах [328, 331] было показано, что в момент остановки реакции равновесное состояние системы соответствует минимальным значениям энергии Гиббса. Таким образом, исходное состояние системы можно описать как неравновесное квазистационарное состояние, что подтверждается значениями энергии Гиббса в этот момент (она не минимальна), но в тоже время система не претерпевает никаких существенных изменений в течении достаточно длительного времени, за счет чего её можно назвать квазистационарной. После охлаждения до температуры окружающей среды система достигает равновесного устойчивого состояния, в котором может находиться длительное время.

1.3.2 Метод термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения

Одним из распространённых методов получения ультрадисперсных наноструктурированных оксидных материалов является метод термической обработки соосажденных гидроксидов [295, 333]. На его основе была предложена технология получения аналогичных объектов на основе рентгеноаморфных продуктов растворного горения, синтезированных при значительном избытке и недостатке органического топлива в реакционном растворе. Главным преимуществом по сравнению с классическим методом растворного горения является возможность значительно снизить температуру синтеза путем изменения глицин-нитратного соотношения в сторону существенного избытка или недостатка окислителя. Таким

образом, полученный аморфный продукт не только будет избавлен от примесных фаз, но и обладать гораздо меньшим размером кристаллитов (до 10 нм) по сравнению с частицами, полученными при стехиометрическом соотношении. В свою очередь мягкая термообработка позволяет перевести полученный аморфный продукт в кристаллическое состояние, а исследование различных температурных режимов предоставит данные как по механизмам формирования многокомпонентных феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ, так и по её влиянию на структурные параметры и морфологию [334]. Следует отметить, что данная технология впервые была предложена и опробована именно автором представленного диссертационного исследования.

Выводы по аналитическому обзору

Развитие магнитных наноматериалов и постоянное расширение сфер их практического применения ставит проблему улучшения их функциональных характеристик. Особый интерес наблюдается к многокомпонентным литиевым и никелевым ферритам-шпинелям и ортоферритам европия, тербия и гадолиния, которые играют особую роль в производстве различных изделий радиоэлектроники, катализаторов и фотокатализаторов, антибактериальных покрытий. Кроме того, существенной проблемой является сложность в получении однофазных систем многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов европия, тербия и гадолиния без посторонних примесей, которые ухудшают как функциональные параметры конечной продукции, так и прочностные характеристики керамических изделий на их основе. Одним из перспективных способов улучшения свойств данного класса материалов является использование метода растворного горения, который позволяет осуществлять направленный синтез наноструктур с заданными морфологическими и структурными особенностями.

Проведенный анализ литературных данных показал, что функциональные свойства ферритовых порошков определяются размером частиц, структурными параметрами и морфологией. В свою очередь, свойства керамических изделий на их основе зависят как от исходных параметров порошков, так и от микроструктурных особенностей, и, в первую очередь, от размеров зерен и степени однородности распределения зерен по размерам.

Основной сложностью при получении ортоферритов редкоземельных элементов является появление примесных оксидных фаз, существенно затрудняющих их дальнейшее практическое применение и фрагментарный характер информации о механизмах их формирования и особенностях практического применения. В этой связи предложенный оригинальный подход к их получению методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения позволяет решить обе эти задачи.

В настоящий момент в научной литературе отсутствуют подробные данные о процессах формирования многокомпонентных литиевых и никелевых феррит-шпинелей в условиях

растворного горения и, тем более, о получении керамических изделий на основе порошков, синтезированных по указанной выше технологии. Опубликованные работы затрагивают только простые ферриты и лишь несколько из них связаны с получением керамик на основе порошков, полученных методом глицин-нитратного горения. В связи с этим затронутые в данной работе вопросы механизмов формирования подобных систем в условиях растворного горения и предложенная технология получения магнитной керамики на базе синтезированных порошков являются актуальными и с научной, и с практической точки зрения.

До настоящего времени не был рассмотрен вопрос получения ортоферритов европия, тербия и гадолиния методом растворного горения и получение гексагональных модификаций, указанных выше ортоферритов не в форме тонких пленок. Детальная информация о их возможном практическом применении в качестве катализаторов и фотокатализаторов носит общий характер.

Проанализированные многокомпонентные литиевые и никелевые феррит-шпинели и ортоферриты европия, тербия и гольмия являются важными промышленными материалами, обладающие отличными функциональными характеристиками. Изучение процессов их формирования в условиях растворного горения и методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения и получения функциональных материалов на их основе является актуальной научной и практической задачей.

2 Характеристика исходных материалов и методика эксперимента

2.1 Характеристика исходных материалов

В таблице 1 приведен список использованных в данной диссертационной работе реактивов.

Таблица 1 – Список и характеристики исходных реактивов

№ п/п	Наименование	Химическая формула	Чистота	Марка	ГОСТ, ТУ
1	Нитрат железа	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ч	НеваРеактив	ТУ 6-09-02-553-96
2	Нитрат цинка	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч	НеваРеактив	ГОСТ 5106-77
3	Нитрат никеля	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч	НеваРеактив	ГОСТ 4055-78
4	Нитрат марганца	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	ч.д.а.	НеваРеактив	ТУ 6-09-4011-75
5	Нитрат лития	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	ч.д.а.	НеваРеактив	ТУ 6-09-5486-91
6	Нитрат европия	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	х.ч.	НеваРеактив	ТУ 6-09-4676-83
7	Нитрат тербия	$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	х.ч.	Ленреактив	ТУ 6-09-4676-83
8	Нитрат гольмия	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	х.ч.	Ленреактив	ТУ 6-09-4676-83
9	Триэтаноламин-титанат	$C_6H_{17}NO_6Ti$	ч.	Ленреактив	ТУ 6-09-11-2119-93
10	Кислота аминоксусная (Глицин)	$C_2H_5NO_2$	ч.	НеваРеактив	ГОСТ 5860-75
11	Азотная кислота	HNO_3	х.ч.	Невареактив	ГОСТ 4461-77
12	Оксид висмута (III)	Bi_2O_3	ч.д.а.	Ленреактив	ГОСТ 10216-75
13	Полиэтиленгликоль-400	$C_{2+n}H_{4n+2}O_{n+1}$	тех.	Ленреактив	ГОСТ 25163-82

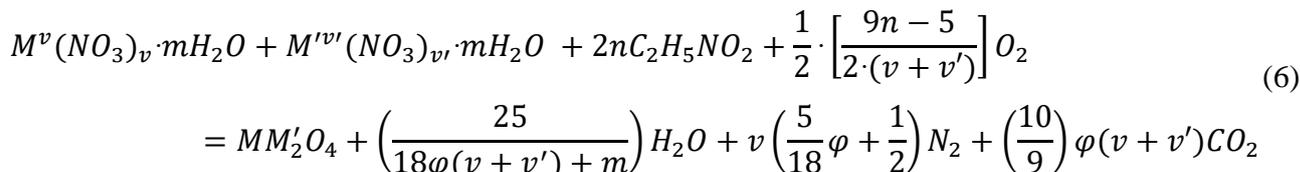
2.2 Методы получения феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ

2.2.1 Метод растворного горения

Синтез литиевых и никелевых феррит-шпинелей и ортоферритов европия, тербия и гадолиния проводился в термически стойких стаканах объемом 500 мл. В качестве реагентов были использованы нитраты соответствующих металлов и глицин в качестве органического топлива и хелатного агента. Исходные вещества растворялись в 80 мл дистиллированной воды (с электропроводностью $\sim 5 \text{ М}\Omega \text{ См}$) при постоянном механическом перемешивании с добавлением небольшого количества 3 М раствором азотной кислоты. Глицин

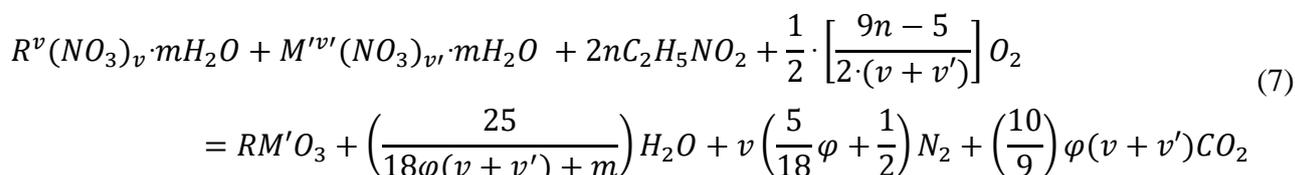
был взят с учетом различных окислительно-восстановительных соотношений (φ) и рассчитывался на основе реакции образования конечного продукта:

1) Для феррит-шпинелей:



где M^v – Li, Ni, Zn, Ti и Mn, M'^v – Fe, m – число молекул структурированной воды, v – валентность катиона металла, n – число молей глицина, φ – окислительно-восстановительное соотношение, v и v' – валентность соответствующего катиона металла, m – число молекул структурированной воды.

2) Для ортоферритов:



где R^v – Eu, Tb и Ho, M'^v – Fe.

Следует отметить, что в научной литературе [310, 312, 328, 330] под φ чаще всего понимают условную величину, характеризующую соотношение окислителя (нитратов металлов) к восстановителю (органическому топливу, в данном случае – глицину) и с точки зрения уравнения реакции она может быть выражена следующим образом:

$$\varphi = \frac{9n}{\left(\frac{5}{2v}\right)} = \frac{18n}{5v} \quad (8)$$

из чего следует что:

$$n = \left(\frac{5}{18}\right)\varphi v \quad (9)$$

где n – число молей глицина, φ – окислительно-восстановительное соотношение, v – валентность соответствующего катиона металла.

Приготовленный таким образом раствор механически перемешивался в течение 20 минут до полного растворения реагентов и нагревался до почти полного удаления воды и начала процесса самовоспламенения, в результате чего образовывался бурый порошок, цвет которого зависел от количества глицина в исходном реакционном растворе (рисунок 21). Изменение цвета образцов в зависимости от использованного глицин-нитратного соотношения объясняется присутствием в порошках, полученных при существенном избытке и недостатке топлива большого количества непрореагировавших соединений, в том числе нитратов железа.

Важной особенностью глицин-нитратного синтеза является выделение газообразных продуктов горения в ходе процесса самовоспламенения. Их количественный и качественный состав также зависит от окислительно-восстановительного соотношения и от исходных

реагентов. Подробно об этом написано в работах [312, 328], в которых было показано, что при стехиометрическом соотношении глицина к топливу наблюдается образование в первую очередь оксидов CO_2 и NO_2 , тогда как при отклонении от стехиометрии их состав становится смешанным – CO/CO_2 и NO/NO_2 , что связывают с изменением температуры горения. Следует отметить, что при использовании различных типов топлив состав газообразных продуктов может существенно изменяться.



Рисунок 21 – Изменение цвета твердого продукта горения на примере синтеза литий-цинк-марганцевого феррита в условиях растворного горения при различных окислительно-восстановительных соотношениях (φ)

2.2.2 Термообработка рентгеноаморфных продуктов растворного горения

Часть образцов ортоферритов европия и гольмия были получены путем термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения. Исходные образцы синтезировались при существенном избытке ($\varphi = 1.4$) и недостатке ($\varphi = 0.2$) органического топлива, при которых горение происходит в тлеющем режиме, полученные образцы имеют большой процент аморфной фазы. Синтезированные образцы механически измельчали в ступке и термически обрабатывались на воздухе при различных температурных режимах (500, 600, ..., 900 °C) в течение 1 часа.

2.2.3 Изготовление керамических образцов

В качестве исходных образцов для получения керамических материалов были выбраны многокомпонентные литиевые и никелевые ферриты, синтезированные при незначительном избытке глицина ($\varphi = 0.8$). Полученные продукты растворного горения механически перемалывались в агатовой ступке и отжигались при температуре 600 °C в течение 1 часа для удаления непрореагировавших органических соединений. Затем отожжённые порошки были смешаны со связующим веществом (1 мас. % полиэтиленгликоль) с добавлением различного

количества оксида висмута (0 – 5.0 мас. % Bi_2O_3) и механохимически обрабатывались в вибрационной мельнице с использованием керамических шаров диаметром 80 мм в течение 0 – 6 часов. Приготовленные пресс-порошки были спрессованы в кольца толщиной 4 мм и диаметром 25 мм при помощи гидравлического пресса (400 МПа) и спекались при различных температурных режимах (980 – 1085 °С, 4 – 16 часов).

2.3 Оборудование и методы исследований

Для всех полученных образцов была проведена комплексная физико-химическая характеристика с использованием набора современных исследовательских методов, которая позволила определить химический и фазовый состав, морфологию и микроструктуру, структурные параметры, плотность и пористость, удельную поверхность, магнитные и электромагнитные характеристики, каталитическую, фотокаталитическую и антибактериальную активность.

2.3.1 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии был использован для определения содержания лития в синтезированных порошках и керамических изделиях простых и многокомпонентных литиевых ферритов. Анализ проводился на атомно-абсорбционном спектрометре *МГА-1000* согласно методики М 09-02-2016 (ПНД Ф 16.3.85-17) «Измерение массовой концентрации элементов (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn) в пробах отходов производства и потребления». В графитовую печь атомизатора с использованием дозатора вводились минерализованные пробы объемом 30 мкл. Температура атомизация подбиралась индивидуально для каждого образца и находилась в диапазоне значений от 900 до 1100 °С. Измерения проводились в соответствии с «Руководством по эксплуатации спектрометра *«МГА-915/1000»* и ПУ 62-2017. Обработка результатов измерений проводилась в программном комплексе *«Люмэкс МГА-1000»*. Погрешность измерения согласно паспорту прибора и методике оценивалась равной 0.005 масс. %.

2.3.2 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия проводилась с использованием детектора *Oxford INCA 2000* в соответствии с руководством по эксплуатации *«INCA Energy Operator Manual»*. Набор спектров проводился по нескольким участкам площади в диапазоне до 10 кэВ с числом каналов равном 2048 и числом импульсов на спектр не менее 500000. Полученные таким образом спектральные характеристики сравнивались с калибровочными эталонами соответствующих элементов и обрабатывались в программном комплексе *«Oxford*

Instruments» и затем усреднялись. Согласно паспорту прибора и использованной методики измерения погрешность измерения атомной и массовой доли элементов в образце зависит от их порядкового номера в таблице Менделеева и лежит в диапазоне от 0.5 до 1.0 ат. и масс. %.

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия

Изображения морфологии порошков и микроструктуры керамических изделий были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа *Tescan Vega 3 SBH* в соответствии с инструкцией по эксплуатации «*Tescan Vega*» на BSE и SE детекторах. С использованием программных комплексов «*Tescan Essence*» и «*ImageJ*» изображения обрабатывались и на основе полученных данных определялся средний размер частиц порошков и зерен керамических изделий.

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Размер частиц и особенности морфологии наноструктурированных ортоферритов европия, тербия и гольмия определялись методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа *JEOL TEM-100CX*. Перед анализом образцы были обработаны с использованием ультразвуковой бани в течение 20 минут с последующим нанесением капли полученного раствора на специальную прозрачную органическую пластину. Кроме того, с использованием метода дифракции в выбранной области (SAD) были получены данные о фазовом составе образцов.

2.3.5 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ был выполнен с использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии с помощью рентгеновского дифрактометра *Rigaku SmartLab 3* на $\text{CuK}\alpha$ излучении ($\lambda = 1.5045 \text{ \AA}$). Съемка образцов осуществлялась в диапазоне углов Брегга (2θ) от 10° до 80° со скоростью $3^\circ/\text{мин}$. Обработка полученных дифрактограмм проводилась с использованием программного комплекса «*Smart Lab Studio II*». Идентификация фазового состава проводилась по кристаллографической базе данных *ICDD PDF-2*. Распределение кристаллитов по размерам было построено с использованием метода фундаментальных параметров. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) был рассчитан на основании уширения линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (10)$$

где k – фактор формы кристаллов (в изометрическом приближении принимался равным 0.94), λ – длина волны рентгеновского излучения ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15405 \text{ нм}$), β – уширение дифракционного максимума (в радианах), θ – положение дифракционного максимума (угол Брегга).

2.3.6 ИК-Фурье спектроскопия

Для получения ИК спектров соединений был использован Фурье-спектрометр *Shimadzu ITRacer-100*. Все спектры были получены в соответствии с инструкцией эксплуатации прибора в режиме пропускания в диапазоне волновых числе от 300 до 4000 см^{-1} с шагом сканирования 0.25 см^{-1} с использованием приставки *ATR-8000A*. Обработка и интерпретация полученных результатов проводилась в программном комплексе «*LabSolutions IR*» со встроенной библиотекой неорганических и органических соединений.

2.3.7 Спектрофотометрия и определение фотокаталитической активности

Спектры диффузного отражения в видимой и УФ областях были получены с использованием спектрофотометра *Shimadzu UV-2600i* в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Измерение проводилось в спектральном диапазоне до 900 нм со спектральным разрешением 0.2 нм. Полученные спектры обрабатывались в программном обеспечении «*UVProbe*». Фотокаталитическая активность была исследована по реакции разложения метиленового оранжевого в различных соотношения концентрации синтезированных ферритов к красителю. Концентрация красителя определялась каждые 15 мин.

2.3.8 Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры образцов были получены на Мёссбауэровском спектрометре *MS1104EM* при температуре 300К в геометрии съемки на пропускание с использованием радиоактивного источника $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ активностью 20 mCi. Образец анализировался в стандартной пластиковой кювете диаметром 2 см. Амплитуда скоростей относительного движения источника и поглотителя изменялась в интервале значений [-12, 12] мм/с. Калибровка спектрометра осуществлялась относительно стандартного поглотителя, в качестве которого выступал $\alpha\text{-Fe}$. Анализ полученных Мёссбауэровских спектров проводился с использованием программного комплекса «*UnivemMS*».

2.3.9 Термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия

Методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии был выполнен анализ исходных рентгеноаморфных продуктов растворного горения для изучения процесса формирования ферритов и ортоферритов в условиях глицин-нитратного горения на приборах *Shimadzu DSC-60 Plus* и *Shimadzu DTG-60*. Измерения проводились в соответствии с инструкцией по эксплуатации соответствующих приборов в диапазоне температур от 20 до 900 °С со скоростью нагрева 10°/мин в воздушной среде.

2.3.10 Гелиевая пикнометрия

Пикнометрическая плотность определялась методом гелиевой пикнометрии на приборе «*Micromeritics AccuPyc 1330*» с использованием гелия в качестве пикнометрического газа. Измерения в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора в микроячейки объемом 1 см³ в режиме дегазирования пробы в потоке гелия со временем дегазирования 10 мин. Для каждой пробы было выполнено 10 последовательных измерений. Согласно паспорту прибора и методики измерения погрешность полученных значений не превышает 0.5 %.

2.3.11 Метод гидростатического взвешивания

Метод гидростатического взвешивания был использован для измерения плотности (d_{exp}) готовых керамических изделий по данным которой была рассчитана пористость по формуле:

$$\rho = (d_{x-ray} - d_{exp}) / d_{x-ray} \quad (11)$$

где d_{x-ray} – рентгеновская плотность, d_{exp} – плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания.

2.3.12 Абсорбционно-структурный анализ

Удельная поверхность образцов была определена методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота (N₂). Соответствующая этим процессам изотерма была получена при температуре жидкого азота (77К) с использованием анализатора *Micromeritics ASAP 2020*. Перед проведением исследования образец был предварительно подготовлен с помощью дегазации в вакууме при температуре 300 °С в течении 4 ч.

2.3.13 Вибрационная магнитометрия

Магнитные параметры порошков ферритов и ортоферритов - намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r), коэрцитивная сила (H_c) и температура Кюри (T_k) были определены с использованием вибрационного магнитометра *Lake Shore 7410* при комнатной температуре в интервале приложенного внешнего поля от 0 до 5000 Э. Обработка полученных петель гистерезиса проводилась в программных комплексах «*MeasureLINK-MCS*» и «*Curve Handler*».

2.3.14 Индукционная магнитометрия

Магнитные характеристики керамических образцов многокомпонентных феррит-шпинелей были измерены методом индукционной магнитометрии с использованием прибора «*ЭМ2-19*» в соответствии с паспортом прибора «*ПЯМ 677 029 ЭД*». Измерение проводилось при

комнатной температуре на керамических образцах в форме аттестационных колец путем намотки измерительной и намагничивающей обмотки, состоящей не менее чем из 30 витков, равномерно распределенных по периметру образца. Значения индукции насыщения, остаточной индукции и коэрцитивной силы рассчитывались по следующим формулам:

$$B_{s(r)} = \frac{500 \cdot U_{s(r)}}{n \cdot S} \quad (12)$$

где $U_{s(r)}$ - показания прибора, n – число витков обмотки и S – площадь поперечного сечения ферритового кольца.

$$H_c = \frac{2\pi \cdot n \cdot U_c}{S \cdot 3} \quad (13)$$

2.3.15 Резонаторный метод

Измерение диэлектрических характеристик – диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрических потерь (ϵ'') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta_\epsilon$) проводилось резонаторным методом на установке измерения параметров СВЧ ферритов «ЭМ6-17М» в соответствии с паспортом прибора «ЛЯМ 1.450.545 ПС». Измерение проводилось при комнатной температуре на керамических образцах в форме стержней. По разности резонансных частот полного резонатора и резонатора с ферритовым образцов была определена диэлектрическая проницаемость, а по разности затухания резонатора – диэлектрические потери. Тангенс угла диэлектрическим потерь рассчитывался по результатам измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь по формуле:

$$\tan \delta_\epsilon = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (14)$$

где ϵ'' - диэлектрические потери, а ϵ' - диэлектрическая проницаемость.

2.3.16 Определение температуры горения пламени

Измерение температуры пламени в процессе растворного горения измерялось с использованием платина-платинородиевой термопары совместно с датчиком «TEMPerIK4» с шагом 0.25 сек на примере реакции образования феррита лития (рисунок 22а). Регистрация и обработка результатов измерений проводилось с использованием программного комплекса «TEMPerIK4».

2.3.17 Определение газообразных продуктов в реакциях растворного горения

Состав газообразных продуктов в реакциях растворного горения был выполнен с использованием измерительного комплекса «СКАТ» в составе газоанализаторов «H-320A», «K-100» и «Онтогаз-500.4С» в соответствии с руководством по эксплуатации приборов, ТУ 4215-

013-23136558-2002 «Газоанализатор Н-320» и ТУ 4215-009-23136558-200 «Газоанализатор К-100» (рисунок 22б). Исходные реакционные растворы готовились таким образом, чтобы количество молей выделяемых газообразных продуктов согласно реакции образования не превышало максимально допустимые диапазоны измеряемых концентраций. Непосредственно процесс горения проходил в специальном цилиндрическом термостойком стакане с зауженным горлышком для предотвращения попадания в него воздуха из окружающей среды.



Рисунок 22 – Платина-платинородиевая термопара и датчик «TEMPerIK4» для измерения температуры горения пламени (а) и измерительный комплекс «СКАТ» для анализа газообразных продуктов горения (б)

2.3.18 Определение каталитической активности

Каталитическая активность полученных образцов HoFeO_3 анализировалась в модельной реакции превращения н-гексана при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атмосфера (рисунок 23). Основные параметры эксперимента: размер зерна катализатора 140 – 500 мкм; загрузка реактора 1 г; массовая скорость подачи $0.5\text{ г(н-гексан)/г(катализатор)}\cdot\text{ч}$; атмосферное давление; подача н-гексана осуществлялась в токе предварительно осушенного гелия (He). Качественный и количественный состав продуктов каталитического превращения н-гексана анализировался с использованием газового хроматомасс-спектрометра *GCMS-QP2010 Ultra*. Основные каталитические характеристики сравнивались по отношению к коммерческим катализаторам дегидрирования CD-1 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$) и крекинга ZSM-5 (алюмосиликат, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$). Способность полученного каталитического материала к восстановлению анализировалась после отделения частиц катализатора из реакционной смеси под действием постоянного NdFeB магнита N52 с $(\text{BH})_{\text{max}} = 52\text{ MGOe}$. Восстановление проводилось термической обработкой

отработавшего катализатора на воздухе при температурах 400, 500 и 600°C в течение 1 часа; степень восстановления катализатора определялась на основании сопоставления активной поверхности образцов до каталитических испытаний (исходные), после каталитических испытаний (отработанные) и после процедуры восстановления для каждой из температур (400, 500 и 600°C).

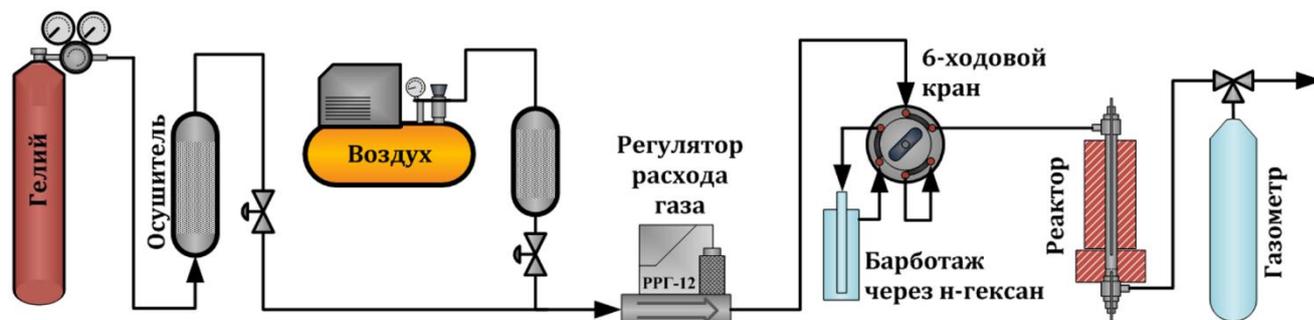


Рисунок 23 – Аппарат для проведения модельной реакции преобразования *n*-гексана

2.3.19 Определение антибактериальной активности

Определение антибактериальной активности порошков ферритов проводилось в отношении трех тест-культур: *Escherichia coli* (грамотрицательные палочки, неспорообразующие), *Bacillus cereus* (грамположительные палочки, спорообразующие) и *Staphylococcus citreus* (грамположительные кокки, неспорообразующие).

В чашки Петри заливали агаризованную питательную среду ГМФ (гидролизат мясной ферментативный). Посевной материал готовили из суточной бактериальной культуры в изотоническом растворе (0,85%-ном NaCl) по стандарту мутности 0,5 McFarland, вносили на поверхность питательной среды в количестве 100 мкл на чашку и распределяли с помощью шпателя. Затем с помощью стерильного пробочного сверла в толще агаризованной среды делали лунки. В лунки вносили наночастицы ферритов, предварительно суспендированных в диметилсульфоксиде (ДМСО) в концентрации 20 мг/мл, по 50 мкл на лунку. В качестве контроля использовали ДМСО. Культуры инкубировали в термостате при температуре 28 °C в течение 24 ч. Результаты оценивали по диаметру зоны ингибирования роста культур.

3 Исследование нанопорошков многокомпонентных феррит-шпинелей, полученных в условиях растворного горения

3.1 Феррит лития

3.1.1 Изучение температуры горения пламени

Наноструктурированные образцы феррита лития ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) были получены методом глицин-нитратного горения при различных окислительно-восстановительных соотношениях ($\varphi = 0.4 - 1.0$). В зависимости от использованного количества топлива в реакционной смеси различают несколько режимов горения (поверхностное, объемное, тлеющие), каждый из которых отличается не только механизмом горения раствора, но и температурой пламени, которая оказывает существенное влияние на структурные и морфологические особенности получаемых продуктов. На рисунке 24 представлен температурный профиль горения в ходе синтеза феррита лития при стехиометрическом глицин-нитратном соотношении.

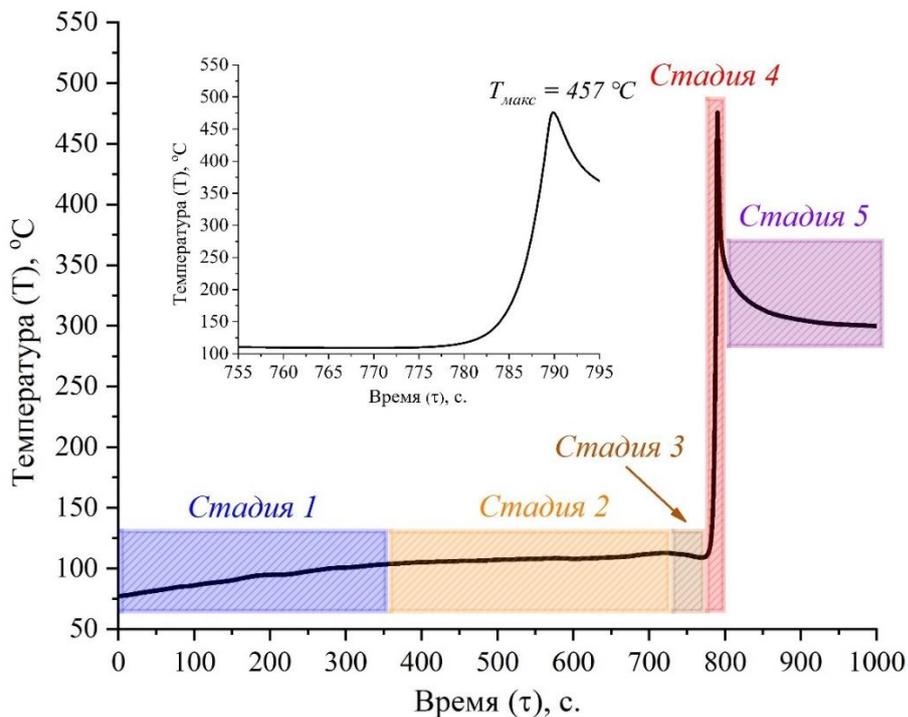
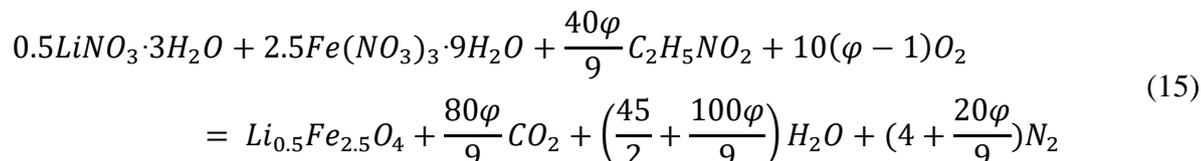


Рисунок 24 – Температурный профиль горения в ходе синтеза $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ при $\varphi = 0.6$

Полученные данные хорошо согласуются с моделью, представленной в работе [328], где на примере простых оксидов, полученных в условиях растворного горения, было дано описание каждой стадии синтеза. Так, процессы, происходящие в исходном реакционном растворе в ходе получения феррита лития, можно разбить на пять основных стадий. В ходе первой стадии происходит постепенный нагрев раствора до 100 °C , что соответствует температуре кипения растворителя (воды). После достижения предельной температуры и начала процесса кипения наступает вторая стадия, в ходе которой температура держится приблизительно в одном и том

же интервале и параллельно с этим большая часть растворителя выкипает. В момент, когда большая часть воды покинула раствор, происходит удаление остатков растворителя, что сопровождается краткосрочным понижением температуры (третий этап) и начинается процесс самовоспламенения (четвертый этап), который характеризуется резким подъемом температуры и началом образования продуктов горения. Заключительная пятая стадия связана с окончанием процесса горения и со стабилизацией системы и её охлаждением. Общая реакция образования литиевого феррита в условиях растворного горения записывается следующим образом:



Измерение температурных профилей горения образцов феррита лития, полученных при окислительно-восстановительных соотношениях, существенно отличающихся от стехиометрического ($\varphi = 0.4$ и 0.8), показало изменение максимальной температуры горения пламени в сторону уменьшения (рисунок 25а-б).

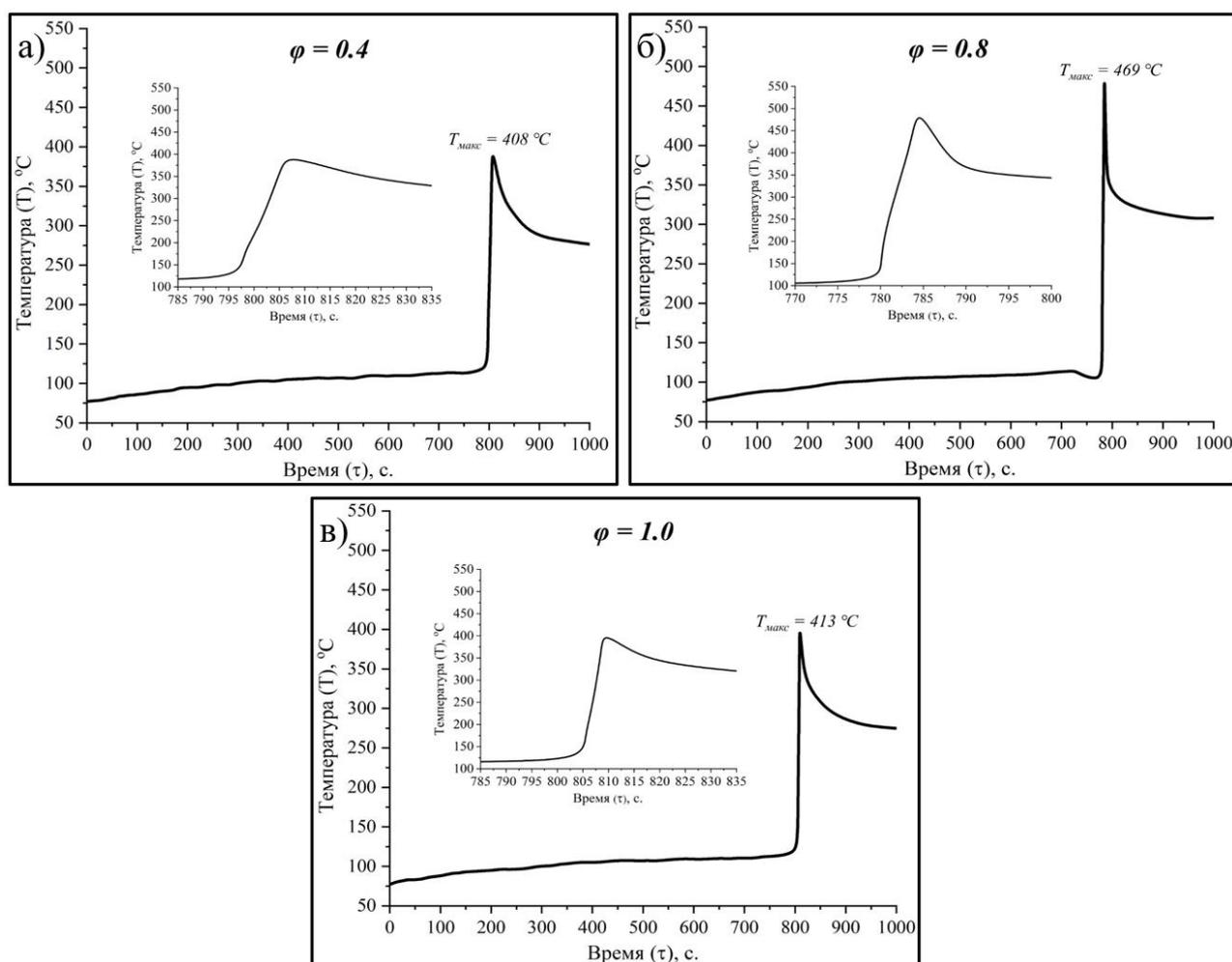


Рисунок 25 – Температурные профили горения в ходе синтеза $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ при $\varphi = 0.4$ (а), 0.8 (б) и 1.0 (в)

Кроме того, обращает на себя внимание изменение внешнего вида температурной зависимости и фактическое исчезновение третьего этапа, соответствующего удалению остатков растворителя. Это, по всей видимости, связано с переходом от режима тлеющего горения (у образца $\varphi = 0.6$) к объёмному горению, в ходе которого вода испаряется из раствора более равномерно. Температурный профиль горения образца, синтезированного при незначительном избытке глицина ($\varphi = 0.8$), фактически повторяет таковой у образца, полученного при $\varphi = 1.0$ (рисунок 25в). Следует отметить, что в отличие от феррита лития, полученного при стехиометрическом соотношении, у образца с небольшим избытком, наблюдается незначительное повышение максимальной температуры горения пламени (с 457 до 469 °С) и более резкий температурный перепад в ходе третьей стадии. Кроме того, увеличивается скорость горения (с 15 до 10 с.).

Известно, что максимальная температура горения наблюдается в режимах поверхностного горения (которое иногда называют самораспространяющимся высокотемпературным горением) и теоретически должно соответствовать стехиометрическому окислительно-восстановительному соотношению. Тем не менее, в рамках синтеза литиевого феррита этого не происходит, и внешний вид температурного профиля горения для образца $\varphi = 0.6$ соответствует скорее тлеющему режиму горения, тогда как образцу $\varphi = 0.8$ отвечает поверхностный режим горения. Это подтверждается как визуальным наблюдением за процессом самовоспламенения (рисунок 26), так и полученными данными (меньшей скоростью синтеза и более высокой температурой у образца, синтезированного при незначительном избытке топлива).

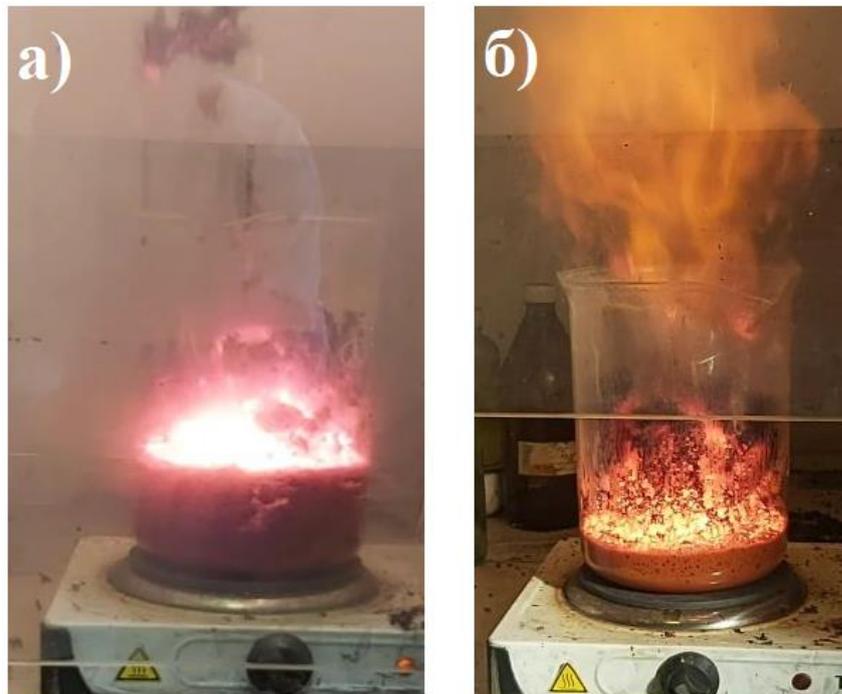


Рисунок 26 – Тлеющий режим горения в ходе синтеза образца $\varphi = 0.6$ (а) и поверхностный режим горения в ходе синтеза образца $\varphi = 0.8$

Таким образом, показано, что, несмотря на имеющиеся литературные данные [32, 328], режим поверхностного горения в случае формирования феррита лития в условиях глицин-нитратного горения наблюдается у образца, полученного при незначительном избытке глицина. Это может быть связано как с особенностями самой системы для стабилизации катионов металлов, в которой требуется избыточное количество органического топлива, так и с изменением кинетики окислительно-восстановительной реакции, что было показано в работе [32].

3.1.2 Определение газообразных продуктов горения

Несмотря на то, что в классическом виде уравнение реакции образования феррита лития в условиях глицин-нитратного горения (15) записывается с образованием диоксида углерода, паров воды и азота (N_2), в зависимости от соотношения φ состав газообразных продуктов реакции может существенно изменяться. Известно, что при существенном недостатке топлива и в режиме тлеющего горения визуально можно наблюдать бурый газ, который чаще всего относят к выделению оксида азота (NO_2). Кроме того, косвенную информацию о газообразных веществах, выделившихся в ходе реакции, может дать цвет твердого продукта горения. Так, например, темный оттенок порошков свидетельствует о неполном окислении углерода выделившимся в ходе разложения органического топлива и появляется у образцов, полученных при избытке глицина (рисунок 21). Для подтверждения полученных данных по температурным профилям горения был выполнен количественный анализ газообразных продуктов реакции (рисунок 27а).

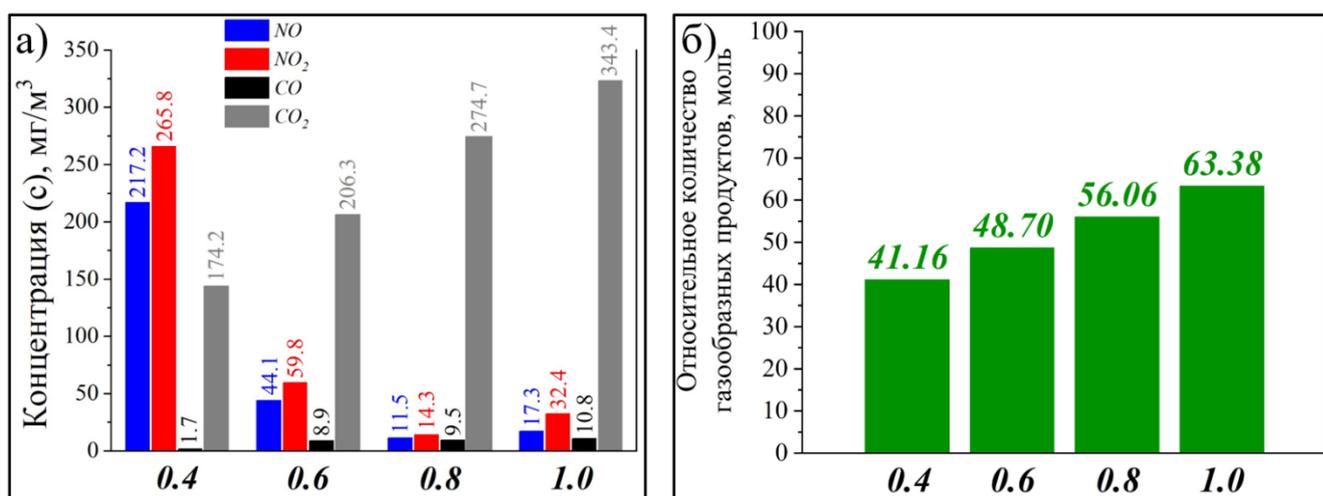
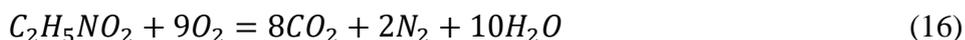


Рисунок 27 – Концентрация оксидов азота и углерода в газообразных продуктах горения (а) и относительное количество газообразных продуктов (б) в ходе синтеза феррита лития при различных

Обращает на себя внимание образец, полученный при $\varphi = 0.4$, в составе газообразных продуктов которого содержится наибольшее количество оксидов азота (NO и NO_2), что связано

с особенностями протекающих процессов в реакционном растворе при существенном недостатке топлива. Из-за нарушения соотношения окислитель/восстановитель большое количество непрореагировавших нитратов разлагаются с выделением оксидов азота, тогда как при приближении к стехиометрии происходит переход от NO и NO_2 к N_2 . Это подтверждает их существенное уменьшение у образцов, синтезированных при $\varphi = 0.4, 0.8$ и 1.0 . Повышение концентрации CO_2 связано с увеличением количества глицина, который разлагается по следующей реакции:



Кроме того, с увеличением количества органического топлива начинает появляться небольшое количество оксида углерода (CO), наличие которого объясняется недостатком атмосферного кислорода для полного окисления углерода, что подтверждается авторами других работ, в которых изучались газообразные продукты горения [335].

Следует отметить, что за счет сложности механизма окислительно-восстановительных реакций газообразных продуктов возможно существенное изменение как морфологических, так и структурных особенностей получаемых твердых продуктов горения. Во многих работах [328, 335, 336] была показана закономерность в образовании газообразных продуктов горения в случае использования одинаковых типов восстановителя и окислителя (например, нитратов металлов и глицина). Таким образом, понимание общих закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций на примере модельной системы образования феррита лития позволит спрогнозировать их образования в других системах ферритов и ортоферритов, полученных из идентичных прекурсоров, отличающихся только катионами металлов. Для этого помимо качественного состава газообразных продуктов реакции следует рассмотреть общее количество молей газа, выделяемых в ходе процесса горения, в зависимости от окислительно-восстановительного соотношения, рассчитанного по уравнению (17), которое логически вытекает из уравнения (15):

$$N_{\text{газ.}} = \frac{80\varphi}{9} + \left(\frac{45}{2} + \frac{100\varphi}{9}\right) + \left(4 + \frac{20\varphi}{9}\right) \quad (17)$$

Следует отметить, что данный расчет является условным, так как предполагает формирования в качестве продуктов горения CO_2 , H_2O и N_2 , тогда как было показано, что в случае отклонения от стехиометрического соотношения их состав изменяется. Полученные данные демонстрируют, что с повышением окислительно-восстановительного соотношения количество газообразных продуктов фактически линейно увеличивается (рисунок 27б).

Как будет показано в дальнейшем на примере литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов европия, тербия и гольмия, именно этим во многом определяются особенности морфологии продуктов растворного горения, полученных при различных глицин-нитратных соотношениях. С увеличением количества выделяемого газа появляются более пористые структуры с большим количеством пустот, что так же наблюдалась многими авторами в предыдущих работах [242, 309, 310, 331].

3.1.3 Формирование наночастиц феррита лития в условиях растворного горения

Последовательность физико-химических превращений в ходе стабилизирующего отжига рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения была исследована методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии, результаты которых приведены на рисунке 28.

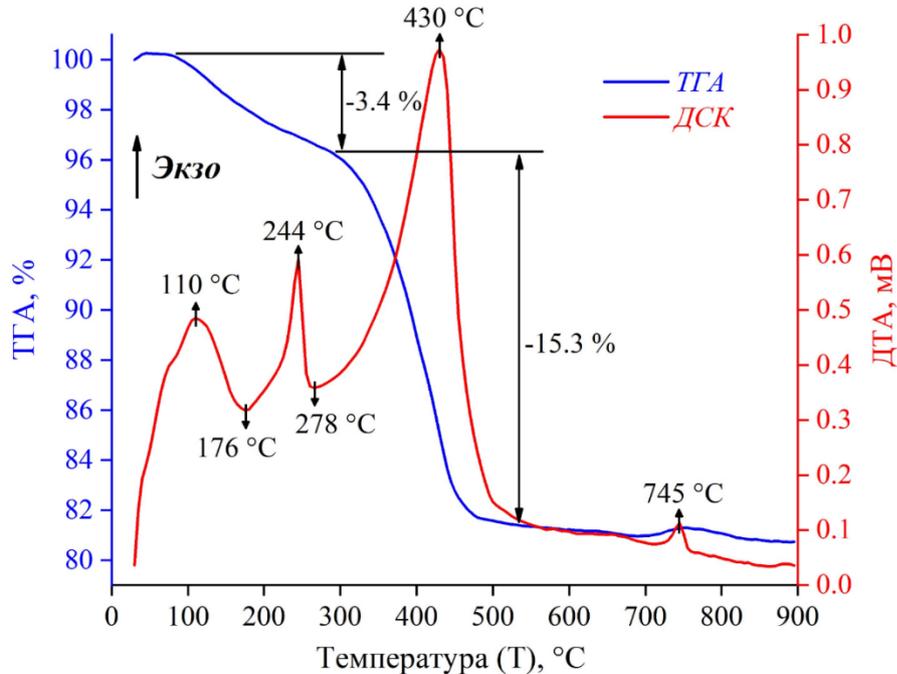


Рисунок 28 – ДТА и ТГА кривые в ходе стабилизирующего отжига рентгеноаморфного феррита лития

Согласно полученным данным, наблюдается два экзотермических эффекта при температурах 176 и 278 °С и четыре эндотермических эффекта при температурах 110, 244, 430 и 745 °С. Основная потеря массы происходит в интервале температур от 100 до 540 °С, а полная потеря массы в результате термообработки составила 18.7 %. Первый интервал потери массы в диапазоне температур от 100 – 300 °С связан с удалением структурированной воды из состава непрореагировавших нитратов, тогда как во втором температурном диапазоне (300 – 540 °С) начинается экзотермическая реакция окисления органического топлива, что подтверждается в том числе литературными данными [32, 337], которая в свою очередь сопровождается выделением газообразных продуктов окисления и, как следствие, потерей массы до ~ 15 %. Эндотермические эффекты при температуре 101 и 244 °С относятся к процессам удаления остаточной сорбированной воды и непрореагировавшего и частично окисленного глицина, соответственно. При температуре около 430 °С происходит резкий переход аморфной фазы прекурсора в конечный продукт сгорания, что также неоднократно наблюдалось при анализе систем ферритов различного состава [338]. Отдельно следует отметить эндотермический эффект при температуре 745 °С, который в какой-то степени является уникальным для феррита лития,

так как именно при этой температуре происходит переход от неупорядоченной фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ к упорядоченной $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [22, 26, 31]. Более подробно об этой особенности будет изложено в следующем разделе 3.1.4.

Таким образом, была определена оптимальная температура отжига (600 °С) продуктов растворного горения, обеспечивающая полное удаление непрореагировавших веществ и примесных органических соединений. Это особенно важно для последующего процесса спекания синтезированных порошков в керамические изделия из-за негативного влияния подобных примесных соединений на их пористость и, как следствие, на механические свойства.

3.1.4 Влияние окислительно-восстановительного соотношения (φ) на состав, структуру и морфологию нанопорошков феррита лития

Морфология и состав наноструктурированных порошков феррита лития, полученных в условиях глицин-нитратного горения, были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и атомно-абсорбционной спектроскопией. Согласно полученным данным химический состав всех синтезированных образцов отвечает стехиометрическому ферриту лития (Li – 25 ат. %, Fe – 75 ат. %) в пределах погрешности метода определения. Самое большое отклонение от расчетного состава (в пределах 1.5 ат. %) наблюдалось у образца, полученного при соотношении $\varphi = 0.4$, что связано со значительным отклонением от стехиометрии и тлеющему режиму горения в ходе синтеза. Полученные микрофотографии СЭМ (рисунок 29) демонстрируют влияние окислительно-восстановительного соотношения на морфологию порошков литиевых ферритов.

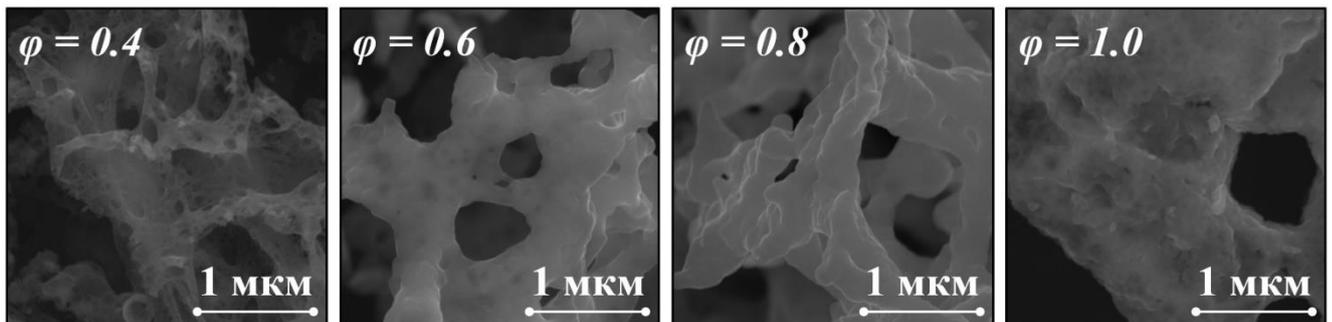


Рисунок 29 – Микрофотографии СЭМ образцов феррита лития синтезированных при различных окислительно-восстановительных соотношениях

Заметно, что образцы, синтезированные при соотношении $\varphi = 0.6$ и 0.8 , имеют развитую пористую микроструктуру, типичную для феррит-шпинелей, полученных в условиях растворного горения. Как уже было сказано в разделе 3.1.2, особенности морфологии продуктов горения в первую очередь вызваны режимом горения, количеством и составом их газообразных продуктов. Так, более пористые структуры и большее количество пустот присутствуют именно

в образцах синтезированных при $\varphi = 0.4, 0.6$ и 0.8 .

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, все полученные порошки представляют собой однофазный феррит лития (JCPDS # 38-0259) со структурой шпинели в двух различных модификациях - α - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (пространственная группа $P4_332$) и β - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (пространственная группа $Fd3m$) (рисунок 30). Полученные данные свидетельствуют, что при небольшом избытке топлива $\varphi = 0.8$ образуется упорядоченная альфа модификация феррита лития (~ 93 %) с небольшим количеством бета неупорядоченной модификации. При существенном недостатке ($\varphi = 0.4$) и избытке ($\varphi = 1.0$) глицина наблюдается значительное увеличение

β - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ до ~ 30 – 40 %, что связано с особенностями температурных режимов горения.

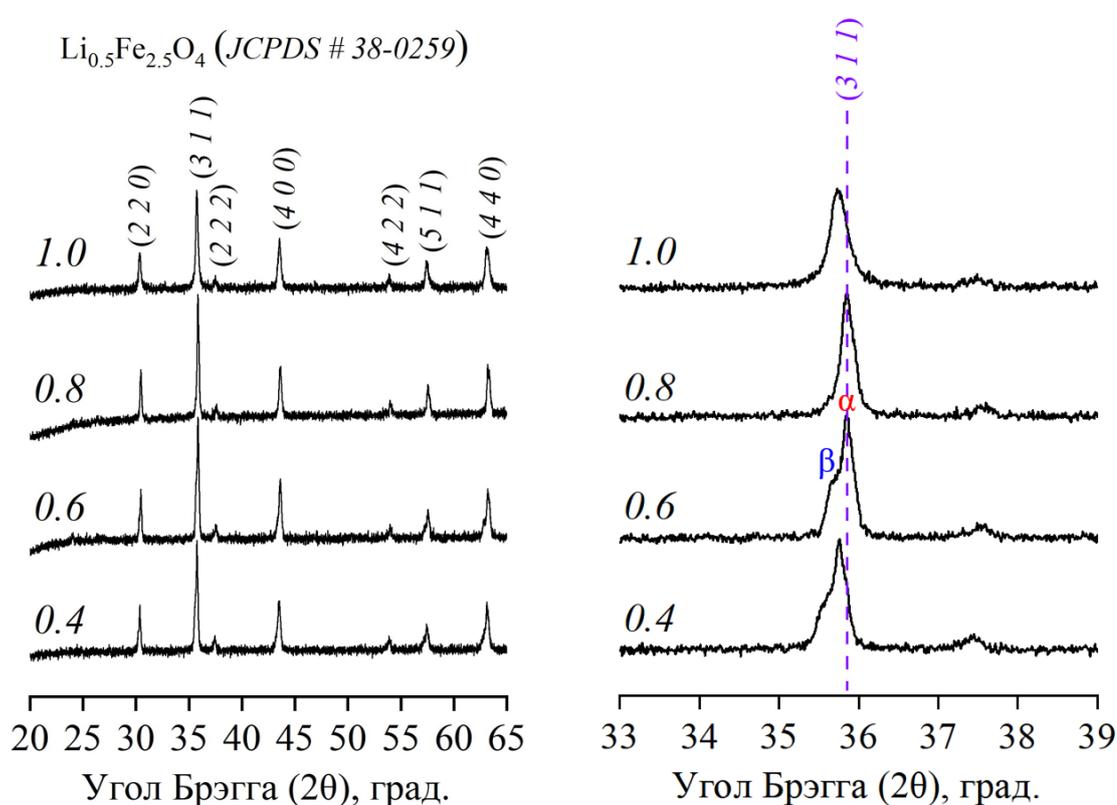


Рисунок 30 – Дифрактограммы образцов $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, полученных при различных глицин-нитратных соотношениях

В разделе 3.1.2 было показано, что изменением окислительно-восстановительных соотношений возможно контролировать режим горения и максимальную температуру горения пламени. При стехиометрическом соотношении окислителя к восстановителю ($\varphi = 0.6$) окисление теоретически должно проходить полностью без участия атмосферного кислорода, тогда как в случае избытка ($\varphi > 0.6$) и недостатка ($\varphi < 0.6$) топлива кислород принимает активное участие в этом процессе. Это подтверждают данные анализа газообразных продуктов горения и изменение количества выделяемых оксидов углерода. Тем не менее, в случае формирования феррита лития в условиях растворного горения максимальная температура смещается в сторону

незначительно избытка глицина, что подтверждается и количеством получаемой упорядоченной α -модификации, количество которой достигает максимума именно при соотношении $\varphi < 0.8$. Следует отметить, что подобная особенность неоднократно отмечалась и в случае других ферритов и ортоферритов РЗЭ, полученных методами СВС [339, 340]. По всей видимости, это связано с особенностями промежуточных реакций стабилизации глицина с катионами металлов в исходном реакционном растворе, для полного завершения которых необходим некоторый избыток хелатного агента.

В работе [32] было рассчитано, что адиабатическая температура горения пламени в процессе формирования феррита лития с использованием глицина в качестве топлива при стехиометрическом соотношении равна 2332 °С и в случае изменения соотношения может уменьшаться до 500 °С. Разумеется, фактическая температура горения пламени значительно ниже, что и было показано в том числе в представленной работе. Это изменение температуры непосредственно влияет на фазовую эволюцию получаемых продуктов горения и объясняет наличие неупорядоченной β -модификации феррита лития в образцах, полученных при существенном избытке и недостатке глицина. Как уже было подробно описано в аналитическом обзоре, неупорядоченная модификация имеет кубическую структуру, в которой катионы Li^+ и Fe^{3+} случайным образом распределены по октаэдрическим позициям. В случае классических твердофазных методов получения феррита лития переход от α к β модификации происходит при температурах выше 730-760 °С, и в дальнейшем при медленном остывании обратно из β в α [22, 26, 31]. Тем не менее, в случае глицин-нитратного горения температура при соотношении $\varphi = 0.8$ ниже этого диапазона, но появления β -модификации фактически не происходит, что связано со скоростью протекания реакции.

Изменение параметров элементарной ячейки образцов феррита лития, синтезированных при различных φ , было определено с использованием метода Ритвельда и подтвердило наличие в их составе двух различных модификаций. Полученная информация об уточненных структурных параметрах приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Уточненные параметры элементарной ячейки феррита лития

Химическая формула	$\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$
Температура (К)	298К	298К
Пространственная группа	$P4_332$	Fd3m
a (Å)	8.324(4)	8.290(2)
V (Å ³)	576.761	569.722
ρ , плотность (г/см ³)	4.591	4.421
R_p , %	2.65	2.78
R_{wp} , %	3.14	3.04
χ^2	2.47	2.41

Параметры элементарной ячейки $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, полученного при стехиометрическом окислительно-восстановительном соотношении ($a = 8.324(4) \text{ \AA}$) хорошо согласуются с данными для $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, опубликованными в работе [341]. В образцах, полученных при $\varphi = 0.4$ и 1.0 , было обнаружено изменение параметров элементарной ячейки ($a = 8.290(2) \text{ \AA}$) и их соответствие с таковыми у неупорядоченной фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, что также подтверждается литературными данными [341, 342]. Кроме того, данные пикнометрической плотности синтезированных образцов феррита лития при нестехиометрических соотношениях косвенно подтверждают наличие неупорядоченной модификации, значение плотности которой несколько ниже (4.421 г/см^3), чем у $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (4.591 г/см^3).

На основании уширения дифракционных максимумов с использованием уравнения Шеррера (10) был рассчитан средний размер кристаллитов, который лежит в диапазоне от 22 ± 2 до 35 ± 4 нм в зависимости от глицин-нитратного соотношения. Наибольший размер кристаллитов наблюдается у образцов, полученных при соотношении $\varphi = 0.6$ и 0.8 и равен 31 ± 3 и 35 ± 4 нм соответственно. При смещении окислительно-восстановительного соотношения в сторону избытка и недостатка топлива наблюдается снижения размера кристаллитов до 22 нм в случае образца, полученного при $\varphi = 0.4$ и до 24 нм в случае избытка глицина ($\varphi = 1.0$). Изменение размера кристаллитов также связано с температурой образования нанокристаллов и скоростью протекания процесса самовоспламенения, что хорошо согласуется с полученными температурными профилями.

3.1.5 Магнитные свойства и антибактериальная активность наночастиц феррита лития, полученного в условиях растворного горения

Для всех синтезированных образцов $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ были получены M - H магнитные петли гистерезиса, которые представлены на рисунке 31. Все полученные образцы демонстрируют ферримагнитное поведение с высокими значениями намагниченности насыщения (M_s) и небольшой коэрцитивной силой (H_c). Наибольшие значения намагниченности насыщения ($M_s = 61.0 \text{ эме/г}$), остаточной намагниченности ($M_r = 17.8 \text{ эме/г}$) и коэрцитивной силы ($H_c = 135 \text{ Э}$) наблюдаются у образца, синтезированного при соотношении $\varphi = 0.8$, что связано с наибольшим процентом содержания упорядоченной фазы в его составе. Известно, что нанокристаллический $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ имеет схожее магнитное поведение с $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, что объясняет схожесть всех полученных петель гистерезиса вне зависимости от содержания неупорядоченной фазы феррита лития [343]. Однако магнитные свойства феррит-шпинелей зависят не только от фазового состава, но и от размера кристаллитов, морфологии и распределения катионов по подрешеткам. Все эти факторы объясняют различие в магнитных характеристиках образцов, синтезированных при различных окислительно-восстановительных соотношениях. Так, например, в зависимости от фазового состава, размера кристаллитов и морфологии феррита лития, синтезированного в условиях

растворного горения, магнитные характеристики изменяются в диапазоне от 61.9 до 51.6 эме/г в случае намагниченности насыщения, от 14.3 до 17.8 эме/г для остаточной намагниченности и от 109 до 135 Э для коэрцитивной силы. Наименьшие значения магнитных параметров наблюдаются у образца, синтезированного со значительным недостатком глицина и с максимальным содержанием неупорядоченной β -модификации.

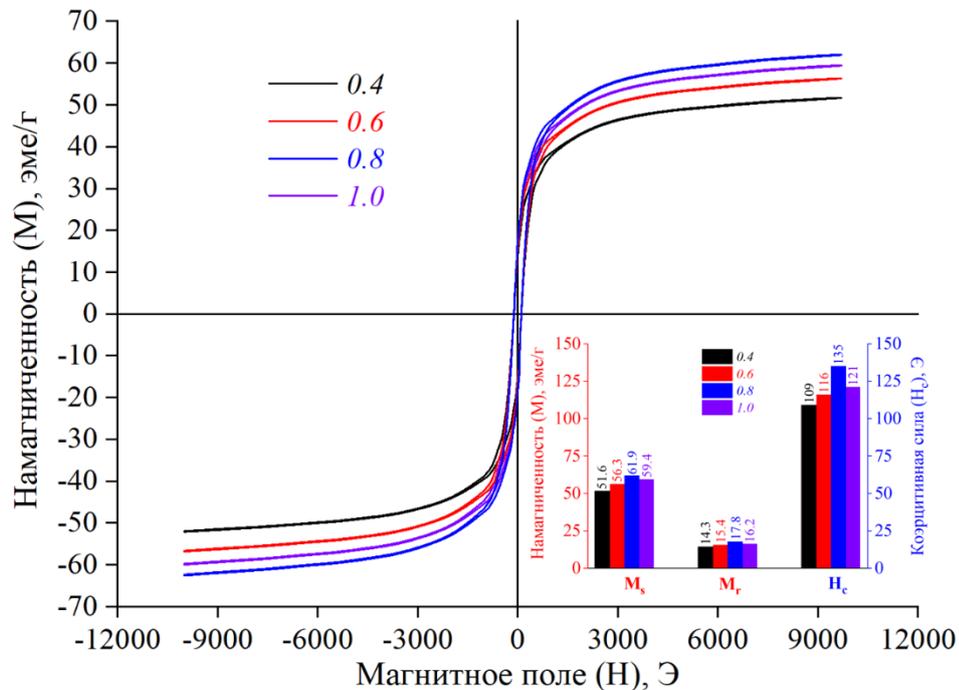


Рисунок 31 – Магнитные M - H петли гистерезиса феррита лития, синтезированного в условиях растворного горения при различных ϕ

Антибактериальная активность полученных образцов феррита лития была определена в отношении трех тест-культур: *Escherichia coli* (грамотрицательные палочки, неспорообразующие), *Bacillus cereus* (грамположительные палочки, спорообразующие) и *Staphylococcus citreus* (грамположительные кокки, неспорообразующие). На рисунке 32 представлены результаты исследования диаметра зоны ингибирования всех синтезированных образцов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от состава исходной реакционной смеси полученные образцы феррита лития существенно отличаются по своей антибактериальной активности по отношению к различным тест-культурам. Наиболее высокие значения $D_{ин}$ были обнаружены у образца, синтезированного при $\phi = 0.4$, которые равняются 20 мм для *E. coli*, 17 мм для *B. cereus* и 15 мм для *S. citreus*. Обращает на себя внимания тот факт, что антибактериальная активность напрямую зависит от размера частиц синтезированных ферритов. Как уже было сказано выше, наибольшие размеры частиц были получены у образцов, синтезированных при значительном недостатке и избытке топлива размер частиц, которых был равен 22 и 24 нм соответственно. При приближении к стехиометрическому глицин-нитратному соотношению ($\phi = 0.6$ и 0.8) и росту размера кристаллитов (31 и 35 нм, соответственно)

наблюдается незначительное уменьшение антибактериальной активности по отношению ко всем тест-культурам приблизительно на 15-20 %. По всей видимости, это связано с механизмом проникновения наночастиц в клетку [202]. Известно, что при меньшем размере частиц антибактериальному материалу проще подавлять рост культур, и именно с этим связана перспективность использования их в наноструктурированном виде.

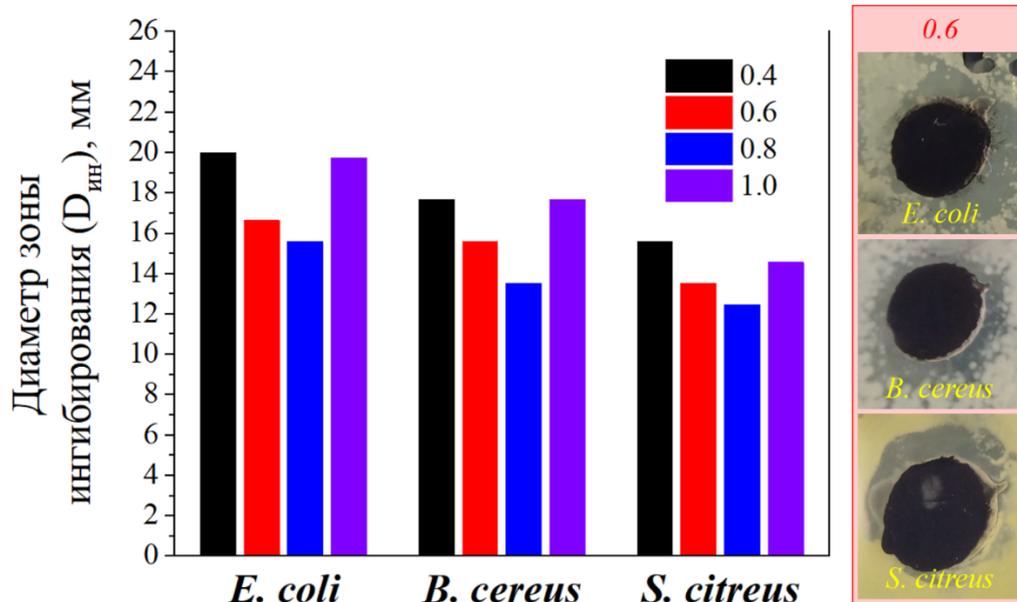


Рисунок 32 – Диаметр зоны ингибирования образцов феррита лития, синтезированных при различных окислительно-восстановительных соотношениях

Кроме того, был проведен сравнительный анализ антибактериальной активности аналогичных систем, полученных другими методами по отношению к некоторым тест-культурам (таблица 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что синтезированные композиции проявляют антибактериальные свойства на уровне хорошо изученных ферритов, а в некоторых случаях даже превосходят их что делает литиевый феррит перспективным антибактериальным материалом. Несмотря на то, что в качестве антибактериальных материалов чаще всего используются цинковые, никелевые, кобальтовые, марганцевые и медные ферриты-шпинели различного состава, приведенная таблица 3 демонстрирует, что литиевые ферриты могут успешно подавлять рост различных тест культур. Кобальтовые и никелевые ферриты [111, 112] показали свою низкую эффективность по отношению к *E. coli*, тогда как все синтезированные образцы литиевого феррита успешно подавляли рост этой культуры. Единственный образец, показавший более высокий результат, чем образцы, полученные в данном исследовании, был кобальтовый феррит, допированный катионами меди [344]. Таким образом, метод растворного горения оказался перспективным для получения магнитных наночастиц литиевых ферритов с высокими параметрами намагниченности насыщения и низкой коэрцитивной силой, и которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве антибактериальных материалов.

Таблица 3 – Сравнение значений зоны ингибирования феррит-шпинелей по отношению к различным тест-культурам

Тест-культура	Концентрация феррита, мг/мл	Количественно внесенного раствора, мкл	Диаметр зоны ингибирования, мм	Ссылка
<i>Escherichia coli</i>	5	100	34–22	[344]
<i>Staphylococcus aureus</i>			29–16	
<i>Escherichia coli</i>	20	50	Н/Д	[112]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			12	
<i>Klebsiella pneumoniae</i>			15	
<i>Escherichia coli</i>	60	50	Н/Д	[111]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			17	
<i>Staphylococcus aureus</i>			1.2	
<i>Escherichia coli</i>	10–160	50	31–14	[345]
<i>Bacillus subtilis</i>			28–11	
<i>Escherichia coli</i>	20	50	20–15	Данная работа
<i>Bacillus cereus</i>			18–13	
<i>Staphylococcus citreus</i>			15–12	

3.2 Литий-цинк-марганцевый феррит

3.2.1 Состав, структура и морфология нанопорошков литий-цинк-марганцевого феррита

Синтез образцов литий-цинк-марганцевых проводился методом глицин-нитратного горения при различных окислительно-восстановительных соотношениях $\varphi = 0.2 - 1.4$ и подробно описан в разделе 2.2.1.

Элементный состав и морфология полученных наноструктурированных порошков LiZnMn-феррита были исследованы методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и сканирующей электронной микроскопией. Содержания лития определялось методом атомно-абсорбционной спектрометрией. Полученные данные позволяют утверждать, что все синтезированные композиции являются литий-цинк-марганцевыми ферритами,

отвечающие составу $\text{Li}_{0.45}\text{Zn}_{0.05}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{2.43}\text{O}_4$ в пределах погрешности использованных методов определения (рисунок 33а). Микрофотографии СЭМ (рисунки 33б-з) синтезированных порошков демонстрируют типичную морфологию для ферритов, полученных в условиях глицин-нитратного горения, что подтверждается большим количеством работ других авторов [32, 310, 331]. При окислительно-восстановительных соотношениях, близких к стехиометрическому ($\varphi = 0.4 - 0.8$), у образцов наблюдается развитая поверхность с большим количеством пор, образование которых связано с обильным газовыделением в ходе процесса горения. При существенном отклонении соотношения от стехиометрического ($\varphi = 0.2$ и 1.4), полученные образцы демонстрируют тенденцию к образованию микронных агломератов без ярко выраженной морфологии.

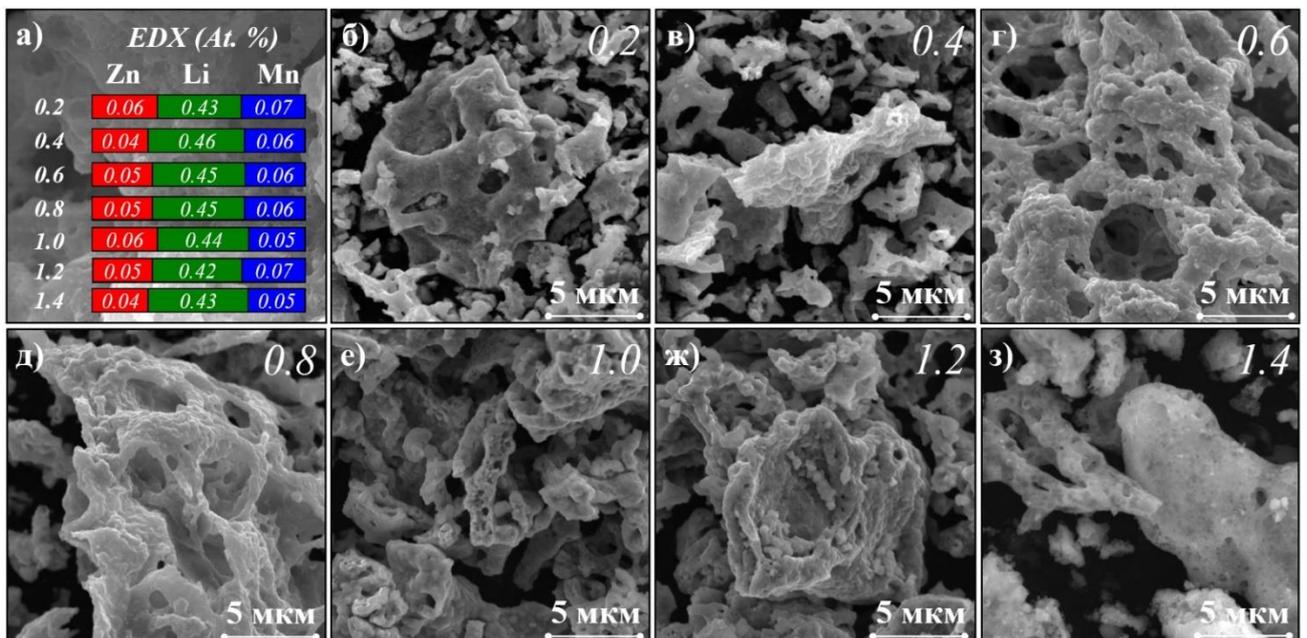


Рисунок 33 – Элементный состав (а) и морфология (б-з) нанопорошков литий-цинк-марганцевого феррита, полученного методом растворного горения при различных φ

Фазовый состав всех композиций LiZnMn ферритов синтезированных при различных глицин-нитратных соотношениях был исследован методом порошковой рентгеновской дифрактометрией. Полученные рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунке 34а. Согласно выполненному анализу в диапазоне окислительно-восстановительных соотношений $\varphi = 0.4$ и 1.4 образуется одна фаза, отвечающая по своим основным кристаллографическим направлениям литий-цинк-марганцевому ферриту состава $\text{Li}_{0.5(1-x+y)}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{2.5-0.5(x+3y)}\text{O}_4$ (JCPDS # 52-0278). Образец, синтезированный при существенном недостатке глицина ($\varphi = 0.2$), является фактически полностью рентгеноаморфным и имеет один широкий пик в области 36° . С увеличением количества топлива, принимающего участие в процессе образования литий-цинк-марганцевого феррита, наблюдается рост интенсивности пиков, достигающих своего максимума при соотношении 0.6 , что соответствует стехиометрическому количеству глицина и нитратов в

исходной реакционной смеси.

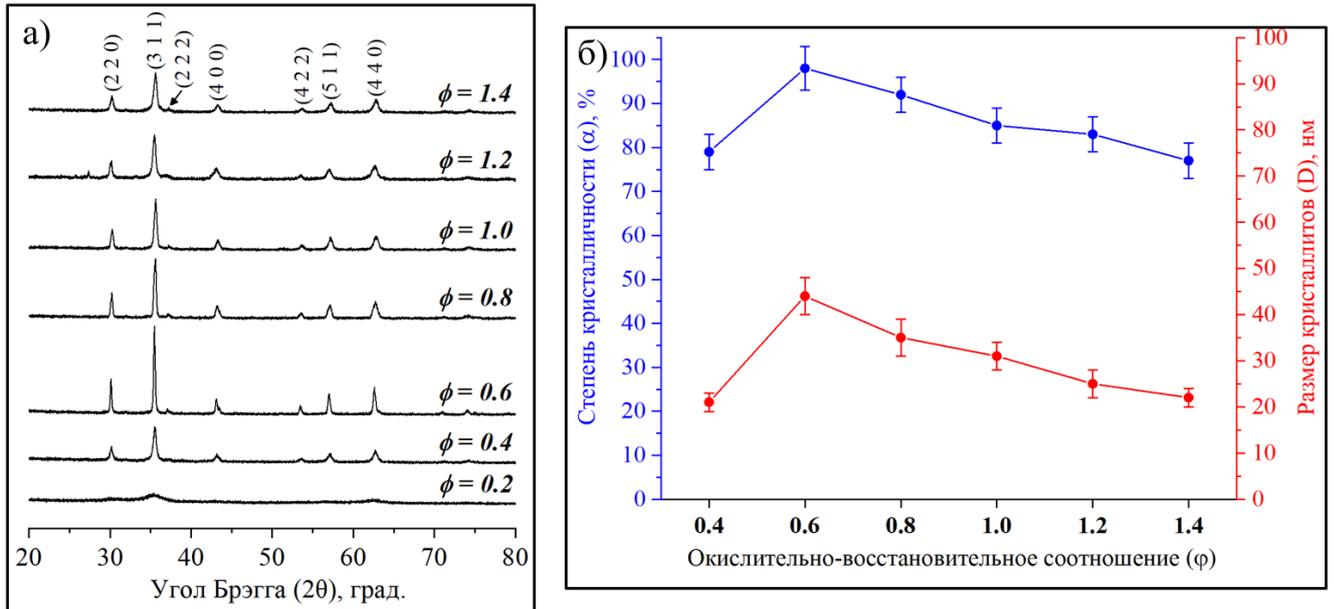


Рисунок 34 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и степень кристалличности (α) и средний размер кристаллитов (D) (б) LiZnMn ферритов, полученных при различных окислительно-восстановительных соотношениях (ϕ)

С повышением глицин-нитратного соотношения у образцов, синтезированных при избытке топлива, наблюдается снижение интенсивности дифракционных максимумов, что связано с увеличением доли аморфной фазы в образцах. Степень кристалличности образцов была измерена с использованием внутреннего стандарта (α -Si) для всех полученных композиций, за исключением полностью рентгеноаморфного. Наибольший процент кристаллической фазы обнаружен в образце, синтезированном при стехиометрическом соотношении глицина к азоту в нитратах, и составил 99 %. С увеличением отклонения глицин-нитратного соотношения от стехиометрического наблюдается рост доли аморфной фазы, которая достигает максимума у образцов, синтезированных при существенном избытке ($\phi = 1.4$) и недостатке ($\phi = 0.4$) топлива и равняется 27 и 23 % соответственно (рисунок 34б).

Кроме того, с использованием формула Шеррера (15) был рассчитан средний размер кристаллитов ($\langle D \rangle$), который изменяется от 21 ± 2 до 44 ± 4 нм в зависимости от количества глицина в исходной реакционной среде. Наименьшие значения (21 ± 2 нм) наблюдаются у образца, синтезированного при $\phi = 0.4$, тогда как наибольший размер кристаллитов (44 ± 4 нм) был обнаружен у образца, полученном при стехиометрическом соотношении топлива ($\phi = 0.6$). С использованием метода Ритвельда было проведено уточнение параметров элементарной ячейки $a = b = c$, рассчитан её объем и определены значения рентгеновской плотности для всех образцов, синтезированных в диапазоне соотношений ϕ от 0.4 до 1.4 (таблица 4).

Таким образом, было обнаружено, что наиболее перспективным образцом для дальнейшего спекания функциональной керамики является литий-цинк-марганцевый феррит,

синтезированный при стехиометрическом соотношении φ . Несмотря на самый большой размер кристаллитов, за счет высокого содержания кристаллической фазы и подходящей пористой морфологией его использование является более обоснованным чем, например, спекание порошков, обладающих меньшим размером кристаллитов, но при этом большим процентом аморфной фазы и крупными агломератами размером от 5 до 10 мкм, которые гораздо сложнее разрушить в ходе механохимической обработки.

Таблица 4 – Структурные параметры литий-цинк-марганцевых ферритов, синтезированных при различных глицин-нитратных соотношениях

φ	$a=b=c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\langle D \rangle, \text{ нм}$	$\rho_{XRD}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{PUC}, \text{ г/см}^3$
0,4	8,351(1)	582,412(9)	21 ± 2	4,623(1)	4,65
0,6	8,357(9)	583,836(8)	44 ± 4	4,832(4)	4,91
0,8	8,356(6)	583,564(4)	35 ± 4	4,764(2)	4,84
1,0	8,354(1)	583,040(8)	31 ± 3	4,695(3)	4,79
1,2	8,351(7)	582,538(5)	25 ± 3	4,657(8)	4,78
1,4	8,343(5)	580,824(3)	22 ± 2	4,649(7)	4,75

3.2.2 Магнитные свойства нанопорошков литий-цинк-марганцевого феррита

Магнитные петли гистерезиса образцов LiZnMn феррита, синтезированных при различных соотношениях глицина к азоту в нитратах, были получены методом вибрационной магнитометрии и представлены на рисунке 35. Полученные данные свидетельствуют о том, что все образцы обладают ферромагнитным поведением с низкими значениями коэрцитивной силы и являются типичными магнитомягкими материалами. Показано, что окислительно-восстановительная среда влияет на форму петель и магнитные характеристики литий-цинк-марганцевого феррита вследствие изменения размеров его кристаллитов и доли аморфной фазы в каждом из образцов. Максимальные значения намагниченности насыщения 123,1 эме/г и коэрцитивной силы 54,3 Э или 4321 А/м, наблюдаются у образца, синтезированного при соотношении $\varphi = 0.6$.

Стоит отметить, что с ростом доли аморфной фазы в образцах и уменьшением размера кристаллитов, магнитные параметры M_s и H_c снижаются практически в 2.5 раза по сравнению со своими максимальными значениями для полученной серии образцов. Остаточная намагниченность также зависит от соотношения глицина к нитратам и меняется от 4.5 эме/г у образца, синтезированного при $\varphi = 1.4$, до 9.7 эме/г у образца, полученного при $\varphi = 0.4$. Следует отметить, что магнитные характеристики образцов, полученных при соотношениях $\varphi = 0.8, 1.0$ и 1.2, не так сильно отличаются друг от друга, что, по всей видимости, связано с незначительными отличиями в степени кристалличности образцов и средних размерах кристаллитов.

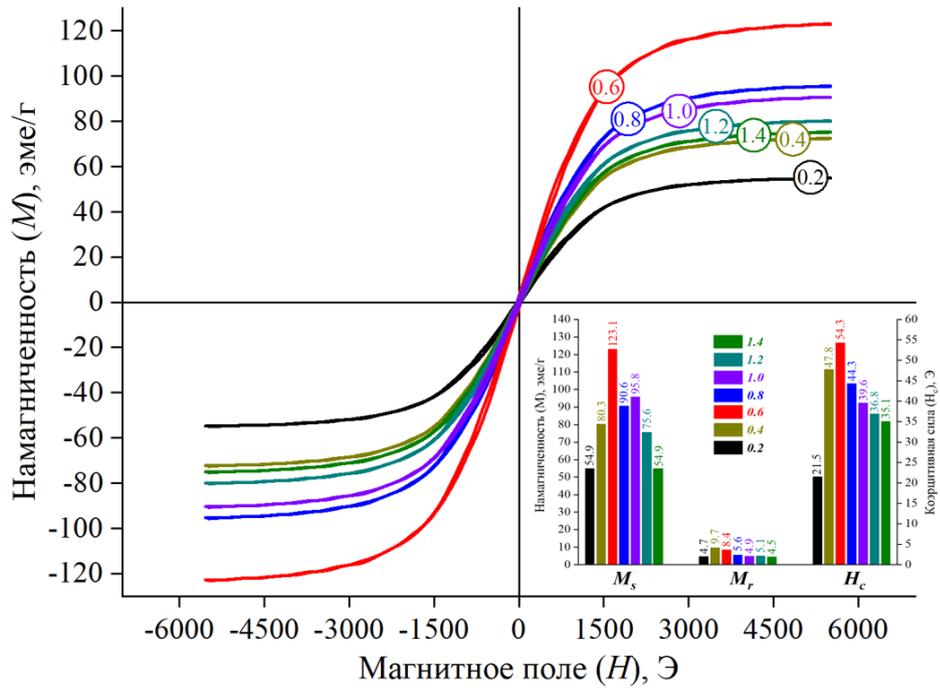


Рисунок 35 – Магнитные петли гистерезиса наноструктурированных порошков LiZnMn-феррита, полученного при различных ϕ

Таким образом, показана возможность получения однофазных нанокристаллических LiZnMn-ферритов состава $\text{Li}_{0,45}\text{Zn}_{0,05}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4$ методом растворного горения с использованием глицина при различных глицин-нитратных соотношениях. Все полученные образцы являются ферромагнитными и характеризуются высокими значениями намагниченности насыщения ($M_s = 54.9 - 123.1$ эме/г) и низкими значениями остаточной намагниченности ($M_r = 4,5 - 9,7$ эме/г) и коэрцитивной силы ($H_c = 21.5 - 54.3$ Э). Эти результаты в совокупности с показанной возможностью изменять структурные параметры, морфологию и размер кристаллитов в широких диапазонах значений позволяют рассчитывать на перспективность использования предкерамических порошков LiZnMn-ферритов, полученных методом глицин-нитратного горения, в производстве СВЧ-керамических материалов. Установленная возможность изменения степени кристалличности и пористости предкерамических порошков варьированием соотношения ϕ открывает возможность для эффективного управления электромагнитными характеристиками литий-цинк-марганцевых ферритов.

3.3 Литий-цинк-титан-марганцевый феррит

3.3.1 Состав, структура и морфология нанопорошков литий-цинк-титан-марганцевого феррита

Ключевой особенностью синтеза наноструктурированного литий-цинк-титан-

марганцевого порошка методом глицин-нитратного горения является быстрое доведение раствора до точки самовоспламенения до выпадения в нем примесной фазы оксида титана, которую в дальнейшем затруднительно отделить от основного продукта.

На рисунке 36 представлены результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии исходных наноструктурированных порошков литий-цинк-титан-марганцевого феррита, полученных методом растворного горения с использованием глицина в качестве топлива. Полученные данные свидетельствуют, что все синтезированные образцы имеют высокоинтенсивные рефлексы, соответствующие фазе LiZnTiMn феррита (JCPDS # 37-1471). Изменение окислительно-восстановительного соотношения исходной реакционной среды приводит к снижению интенсивности пиков и незначительному уменьшению среднего размера кристаллитов (D), значения которого лежит в диапазоне от 22 до 30 нм. Кроме того, в исходных синтезированных образцах наблюдается незначительное количество примесной фазы β -Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, которая при дальнейшем спекании порошков переходит в фазу LiZnTiMn феррита и появление, и поведение которой подробно изложено в разделе 3.1.4. Незначительное отличие параметров элементарной ячейки не спеченных порошков объясняется эффектом замещения Ti, Zn и Mn в кристаллической структуре литиевых ферритов. Катионы Zn²⁺ и Mn²⁺ (0.82 Å) замещают атомы Fe³⁺ (0.67 Å) в тетраэдрических позициях, а катионы Ti⁴⁺ (0.60 Å) замещают Fe³⁺ в октаэдрических (B) и тетраэдрических позициях (A).

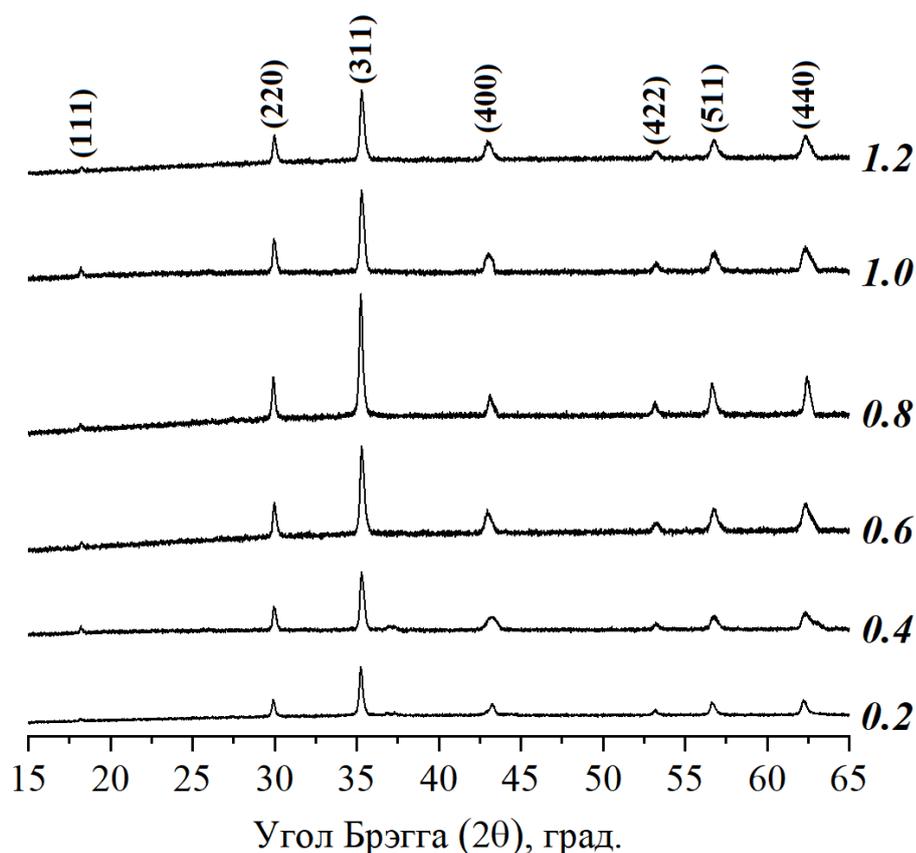


Рисунок 36 – Рентгеновские дифрактограммы порошков литий-цинк-титан-марганцевого

феррита, синтезированных при различных глицин-нитратных соотношениях

Тем не менее, использование реакционных растворов со значительным избытком или недостатком органического топлива приводит к тому, что процесс образования феррита протекает не полностью и, как следствие, часть катионов не успевает заместить атомы железа. Это подтверждается результатом определения степени кристалличности (α) сожжённых порошков, которая значительно изменяется в зависимости от выбранного окислительно-восстановительного соотношения. Так, в случае со значительным избытком ($\varphi = 1.2$) и недостатком ($\varphi = 0.4$) глицина степень кристалличности равна 85 и 81 % соответственно, тогда как при незначительном избытке топлива её значение достигает почти 97 %, что указывает на завершённый процесс формирования литий-цинк-титан-марганцевого феррита с полностью замещённой кристаллической структурой.

По данным анализа химического состава полученных композиций показано, что относительная доля ключевых компонентов – Li, Zn, Mn, Ti и Fe равна 6 ± 0.2 %, 5.5 ± 0.15 %, 3.2 ± 0.1 %, 23.5 ± 0.5 % и 61.7 ± 0.8 %, соответственно. В качестве примера на рисунке 37 представлены энерго-дисперсионные спектры и результаты картирования исходного порошка LiZnTiMn феррита, синтезированного при стехиометрическом соотношении исходных реагентов ($\varphi = 0.6$). Результаты картирования подтверждают, что все полученные образцы являются однородными по своему химическому составу и областей с неравномерным распределением ключевых элементов не наблюдается. Небольшое отличие по составу исходных порошков объясняется использованием различных глицин-нитратных соотношений, а также погрешностью методов определения состава.

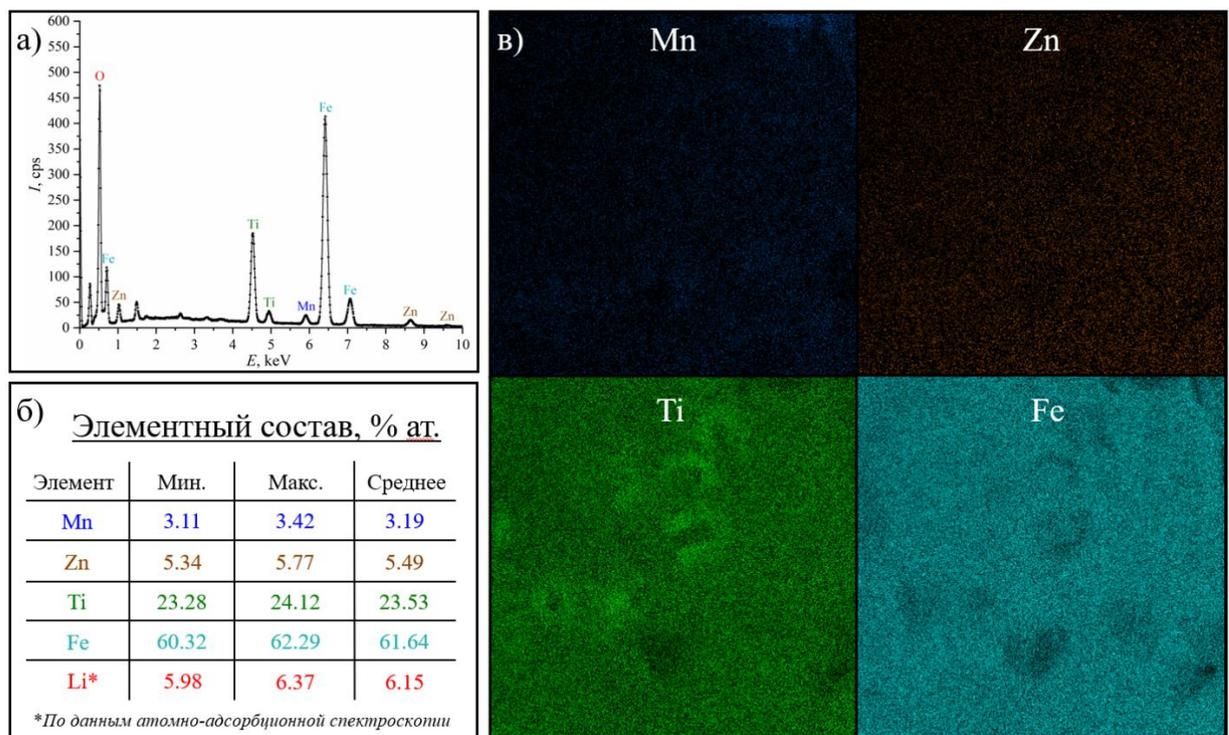


Рисунок 37 – Энергодисперсионный спектр (а) и результаты картирования (в) образца литий-

цинк-титан-марганцевого феррита, синтезированного при $\varphi = 0.6$

Таким образом, представленные данные подтверждают, что на всех этапах синтеза были получены литий-цинк-титан-марганцевые ферриты с равномерным распределением основных элементов по образцам и отвечающие составу $\text{Li}_{0.28}\text{Zn}_{0.16}\text{Ti}_{0.41}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4$.

Оценка удельной поверхности, объёма и размера пор предкерамических порошков проводилась по изотермам адсорбции-десорбции жидкого азота (рисунок 38). Согласно полученным данным во всех трех образцах наблюдаются изотермы III типа с петлей гистерезиса H1. Все исследованные порошки можно охарактеризовать как мезопористые материалы со средним диаметром пор от 28 до 32 нм, значения которых незначительно меняются в зависимости от использованного окислительно-восстановительного соотношения φ .

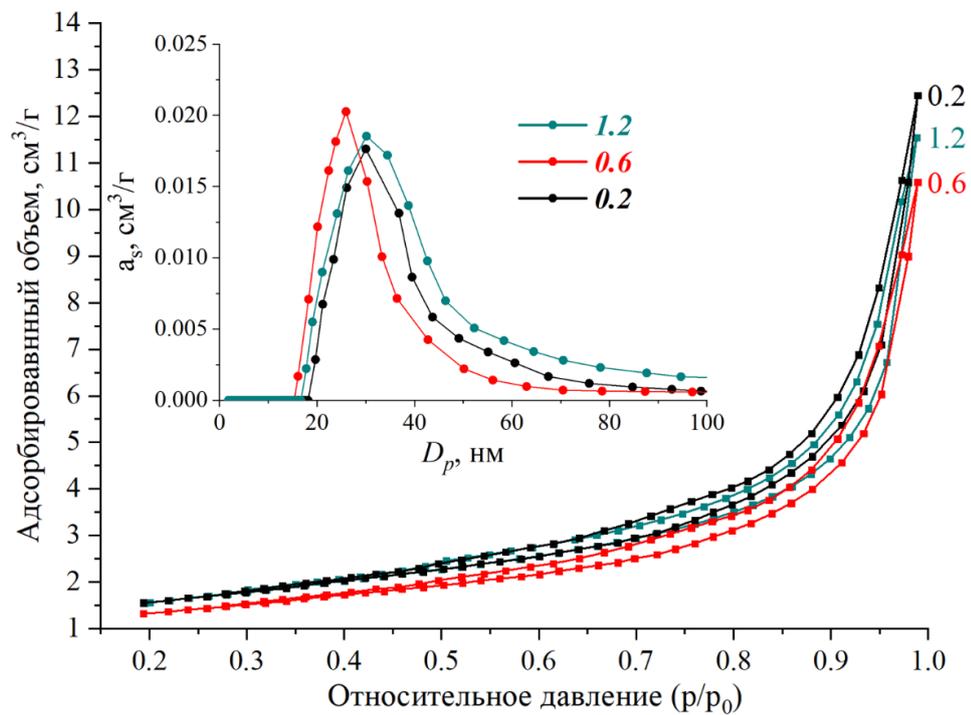


Рисунок 38 – Изотермы адсорбции-десорбции жидкого азота образцов LiZnTiMn феррита синтезированных при $\varphi = 0.2, 0.6$ и 1.2

Наибольшие различия наблюдаются в значениях объема пор образцов, которые меняются от $0.0158 \text{ см}^3/\text{г}$ для образца синтезированного при $\varphi = 0.2$ до $0.0214 \text{ см}^3/\text{г}$ в случае с $\varphi = 1.2$, что свидетельствует о значительном увеличении межчастичной пористости при использовании соответствующих окислительно-восстановительных соотношений φ . С использованием многоточечного метода ВЕТ были найдены значения удельной поверхности, которые составили $9.73, 10.84$ и $10.27 \text{ м}^2/\text{г}$ для образцов полученных при глицин-нитратных соотношениях, равных $0.2, 0.6$ и 1.2 , соответственно. Полученные данные свидетельствуют, что использование исходных мезопористых порошков без предварительной механической обработки приводит к значительным проблемам в процессе спекания керамики, в связи с неравномерным ростом

частиц в агломератах и появлению большого количества пор в конечных керамических материалах. Эта теория была подтверждена авторами в их предыдущей работе, где исходные порошки литий-цинк-марганцевого феррита спекались без предварительной механической обработки (помола), и которая будет отражена в последующих разделах данного диссертационного исследования. Следует отметить, что, несмотря на вышперечисленные факторы, наличие специфических агломератов, характерных для продуктов растворного горения, позволяет избежать волнообразного роста размера частиц в процессе спекания керамики и тем самым получать зерна в диапазоне субмикронных значений.

Влияние различных окислительно-восстановительных соотношений на морфологию предкерамических LiZnTiMn порошков показано на рисунке 39. Как следует из приведенных снимков, все образцы имеют развитую поверхность и пористую структуру, что характерно для продуктов растворного горения. Наиболее пористая морфология наблюдается у образца, который был получен при существенном недостатке глицина ($\varphi = 0.2$) и её появление объясняется повышенным выделением газообразных продуктов разложения нитратов (NO, NO₂ и т.д.). Кроме того, оценка размера наблюдаемых на СЭМ-снимках частиц показала их хорошее совпадение со значениями размера кристаллитов, рассчитанных по формуле Шеррера.

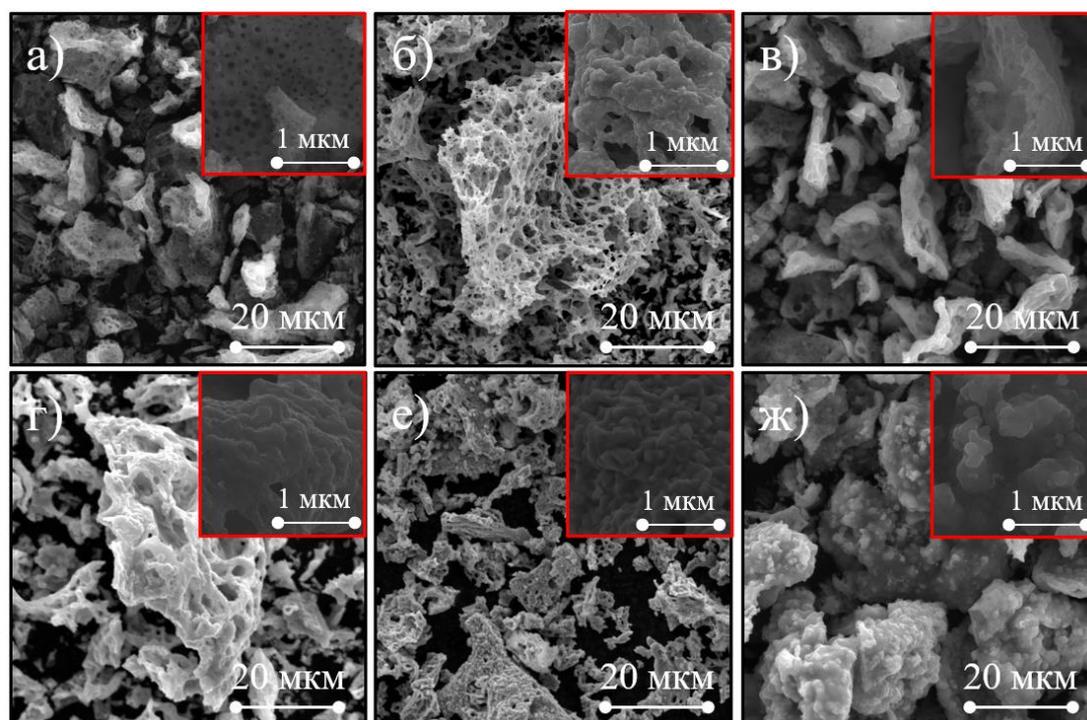


Рисунок 39 – Микрофотографии порошков литий-цинк-титан-марганцевых ферритов, полученных методом растворного горения при $\varphi = 0.2$ (а), 0.4 (б), 0.6 (в), 0.8 (г), 1.0 (е) и 1.2 (ж)

3.3.2 Магнитные свойства нанопорошков литий-цинк-титан-марганцевого феррита

Как и в случае с простыми литиевыми ферритами и литий-цинк-марганцевыми

ферритами, полученные порошки LiZnTiMn ферритов были исследованы методом вибрационной магнитометрии с целью получения магнитных петель гистерезиса, которые приведены на рисунке 40. Полученные данные свидетельствуют о ферримагнитном характере полученных образцов. Тем не менее, в отличие от LiZnMn ферритов, наблюдается значительное снижение параметров намагниченности насыщения и остаточной намагниченности и увеличение коэрцитивной силы, что связано введением в состав парамагнитных катионов Ti^{4+} , которые ухудшают магнитные параметры, но значительно увеличивают электромагнитные характеристики, что будет показано на примере керамических образцов.

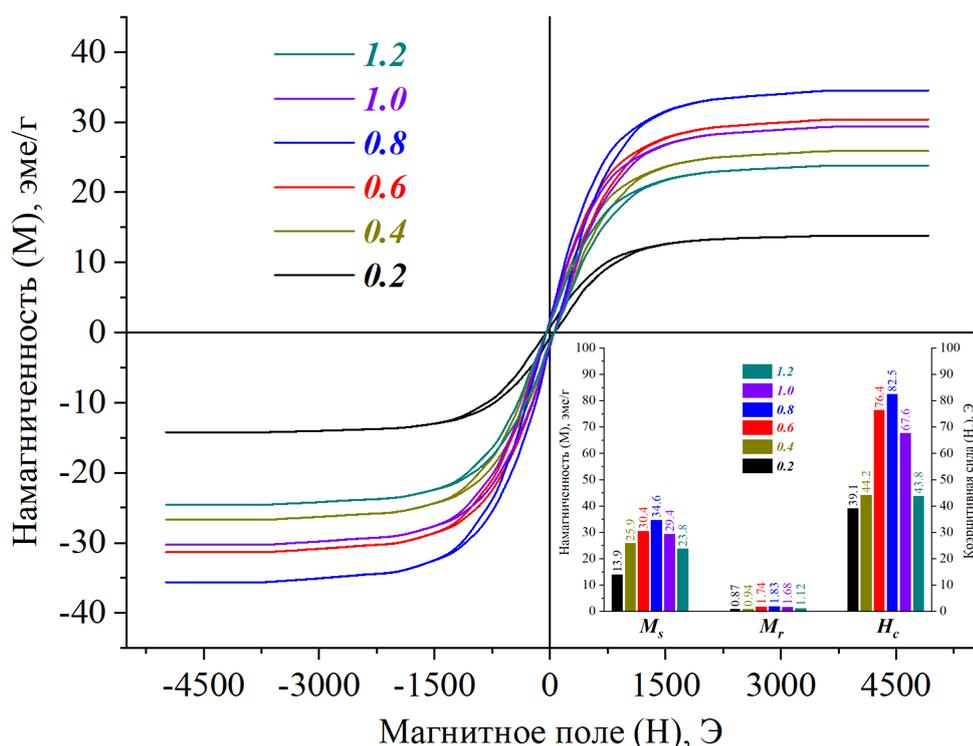


Рисунок 40 – Магнитные петли гистерезиса предкерамических порошков литий-цинк-титан-марганцевых ферритов полученных при различных ϕ

Как и в случае с предыдущими исследованными системами, глицин-нитратное соотношение значительно влияет на магнитные параметры полученных образцов. В отличие от LiZnMn феррит-шпинелей максимальные значения намагниченности насыщения ($M_s = 34.6$ эме/г), остаточной намагниченности ($M_r = 1.83$ эме/г) и коэрцитивной силы ($H_c = 82.5$ эме/г) наблюдаются у образца, синтезированного при соотношении $\phi = 0.8$, что, как было показано в предыдущем разделе, соответствует максимальному содержанию упорядоченной кристаллической фазы литий-цинк-титан-марганцевого феррита. С увеличением и уменьшением количества топлива, участвующего в процессе горения, наблюдается существенное уменьшение магнитных параметров в 1.5 – 2 раза, что связано с уменьшением среднего размера кристаллитов и увеличением доли аморфной фазы LiZnTiMn феррита. Наибольшие изменения наблюдаются в изменении значений намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, что связано с введением

в систему большого количества титана. Следует отметить, что по классической системе классификаций типов магнитных материалов, полученные порошки можно также отнести к магнитомягким материалам, т. к. коэрцитивная сила во всех шести образцах меньше 100 Э.

3.4 Феррит никеля

3.4.1 Влияние исходной реакционной среды на состав, морфологию и структуру феррита никеля

Синтез наночастиц феррита никеля проводился одностадийным методом растворного горения. Глицин для синтеза был взят в соотношениях $\varphi = 0.2 - 1.2$. По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии было установлено, что все синтезированные образцы однофазны и соответствуют ферриту никеля (JCPDS # 086-2267) с шпинель подобной структурой (рисунок 41а).

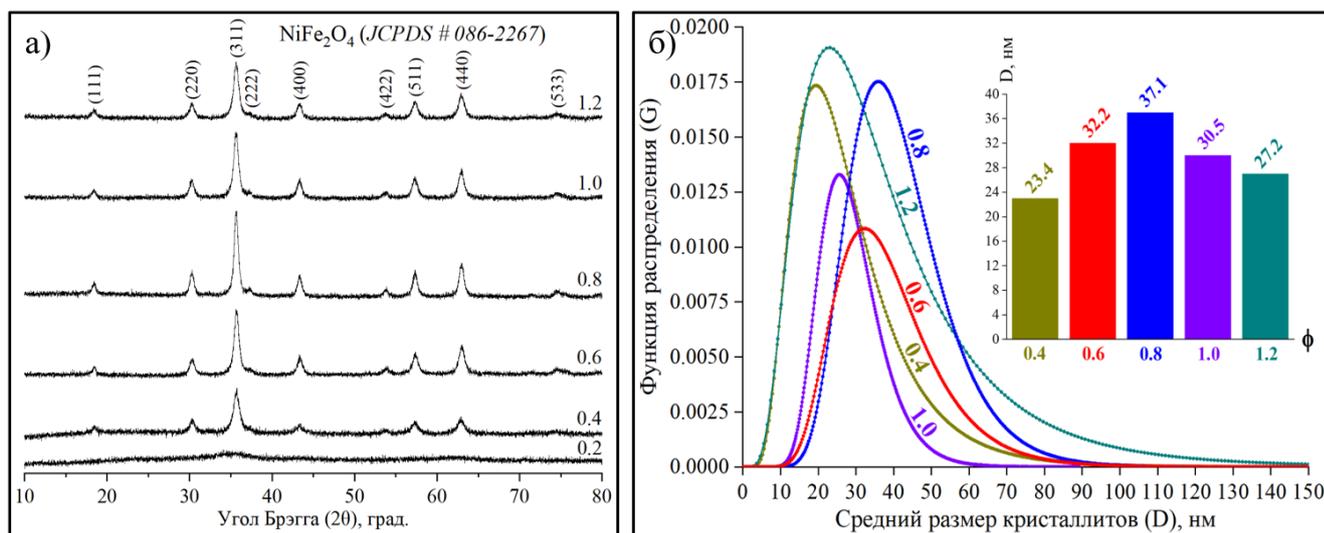


Рисунок 41 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и распределение кристаллитов по размерам и средний размер кристаллитов (б) порошков феррита никеля, полученных методом растворного горения

Было показано, что наибольшая интенсивность дифракционных пиков наблюдается в образце с небольшим избытком окислителя в реакционной смеси ($\varphi = 0.8$). При отклонении глицин-нитратного соотношения в сторону значительного избытка и недостатка топлива интенсивность дифракционных пиков уменьшается, но при этом увеличивается их средняя ширина, что в свою очередь означает уменьшение среднего размера кристаллитов. На основании уширения линий дифракции с использованием уравнения Шеррера (15) был рассчитан средний размер кристаллитов феррита никеля, который лежит в диапазоне от 23 ± 2 до 37 ± 4 нм в зависимости от соотношения φ . Кроме того, методом фундаментальных параметров были построены распределения кристаллитов по размерам для образцов, полученных при

соотношениях от 0.4 до 1.2 (рисунок 41б). Минимальный размер кристаллитов (23 нм) наблюдается у феррита никеля, синтезированного при глицин-нитратном соотношении равном 0.4, в то время как максимальный размер был получен при $\varphi = 0.8$. Такая разница в среднем размере кристаллитов связана с температурой глицин-нитратного горения, которая зависит от φ и что подробно обсуждалось в предыдущих разделах данной работы.

Методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследованы морфология и состав нанокристаллических порошков NiFe_2O_4 , синтезированных методом растворного горения и последующей термической обработки при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа (рисунок 42). Согласно полученным данным, состав синтезированных порошков по основным компонентам – никелю (Ni) и железу (Fe) составляет 33.3 и 66.7 ат. % соответственно, что отвечает стехиометрическому ферриту никелю в пределах погрешности метода определения.

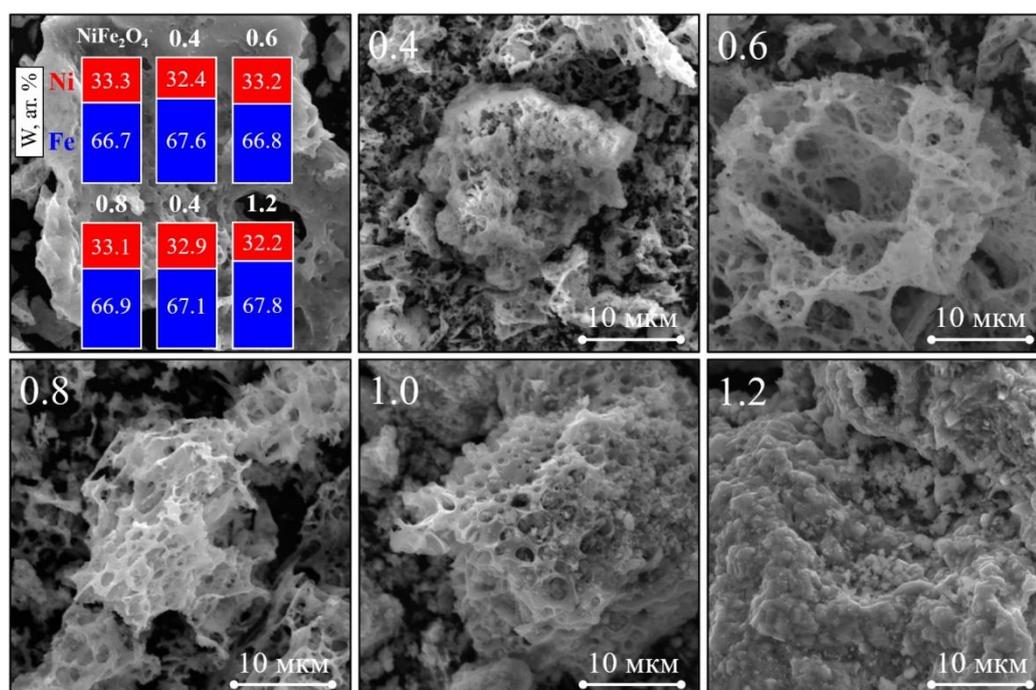


Рисунок 42 – Микрофотографии СЭМ и результаты ЭДС образцов NiFe_2O_4 синтезированных при различных окислительно-восстановительных соотношениях

Результаты СЭМ демонстрируют, что при соотношениях 0.4 – 1.0 были получены пористые композиции с развитой микроструктурой. Подобный результат характерен для сложных оксидных систем, полученных методом глицин-нитратного горения и связан, как и в предыдущих случаях, с обильным газовыделением в ходе синтеза. Наноструктурированный феррит никеля, полученный при соотношении $\varphi = 1.2$, имеет морфологию, отличную от других образцов, что связано со значительным избытком глицина участвующего в реакции, препятствующего развитию пористой структуры.

3.4.2 Влияние исходной реакционной среды на магнитные свойства и антибактериальную активность феррита никеля

Магнитные петли гистерезиса нанокристаллических образцов NiFe_2O_4 , измеренные при комнатной температуре, представлены на рисунке 43. Все полученные образцы демонстрируют ферримагнитное поведение, а значения коэрцитивной силы позволяют отнести эти порошки к магнитомягкому типу.

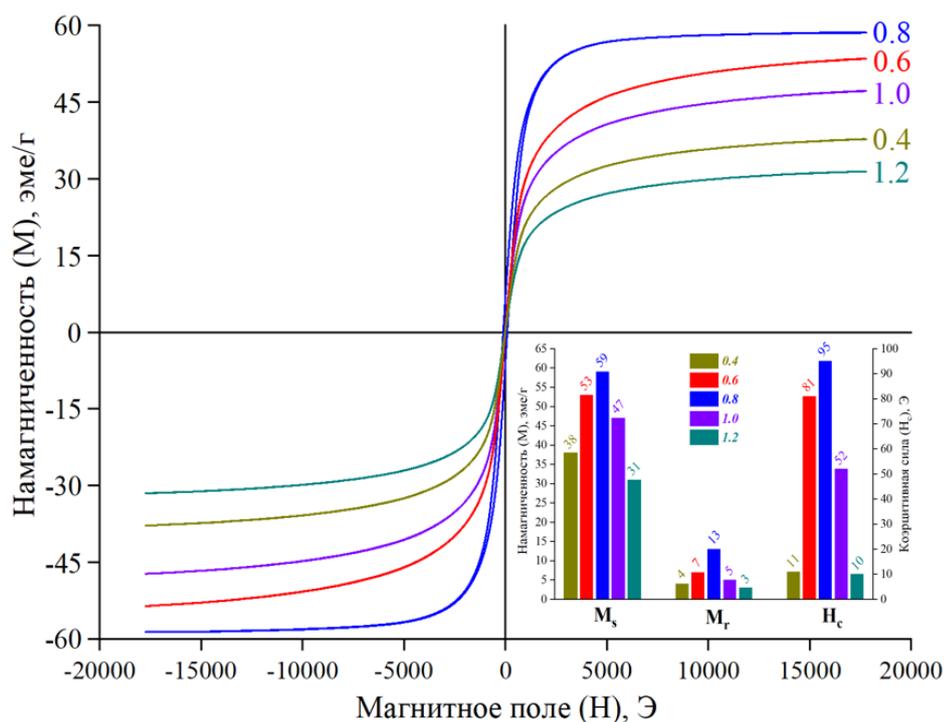


Рисунок 43 – M – H петли гистерезиса нанопорошков NiFe_2O_4 полученных методом растворного горения при различных φ

Несмотря на схожий вид петель, отчетливо видна разница между образцами, полученными с использованием глицина, близком стехиометрическим соотношениям количеством и с существенным избытком и недостатком топлива. Эти различия объясняются влиянием размеров кристаллитов NiFe_2O_4 , которые существенно изменяются от 23 ± 2 до 37 ± 4 нм. Измеренные значения остаточной намагниченности (M_r), намагниченности насыщения (M_s) и коэрцитивной силы (H_c) для нанокристаллических порошков никелевого феррита показаны на вставке в левом нижнем углу на рисунке 43. Максимальные значения магнитных параметров ($M_r = 13$; $M_s = 59$ и $H_c = 95$ Э) наблюдаются для образца, синтезированного при небольшом избытке топлива ($\varphi = 0.8$). Приведенные зависимости демонстрируют, что магнитные параметры монотонно возрастают, проходя через экстремум вблизи стехиометрического соотношения глицина к азоту в нитратах. Кроме того, магнитные параметры нанопорошков NiFe_2O_4 ,

синтезированных при соотношениях $\varphi = 0.4$ и 1.2 , то есть при избытке и недостатке окислителя в реакционной смеси, достаточно близки друг к другу. Наибольшее изменение происходит в коэрцитивной силе, которая падает почти в 10 раз с 95 Э для образца, полученного при $\varphi = 0.8$ до 11 и 9 Э для образцов, синтезированных при $\varphi = 0.4$ и 1.2 соответственно. Этот факт, по всей видимости, свидетельствует об изменении магнитной структуры нанокристаллитов феррита никеля от однодоменной к многодоменной, что связано с изменением размеров кристаллитов.

Антибактериальная активность образцов NiFe_2O_4 была определена по диаметру зоны ингибирования на аналогичных тест-культурах (*E. coli*, *B. cereus*, *S. citreus*), что и в случае с ферритом лития (раздел 3.1.5). Полученные результаты (рисунок 44) свидетельствуют, что простой феррит никеля проявляют умеренную антибактериальную активность по отношению к *E. coli* (максимальная зона ингибирования 15 мм) и высокие антимикробные свойства по отношению к *B. cereus* и *S. citreus* (максимальная зона ингибирования 23 и 21 мм соответственно).

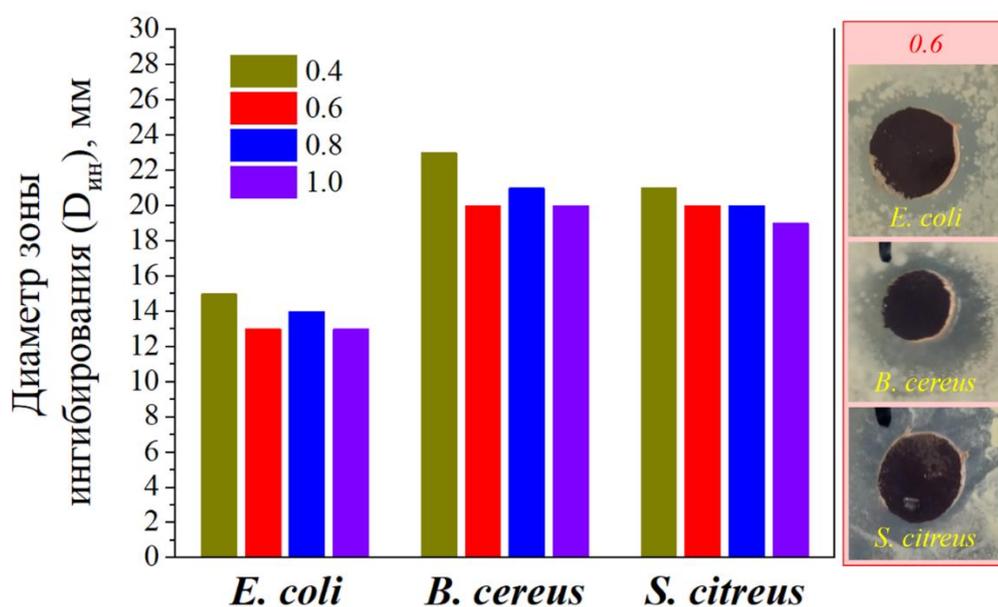


Рисунок 44 – Диаметр зоны ингибирования образцов феррита никеля, полученных при различных окислительно-восстановительных соотношениях

Сравнение с опубликованными данными (таблица 3) позволяют говорить о более высоких антибактериальных характеристиках порошков феррита никеля, полученного в условиях растворного горения, по сравнению со многими другими системами на основе ферритов различного состава. Обращает на себя внимание, что максимальные значения зоны ингибирования для всех тест-культур наблюдались у образцов, полученных при незначительном недостатке топлива ($\varphi = 0.4$) что связано с минимальным размером кристаллитов у образцов, синтезированных при этом соотношении. Это косвенно подтверждается тем фактом, что антибактериальная активность остальных образцов фактически не отличается друг от друга и размер их кристаллитов лежит приблизительно в одном и том же диапазоне значений.

3.5 Никель-цинковый феррит

3.5.1 Влияние глицин-нитратного соотношения на состав, морфологию и структуру никель-цинкового феррита

Нитраты никеля и цинка были взяты в соотношении Ni:Zn = 0.4:0.6 и растворялись в 50 мл дистиллированной воды с добавлением нитрата железа и небольшого количества 3 М HNO₃ при постоянном механическом перемешивании. Затем к приготовленному таким образом раствору был добавлен глицин с учетом различных окислительно-восстановительных соотношений $\varphi = 0.2, 0.4, \dots, 1.0$. Полученные продукты подвергались термической обработке на воздухе при 600 °С в течение 1 часа для удаления непрореагировавших органических веществ.

Элементный анализ и морфология образцов никель-цинкового феррита (Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄), синтезированного при различных глицин-нитратных соотношениях, представлены на рисунке 45. Состав всех полученных порошков соответствует ферриту состава Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ в пределах погрешности метода определения. Морфология продуктов сгорания, полученных при значительном отклонении от стехиометрического соотношения φ , имеет пористую структуру с развитой поверхностью, что является характерной картиной для данного способа получения оксидных материалов. Продукты, полученные при соотношениях $\varphi = 0.6$ и 0.8 , имеют несколько иную морфологию с ярко выраженными сформированными агломератами, что также объясняется более высокими температурами горения, нарушающим пенистую морфологию. Наличие большого количества пор в образцах, полученных при глицин-нитратных соотношениях 0.2 и 0.4, связано с обильным выделением газообразных продуктов реакции, что также характерно для продуктов сгорания.

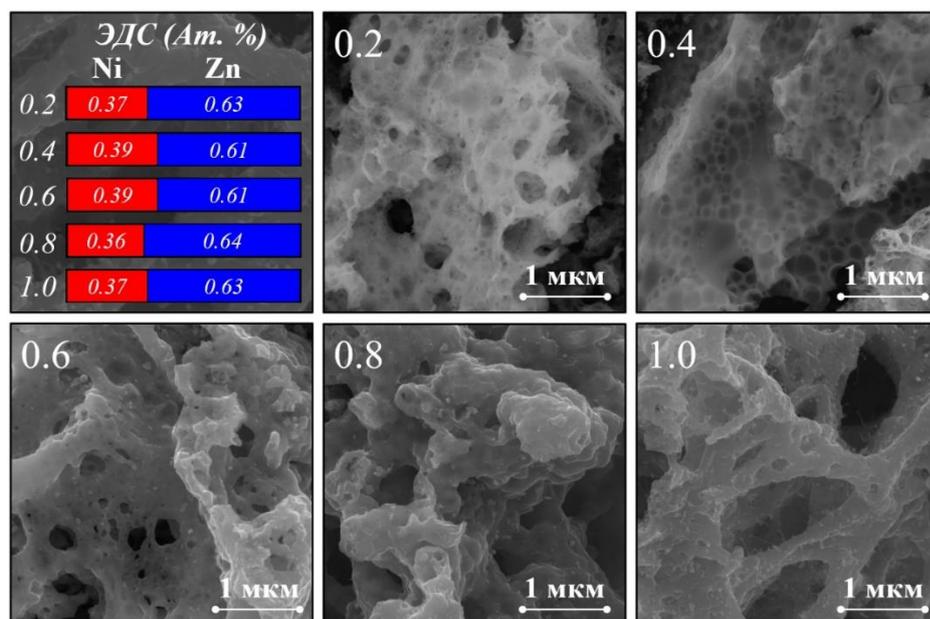


Рисунок 45 – Данные ЭДС и микрофотографии СЭМ никель-цинковых ферритов

синтезированных при различных ϕ

Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии синтезированных порошков Ni-Zn ферритов, полученных методом растворного горения при различных соотношениях глицина к азоту в нитратах, представлены на рисунке 46а. Полученные данные свидетельствуют, что образец полученных при соотношении $\phi = 0.2$ фактически полностью рентгеноаморфный, тогда как при других соотношениях были получены однофазные порошки, соответствующие никель-цинковому ферриту (JCPDS # 08-0234) с кубической структурой шпинели. Наибольшее количество кристаллической фазы ($\alpha \sim 96\%$) и наибольшая интенсивность пиков наблюдается в образце, полученном при стехиометрическом соотношении глицина к азоту в нитратах ($\phi = 0.6$). При отклонении глицин-нитратного соотношения от стехиометрического наблюдается увеличение доли аморфной фазы и снижение интенсивности пиков.

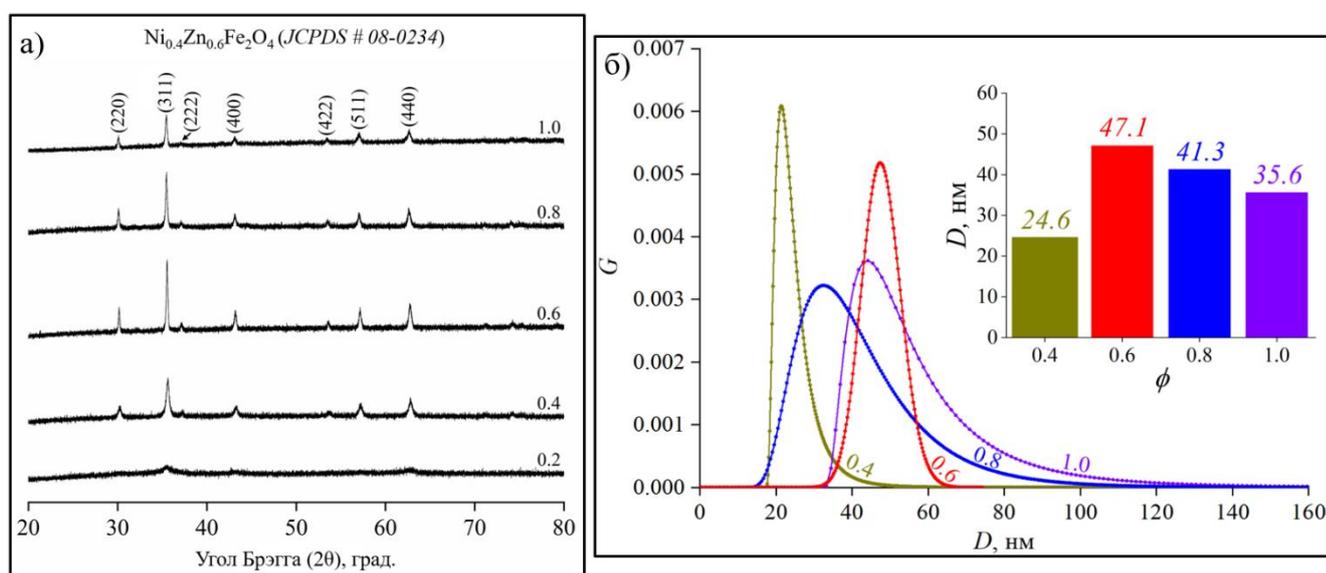


Рисунок 46 – Дифракционные линии (а) и распределение кристаллитов по размерам (б) нанопорошков $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ синтезированных при различных ϕ

Изменение дисперсного состава синтезированных порошков $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от выбранных глицин-нитратных соотношений определялось по уширению рентгеновских дифракционных линий методом фундаментальных параметров (рисунок 46б). Полученные данные свидетельствуют о том, что средний размер кристаллитов колеблется в диапазоне от 24.6 ± 2 до 47.1 ± 5 нм в зависимости от исходной реакционной среды. Изменение размера вызвано разными температурами синтеза, которые достигают максимума при стехиометрическом соотношении ϕ . Кроме того, следует отметить форму распределения образцов, полученных при соотношении $\phi = 0.8$ и 1.0 , в которых наблюдается небольшой «хвост» из частиц размером от 80 до 120 нм, что объясняется особенностью объёмного режима горения при избытке топлива, участвующего в синтезе (раздел 3.1.1).

На рисунке 47 представлены ИК-Фурье спектры наноструктурированных порошков

$Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$, полученных при различных окислительно-восстановительных соотношениях. Полосы поглощения при 3427 и 1640 cm^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям связей О-Н и Н-О-Н кристаллической воды, полосы поглощения при 1384 и 2429 cm^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям группы NO_3^- и наблюдаются только в одном образце, полученном при значительном недостатке глицина в исходной реакционной смеси ($\varphi = 0.2$) [346]. Их присутствие, по всей видимости, связано с большим количеством непрореагировавших исходных нитратов металлов, которые не удалось полностью удалить при термообработке синтезированного порошка. Полоса поглощения при 1016 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям группы CO_3^{2-} , координированной с Ni^{2+} или Zn^{2+} [347]. Полосы поглощения при 459 и 584 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям связей О-Fe-О и валентным колебаниям связей Fe-О соответственно [346, 347].

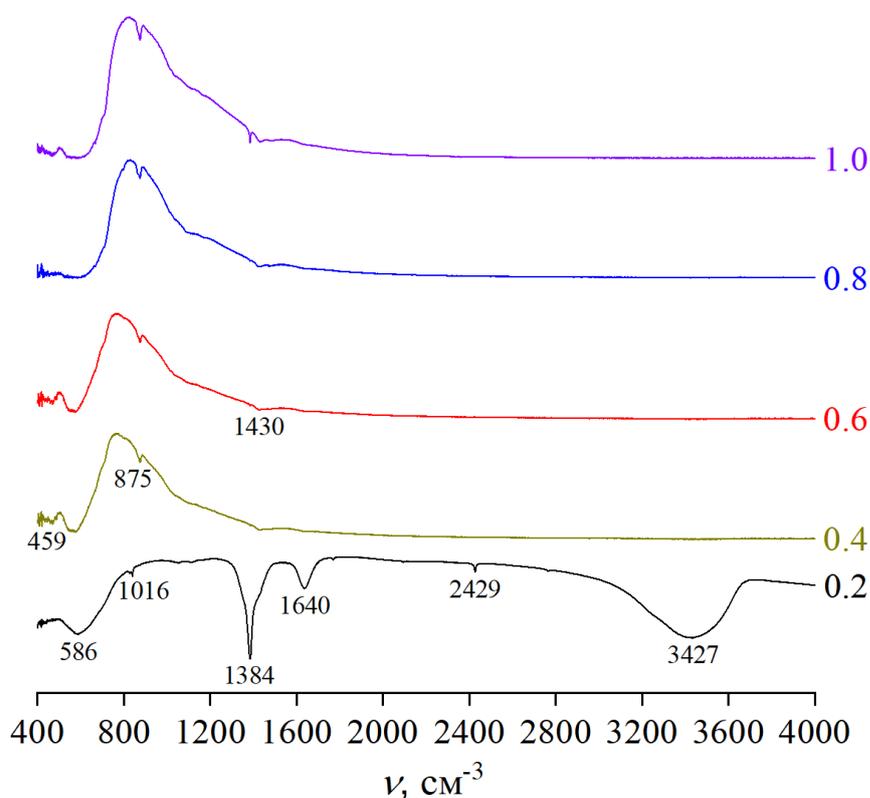


Рисунок 47 – ИК-Фурье спектры нанопорошков Ni-Zn феррита полученного методом растворного горения

Отсутствие полосы поглощения при 459 cm^{-1} в образце, синтезированном со значительным дефицитом глицина, также связано с отсутствием упорядоченной фазы никель-цинкового феррита. Наличие этих двух полос поглощения во всех остальных образцах подтверждает данные рентгенофазового анализа и образование феррита $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ при остальных глицин-нитратных соотношениях.

3.5.2 Влияние глицин-нитратного соотношения на магнитные свойства никель-цинкового феррита

На рисунке 48 представлены петли гистерезиса и магнитные параметры образцов наноструктурированного никель-цинкового феррита, полученного при различных окислительно-восстановительных соотношениях φ .

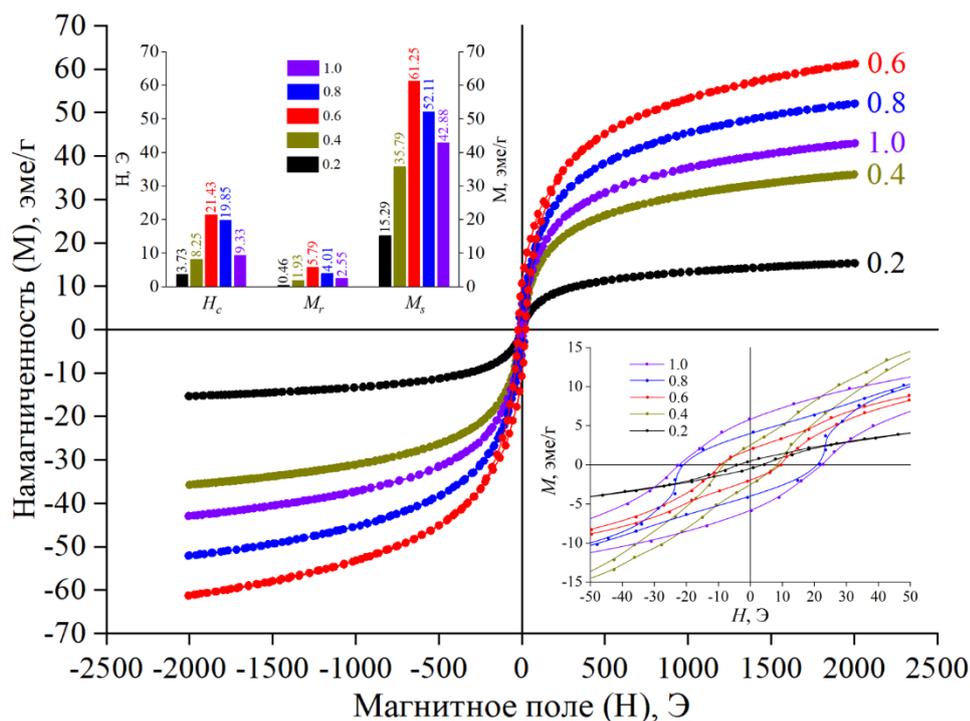


Рисунок 48 – M – H петли гистерезиса образцов $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ синтезированных при различных глицин-нитратных соотношениях

Все основные магнитные характеристики (коэрцитивная сила (H_c), намагниченность насыщения (M_s) и остаточная намагниченность (M_r)) изменяются в зависимости от количества глицина, используемого в ходе синтеза. Наибольшие значения H_c (21.43 Э), M_r (5.79 эме/г) и M_s (61.25 эме/г) наблюдаются в образце, полученном при стехиометрическом глицин-нитратном соотношении ($\varphi = 0.6$), в котором присутствует наибольшее количество кристаллической фазы. При отклонении от стехиометрического соотношения наблюдается увеличение доли аморфной фазы и уменьшение размера кристаллитов, вследствие чего магнитные параметры уменьшаются, достигая своего минимума для образца, синтезированного при окислительно-восстановительном соотношении равном 0.2. Следует отметить, что в аналогичных системах, синтезированных методом растворного горения, точка максимума магнитных свойств обычно приходится на соотношение $\varphi = 0.8$, где наблюдается максимальные температуры горения и, как следствие, самый высокий процент кристаллической фазы.

4 Исследование нанопорошков ортоферритов редкоземельных элементов, полученных в условиях растворного горения и термообработки аморфных продуктов растворного горения

4.1 Ортоферрит европия

4.1.1 Формирование ортоферрита европия

Для изучения процессов формирования ортоферрита европия в условиях растворного горения был исследован исходный рентгеноаморфный образец, синтезированный при существенном недостатке органического топлива ($\varphi = 0.2$). Выбор этого соотношения был сделан на том основании, что при выбранном соотношении горение протекает в тлеющем режиме, что приводит к образованию полностью рентгеноаморфного образца, как будет показано в разделе 4.1.2.

Результаты синхронного термического анализа (ДСК-ТГА), с помощью которого исследовались химические и фазовые превращения во время термической обработки исходного образца, представлены на рисунке 49. Полученные термограммы указывают на наличие четырех основных тепловых эффектов и соответствующих им эффектов потери массы, которые можно отнести к следующим процессам:

1) Эндотермический эффект низкой интенсивности с максимумом при 120 °С и соответствующий эффект потери массы –0.19 % относится к процессу удаления физически сорбированной воды с поверхности и объема свежеприготовленного образца;

2) Широкий эндотермический эффект низкой интенсивности с максимумом при 225 °С и соответствующий эффект потери массы –0.25 % относится к дегидратации аморфного гидроксида железа (III) [346], как следует из сравнения с результатами РФА, ИК-спектроскопии и Мёссбауэровской спектроскопии (раздел 4.1.2):



3) Широкий интенсивный эндотермический эффект с максимумом при 435 °С и соответствующий эффект потери массы –0.86 % относится к разложению аморфного гидроксокарбоната европия [348], как следует из сравнения с результатами РФА, ИК-спектроскопии и Мёссбауэровской спектроскопии (раздел 4.1.2):



4) Узкий интенсивный экзотермический эффект с максимумом при 715 °С и соответствующий эффект потери массы –0.26 % относится к разложению аморфного гидроксокарбоната европия [349], который ограничивает образование аморфного ортоферрита европия. Общее уравнение, соответствующее указанным процессам, можно выразить следующим образом:



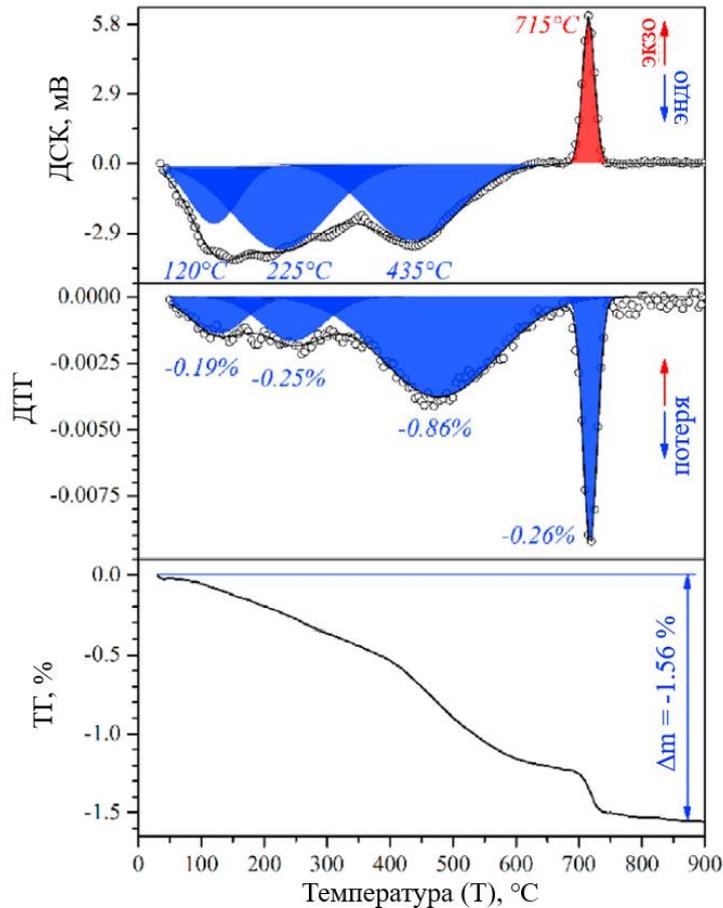


Рисунок 49 – ДСК–ТГА анализ исходного образца ортоферрита европия, полученного методом растворного горения при $\varphi = 0.2$

Следует отметить, что в этом случае малоинтенсивный эндотермический эффект разложения гидрокарбоната накладывается на высокоинтенсивный экзотермический эффект образования ортоферрита европия, температура которого хорошо согласуется с данными других работ [264, 350]. Данная особенность процесса образования ортоферритов РЗЭ ранее наблюдалась для систем на основе YFeO_3 , LaFeO_3 , GdFeO_3 и HoFeO_3 [239, 334, 351], являясь следствием высокой термической стабильности производных карбонатов РЗЭ и, в частности, ортоферрита европия.

Таким образом, наиболее перспективными являются образцы, полученные термообработкой исходного образца при температурах 500 °C (полное удаление воды из системы) и 900 °C (полное удаление CO_2 из системы и образование EuFeO_3).

4.1.2 Состав, структура и морфология ортоферрита европия полученного в условиях растворного горения

Синтез ортоферрита европия проводился методом растворного горения по методике,

описанной в разделе 2.2.1 при различных окислительно-восстановительных соотношениях ($\varphi = 0.2 - 1.4$). Химический состав всех синтезированных композиций был исследован методом энерго-дисперсионной спектроскопии. Согласно полученным данным, все образцы отвечают по своему составу стехиометрическому ортоферриту европия в пределах погрешности метода определения.

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии было оценено изменение фазового состава полученных образцов EuFeO_3 , который существенно изменяется в зависимости от использованного соотношения глицина к азоту в нитратах (рисунок 50а). При соотношении $\varphi = 0.2$ происходит формирования фактически полностью рентгеноаморфной фазы ортоферрита, что позволило использовать данный образец для исследования процессов формирования методом ДСК-ТГА (раздел 4.1.1).

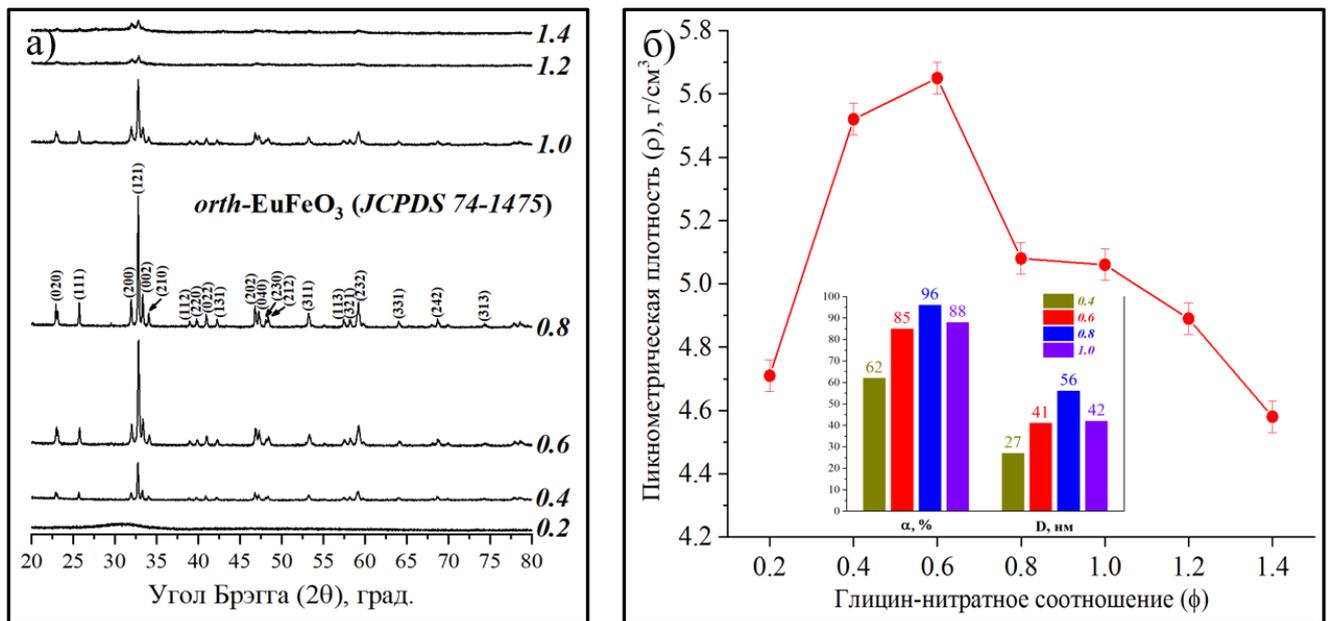


Рисунок 50 – Дифрактограммы (а) и изменение степени кристалличности, среднего размера кристаллитов и пикнометрической плотности (б) образцов ортоферрита европия, синтезированных методом растворного горения

Начало формирования ромбической модификации ортоферрита европия происходит при глицин-нитратном соотношении $\varphi = 0.4$, при котором полученный образец содержит порядка 38 % аморфной фазы. При увеличении соотношения и приближении к точке стехиометрии наблюдается увеличение интенсивности рефлексов и значительное уменьшение доли аморфной фазы. При дальнейшем увеличении глицин-нитратного соотношения ($\varphi > 1.0$) наблюдается обратный процесс, характеризующийся уменьшением интенсивности пиков и доли кристаллической фазы. При всех использованных окислительно-восстановительных соотношениях структурные параметры синтезированных образцов остаются неизменными и по своему фазовому составу отвечают ромбической модификации ортоферрита европия (JCPDS #

74-1475). Отдельно следует отметить образцы, полученные при $\varphi = 1.2$ и 1.4 , которые, несмотря на свой рентгеноаморфный характер, содержат до 10 % кристаллической фазы EuFeO_3 , что по всей видимости свидетельствует о том, что даже в условиях значительного избытка органического топлива температура в растворе достигает достаточных значений для начала формирования фазы ортоферрита.

На рисунке 50б представлены зависимости степени кристалличности (α) и среднего размера кристаллитов (D) от состава исходной реакционной среды, полученные на основании сопоставления интегральных интенсивностей основных рефлексов ортоферрита европия. Полученные результаты свидетельствуют, что степень кристалличности $o\text{-EuFeO}_3$ увеличивается с приближением к стехиометрическому окислительно-восстановительному соотношению и после прохождения максимума у образца, синтезированного при $\varphi = 0.8$, вновь начинает падать. Как и в случае феррит-шпинелей полученный характер зависимости связан с изменением температуры горения, что так же косвенно подтверждается изменением интенсивности рефлексов на дифрактограммах и их заметных уширением в зависимости от количества глицина, принимавшего участие в реакции. На основании полученных данных по формуле Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов образцов ортоферрита европия синтезированных в диапазоне φ от 0.4 до 1.0. Приведенные зависимости свидетельствуют о том, что средний размер кристаллитов ортоферрита европия сначала увеличивается от 27 ± 2 до 56 ± 6 нм с ростом глицин-нитратного соотношения от 0.4 до 0.8, а затем снижается с увеличением количества органического топлива до 42 ± 4 нм при $\varphi = 1.0$. Обращает на себя внимание тот факт, что форма данной зависимости фактически повторяет зависимость степени кристалличности от φ , что позволяет говорить о значительном влиянии температуры горения пламени на средний размер кристаллитов $o\text{-EuFeO}_3$. Наибольший размер кристаллитов наблюдается в образце синтезированном при глицин-нитратном соотношении равном 0.8, что свидетельствует что именно при нем достигается максимальная температура в зоне горения.

Методом газовой пикнометрии была оценена плотность всех синтезированных образцов ромбической модификации ортоферрита европия (рисунок 50б). Согласно полученным результатам, максимальная плотность наблюдается у образца, синтезированного при стехиометрическом окислительно-восстановительном соотношении ($\varphi = 0.6$) и близка к рентгеновской плотности фазы $o\text{-EuFeO}_3$, которая составляет 6.2 г/см^3 по карточке JCPDS 74-1475. Тем не менее, при наличии незначительного избытка органического топлива в реакционном растворе полученный образец характеризуется резким падением пикнометрической плотности при одновременном сохранении высоких значений степени кристалличности и среднего размера кристаллитов, что, по всей видимости, связано с изменением режима горения и, как следствие, большей пористости получаемых продуктов. Дальнейшее изменение пикнометрической плотности в сторону уменьшения с отклонением соотношения φ от стехиометрического также связано со снижением температуры горения пламени и увеличением количества аморфной фазы.

Следует отметить, что небольшие значения плотности в образцах, полученных при недостатке органического топлива ($\varphi = 0.2$ и 0.4), по всей видимости, связаны, в том числе, с наличием в них значительного количества непрореагировавших нитратных производных металлов.

На рисунке 51 представлены микрофотографии образцов ортоферрита европия, полученного в условиях глицин-нитратного горения при различных соотношениях φ . Полученные данные свидетельствуют о том, что на морфологию синтезированных порошков существенно влияет состав исходной реакционной смеси. Во всех полученных образцах EuFeO_3 наблюдаются пористые образования со средним размером от нескольких до нескольких десятков микрометров. Наиболее пористые агломераты были зафиксированы у нанопорошков, синтезированных при соотношениях 0.4 и 0.8 , что подтверждает протекание в этих случаях объемных режимов горения, как и в случае с ферритами-шпинелями различного состава.

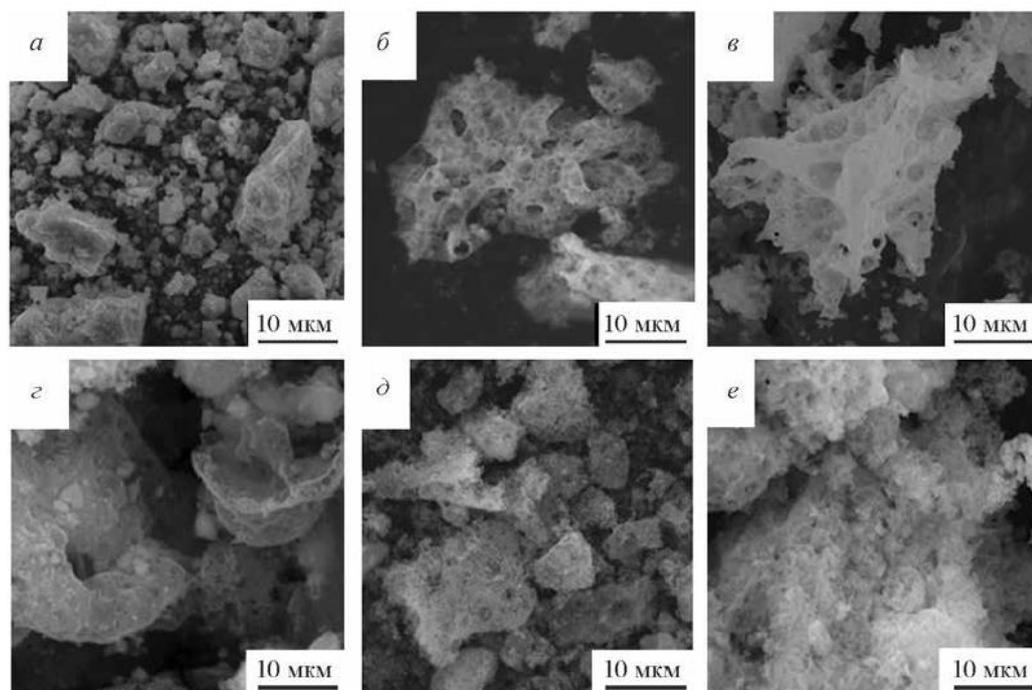


Рисунок 51 – Микрофотографии СЭМ образцов EuFeO_3 полученных в условиях растворного горения при различных окислительно-восстановительных соотношениях φ : 0.2 (а), 0.4 (б), 0.6 (в), 0.8 (г), 1.0 (д) и 1.2 (у)

4.1.3 Состав, структура и морфология ортоферрита европия, полученного в условиях термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения

В качестве исходного образца для синтеза ортоферрита европия методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения был выбран порошок, полученный при окислительно-восстановительном соотношении $\varphi = 0.2$. Выбор этого соотношения был сделан на основании результатов, представленных в предыдущем разделе 4.1.2, в котором было показано, что при данных условиях образуется полностью рентгеноаморфный продукт. Полученный

порошок подвергался термической обработке в воздушной атмосфере при температурах 500, 600, ..., 900 °С в течение 2 часов. Затем исходный порошок и продукты термообработки были проанализированы набором современных физико-химических методов. Для образца, полученного при температуре 900 °С, было проведено дополнительное исследование его магнитного поведения.

На рисунке 52 представлены результаты элементного анализа продуктов глицин-нитратного горения и их морфологических особенностей до и после термической обработки. Согласно полученным данным, количественный элементный состав продуктов сгорания по основным компонентам (европию и железу) соответствует рассчитанному составу реагентов в пределах погрешности метода определения (Eu:Fe = 50:50 ат. %). Морфология продуктов глицин-нитратного горения (исходного образца) по данным СЭМ является губчатой, образец имеет развитую поверхность и пористую структуру. Такая морфология и микроструктура характерна для оксидных материалов, полученных методом горения, при значительном отклонении состава реакционной среды от стехиометрического состава.

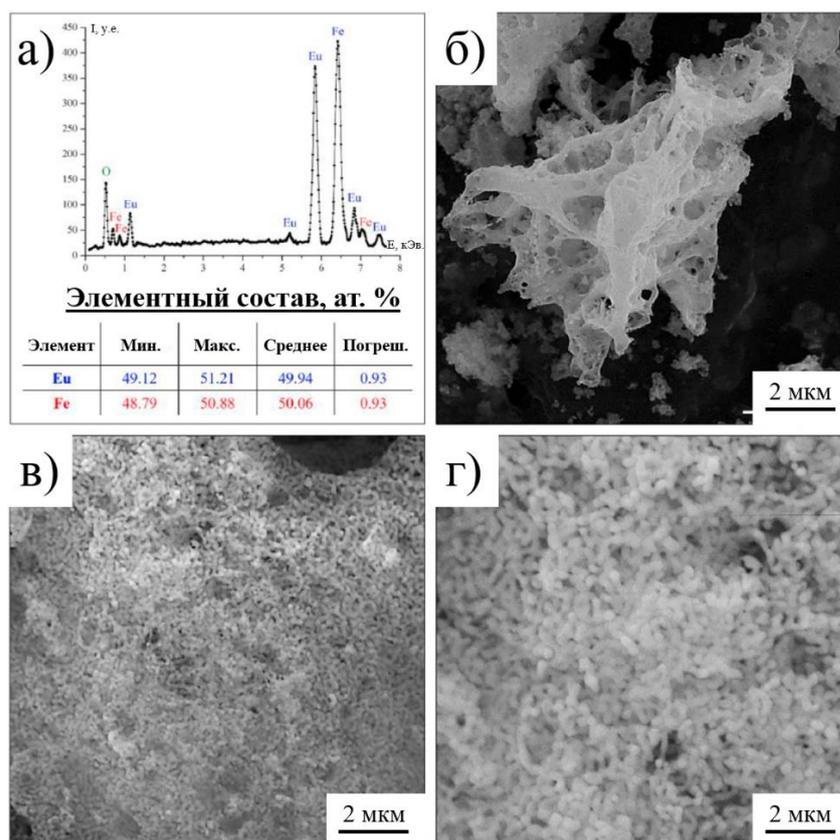


Рисунок 52 – Спектры ЭДС образцов EuFeO_3 (а) и микрофотографии СЭМ исходного порошка (б) и финального продукта после термической обработки при 500 °С (в) и 900 °С (г)

Подобная особенность полученной морфологии у исходного образца связана с повышенным выделением газообразных продуктов реакции, образующихся при избытке топлива (для глицина – CO , CO_2 и др.) или окислителя (для нитратов – N_2 , NO , NO_2 и др.) по сравнению

с реакциями, протекающими в стехиометрическом режиме. Однако термообработка образцов нарушает пористую морфологию из-за усиления процессов массопереноса, что в конечном итоге приводит к образованию агломератов наночастиц микронного размера с изометрической морфологией.

Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии исходного образца и продуктов его термообработки при различных температурных режимах в воздушной атмосфере представлены на рисунке 53а.

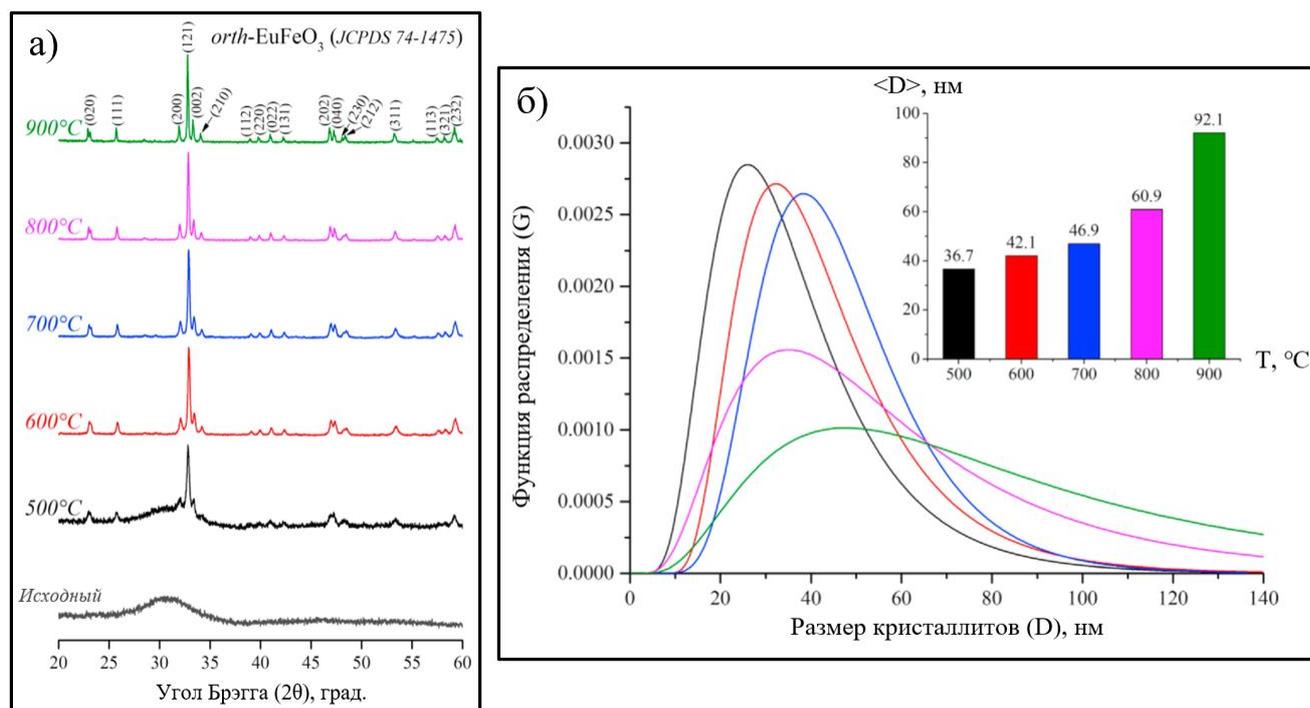


Рисунок 53 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и распределение кристаллитов по размерам (б) исходного и термообработанных порошков EuFeO₃ при различных температурных режимах

Согласно представленным данным, исходный образец полностью рентгеноаморфен; однако на дифрактограмме виден широкий пик в диапазоне углов Брэгга от 26° до 36°, что соответствует области наиболее интенсивных отражений оксида железа (III) и ортоферрита европия. Термическая обработка при 500 °C приводит к уменьшению интенсивности гало и появлению высокоинтенсивных отражений, соответствующих орторомбическому ортоферриту европия (JCPDS # 74-1475). Появление этой кристаллической фазы при такой низкой температуре, не сопровождающееся экзотермическими эффектами на кривой ДСК (рисунок 49), указывает на то, что исходный образец может содержать ультрадисперсные (< 5 нм) кристаллиты EuFeO₃, которые перекристаллизуются в более крупные нанокристаллы при умеренном нагревании. При дальнейшем повышении температуры обработки интенсивность этих отражений увеличивается, а их ширина уменьшается, что свидетельствует о еще большей активизации процессов рекристаллизации в исследуемой системе. В этом случае

рентгеноаморфное гало полностью исчезает после обработки образца при 600 °С, после чего все последующие образцы, согласно данным дифракции, содержат только одну кристаллическую фазу – орторомбический ортоферрит европия.

На основе дифрактограммы образца, полученного термической обработкой исходного прекурсора при 900 °С, кристаллическая структура ортоферрита европия была уточнена с использованием метода Ритвельда, результаты которого показаны в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты уточнения методом Ритвельда структурных параметров ортоферрита европия, полученного при температуре 900 °С

Название	Ортоферрит европия
Кристаллическая структура	Орторомбическая
Пространственная группа	Pnma/Pbnm (№ 62)
$\alpha = \beta = \gamma$, град.	90
a, Å	5.3732(1)
b, Å	5.6003(1)
c, Å	7.6849(2)
V, Å ³	231.25(11)
Z	4
$\rho_{\text{расч.}}$, см ³ /Г	7.347
R _p , %	2.93
R _{wр} , %	3.97
GoF	1.37
Дифрактометр	Rigaku SmartLab 3, Япония
Источник излучения	CuK α
Длина волны, Å	1.5406
Диапазон углов измерения, град.	20-80

Полученные данные хорошо согласуются с данными по карточке JCPDS 74-1475. Уточненные структурные данные орторомбического ортоферрита европия были использованы в формате CIF-файла для получения кристаллографического описания его структуры с использованием ресурсов Material Project и RoboCrystalloGrapher. Согласно рассчитанным данным, EuFeO₃ представляет собой орторомбический перовскит, отвечающий пространственной группе Pnma и трехмерной структурой. Катион Eu (1) связан в 12-координатной геометрии с двумя эквивалентными атомами кислорода O (2). Существует две длины связи Eu(1)–O(1): одна более короткая (2.36 Å) и одна более длинная (2.47 Å). Кроме того, существует разброс расстояний связи Eu(1)–O(2) от 2.37 до 2.62 Å. Fe (1) связан с двумя эквивалентными атомами O (1) и четырьмя эквивалентными атомами O (2) с образованием общих угловых октаэдров FeO₆. Углы наклона октаэдров с общими углами составляют от 22 до 24°. Длина обеих связей Fe(1)–O(1) составляет 1.93 Å, тогда как длины всех связей Fe(1)–O(2) равны 1.94 Å. Существует два неэквивалентных узла O: в первом узле O(1) связан в 4-координатной геометрии с двумя эквивалентными атомами Eu(1) и двумя эквивалентными атомами Fe(1), а во втором узле O: O(2) связан в 5-координатной геометрии с тремя

эквивалентными атомами Eu(1) и двумя эквивалентными атомами Fe(1). Таким образом, был получен ортоферрит европия с традиционной для ортоферритов РЗЭ орторомбической перовскитоподобной структурой.

Изменение дисперсного состава полученных нанокристаллов ортоферрита европия в зависимости от выбранных температурных режимов были проанализированы на основании уширения рентгеновских дифракционных линий методом фундаментальных параметров. В результате были определены средние размеры кристаллитов EuFeO_3 и их распределение по размерам, показанные на рисунке 53б. Согласно представленным данным, на зависимости среднего размера кристаллитов ортоферрита европия от температуры обработки можно выделить две области. Первая область (500–700 °С) характеризуется низкой скоростью роста размеров кристаллитов, что можно объяснить отсутствием достаточного количества материала для быстрого укрупнения и рекристаллизационного режима роста, когда более мелкие кристаллиты объединяются в более крупные. Частично это подтверждается узким распределением кристаллитов по размерам в интервале температур 500–700 °С, в котором процесс рекристаллизации протекает равномерно, большинство кристаллитов в этих условиях имеют размер, близкий к равновесному. Однако эта ситуация меняется во втором температурном интервале (800–900 °С), который характеризуется резким увеличением среднего размера кристаллитов и расширением их распределения по размерам. Это свидетельствует об изменении механизма укрупнения кристаллов, связанном с появлением второго пути формирования нанокристаллов EuFeO_3 . Однако из-за ограничений метода рентгеновской дифрактометрии невозможно получить информацию о составе и структуре аморфного компонента. Поэтому наряду с порошковой рентгеновской дифрактометрией, использовались дополнительные методы анализа – мёссбауэровская спектроскопия ^{57}Fe и ^{151}Eu и ИК-Фурье спектроскопия.

Результаты мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe и ^{151}Eu исходного образца и продуктов его термообработки при 500 и 900 °С показаны на рисунке 54. Мёссбауэровские параметры всех мёссбауэровских компонентов полученных спектров приведены в таблице 6. Основным компонентом всех мёссбауэровских спектров ^{57}Fe (рисунок 54а) является секстет S1, который по изомерному сдвигу и квадрупольному расщеплению соответствует присутствию катиона Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Величина сверхтонкого поля этого секстета указывает на его уникальное соответствие аналогичному параметру подрешетки Fe^{3+} в магнитоупорядоченном орторомбическом ортоферрите европия [352]. Наличие секстета S1 в исходном образце подтверждает сделанное выше предположение о наличии ультрадисперсных нанокристаллов уже в продуктах горения раствора до начала термообработки и их содержание в образце, исходя из полученных данных составляет порядка 31.1 %. При повышении температуры обработки образца параметры секстета S1 практически не изменяются, а наблюдается только увеличение доли этого компонента в образце, достигая максимума при температуре 900 °С. Однако даже в этом случае доля секстета S1 составляет всего 76.53 %.

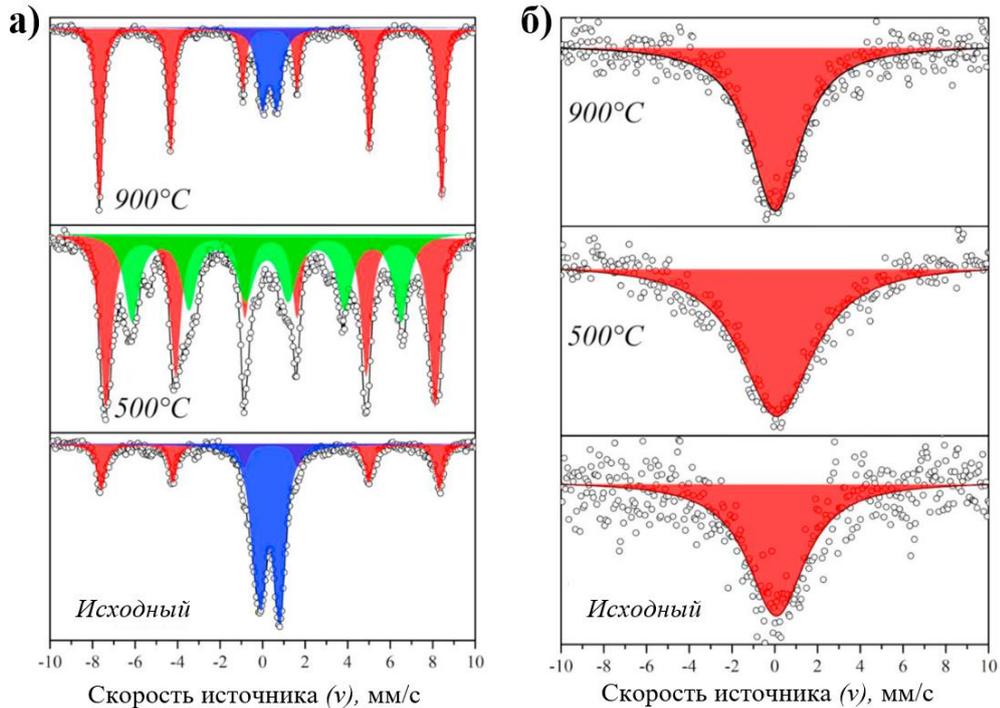


Рисунок 54 – ^{57}Fe (а) и ^{151}Eu (б) мёссбауэровские спектры исходного и термически обработанных при 500 и 900 °С образцов EuFeO_3

Таким образом, из сравнения этих данных с результатами дифракции (рисунок 53а) следует, что остальные компоненты мёссбауэровских спектров ^{57}Fe (D1, D2 и S2) относятся к рентгеноаморфной составляющей образцов. Параметры дублета D1 указывают на то, что катионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении в составе магнитно-неупорядоченной фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как было ранее установлено из данных ДСК-ТГ. При отжиге этого образца при 500 °С эта фаза теряет воду, превращаясь в магнитоупорядоченную фазу оксида железа (секстет S2), которая по величине сверхтонкого магнитного поля наиболее близка к метастабильному $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [353]. Поскольку на соответствующей дифрактограмме не обнаружено рефлексов, отвечающих данной фазе, наличие секстета S2 может быть связано с присутствием ультрадисперсных нанокристаллов (< 5 нм) этой фазы. Косвенным подтверждением этого предположения является наличие аморфного гало в области наиболее интенсивных отражений $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на дифрактограмме образца, отожжённого при температуре 500 °С. Однако дальнейшее нагревание не приводит к росту кристаллов и появлению кристаллических фазовых отражений, а, наоборот, приводит к аморфизации этого компонента, аналогично процессу, описанному в работе [354]. В конечном итоге термообработка при 900 °С приводит к появлению дублета D2, параметры которого указывают на то, что катион Fe^{3+} находится в октаэдрическом окружении в составе магнитоупорядоченной фазы $am\text{-EuFeO}_3$, что дополнительно в дальнейшем будет подтверждено по результатам ИК-Фурье спектроскопии.

Мёссбауэровские спектры ^{151}Eu менее информативны, так как для всех образцов они

представлены одной линией. Однако бессистемное изменение ширины синглета в зависимости от температуры обработки свидетельствует об изменении окружения катионов Eu^{3+} . Показано, что наименьшее уширение наблюдается для образца, полученного термической обработкой прекурсора при температуре не более $900\text{ }^\circ\text{C}$. Eu-содержащее вещество находится в виде хорошо закристаллизованного *o*- EuFeO_3 с примесью *am*- EuFeO_3 , что следует из компонентной доли соответствующих мёссбауэровских линий ^{57}Fe . Тем не менее, уширение синглетной линии для образца, термообработанного при $500\text{ }^\circ\text{C}$ значительно больше, чем уширение исходного образца (а также образца, термообработанного при $900\text{ }^\circ\text{C}$), что указывает на значительное изменение состава, структуры и размера частиц, соответствующих Eu-содержащих фаз (что также подтверждается данными ДСК-ТГ и РФА). Таким образом, синглетная линия исходного образца имеет промежуточное значение между линиями термообработанных образцов, что подтверждает его высокую фазовую и химическую однородность.

Таблица 6 – Результаты ^{57}Fe и ^{151}Eu мёссбауэровской спектроскопии образцов EuFeO_3

Образец	Компонент спектра	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Сверхтонкое поле, Т	Ширина линии, мм/с	Доля компонента, %
Исходный	^{57}Fe					
	S1(Fe^{3+}) _{VI}	0.369(8)	0.019(6)	49.383(61)	0.460(50)	31.10
	D1(Fe^{3+}) _{VI}	0.281(22)	0.991(19)	-	0.600(45)	68.90
	^{151}Eu					
500 °C	C(Eu^{3+})	0.069(11)	-	-	3.283(17)	100.00
	^{57}Fe					
	S1(Fe^{3+}) _{VI}	0.378(4)	0.019(8)	48.101(32)	0.612(18)	55.58
	S2(Fe^{3+}) _{IV}	0.188(9)	0.017(7)	39.274(73)	0.908(51)	44.42
900 °C	^{151}Eu					
	C(Eu^{3+})	0.093(14)	-	-	4.094(19)	100.00
	^{57}Fe					
	S1(Fe^{3+}) _{VI}	0.354(2)	0.026(3)	49.999(12)	0.376(11)	76.53
900 °C	D2(Fe^{3+}) _{IV}	0.329(7)	0.684(12)	-	0.565(21)	23.47
	^{151}Eu					
900 °C	C(Eu^{3+})	0.027(7)	-	-	2.863(93)	100.00

ИК-Фурье спектры исходного образца и продуктов его термической обработки при температурах $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 55. Представленные результаты указывают на серию химических превращений исходного материала в результате его термической обработки. В этом случае основные полосы поглощения с учетом информации, полученной другими физико-химическими методами, можно выделить следующим образом:

1) Полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от $2200\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ относятся к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям связей молекул CO_2 , находящихся в воздушном пространстве кюветного отсека ИК-спектрометра; полосы поглощения в диапазоне волновых чисел $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ относятся к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям связей CH_2 и CH_3 -групп этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), используемых при

пробоподготовке. Таким образом, наблюдаемые колебания в указанных областях волновых чисел не имеют прямого отношения к исследуемым веществам и поэтому не будут рассматриваться в дальнейшем;

2) Полосы поглощения при 3510 см^{-1} и 1640 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям связей О–Н и Н–О–Н физически сорбированной воды соответственно; полосы поглощения при 842 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связей Eu–ОН гидроксокарбоната европия $\text{Eu}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$ (исходный образец) и оксикарбоната европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (образцы, отожжённые при $500\text{--}700\text{ °C}$);

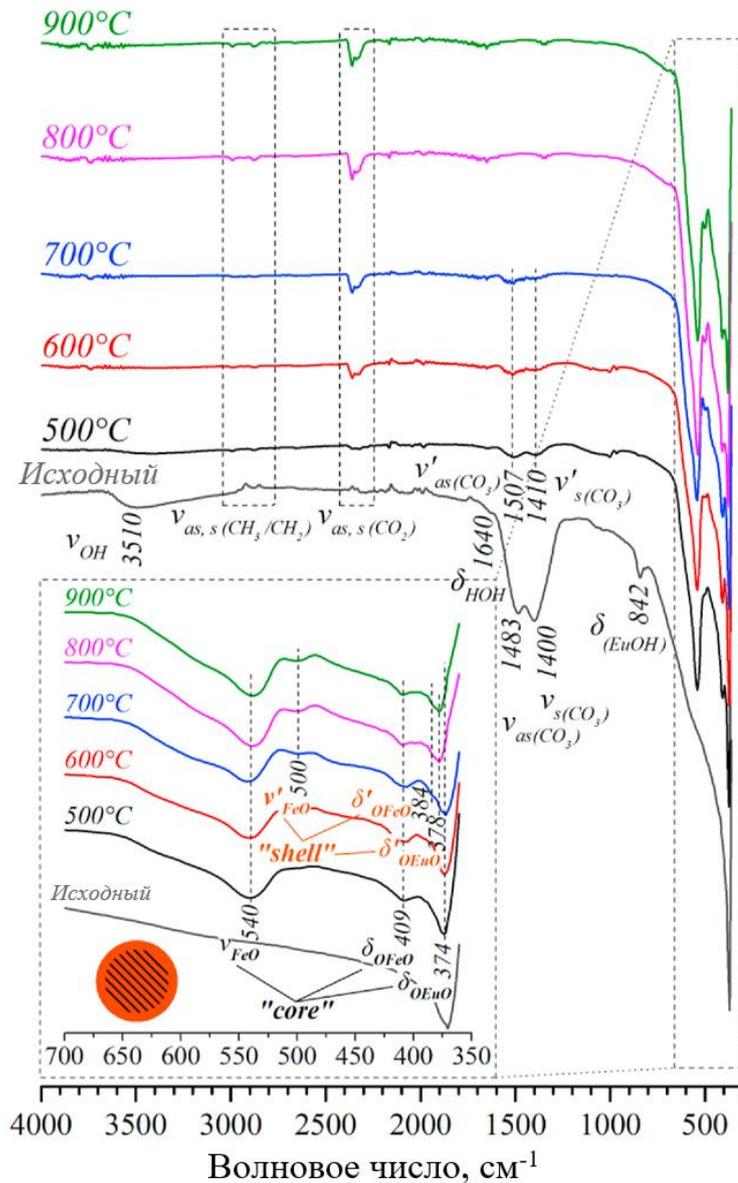


Рисунок 55 – ИК-Фурье спектры исходного и термообработанного при различных температурных режимах образцов ортоферрита европия

3) Полосы поглощения при 1483 см^{-1} и 1400 см^{-1} (исходный образец) сдвигающиеся к 1507 см^{-1} и 1410 см^{-1} (образцы, отожжённые при $500\text{--}900\text{ °C}$) относятся к асимметричным и

симметричным валентным колебаниям связей CO_3^- групп соответственно в гидроксокарбонате европия $Eu_2(OH)_4CO_3$ (исходный образец) и оксикарбонате европия $Eu_2O_2CO_3$ (образцы, отожжённые при 500–700 °С);

4) Полосы поглощения при 409 cm^{-1} и 540 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям связей O–Fe–O и валентным колебаниям связей Fe–O соответственно, а полоса поглощения при 374 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям O–Eu–O связи в орторомбическом ортоферрите европия. Эти полосы поглощения малозаметны на спектре исходного образца, но уверенно регистрируются на спектрах всех термообработанных образцов. В спектрах образцов, термически обработанных при 700 °С и выше наблюдается появление дополнительных полос поглощения, которые в соответствии с полученным выше результатом можно отнести к колебаниям металл-кислородных связей аморфного ортоферрита европия. Полосы поглощения при 384 cm^{-1} и 500 cm^{-1} относятся к деформационным и валентным колебаниям связей Fe–O, а полоса поглощения при 378 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям связей O–Eu–O.

Представленное распределение основных полос поглощения на ИК-спектрах синтезированных образцов подтверждает предположение о фазообразовании и влиянии частичной карбонатизации продуктов растворного горения на состав и структуру конечных продуктов термообработки. Так, в исходном образце из-за большого вклада аморфной составляющей основные полосы поглощения металл-кислородных связей ортоферрита европия неразличимы, наличие которых однозначно установлено по результатам более чувствительного метода исследования – мёссбауэровской спектроскопии (рисунок 54, таблица 6). Особо следует отметить присутствие гидроксокарбоната европия $Eu_2(OH)_4CO_3$ ($\nu_{as}(CO_3)$, $\nu_s(CO_3)$, $\delta(EuOH)$) который после термической обработки при 500 °С частично разлагается и превращается в оксикарбонат европия $Eu_2O_2CO_3$ ($\nu'_{as}(CO_3)$, $\nu'_s(CO_3)$, полоса $\delta(EuOH)$ исчезает). Кроме того, на ИК-спектре образца, отожжённого при 500 °С, четко видны основные полосы поглощения орторомбического ортоферрита европия ($\delta(OFeO)$, $\nu(FeO)$, $\delta(OEuO)$). При термообработке образцов при более высоких температурах до 900 °С положение и интенсивность основных полос поглощения орторомбического ортоферрита в соответствующих спектрах практически не изменяются, а полосы поглощения оксикарбоната европия $Eu_2O_2CO_3$ исчезают в спектрах образцов, отожжённых при температуре выше 700 °С с одновременным появлением новых полос поглощения в области малых волновых чисел ($\delta'(OFeO)$, $\nu'(FeO)$, $\delta'(OEuO)$). Их относительная интенсивность и смещение положения к полосам поглощения кристаллического ортоферрита позволяет сделать вывод об их принадлежности к аморфному ортоферриту европия.

В результате из-за частичной карбонатизации продуктов горения при их термообработке образование ортоферрита европия разделяется на два параллельных направления, в результате чего образуется двухфазная система на основе аморфного и кристаллического ортоферрита европия. Для определения морфологических особенностей полученного нанокompозитного материала и относительного пространственного расположения его компонентов (*am*- $EuFeO_3$ и *o*-

EuFeO_3) было проведено дополнительное исследование и использованием методов просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции выбранной области.

На рисунке 56 представлены результаты ПЭМ и ЭДВО для исходного образца (а-в) и продуктов его термической обработки при 500 (г-е) и 900 (ё-з) °С. Исходный образец имеет высокопористую структуру с губчатой морфологией, которая возникает благодаря особенностям выбранного метода синтеза: в процессе глицин-нитратного горения выделяется большое количество газообразных продуктов с одновременным резким повышением температуры. Размер пор, образующихся при этом, находится в нанометровом диапазоне, а твердые продукты реакции занимают межпоровое пространство.

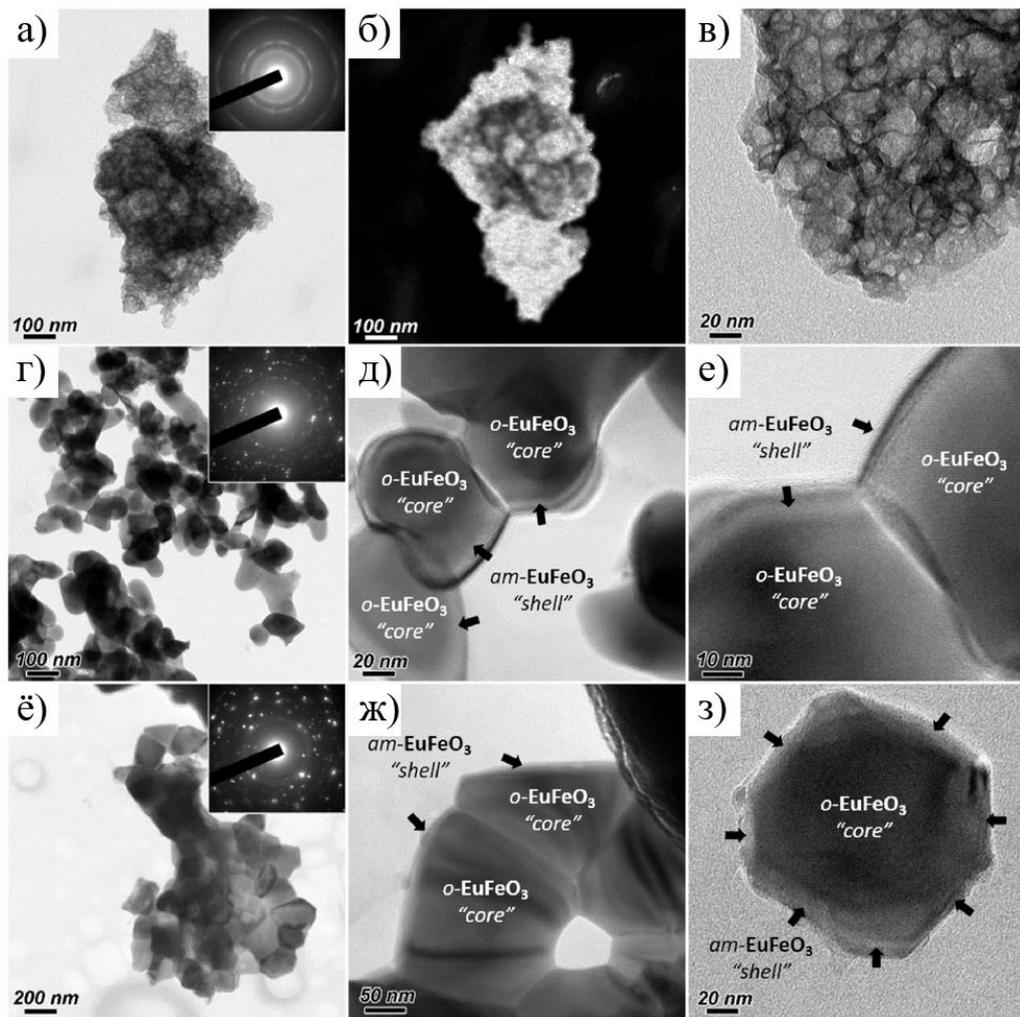


Рисунок 56 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии исходного (а-в) и спеченных при 500 °С (г-е) и 900 °С (ё-ж) образцов ортоферрита европия

Результаты ПЭМ, выполненные в темнопольном режиме (рисунок 56б), подтверждают наличие аморфного вещества – заметных дифракционных отражений над составным объемом не наблюдается. Кроме того, электронограмма (вставка на рисунке 56а) демонстрирует классические размытые аморфные дифракционные кольца. Эти результаты хорошо согласуются

с данными, полученными методами СЭМ, РФА и ИК. Однако они требуют пояснения по сравнению с результатами ^{57}Fe мёссбауэровской спектроскопией, согласно которым в образце присутствует магнитоупорядоченная фаза орторомбического ортоферрита европия. Возможным объяснением этого факта может быть присутствие $o\text{-EuFeO}_3$ в составе продуктов горения в ультрадисперсном состоянии, близком к размеру критического зародыша фазы [355].

После термообработки исходного образца при $500\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается радикальное изменение морфологии и состава (рисунок 56г-е). В результате серии химических превращений, подробно описанных ранее, и активации процесса массопереноса пористая морфология образца разрушается и образуются наночастицы с композиционной структурой «core» – «shell» («ядро» – «оболочка»). Ядром таких наночастиц является орторомбический ортоферрит европия, о чем свидетельствуют результаты РФА и ИК, а также результаты электронной дифракции выбранной области, согласно которой регистрируются интенсивные отражения, соответствующие дифракции от основных кристаллографических плоскостей $o\text{-EuFeO}_3$ (вставка на рисунок 56г), а на его поверхности локализован аморфный ортоферрит европия, образующий однородную оболочку. Размеры ядра $o\text{-EuFeO}_3$ композитных наночастиц хорошо согласуются с результатами анализа уширения рентгеновских дифракционных линий (рисунок 53б) и близки к 50 нм. Толщина аморфного слоя на его поверхности составляет около 10 нм. Если предположить равномерное распределение $am\text{-EuFeO}_3$ по поверхности $o\text{-EuFeO}_3$, то соотношение этих фаз согласуется с соотношением магнитоупорядоченной и парамагнитной составляющих мёссбауэровского спектра.

При повышении температуры обработки исходного образца до $900\text{ }^\circ\text{C}$ их композиционная структура и морфологические особенности сохраняются, однако наблюдается резкое уменьшение слоя $am\text{-EuFeO}_3$ на поверхности $o\text{-EuFeO}_3$ и появление небольшого налета, а также огранка наночастиц (рисунок 56ё-з). В тоже время интенсивность дифракционных отражений от основных кристаллографических плоскостей орторомбического ортоферрита европия (вставка на рисунке 56ё) возрастает, что свидетельствует о повышении степени кристалличности продуктов термической обработки. Эти результаты согласуются с данными РФА и мёссбауэровской спектроскопии, которые ясно показывают увеличение доли кристаллической магнитоупорядоченной фазы ортоферрита европия при переходе от 500 до $900\text{ }^\circ\text{C}$ после термообработки. Данный результат является следствием постепенной кристаллизации $am\text{-EuFeO}_3$ на поверхности кристаллических ядер $o\text{-EuFeO}_3$ и подробно был рассмотрен в работе [356]. Таким образом, простым изменением температуры нагрева возможно контролируемое регулирование размера наночастиц и толщины аморфной оболочки на поверхности кристаллического ортоферрита европия. Подобного эффекта можно добиться, изменив длительность термической обработки, однако задача кинетических исследований процессов, протекающих в этих условиях, в рамках данной диссертационной работы не ставилась.

4.1.4 Механизм формирования композиционных частиц ортоферрита европия типа «ядро-оболочка» и их магнитные свойства

Комплексное изучение физико-химических процессов, происходящих при термической обработке рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения позволило установить механизм образования композитных наночастиц типа «ядро» – «оболочка» на основе ортоферрита европия и детально проследить превращения их кристаллической и аморфной составляющих. Схематическое изображение механизма их образования представлены на рисунке 57.

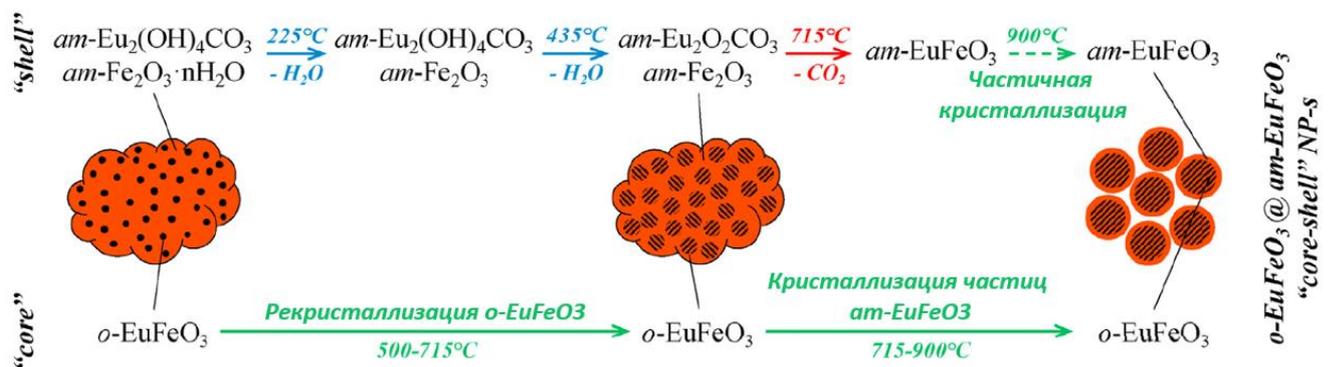


Рисунок 57 – Схематическое изображение механизма образования композиционных наночастиц $o-EuFeO_3@am-EuFeO_3$ типа «ядро» – «оболочка»

Согласно результатам, полученным в рамках данной работы, исходный образец содержит ультрадисперсные нанокристаллы $o-EuFeO_3$, а также аморфную фазу, состоящую из гидроксокарбоната европия и гидратированного оксида железа, образовавшуюся в результате частичной карбонатизации продуктов горения. Ультрадисперсные нанокристаллы $o-EuFeO_3$ являются основой «ядра» будущих композитных наночастиц, а продукты карбонатизации являются предшественниками оболочки $am-EuFeO_3$. В процессе термической обработки эти компоненты претерпевают принципиально разные превращения. Таким образом, нанокристаллы $o-EuFeO_3$ при термообработке в интервале температур 500–700 °C увеличивают свой размер за счет процессов их перекристаллизации без участия вещества «оболочки» и только с момента образования $am-EuFeO_3$ (~ 715 °C) в системе начинается значительное увеличение их мольной доли и размеров за счет кристаллизации аморфного ортоферрита европия. В отличие от предшественника «ядра», который не претерпевает значительных химических превращений, предшественник оболочки проходит три стадии разложения составляющих его веществ (~ 225, 435 и 715 °C), что приводит к образованию $am-EuFeO_3$ и его локализации на поверхности ядер $o-EuFeO_3$. Предлагаемый механизм и его схематическое изображение на рисунке 57 отражают только основные процессы, происходящие в системе во время термической обработки, и

представлены для обобщения и визуализации гораздо более сложных и взаимосвязанных физических и химических процессов.

Измерения температуры образца ортоферрита европия, отожжённого при 900 °С и полевых зависимостей намагниченности проводилось с использованием вибрационного магнитометра. На рисунке 58 представлена температурная зависимость удельной намагниченности $M(T)$, полученная при магнитном поле $H = 100$ Э в диапазоне температур от 10 до 400 К. Кривые $M(T)$, измеренные в режимах охлаждения образца в поле (FC) и без поля (ZFC) совпадают, что указывает на отсутствие суперпарамагнитного поведения частиц EuFeO_3 . Зависимость близка к закону $1/T$, характерному для парамагнитного материала.

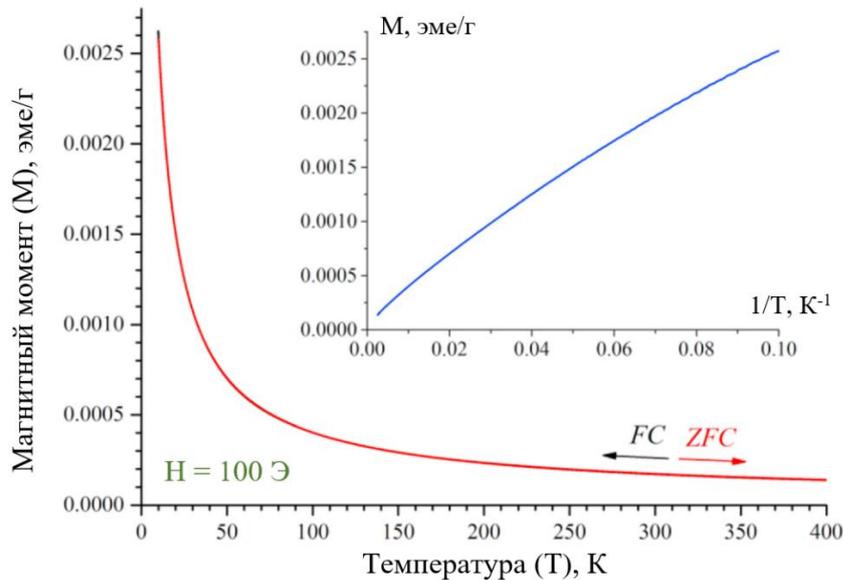


Рисунок 58 – Кривые намагниченности ортоферрита европия, отожжённого при температуре 900 °С с нулевым (ZFC) и полевым (FC) охлаждением в зависимости от температуры. На вставке – обратная температурная зависимость намагниченности.

Для проверки парамагнитной природы магнитного отклика была рассчитана восходящая ветвь намагниченности образца для неупорядоченной подсистемы при 2 К. На рисунке 59 представлена полевая зависимость намагниченности по сравнению с функцией Бриллюэна, рассчитанная для ионов Fe^{3+} с полным угловым моментом $J = 5/2$ (высокоспиновое состояние, полностью замороженный орбитальный момент). При 2 К они почти конгруэнтны, что говорит в пользу чистого парамагнитного состояния железа и незначительного вклада ионов Eu^{3+} . Действительно, небольшой вклад европия в общую намагниченность – естественное явление, подтвержденное во многих работах [348, 352]. Суммарный спин S катиона Eu^{3+} равен 3, но, поскольку намагниченность M определяется полным моментом $J = S + L$, при $|L| = |S|$ при противоположных направлениях векторов L и S вектор J может быть равен нулю. Состояние Eu^{3+} при J , близком к нулю, является обычным для ряда соединений, в том числе для ортоферритов. Однако из-за более сложного L – S взаимодействия парамагнитный отклик европия во многих

случаях превышает ноль, принимая участие в формировании полного магнитного момента [265].

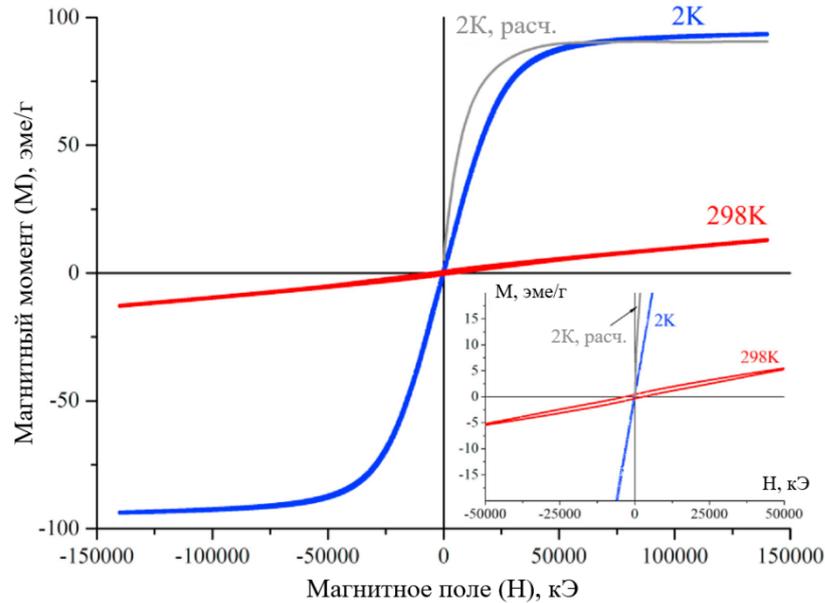


Рисунок 59 – Магнитный момент как функция приложенного поля образца EuFeO_3 отожжённого при $900\text{ }^\circ\text{C}$ измеренный при 2 и 298 К. Серая линия показывает результаты расчета восходящих ветвей намагниченности образца при 2 К. На вставке показана центральная область цикла для лучшей визуализации отсутствия (2К) и присутствия (298К) петли гистерезиса

Поскольку даже при комнатной температуре ^{57}Fe мёссбауэровские эксперименты демонстрируют наличие упорядоченного состояния (рисунок 54), подсистему железа следует рассматривать как минимум частично упорядоченную. Косвенно это подтверждается слабо выраженным гистерезисом, который наблюдается на кривых намагничивания при более внимательном рассмотрении центральной области (вставка на рисунке 59). Типичным для подобного типа материалов упорядочением является неколлинеарный антиферромагнетизм, уменьшающий общий отклик. Можно предположить, что вклад от подсистемы европия существует и компенсирует упомянутый декремент. Таким образом, образец EuFeO_3 отожжённый при $900\text{ }^\circ\text{C}$, состоит из магнитоупорядоченных и неупорядоченных фаз, причем последняя состоит из ионов Fe^{3+} и Eu^{3+} . Из этого следует, что наблюдаемое необычное магнитное поведение является следствием композиционной структуры наночастиц $o\text{-EuFeO}_3@am\text{-EuFeO}_3$ типа «ядро» – «оболочка».

4.2 Ортоферрит тербия

4.2.1 Состав, структура и морфология ортоферрита тербия, полученного в условиях глицин-нитратного горения

Ортоферрит тербия (TbFeO_3) был получен методом растворного горения с использованием глицина в качестве органического топлива при различных окислительно-

восстановительных соотношениях ($\varphi = 0.2 - 1.4$). Как было показано в разделе 1.2.1 (рисунки 13 и 14), ортоферрит тербия теоретически способен образовывать метастабильную гексагональную модификацию ($h\text{-TbFeO}_3$), и основной задачей варьирования состава исходной реакционной смеси был подбор оптимальных параметров её получения.

По данным энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии все синтезированные образцы по своему химическому составу соответствуют ортоферриту тербия с соотношением атомов тербия к железу, равном 50:50 ат. % (рисунок 60а). Наибольшее отклонение от стехиометрического состава ($\sim 1\%$) наблюдается для образцов, полученных при соотношениях $\varphi = 0.2$ и 1.0 , что находится в пределах погрешности используемого метода определения.

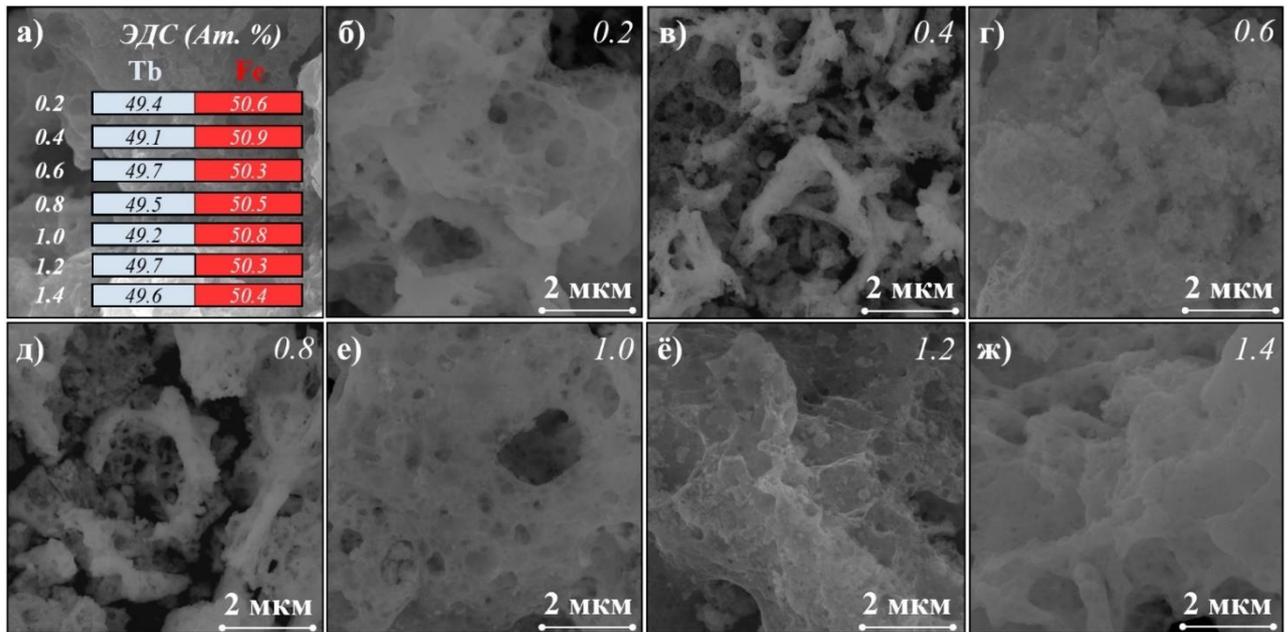


Рисунок 60 – Результаты ЭДС (а) и СЭМ микрофотографии (б-ж) ортоферрита тербия, синтезированного при различных глицин-нитратных соотношениях

Результаты сканирующей электронной микроскопии демонстрируют влияние окислительно-восстановительного соотношения на морфологию синтезированных порошков TbFeO_3 (рисунок 60б-ж). Полученные данные свидетельствуют, что при небольшом отклонении от стехиометрии ($\varphi = 0.4$ и 0.8) образуются агломераты размером несколько микрометров, состоящие из частиц нанометрового размера. По внешнему виду они напоминают агломераты ортоферрита европия, полученного аналогичным методом (рисунок 51). При значительном недостатке ($\varphi < 0.4$) и избытке ($\varphi > 0.8$) органического топлива наблюдается образование аморфных структур без ярко выраженных морфологических особенностей. Наиболее необычным по своей микроструктуре является образец, синтезированный при стехиометрическом соотношении глицина к азоту в нитратах ($\varphi = 0.6$), в агломератах которого нет большого количества пустот, которые обычно образуются в результате обильного газовыделения в ходе синтеза. Кроме того, полученные изображения демонстрируют, что данный образец состоит из

рыхлых наноструктурированных объектов. Эта особенность, скорее всего, связана со смещением точки максимума реальной температуры горения, что подробно обсуждалось в предыдущих разделах данной диссертационной работы.

Результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии наглядно демонстрируют, что образование ортоферрита тербия начинается при глицин-нитратном соотношении равном 0.2 (рисунок 61). Следует отметить, что окислительно-восстановительная среда исходного реакционного раствора существенно влияет на фазовый состав получаемых композиций. Например, стабильная ромбическая модификация ортоферрита тербия o -TbFeO₃ образуется в широком диапазоне значений φ от 0.4 до 1.2. При переходе в область значительного избытка топлива ($\varphi = 1.0$ – 1.4) наблюдается появление метастабильной гексагональной модификации ортоферрита тербия h -TbFeO₃ и аморфного ортоферрита тербия am -TbFeO₃. Появление метастабильной гексагональной модификации связано с особенностями процесса её образования: толщиной межпорового пространства, размером образующихся частиц и режимом горения. На все эти факторы напрямую влияет выбранное соотношение глицина и нитратов, что было подробно показано в ряде работ, где h -YFeO₃ был получен методом растворного горения [211, 233, 351]. В случае с системой Tb-Fe-O наблюдается аналогичная ситуация и формирование метастабильной гексагональной модификации происходит исключительно в областях значительного избытка глицина, условиях в которых соответствует необходимыми для её образования. В области значительного недостатка топлива ($\varphi = 0.2$) образование гексагонального ортоферрита тербия не происходит. Средние размеры кристаллитов ромбического и гексагонального TbFeO₃ составляют 29 ± 3 и 15 ± 2 нм соответственно.

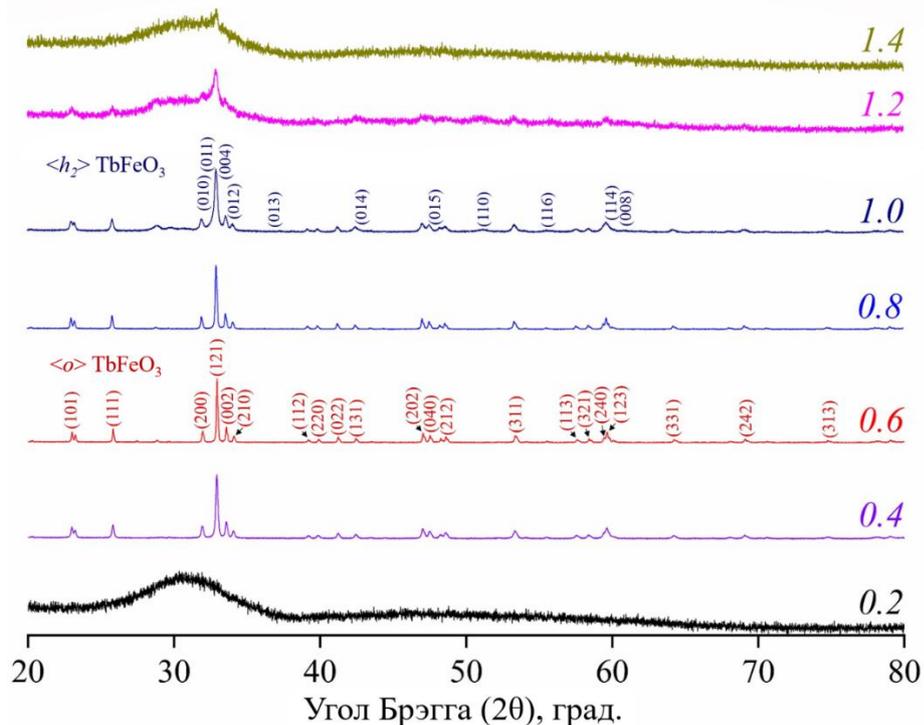


Рисунок 61 – Результаты рентгенофазового анализа образцов TbFeO₃ полученных в условиях

растворного горения

Результаты мёссбауэровской спектроскопии указывают на присутствие в полученных спектрах синтезированных образцов трех основных компонентов – двух дублетов и одного секстета (рисунок 62). Эти компоненты по величине изомерного сдвига ($IS = 0.306–0.349$ мм/с) соответствуют наличию атомов железа со степенью окисления 3. Секстет с нулевым квадрупольным расщеплением относится к положению катиона Fe^{3+} в кислородном октаэдре FeO_6 в перовскитоподобной структуре ортоферрита тербия и по величине сверхтонкого магнитного расщепления хорошо согласуется с результатами других исследований [357, 358].

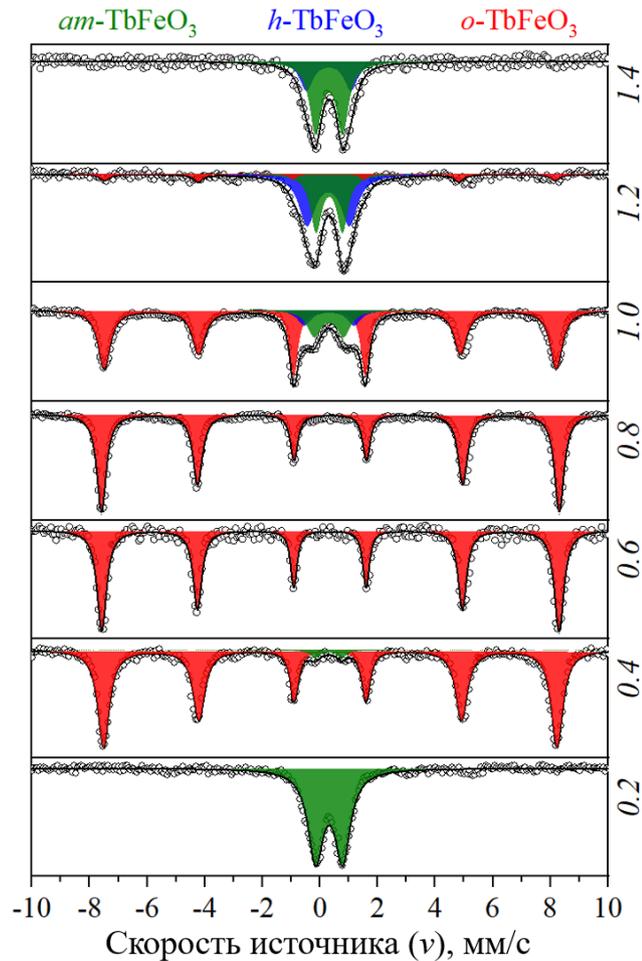


Рисунок 62 – ^{57}Fe мёссбауэровские спектры нанопорошков ортоферрита тербия, синтезированных при различных соотношениях φ

Остальные два дублета имеют близкие значения по изомерному сдвигу – 0.313 и 0.306 мм/с, но сильно различаются по величине квадрупольного расщепления – 0.948 и 1.600 мм/с соответственно. Эти два компонента мёссбауэровских спектров можно отнести к аморфной ($am-TbFeO_3$) и гексагональной ($h-TbFeO_3$) формам ортоферрита тербия соответственно. Мёссбауэровские характеристики различных модификаций ортоферрита тербия приведены в таблице 7. Таким образом, результаты мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe полностью

подтверждают данные порошковой рентгеновской дифрактометрии.

Таблица 7 – Результаты ^{57}Fe мёссбаэровской спектроскопии различных модификаций ортоферрита тербия полученных методом растворного горения

Модификации ортоферрита тербия	Изомерный сдвиг, мм/с		Квадрупольное расщепление, мм/с		Сверхтонкое поле, Т	
	Эта работа	Литература	Эта работа	Литература	Эта работа	Литература
<i>am</i> -TbFeO ₃	0.313(19)	0.30 [358]	0.948(52)	1.18 [358]	-	-
<i>h</i> -TbFeO ₃	0.306(13)	0.29 [358]	1.600(86)	2.13 [358]	-	-
<i>o</i> -TbFeO ₃	0.349(11)	0.357 [359]	~ 0	0.007 [359]	48.987(91)	49.9 [357]

Согласно результатам ИК-Фурье спектроскопии полученных образцов (рисунок 63) количество веществ, адсорбированных на поверхности ортоферрита тербия, напрямую зависит от выбранного окислительно-восстановительного соотношения.

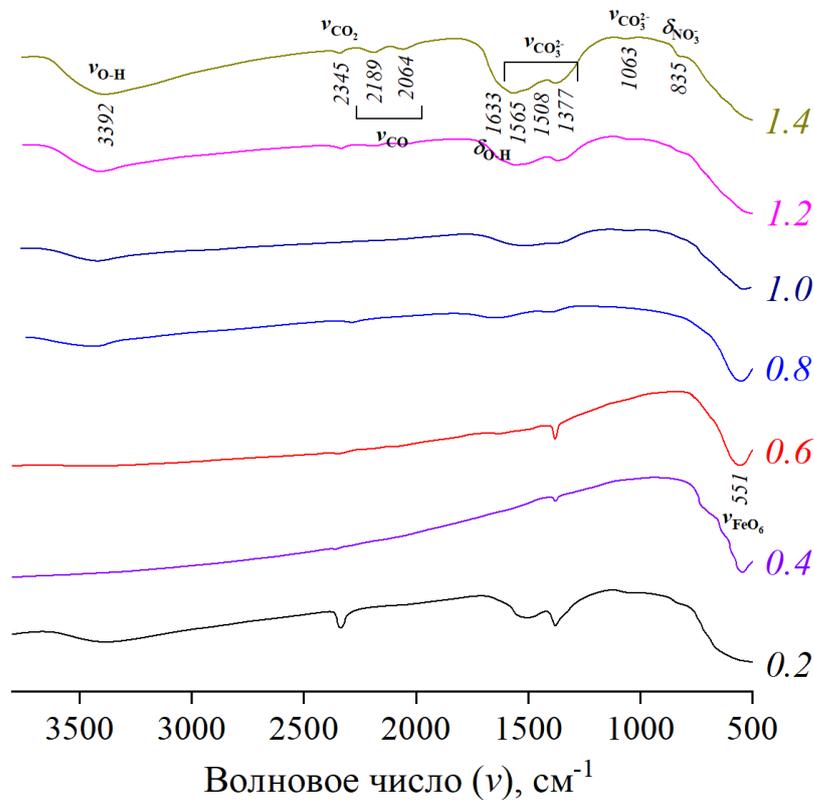


Рисунок 63 – ^{57}Fe мёссбаэровские спектры нанопорошков ортоферрита тербия, синтезированные при различных соотношениях φ

Образцы, полученные при значительном избытке ($\varphi = 1.2$ и 1.4) и недостатке органического топлива ($\varphi = 0.2$ и 0.4), характеризуются наличием большого количества физически сорбированной воды, полоса поглощения которой наблюдаются в области 3400 см^{-1} и соответствуют асимметричным колебаниям связи О–Н в молекулах H_2O . Кроме того, несколько полос поглощения в области от 1500 до 1350 см^{-1} соответствуют симметричным и

ассиметричным валентным колебаниям связи С–О в карбонатной группе CO_3^- и наиболее заметны в образцах, полученных при соотношении $\varphi = 1.2$ и 1.4 , что в свою очередь соответствует области присутствия максимального процента гексагональной модификации h - $TbFeO_3$. Наличие большого количества карбонатных групп, как и в случае с ортоферритом европия, полученного аналогичным методом, связано с активным взаимодействием полученных порошков с оксидом (СО) и диоксидом углерода (CO_2), которые являются одними из основных газообразных продуктов горения в образцах, полученных при значительном избытке глицина. Также следует отметить наличие полос поглощения в области от 2190 до 2060 см^{-1} , соответствующих колебаниям связи С–О в монооксиде углерода. Кроме того, наличие полосы поглощения с максимумом при 550 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи Fe–О в октаэдре FeO_6 ортоферрита тербия, подтверждает данные рентгеновской дифракции о формировании конечного продукта.

4.2.2 Магнитные свойства нанопорошков ортоферрита тербия полученного в условиях растворного горения

Измерение температурных зависимостей магнитных характеристик образца ортоферрита тербия, синтезированного при окислительно-восстановительном соотношении $\varphi = 0.6$, и полевых зависимостей намагниченности было выполнено с использованием метода вибрационной магнитометрии (рисунок 64).

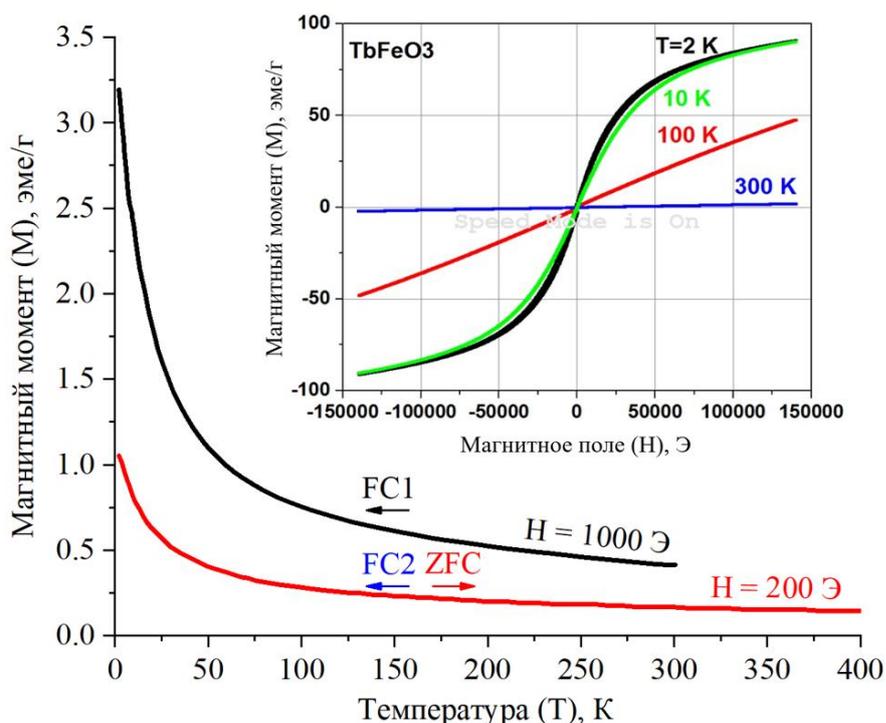


Рисунок 64 – Кривые намагниченности с нулевым (ZFC) и полевым (FC1 и FC2) охлаждением (а) и магнитный момент как функция приложенного магнитного поля при 2, 10, 100 и 298 К (б)

образца ортоферрита тербия синтезированного при $\varphi = 0.6$

Температурная зависимость удельной намагниченности $M(T)$ была получена при магнитном поле 1000 и 200 Э в диапазоне температур от 10 до 400 К. Кривые $M(T)$, измеренные в режимах охлаждения образца в поле (FC2) и без поля (ZFC) совпадают, что как и в случае с ортоферритом европия может указывать на суперпарамагнитный характер поведения синтезированного образца $TbFeO_3$. Кроме того, полученные зависимости близки к выполнению закона $1/T$, что также позволяет охарактеризовать синтезированный материал как парамагнитный. На вставке в верхнем правом углу на рисунке 64 представлены зависимости $M(H)$, измеренные при температурах 2, 10, 100 и 300 К при максимальном значении магнитного поля, равном 14 Т. Полученные данные свидетельствуют, что синтезированное соединение имеет несколько магнитных фаз при низкой температуре. По совокупности данных мёссбауэровской спектроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии и ИК-Фурье спектрометрии можно предположить, что полученное соединение имеет в своем составе две магнитных фазы – ромбическую модификацию ортоферрита тербия (o - $TbFeO_3$), имеющую ферромагнитный характер поведения и аморфную парамагнитную фазу ортоферрита тербия (am - $TbFeO_3$).

Для проверки наличия в синтезированном образце метастабильной гексагональной модификации ортоферрита тербия (h - $TbFeO_3$) были записаны зависимости $M(H)$ при температурах 2, 4 и 6 К до полей 4000 Э (рисунок 65).

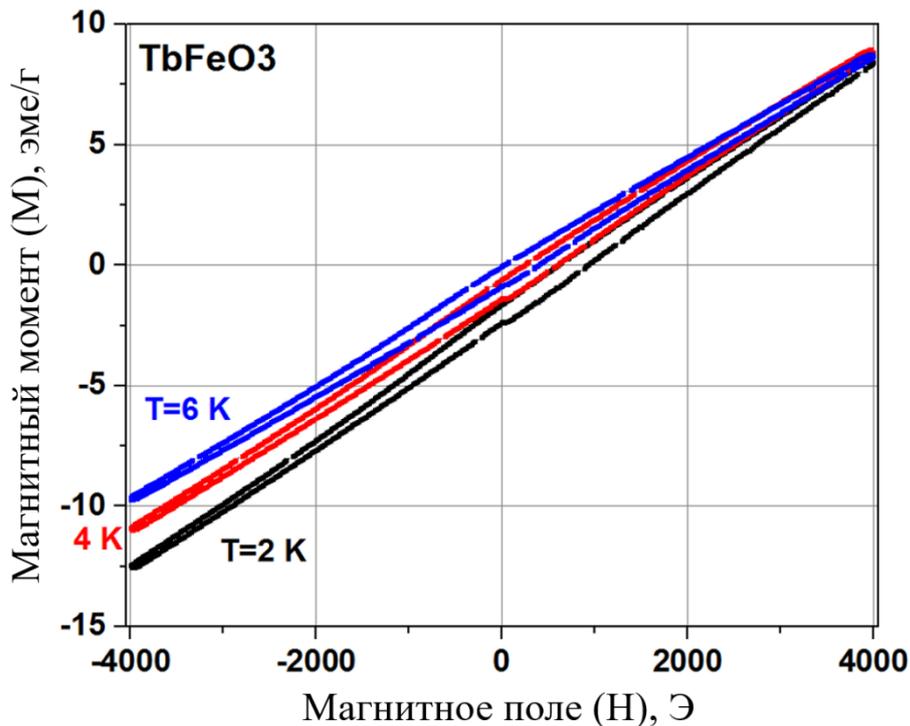


Рисунок 65 – Магнитный момент как функция приложенного магнитного поля образца ортоферрита тербия синтезированного при $\varphi = 0.6$ и измеренный при 2, 4 и 6 К

Как и ожидалось, на полученных зависимостях не наблюдается каких-либо

отличительных особенностей, что свидетельствует об отсутствии гексагональной модификации в полученном образце и подтверждает наличие только двух магнитных фаз – ферромагнитной ромбической и парамагнитной аморфной.

Таким образом, анализ магнитных характеристик наноструктурированного порошка ортоферрита тербия, синтезированного при глицин-нитратном соотношении равном 0.6, показал, что методом растворного горения с использованием глицина в качестве топлива, возможно успешное получение классической ферромагнитной ромбической модификации o -TbFeO₃. Как и в случае с ортоферритом европия, выполненный анализ показал наличие суперпарамагнитного вклада, что свидетельствует о наличии в образце ультрадисперсных наночастиц.

4.2.3 Критерии устойчивости существования метастабильной ромбической модификации ортоферрита тербия

Важнейшим параметром, определяющим возможность образования метастабильной гексагональной модификации, является размер межпорового пространства и удельная поверхность [211, 239]. Определение этих параметров для образцов ортоферрита тербия полученных при различных окислительно-восстановительных соотношениях проводилось на основании результатов измерений низкотемпературной (77 К) сорбции-десорбции азота (N₂) (рисунок 66).

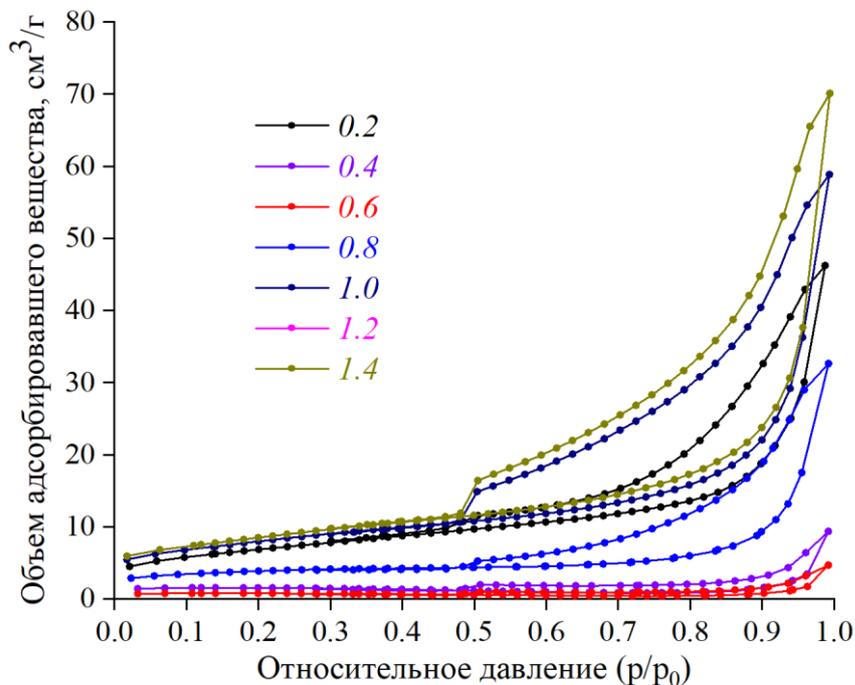


Рисунок 66 – Изотермы адсорбции-десорбции жидкого азота нанопорошков ортоферрита тербия синтезированных при различных соотношениях φ

Анализ полученных данных показывает, что полученные изотермы соответствуют типу

H2 (за исключением образца синтезированном при соотношении $\varphi = 0.6$) по классификации IUPAC, что характерно для веществ с пористой структурой. Значения удельной поверхности, определенные с использованием метода БЭТ (Брунаура – Эммета – Теллера), представлены на рисунке 67.

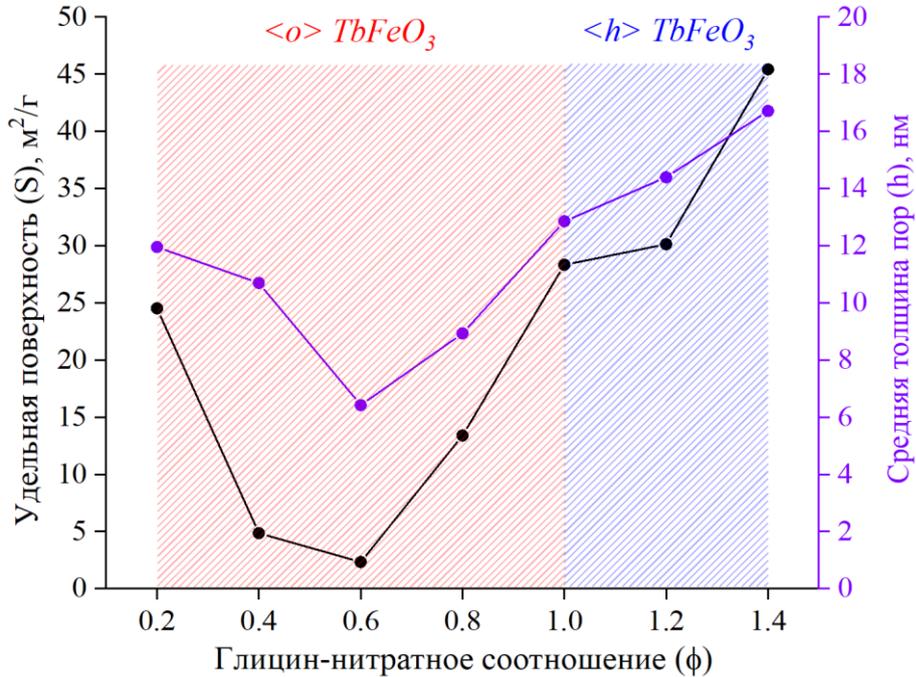


Рисунок 67 – Зависимость площади удельной поверхности и среднего размера пор нанопорошков $TbFeO_3$ от глицин-нитратного соотношения φ

Согласно полученным данным, общая пористость образцов составляет от $0.073 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0.003 \text{ см}^3/\text{г}$ и обусловлена наличием пор диаметром 6–17 нм в зависимости от выбранного окислительно-восстановительного соотношения. Эти значения строго коррелируют со средним размером кристаллитов гексагональной модификации ортоферрита тербия, что указывает на стабилизацию этой структурной формы из-за пространственных ограничений межпорового пространства. Таким образом, пористая структура полученных композиций играет решающую роль в формировании нанокристаллов ортоферрита тербия с гексагональной и орторомбической структурой, что является отличительной особенностью фазообразования в системах на основе редкоземельных ортоферритов [360].

4.3 Ортоферрит гольмия

4.3.1 Состав, структура и морфология ортоферрита гольмия, полученного методом растворного горения

Исследуемые образцы наноструктурированного феррита гольмия были получены методом глицин-нитратного горения при различных соотношениях глицина к азоту в нитратах

соответствующих металлов ($\varphi = 0.2 - 1.4$). Использованный шаг глицин-нитратного соотношения (0.2 – 1.4) был выбран с учетом возможного образования нескольких фаз феррита гольмия в зависимости от различных исходных параметров реакционного раствора по аналогии с разделом 4.2.1.

Элементный состав и морфология полученных композиций были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (рисунок 68). Полученные данные свидетельствуют о том, что все синтезированные образцы отвечают по своему составу стехиометрическому ферриту гольмия в пределах погрешности использованного метода определения. Незначительные отклонения от состава наблюдаются в первую очередь у образцов, синтезированных при значительных избытках и недостатках глицина, что связано со специфическим режимом тлеющего горения, протекающим при выбранных условиях и, как следствие, низких температурах, что в свою очередь, не позволяет до конца прореагировать всем исходным компонентам, и ведет к появлению незначительных отклонений. Наблюдаемая морфология полученных композиций отвечает типичной картине продуктов глицин-нитратного горения, за исключением образца, синтезированного при соотношении $\varphi = 0.8$.

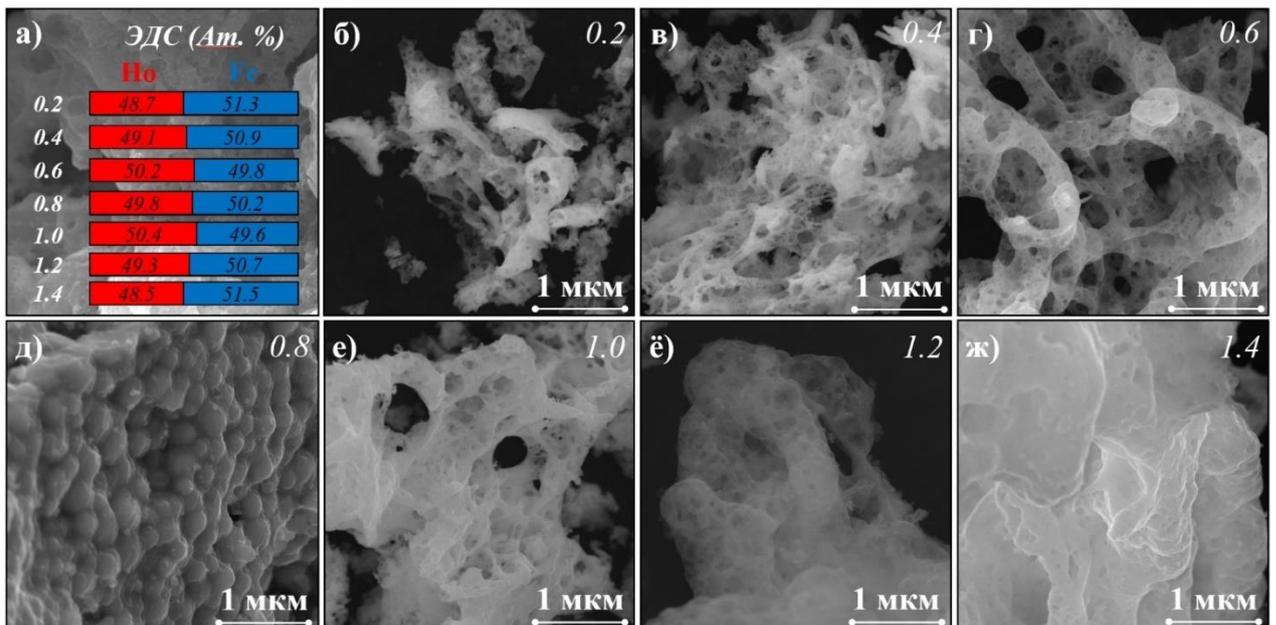


Рисунок 68 – Микрофотографии СЭМ и элементный состав образцов HoFeO_3 синтезированных при различных окислительно-восстановительных соотношениях

Из представленных микрофотографий следует, что наиболее ярко выраженные микронные агломераты, состоящие из наночастиц феррита гольмия, наблюдаются у образцов, полученных при глицин-нитратных соотношениях, равных 0.4, 0.6 и 1.0 и являются типичным для ферритов РЗЭ, полученных данным методом. При существенном отклонении от стехиометрии ($\varphi < 0.4$ и $\varphi > 1.0$), морфология резко меняется и представляет собой аморфные образования без определенной структуры. Отдельно следует отметить образец, синтезированный

при незначительных избытках топлива в реакционном растворе ($\varphi = 0.8$), морфология которого значительно отличается по сравнению с остальными полученными порошками, что, по всей видимости, связано с режимом поверхностного горения и значительно более высокими температурами синтеза, при которых полученные частицы начинают самопроизвольно спекаться, что существенно увеличивает их размер и меняет микроструктуру.

По данным рентгенофазового анализа, формирование феррита гольмия протекает в диапазоне глицин-нитратных соотношений от 0.6 до 1.2 (рисунок 69а). Полученные дифрактограммы свидетельствуют о том, что образцы, синтезированные при соотношениях $\varphi = 0.6 - 1.0$, представляют собой однофазный ортоферрит гольмия с перовскитоподобной орторомбической структурой (пространственная группа $Pbnm$), тогда как образцы, полученные при существенном избытке глицина ($\varphi = 1.2$), состоят из двух фаз – орторомбической и гексагональной (пространственная группа $P6_3/mmc$). При значительных отклонениях глицина от стехиометрического количества ($\varphi = 0.2 - 0.4$ и 1.4) формируются рентгеноаморфные образцы, в которых практически отсутствуют упорядоченные фазы феррита гольмия (> 5 %).

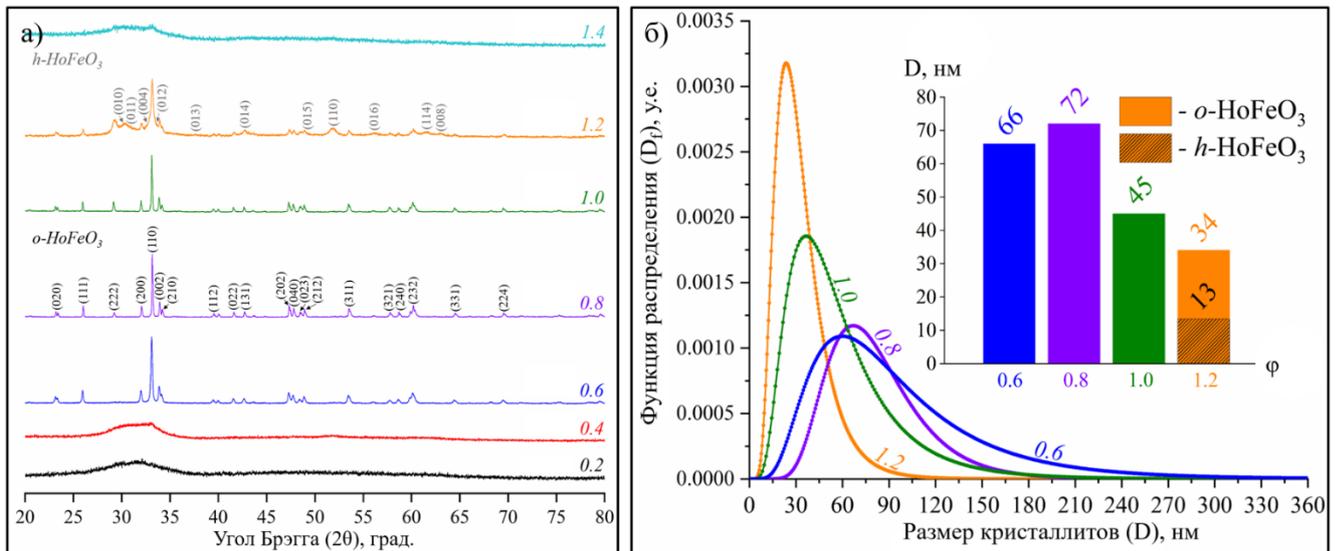


Рисунок 69 – Дифрактограммы (а) и средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам (б) нанопорошков HoFeO_3 синтезированных при различных φ

Следует отметить, что до этого метастабильная гексагональная модификация феррита гольмия была получена исключительно на тонких пленках [222, 290] и в данной работе впервые удалось получить порошок с содержанием h - HoFeO_3 порядка 35 %. Степень кристалличности образцов, синтезированных при глицин-нитратных соотношениях от 0.6 до 1.2, определялась с использованием внутреннего стандарта в виде кубического кремния (α -Si) и изменялась в диапазоне от 65 до 98 % для орторомбической модификации и от 0 до 35 % для гексагональной. С использованием метода фундаментальных параметров было определено распределение кристаллитов полученных композиций феррита гольмия, которые представлены на рисунке 69б.

Из полученных данных следует, что в случае с образцами, синтезированными при соотношениях $\varphi = 0.6$ и 0.8 , построенные распределения являются одномодальными и симметричными, а размеры кристаллитов ортоферрита гольмия лежат в диапазоне от 12 до 274 нм, тогда как образцы, сформировавшиеся при значительном избытке топлива, обладают гораздо более узким распределением в диапазоне от 8 до 98 нм, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным средним размером кристаллитов по формуле Шеррера. Кроме того, по данным уширения линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов ортоферрита гольмия, который изменяется в диапазоне от 34 до 72 нм для образцов, синтезированных при соотношении $\varphi = 1.2$ и 0.8 , соответственно. Для образца, полученного при глицин-нитратном соотношении равном 1.2, был определен средний размер кристаллитов гексагональной модификации, который составил 13 нм. Полученные значения хорошо согласуются с критериями стабильности метастабильных гексагональных модификаций других ортоферритов, например, иттрия [211] и тербия (раздел 4.2.1), формирование которых также возможно в условиях растворного горения при условии соблюдения требований к размеру частиц и межпоровому пространству.

Мессбауэровские спектры синтезированных нанопорошков феррита гольмия и результаты их обработки представлены на рисунке 70 и в таблице 8.

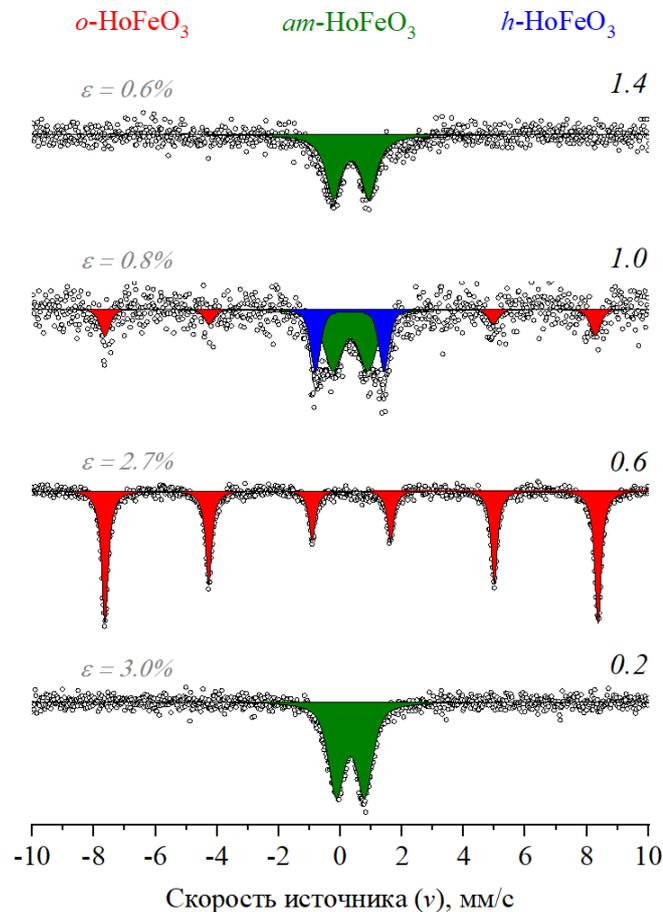


Рисунок 70 – Мёссбауэровские спектры образцов ортоферрита гольмия синтезированных при

соотношениях $\varphi = 0.2, 0.6, 1.0$ и 1.4

Образец, полученный при значительном недостатке топлива в реакционной среде ($\varphi = 0.2$), содержит дублет с параметрами, отвечающими окружению катионов Fe^{3+} , при этом значение ширины линии (Γ), которое составляет 0.64 mm/s , характерно для мелких частиц с узким распределением по размерам. Спектр образца, полученный при глицин-нитратном соотношении $\varphi = 0.6$, содержит дублет, отвечающий по своим параметрам катионам Fe^{3+} , находящимся в октаэдрическом кислородном окружении, значения квадрупольного расщепления (QS), изомерного сдвига (IS) и эффективного поля (H_{eff}) которого составляют 0.91 mm/s , 0.33 mm/s и 497 кЭ , соответственно. Спектр образца, синтезированного при соотношении $\varphi = 1.0$ – суперпозиция трех компонент: секстет (магнитное сверхтонкое расщепление) слабой интенсивности и два дублета, соответствующих трехвалентному состоянию железа. Величина сверхтонкого поля на ядре H_{eff} меньше характерного для ферритов, а также увеличенная ширина линии ($\Gamma = 0.41 \text{ mm/s}$) по сравнению с калибровочной экспериментальной шириной ($\Gamma = 0.26 \text{ mm/s}$) объясняется малыми размерами частиц, как и в случае со спектром образца синтезированным при $\varphi = 0.2$. Дублетная составляющая спектра может быть следствием присутствия еще более мелких частиц, проявляющих суперпарамагнитные свойства, что подтверждают данные рентгеновской дифракции и наличие метастабильной гексагональной модификации. Спектр образца, полученного при значительном избытке топлива ($\varphi = 1.4$) содержит два дублета, соответствующих атомам железа в разных валентных состояниях Fe^{2+} (83%) и Fe^{3+} (17%).

Таблица 8 – Результаты ^{57}Fe мёссбауэровской спектроскопии образцов HoFeO_3 синтезированных при различных глицин-нитратных соотношениях

φ	Изомерный сдвиг (IS), мм/с	Квадрупольное расщепление (QS), мм/с	Сверхтонкое поле (H_{eff}), кЭ
0.2	0.33(11)	0.91(11)	-
0.6	0.36(14)	0.00(08)	497
1.2	0.34(04)	-0.04(01)	494
	0.33(73)	1.14(84)	-
	0.31(51)	2.23(93)	-
1.4	0.35(48)	1.14(21)	-
	0.78(75)	2.72(40)	-

Для оценки удельной поверхности синтезированных нанопорошков феррита гольмия, а также проверки соблюдения критериев стабильности существования метастабильной гексагональной модификации по размеру и объему пор в образцах, полученных при избытках глицина, был осуществлен анализ низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Рисунок 71). Полученные данные свидетельствуют о том, что изотермы всех синтезированных образцов

соответствуют типу H1 по классификации IUPAC, которые характерны для веществ с мезопористой структурой. Показано, что на значения удельной поверхности, определенные по методу БЭТ (Брунаура – Эммета – Теллера), существенное воздействие оказывает использованное глицин-нитратное соотношение в ходе синтеза. Так, удельная поверхность образцов, полученных при существенном избытке ($\varphi = 1.4$) и недостатке топлива ($\varphi = 0.2$), составляет от 10.07 до 12.42 м²/г, что в три раза меньше, чем у образцов, полученных при соотношении глицина к азоту, равном 0.6 и 1.2, у которых она равна 31.02 и 32.83 м²/г, соответственно. Кроме того, с использованием метода БЖН (Баррет-Джойнер-Халенда) были построены зависимости распределения пор по размерам, которые также представлены на вставке на рисунке 4.27. Как и в случае с параметрами удельной поверхности, наименьшая суммарная пористость (≈ 0.018 см³/г) наблюдается в образцах, полученных при соотношениях $\varphi = 1.4$ и 0.2. Отдельно следует отметить образец, синтезированный при глицин-нитратном соотношении равном 1.2, в котором присутствует гексагональная модификация феррита гольмия и суммарная пористость которого составляет 0.089 см³/г. В разделе 4.2.3 было показано, что пространственное расположение различных структурных модификаций ортоферритов РЗЭ носит неслучайный характер и зависит, в том числе от характера межпористых сегментов. Как было показано по данным рентгеновской дифрактометрии, наибольший процент гексагональной модификации содержится в образце, полученном при соотношении 1.2, что соответствует максимальным значениям удельной поверхности и суммарной пористости, что в свою очередь косвенно подтверждает механизм формирования метастабильных гексагональных модификаций редкоземельных ортоферритов, представленных ранее.

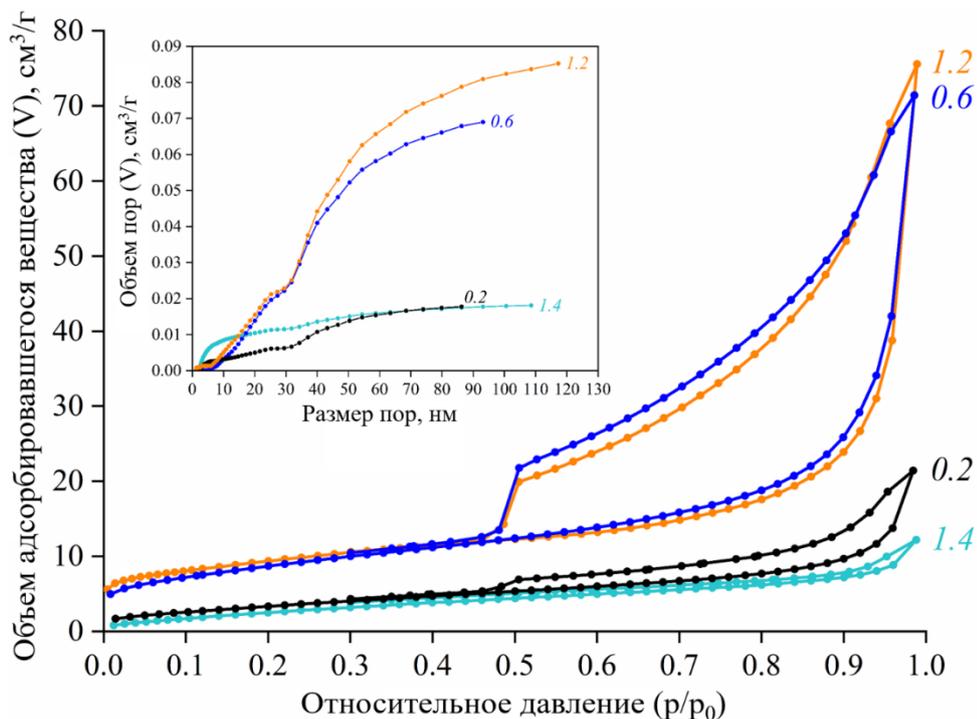


Рисунок 71 – Изотермы адсорбции-десорбции жидкого азота (N₂) и распределение пор по

размерам образцов HoFeO_3 , полученных при различных φ

4.3.2 Состав, структура и морфология ортоферрита гольмия, полученного методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения

В качестве исходных образцов для получения ортоферрита гольмия методом термической обработки продуктов растворного горения были выбраны порошки, синтезированные методом растворного горения при существенном избытке ($\varphi = 1.4$) и недостатке ($\varphi = 0.2$) глицина. Выбор именно этих составов в качестве прекурсора обусловлен их рентгеноаморфной природой, что было подробно показано в разделе 4.3.1 (рисунок 69а). Все исходные порошки были термически обработаны в интервале температур от 625 до 725 °С в течение 8 часов.

Согласно данным энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии все синтезированные композиции отвечают стехиометрическому ортоферриту гольмия по своим основным компонентам Fe и Ho (50:50 ат. %) в пределах погрешности использованного метода определения. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 72) было обнаружено, что режимы термической обработки существенно влияют на фазовый состав получаемых образцов.

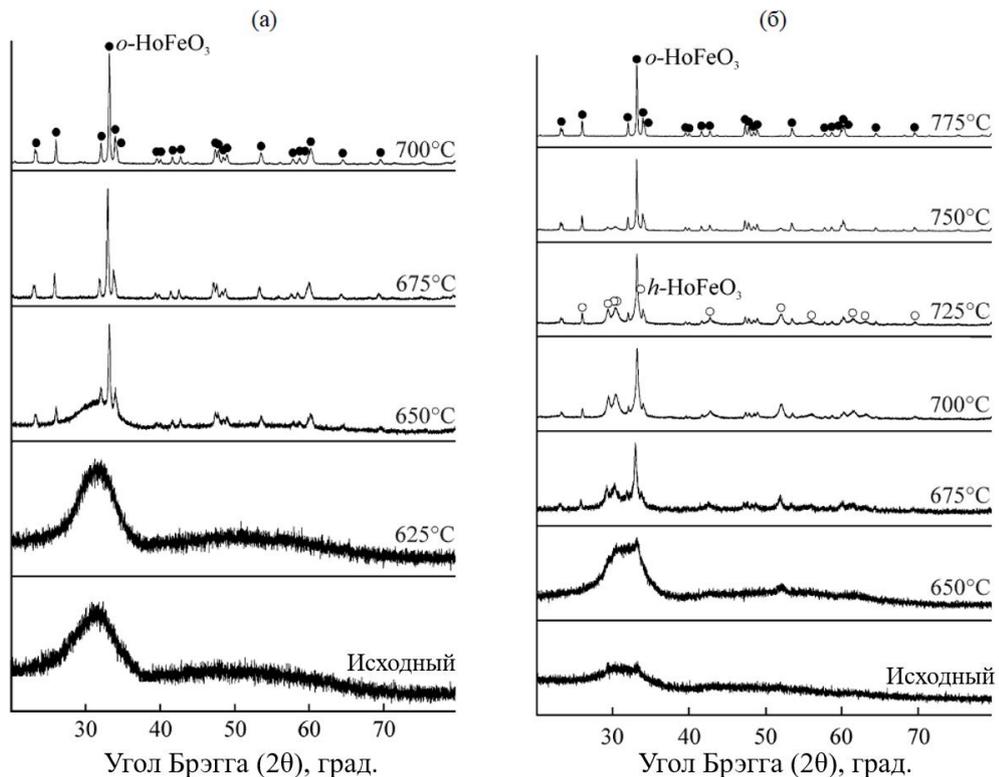


Рисунок 72 – Дифрактограммы образцов HoFeO_3 , полученных методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения на базе порошков, синтезированных при соотношении $\varphi = 0.2$ (а) и 1.4 (б)

Так, в образце, полученном при существенном недостатке органического топлива ($\varphi = 0.2$), образование ромбической модификации ортоферрита гольмия ($o\text{-HoFeO}_3$) начинается при

650 °С (рисунок 72а), а в образце, синтезированном при существенном избытке глицина ($\varphi = 1.4$), начало формирования кристаллических фазы наблюдается при 675 °С. Следует отметить, что на дифрактограмме образца, полученного при $\varphi = 1.4$ и отожжённого при 675 °С, наблюдается сразу две фазы ортоферрита: стабильной ромбической (o - HoFeO_3) и метастабильной гексагональной (h - HoFeO_3) (рисунок 72б). При повышении температуры обработки данного образца было обнаружено, что интенсивность рефлексов, относящихся к гексагональной модификации, начинает снижаться, тогда как интенсивность пиков o - HoFeO_3 наоборот увеличивается, что свидетельствует о необратимом фазовом переходе от метастабильной фазы (h - HoFeO_3) к стабильной фазе (o - HoFeO_3). Следует отметить, что на дифрактограммах образцов, синтезированных при $\varphi = 0.2$, наблюдаются некоторые изменения в случае с рефлексами, относящимися к метастабильной гексагональной модификации во всех диапазонах выбранной температурной обработки. Это объясняется особенностями формирования фазы h - HoFeO_3 , которое возможно лишь при соблюдении ряда специфических условий, подробно рассмотренные в разделах 4.2.1 и 4.2.3 на примере ортоферрита тербия.

Для выполнения количественно сравнения продуктов образования термической обработки рентгеноаморфных порошков ортоферрита гольмия был проведен фазовый анализ с использованием метода Ритвельда (рисунок 73а). Полученные данные свидетельствуют о том, что образование стабильной ромбической модификации o - HoFeO_3 методом термообработки аморфных продуктов горения, полученных при недостатке глицина ($\varphi = 0.2$), происходит при температуре 650 °С с высокой степенью кристалличности (~ 80 %). Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к медленному увеличению степени кристалличности вплоть до 95 % у образцов, отожжённых при температуре 775 °С.

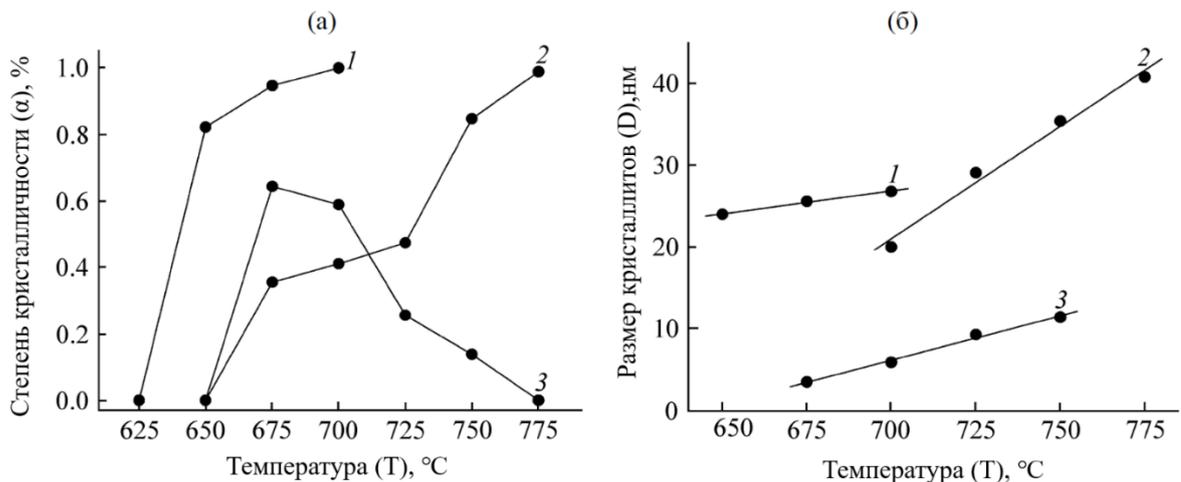


Рисунок 73 – Степень кристалличности (а) и средний размер кристаллитов (б) образцов HoFeO_3 , полученных методом термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения при соотношении $\varphi = 0.2$ (1), 1.4 (2), и h - HoFeO_3 (3)

Средний размер кристаллитов был рассчитан с использованием формулы Шеррера по

данным уширения рентгеновских дифракционных линий и составил от 19 ± 2 до 40 ± 4 нм для ромбической модификации ортоферрита гольмия и от 3 ± 1 до 12 ± 1 нм для h - HoFeO_3 (рисунок 73б). Как следует из приведенных данных, с ростом температуры термической обработки средний размер кристаллитов увеличивается во всех трех случаях. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что образование нанокристаллов ромбической модификации ортоферрита гольмия из рентгеноаморфной фазы происходит по кластерному механизму, когда исходная реакционная смесь содержит кластер-прекурсор, отвечающий по своему химическому составу и структуре кислородным октаэдрам железа и гольмия. В результате образование нанокристаллической фазы можно рассматривать как фазовый переход от аморфных кластеров к нанокристаллами, не сопровождающийся заметным изменением химического состава или структуры вещества, что объясняет, почему данный процесс протекает достаточно быстро.

В отличие от предыдущего рассмотренного случая формирование ортоферрита гольмия в условиях термообработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения на базе образца, синтезированного при значительном недостатке окислителя ($\varphi = 0.2$) протекает по более сложному механизму. Согласно результатам количественного рентгенофазового анализа у образца, термически обработанного при температуре 675 °С, наблюдается формирование двух фаз ортоферрита гольмия – ромбической (~ 70 %) и гексагональной (~ 30 %). С ростом температуры термообработки количество гексагональной модификации начинает уменьшаться, достигая нуля при температуре 775 °С, полностью переходя в стабильную модификацию o - HoFeO_3 . Следует отметить, что данный процесс сопровождается значительным изменением среднего размера кристаллитов обеих фаз, что позволяет предположить о реализации двухстадийного механизма формирования нанокристаллов ромбического ортоферрита гольмия. Данный механизм заключается в формировании метастабильной гексагональной модификации h - HoFeO_3 из исходной аморфной фазы, которая с ростом температуры обработки и увеличения размера кристаллитов переходит в стабильную ромбическую модификацию. Подобный переход был подробно рассмотрен в ряде работ других авторов на примере ортоферрита иттрия, где была показана связь между критическим размером частиц и возможностью существования метастабильной гексагональной модификации [211, 233]. Для оценки данного критического размера в случае с ортоферритом гольмия был проведен расчет распределения кристаллитов по размерам образца, синтезированного при $\varphi = 1.4$ и отожжённом при 725 °С, результаты которого приведены на рисунке 74. Выбор данного образца для оценки распределения кристаллитов по размерам обусловлен тем, что доли каждой из фаз в нем фактически равны. Полученные результаты свидетельствуют о том, что нанокристаллы метастабильной гексагональной модификации обладают более узким распределением кристаллитов по размерам, в отличие от нанокристаллов ромбической модификации. Средний размер кристаллитов хорошо согласуется с расчетом по формуле Шеррера и составляет 25 ± 2 и 12 ± 1 нм для ромбической и гексагональной модификации соответственно.

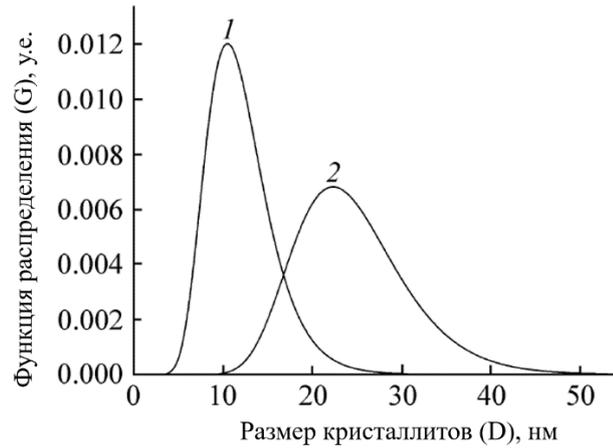


Рисунок 74 – Распределение кристаллитов по размерам гексагональной h - HoFeO_3 (1) и ромбической o - HoFeO_3 (2) модификации ортоферрита гольмия в образце, полученном методом термической обработки при 725°C на базе порошка синтезированном при $\varphi = 1.4$.

Следует отдельно отметить область пересечения двух распределений, которая лежит в интервале от 10 до 28 нм и хорошо коррелирует с критическим значением размера нанокристаллитов метастабильной гексагональной модификации (17 нм), при достижении которого происходит переход от h - HoFeO_3 к o - HoFeO_3 . Найденное значение критического размера кристаллитов метастабильной гексагональной модификации хорошо согласуется с таковым для h - YFeO_3 (15 ± 2 нм) [211]. Таким образом, было показано, что формирования ромбической модификации ортоферрита o - HoFeO_3 может протекать по двум различным механизмам, особенности которых зависят от химической предыстории исходного порошка и условиями термической обработки.

Тем не менее, описанные выше фазовые изменения происходят после протекания ряда физико-химических превращений, связанных с термической обработкой исходного рентгеноаморфного порошка. Для их исследования был использован метод синхронного термического анализа (ДТА-ТГ), результаты которого представлены на рисунке 75.

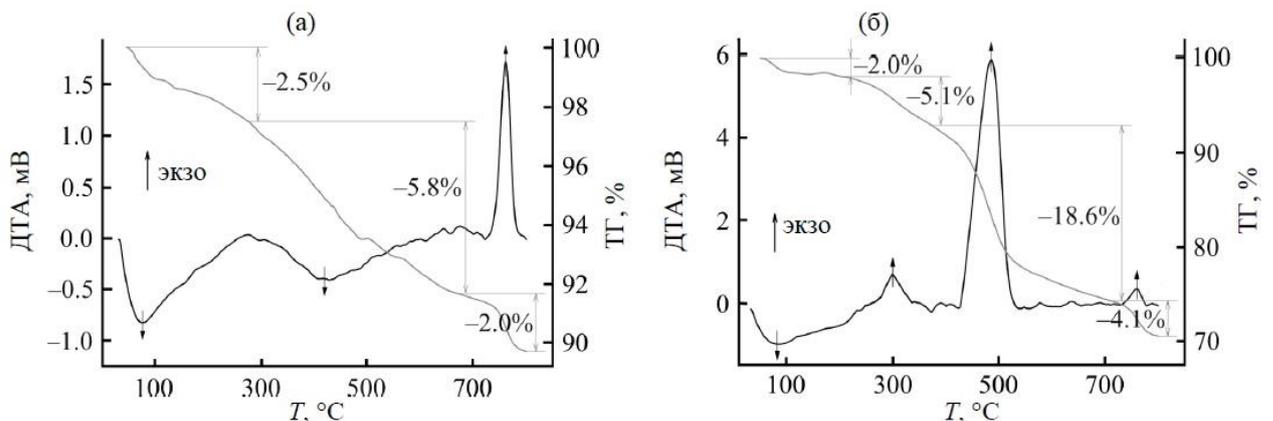


Рисунок 75 – Результаты синхронного термического анализа исходного рентгеноаморфных

порошков ортоферрита гольмия, полученные при $\varphi = 0.2$ (а) и 1.4 (б)

Полученные данные свидетельствуют, что в случае образца, синтезированного при значительном недостатке органического топлива ($\varphi = 0.2$), наблюдаются следующие эффекты:

- 1) Эндотермический эффект при 25 – 250 °С, сопровождающийся небольшой потерей массы (~ 2.5 %), связанный с удалением из системы сорбированной воды;
- 2) Эндотермический эффект в диапазоне от 250 до 650 °С, сопровождающийся потерей массы до 5.8 %, относящийся к разложению остаточных исходных реагентов (нитратов железа и гольмия);
- 3) Эндотермический эффект при 700 – 800 °С, сопровождающийся небольшой потерей массы (~ 2.0 %), связанный с разложением наиболее устойчивых оксикарбонатных производных железа и гольмия, после которого начинается процесс образования ромбической модификации ортоферрита гольмия (*o*-HoFeO₃).

Таким образом суммарный эффект потери массы, обусловленный протеканием приведенных выше процессов, равняется 10.3 %. Очевидно, что формирование кристаллической фазы ортоферрита гольмия начинается только после удаления примесных карбонатных и нитратных производных. Подобная особенность является характерной для всех ортоферритов РЗЭ и уже обсуждалась в разделе 4.1.1.

В случае с порошком, полученным при значительном избытке глицина в исходной реакционной смеси ($\varphi = 1.4$), наблюдается существенное изменение физико-химических превращений по сравнению с образцом синтезированным при недостатке органического топлива ($\varphi = 0.2$):

- 1) Эндотермический эффект при температуре 50 – 250 °С, сопровождающийся незначительной потерей массы (~ 2.0 %), относится к процессу удаления остатков сорбированной воды и непрореагировавшего глицина;
- 2) Эндотермический эффект в температурном диапазоне от 250 до 350 °С (потеря массы ~ 5.1 %), относится к процессу удаления из системы частично окисленного глицина;
- 3) Эндотермический эффект при температуре 400 – 550 °С соответствует процессу разложения остаточных наиболее устойчивых производных железа и гольмия;
- 4) Эндотермический и экзотермические эффекты в диапазоне температур от 700 до 800 °С относятся к процессу формирования метастабильной гексагональной модификации ортоферрита гольмия из исходной рентгеноаморфной фазы (эффект потери массы ~ 18.6 %).

Таким образом суммарный эффект потери массы, обусловленный протеканием приведенных выше процессов, составляет 29.8 %. Следует отметить, что тепловой эффект фазового перехода *h*-HoFeO₃ → *o*-HoFeO₃ на приведенных зависимостях зафиксировать не удалось в связи с его малой интенсивностью по сравнению с интенсивностью других эффектов, проявляющихся в этом температурном интервале. Тем не менее, данные рентгеновской дифрактометрии (рисунок 72) позволяют однозначно утверждать о существовании подобного

перехода. Исходя из приведенных выше данных, процесс формирования ортоферрита гольмия из рентгеноаморфных порошков, полученных при существенном недостатке ($\varphi = 0.2$) и избытке глицина ($\varphi = 1.4$), в основном отличается по составу и процессам удаления примесей, остающихся после процесса глицин-нитратного горения. В обоих случаях процесс образования непосредственно фазы ортоферрита начинает протекать только после полного удаления примесей из системы.

4.3.3 Магнитные и фотокаталитические свойства нанопорошков ортоферрита гольмия

Магнитные петли гистерезиса образцов HoFeO_3 , синтезированных методом растворного горения при различных окислительно-восстановительных соотношениях с существенно различающимися морфологией и размерами кристаллитов, были получены с использованием вибрационного магнитометра и представлены на рисунке 76. Согласно полученным данным, все синтезированные образцы обладают ферромагнитной структурой с небольшим проявлением антиферромагнетизма в образцах, синтезированных при соотношениях 0.2 и 1.4, наличие которого объясняется особенностью поведения наночастиц ферритов РЗЭ [361].

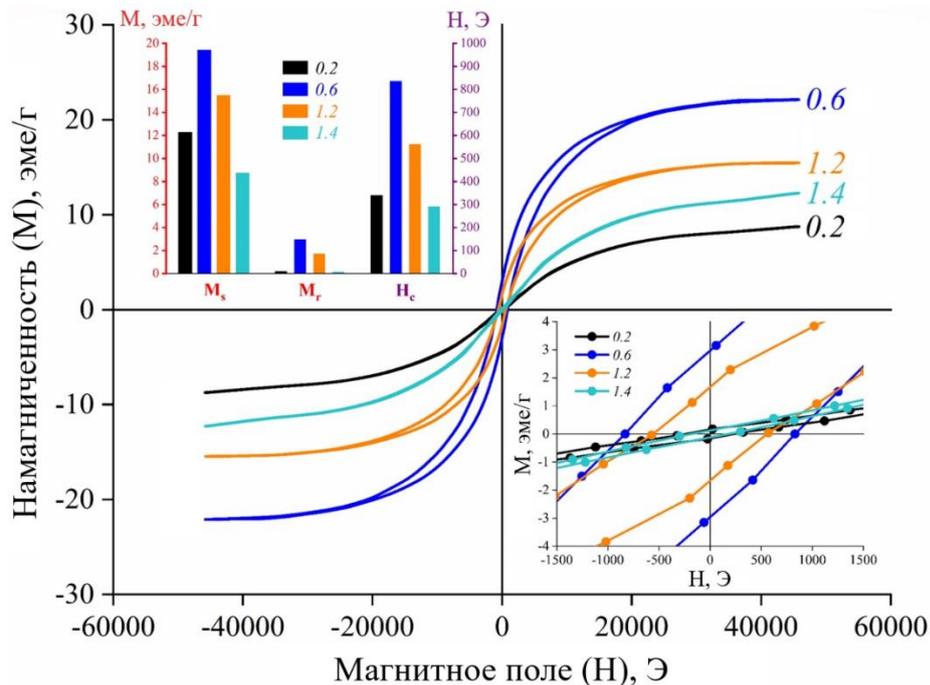


Рисунок 76 – Магнитные петли гистерезиса порошков ортоферрита гольмия, синтезированных методом растворного горения при различных φ

Полученный результат позволяет проследить эволюцию формы петли гистерезиса в зависимости от выбранного глицин-нитратного соотношения и, как следствие, от фазового состава и размера наночастиц феррита гольмия. Наибольшие значения магнитных параметров ($H_c = 831$ Э; $M_s = 19.2$ эме/г и $M_r = 3.6$ эме/г) наблюдаются у однофазного образца ортоферрита

гольмия с высокой степенью превращения, синтезированного при стехиометрическом соотношении $\varphi = 0.6$ и размером кристаллитов равном 66 ± 7 нм. С ростом отклонения глицин-нитратного соотношения от стехиометрического наблюдается значительное снижение величин магнитных параметров, которые достигают минимума у образца, полученного при соотношении 0.2, что объясняется появлением парамагнитной метастабильной гексагональной фазы феррита гольмия и ростом числа аморфной фазы ромбической модификации. Выявленная закономерность изменения формы петли гистерезиса в зависимости от выбранных условий синтеза, свидетельствуют о том, что размер, фазовый состав и морфологические особенности наночастиц феррита гольмия в значительной степени определяют их магнитные характеристики.

Образцы ортоферрита гольмия, полученные при существенном избытке ($\varphi = 1.4$) и недостатке ($\varphi = 0.2$) органического топлива, были исследованы на предмет проявления фотокаталитической активности под действием видимого света. На рисунке 77а представлены спектры поглощения наночастиц ромбической модификации $\alpha\text{-HoFeO}_3$, анализ которых позволил определить значения ширины их запрещенной зоны (E_g), которая составила 2.12 и 2.14 эВ для образцов, синтезированных при $\varphi = 0.2$ и $\varphi = 1.4$ соответственно. Полученные величины ширины запрещенной зоны в обоих случаях соответствуют поглощению образцов в области видимого света. На рисунке 77б приведены результаты измерения фотокаталитической активности нанопорошков ромбической модификации ортоферрита гольмия в процессе фотоиндуцируемого окисления метилоранжа в водном растворе.

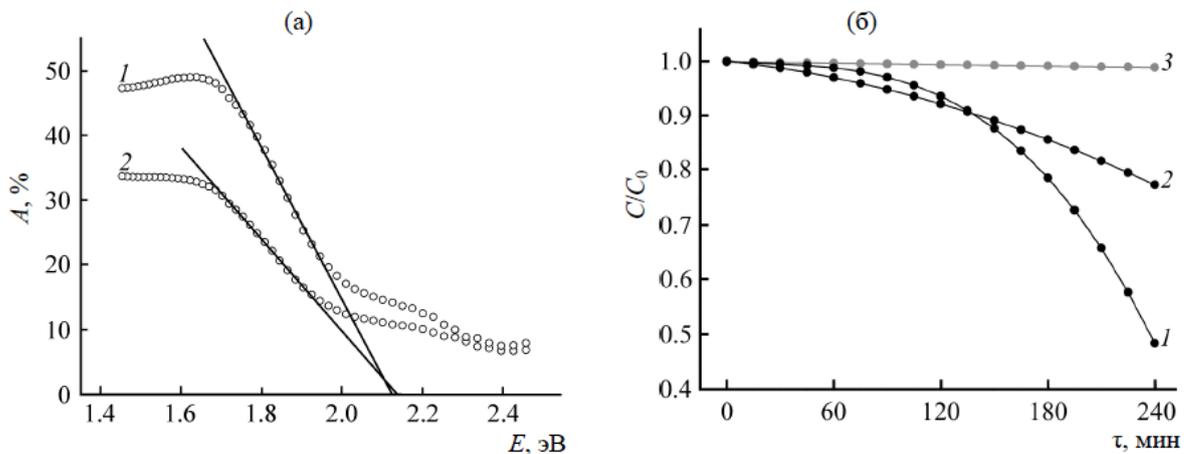


Рисунок 77 – Спектры поглощения в видимой области света (а) нанопорошков ромбической модификации ортоферрита гольмия, полученных при термической обработке при $700\text{ }^\circ\text{C}$, рентгеноаморфного порошка, синтезированного при $\varphi = 0.2$ (1) и при $\varphi = 1.4$ (2) и их фотокаталитическая активность (б) в процессе деградации метилоранжа в водном растворе под действием видимого света, где 3 – скорость разложения метилоранжа в водном растворе в отсутствие фотокатализатора

Согласно полученным данным, оба образца $\alpha\text{-HoFeO}_3$ синтезированных методом

термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения проявляют фотокаталитическую активность, однако скорость разложения метилоранжа под действием видимого света в присутствии частиц ортоферрита гольмия, полученного при $\varphi = 0.2$, значительно выше, чем в случае нанокристаллов, синтезированных при $\varphi = 1.4$. По всей видимости, это связано с меньшими размерами кристаллитов ортоферрита гольмия (27 нм – для образца, синтезированного при $\varphi = 0.2$ и 40 нм – для образца, синтезированного при $\varphi = 1.4$) и, как следствие, с более высокими значениями удельной поверхности соответствующих нанопорошков на их основе.

4.3.4 Каталитическая активность ортоферрита гольмия в процессах дегидрирования н-гексана

Интерес к каталитическим материалам на основе магнитных наночастиц связан с возможностью управления этими материалами под действием приложенного внешнего поля с целью эффективного отделения каталитического материала от реакционной смеси и его последующего восстановления [123, 362]. Такой подход позволяет повысить эффективность использования каталитических материалов, улучшить экономические характеристики каталитического процесса, а также открывает возможность использования дорогостоящих катализаторов на основе редкоземельных элементов [363]. При этом магнитные наночастицы могут обладать как собственной каталитической активностью в исследуемом процессе, так и выступать в качестве магнитоуправляемого носителя каталитического материала, расположенного на их поверхности. Во втором случае реализуется каталитический магнитный материал со структурой «магнитное ядро (носитель)» - «оболочка (катализатор)». В некоторых случаях наблюдается синергетический каталитический эффект между ядром и оболочкой композиционных магнитных наночастиц, проявляющийся в необычайно высоких значениях конверсии и селективности по определенным продуктам синтеза [364].

Ортоферриты редкоземельных элементов (РЗЭ) $RFeO_3$ ($R = Sc, Y, La-Lu$) являются одними из представителей таких магнитных материалов и катализаторы на их основе в настоящий момент используются преимущественно в окислительно-восстановительных [247] и фотоиндуцируемых процессах [251, 274], где они отличаются стабильностью работы, а также устойчивостью к отравлению и старению. В ряде случаев [365, 366] была показана высокая эффективность магнитного восстановления материалов, которая позволяла вернуть каталитическую активность на уровень свежего катализатора. Но каталитическое применение таких магнитных каталитических материалов не ограничивается обозначенными областями и может быть расширено в область кислотно-основного катализа. В этом случае их активность будет непосредственно связана с кислотно-основными характеристиками поверхности, которая в случае перовскитоподобных ортоферритов РЗЭ представлена слабыми кислотными центрами

катиона R^{3+} ($R = Sc, Y, La-Lu$), сильными кислотными центрами катиона Fe^{3+} и основными центрами различной силы аниона O^{2-} [367]. Однако подробных исследований, объясняющих связь кислотно-основных характеристик поверхности ортоферритов РЗЭ с их каталитической активностью в таких процессах не проводилось, и эта область по-прежнему остается малоизученной, несмотря на имеющийся потенциал практического использования магнитоуправляемых катализаторов на их основе.

Синтез наноструктурированного мезопористого ортоферрита гольмия, выбранного в качестве перспективного магнитовосстанавливаемого катализатора для процесса дегидрирования *n*-гексана, был проведен методом глицин-нитратного горения, выбор условий проведения которого подробно изложены в разделах 4.3.1 и 4.3.2.

Важнейшими параметрами каталитических материалов, от которых зависит их активность, являются удельная поверхность и пористая структура [368]. Определение этих параметров для нанокристаллического *o*- $HoFeO_3$ было проведено на основании результатов измерения низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота поверхностью образца (рисунок 78). Анализ представленных данных свидетельствует о том, что полученная изотерма соответствует типу H1 по классификации IUPAC, характерной для веществ с мезопористой структурой.

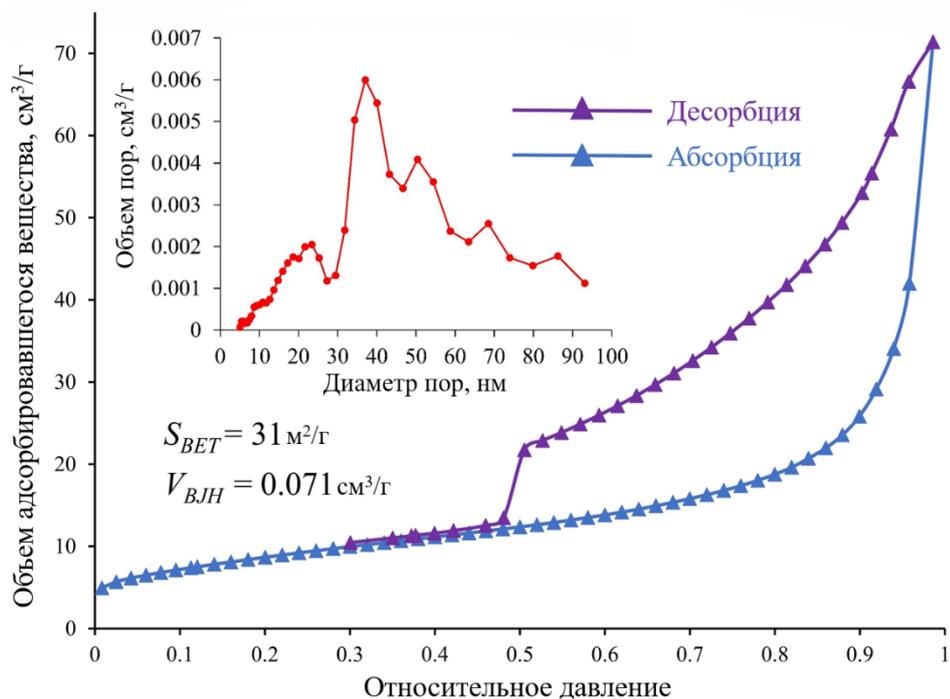


Рисунок 78 – Кривые сорбции-десорбции жидкого азота и распределения пор по размерам образца ортоферрита гольмия

Значение удельной поверхности, определенное методом БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера), составило $31 m^2/g$. Распределение пор по размерам, определенное по данным

адсорбции-десорбции с использованием метода БДХ (Баррета – Джойнера - Халенда), также представлено на вставке на рисунке 78 и подтверждает мезопористую структуру нанокристаллического α - HoFeO_3 . Согласно представленному распределению, суммарная пористость образца ($0.071 \text{ см}^3/\text{г}$) обусловлена присутствием мезопор с диаметрами 10-30 нм и 35-90 нм, соответствующим межчастичным и канальным порам, соответственно.

Помимо описанных выше параметров, каталитическая активность оксидных веществ также определяется кислотностью их поверхности и распределением активных центров по кислотности. Для оценки функционального состава поверхности α - HoFeO_3 было определено распределение активных центров поверхности ортоферрита гольмия по кислотности с использованием индикаторного метода (рисунок 79). Полученные данные свидетельствуют о том, что на поверхности присутствуют апротонные центры как кислотного ($\text{pK}_a = 14.2$), так и основного ($\text{pK}_a = -4.4$) Льюисовского типа. Присутствие кислотных Льюисовских центров обусловлено действием приповерхностных катионов Ho^{3+} , а присутствие основных Льюисовских центров - атомами кислорода, связанными с приповерхностными катионами Fe^{3+} по аналогии со случаем системы на основе Ce-Fe-O [369]. Кроме того, поверхность нанокристаллов α - HoFeO_3 характеризуется высокой концентрацией протонированных O-Fe групп с величиной $\text{pK}_a = 6.4$, относящихся к слабокислому, почти нейтральному типу протонных Бренстедовских центров.

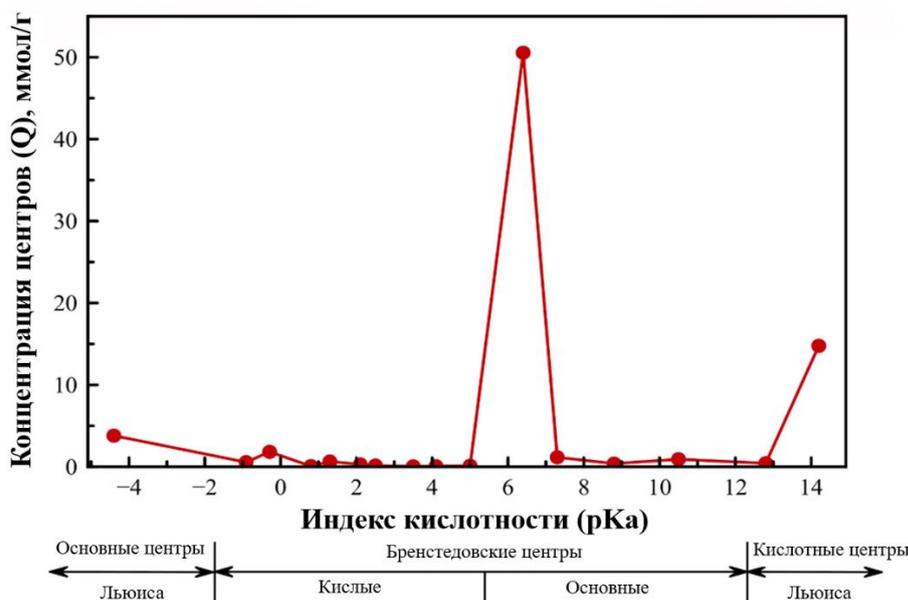


Рисунок 79 – Распределение кислотно-основных центров образца α - HoFeO_3

Каталитическая активность полученного мезопористого α - HoFeO_3 анализировалась в модельной реакции конверсии n -гексана при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении в 1 атмосфере. Результаты исследуемого образца сравнивались с результатами коммерчески доступных катализаторов, используемых в реакциях каталитического дегидрирования (CD-1) и каталитического крекинга (ZSM-5). Значения конверсии для катализаторов HoFeO_3 , CD-1 и ZSM-

5 и скорости подачи сырья 0.5 г(н-гексан)/г(катализатор)·ч составили 5.9 %, 8.3 % и 6.2 %, соответственно. Низкие значения конверсии катализаторов связаны с диффузионными ограничениями подвода реагента и отвода продуктов реакции в условиях сравнительно высокой скорости подачи сырья. На рисунке 80 представлено сопоставление значений конверсии трех каталитических материалов по основным направлениям превращений н-гексана – крекингу в парафины и олефины, дегидрированию, изомеризации и олигомеризации. В условиях проведения испытаний основным направлением превращений для всех каталитических образцов является крекинг в парафины и олефины, которая проявляется в повышенном содержании первичных продуктов дегидрирования н-гексана - олефинов C₆ и олефинов C₂-C₅. Наблюдаемая каталитическая активность образца мезопористого *o*-HoFeO₃ в реакции каталитического крекинга н-гексана обусловлена существованием на поверхности образца Льюисовских кислотных центров с pK_a= 14.2 (рисунок 79). По значению селективности превращения н-гексана в парафины (28%) и олефины (34%) мезопористый *o*-HoFeO₃ показывает каталитическую активность, находящуюся на уровне коммерческих катализаторов CD-1 и ZSM-5. Селективность по продуктам реакции дегидрирования (3.8%) и, особенно, изомеризации (2.5%) у исследуемого мезопористого *o*-HoFeO₃ находится на более высоком уровне, чем у катализаторов сравнения, в том числе катализатора дегидрирования CD-1, что может быть связано с наличием на поверхности образца малой концентрации сильных кислотных центров Бренстеда. По этой же причине мезопористый *o*-HoFeO₃ малоактивен в реакциях олигомеризации (4.3%), в отличие от катализатора крекинга ZSM-5, что снижает эффект дезактивации за счет образования на поверхности катализатора слоя продуктов этого процесса. Таким образом, на основании сопоставления мезопористого *o*-HoFeO₃ с катализаторами CD-1 и ZSM-5 можно сделать вывод о перспективности его использования в качестве основы каталитических материалов процессов крекинга и дегидрирования.

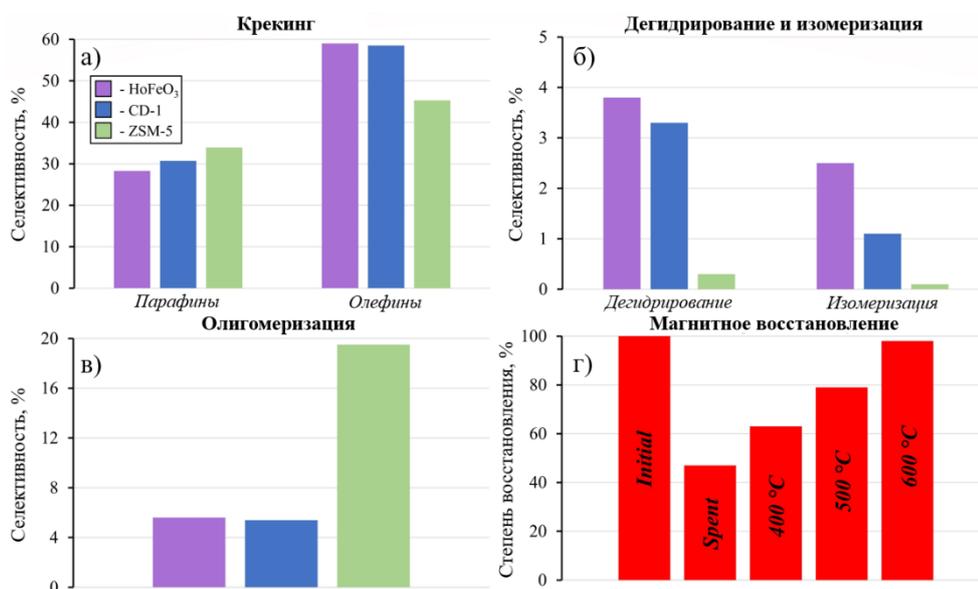


Рисунок 80 – Каталитическая активность и способность к магнитному восстановлению

ромбической модификации ортоферрита гольмия в реакции дегидрирования *n*-гексана

После завершения каталитических испытаний мезопористого ортоферрита гольмия, отработанный образец был практически полностью отделен от реакционной смеси под действием внешнего магнитного поля постоянного магнита, в результате чего было получено более 94% первоначальной массы катализатора. Отработавший катализатор был разделен на три части и термически обработан в воздушной атмосфере при 400, 500 и 600 °С в течение 1 часа. Эффективность результата восстановления по отношению к исходному образцу представлена на рисунке 80г. Согласно полученным данным после проведения каталитических испытаний образец потерял практически половину своей активности, однако при отжиге в обозначенных выше условиях его активность практически полностью была восстановлена, достигнув 97 % от исходной при термической обработке при 600 °С в течение 1 часа. Таким образом, полученный катализатор может быть восстановлен с высокой эффективностью путем простой и доступной процедуры магнитного извлечения и термической обработки на воздухе.

5 Функциональные керамические материалы на основе наноструктурированных порошков многокомпонентных литиевых и никелевых феррит-шпинелей, полученных методом растворного горения

5.1 Магнитомягкая СВЧ-керамика на базе литий-цинк-марганцевых ферритов

5.1.1 Влияние механохимической обработки на структурные и морфологические особенности предкерамических порошков литий-цинк-марганцевых ферритов

Известно, что получение конечных керамических ферритовых изделий можно условно разделить на три основных стадии: получение ферритового порошка, прессование заготовок и спекание керамических изделий. Каждая из этих стадий существенно влияет на магнитные и электромагнитные свойства конечного продукта. Для разработки и оптимизации технологии получения СВЧ-керамики на базе LiZnMn, полученных методом растворного горения, было необходимо определить влияние механохимической обработки на состав, морфологию и структуру исходных порошков, полученных методом глицин-нитратного горения и выбрать оптимальный режим помолы для дальнейшего спекания готовых изделий.

На рисунке 81а приведены дифрактограммы образцов литий-цинк-марганцевых ферритов, полученных методом глицин-нитратного горения при стехиометрическом окислительно-восстановительном соотношении $\varphi = 0.6$ и различных режимах механохимической обработки (0, 2, 4, ..., 12 часов). Полученные данные свидетельствуют, что в исходном образце присутствует фаза литий-цинк-марганцевого феррита (JCPDS # 52-0278) и примесная метастабильная фаза $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (выделена серыми кружками на рисунке 81а), которая исчезает при механохимической обработке.

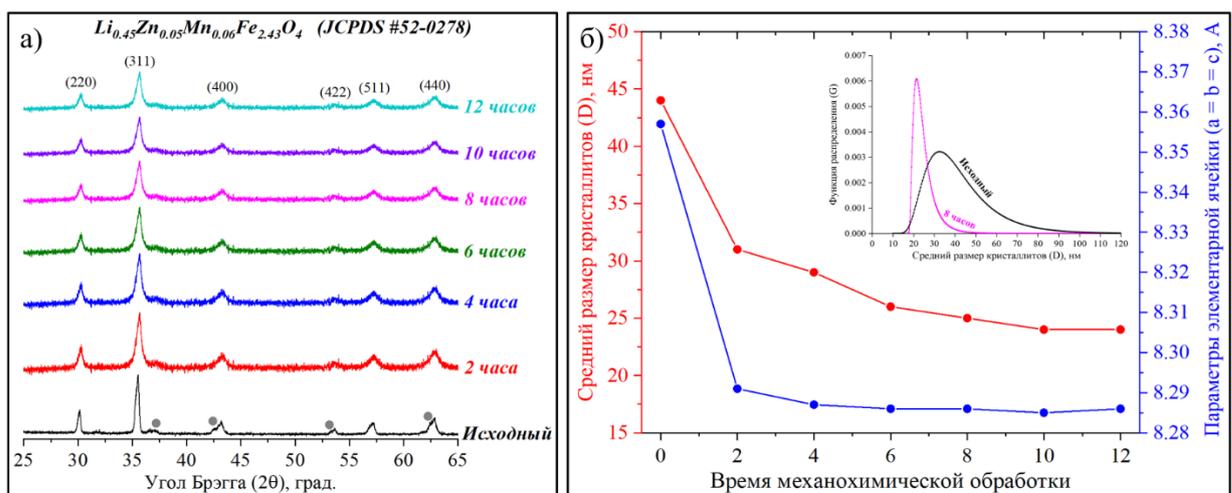


Рисунок 81 – Дифрактограммы (а) и зависимость среднего размера кристаллитов и параметров элементарной ячейки (б) LiZnMn ферритов от режима механохимической обработки

Её появление связано с особенностью окислительно-восстановительных процессов,

протекающих в условиях растворного горения, и было подробно изучено в работе [370], в которой было показано, что при термообработке выше 500 °С она переходит в стабильную фазу $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Более подробно о причинах её появлении и дальнейшем переходе в стабильную модификацию феррита лития описано в разделах 3.1.3 и 3.1.4 данной диссертационной работы. Образцы после помола в вибрационной мельнице содержат только одну фазу – LiZnMn феррит. С увеличением времени механохимической обработки наблюдается изменение ширины основных рефлексов, и снижение их интенсивности, что может говорить как об увеличении доли аморфной фазы в каждом из компонентов, так и о существенном уменьшении размера частиц литий-цинк-марганцевого феррита. Для подтверждения этого предположения была выполнена оценка среднего размера кристаллитов всех полученных образцов с использованием формулы Шеррера и рассчитаны параметры элементарной ячейки (рисунок 81б).

Полученные данные свидетельствуют, что исходный синтезированный образец имеет средний размер кристаллитов равный 44 ± 4 нм. С увеличением времени механохимической обработки размер кристаллитов начинает уменьшаться, достигая своего минимума у образца, обработанного в течение 12 часов (24 ± 2 нм). Обращает на себя внимание тот факт, что средний размер кристаллитов образцов, полученных после помола в течение 8, 10 и 12 часов, фактически не изменяется, что позволяет определить 8 часов как оптимальное время механохимической обработки. Зависимость параметров элементарной ячейки полученных образцов в целом повторяет зависимость среднего размера кристаллитов от времени помола и свидетельствует о том, что наиболее значимые структурные изменения наблюдаются при переходе от исходного образца к образцу, обработанному в течение 2 часов. Это связано с изменением фазового состава образца (исчезновение метастабильной фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$). Образцы помолотые в течение 4 – 12 часов имеют идентичные параметры элементарной ячейки, которые не изменяются с увеличением времени механохимической обработки.

С использованием метода фундаментальных параметров было рассчитано распределение кристаллитов по размерам для всех полученных образцов (вставка на рисунке 81б). Приведенные зависимости в целом подтверждают данные расчета среднего размера кристаллитов по формуле Шеррера. Следует отметить изменение формы от широкого распределения при переходе от исходного отожжённого образца к более узкому у образца после помола в течение 8 часов. Данный переход, по всей видимости, связан с увеличением степени однородности частиц по размерам после механохимической обработки, что положительно влияет на его активность и дальнейшее спекание. Таким образом, помол порошков, полученных методом растворного горения, позволяет не только уменьшить исходный размер кристаллитов, но и добиться их более высокой однородности по размерам. Кроме того, обращает на себя внимание наличие у исходного образца большого микронного «хвоста» до 100 нм, что фактически говорит о наличии частиц, близких к субмикронной области. Это может быть связано как режимом объемного горения и высокими температурами горения пламени (до 1000 °С), так и с особенностями расчета

методом фундаментальных параметров.

Для исследования влияния механохимической обработки на морфологию наноструктурированных предкерамических порошков литий-цинк-марганцевых ферритов, полученных методом растворного горения, были сделаны снимки СЭМ исходного образца и образца после механохимической обработки в течение 8 часов (рисунок 82). Полученные данные свидетельствуют о том, что исходный порошок содержит характерные агломераты, типичные для сложнооксидных материалов, полученных в условиях глицин-нитратного горения. После помола агломераты разрушаются, и морфология обработанного порошка не имеет каких-либо отличительных особенностей. Визуальная оценка размера частиц позволяет говорить об их хорошем совпадении с результатами расчета среднего размера кристаллитов, определенных по формуле Шеррера и методом фундаментальных параметров.

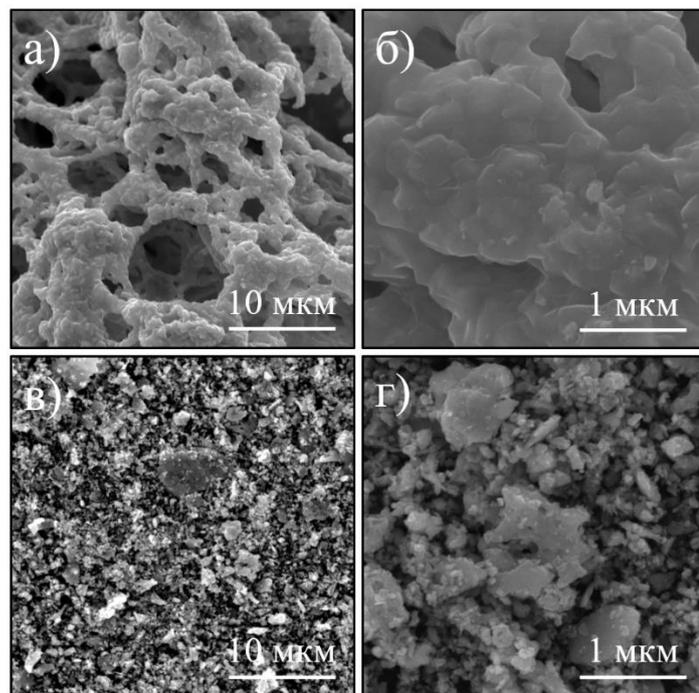


Рисунок 82 – Микрофотографии СЭМ исходного (а – б) и после механохимической обработки в течение 8 часов (в – г) образцов LiZnMn феррита, синтезированного при $\varphi = 0.6$

Таким образом, проведенные исследования влияния механохимической обработки на структуру и морфологию порошков литий-цинк-марганцевых ферритов позволило определить оптимальный режим помола (8 часов), при котором возможно существенное уменьшение среднего размера частиц синтезируемых порошков. Следует отметить, что длительная механохимическая обработка способна вызвать волнообразный рост размера зерен конечных керамических изделий за счет значительного уменьшения среднего размера частиц исходного порошка и, как следствие, значительного увеличения их поверхностной энергии. Поэтому оптимальным режимом является помол, способный разбить микронные агломераты, образующиеся в процессе самовоспламенения и затрудняющие спекание продуктов горения, но

в тоже время не приводящий к уменьшению среднего размера частиц.

5.1.2 Влияние температурных режимов спекания на состав и структуру литий-цинк-марганцевых ферритов

Исходный порошок был получен методом растворного горения с использованием глицина в качестве топлива при окислительно-восстановительном соотношении $\varphi = 0.6$. Выбор этого соотношения основывается на разделе 3.2.1, где было показано, что максимальная степень кристалличности достигается именно в этом случае. Выбор режима механохимической обработки исходного порошка и количество добавки оксида висмута был сделан на основе результатов, изложенных в разделе 5.1.1 и литературных данных [166, 371].

Предкерамический порошок механохимически обрабатывался в вибрационной мельнице в водной среде в течение 8 часов с добавлением пластификатора (1 мас. % полиэтиленгликоля) и добавки, снижающей температуру спекания, в качестве которой выступал оксид висмута (1.5 вес. % Bi_2O_3) с применением стальных шаров диаметром 8 мм. Полученная суспензия была высушена при температуре 120 °С в воздушной атмосфере и затем вручную перетиралась через сито. Полученный пресс-порошок формовался с использованием изостатического (для образцов в форме стержней круглого сечения) и гидравлического (для образцов в форме колец) прессования при давлении 1.5 т/см². Полученные спрессованные заготовки отжигались в воздушной атмосфере при различных температурных режимах в течение 8 часов. В таблице 9 приведен полный список полученных керамических образцов.

Таблица 9 – Список спеченных керамических образцов на базе LiZnMn феррита

№	Имя	Температура спекания, °С	Режим спекания, часы	Форма керамики
1	LZM-900	900	8	кольцо, стержень, сфера
2	LZM-925	925	8	кольцо, стержень, сфера
3	LZM-950	950	8	кольцо, стержень, сфера
4	LZM-975	975	8	кольцо, стержень, сфера
5	LZM-1000	1000	8	кольцо, стержень, сфера
6	LZM-1025	1025	8	кольцо, стержень, сфера
7	LZM-1050	1050	8	кольцо, стержень, сфера
8	LZM-1075	1075	8	кольцо, стержень, сфера

Для определения оптимальной температуры термической обработки полученного исходного предкерамического порошка литий-цинк-марганцевого феррита для удаления непрореагировавшей органики были выполнены термогравиметрический анализ, и дифференциально-сканирующая калориметрия, результаты которых представлены на рисунке

83.

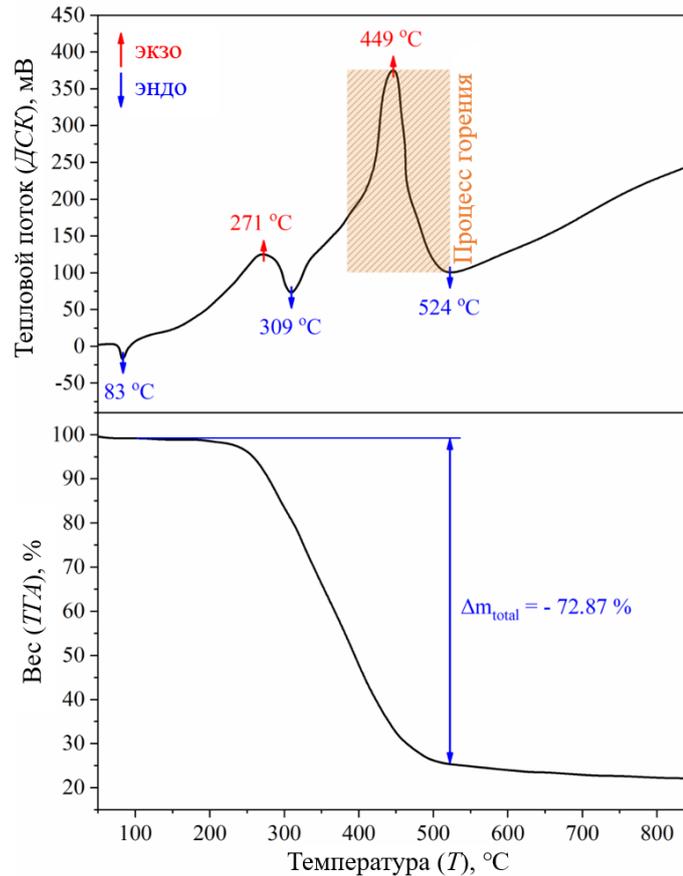


Рисунок 83 – ДСК-ТГА кривые исходного рентгеноаморфного образца LiZnMn феррита, полученного при существенном недостатке органического топлива ($\varphi = 0.2$)

В качестве образца для проведения исследования был выбран полностью рентгеноаморфный порошок, полученный при существенном недостатке глицина ($\varphi = 0.2$), что позволило определить последовательность физико-химических превращений, протекающих в процессе термической обработки продуктов растворного горения. Согласно представленным данным во время термообработки нитратов металлов и глицина возникают несколько экзотермических (83, 309 и 524 °C) и эндотермических (271 и 449 °C) эффектов, которые сопровождаются значительной потерей массы (~ 72.87%). Первый эндотермический эффект при температуре 83 °C соответствует процессу удаления из системы сорбированной воды. Затем в интервале температур от 271 °C (экзотермический эффект) до 309 °C (эндотермический эффект) происходит реакция окисления глицина, сопровождающаяся обильным газовыделением простых оксидов (CO, CO₂, NO, NO₂), образовавшихся из непрореагировавших остатков органического топлива и нитратов, и удалением остатков глицина из системы соответственно. Следует отметить, что процесс окисления глицина сопровождается наиболее интенсивной потерей массы. При достижении температуры, равной 449 °C, наблюдается экзотермический эффект, соответствующий процессу образования и кристаллизации литий-цинк-марганцевого феррита. Характерно, что температура образования и кристаллизации около 400-500 °C наблюдается и во

многих других системах ферритов и ортоферритов редкоземельных элементов, полученных методом растворного горения [49, 50]. Таким образом, была определена наиболее оптимальная температура (600 °С) термической обработки исходного сожжённого порошка, при которой возможно полное удаление непрореагировавших органических соединений из системы.

Основной задачей первого этапа получения керамических изделий является получение исходного предкерамического наноструктурированного порошка литий-цинк-марганцевого феррита методом растворного горения, отвечающего по основным компонентам составу $\text{Li}_{0.54}\text{Zn}_{0.11}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}_{2.26}\text{O}_4$. Важным фактором, влияющим на процесс дальнейшего спекания исходного порошка и функциональные свойства конечных керамических изделий, является его пористость и морфология. В предыдущем разделе 3.2.1 было показано, что наиболее оптимальным с точки зрения высокопористой морфологии и развитой поверхности является порошок литий-цинк-марганцевого феррита, синтезированный при стехиометрическом соотношении органического топлива к нитратам ($\varphi = 0.8$).

На рисунке 84 представлены результаты анализа химического состава синтезированного исходного порошка (рисунок 84а) и микрофотографии СЭМ, позволяющие оценить особенности его морфологии (рисунок 84б). Результаты обработки полученного энергодисперсионного спектра и данные атомно-абсорбционной спектроскопии показывают, что синтезированный образец содержит пять основных элементов: Mn, Zn, Fe, Li и O.

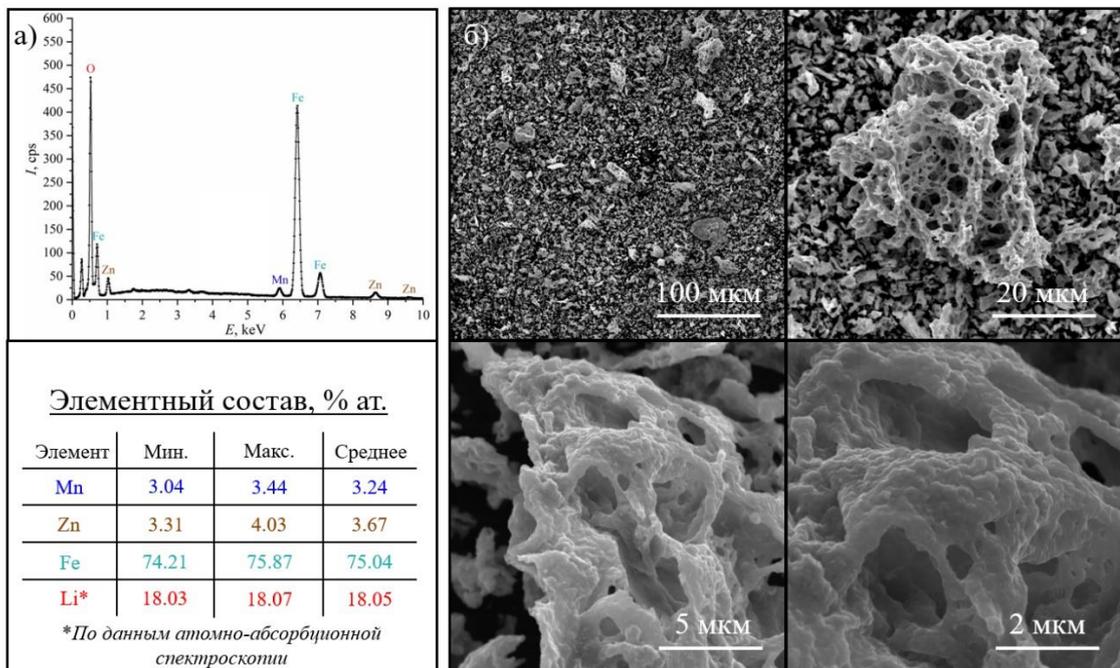


Рисунок 84 – Результаты элементного анализа и ЭДС спектр (а) и микрофотографии СЭМ (б) исходного порошка литий-цинк-марганцевого феррита

Их относительная доля составляет 3.24 %, 3.67 %, 75.04 % и 18.05 % соответственно без учета атомов кислорода. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что

синтезированный порошок отвечает по соотношению основных элементов многокомпонентному литиевому ферриту состава $\text{Li}_{0.54}\text{Zn}_{0.11}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}_{2.26}\text{O}_4$ в пределах погрешности метода определения. Отсутствие атомов углерода и азота в образце объясняется проведением дополнительной термической обработки при температуре 600 °С. Результаты элементного анализа полученных керамических изделий подтверждают их соответствие по химическому составу исходному порошку и приведены в таблице 10. Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом температуры спекания происходит небольшое уменьшение доли лития в спеченных образцах, что связано с возможностью его улетучивания при температурах выше 1000 °С.

Таблица 10 – Элементный состав спеченных керамических изделий на базе LiZnMn феррита

№	Образец- $T_{\text{спек}}$	Mn	Zn	Fe	Li
1	LZM-900	3.22	3.69	75.04	18.05
2	LZM-925	3.26	3.70	75.00	18.04
3	LZM-950	3.19	3.65	75.11	18.05
4	LZM-975	3.19	3.60	75.15	18.06
5	LZM-1000	3.21	3.61	75.31	17.87
6	LZM-1025	3.24	3.64	75.28	17.84
7	LZM-1050	3.22	3.63	75.39	17.76
8	LZM-1075	3.20	3.65	75.46	17.69

Результаты сканирующей электронной микроскопии исходного сожжённого порошка демонстрируют образование высокопористой микроструктуры с развитой поверхностью. Известно, что в зависимости от исходной реакционной среды возможно образование как выраженных микронных агломератов, состоящих из наночастиц в случае использования окислительно-восстановительных соотношений близких к стехиометрическим, так и морфологии продуктов горения без отличительных особенностей при значительном избытке или недостатке топлива. В последнем случае необходима более продолжительная механохимическая обработка или выбор более высокой температуры спекания для успешно получения керамических изделий с низкой пористостью и хорошими магнитными и электромагнитными характеристиками. Морфология полученного в этой работе порошка позволяет разрушить её без использования длительного помола в вибрационной мельнице, что положительно сказывается на скорости и простоте проведения синтеза. Таким образом, был успешно получен предкерамический порошок LiZnMn феррита состава $\text{Li}_{0.54}\text{Zn}_{0.11}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}_{2.26}\text{O}_4$, пригодный для дальнейшего спекания конечных керамических образцов.

Кривые усадки спрессованных образцов литий-цинк-марганцевого феррита, полученные при спекании с использованием дилатометра, приведены на рисунке 85. Полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от выбранного режима спекания конечная усадка

образцов и скорость их уплотнения существенно изменяются. Наименьшая усадка наблюдается в случае с образцами *LZM-900*, *LZM-925* и *LZM-950* (9.1 %, 17.2 % и 19.7 % соответственно), которые демонстрируют начальное расширение и последующее резкое уплотнение образцов (рисунок 85а). Отдельно следует отметить образец *LZM-900*, кривая усадки которого не выходит на плато после резкого уплотнения, что свидетельствует о том, что температуры 900 °С недостаточно для полного и успешного спекания данного образца, что в дальнейшем будет подтверждено данными сканирующей электронной микроскопии. Внешний вид и тенденция кривой усадки образца *LZM-925* фактически аналогичны *LZM-900*, но, тем не менее, конечная усадка данной композиции фактически в 2.5 раза больше. Образцы *LZM-975*, *LZM-1000* и *LZM-1025* имеют практически идентичную величину усадки (23.5 %, 24.3 % и 25.4 % соответственно) и скорость уплотнения, которая почти в 3 раза превышает таковую по сравнению с образцом *LZM-900*. Образцы *LZM-1050* и *LZM-1075* продемонстрировали наибольшую скорость и величину усадки, которая составляет 27.6 % и 28.0 % соответственно. Следует отметить, что наибольшие различия в скорости и величине уплотнения наблюдаются в случае с образцами, спеченными в диапазоне температур от 900 до 950 °С, что позволяет косвенно определить наиболее оптимальным режимом спекания температуры выше 975 °С.

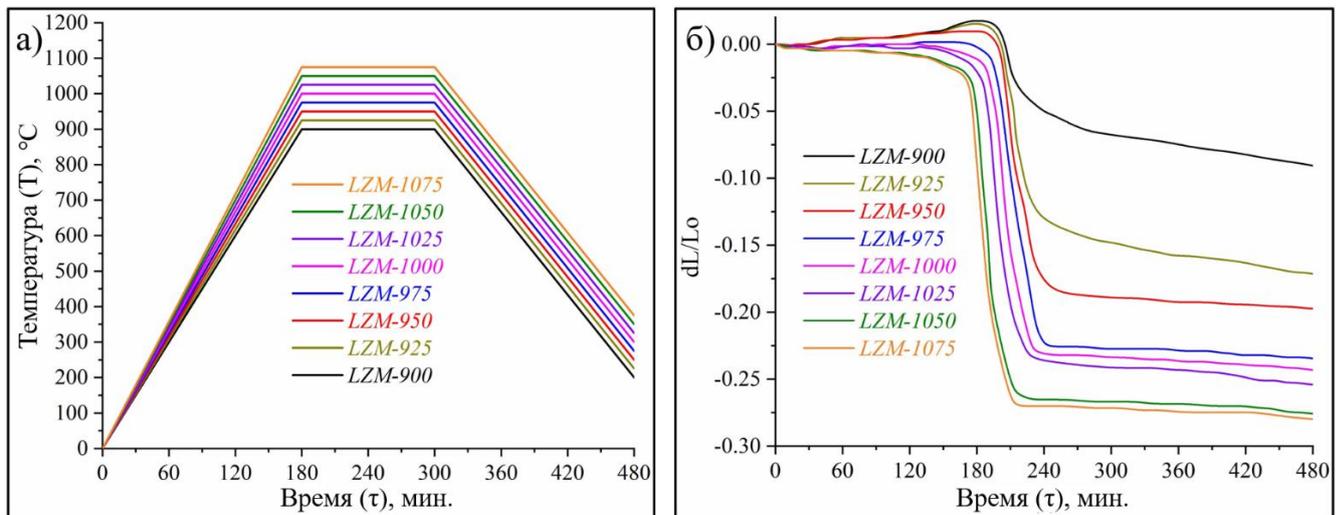


Рисунок 85 – Температурные режимы спекания (а) и кривые усадки (б) спрессованных образцов литий-цинк-марганцевых ферритов

Известно, что скорость и величина усадки образцов в случае с порошками, полученными по классической твердофазной технологии с использованием оксидов и карбонатов соответствующих металлов, зависит в первую очередь от времени помола в вибрационных или планетарных мельницах и диаметре использованных стальных шаров [372]. Чаще всего рост величины усадки связан с размером исходного предкерамического порошка и его насыпной плотности. Тем не менее, порошки, полученные методом глицин-нитратного горения, обладают гораздо более развитой поверхностью и меньшим размером частиц, которые собраны в

микронные агломераты, за счет чего их изначальная плотность, скорость и механизм уплотнения может существенно отличаться от порошков, полученных твердофазными методами [373]. Это в первую очередь связано с различием поверхностной энергии частиц порошков, которая в свою очередь является ключевой характеристикой, влияющей на процесс спекания [374]. В начальный период спекания происходит существенная усадка образцов (рисунок 85а, промежуток между 150 и 210 мин.), связанная с интенсивным увеличением площади контакта между частицами, в результате чего плотность образцов возрастает, тогда как на средней и заключительной стадии спекания происходит образование сетки границ зерен и накоплением частиц в точках соприкосновения. В случае с порошками, полученными методом растворного горения, требуется более длительное время выдержки, либо более высокие температуры для роста исходных частиц до субмикронного размера и дальнейшего образования зерен.

Фазовый и структурный анализ спеченных керамических изделий на базе литий-цинк-марганцевого феррита, синтезированного методом растворного горения, был выполнен методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, результаты которой представлены на рисунке 5.8.

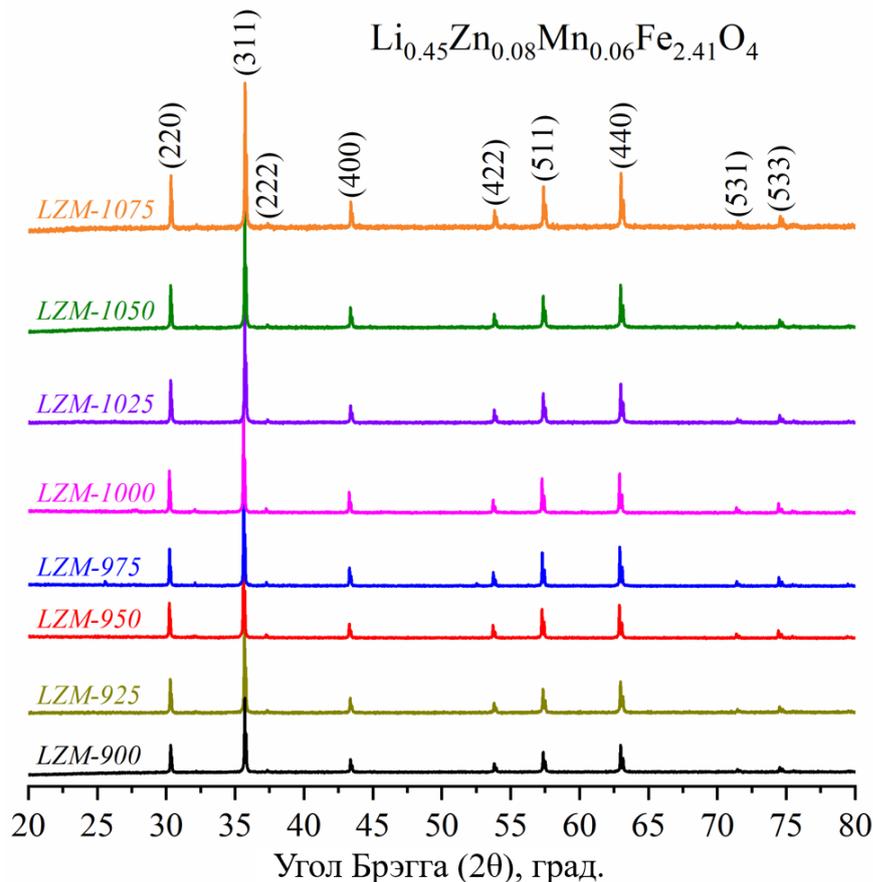


Рисунок 86 – Дифрактограммы керамических образцов LiZnMn феррита, спеченных при различных температурных режимах

Полученные данные свидетельствуют о том, что во всех спеченных образцах присутствует одна упорядоченная фаза $\text{Li}_{0.5(1-x+y)}\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{2.5-0.5(x+3y)}\text{O}_4$ феррита (JCPDS # 52-0278). С

повышением температуры спекания наблюдается существенное увеличение интенсивности основных рефлексов, которое, тем не менее, не сопровождается заметным изменением величины их уширения. Это свидетельствует об отсутствии аморфной фазы литий-цинк-марганцевого феррита во всех образцах, что подтверждается результатами расчета степени кристалличности (α), выполненной с использованием внутреннего эталона (Si) по методу Ритвельда, значения которой лежат в диапазоне от 97 до 99 %.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа с ростом температуры спекания происходит незначительное изменение параметров решетки (таблица 11), значения которых, тем не менее, остаются достаточно близкими друг к другу. Это, по всей видимости, связано с небольшим изменением химического состава спеченных образцов (таблица 10) и уменьшением доли лития при спекании при температурах выше 1000 °С.

Таблица 11 – Структурные параметры спеченных при различных температурных режимах образцов литий-цинк-марганцевых ферритов

№	Образец	α , %	$a = b = c$, Å	V , Å ³	R_p , %	R_{wp} , %
1	LZM-900	96.4	8.294(5)	570.651(1)	3.44	4.48
2	LZM-925	97.5	8.297(4)	571.249(8)	3.27	4.32
3	LZM-950	98.9	8.251(7)	561.862(8)	3.15	4.30
4	LZM-975	98.8	8.247(5)	561.005(3)	3.17	4.21
5	LZM-1000	98.8	8.243(6)	560.209(9)	2.99	4.09
6	LZM-1025	99.1	8.315(8)	575.058(6)	3.05	4.15
7	LZM-1050	99.3	8.317(7)	575.452(9)	2.84	3.97
8	LZM-1075	99.4	8.317(1)	575.328(4)	2.91	4.02

Обращает на себя внимание тот факт, что в серии образцов, спеченных при температурах 900 – 1000 °С, наблюдается тенденция к уменьшению параметров элементарной ячейки с 8.297(4) до 8.243(6) Å, что, по всей видимости, связано с процессом окончательного замещения катионов Fe³⁺ катионами Zn²⁺ и Mn²⁺ в тетраэдрических позициях (A) [298]. Это подтверждается уменьшением доли аморфной фазы с 96.4 % в образце LZM-900 до 98.8 % в случае образца LZM-1000. В свою очередь, при температурах выше 1000 °С (образцы LZM-1025, LZM-1050 и LZM-1075) происходит незначительное уменьшение массовой доли атомов лития, что приводит к последующему изменению параметров элементарной ячейки от 8.243(6) до 8.317(1) Å. С учетом того, что в образцах, спеченных при температурах 1025 – 1075 °С, значения параметров элементарной ячейки фактически равны друг другу, можно говорить о полном завершении процесса замещения катионов железа атомами цинка и марганца при данных температурных режимах.

Микрофотографии СЭМ керамических образцов литий-цинк-марганцевого феррита,

спеченных в диапазоне температур от 900 до 1075 °С, представлены на рисунке 87. Как следует из приведенных данных, выбранный температурный режим спекания существенно влияет на микроструктуру конечных керамических изделий. В случае с образцом *LZM-900* наблюдается переходная плохо спеченная композиция, граничащая по своей морфологии между исходным предкерамическим перемолотым порошком и спеченной керамикой. Несмотря на присутствие спекшихся агломератов со средним размером предзерновых зародышей порядка 0.35 мкм, появление четкой границы зерен не наблюдается. С повышением температуры спекания до 925 °С спеченный образец приобретает более привычную для керамики микроструктуру с выраженными и хорошо различимыми зернами, который, тем не менее, обладает сравнительно высокой пористостью (~ 23.47 %). С последующим ростом температуры образцы приобретают все более выраженную микроструктуру с сопутствующим увеличением среднего размера зерен (с 0.35 у *LZM-900* до 2.96 мкм у *LZM-1075*) и уменьшением пористости (с 23.47 у *LZM-900* до 3.86 % у *LZM-1075*) (рисунок 88). Представленные данные хорошо коррелируют и объясняют особенность увеличения степени усадки образцов, обсуждаемую ранее.

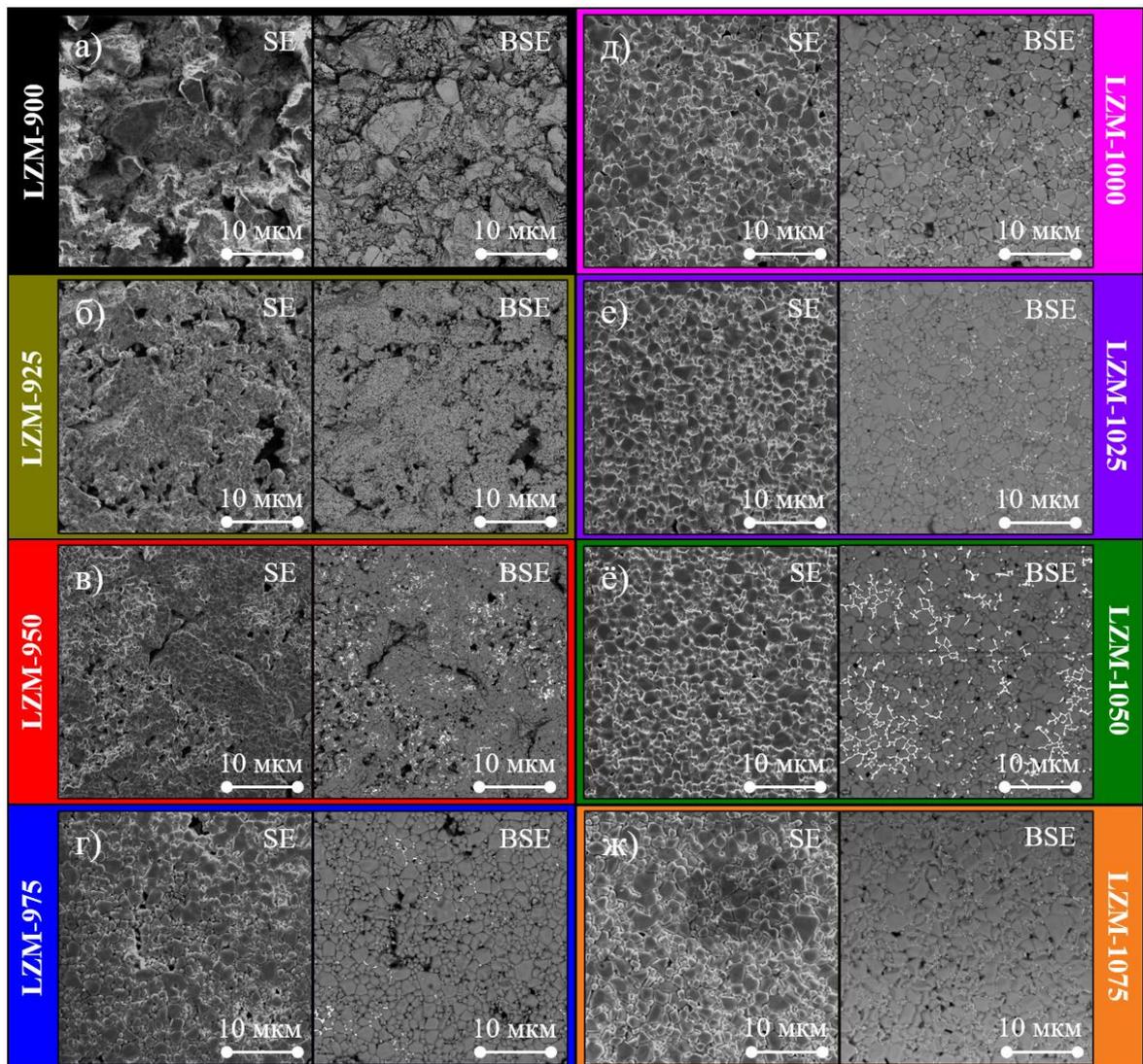


Рисунок 87 – Микроструктура керамических образцов литий-цинк-марганцевых ферритов,

спеченных при различных температурных режимах

Следует отметить, что наиболее интенсивный рост среднего размера зерен наблюдается в случае образцов спеченных в интервале температур от 900 до 1000 °С (рисунок 88а). Кроме того, пористость образцов, полученных при температурах 975 – 1075 °С, фактически не изменяется (рисунок 88б). Это дополнительно указывает на тот факт, что успешное спекание керамических образцов на базе исходных порошков, полученных методом растворного горения, требует температур выше 1000 °С.

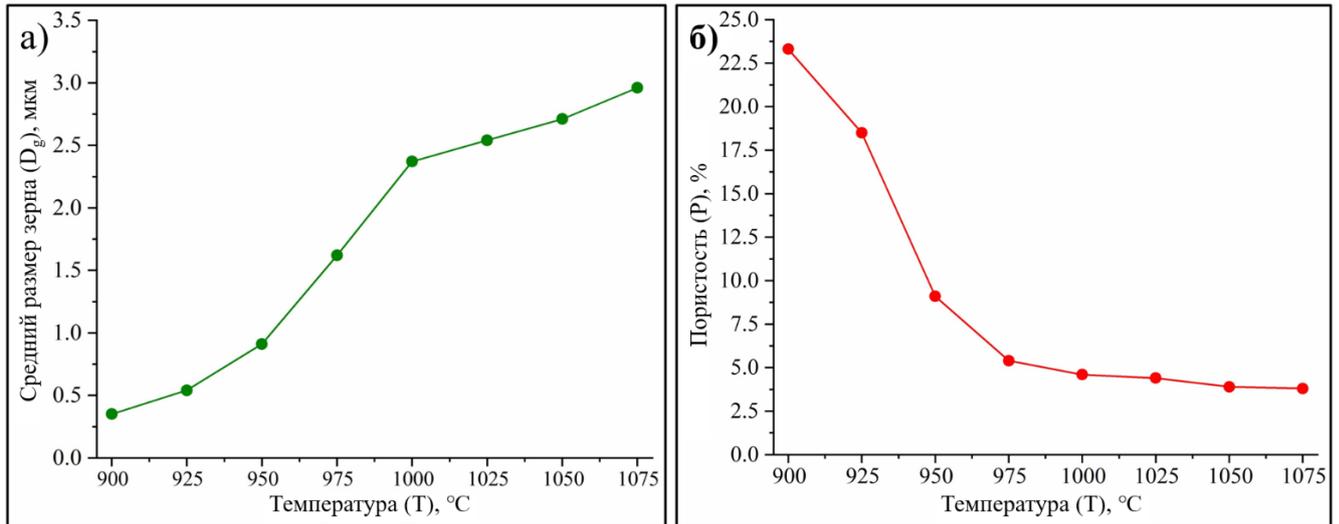


Рисунок 88 – Средний размер зерна (а) и пористость (б) керамических образцов литий-цинк-марганцевых ферритов, спеченных при различных температурных режимах

Характерно, что на микрофотографиях образцов *LZM-900* и *LZM-925*, полученных с использованием BSE-детектора, не наблюдается оксида висмута, что объясняется отсутствием выраженных границ зерен и, как следствие, невозможности его появления в межзеренных областях. Все основные структурные свойства полученных образцов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Микроструктурные параметры LiZnMn керамических изделий

№	Образец	Средний размер зерен (D_{grain}), мкм	Плотность (ρ_{exp}), g/cm^3	Пористость, %
1	LZM-900	0.35	3.89	23.47
2	LZM-925	0.56	4.12	18.55
3	LZM-950	0.91	4.45	9.23
4	LZM-975	1.63	4.77	5.42
5	LZM-1000	2.37	4.84	4.62
6	LZM-1025	2.54	4.85	4.41
7	LZM-1050	2.71	4.84	3.94

8	LZM-1075	2.96	4.84	3.86
---	----------	------	------	------

5.1.3 Влияние температурных режимов спекания на магнитные и электромагнитные характеристики литий-цинк-марганцевых ферритов

Магнитные $B-H$ петли гистерезиса спеченных образцов литий-цинк-марганцевого феррита были получены в диапазоне от -4000 до 4000 А/м и представлены на рисунке 89. Согласно данным измерений, наблюдается существенное изменение внешнего вида петель в зависимости от выбранных температурных режимов. Так, образец LZM-900 имеет наиболее широкую петлю гистерезиса среди всех спеченных композиций и наименьшие значения как остаточной индукции ($B_r = 761.4$ Гс), так и индукции насыщения ($B_s = 1234.3$ Гс).

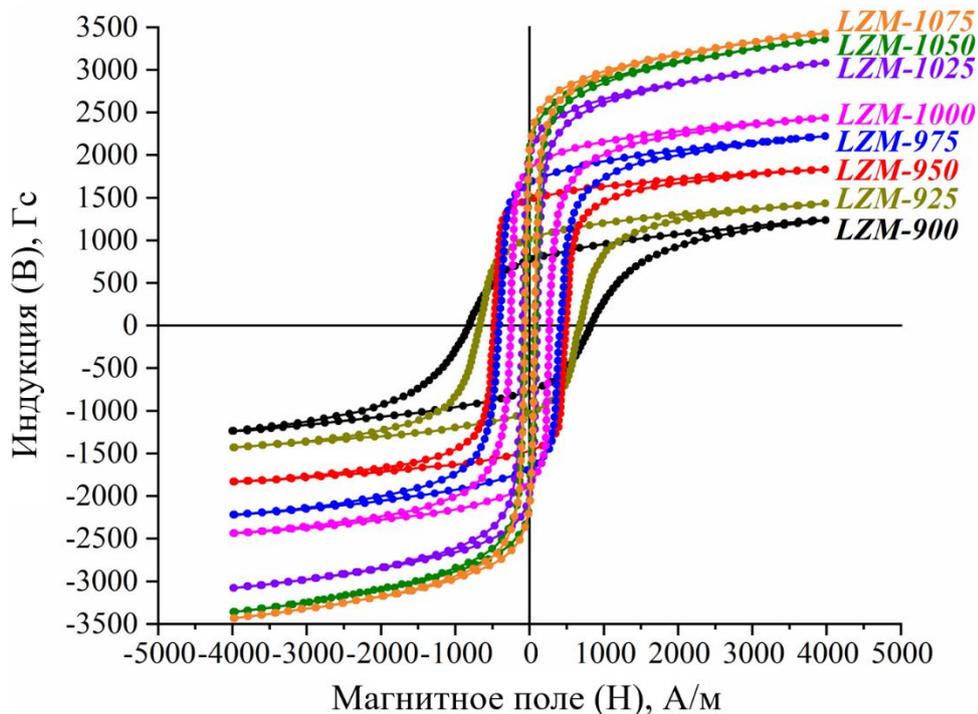


Рисунок 89 – Магнитные В-Н петли гистерезиса керамических образцов литий-цинк-марганцевых ферритов, спеченных при различных температурных режимах

Величина коэрцитивной силы, напротив, достигает своего максимума именно в данном случае ($H_c = 816.6$ А/м). С ростом температуры спекания наблюдается значительное увеличение параметров B_s и B_r до 2131.3 и 3431.71 Г соответственно (рисунок 90а). Параллельно с этим величина коэрцитивной силы существенно уменьшается, достигая своего минимума в случае образца LZM-1075 (51.3 А/м). Несмотря на отсутствия каких-либо перегибов на представленных кривых обращает на себя внимание тот факт, что наиболее значительное изменение остаточной индукции происходит при переходе от температуры спекания от 950 до 975 °С (увеличение на 47.4 %), тогда как в случае индукции насыщения самое большое изменение было зафиксировано

между образцами *LZM-1000* и *LZM-1025* (26.35 %). Как и B_s , коэрцитивная сила сильнее всего изменяет при переходе от температуры спекания от 1000 до 1025 °С (уменьшение на 38.9 %).

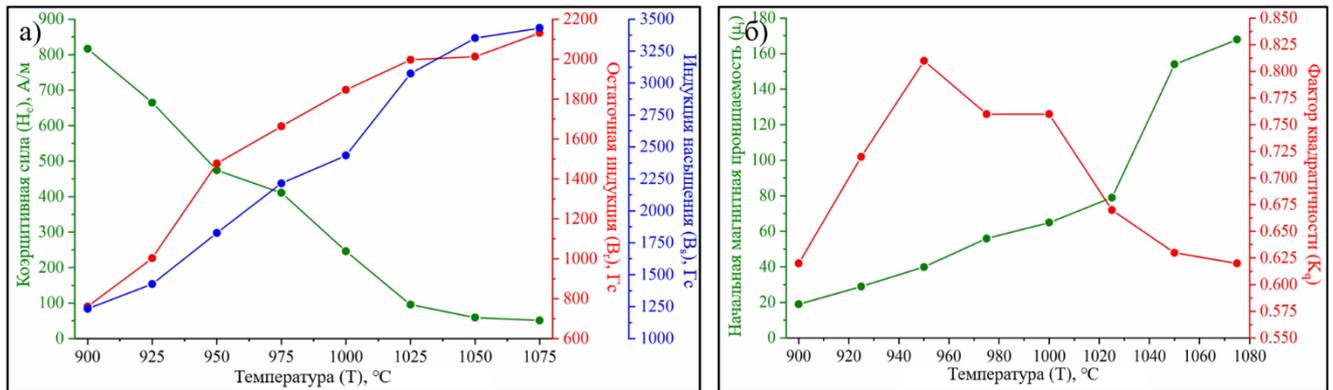


Рисунок 90 – Зависимость коэрцитивной силы, остаточной индукции и индукции насыщения (а) и начальной магнитной проницаемости и фактора квадратичности (б) от температуры спекания литий-цинк-марганцевых ферритов

Подобная особенность изменения основных магнитных параметров существенно влияет на вторичные характеристики магнитных петель гистерезиса и отражена на зависимостях фактора квадратичности (K_q) и начальной магнитной проницаемости (μ_i) (рисунок 90б). Из представленных данных следует, что максимальное значение K_q (0.81) наблюдается в случае образца, спеченного при температуре 950 °С. Образцы *LZM-975* и *LZM-1000* также имеют фактор квадратичности близкий к максимальному (0.76). Во всех остальных случаях наблюдается его существенное уменьшение до 0.62 в случае образцов *LZM-900*, *LZM-1050* и *LZM-1075* и до 0.73 у образца, спеченного при температуре 925 °С. Подобное изменение K_q можно отчетливо наблюдать и на исходных петлях гистерезиса, на которых у образца *LZM-950* действительно присутствует наиболее прямоугольная петля. Это объясняется тем, что именно в случае LiZnMn феррита, спеченного при температуре 950 °С, значения остаточной индукции и индукции насыщения наиболее близки друг к другу (1478.0 к 1828.2 Гс соответственно). Исходя из этого существенное изменение величины K_q в меньшую сторону у образцов, спеченных в диапазоне температур от 1025 до 1075 °С, вызванное значительным увеличением индукции насыщения (от 2434.0 Гс в случае образца *LZM-1000* до 3431.7 Гс у образца *LZM-1075*) и незначительным изменением остаточной индукции (от 1846.23 Гс у образца *LZM-1000* до 2131.3 Гс в случае *LZM-1075*), следует отнести к особенностям изменения основных магнитных параметров в зависимости от температуры отжига.

Известно, что намагниченность насыщения может существенно возрастать с ростом температуры спекания, тогда как коэрцитивная сила в первую очередь зависит от эволюции микроструктуры, в особенности в случае керамики со средним размером зерен в пределах нескольких микрон [375]. Зависимость остаточной индукции от температуры спекания изменяется гораздо более сложным и немонотонным образом [376]. Как демонстрируют

полученные результаты, эти утверждения в полной мере реализуются и в керамических образцах, полученных на базе порошков, синтезированных методом растворного горения. Действительно, с увеличением температуры спекания и сопутствующим существенным ростом размеров зерен от 0.35 до 2.96 мкм (таблица 12), можно наблюдать значительное увеличение коэрцитивной силы и индукции насыщения, тогда как остаточная индукция изменяется гораздо более непредсказуемым образом. Следует отметить, что на особенности магнитных параметров образцов, спеченных в температурном диапазоне 900 – 1000 °С, определенное влияние может оказывать изменение параметров элементарной ячейки и степени кристалличности образцов (особенно в случае *LZM-900* и *LZM-925*). Тем не менее, образцы под маркировкой *LZM-1025*, *LZM-1050* и *LZM-1075* имеют идентичные параметры элементарной ячейки и степени кристалличности, и изменение их магнитных характеристик связано исключительно с эволюцией микроструктуры. Все первичные и вторичные измеренные магнитные параметры приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Магнитные параметры литий-цинк-марганцевых ферритов, спеченных при различных температурных режимах

№	Образец	Остаточная индукция (B_r), Гс	Индукция насыщения (B_s), Гс	Коэрцитивная сила (H_c), А/м	Начальная магнитная проницаемость (μ_i)	Фактор квадратичности (K_q)
1	LZM-900	761.4	1234.3	816.6	19	0.62
2	LZM-925	1002.9	1428.3	665.1	29	0.72
3	LZM-950	1478.0	1828.2	474.5	40	0.81
4	LZM-975	1664.1	2216.2	410.8	56	0.76
5	LZM-1000	1846.2	2433.9	246.5	65	0.76
6	LZM-1025	1996.7	3075.4	96.0	79	0.67
7	LZM-1050	2013.5	3352.7	59.4	154	0.63
8	LZM-1075	2131.3	3431.7	51.3	168	0.62

Таким образом, анализ значений основных магнитных параметров (B_r , B_s , H_c) демонстрирует, что наиболее перспективным выглядит образец, спеченный при температуре 1075 °С, который за счет своей низкой коэрцитивной силы может быть отнесен к классу ультрамагнитомягких материалов ($H_c < 1$ Э), и который обладает достаточно высокой индукцией насыщения для применения в качестве СВЧ-материала ($B_s = 1000 - 4750$ Гс) [164, 377]. Тем не менее, с точки зрения коэффициента прямоугольности, который является основным параметром, характеризующим магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса предпочтительнее, выглядят образцы под маркировкой *LZM-975* и *LZM-1000*, которые хоть и имеют параметры остаточной индукции, индукции насыщения и коэрцитивной силы значительно

ниже чем у образца, спеченном при 1075 °С, но все равно могут быть отнесены к классу магнитомягких материалов, пригодных для использования в СВЧ-устройствах.

Значения диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрических потерь (ϵ'') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta_\epsilon$) были определены с использованием резонаторного метода на керамических образцах в форме стержней круглого сечения. Ширина линии ферромагнитного резонанса (ΔH) и ширина линии резонанса спиновых волн (ΔH_k) измерялись на образцах в форме сфер. Все измерения проводились на частоте 9.4 ГГц. Полученные зависимости электромагнитных характеристик от температуры спекания литий-цинк-марганцевого феррита, полученного на основе порошка, синтезированного методом глицин-нитратного горения, представлены на рисунке 91. Исходя из результатов измерений следует, что все основные электромагнитные параметры спеченных образцов монотонно возрастают в интервале температур спекания от 900 до 975 °С, после чего выходят на плато и фактически не изменяются. Минимальные электромагнитные характеристики ($\epsilon' = 3.22$; $\epsilon'' = 3.38 \cdot 10^{-4}$; $\tan \delta_\epsilon = 1.05 \cdot 10^{-4}$; $\Delta H = 45$ Э; $\Delta H_k = 0.38$ Э) ожидаемо наблюдаются у образца *LZM-900*, обладающим наименее выраженной границей сеток зерен. В свою очередь образцы, спеченные при температурах выше 1000 °С (*LZM-1000*, *LZM-1025*, *LZM-1050* и *LZM-1075*), напротив, демонстрируют гораздо более высокие значения электромагнитных параметров ($\epsilon' = 11.24 - 11.52$; $\epsilon'' = 6.01 \cdot 10^{-3} - 6.32 \cdot 10^{-3}$; $\tan \delta_\epsilon = 5.35 \cdot 10^{-4} - 5.49 \cdot 10^{-4}$; $\Delta H = 259 - 280$ Э; $\Delta H_k = 1.75 - 1.87$ Э), которые изменяются в сравнительном небольшом интервале с повышением температуры спекания и достигают максимума в случае образца под маркировкой *LZM-1075*.

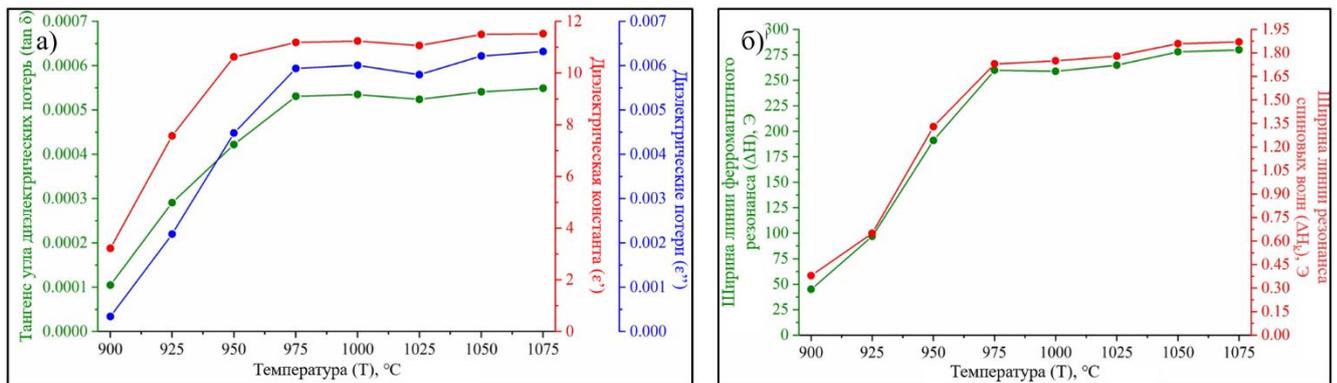


Рисунок 91 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрической константы и диэлектрических потерь (а), и ширины линии ферромагнитного резонанса и ширины линии резонанса спиновых волн (б) от температуры спекания LiZnMn ферритов

Обращает на себя внимание тот факт, что значения ΔH и ΔH_k у образцов *LZM-975*, *LZM-1000* и *LZM-1025* фактически равны. Это объясняется тем, что основное влияние на электромагнитные параметры литиевых ферритов оказывает их химический и фазовый состав [378], в особенности увеличение доли Ti и Mn [37], тогда как микроструктура является

второстепенным фактором, влияющим в первую очередь на магнитное поведения конечных керамических изделий. В особенности это влияние уменьшается в случае субмикронных и микронных зерен размером до 5 – 10 мкм [379]. В ряду образцов *LZM-975*, *LZM-1000* и *LZM-1025* средний размер зерен изменяется от 0.91 до 2.37 мкм, тогда как фактор квадратичности напротив, остается неизменным (таблица 13), что и объясняет незначительное различие данных образцов по величинам ΔH и ΔH_k . Все измеренные электромагнитные характеристики спеченных образцов LiZnMn феррита представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Электромагнитные параметры литий-цинк-марганцевых ферритов, спеченных при различных температурных режимах

№	Образец	Диэлектрическая константа (ϵ')	Диэлектрические потери (ϵ'')	Тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta_\epsilon$)	Ширина линии ферромагнитного резонанса (ΔH), Э	Ширина линии резонанса спиновых волн (ΔH_k), Э
1	LZM-900	3.22	$3.38 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$	45	0.38
2	LZM-925	7.57	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$2.91 \cdot 10^{-4}$	97	0.65
3	LZM-950	10.63	$4.48 \cdot 10^{-3}$	$4.22 \cdot 10^{-4}$	191	1.33
4	LZM-975	11.19	$5.94 \cdot 10^{-3}$	$5.31 \cdot 10^{-4}$	260	1.73
5	LZM-1000	11.24	$6.01 \cdot 10^{-3}$	$5.35 \cdot 10^{-4}$	259	1.75
6	LZM-1025	11.07	$5.80 \cdot 10^{-3}$	$5.24 \cdot 10^{-4}$	265	1.78
7	LZM-1050	11.50	$6.22 \cdot 10^{-3}$	$5.41 \cdot 10^{-4}$	278	1.86
8	LZM-1075	11.52	$6.32 \cdot 10^{-3}$	$5.49 \cdot 10^{-4}$	280	1.87

Следует отметить, что единственным параметром, демонстрирующим немонотонную зависимость от температуры спекания, является ϵ'' , который увеличивается вплоть до *LZM-1000* ($6.01 \cdot 10^{-3}$), затем незначительно уменьшается у образца, спеченного при температуре 1025 °С и после этого продолжает увеличиваться вплоть до образца *LZM-1075*. Кроме того, величина диэлектрических потерь образца *LZM-1025* меньше не только по отношению к *LZM-1000*, но и по отношению к *LZM-975*. Как и в случае с ΔH и ΔH_k характер подобной зависимости можно объяснить как более высоким фактором квадратичности образцов *LZM-975* и *LZM-1000*, так и различием параметров элементарной ячейки (которые для этих двух образцов фактически идентичны, но существенно отличаются при переходе к *LZM-1025*). Тем не менее, с учетом того, что разница в параметре ϵ'' между образцами, спеченными при температурах 1000 и 1025 °С, находится в пределах ~ 5 %, можно утверждать, что это не оказывает существенного влияния на характер их магнитных и электромагнитных свойств. Таким образом, как и в случае магнитных

параметров, наиболее перспективным с точки зрения электромагнитных свойств является образец под маркировкой *LZM-1075*.

5.1.4 Особенности магнитных и электромагнитных свойств керамических образцов литий-цинк-марганцевых ферритов на основе порошков, синтезированных методом растворного горения

Приведенные в предыдущем разделе 5.1.3 данные об особенностях магнитного и электромагнитного поведения литий-цинк-марганцевых ферритов, полученных на основе порошка, синтезированного методом растворного горения, позволяет говорить о существенном влиянии не только температурных режимов обработки на структурные и микроструктурные особенности керамики, но и их производных величин (среднего размера зерна, параметров элементарной ячейки, степени кристалличности и т.д.) на функциональные свойства конечных изделий. Как уже было сказано ранее, ключевым параметром, влияющим на функциональные свойства СВЧ-материалов на базе многокомпонентных литиевых ферритов, является средний размер зерна и химический и фазовый состав. Несмотря на изменение среднего размера зерен в сторону увеличения, у образцов спеченных во всем выбранном температурном интервале (900 – 1075 °С), маловероятно, чтобы именно этот фактор был ключевым в существенном изменении магнитных и электромагнитных характеристик образцов в ряду *LZM-900* – *LZM-1000*. На это указывает как немонотонное изменение ряда ключевых магнитных и электромагнитных параметров (фактора квадратичности, диэлектрических потерь, ширина линии ферромагнитного резонанса), так и существенное различие параметров элементарной ячейки и степени кристалличности. Очевидно, что данные образцы претерпевают ряд структурных изменений, связанных как с уменьшением доли аморфной фазы феррита, так и с окончательным замещением катионов Zn^{2+} и Mn^{2+} атомами Fe^{3+} , расположенных на тетраэдрических и октаэдрических позициях. Кроме того, на это дополнительно указывает тот факт, что сильнее всего параметры элементарной ячейки полностью спеченных образцов (*LZM-1025*, *LZM-1050* и *LZM-1075*) отличаются по сравнению с образцами *LZM-900* и *LZM-925*, процесс спекания которых явно прошел не полностью, и их микроструктура не демонстрирует образования явной сетки границ зерен. Напротив, в случае с образцами, спеченными в температурном интервале от 1025 до 1075 °С, параметры элементарной ячейки остаются неизменными, а степень кристалличности достигает максимальных значений (~ 99 %), и основное влияние на изменение функциональных свойств начинает оказывать именно средний размер зерен полученной керамики. Отсутствие значительного увеличения магнитных и электромагнитных параметров данных образцов следует в первую очередь связывать с малым размером зерен (от 2.54 до 2.96 мкм) и их незначительным отличием друг от друга. Увеличение температуры или времени спекания с высокой долей вероятности способно существенно повысить размер зерен и, как следствие, параметры остаточной индукции и индукции насыщения, и уменьшить коэрцитивную силу, но

одновременно с этим ухудшить фактор квадратичности, что негативно повлияет на возможность использования подобных изделий в производстве СВЧ-изделий. Одним из вариантов решения данной проблемы может быть изменение режима механохимической обработки исходного порошка и изменение количества или типа добавки снижающую температуру спекания (Bi_2O_3).

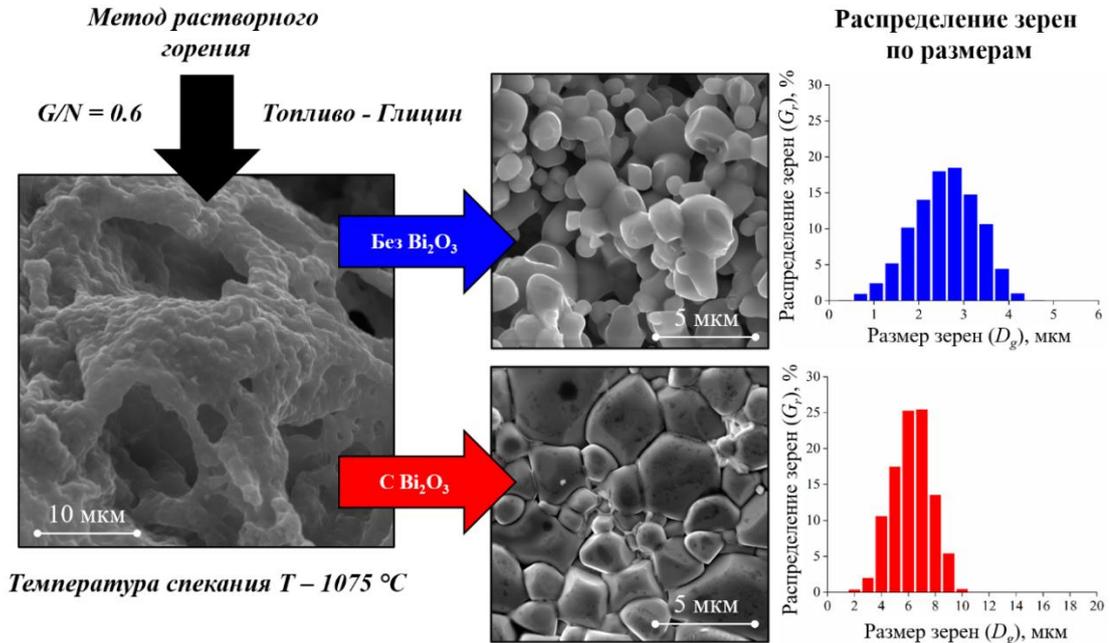


Рисунок 92 – Схематичное изображение Bi_2O_3 на процесс спекания

5.2 Магнитомягкая СВЧ-керамика на основе литий-цинк-титан-марганцевых ферритов

5.2.1 Влияние условий синтеза исходного предкерамического порошка на структурные особенности литий-цинк-титан-марганцевых ферритов

Наноструктурированные предкерамические порошки на основе литий-цинк-титан-марганцевого феррита были получены методом растворного горения с использованием глицина в качестве топлива и хелатирующего агента по технологии, подробно описанной в разделе 2.2.1. Ключевой особенностью синтеза литий-цинк-титан-марганцевого порошка является быстрое доведение раствора до самовоспламенения, что препятствует выпадению в нем примесной фазы диоксида титана, которая снижает результирующие функциональные свойства керамики [380].

Полученные продукты растворного горения механически перемалывались в агатовой ступке и отжигались при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа до удаления непрореагировавших органических соединений. Затем отожжённые порошки были смешаны с пластификатором (1 мас. % полиэтиленгликоля) с добавлением небольшого количества оксида висмута (1.5 вес. % Bi_2O_3) в качестве добавки, снижающей температуру спекания, и измельчены в вибрационной мельнице с использованием стальных шаров диаметром 8 мм в течение 8 часов. Приготовленные пресс-порошки были сформованы в кольца толщиной 4 мм и диаметром 25 мм при помощи

гидравлического пресса (400 МПа) и спекались при температуре 1075 °С в течение 8 часов. В результате были получены образцы керамики *LZTM-0.5-CER*, *LZTM-1.0-CER* и *LZTM-1.5-CER* на основе предкерамических порошков *LZTM-0.5-POW*, *LZTM-1.0-POW* и *LZTM-1.5-POW*, соответственно. Список полученных в работе образцов и условий их получения представлен в таблице 15. Следует отметить, что керамические образцы были получены в форме ферритовых колец, стержней и сфер.

Таблица 15 – Список образцов литий-цинк-марганцевых ферритов, полученных при различных φ и спеченных при различных температурных режимах

№	Образец	Тип	Условия получения	Примечание
1	LZTM-0.5-POW	Порошок	Недостаток глицина ($\varphi = 0.5$)	-
2	LZTM-1.0-POW	Порошок	Стехиометрия ($\varphi = 1.0$)	-
3	LZTM-1.5-POW	Порошок	Избыток глицина ($\varphi = 1.5$)	-
4	LZTM-0.5-CER	Керамика	Спечен при 1075 °С в течение 8 часов	Спечен на основе LZTM_P #01
5	LZTM-1.0-CER	Керамика	Спечен при 1075 °С в течение 8 часов	Спечен на основе LZTM_P #02
6	LZTM-1.5-CER	Керамика	Спечен при 1075 °С в течение 8 часов	Спечен на основе LZTM_P #03

Последовательность физико-химических превращений при стабилизирующем отжиге продуктов глицин-нитратного горения была исследована методами TGA и DSC, результаты которых приведены на рисунке 93. Согласно полученным данным, наблюдаются три экзотермических эффекта при температурах 71, 304 и 543 °С и два эндотермических эффекта при температурах 71 и 445 °С. Основная потеря массы происходила в интервале температур от 210 до 540 °С, а полная потеря массы в результате термообработки составила -74.35%. Известно, что в интервале от 150 до 250 °С происходит начало экзотермической реакции окисления органического топлива (глицина и лимонной кислоты [32], полиэтиленгликоля [337] и т.д.), сопровождающейся выделением газообразных продуктов окисления (CO/CO₂, NO/NO₂, H₂O) и, как следствие, значительной потерей массы (от 70 до 80 %). Эндотермические эффекты при температуре 71 и 304 °С относятся к процессам удаления остаточной сорбированной воды и непрореагировавшего и частично окисленного глицина, соответственно. При температуре около 445 °С происходит образование и кристаллизация LiZnTiMn феррита, что также неоднократно

наблюдалось при анализе систем на основе феррит-шпинелей и ортоферритов РЗЭ различного состава [381] (разделы 4.1.1 и 4.4.1). Таким образом, была определена оптимальная температура отжига (600 °С) продуктов растворного горения, обеспечивающая полное удаление непрореагировавших веществ и примесных органических соединений. Это особенно важно для последующего процесса спекания синтезированных порошков в керамические изделия из-за негативного влияния подобных примесных соединений на пористость и, как следствие, механические свойства.

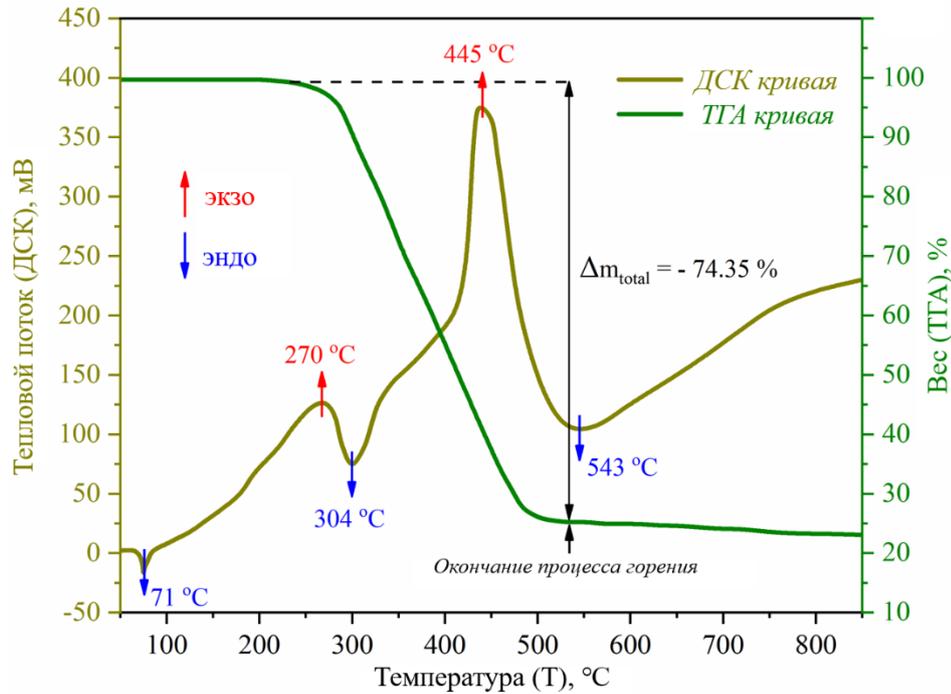


Рисунок 93 – ДСК-ТГА кривые исходного рентгеноаморфного образца литий-цинк-титан-марганцевого феррита, полученного при существенном недостатке топлива ($\varphi = 0.2$)

На рисунке 94 представлены результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии исходных наноструктурированных порошков литий-цинк-титан-марганцевого феррита, полученных методом глицин-нитратного горения и керамических изделий, спеченных на их основе. Влияние глицин-нитратного соотношения φ на фазовый и химический состав было подробно рассмотрено в разделе 3.3.1 данной диссертационной работы. Полученные результаты свидетельствуют, что все синтезированные образцы имеют высокоинтенсивные рефлексы, соответствующие фазе LiZnTiMn феррита (JCPDS # 37-1471). На дифрактограммах полученной керамики наблюдается полное исчезновение примесных фаз в образцах, спеченных на основе порошков $\varphi = 0.5$ и 1.5 , и изменение их структурных параметров к аналогичным значениям для LiZnTiMn феррита $\varphi = 1.0$, что также указывает на замещение катионами цинка, титана и марганца атомов железа в структуре первоначального литиевого феррита. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование порошков, синтезированных при различном соотношении глицина к азоту в нитратах, не влияет на структурные параметры керамики

благодаря процессу спекания, но, тем не менее, оказывают воздействие на микроструктуру, что будет продемонстрировано ниже. Таким образом, согласно результатам порошковой рентгеновской дифрактометрии, были получены керамические образцы LiZnTiMn ферритов со структурой шпинели и структурными параметрами, характерными для многокомпонентных литиевых ферритов.

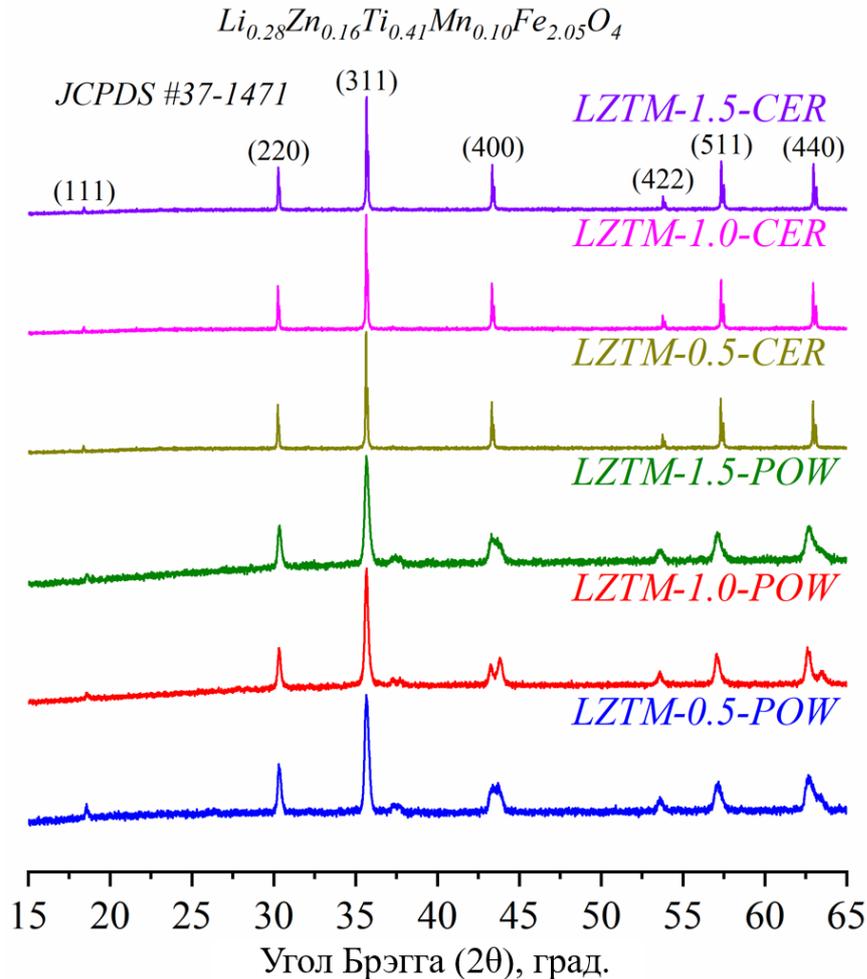


Рисунок 94 – Дифрактограммы исходных порошков LiZnTiMn феррита, полученного методом растворного горения при различных ϕ и керамические изделия, спеченные на их основе

Микроструктура литий-цинк-титан-марганцевой ферритовой керамики, спеченной на основе порошков, полученных при различных глицин-нитратных соотношениях и при температуре 1075 °С в течение 8 часов, приведена на рисунке 95а-в. Образец *LZTM-0.5-CER*, спеченный на базе порошка, синтезированного при значительном недостатке глицина, обладает небольшим количеством пустот и равномерным распределением зерен по размерам. Использование порошков, полученных при более высоких глицин-нитратных соотношениях, приводит к уменьшению количества пустот в спеченных керамических образцах и сопоставимой однородности зерен по размерам. Различие в среднем размере зерен (2.7 мкм – *LZTM-0.5-CER*, 7.1 мкм – *LZTM-1.0-CER* и 9.8 мкм – *LZTM-1.5-CER*) у полученных керамических изделий

объясняется различием среднего размера частиц исходных порошков, использованных для спекания вследствие изменения окислительно-восстановительного соотношения (рисунок 95г-е). Следует отметить, что в отличие от предыдущих работ [373], где на основе простых никелевых ферритов были получены керамические изделия, и степень однородности распределения зерен которых в первую очередь зависело от увеличения размера зерна с повышением температуры спекания и, как следствия, кинетики диффузии, в данной работе подобный эффект практически не наблюдается и размер зерен, и степень однородности, в первую очередь, изменяется вследствие изменения параметров исходного порошка.

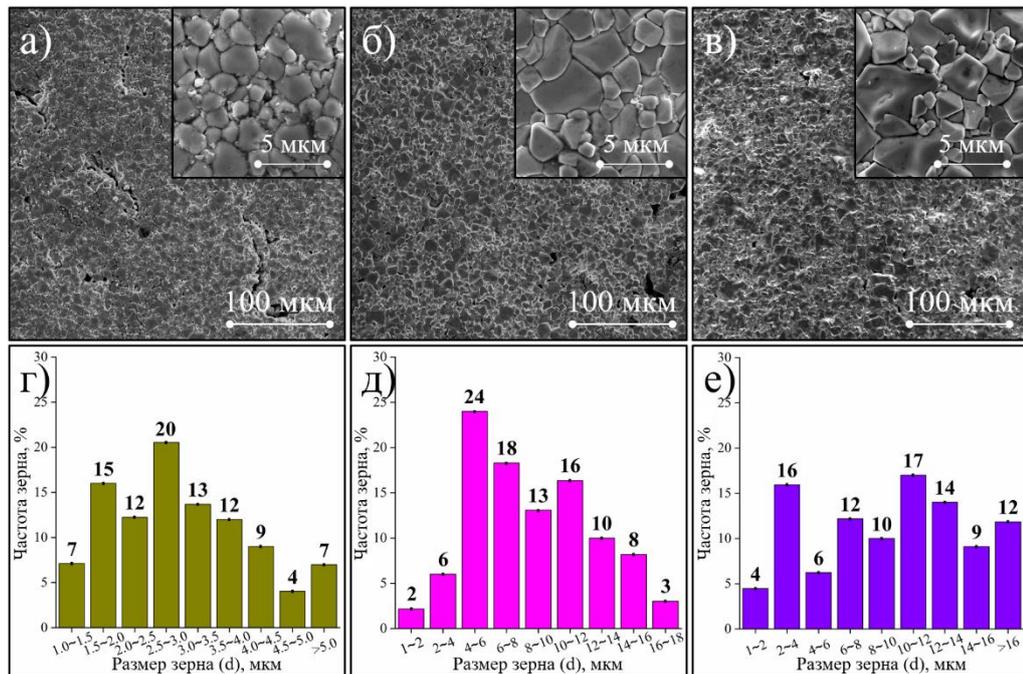


Рисунок 95 – Микроструктура (а-в) и распределение зерен по размерам (г-е) спеченных образцов литий-цинк-титан-марганцевых ферритов

В таблице 16 приведены значения основных параметров микроструктуры и плотности спеченных образцов. Из полученных данных следует, что наибольшей пористостью (10.43 %) обладает образец *LZTM-0.5-CER*, что объясняется наличием наибольшего количества пустот в его микроструктуре. Пористость остальных двух образцов находится примерно на одном и том же уровне, и составляет порядка 3-5 %. Уплотнение керамики в случае использования для спекания порошков, полученных при окислительно-восстановительных соотношения $\varphi \leq 1$, хорошо согласуется с изменением значений плотности, которая изменяется от 4.32 г/см^3 в случае с образцом *LZTM-0.5-CER* до 4.97 г/см^3 в случае с *LZTM-1.5-CER*, что фактически совпадает с теоретической рентгеновской плотностью ($\rho_{x\text{-ray}} = 5.12 \text{ г/см}^3$). Интересно отметить, что у образцов *LZTM-1.0-CER* и *LZTM-1.5-CER* наблюдаются особые ромбические зерна, появление которых, по всей видимости, связано со специфическим процессом зародышеобразования в исходных порошках и их последующим ростом в ходе спекания [373] вследствие особенностей процесса

растворного горения и количества кислорода воздуха, который принимает в нем участие [328].

Таблица 16 – Структурные параметры литий-цинк-титан-марганцевых ферритов

Образец	Параметр элементарной ячейки (a), Å	Пикнометрическая плотность ($\rho_{\text{пл}}$), г/см ³	Рентгеновская плотность ($\rho_{\text{X-ray}}$), г/см ³	Пористость (P), %	Средний размер зерна (D_{grain}), мкм
LZTM_C #01	8.342(1)	4.32	5.11	10.43	2.7
LZTM_C #02	8.345(6)	4.89	5.13	5.31	7.1
LZTM_C #03	8.346(6)	4.97	5.12	3.89	9.8

5.2.2 Влияние условий синтеза исходного предкерамического порошка на магнитные и электромагнитные параметры литий-цинк-титан-марганцевых ферритов

Исследование магнитных характеристик полученных керамических изделий LiZnTiMn ферритов проводилось на основе $M-H$ петель гистерезиса, представленных на рисунке 96а-в. Все полученные образцы демонстрируют значения коэрцитивной силы H_c менее 1 Э, что указывает на их ультрамагнитомягкую природу. Известно, что магнитные свойства как нормальных, так и обращенных и смешанных ферритов, во многом зависят от наличия катионов с ненулевым магнитным моментом на тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позициях шпинельной структуры, которые приводят к образованию обменного взаимодействия типа (А) – O^{2-} – (В) [173]. В многокомпонентных литиевых ферритах типа $Li_{0.5+0.5x}Zn_xTi_xMn_xFe_{2.5-0.5x}O_4$ ($x = 0.2 - 0.64$), отвечающих структуре обратной шпинели и в которых тетраэдрические (А) позиции заполнены катионами Fe^{3+} , которые могут быть замещены на Zn^{2+} , а октаэдрические (В) позиции заняты катионами Li^{1+} и Fe^{3+} в соотношении 1:3 и могут быть замещены на Mn^{2+} и Ti^{4+} , распределение катионов на других позициях приводит к возникновению взаимодействий Fe^{3+} (А) – O^{2-} – Fe^{3+} (В). Кроме того, еще одним важным фактором, определяющим магнитные параметры литиевых ферритов, является изменения угла связи между октаэдрическими катионами и анионом (кислородом), в результате которого, например, может возникнуть взаимодействие Fe^{3+} (В) – O^{2-} – Fe^{3+} (В) с углом связи, отличным от 90° [37]. Вторым основным фактором, влияющим на функциональные характеристики керамических феррит-шпинелей, является их микроструктурные параметры и в первую очередь размер зерен и степень однородности распределения их по размерам, пористость и т.д. Во многих работах показано, что с ростом размера зерен и их уплотнением происходит увеличение магнитных и электромагнитных характеристик керамических ферритов [373, 382, 383], тем не менее, в зависимости от области применения это не всегда необходимо. Полученные в рамках данной работы образцы LiZnTiMn ферритов демонстрируют высокие значения намагниченности насыщения $M_s - 67.23 - 78.70$

эме/г, остаточной намагниченности $M_r - 3.62 - 5.13$ эме/г и низкую коэрцитивную силу $H_c - 0.61 - 0.89$ Э (рисунок 97).

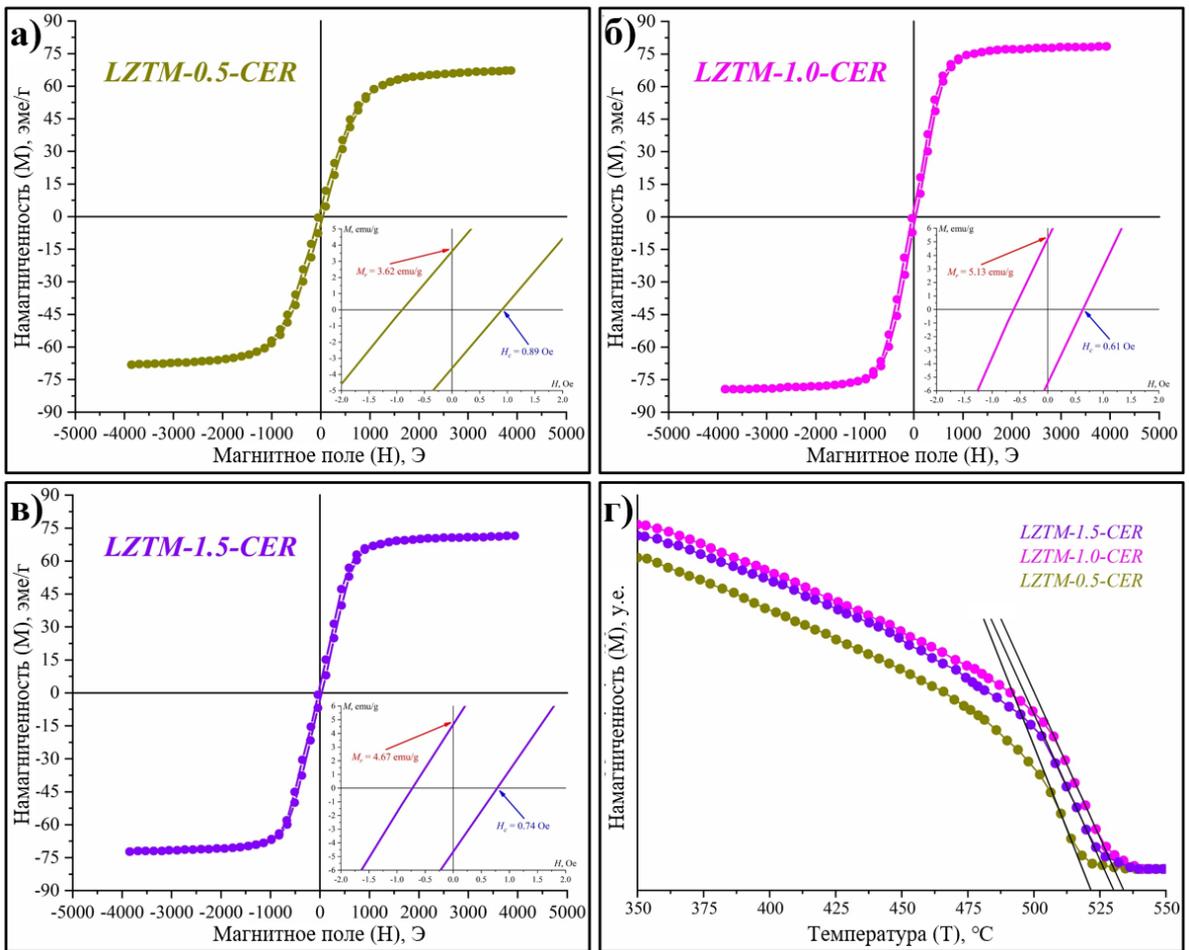


Рисунок 96 – Магнитные $M-H$ петли гистерезиса (а-в) и температура Кюри (г) спеченных керамических образцов литий-цинк-титан-марганцевых ферритов

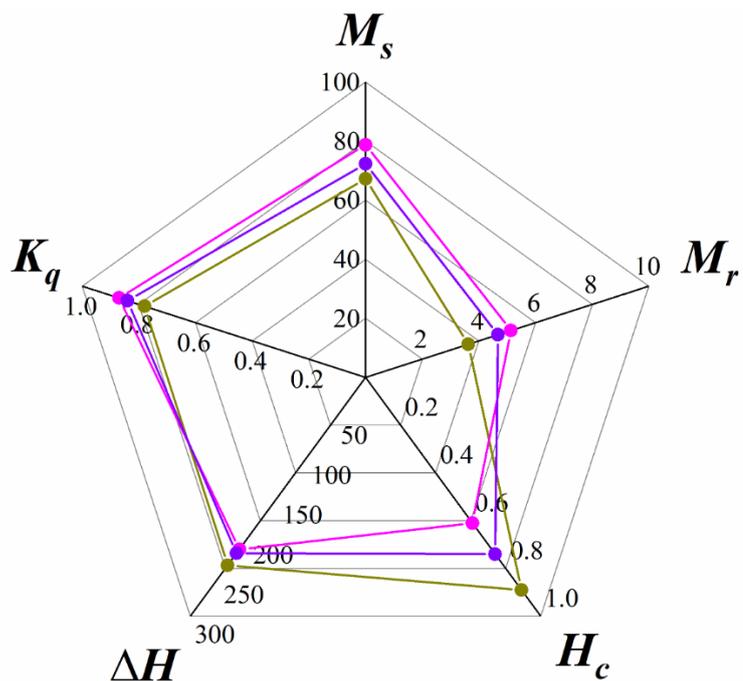


Рисунок 97 – Магнитные характеристики керамических образцов литий-цинк-титан-марганцевых ферритов, спеченных на основе порошка, полученного в условиях ГНС

Наиболее высоким уровнем магнитных параметров и наименьшей коэрцитивной силой обладает образец *LZTM-1.0-CER*, полученный на основе порошка, синтезированного при стехиометрическом глицин-нитратном соотношении. Следует отметить, что магнитные характеристики образца *LZTM-1.5-CER* лишь незначительно уступают образцу *LZTM-1.0-CER*, что, по всей видимости, связано с близкими значениями размера их зерен и небольшой пористостью. Образец *LZTM-0.5-CER*, обладающий наиболее пористой микроструктурой и значительно меньшим средним размером зерен, как и ожидалось, демонстрирует значения магнитных параметров несколько ниже, чем в двух предыдущих случаях. Как показано в таблице 17, полученные в работе керамические изделия обладают наименьшей коэрцитивной силой по сравнению с многокомпонентными литиевыми ферритами различного состава, синтезированными по другим методикам.

Таблица 17 – Сравнение магнитных характеристик LiZnTiMn ферритов, полученных различными методами

Состав	Размер зерна, мкм	H _c , Э	Метод синтеза порошка	Источник
$\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{2.45-2x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.10, \dots, 0.30$)	–	7.62 – 14.54	Механохимическая обработка/Твердофазная реакция	[37]
$\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$	1.0 – 20.0	1.18 – 9.55	Механохимическая обработка/Твердофазная реакция	[169]
$\text{Li}_{0.37+0.5x}\text{Zn}_{0.26}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2.37-1.5x}\text{O}_4$	2.0 – 15.0	8.65 – 11.32	Механохимическая обработка/Твердофазная реакция	[171]
$\text{Li}_{0.43}\text{Zn}_{0.26}\text{Ti}_{0.12}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2.19-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.04, \dots, 0.14$)	1.0 – 12.0	4.3 – 7.2	Механохимическая обработка/Твердофазная реакция	[173]
$\text{Li}_{0.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.11}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$	0.8 – 24.9	189 - 965	Низкотемпературное спекание	[174]
$\text{Li}_{0.43}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.13}\text{Fe}_{2.17}\text{O}_4$	1.5 – 25.0	2.10 – 4.97	Механохимическая обработка/Твердофазная реакция	[298]
$\text{Li}_{0.43}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.13}\text{Fe}_{2.17}\text{O}_4$	1.5 – 13.0	46 – 61	Золь-гель синтез	[384]
$\text{Li}_{0.575}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{0.55}\text{Fe}_{1.475}\text{O}_4$	1.3 – 9.8	0.82 – 2.06	Механохимическая обработка/Твердофазная реакция	[385]
$\text{Li}_{0.5+t}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{V}_t\text{Fe}_{2.1-2t}\text{O}_4$ ($t = 0.0, 0.5, \dots, 0.25$)	1.5 – 5.5	2.2 – 4.8	Механохимическая обработка/Твердофазная реакция	[386]
$\text{Li}_{0.28}\text{Zn}_{0.16}\text{Ti}_{0.41}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4$	2.7 – 9.8	0.61 – 0.89	СВС-	Данная

			метод/Механохимическая обработка	работа
--	--	--	-------------------------------------	--------

Температура Кюри была найдена по $M-T$ кривым, также полученным с использованием вибрационного магнитометра (рисунок 96г). Её значения незначительно изменяются в диапазоне от 513 до 528 °С, что связано с незначительными структурными различиями полученных образцов, их микроструктурой и распределением катионов в подрешетках.

Изменения диэлектрической константы (ϵ') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) керамических образцов LiZnTiMn феррита в зависимости от частоты при нормальных условиях, представлены на рисунке 98.

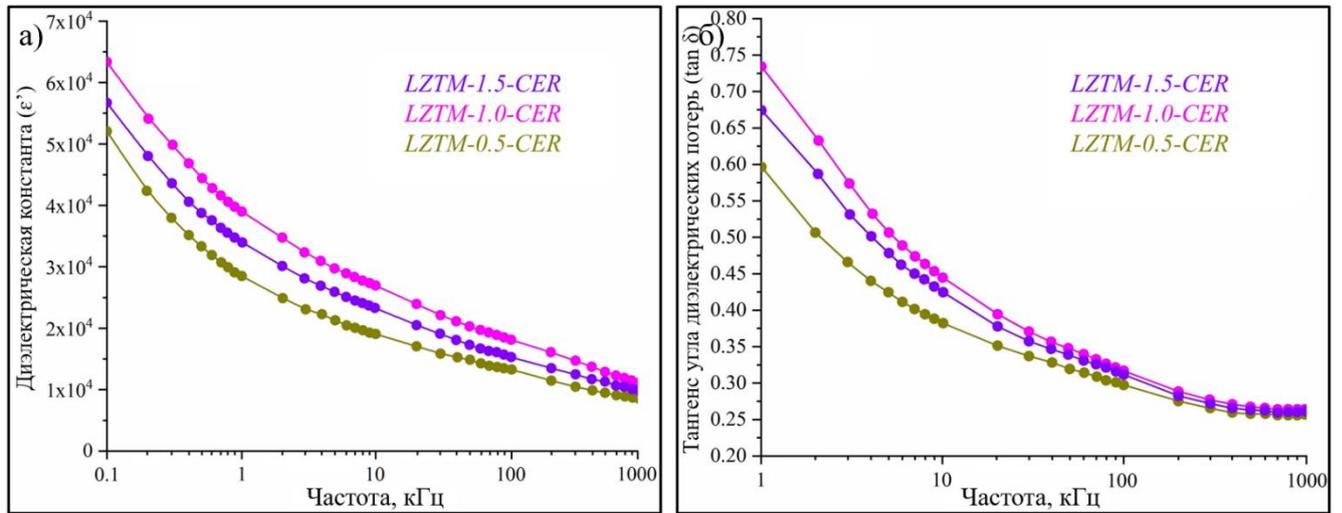


Рисунок 98 – Изменения диэлектрической константы (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамических изделий на базе литий-цинк-титан-марганцевых ферритов

Полученные данные свидетельствуют о том, что значения диэлектрической проницаемости уменьшаются с увеличением частоты для всех трех образцов. Аналогичная картина наблюдается и в случае с тангенсом угла диэлектрических потерь. Как и ожидалось, наиболее высоким уровнем значений диэлектрических характеристик обладает образец *LZTM-1.0-CER*, что связано все с теми же особенностями микроструктуры, которые были описаны выше. Отдельно следует отметить, что в отличие от магнитных свойств полученных ферритов, разница в значениях диэлектрических параметров между образцами *LZTM-0.5-CER* и *LZTM-1.0-CER* менее ярко выражена, что может быть связано с высоким содержанием Ti во всех образцах, улучшающим диэлектрическую проницаемость керамики.

Таким образом, показано, что изменение состава исходной реакционной смеси позволяет существенно влиять на магнитные и электромагнитные параметры конечных керамических изделий на основе литий-цинк-титан-марганцевых ферритов, полученных в условиях растворного горения и без изменения режимов механохимической обработки и температурных режимов спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате исследования особенностей формирования порошков феррита лития и никеля в условиях растворного горения с использованием глицина в качестве органического топлива было определено влияние окислительно-восстановительных соотношений на их химический и фазовый состав, морфологию и магнитные характеристики. Установлено, что посредством варьирования глицин-нитратного соотношения возможно существенно изменять коэрцитивную силу (от 109 до 135 Э для феррита лития и от 10 до 95 Э для феррита никеля), остаточную намагниченность (от 14.3 до 17.8 эме/г для феррита лития и от 3.2 до 13.1 эме/г для феррита никеля) и намагниченность насыщения (от 51.6 до 61.9 эме/г для феррита лития и от 31.1 до 59.3 эме/г для феррита никеля).

2. В результате исследования особенностей формирования многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов методом растворного горения установлено, что на их структурные и морфологические особенности оказывает существенное влияние условия синтеза. Показано, что варьированием окислительно-восстановительного соотношения возможно существенное изменение магнитных характеристик получаемых порошков: коэрцитивной силы (для LiZnMn феррита от 22 до 54 Э, для LiZnTiMn феррита от 39 до 83 Э, для NiZn феррита от 4 до 21 Э), остаточной намагниченности (для LiZnMn феррита от 4.7 до 123.1 эме/г, для LiZnTiMn феррита от 0.87 до 1.83 эме/г, для NiZn феррита от 0.46 до 5.79 эме/г) и намагниченности насыщения (для LiZnMn феррита от 9.7 до 54.9 эме/г, для LiZnTiMn феррита от 13.9 до 34.6 эме/г, для NiZn феррита от 15.29 до 61.25 эме/г).

3. В результате исследования особенностей формирования ортоферрита европия в условиях термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения определены условия формирования (синтез исходного порошка при значительном недостатке глицина $\varphi = 0.2$ и его термическая обработка в температурном интервале от 715 до 900 °C) композиционных частиц типа «ядро» - «оболочка» $am\text{-EuFeO}_3@o\text{-EuFeO}_3$, в которых неупорядоченная аморфная фаза ортоферрита европия выступает в качестве оболочки, а упорядоченная ромбическая модификация $o\text{-EuFeO}_3$ выступает в качестве кристаллического ядра.

4. В результате исследования особенностей формирования ортоферритов тербия и гольмия в условиях растворного горения с использованием глицина в качестве органического топлива были установлены границы окислительно-восстановительных соотношений φ (от 1.2 до 1.4), при которых происходит формирование метастабильных гексагональных модификаций $h\text{-TbFeO}_3$ и $h\text{-HoFeO}_3$. Показано, что формирование метастабильных модификаций гексагональных ортоферритов тербия и гольмия связаны с наличием пространственных ограничений, препятствующих росту $h\text{-TbFeO}_3$ и $h\text{-HoFeO}_3$ (до 15 нм) и их переходу в стабильные ромбические

модификации *o*-TbFeO₃ и *o*-HoFeO₃.

5. Показано, что порошки Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ и NiFe₂O₄, полученные методом глицин-нитратного горения, проявляют умеренную антибактериальную активность по отношению к *E.coli*, *B. cereus* и *S.citreus*. Диаметр зоны ингибирования существенно зависит от размера частиц синтезированных ферритов и от состава исходной реакционной среды и может быть изменен посредством варьирования окислительно-восстановительного соотношения. Для нанокристаллов феррита лития диаметр зоны ингибирования меняется в интервале от 15 до 20 мм в случае *E.coli*, от 13 до 18 мм в случае *B. cereus* и от 12 до 15 мм в случае *S.citreus*. Нанопорошки феррита никеля продемонстрировали более высокие значения антибактериальной активности для большинства тест-культур и диаметр зоны ингибирования для них составил в случае *E.coli* – 13 – 15 мм, в случае *B. cereus* – 20 – 23 мм и в случае *S.citreus* – 19 – 21 мм.

6. Установлено, что при термической обработке рентгеноаморфных продуктов горения, полученных при значительном избытке ($\varphi = 1.4$) и недостатке ($\varphi = 0.2$) глицина, а формирование метастабильной гексагональной фазы ортоферрита гольмия возможно при температурах выше 700 °С и только в случае порошка, синтезированного при избытке органического топлива. В случае с порошком, полученном при недостатке глицина, происходит образование рентгеноаморфной композиции на основе HoFeO₃, которая с ростом температуры трансформируется в термически стабильную ромбическую модификацию и образование *h*-HoFeO₃ не происходит.

7. На основании проведенного анализа зависимости магнитных параметров наночастиц ортоферрита гольмия от состава исходной реакционной среды установлено, что параметры коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и намагниченности насыщения существенно изменяются в зависимости от выбранного окислительно-восстановительного соотношения: от 6 до 17 Э, 0.2 – 3.2 эме/г и 8.4 – 19.7 эме/г, соответственно.

8. На основании проведенного анализа зависимости фотокаталитической активности нанокристаллов ортоферрита гольмия в процессах дегидратации метилоранжа в водном растворе показано, что скорость разложения метилоранжа под действием видимого света в присутствиях частиц ортоферрита гольмия, полученных при $\varphi = 0.2$ ($D = 27$ нм), значительно выше, чем в случае нанокристаллов, синтезированных при $\varphi = 1.4$ ($D = 40$ нм).

9. Исследовано влияние условий синтеза исходных предкерамических порошков литий-цинк-титан-марганцевых ферритов на микроструктурные и функциональные характеристики керамических изделий. Показано, что в зависимости от выбранного окислительно-восстановительного соотношения возможно получение керамики со средним размером зерна от 2.7 до 9.8 мкм, пористостью от 3.89 до 10.4 %, остаточной намагниченностью от 3.62 до 5.13 эме/г, намагниченностью насыщения от 67.23 до 78.7 эме/г, коэрцитивной силой от 0.61 до 0.89 Э, фактором квадратичности от 0.81 до 0.97 и шириной линии ферромагнитного резонанса от 200 до 250 Э, что соответствует характеристикам промышленных марок отечественных

производителей серии «СЧ».

10. Изучено влияние температурных режимов спекания литий-цинк-марганцевой керамики на основе порошков, полученных в условиях глицин-нитратного горения на микроструктуру, магнитные и электромагнитные параметры. Полученные керамические изделия обладают следующими микроструктурными, магнитными и электромагнитными характеристиками: средний размер зерна от 0.35 до 2.96 мкм, плотность от 3.89 до 4.84 г/см³, пористость от 3.86 до 23.47 %, остаточной индукцией от 761.4 до 2131.3 Гс, индукцией насыщения от 1234.3 до 3431.7 Гс, коэрцитивной силой от 816.6 до 51.3 А/м, начальной магнитной проницаемостью от 19 до 168, фактором квадратичности от 0.62 до 0.81, диэлектрической константой от 3.22 до 11.52, диэлектрическими потерями от $3.38 \cdot 10^{-4}$ до $6.32 \cdot 10^{-3}$, тангенсом угла диэлектрических потерь от $1.05 \cdot 10^{-4}$ до $5.49 \cdot 10^{-4}$, шириной линии ферромагнитного резонанса от 45 до 280 Э и шириной линии резонанса спиновых волн от 0.38 до 1.87 Э что соответствует промышленным маркам отечественных производителей серии «СЧ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groenou, A.B. Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites / A.B. Groenou, P.F. Bongers, A.L. Stuyts // *Materials Science and Engineering*. – 1969. – V. 3. – № 6. – P. 317–392.
2. Atiq, S. Synthesis and investigation of structural, morphological, magnetic, dielectric and impedance spectroscopic characteristics of Ni-Zn ferrite nanoparticles / S. Atiq, M. Majeed, A. Ahmad, S.K. Abbas, M. Saleem, S. Riaz, S. Naseem // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 2. – P. 2486–2494.
3. Issa, B. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications / B. Issa, I.M. Obaidat, B.A. Albiss, Y. Haik // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2013. – V. 14. – P. 21266–21305.
4. Ивановская, М.И. Структурные особенности Zn-Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза / М.И. Ивановская, А.И. Толстик, Д.А. Котиков, В.В. Паньков // *Журнал физической химии*. – 2009. – Т. 83. – № 12. – С. 2283–2288.
5. Taffa, D.H. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for water splitting: a mini-review / D.H. Taffa, R. Dillert, A.C. Ulpe, K.C.L. Bauerfeind, T. Bredow, D.W. Bahnemann, M. Wark // *Journal of Photonics for Energy*. – 2016. – V. 7. – № 1. – P. 012009.
6. Wahba, A.M. Structural and magnetic characterization and cation distribution of nanocrystalline $Co_xFe_{3-x}O_4$ ferrites / A.M. Wahba, M.B. Mohamed // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – V. 378. – P. 246–252.
7. Аргымбек, Б.К. Кристаллическая и магнитная структура гранулированных порошков Mn-Zn- и Ni-Zn-ферритов шпинелей / Б.К. Аргымбек, С.Е. Кичанов, Д.П. Козленко, Е.В. Лукин, А.Т. Морченко, С.Г. Джабаров, Б.Н. Савенко // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – № 9. – С. 1683–1688.
8. Ali, R. Investigation of structural and magnetic properties of Zr-Co doped nickel ferrite nanomaterials / R. Ali, M.Z. Khan, A. Manzoor, M. Shahid, S. Haider, A.S. Malik, M. Sher, I. Shakir, M.F. Warsi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 429. – P. 142–147.
9. Jalaiah, K. Structural, magnetic and electrical properties of nickel doped Mn-Zn spinel ferrite synthesized by sol-gel method / K. Jalaiah, K.V. Babu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 423. – P. 275–280.
10. Dosoudil, R. Influence of applied magnetic field upon the complex permeability in an MnZn ferrite and its composites / R. Dosoudil, V. Olah, V. Durman // *Journal of Electrical Engineering*. – 2002. – V. 53. – № 5–6. P. – 143–148.
11. Smit, J. Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications / J. Smit, H.P.J. Wijn. – NY: Wiley. – 1959. – 369 p.
12. Rodrigues, A.P.G. Nanoferrites of nickel doped with cobalt: Influence of Co^{2+} on the structural and magnetic properties / A.P.G. Rodrigues, D.K.S. Gomes, J.H. Araujo, D.M.A. Melo, N.A.S. Oliveira, R.M. Braga // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – V. 374. – P. 748–754.
13. Wu, K.H. Effect of complexant/fuel on the chemical and electromagnetic properties of SiO_2 -

doped Ni-Zn ferrite / K.H. Wu, T.H. Ting, C.C. Yang, G.P. Wang // *Materials Science and Engineering B*. – 2005. – V. 123. – P. 227–233.

14. Yan, Z. Effects of Ce-Zn co-substitution on structure, magnetic and microwave absorption properties of nickel ferrite nanoparticles / Z. Yan, J. Luo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 695. – P. 1185–1195.

15. Aakash. Effect of doping of manganese ions on the structural and magnetic properties of nickel ferrite / Aakash, R. Choubey, D. Das, S. Mukherjee // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 668. – P. 33–39.

16. Goldman A. *Modern ferrite technology* / A. Goldman. – Pittsburgh: Springer. – 2006. – 438 p.

17. Narang, S.B. Nickel spinel ferrites: a review / S.B. Narang, K. Pubby // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – V. 519. – P. 167163.

18. Сафонцева, Н.Ю. О форме К-краев поглощения железа в моноферритах со структурой шпинели $Me(Mg, Mn, Ni, Zn)Fe_2O_4$ / Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т. 43. – № 1. – С. 61–64.

19. Wang, Y. Synthesis and electromagnetic properties of La-doped Ni-Zn ferrites / Y. Wang, X. Wu, W. Zhang, W. Chen // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 398. – P. 90–95.

20. Pardavi-Horvath, M. Microwave applications of soft ferrites / M. Pardavi-Horvath // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – V. 215. – P. 171–183.

21. Patange, S.M. Cation distribution study of nanocrystalline $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$ ferrite by XRD, magnetization and Mössbauer spectroscopy / S.M. Patange, S.E. Shirsath, S.S. Jadhav, K.M. Jadhav // *Physica Status Solidi (a)*. – 2012. – V. 209. – № 2. – P. 347–352.

22. Thomas, N. Comparative study of the structural and magnetic properties of alpha and beta phases of lithium ferrite nanoparticles synthesized by solution combustion method / N. Thomas, T. Shimna, P.V. Jithin, V.D. Sudheesh, H.K. Choudhary, B. Sahoo, S.S. Nair, N. Lakshmi, V. Sebastian // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V. 462. – P. 136–143.

23. Mi, S.-B. Atomic-scale structure and formation of antiphase boundaries in α - $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ thin films on $MgAl_2O_4$ (001) substrates / S.-B. Mi, R.-Y. Zhang, L. Lu, M. Liu, H. Wang, C.-L. Jia // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 127. – P. 178–184.

24. Braun, P.B. A superstructure in spinels / P.B. Braun // *Nature*. – 1952. – V. 170. – P. 1123.

25. Jovic, N.G. Effects of thermal annealing on structural and magnetic properties of lithium ferrite nanoparticles / N.G. Jovic, A.S. Masadeh, A.S. Kremenovic, B.V. Antic, J.L. Blanusa, N.D. Cvjeticanin, G.F. Goya, M.V. Antisari, E.S. Bozin // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 20559–20567.

26. Massoudi, J. Structural, elastic, optical and dielectric properties of $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ nanopowders with different particle sizes / J. Massoudi, D. Bouekkeze, A. Bougoffa, K. Khirouni, E. Dhahri, L. Bessais // *Advanced Powder Technology*. – 2020. – V. 31. – № 12. – P. 4714–4730.

27. Martinson, K.D. Effect of Red/Ox ratio on the structure and magnetic behavior of $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ nanocrystals synthesized by solution combustion approach / K.D. Martinson, I.B. Panteleev, A.P.

Shevchik, V.I. Popkov // *Letters on Materials*. – 2019. – V. 9. – № 4. – P. 475–479.

28. Hyun, S.W. Superexchange interactions in inverse spinel ferrites / S.W. Hyun, C.S. Kim // *Physica Status Solidi (b)*. – 2007. – V. 244. – № 12. – P. 4586–4589.

29. Lee, Y.T. Synthesis and structural changes of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ material prepared by a solid-state method / Y.T. Lee, C.S. Yoon, Y.S. Lee, Y.-K. Sun // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 134. – P. 88–94.

30. Lee, Y.T. Preparation and cycle characterization of nano-crystalline $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ with amorphous structure / Y.T. Lee, Y.S. Lee, Y. Sato, K. Kobayakawa, Y.K. Sun // *Electrochemistry*. – 2003. – V. 71. – № 12. – P. 1042–1045.

31. Teixeira, S.S. Dielectric, morphological and structural properties of lithium ferrite powders prepared by solid state method / S.S. Teixeira, M.P.F. Graca, L.C. Costa // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012. – V. 358. – P. 1924–1929.

32. Naderi, P. Magnetic properties of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by solution combustion method / P. Naderi, S.M. Masoudpanah, S. Alamolhoda // *Applied Physics A*. – 2017. – V. 123. – P. 702.

33. Mahmoud, M.M. Processing and properties of advanced ceramics and composites VII / M.M. Mahmoud, A. Bhalla, N.P. Bansal, J.P. Singh, R.H.R. Castro, N.J. Manjooran, G. Pickrell, S. Johnson, G. Brennecka, G. Singh, D. Zhu. – New Jersey: Wiley. – 2015. – 442 p.

34. Hilpert, S. Connection between ferromagnetism and structure of ferrite / S. Hilpert, A. Wille // *Z. Phys. Chem.* – 1932. – V. 18. – P. 291–315.

35. Sugimoto, M. The past, present, and future of ferrites / M. Sugimoto // *Journal of American Ceramics Society*. – 1999. – V. 82. – № 2. – P. 269–280.

36. Smart, J.S. The Neel theory of ferrimagnetism / J.S. Smart // *American Journal of Physics*. – 1955. – V. 23. – P. 356–370.

37. Verma, V. Remarkable influence on the dielectric and magnetic properties of lithium ferrite by Ti and Zn substitution / V. Verma, V. Pandey, V.N. Shukla, S. Annapoorni, R.K. Kotnala // *Solid State Communications*. – 2009. – V. 149. – P. 1726–1730.

38. Hao, X.J. Effect of high magnetic field on phase transformation temperature in Fe-C alloys / X.J. Hao, H. Ohtsuka // *Materials Transactions*. – 2004. – V. 45. – № 8. – P. 2622–2625.

39. Verma, V. Influence of silicon substitution on the properties of lithium ferrite / V. Verma, V. Pandey, R.K. Kotnala, H. Kishan, N. Kumar, P.C. Kothari // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 443. – P. 178–181.

40. Jonker, G.N. A new class of oxidic ferromagnetic materials with hexagonal crystal structures / G.N. Jonker, H.P.J. Wijn, P.B. Braun // *Proceedings of the IEE – Part B: Radio and Electronic Engineering*. – 1957. – V. 104. – P. 249–254.

41. Went, J.J. Ferroxdure, a class of new permanent magnet materials / J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, G.W. Oosterhout // *Philips Technical Review*. – 1952. – V. 13. – № 7. P. – 194–208.

42. Albers-Schoenberg, E. Ferrites for microwave circuits and digital computers / E. Albers-Schoenberg // *Journal of Applied Physics*. – 1954. – V. 25. – № 2. – P. 152–154.

43. Feher, L.E. Energy efficient microwave systems/ L.E. Feher. – Berlin: Springer. – 2009. – 114 p.
44. Кищинский, А. Широкополосные транзисторные усилители СВЧ-диапазона: смена поколений / А. Кащинский // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2010. – Т. 15. – № 2. С. 60–67.
45. Ivanchenko, I. Modified cavity perturbation method for high-precision measurements of complex permittivity throughout the X-band / I. Ivanchenko, M. Khruslov, N. Popenko, V. Plakhtii, V. Tkach // Microwave and Optical Technology Letters. – 2020. – V. 62. – № 10. – P. 3180–3185.
46. Harris, V.G. Modern microwave ferrites / V.G. Harris // IEEE Transactions on Magnetics. – 2012. – V. 48. – № 3. – P. 1075–1104.
47. Harris, V.G. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites / V.G. Harris // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – P. 2035–2047.
48. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. – М.: Мир. – 1964. – 408 с.
49. Singh, N. Electronic and magneto-optical properties of rare-earth orthoferrites $RFeO_3$ ($R = Y, Sm, Eu, Gd$ and Lu) / N. Singh, J.Y. Rhee // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – V. 53. – № 2. – P. 806–811.
50. Lone, I.H. Multiferroic ABO_3 transition metal oxides: a rare interaction of ferroelectricity and magnetism / I.H. Lone, J. Aslam, N.R.E. Radwan, A.H. Bashal, A.F.A. Ajlouni, A. Akhter // Nanoscale Research Letters. – 2019. – V. – 14. – P. 142.
51. Nur-E-Alam, M. Properties of ferrite garnet $(Bi, Lu, Y)_3(Fe, Ga)_5O_{12}$ thin film materials prepared by rf magnetron sputtering / M. Nur-E-Alam, M. Vasiliev, V. Belotelov, K. Alameh // Nanomaterials. – 2018. – V. 8. – № 5. – P. 355.
52. Huai-Wu, Z. Development and application of ferrite materials for low temperature co-fired ceramic technology / Z. Huai-Wu, L. Jie, S. Hua, Z. Ting-Chuan, L. Yang, Z. Zong-Liang // Chinese Physics B. – 2013. – V. 22. – № 11. – P. 117504.
53. Bredol, M. Preparation and characterization of nanodispersions of yttria, yttrium aluminium garnet and lutetium aluminium garnet / M. Bredol, J. Micior // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 402. – P. 27–33.
54. Mallmann, E.J.J. Yttrium iron garnet: properties and applications review / E.J.J. Mallmann, A.S.B. Sombra, J.C. Goes, P.B.A. Fachine // Solid State Phenomena. – 2013. – V. 202. – P. 65–96.
55. Fopase, R. Yttrium iron garnet for hyperthermia applications: synthesis, characterization and *in-vitro* analysis / R. Fopase, V. Saxena, P. Seal, J.P. Borah, L.M. Pandey // Materials Science & Engineering C. – 2020. – V. 116. – P. 111163.
56. Jotania, R. Crystal structure, magnetic properties and advances in hexaferrites: a brief review / R. Jotania // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1621. – P. 596.
57. Pullar, R.C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis properties and applications of hexaferrite ceramics / R.C. Pullar // Progress in Materials Science. – 2012. – V. 57. – P. 1191–1334.
58. Yan, Q.Y. Plasma-sprayed MnZn ferrites with insulated fine grains and increased resistivity for high-frequency applications / Q.Y. Yan // IEEE Transactions on Magnetics. – 2004. – V. 40. – № 5.

– P. 3346–3351.

59. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев. – Ленинград: Химия. – 1970. – 192 с.

60. Kumari, N. A brief review on synthesis, properties and applications of ferrites / N. Kumari, S. Kour, G. Singh, R.K. Sharma // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2220. – P. 020164.

61. Kefeni, K.K. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterization and applications in electronic device / K.K. Kefeni, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba // Materials Science and Engineering B. – 2017. – V. 215. – P. 37–55.

62. Marinca, T.F. Structural and magnetic properties of the copper ferrite obtained by reactive milling and heat treatment / T.F. Marinca, I. Chicinas, O. Isnard // Ceramics International – 2013. – V. 39. – P. 4179–4186.

63. Reddy, D.H.K. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? / D.H.K. Reddy, T.-S. Yun // Coordination Chemistry Reviews. – 2016. – V. 315. – P. 90–111.

64. Gomes, G.A. Synthesis of ferrite nanoparticles $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and evaluation of potential antibacterial activity / G.A. Gomes, G.L. Costa, A. B.-H. S. Figueiredo // Journal of Materials Research and Technology. – V. 7. – № 3. – P. 381–386.

65. Khan, M.A. High frequency dielectric response and magnetic studies of $\text{Zn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystalline ferrites synthesized via micro-emulsion technique / M.A. Khan, M. Sabir, A. Mahmood, M. Asghar, K. Mahmood, M.A. Khan, I. Ahmad, M. Sher, M.F. Warsi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – V. 360. – P. 188–192.

66. Харинская, М. Микроволновые ферритовые материалы / М. Харинская // Электроника: Наука, Технология, бизнес. – 2000. – Т. 5. – № 1. – С. 24–27.

67. Olsen, E. Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: part I materials fabrication and preliminary testing / E. Olsen, J. Thonstad // Journal of Applied Electrochemistry. – 1999. – V. 29. – P. 293–299.

68. Berchmans, L.J. Evaluation of Mg^{2+} -substituted NiFe_2O_4 as a green anode material / L.J. Berchmans, R.K. Selvan, C.O. Augustin // Materials Letters. – 2004. – V. 58. – P. 1928–1933.

69. Stergiou, C. Microstructure and electromagnetic properties of Ni-Zn-Co ferrite up to 20 GHz / C. Stergiou // Advances in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 2016. – P. 1934783.

70. Waqas, H. Nanograin Mn-Zn ferrite smart cores to miniaturize electronic devices / H. Waqas, A.H. Qureshi, K. Subhan, M. Shahzad // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – № 2. – P. 1235–1240.

71. Tomar, M.S. Synthesis and magnetic behavior of nanostructured ferrites for spintronics / M.S. Tomar, S.P. Singh, O. Perales-Perez, R.P. Guzman, E. Calderon, C. Rinaldi-Ramos // Microelectronics Journal. – 2005. – V. 36. – № 3–6. – P. 475–479.

72. Mane, R.S. Spinel ferrite nanostructures for energy storage devices / R.S. Mane, V.V. Jadhav. – Amsterdam: Elsevier. – 2020. – 194 p.

73. Xie, F. Flexible LiZnTiMn ferrite/PDMS composites with enhanced magnetic-dielectric properties for miniaturized application / F. Xie, H. Liu, M. Bai, S. Wen, F. Xu, J. Zhao, W. Liu //

Ceramics International. – 2021. – V. 47. – P. 1121–1125.

74. Sun, B. A large domain wall pinning effect on the magnetic properties of ZrO₂ added Mn-Zn ferrites / B. Sun, F. Chen, D. Xie, W. Yang, H. Shen // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 4. – P. 6351–6354.

75. Covic, G.A. Modern trends in inductive power transfer for transportation applications / G.A. Covic, J.T. Boys // *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*. – 2013. – V. 1. – № 1. P. 28–41.

76. Hurley, W.G. Transformers and inductors for powder electronics: theory, design, applications / W.G. Harley, W.H. Wolfle. - New Jersey: Wiley. – 2013. – 370 p.

77. Dupre, L.R. Modeling of electromagnetic phenomena in soft magnetic materials under unidirectional time periodic flux excitations / L.R. Dupre, O. Bottauscio, M. Chiampi, M. Repetto, J.A.A. Melkebeek // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1999. – V. 35. – № 5. – P. 4171–4184.

78. Khan, K. Microwave absorption properties of radar absorbing nanosized cobalt ferrites for high frequency applications / K. Khan // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2014. – V. 27. – P. 453–461.

79. Park, W.B. A low-profile ferrite dipole VHF antenna for integrated mast applications / W.B. Park, S. Trinh-Van, Y. Yang, K.-Y. Lee, B. Yu, J. Park, H. You, K.C. Hwang // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10. – № 5. – P. 1642.

80. Wu, X. Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties on cobalt ferrite nanoparticles / X. Wu, Z. Ding, N. Song, L. Li, W. Wang // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 3. – P. 4246–4255.

81. Бушкин, С.С. Особенности разработки малогабаритных фазированных антенных решеток на ферритовых фазовращателях для беспилотных летательных аппаратов / С.С. Бушкин, С.А. Головин, Н.Н. Сорока // *Вестник Концерна ВКО «Алмаз-Антей»*. – 2020. – Т. 2020. – № 1. – С. 19–25.

82. Valenzuela, R. Novel applications of ferrites / R. Valenzuela // *Physics Research International*. – 2012. – V. 2012. – P. 591839.

83. Andreev, V.G. The effect of the base composition and microstructure of nickel-zinc ferrites on the level of absorption of electromagnetic radiation / V.G. Andreev, S.B. Men'shova, V.G. Kostishyn, D.N. Chitanov, A.N. Klimov, A.Yu. Kirina, R.M. Vergezov, S.B. Bibikov, M.V. Prokof'ev // *Russian Microelectronics*. – 2016. – V. 45. – P. 593–599.

84. Dosoudil, R. RF electromagnetic wave absorbing properties of ferrite polymer composite materials / R. Dosoudil, M. Usakova, J. Franek, J. Slama, V. Olah // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 304. – № 2. – P. 755–757.

85. Mandal, A. Synthesis and microwave absorbing properties of Cu-doped nickel zinc ferrite/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ nanocomposites / A. Mandal, D. Ghosh, A. Malas, P. Pal, C.K. Das // *Journal of Engineering*. – 2013. – V. 2013. – P. 391083.

86. Panwar, R. Design of ferrite-graphene based thin broadband radar wave absorber for stealth application / R. Panwar, S. Puthucheri, D. Singh, V. Agarwala // *IEEE Transactions on Magnetics*. –

2015. – V. 51. - № 11. – P. 2802804.

87. Лагарьков, А.Н. Фундаментальные и прикладные проблемы стелс-технологий / А.Н. Лагарьков, М.А. Погосян // Вестник Российской Академии Наук. – 2003. – Т. 73. – № 9. – С. 848–865.

88. Folgueras, L.C. Multilayer radar absorbing material processing by using polymeric nonwoven and conducting polymer / L.C. Folgueras, M.C. Rezende // Materials Research. – 2008. – V. 11. – № 3. – P. 245–249.

89. Folgueras, L.C. Evaluation of a nanostructured microwave absorbent coating applied to a glass fiber/polyphenylene sulfide laminated composite / L.C. Folgueras, M.A. Alves, M.C. Rezende // Materials Research. – 2014. – V. 17. – № 1. – P. 197–202.

90. Houbi, A. Microwave absorbing properties of ferrite and their composites: a review / A. Houbi, Z.A. Aldashevich, Y. Atassi, Z.B. Telmanovna, M. Saule, K. Kubanych // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 529. – P. 167839.

91. Apit, M. Nickel ferrite/chitosan composite as a radar absorbing material on missile: a review and prospective / M. Apit, R.O. Bura // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2284. – P. 020020.

92. Martinson, K.D. Synthesis of $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite and microwave adsorption of related polymer composite / K.D. Martinson, D.D. Sakhno, V.E. Belyak, I.B. Panteleev, I.V. Kochurov, Yu.E. Zevatskiy, V.I. Popkov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2020. – V. 11. – № 5. – P. 595–600.

93. Monteiro, E.S. Nanoparticles of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ used as microwave absorbers in the X-band / E.S. Monteiro, R.B. Kasal, N.C. Moraes, G.B.M. Melo, J.C.A. Santos, A. B.-H. S. Figueiredo // Materials Research. – 2019. – V. 22. - № 1. – P. 20190188.

94. Lancaster, M.J. Passive microwave device applications of high-temperature superconductors / M.J. Lancaster. – Birmingham: Cambridge University Press. – 1997. – 340 p.

95. Jain, K.K. Microwave ferrite devices / K.K. Jain, P. Kishan // IERE Technical Review. – 1997. – V. 14. – № 6. – P. 373–386.

96. Kuo, M.-F. Substitution effects on magnetic properties of $\text{Mg}_{1.3-x}\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{Fe}_{1.8-y}\text{O}_4$ ferrite / M.-F. Kuo, Y.-H. Hung, J.-Y. Huang, C.-C. Huang // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – № 5. – P. 056104.

97. Qindeel, R. Synthesis and characterization of spinel ferrites for microwave devices / R. Qindeel, N.H. Alonizan, E.A. Alghamdi, M.A. Awad // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – V. 97. – P. 593–599.

98. Schloemann, E. Advances in ferrite microwave materials and devices / E. Schloemann // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – V. 209. – № 1–3. – P. 15–20.

99. Sharma, R. Mn^{2+} doped Mg-Zn ferrite nanoparticles for microwave device applications / R. Sharma, P. Thakur, P. Sharma, V. Sharma // IEEE Electron Device Letters. – 2018. – V. 39. – № 6. – P. 901–904.

100. Sharma, S. Ultra-low loss soft magnetic nanoparticles for applications up to S-band / S. Sharma, K.S. Daya, S. Sharma, M. Singh // Applied Physics Letters. – 2013. – V. 103. – № 11. – P. 112402.

101. Vinosha, P.A. Review on recent advances of zinc substituted cobalt ferrite nanoparticles:

synthesis characterization and diverse applications / P.A. Vinosha, A. Manikandan, A.S.J. Ceicilia, A. Dinesh, G.F. Nirmala, A.C. Preetha, Y. Slimani, M.A. Almessiere, A. Baykal, B. Xavier // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 10512–10535.

102. Shultz, M.D. Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents / M.D. Shultz, S. Calvin, P.P. Fatouros, S.A. Morrison, E.E. Carpenter // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 311. – № 1. – P. 464–468.

103. Akopdzhanov, A.G. Magnetic ferrite nanoparticles as a possible platform for magnetic-resonance contrast agents / A.G. Akopdzhanov, N.L. Shimanovskii, A.I. Borisova, V.A. Parshin, G.A. Frolov // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 2020. – V. 53. – P. 1164–1167.

104. Arteaga-Cardona, F. Ferrites as magnetic fluids for hyperthermia and MRI contrast agents / F. Arteaga-Cardona, S. Hidalgo-Tobon, U. Pal, M.A. Mendez-Rojas // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – V. 1747. – P. 070002.

105. Hyder, F. Brain tumor diagnostics and therapeutics with superparamagnetic ferrite nanoparticles / F. Hyder, S.M. Hoque // *Contrast Media & Molecular Imaging*. – 2017. – V. 2017. – P. 6387217.

106. Yang, C.P. The losses of microwave ferrites at communication frequencies / C.P. Yang, P.A. Smith, J. Krupka, T.W. Button // *Journal of European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – № 8-9. – P. 2765–2770.

107. Islam, M.A. Analysis of grain growth, structural and magnetic properties of Li-Ni-Zn ferrite under the influence of sintering temperature / M.A. Islam, M.Z. Rahaman, M. M. Hassan, A.K.M.A. Hossain // *Heliyon*. – 2019. – V. 5. – № 2. – P. 01199.

108. Gonchar, A. Problems of increasing of thermostability of highly permeable Ni-Zn ferrites and relative materials for telecommunications / A. Gonchar, V. Andreev, L. Letyuk, A. Shishkanov, V. Maiorov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – V. 254-255. – P. 544–546.

109. Morens, D.M. Emerging infectious diseases: threats to human health and global stability / D.M. Morens, A.S. Fauci // *PLoS Pathogens*. – 2013. – V. 9 – № 7. – P. 1003467.

110. Martinson, K.D. Synthesis, structure, and antimicrobial performance of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.3, 0.7, 1.0$) magnetic powders toward *E. coli*, *B. cereus*, *S. citreus*, and *C. tropicalis* / K.D. Martinson, A.D. Beliaeva, D.D. Sakhno, I.D. Beliaeva, V.E. Belyak, G.G. Nianikova, I.B. Panteleev, V.N. Naraev, V.I. Popkov // *Water*. – 2022. – V. 14. – № 3. – P. 454.

111. Ishaq, K. Characterization and antibacterial activity of nickel ferrite doped α -alumina nanoparticle / K. Ishaq, A.A. Saka, A.O. Kamardeen, A. Ahmed, M.I. Alhassan, H. Abdullahi // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2017. – V. 20. – № 2. – P. 563–569.

112. Thankachan, S. Influence of silver doping on the structural properties of magnesium ferrite nanoparticles and its possible antibacterial activity / S. Thankachan, M.V. Femsy, N. John // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 25. – P. 289–293.

113. Rajivgandhi, G.N. Effect of Ti and Cu doping on the structural, optical, morphological and anti-bacterial properties of nickel ferrite nanoparticles / G.N. Rajivgandhi, G. Ramachandran, C.C. Kanisha, N.S. Alharbi, S. Kadaikunnan, J.M. Khaled, K.F. Alanzi, W.-J. Li // *Results in Physics*. – 2021.

– V. 23. – P. 104065.

114. Asogekar, P.A. Influence of Co over magnetically benign Zn ferrite system and study of its structural, dielectric, superparamagnetic and antibacterial efficacy / P.A. Asogekar, S.K. Gaonkar, A. Kumar, V.M.S. Verenkar // *Materials Research Bulletin*. – 2021. – P. 111330.

115. Mandal, S. Photocatalytic and antimicrobial activities of zinc ferrite nanoparticles synthesized through soft chemical route: a magnetically recyclable catalyst for water/wastewater treatment / S. Mandal, S. Natarajan, A. Tamilselvi, S. Mayadevi // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – V. 4. – № 3. – P. 2706–2712.

116. Rawat, J. Anti-microbial activity of doped anatase titania coated nickel ferrite composite nanoparticles / J. Rawat, S. Rana, M.M. Sorensson, R.D.K. Misra // *Materials Science and Technology*. – 2007. – V. 23. – № 1. – P. 97–102.

117. Pulit-Prociak, J. Functional antimicrobial coatings for application on microbiologically contaminated surfaces / J. Pulit-Prociak, A. Staron, P. Staron, J. Chwastowski, A. Kosiec, H. Porebska, E. Sikora, M. Banach // *Materials Technology*. – 2021. – V. 36. – № 1. – P. 11–25.

118. Gawande, M.B. Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalyst in the development of sustainable methodologies / M.B. Gawande, P.S. Branco, R.S. Varma // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42 – № 8. – P. 3371–3393.

119. Govan, J. Recent advances in the application of magnetic nanoparticles as a support for homogeneous catalysts / J. Govan, Y.K. Gun'ko // *Nanomaterials*. – 2014. – V. 4. - № 2. – P. 222–241.

120. Westsson, E. The effect of magnetic field on catalytic properties in core-shell type particles / E. Westsson, S. Picken, G. Koper // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – V. 8. – P. 163.

121. Wu, Q. Synthesis and application of rGO/ CoFe_2O_4 composite for catalytic degradation of methylene blue on heterogeneous Fenton-like oxidation / Q. Wu, H. Zhang, L. Zhou, C. Bao, H. Zhu, Y. Zhang // *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – V. 67. – P. 484–494.

122. Kefeni, K.K. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: review / K.K. Kefeni, B.B. Mamba // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2020. – V. 23. – P. 00140.

123. Shifrina, Z.B. Magnetically recoverable catalysts: beyond magnetic separation / Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein // *Frontiers in Chemistry*. – 2018. – V. 6. – P. 298.

124. Amiri, M. Magnetically recoverable ferrite nanoparticles in the catalysis application / M. Amiri, K. Eskandari, M. Salavati-Niasari // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 271. – P. 101982.

125. Rahman, A. Photocatalytic studies of composite ferrite nanoparticles / A. Rahman, R. Jayaganthan // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 64. – P. 946–954.

126. Tian, Y. A spinel ferrite catalyst for efficient electroreduction of dinitrogen to ammonia / Y. Tian, X. Shao, M. Zhu, W. Liu, Z. Wei, K. Chu // *Dalton Transactions*. – 2020. – V. 49. – P. 12559–12564.

127. He, J. Magnetic nickel ferrite nanoparticles as highly durable catalysts for catalytic transfer hydrogenation of bio-based aldehydes / J. He, S. Yang, A. Riisager // *Catalysis Science & Technology*.

– 2018. – V. 8. – № 3. – P. 790–797.

128. Wu, K. Zinc ferrite-based gas sensors: a review / K. Wu, J. Li, C. Zhang // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 11143–11157.

129. Manikandan, V. Fabrication of lithium substituted copper ferrite ($\text{Li-CuFe}_2\text{O}_4$) thin film as an efficient gas sensor at room temperature / V. Manikandan, M. Singh, B.C. Yadav, J.C. Denardin // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2018. – V. 3. – № 2. – P. 145–150.

130. Singh, S. A review on nanostructured ferrites as liquefied petroleum gas sensor / S. Singh, B.C. Yadav, M. Singh, R. Kothari // *International Journal of Science, Technology & Society*. – 2015. – V. 1. – № 1. – P. 5–21.

131. Sutka, A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors / A. Sutka, K.A. Gross // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 222. – P. 95–105.

132. Kefeni, K.K. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review / K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – V. 188. – P. 399–422.

133. Becker, F.L. Magnetic removal of cobalt from waste water by ferrite co-precipitation / F.L. Becker, D. Rodriguez, M. Schwab // *Procedia Materials Science*. – 2012. – V. 1. – P. 644–650.

134. Liu, L. Tailoring a silver paste for additive manufacturing of Co-fired ferrite magnetic components / L. Liu, C. Ding, Y. Mei, G. Lu // *Materials*. – 2019. – V. 12. – № 5. – P. 817.

135. Peng, E. Ferrite-based soft and hard magnetic structures by extrusion free-forming / E. Peng, X. Wei, T.S. Heng, U. Garbe, D. Yu, J. Ding // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – P. 27128.

136. Mukherjee, A. Nanostructured nickel ferrite embedded in reduced graphene oxide for electrocatalytic hydrogen evolution reaction / A. Mukherjee, S. Chakrabarty, W.-N. Su, S. Basu // *Materials Today Energy*. – 2018. – V. 8. – P. 118–124.

137. Khalaf, M.M. A facile chemical synthesis of $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as a nonprecious ferrite material for electrocatalytic oxidation of acetaldehyde / M.M. Khalaf, H.M.A. El-Lateef, A.O. Alnajjar, I.M.A. Mohamed // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – P. 2761.

138. Cardoso, B.D. Magnetoliposomes containing magnesium ferrite nanoparticles as nanocarriers for the model drug curcumin / B.D. Cardoso, I.S.R. Rio, A.R.O. Rodrigues, F.C.T. Fernandes, B.G. Almeida, A. Pires, A.M. Pereira, J.P. Araujo, E.M.S. Castanheira, P.J.G. Coutinho // *Royal Society Open Science*. – 2018. – V. 5. – № 10. – P. 181017.

139. Chen, Y. Design and synthesis of magnetic nanoparticles for biomedical diagnostics / Y. Chen, X. Ding, Y. Zhang, A. Natalia, X. Sun, Z. Wang, H. Shao // *Quantitative Imaging in Medicine and Surgery*. – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 957–970.

140. Science Direct [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com>.

141. Li, Q. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles / Q. Li, C.W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – P. 9894.

142. Baldi, G. Cobalt ferrite nanoparticles: the control of the particles size and surface state and

their effects on magnetic properties / G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 311. – № 1. – P. 10–16.

143. Pham, T.N. Spinel ferrite (AFe_2O_4)-based heterostructured designs for lithium-ion battery, environmental monitoring, and biomedical applications / T.N. Pham, T.Q. Huy, A.-T. Le // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – P. 31622.

144. Lepeshev, A.A. Low-temperature magnetic behavior of nanostructured ferrite compositions prepared by plasma spraying / A.A. Lepeshev, A.V. Ushakov, I.V. Karpov // *Journal of Applied Physics*. – 2017. – V. 122. – P. 104103.

145. Hofmann, M. The magnetic behaviour of nanostructured zinc ferrite / M. Hofmann, S.J. Campbell, H. Ehrhardt, R. Feyerherm // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – P. 5057–5065.

146. Kumari, C. Structural and optical properties of nanosized Co substituted Ni ferrites by coprecipitation method / C. Kumari, H.K. Dubey, F. Naaz, P. Lahiri // *Phase Transitions*. – 2019. – V. 93. – № 2. – P. 207–216.

147. Shi, D. Nanostructured materials for biomedical applications / D. Shi, H. Gu // *Journal of Nanomaterials*. – 2008. – V. 2008. – P. 529890.

148. Kato, E. Phase transition of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ systems. Long-range order in lithium ferrite and lithium ferrosinell / E. Kato // *Bulletin of Chemical Society of Japan*. – 1959. – V. 32. – № 6. – P. 631–635.

149. Mazen, S.A. Structural, magnetic and electrical properties of the lithium ferrite obtained by ball milling and heat treatment / S.A. Mazen, N.I. Abu-Elsaad // *Applied Nanoscience*. – 2015. – V. 5. – P. 105–114.

150. Zeng, H. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) nanoparticles as anodes for lithium-ion batteries / H. Zeng, T. Tao, Y. Wu, W. Qi, C. Kuang, S. Zhou, Y. Chen // *RSC Advances*. – 2014. – V. 44. – P. 23145–23148.

151. Teixeira, S.S. Study of the influence of thermal treatment on the magnetic properties of lithium ferrite prepared by wet ball-milling using nitrates as raw material / S.S. Teixeira, M.P.F. Graca, L.C. Costa, M.A. Valente // *Materials Science and Engineering B*. – 2014. – V. 186. – P. 83–88.

152. Murthy, V.R.K. Microwave materials / V.R.K. Murthy, S. Sundaram, B. Viswanathan. – Berlin: Springer. – 1994. – 257 p.

153. Strickler, D.W. Studies in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ / D.W. Strickler, R. Roy // *Journal of American Ceramic Society*. – 1961. – V. 44. – № 5. – P. 225–230.

154. Iliev, M.N. Lattice dynamics of the α and β phases of LiFe_5O_8 / M.N. Iliev, V.G. Ivanov, N.D. Todorov, V. Marinova, M.V. Abrashev, R. Petrova, Y.-Q. Wang, A.P. Litvinchuk // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 174111.

155. Hu, Y. A novel method for preparing α - LiFeO_2 nanorods for high-performance lithium-ion batteries / Y. Hu, X. Liu // *Ionics*. – 2020. – V. 26. – P. 1057–1061.

156. Aravind, G. Magnetic and dielectric properties of Co doped nano crystalline Li ferrites by auto combustion method / G. Aravind, M. Raghasudha, D. Ravinder, R.V. Kumar // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 406. – P. 110–117.

157. Yang, Q. Magnetic properties of lithium zinc ferrites synthesized by microwave sintered method / Q. Yang, H. Zhang, Q. Wen, Y. Liu, X. Yang // *AIP Advances*. – V. 6. – P. 055936.
158. Patil, R.P. Electrical and thermoelectric properties of nanocrystalline Mn-substituted lithium ferrites / R.P. Patil, B.V. Jadhav, P.P. Hankare // *Results in Physics*. – 2013. – V. 3. – P. 214–218.
159. Sun, C. Preparation and characterization of magnesium-substituted LiZn ferrites by a sol-gel method / C. Sun, K. Sun // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – V. 391. – № 2. – P. 335–338.
160. Hernandez-Gomez, P. Broadband ferromagnetic resonance in Mn-doped Li ferrite nanoparticles / P. Hernandez-Gomez, J.M. Munoz, M.A. Valente, M.P.F. Graca // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – V. 112. – P. 432–437.
161. Xu, F. Synthesis of highly uniform and compact lithium zinc ferrite ceramics via an efficient low temperature approach / F. Xu, Y. Liao, D. Zhang, T. Zhou, J. Li, G. Gan, H. Zhang // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56. – № 8. – P. 4512–4520.
162. Sirugudu, R.K. Effect of the grain size of single-mode microwave sintered NiCuZn ferrite and zinc titanate dielectric resonator ceramics / R.L. Sirugudu, R.K.M. Vemuri, S. Venkatachalam, A. Gopalakrishnan, S.M. Budaraju // *Journal of Microwave Powder and Electromagnetic Energy*. – 2011. – V. 45. – № 3. – P. 128–136.
163. Gruskova, A. Microwave properties of some substituted LiZn ferrites / A. Gruskova, J. Slama, R. Dosoudil, M. Usakova, V. Jancarik, E. Usak // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – P. 860–864.
164. Сайт завода «Магнетон» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.magneton.ru/>
165. Baba, P.D. Fabrication and properties of microwave lithium ferrites / P.D. Baba, G.M. Argentina, W.E. Courtney, G.F. Dionne, D.N. Temme // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1972. – V. 8. – № 1. – P. 83–94.
166. Guo, R. Effects of Bi₂O₃ on FMR linewidth and microwave dielectric properties of LiZnMn ferrite / R. Guo, Z. Yu, Y. Yang, X. Jiang, K. Sun, C. Wu, Z. Xu, Z. Lan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 589. – P. 1–4.
167. Xu, F. Investigation of grain boundary diffusion and grain growth of lithium zinc ferrites with low activation energy / F. Xu, H. Zhang, F. Xie, Y. Liao, Y. Li, J. Li, L. Jin, Y. Yang, G. Gan, G. Wang, Q. Zhao // *Journal of American Ceramic Society*. – 2018. – V. 101. – № 11. – P. 5037–5045.
168. Guo, R. Dispersion spectra of permeability and permittivity for LiZnMn ferrite doped with Bi₂O₃ / R. Guo, Z. Yu, X. Jiang, K. Sun, Z. Lan, Z. Xu, F. Bai // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2013. – V. 49. – № 7. – P. 4295–4298.
169. Xie, F. Microstructure and microwave magnetic properties of low-firing Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.1}Fe_{2.1}O₄ ferrite / F. Xie, L. Jia, H. Qiu, H. Zhang // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 322. – № 2. – P. 022053.
170. Jia, L. Composition, microstructures and ferrimagnetic properties of Bi-modified LiZnTiMn ferrites for LTCC application / L. Jia, Y. Zhao, F. Xie, Q. Li, Y. Li, C. Liu, H. Zhang // *AIP Advances*.

– 2016. – V. 6. – № 5. – P. 056214.

171. Yin, Q. Investigation on Ti^{4+} substitution LiZn ferrite with FMR linewidth at Ku band / Q. Yin, Y. Liu, Q. Liu, Y. Wang, J. Chen, H. Wang, C. Wu, H. Zhang // *Materials Research Express*. – 2018. – V. 6. – P. 036108.

172. Silveyra, J.M. Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world / J.M. Silveyra, E. Ferrara, D.L. Huber, T.C. Monson // *Science*. – 2018. – V. 362. – № 6413. – P. 0195.

173. Li, A. Effect of Mn^{3+} doping on the loss of $Li_{0.37}Zn_{0.26}Ti_{0.12}Fe_{2.37}O_4$ ferrite / A. Li // *Materials Research Express*. – 2020. – V. 7. – P. 116101.

174. Xie, F. Synergy effects between $Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Fe_{2.2}O_4$ nanoparticles and $CuO-Bi_2O_3$ mixtures in low-temperature sintered LiZnTi ferrites with enhanced gyromagnetic and microwave dielectric properties / F. Xie, H. Liu, J. Zhao, S. Wen, M. Bai, Y. Chen, Y. Zhu, Y. Li, W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 851. – P. 156806.

175. Xie, F. Improved sintering characteristics and gyromagnetic properties of low-temperature sintered $Li_{0.42}Zn_{0.27}Ti_{0.11}Mn_{0.1}Fe_{2.1}O_4$ ferrite ceramics modified with $Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3$ glass additive / F. Xie, L. Jia, F. Xu, J. Li, G. Gan, H. Zhang // *Ceramics International* – 2018. – V. 44. – P. 13122–13128.

176. Liao, Y. Magnetic properties and microstructure of low temperature sintered LiZnMnTi ferrites doped with $Li_2CO_3-B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2$ glasses / Y. Liao, F. Xu, D. Zhang, J. li, T. Zhou, X. Wang, L. Jia, Y. Li, H. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 680. – P. 729–734.

177. Liao, Y. Microstructure and enhanced magnetic properties of low-temperature sintered LiZnTiMn ferrite ceramics with $Bi_2O_3-Al_2O_3$ additive / Y. Liao, Y. Wang, Z. Chen, X. Wang, J. Li, R. Guo, C. Liu, G. Gan, G. Wang, Y. Li, H. Zhang // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 1. – P. 487–492.

178. Xie, F. Influences of $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ glass addition on microstructural and magnetic properties of LiZnTi ferrites / F. Xie, L. Jia, Z. Zheng, H. Zhang // *IEEE Transactions on Magnetics*. – V. 51. – № 11. – P. 2801104.

179. Zhang, W. Soft magnetic material ($NiFe_2O_4$) particles synthesized by solvent co-precipitation method / W. Zhang, J.S. Cen, Z.F. Hu, L. Zhuang, X.G. Tang, L. Luo // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 216. – P. 649–653.

180. Kharat, P.S. Synthesis and characterization of water based $NiFe_2O_4$ ferrofluid / P.S. Kharat, M.V. Shisode, S.D. Birajdar, D.N. Bhojar, K.M. Jadhav // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V. 1832. – P. 050122.

181. Mandal, D. $NiFe_2O_4$ nano-hollow spheres with improved magnetic and dielectric properties / D. Mandal, M. Alam, K. Mandal // *Physics B: Condensed Matter*. – 2019. – V. 554. – P. 51–56.

182. Ahmad, T. Chitosan-coated nickel ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging / T. Ahmad, H. Bae, Y. Iqbal, I. Rhee, S. Hong, Y. Chang, J. Lee, D. Sohn // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – V. 381. – P. 151–157.

183. Hirthna. Synthesis and Characterization of $NiFe_2O_4$ nanoparticles for the enhancement of direct sunlight photocatalytic degradation of methyl orange / Hirthna, S. Sendhilnathan, P.I. Rajan, T.

Adinaveen // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2018. – V. 31. – P. 3315–3322.

184. Kooti, M. Preparation and antibacterial activity of three-component NiFe₂O₄@PANI@Ag nanocomposite / M. Kooti, P. Kharazi, H. Motamedi // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2014. – V. 30. - № 7. – P. 656–600.

185. Yun, J.Y. Preparation of oxide powder by continuous oxidation process from recycled Fe-77Ni alloy scrap / J.Y. Yun, D.H. Park, G.J. Jung, J.P. Wang // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 103. – P. 012026.

186. Zhang, Y. Review and prospect of NiFe₂O₄-based materials for Li-ion battery / Y. Zhang, J. Liu, G. Guo, Z. Lin // *IOP Conference Series: Earth and Environmental science*. – 2020. – V. 555. – P. 012040.

187. Sen, R. Synthesis and characterization of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles prepared by sol-gel method / R. Sen, P. Jain, R. Patidar, S. Srivastava, R.S. Rana, N. Gupta // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – V. 2. – № 4-5. – P. 3750–3757.

188. Kombaiah, K. Catalytic studies of NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by conventional and microwave combustion method / K. Kombaiah, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, K. Kaviyarasu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 221. – P. 11–28.

189. Borges, A.C.P. Catalytic properties and recycling of NiFe₂O₄ catalyst for hydrogen production by supercritical water gasification of eucalyptus wood chips / A.C.P. Borges, J.A. Onwudili, H. Andrade, C. Alves, A. Ingram, S.V. Melo, E. Torres // *Energies*. – 2020. – V. 13. - № 17. – P. 4553.

190. Iraqui, S. NiFe₂O₄ nanoparticles: an efficient and reusable catalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde under mild conditions / S. Iraqui, S.S. Kashyap, M.H. Rashid // *Nanoscale Advances*. – 2020. – V. 2. – P. 5790.

191. Hajizadeh, Z. Development of novel and green NiFe₂O₄/geopolymer nanocatalyst based on bentonite for synthesis of imidazole heterocycles by ultrasonic irradiations / Z. Hajizadeh, F. Radinekiyan, R. Eivazzadeh-Keihan, A. Maleki // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – P. 11671.

192. Shamim, M.K. Role of ferri phase on the structure, dielectric and magnetic properties of (1-x) KNNL/x NFO composite ceramics / M.K. Shamim, S. Sharma, R.J. Choudhary. – 2019. – V. 469. – P. 1–7.

193. Ji, L. The preparation and photocatalytic performance of Bi₂Fe₄O₉/NiFe₂O₄ composite photocatalyst / L. Ji, L. Chen, Z. Jiang // *Chemical Papers*. – 2018. – V. 72. – P. 3195–3202.

194. Ojemaye, M.O. Performance of NiFe₂O₄-SiO₂-TiO₂ magnetic photocatalyst for the effective photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions / M.O. Ojemaye, O.O. Okoh, A.I. Okoh // *Journal of Nanomaterials*. – V. 2017. – P. 5264910.

195. Sattar, A.A. Effect of manganese substitution on the magnetic properties of nickel-zinc ferrite / A.A. Sattar, H.M. El-Shokrofy, K.M. El-Shokrofy, M.M. El-Tabey // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2005. – V. 14. – P. 99–103.

196. Afkhami, A. Application of nickel zinc ferrite/graphene nanocomposite as a modifier for fabrication of a sensitive electrochemical sensor for determination of omeprazole in real samples / A. Afkhami, A. Bahiraei, T. Madrakian // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 495. – P. 1–8.

197. Ismail, M.M. Structural and elastic properties of nickel-zinc ferrite nano-particles doped with lithium / M.M. Ismail, N.A. Jaber // *Journal of Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. – 2018. – V. 40. – P. 250.
198. Yu, Q. Synthesis and characterization of low-density porous nickel zinc ferrites / Q. Yu, Y. Su, R. Tursun, J. Zhang // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – P. 13173.
199. Tehrani, F.S. Structural, magnetic, and optical properties of zinc- and copper-substituted nickel ferrite nanocrystals / F.S. Tehrani, V. Daadmehr, A.T. Rezakhani, R.H. Akbarnejad, S. Gholipour // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2012. – V. 25. – P. 2443–2455.
200. Adam, J.D. Ferrite devices and materials / J.D. Adam, L.E. Davis, G.F. Dionne, E.F. Schloemann, S.N. Stitzer // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. – 2002. – V. 50. – № 3. – P. 721–737.
201. Костишин, В.Г. Влияние технологических факторов на диэлектрическую проницаемость и радиопоглощающие характеристики никель-цинковых ферритов / В.Г. Костишин, Р.М. Вергазов, В.Г. Андреев, С.Б. Бибииков, А.Т. Морченко, И.И. Канева, В.Р. Майоров // *Материалы электронной техники*. – 2011. – Т. 2. – С. 33–37.
202. Pan, S. Preparation and anti-microbial performance of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4@Ag$ nanocomposite / S. Pan, Q. Yu, L. Yu, Y. Xu, R. Liu // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2021. – V. 31. – P. 875–885.
203. Mapossa, A.B. Catalytic performance of NiFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles during biodiesel production / A.B. Mapossa, J. Dantas, M.R. Silva, R.H.G.A. Kiminami, A.F.M. Costa, M.O. Daramola // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 13. – № 2. – P. 4462–4476.
204. Popov, M.A. Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles in the photopolymer matrix / M.A. Popov, O.P. Fedorchuk, S.O. Solopan, I.V. Zavislyak, A.G. Belous // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 469. – P. 398–404.
205. Swaminathan, R. Microstructural evolution model of the sintering behavior and magnetic properties of NiZn ferrite nanoparticles / R. Swaminathan, J. Woods, S. Calvin, J. Huth, M.E. McHenry // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – V. 45. – P. 2337–2344.
206. Башкиров, Л.А. Фазовые равновесия в системе $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и термодинамические свойства Ni-Zn-ферритов / Л.А. Башкиров, М.Г. Башкирова // *Известия Академии Наук СССР. Неорганические материалы*. – 1975. – Т. 11. – № 2. – С. 295–298.
207. Ajmal, M. Influence of zinc substitution on structural and electrical properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites / M. Ajmal, A. Maqsood // *Materials Science and Engineering: B*. – 2007. – V. 139. – № 2–3. – P. 164–170.
208. Warshi, M.K. Structural, optical and electronic properties of RFeO_3 / M.K. Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar, P.R. Sagdeo // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 7. – P. 8344–8349.
209. Pavlov, V.V. Optical properties and electronic structure of multiferroic hexagonal orthoferrites RFeO_3 (R = Ho, Er, Lu) / V.V. Pavlov, A.R. Akbashev, A.M. Kalashnikova, V.A. Rusakova,

A.R. Kaul, M. Bayer, R.V. Pisarev // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 111. – P. 056105.

210. Mizoguchi, Y. Mössbauer spectra and magnetic susceptibilities of ultrafine hexagonal $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Eu}, \text{Yb}$) particles formed by the spray inductively coupled plasma technique / Y. Mizoguchi, H. Onodera, H. Yamauchi, M. Kagawa, Y. Syono, T. Hirai // *Materials Science and Engineering: A*. – 1996. – V. 217-218. – P. 164–166.

211. Попков, В.И. Формирование, строение и свойства нанокристаллического ортоферрита иттрия: дис. к-та хим. наук: 02.00.21 / В.И. Попков; СПбГТИ(ТУ). – СПб., 2017. – 140 с.

212. Moreira, M.L. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight / M.L. Moreira, E.C. Paris, G.S. Nascimento, V.M. Longo, J.R. Sambrano, V.R. Mastelaro, M.I.B. Bernardi, J. Andres, J.A. Varela, E. Longo // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57. – № 17. – P. 5174–5185.

213. Warshi, M.K. Synthesis and characterization of $R\text{FeO}_3$: experimental results and theoretical prediction / M.K. Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar, P.R. Sagdeo // *Advances in Materials and Processing Technologies*. – 2018. – V. 4. – № 4. – P. 558–572.

214. Kawamoto, T. Room-temperature polar ferromagnet ScFeO_3 transformed from a high-pressure orthorhombic perovskite phase / T. Kawamoto, K. Fujita, I. Yamada, T. Matoba, S.J. Kim, P. Gao, X. Pan, S.D. Findlay, C. Tassel, H. Kageyama, A.J. Studer, J. Hester, T. Irifune, H. Akamatsu, K. Tanaka // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – № 43. – P. 15291–15299.

215. Prado-Gonjal, J. Microwave-assisted synthesis, microstructure, and physical properties of rare-earth chromites / J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J.-J. Romero, D. Avila, U. Amador, E. Moran // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52. – № 1. – P. 313–320.

216. Fukuda, M. Perovskite-type CuNbO_3 exhibiting unusual noncollinear ferrielectric to collinear ferroelectric dipole order transition / M. Fukuda, I. Yamada, H. Murata, H. Hojo, O.J. Hernandez, C. Ritter, K. Tanaka, K. Fujita // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32. – № 12. – P. 5016–5027.

217. McNulty, J.A. Unprecedented tin iodide perovskite-like structures featuring ordering of organic moieties / J.A. McNulty, P. Lightfoot // *Chemical Communications*. – 2020. – V. 33. – P. 4543–4546.

218. Deng, G. The magnetic structures and transitions of a potential multiferroic orthoferrite ErFeO_3 / G. Deng, P. Guo, W. Ren, S. Cao, H.E. Maynard-Casely, M. Avdeev, G.J. McIntyre // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117. – P. 164105.

219. Shang, M. The multiferroic perovskite YFeO_3 / M. Shang, C. Zhang, T. Zhang, L. Yuan, L. Ge, H. Yuan, S. Feng // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – № 6. – P. 062903.

220. Vilarinho, R. Crossover in the pressure evolution of elementary distortions in $R\text{FeO}_3$ perovskites and its impact on their phase transition / R. Vilarinho, P. Bouvier, M. Guennou, I. Peral, M.C. Weber, P. Tavares, M. Mihalik, G. Garbarino, M. Mezouar, J. Kreisel, A. Almeida, J.A. Moreira // *Physical Review B*. – 2019. – V. 99. – P. 064109.

221. Leelashree, S. Investigation of structural, ferroelectric, and magnetic properties of La-doped

LuFeO₃ nanoparticles / S. Leelashree, S. Srinath // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2020. – V. 33. – P. 1587–1591.

222. Akbashev, A.R. Weak ferromagnetism in hexagonal orthoferrites RFeO₃ (R = Lu, Er–Tb) / A.R. Akbashev, A.S. Semisalova, N.S. Perov, A.R. Kaul // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 99. - № 12. – P. 122502.

223. Xu, X. Multiferroic hexagonal ferrites (h-RFeO₃, R = Y, Dy–Lu): a brief experimental review / X. Xu, W. Wang // Modern Physics Letters B. – 2014. – V. 28. - № 21. – P. 1430008.

224. Li, M. Hexagonal rare-earth manganites and ferrites: a review of improper ferroelectricity, magnetoelectric coupling, and unusual domain walls / M. Li, H. Tan, W. Duan // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V. 22. - № 26. – P. 14415-14432.

225. Yamaguchi, O. Formation of yttrium iron oxides derived from alkoxides / O. Yamaguchi, H. Takemura, M. Yamashita, A. Hayashida // Journal of The Electrochemical Society. – 1991. – V. 138. – P. 1492–1494.

226. Roddatis, V.V. Complex structural-ferroelectric domain walls in thin films of hexagonal orthoferrites RFeO₃ (R = Lu, Er) / V.V. Roddatis, A.R. Akbashev, S. Lopatin, A.R. Kaul // Applied Physics Letters. – 2013. – V. 103. – № 11. – P. 112907.

227. Wang, W. Room-temperature multiferroic hexagonal LuFeO₃ films / W. Wang, J. Zhao, W. Wang, Z. Gai, N. Balke, M. Chi, H.N. Lee, W. Tian, L. Zhu, X. Cheng, D.J. Keavney, J. Yi, T.Z. Ward, P.C. Snijders, H.M. Christen, W. Wu, J. Shen, X. Xu // Physical Review Letters. – 2013. – V. 110. – P. 237601.

228. Sinha, K. Tuning the Neel temperature of hexagonal ferrites by structural distortion / K. Sinha, H. Wang, X. Wang, L. Zhou, Y. Yin, W. Wang, X. Cheng, D.J. Keavney, H. Cao, Y. Liu, X. Wu, X. Xu // Physical Review Letters, – 2013. – V. 121. – P. 237203.

229. Abughayada, C. Structural, magnetic, and oxygen storage properties of hexagonal Dy_{1-x}Y_xMnO_{3+δ} / C. Abughayada, B. Dabrowski, M. Avdeev, S. Kolesnik, S. Remsen, O. Chmaissem // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – V. 217. – P. 127-135.

230. Bossak, A.A. XRD and HREM studies of epitaxially stabilized hexagonal orthoferrites RFeO₃ (R = Eu–Lu) / A.A. Bossak, I.E. Graboy, O.Y. Gorbenko, A.R. Kaul, M.S. Kartavtseva, V.L. Svetchnikov, H.W. Zandbergen // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16. – № 9. – P. 1751–1755.

231. Комлев, А.А. Получение нанопорошков нестехиометрической магний-железистой шпинели методом глицин-нитратного горения / А.А. Комлев, В.В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 12. – С. 1346–1351.

232. Serna, P.V. Mechano-synthesis, crystal structure and magnetic characterization of neodymium orthoferrite / P.V. Serna, C.G. Campos, F.S. D. Jesus, A.M.B. Miro, J.A.J. Loran, J. Longwell // Materials Research. – 2016. – V. 19. – № 2. – P. 389–393.

233. Попков, В.И. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия YFeO₃ в условиях глицин-нитратного горения / В.И. Попков, О.В. Альмяшева // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 2. – С. 185–189.

234. Ismael, M. Synthesis of phase pure hexagonal YFeO₃ perovskite as efficient visible light active

- photocatalyst / M. Ismail, E. Elhaddad, D.H. Taffa, M. Wark // *Catalysts*. – 2017. – V. 7. – № 11. – P. 326.
235. Bartel, C.J. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides / C.J. Bartel, C. Sutton, B.R. Goldsmith, R. Ouyang, C.B. Musgrave, L.M. Ghiringhelli, M. Scheffler // *Science Advances*. – 2019. – V. 5. - № 2. – P. 0693.
236. Li, C. Formability of ABO_3 perovskites / C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 372. – P. 40–48.
237. Levy, M.R. Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials: a dissertation for the degree of doctor of philosophy / M.R. Levy; Imperial College London. – London, 2005. – 242 p.
238. Ye, C. Regularities of formation and lattice distortion of perovskite-type compounds / C. Ye, J. Yang, L. Yao, N. Chen // *Chinese Science Bulletin*. – 2002. – V. 47. – P. 458–460.
239. Попков, В.И. Формирование нанокристаллов ортоферритов редкоземельных элементов $XFeO_3$ ($X = Y, La, Gd$) при термической обработке соосажденных гидроксидов / В.И. Попков, Е.А. Тугова, А.К. Бачина, О.В. Альмяшева // *Журнал общей химии*. – 2017. – Т. 87. – № 11. – С. 1771–1780.
240. Spaldin, N.A. Advances in magnetoelectric multiferroics / N.A. Spaldin, R. Ramesh // *Nature Materials*. – 2019. – V. 18. – P. 203–212.
241. Ateia, E.E. Structural and magnetic tuning of $LaFeO_3$ orthoferrite substituted different rare earth elements to optimize their technological applications / E.E. Ateia, H. Ismail, H. Elshimy, M.K. Abdelmaksoud // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2021. – V. 31. – P. 1713–1725.
242. Nforna, E.A. Effect of B-site Co substitution on the structure and magnetic properties of nanocrystalline neodymium orthoferrite synthesized by auto-combustion / E.A. Nforna, P.K. Tsobnang, R.L. Fomekong, H.M.K. Tedjieukeng, J.N. Lambi, J.N. Ghogomu // *Royal Society Open Science*. – 2021. – V. 8. - № 2. – P. 201883.
243. Gorodetsky, G. Magnetic properties of an antiferromagnetic orthoferrite / G. Gorodetsky, B. Sharon, S. Shtrikman // *Journal of Applied Physics*. – 1968. – V. 39. – P. 1371.
244. Cao, S. Tuning the weak ferromagnetism states on dysprosium orthoferrite / S. Cao, L. Chen, W. Zhao, K. Xu, G. Wang, Y. Yang, B. Kang, H. Zhao, P. Chen, A. Stroppa, R.-K. Zheng, J. Zhang, W. Ren, J. Iniguez, L. Bellaiche // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 37529.
245. Adamova, M.E. Lamb wave analysis for plate of weak ferromagnetic $YFeO_3$ / M.E. Adamova, E.A. Zhukov // *Solid State Phenomena*. – 2017. – V. 265. – P. 152–156.
246. Moriya, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism / T. Moriya // *Physical Review*. – 1960. – V. 120. – № 1. – P. 91–98.
247. Li, X. Controllable synthesis of pure-phase rare-earth orthoferrites hollow spheres with a porous shell and their catalytic performance for the CO + NO reaction / X. Li, C. Tang, M. Ai, L. Dong, Z. Xu // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22. – P. 4879–4889.
248. Balamurugan, C. Porous nanostructured $GdFeO_3$ perovskite oxides and their gas response

performance to NO_x / C. Balamurugan, S.-J. Song, D.-W. Lee // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 272. – P. 400–414.

249. Wang, Z.-Q. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO₃ (R = Ho, Er, Tm and Lu) / Z.-Q. Wang, Y.-S. Lan, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen, Q.-F. Chen // *Solid State Communications*. – 2019. – V. 288. – P. 10–17.

250. Khanh, H.P. A comparative study on photocatalytic performance of perovskite materials synthesized from discarded rare earth magnet with the one from pure neodymium salt / H.P. Khanh, H.N.T. Thu, T.H.T. Bich, T.M. Thanh, H.H. Trung // *Chemical Engineering Transactions*. – 2020. – V. 78. – P. 295–300.

251. Li, L. Synthesis, photocatalytic and electrocatalytic activities of wormlike GdFeO₃ nanoparticles by a glycol-assisted sol-gel process / L. Li, X. Wang, Y. Lan, W. Gu, S. Zhang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52. – № 26. – P. 9130–9136.

252. Oliveira, A. Synthesis and characterization of nanocomposites based on rare-earth orthoferrites and iron oxides for magnetic hyperthermia applications / A. Oliveira, M.L. Hneda, L.E. Fernandez-Outon, E.M.B. Sousa, J.D. Ardisson // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 14. – P. 17920–17929.

253. Le, H.T. Fabrication of perovskite lanthanum orthoferrite as a photocatalyst for controlled atom transfer radical polymerization of methacrylate monomers toward an electrolyte material for lead acid batteries / H.T. Le, T.A. Nguyen, T.H. Vo, M. Michalak, T.H. Luu, H.T. Nguyen // *Vietnam Journal of Science Technology and Engineering*. – 2020. – V. 62. – № 2. – P. 12–18.

254. Fennie, C.J. Ferroelectric transition in YMnO₃ from first principles / C.J. Fennie, K.M. Rabe // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – P. 100103.

255. Das, H. Bulk magnetoelectricity in the hexagonal manganites and ferrites / H. Das, A.L. Wysocki, Y. Geng, W. Wu, C.J. Fennie // *Nature Communications*. – 2014. – V. 5. – P. 2998.

256. Poienar, M. Spin dynamics in the geometrically frustrated multiferroic CuCrO₂ / M. Poienar, F. Damay, C. Martin, J. Robert, S. Petit // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – P. 104411.

257. Cao, S. Electronic structure and direct observation of ferrimagnetism in multiferroic hexagonal YbFeO₃ / S. Cao, K. Sinha, X. Zhang, X. Wang, Y. Yin, A.T. N'Diaye, J. Wang, D.J. Keavney, T.R. Paudel, Y. Liu, X. Cheng, E.Y. Tsymbal, P.A. Dowben, X. Xu // *Physical Review B*. – 2017. – V. 95. – P. 224428.

258. Rai, R.C. Magnetic properties and spin reorientation of hexagonal HoFeO₃ thin films / R.C. Rai, C. Horvatits, S. Deer // *Thin Solid Films*. – 2021. – V. 723. – P. 138596.

259. Rai, R.C. Structural studies and physical properties of hexagonal-YbFeO₃ thin films / R.C. Rai, C. Horvatits, D. McKenna, J.D. Hart // *AIP Advances*. – 2019. – V. 9. – P. 015019.

260. Zhang, Y. Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic YFeO₃ and their visible-light photocatalytic activities / Y. Zhang, J. Yang, J. Xu, Q. Gao, Z. Hong // *Materials Letters*. – 2012. – V. 81. – P. 1–4.

261. Tikhanova, S.M. The synthesis of novel heterojunction h-YbFeO₃/o-YbFeO₃ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light / S.M. Tikhanova, L.A. Lebedev, K.D. Martinson,

M.I. Chebanenko, I.V. Buryanenko, V.G. Semenov, V.N. Nevedomskiy, V.I. Popkov // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 45. – P. 1541–1550.

262. Ju, L. Sol-gel synthesis and photo-Fenton-like catalytic activity of EuFeO_3 nanoparticles / L. Ju, Z. Chen, L. Fang, W. Dong, F. Zheng, M. Shen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94. – № 10. – P. 3418–3424.

263. Florea, M. Structural changes during toluene complete oxidation on supported EuFeO_3 monitored by in situ ^{151}Eu and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy / M. Florea, M. Alifanti, V. Kuncser, V.I. Parvulescu // *Catalysis Today*. – 2013. – V. 208. – P. 56–59.

264. Chen, T. Surfactant CATB-assisted generation and gas-sensing characteristics of LnFeO_3 (Ln = La, Sm, Eu) materials / T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang // *Sensors and Actuators*. – 2009. – V. 143. – P. 124–131.

265. Pinho, S.L.C. Synthesis and characterization of rare-earth orthoferrite LnFeO_3 nanoparticles for bioimaging / S.L.C. Pinho, J.S. Amaral, A. Wattiaux, M. Duttine, M.-H. Delville, C.F.G.C. Geraldes // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 31. – P. 3570–3578.

266. Rajan, P.I. High thermopower and power factors in EuFeO_3 for high temperature thermoelectric applications: a first-principles approach / P.I. Rajan, C. Baldo, Enamullah, S. Mahalakshmi, R. Navamathavan, T. Adinaveen // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – V. 128. – P. 155101.

267. McCarthy, G.J. The system Eu-Fe-O: compound formation and its implications for systematic crystal chemistry / G.J. McCarthy, R.D. Fischer // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1972. – V. 4. – № 3. – P. 340–344.

268. Sugihara, T. Phase equilibria in the Fe- Fe_2O_3 - Eu_2O_3 system at 1200 °C / T. Sugihara, N. Kimizuka, T. Katsura // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1975. – V. 48. – № 6. – P. 1806–1808.

269. Parida, S.C. Systems Ln-Fe-O (Ln = Eu, Gd): thermodynamic properties of ternary oxides using solid-state electrochemical cells / S.C. Parida, S.K. Rakshit, S. Dash, Z. Singh, R. Prasad, V. Venugopal // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 172. – P. 370–380.

270. Xu, H. Generalized low-temperature synthesis of nanocrystalline rare-earth orthoferrites LnFeO_3 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) / H. Xu, X. Hu, L. Zhang // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – V. 8. – № 7. – P. 2061–2065.

271. Choquette, A.K. Synthesis, structure, and spectroscopy of epitaxial EuFeO_3 thin films / A.K. Choquette, R. Colby, E.J. Moon, C.M. Schleputz, M.D. Scafetta, D.J. Keavney, S.J. May // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – V. 15. – № 3. – P. 1105–1111.

272. Kumar, M.V. Microstructure and magnetic properties of metastable RFeO_3 (R: rare-earth element) formed from undercooled melt / M.V. Kumar, K. Kuribayashi, J. Yu, J.T. Okada, T. Ishikawa // *Journal of American Ceramic Society*. – 2012. – V. 96. – № 3. – P. 995–1002.

273. Maity, R. Effect of Sm doping on the structural, morphological and dielectric properties of EuFeO_3 ceramics / R. Maity, A.P. Sakhya, A. Dutta, T.P. Sinha // *Solid State Sciences*. – 2019. – V. 91. – P. 28–38.

274. Yang, H. Preparation, characterization and photocatalytic properties of terbium orthoferrite

nanopowders / H. Yang, J.X. Zhang, G.J. Lin, T. Xian, J.L. Jiang // *Advanced Powder Technology*. – 2013. – V. 24. – № 1. – P. 242–245.

275. Kumar, A. Prediction of formability in perovskite-type oxides / A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj // *The Open Applied Physics Journal*. – 2008. – V. 1. – P. 11–19.

276. Rakshit, S.K. System Tb-Fe-O: thermodynamic properties of ternary oxides using solid-state electrochemical cells / S.K. Rakshit, S.C. Parida, S. Dash, Z. Singh, R. Prasad, V. Venugopal // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2003. – V. 35. – № 11. – P. 1793–1807.

277. Katsura, T. Thermochemical properties of lanthanoid-iron-perovskite at high temperatures / T. Katsura, K. Kitayama, T. Sugihara, N. Kimzuka // *Bulletin of Chemical Society of Japan*. – 1975. – V. 48. – № 6. – P. 1809–1811.

278. Cao, Y. Magnetic phase transition and giant anisotropic magnetic entropy change in TbFeO₃ single crystal / Y. Cao, M. Xiang, W. Zhao, G. Wang, Z. Feng, B. Kang, A. Stroppa, J. Zhang, W. Ren, S. Cao // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – V. 119. – № 6. – P. 063904.

279. Nair, H.S. Magnetic structures and magnetic phase transitions in the Mn-doped orthoferrite TbFeO₃ studied by neutron powder diffraction / H.S. Nair, T. Chatterji, C.M.N. Kumar, T. Hansen, H. Nhalil, S. Elizabeth, A.M. Strydom // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – V. 119. – № 5. – P. 053901.

280. Guan-Jun, L. Polyacrylamide gel synthesis and visible-light photocatalytic activity of TbFeO₃ nanoparticles / L. Guan-Jun, Y. Hua, X. Tao // *Chemical Journal of Chinese Universities*. – 2012. – V. 33. – № 7. – P. 1565–1571.

281. Song, Y.-Q. Multiferroic properties in terbium orthoferrite / Y.-Q. Song, W.-P. Zhou, Y. Fang, Y.-T. Yang, L.-Y. Wang, D.-H. Wang, Y.-W. Du // *Chinese Physics B*. – 2014. – V. 23. – P. 077505.

282. Mehdizadeh, P. Green synthesis using cherry and orange juice and characterization of TbFeO₃ ceramic nanostructures and their application as photocatalyst under UV light for removal of organic dyes in water / P. Mehdizadeh, Y. Orooji, O. Amiri, M. Salavati-Niasari, H. Moayedi // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 252. – P. 119765.

283. Gupta, P. TbFeO₃ ceramic: an exciting colossal dielectric with ferroelectric properties / P. Gupta, P.K. Mahapatra, R.N.P. Choudhary // *Basic Solid State Physics*. – 2020. – V. 257. – № 1. – P. 1900236.

284. Bujko, S. Induced antiferromagnetism in HoFeO₃ / S. Bujko, D. Georgiev, K. Krezhov, V. Nietz, G. Passage // *Journal of Physics*

285. Chatterji, T. Temperature evolution of magnetic structure of HoFeO₃ by single crystal neutron diffraction / T. Chatterji, M. Meven, P.J. Brown // *AIP Advances*. – 2017. – V. 7. – P. 045106.

286. Yuan, S. Tailoring complex magnetic phase transition in HoFeO₃ / S. Yuan, Y. Yang, Y. Cao, A. Wu, B. Lu, S. Cao, J. Zhang // *Solid State Communications*. – 2014. – V. 188. – P. 18–22.

287. Bag, R. Magnetic phase transitions in HoFeO₃ single crystals grown using the optical floating-zone method / R. Bag, S. Singh // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V. 1832. – P. 100021.

288. Mai, V.Q. Low-temperature co-precipitation synthesis of HoFeO₃ nanoparticles / V.Q. Mai, N.A. Tien // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 3. – P. 238.

289. Shao, M. Single crystal growth, magnetic properties and Schottky anomaly of HoFeO₃

orthoferrite / M. Shao, S. Cao, Y. Wang, S. Yuan, B. Kang, J. Zhang, A. Wu, J. Xu // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – V. 318. – № 1. – P. 947–950.

290. Dey, K. Natural ferroelectric order near ambient temperature in the orthoferrite HoFeO_3 / K. Dey, A. Indra, S. Mukherjee, S. Majumdar, J. Stremper, O. Fabelo, E. Mossou, T. Chatterji, S. Giri // *Physical Review B*. – 2019. – V. 100. – № 21. – P. 214432.

291. Chakrabarti, C. Modulation of magnetic, ferroelectric and leakage properties by HoFeO_3 substitution in multiferroic $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{TiO}_3$ solid solutions / C. Chakrabarti, Q. Fu, X. Chen, Y. Qiu, S. Yuan, C. Li // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 212–217.

292. Song, Y. Visible light-assisted formaldehyde sensor based on HoFeO_3 nanoparticles with sub-ppm detection limit / Y. Song, Y. Zhang, M. Ma, J. Ren, C. Liu, J. Tan // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 16337–16344.

293. Ендржеевская-Шурыгина, В.Ю. Кинетика твердофазного синтеза феррита висмута со структурой силленита / В.Ю. Ендржеевская-Шурыгина, В.П. Жереб, Н.А. Бабицкий // *Журнал СФУ. Техника и технология*. – 2012. – Т. 5. – № 6. – С. 696–702.

294. Varma, P.C.R. Magnetic properties of CoFe_2O_4 synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: a comparative study / P.C.R. Varma, R.S. Manna, D. Banerjee, M.R. Varma, K.G. Suresh, A.K. Nigam // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 453. – № 1–2. – P. 298–303.

295. Hajalilou, A. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties / A. Hajalilou, S.A. Mazlan // *Applied Physics A*. – 2016. – V. 122. – P. 680.

296. Luo, J. Preparation of strontium ferrite powders by mechanochemical process / J. Luo // *Applied Mechanics and Materials*. – 2012. – V. 110–116. – P. 1736–1740.

297. Андреев, В.Г. Влияние степени агрегированности порошков на процессы структурообразования и свойства высокопроницаемых Mn-Zn ферритов / В.Г. Андреев, С.Б. Меньшова // *Технические науки. Машиностроение и машиноведение*. – 2007. – № 3. – С. 143–149.

298. Xu, F. Investigation of grain growth and magnetic properties of low-sintered LiZnTi ferrite-ceramics / F. Xu, X. Shi, Y. Li, J. Li, J. Hu // *Ceramics International*. – 2020. – V. 20. – P. 14669–14673.

299. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539–574.

300. Kodama, R.H. Surface spin disorder in NiFe_2O_4 nanoparticles / R.H. Kodama, A.E. Berkowitz // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – № 2. – P. 394–397.

301. Sepelak, V. Direct determination of the cation disorder in nanoscale spinels by NMR, XPS, and Mössbauer spectroscopy / V. Sepelak, S. Indris, P. Heitjans, K.D. Becker // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 434–435. – P. 776–778.

302. Ahmed, M.A. Preparation and characterization of nanometric Mn ferrite via different methods / M.A. Ahmed, N. Okasha, S.I. El-Dek // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – P. 065603.

303. Arana, M. Mechanochemical synthesis of MnZn ferrite nanoparticles suitable for

biocompatible ferrofluids / M. Arana, P.G. Bercoff, S.E. Jacobo, P.M. Zelis, G.A. Pasquevich // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 1545–1551.

304. Arango, J.A.C. Mechanochemical synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ferrites / J.A.C. Arango, A.A. Cristobal, C.P. Ramos, P.G. Bercoff, P.M. Botta // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 811. – P. 152044.

305. Ismail, I. Milling time and BPR dependence on permeability and losses of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized via mechanical alloying process / I. Ismail, M. Hashim, K.A. Matori, R. Alias, J. Hassan // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – V. 323. – № 11. – P. 1470–1476.

306. Hajalilou, A. Influence of evolving microstructure on electrical and magnetic characteristics in mechanically synthesized polycrystalline Ni-ferrite nanoparticles / A. Hajalilou, M. Hashim, R. Ebrahimi-Kahrizangi, H.M. Kamari // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 633. – P. 306–316.

307. Kazemzadeh, H. Synthesis of magnetite nano-particles by reverse co-precipitation / H. Kazemzadeh, A. Atai, F. Rashchi // *International Journal of Modern Physics: Conference Series*. – 2012. – V. 5. – P. 160–167.

308. Huixia, F. Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse coprecipitation / F. Huixia, C. Baiyi, Z. Deyi, Z. Jianqiang, T. Lin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – V. 356. – P. 68–72.

309. Novitskaya, E. A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics / E. Novitskaya, J.P. Kelly, S. Bhaduri, O.A. Graeve // *International Materials Reviews*. – 2020. – V. 66. – № 3. – P. 188–214.

310. Thoda, O. Review of recent studies on solution combustion synthesis of nanostructured catalysts / O. Thoda, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, A. Chroseos // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – V. 20. – № 8. – P. 1800047.

311. Ashok, A. Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu-Ni nanopowders / A. Ashok, A. Kumar, R.R. Bhosale, M.A.H. Saleh, L.J.P. Broeke // *RSC Advances*. – 2015. – V. 36. – № 5. – P. 28703–28712.

312. Kumar, A. Current trends in cellulose assisted combustion synthesis of catalytic active nanoparticles / A. Kumar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 58. – № 19. – P. 7681–7689.

313. Apparatus and methods for combustion synthesis of nano-powders // Патент США № WO2007019332A1, 15.02.2007 / A. Mukasyan, D. Peter.

314. Ahmed, S. Sol-gel synthesis of ferrites nanoparticles and investigation of their magnetic and photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye / S. Ahmed, M. Oumezzine, E.-K. Hlil // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – V. 1235. – P. 130262.

315. Saragi, T. Synthesis of cobalt ferrite particles by utilized sol-gel method / T. Saragi, S. Nurjannah, R. Novia, N. Syakir, E. Simanjuntak, L. Safriani, Risdiana, A. Bahtiar // *Materials Science Forum*. – 2015. – V. 827. – P. 219–222.

316. Sutka, A. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials / A. Sutka,

G. Mezinskis // *Frontiers of Materials Science*. – 2012. – V. 6. – P. 128–141.

317. Shandilya, M. Review: hydrothermal technology for smart materials / M. Shandilya, R. Rai, J. Singh // *Advances in Applied Ceramics*. – 2016. – V. 115. – № 6. – P. 354–376.

318. Bucko, M.M. Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties and sintering / M.M. Bucko, K. Haberko // *Journal of European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27. – P. 723–727.

319. Koseoglu, Y. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles / Y. Koseoglu, F. Alan, M. Tan, R. Yilgin, M. Ozturk // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 3625–3634.

320. Zalite, I. Hydrothermal synthesis of cobalt ferrite nanosized powders / I. Zalite, G. Heidemane, L. Kuznetsova, M. Maiorov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 77. – P. 012011.

321. Uschakov, A.V. Plasma-chemical synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles for doping of high-temperature superconductors / A.V. Uschakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2017. – V. 30. – P. 311–316.

322. Goswami, P.P. Sonochemical synthesis of cobalt ferrite nanoparticles / P.P. Goswami, H.A. Choudhury, S. Chakma, V.S. Moholkar // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – V. 2013. – P. 934234.

323. Saba, A. Electrochemical synthesis of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin film from aqueous sulfate bath / A. Saba, E. Elsayed, M. Moharam, M.M. Rashad // *International Scholarly Research Notices*. – 2012. – V. 2012. – P. 532168.

324. Ravindranathan, P. Preparation, characterization and thermal analysis of metal hydrazinocarboxylate derivatives / P. Ravindranathan, K.C. Patil // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Chemical Sciences*. – 1985. – V. 95. – P. 345–356.

325. Ravindranathan, P. A one-step process for the preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / P. Ravindranathan, K.C. Patil // *Journal of Materials Science Letters*. – 1986. – V. 5. – P. 221–222.

326. Patil, K.C. Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications / K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna. – London: World Scientific. – 2008. – 364 p.

327. Levashov, E.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky // *International Materials Reviews*. – 2017. – V. 62. – № 4. – P. 203–239.

328. Varma, A. Solution combustion synthesis of nanoscale materials / A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116. – P. 14493–14586.

329. Bhagwat, V.R. Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: different fuels approach / V.R. Bhagwat, A.V. Humble, S.D. More, K.M. Jadhav // *Materials Science and Engineering: B*. – 2019. – V. 248. – P. 114388.

330. Deshpande, K. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties / K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – № 24. – P. 4896–4904.

331. Manukyan, K.V. Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies / K.V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – № 46. – P. 24417–24427.

332. Martinson, K.D. Effect of fuel type on solution combustion synthesis and photocatalytic activity of NiFe₂O₄ nanopowders / K.D. Martinson, V.E. Belyak, D.D. Sakhno, N.V. Kiryanov, M.I. Chebanenko, V.I. Popkov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2021. – V. 12. – № 6. – P. 792–798.

333. Popkov, V.I. Magnetic properties of YFeO₃ nanocrystals obtained by different soft-chemical methods / V.I. Popkov, O.V. Almjasheva, A.S. Semenova, D.G. Kellerman, V.N. Nevedomskiy, V.V. Gusarov // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – V. 28. – P. 7163–7170.

334. Кондрашкова, И.С. Особенности формирования и фотокаталитическая активность нанокристаллов HoFeO₃ полученных термообработкой продуктов глицин-нитратного горения / И.С. Кондрашкова, К.Д. Мартинсон, Н.В. Захарова, В.И. Попков // *Журнал общей химии*. – 2018. – Т. 88. – № 12. – С. 1943–1950.

335. Li, J. Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycyglycine by TH-FTIR / J. Li, Z. Wang, X. Yang, L. Hu, Y. Liu, C. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – V. 80. – № 1. – P. 247–253.

336. Миннуллович, Х.Ш. Термохимические процессы получения метацирконатов кальция, стронция и бария в реакция горения: дис. к-та хим. наук: 02.00.04 / Х.Ш. Миннуллович; ФГБУ «Институт химии твердого тела». – Екатеринбург. – 2017. – 178 с.

337. Rathod, V. Combustion synthesis, structure and magnetic properties of Li-Zn ferrite ceramic powders / V. Rathod, A.V. Anupama, V.M. Jali, V.A. Hiremath, B. Sahoo // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – P. 14431–14440.

338. Yadav, R.S. Impact of grain size and structural changes on magnetic, electrical, impedance and modules spectroscopic characteristics of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method / R.S. Yadav, I. Kuritka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, J. Svec, V. Enev, M. Hajduchova // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2017. – V. 8. – P. 045002.

339. Гимазтдинова, М.М. Получение нанокристаллов GdFeO₃ методом глицин-нитратного горения / М.М. Гимазтдинова, Е.А. Тугова, М.В. Томкович, В.И. Попков // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2016. – Т. 18. – № 3. – С. 422–231.

340. Tugova, E. NdFeO₃ nanocrystals under glycine nitrate combustion formation / E. Tugova, S. Yastrebov, O. Karpov, R. Smith // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – V. 467. – P. 88–92.

341. Lysenko, E.N. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high-energy ball mill / E.N. Lysenko, A.V. Malyshev, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 134. – P. 127–133.

342. Wu, H. Synthesis, characterization and electromagnetic performance of nanocomposites of graphene with α -LiFeO₂ and β -LiFe₅O₈ / H. Wu, H. Li, G. Sun, S. Ma, X. Yang // *Journal of Materials*

Chemistry C. – 2015. – V. 21. – № 3. – P. 5457–5466.

343. Wang, X. Low temperature synthesis of metastable lithium ferrite: magnetic and electromagnetic properties / X. Wang, L. Gao, L. Li, H. Zheng, Z. Zhang, W. Yu, Y. Qian // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – P. 2677.

344. Kirankumar, V.S. Photocatalytic and antibacterial activity of bismuth and copper co-doped cobalt ferrite nanoparticles / V.S. Kirankumar, S. Sumathi // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – V. 29. – P. 8738–8746.

345. Sahoo, J.K. Amine functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial activity and rapid removal of congo red dye / J.K. Sahoo, S.K. Paikra, M. Mishra, H. Sahoo // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 282. – P. 428–440.

346. Ilhan, S. Synthesis and characterization of MgFe_2O_4 nanoparticles prepared by hydrothermal decomposition of co-precipitated magnesium and iron hydroxides / S. Ilhan, S.V. Izotova, A.A. Komlev // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 1. – P. 577–585.

347. Anjana, V. Magnetic properties of copper doped nickel ferrite nanoparticles synthesized by co precipitation method / V. Anjana, S. John, A.M. Nair, A.R. Nair, S. Sambhudevan, B. Shankar // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 310. – P. 012024.

347. Дьяченко, С.В. Размер, морфология и свойства частиц феррошпинелей переходных металлов типа MFe_2O_4 (M – Co, Ni, Zn), полученных в условиях глицин-нитратного горения / С.В. Дьяченко, К.Д. Мартинсон, И.А. Черепкова, И.А. Жерновой // *Журнал прикладной химии*. – 2016. – Т. 89. – № 4. – С. 1943–1950.

348. Gaspar, R.D.L. Particle size tailoring and luminescence of europium (III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: dielectric constant and counter anion effects / R.D.L. Gaspar, I.O. Mazali, F.A. Sigoli // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – V. 367. – № 1–3. – P. 155–160.

349. Pol, V.G. Synthesis of new red-emitting single-phase europium oxycarbonate / V.G. Pol, J.M. Calderon-Moreno, M. Popa, S. Acharya, K. Ariga, P. Thiyagarajan // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 48. – № 12. – P. 5569–5573.

350. Ji, K. Catalytic toluene oxidation over the three-dimensionally ordered macroporous EuFeO_3 catalysts fabricated by the sucrose-assisted polymethyl methacrylate-templating method / K. Ji, H. Dai, J. Deng, H. Zhang, L. Zhang, H. Jiang // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 27. – P. 36–42.

351. Попков, В.И. Особенности формирования наночастиц YFeO_3 при термообработке продуктов глицин-нитратного горения / В.И. Попков, О.В. Альмяшева, М.П. Шмидт, С.Г. Изотова, В.В. Гусаров // *Журнал неорганической химии*. – 2015. – Т. 60. – № 10. – С. 1308–1314.

352. Popkov, V.I. SCS-assisted synthesis of EuFeO_3 core-shell nanoparticles: formation process, structural features, and magnetic behavior / V.I. Popkov, K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, M.O. Enikeeva, V.N. Nevedomskiy, V.V. Panchuk // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 859. – P. 157812.

353. Mashlan, M. Mössbauer spectroscopy in study of thermally induced crystallization of

amorphous Fe₂O₃ nanoparticles / M. Mashlan, R. Zboril, L. Machala, M. Vujtek, J. Walla, K. Nomura // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2004. – V. 20–21. – P. 641–647.

354. Tucek, J. ϵ -Fe₂O₃: an advanced nanomaterial exhibiting giant coercivity field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling / J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S.-I. Ohkoshi // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22. – № 24. – P. 6483–6505.

355. Almjasheva, O.V. The minimum size of oxide nanocrystals: phenomenological thermodynamic vs crystal-chemical approaches / O.V. Almjasheva, N.A. Lomanova, V.I. Popkov, O.V. Proskurina, E.A. Tugova, V.V. Gusarov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2019. – V. 10. – № 4. – P. 428–437.

356. Almjasheva, O.V. Formation mechanism of core-shell nanocrystals obtained via dehydration of coprecipitated hydroxides at hydrothermal conditions / O.V. Almjasheva, A.A. Krasilin, V.V. Gusarov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2018. – V. 9. – № 4. – P. 568–572.

357. Nikolov, O. A Mossbauer study of temperature-driven spin-reorientation transitions in TbFeO₃ / O. Nikolov, I. Hall, S.N. Barilo, S.A. Guretskii // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – V. 6. – P. 3793.

358. Downie, L.J. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites MFeO₃ (M = Y, Yb, In) / L.J. Downie, R.J. Goff, W. Kockelmann, S.D. Forder, J.E. Parker, F.D. Morrison, P. Lightfoot // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 190. – P. 52–60.

359. Mathur, S. Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and investigations on its weak ferromagnetic behavior / S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G.F. Goya, W.L.M. Filho, T.S. Berquo // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – № 10. – P. 1906–1913.

360. Martinson, K.D. Facile combustion synthesis of TbFeO₃ nanocrystals with hexagonal and orthorhombic structure / K.D. Martinson, V.A. Ivanov, M.I. Chebanenko, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.I. Popkov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2019. – V. 10. – № 6. – P. 696–700.

361. Shen, H. Magnetic and thermal properties of perovskite YFeO₃ single crystals / H. Shen, J. Xu, A. Wu, J. Zhao, M. Shi // *Materials Science and Engineering: B*. – 2009. – V. 157. – № 1–3. – P. 77–80.

361. Martinson, K.D. Morphology, structure and magnetic behavior of orthorhombic and hexagonal HoFeO₃ synthesized via solution combustion approach / K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, M.I. Chebanenko, A.S. Kiselev, T.Yu. Kiseleva, V.I. Popkov // *Journal of Rare Earths*. – 2022. – V. 40. – P. 296–301.

362. Manaenkov, O.V. Magnetically recoverable catalysts for cellulose conversion into glycols / O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, P.V. Sinitzyna, E.A. Ratkevich, O.V. Kislitza, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman, A.I. Sidorov, J.J. Mann, Y. Lasovyj, L.M. Bronstein // *Chemical Engineering Transactions*. – 2016. – V. 52. – P. 637–642.

363. Binneman, K. Recycling of rare earths: a critical review / K. Binneman, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert // *Journal of Cleaner Production*. – 2013. – V. 51. – P. 1–22.

364. Shi, J. On the synergy catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalyst / J. Shi //

Chemical Reviews. – 2013. – V. 113. – № 3. – P. 2139–2181.

365. Tang, P. Magnetically recoverable and visible-light-driven nanocrystalline YFeO_3 photocatalysts / P. Tang, H. Chen, F. Cao, G. Pan // *Catalysis Science & Technology*. – 2011. – V. 1. – P. 1145–1148.

366. Martinson, K.D. Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline HoFeO_3 for process of n-hexane conversion / K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, S.O. Omarov, D.A. Sladkovskiy, A.S. Kiselev, T.Yu. Kiseleva, V.I. Popkov // *Advanced Powder Technology*. – 2020. – V. 31. – P. 402–408.

367. Polo-Garzon, F. Acid-base catalysis over perovskites: a review / F. Polo-Garzon, Z. Wu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – P. 2877–2894.

368. Rusakov, V.S. Spatial spin-modulated structure and hyperfine interactions of ^{57}Fe nuclei in multiferroics $\text{BiFe}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($\text{T} = \text{Sc}, \text{Mn}$; $x = 0, 0.05$) / V.S. Rusakov, V.S. Pokatilov, A.S. Sigov, M.E. Matsnev, A.M. Gapochka, T.Yu. Kiseleva, A.E. Komarov, M.S. Shatokhin, A.O. Makarova // *Physics of the Solid State*. – 2016. – V. 58. – P. 102–107.

369. Popkov, V.I. Enhancement of acidic-basic properties of silica by modification with CeO_2 - Fe_2O_3 nanoparticles via successive ionic layer deposition / V.I. Popkov, V.P. Tolstoy, S.O. Omarov, V.N. Nevedomskiy // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 473. – P. 313–317.

370. Surzhikov, A.P. Investigation of structural states and oxidation processes in $\text{Li}_{10.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4.5}$ using TG analysis / A.P. Surzhikov, T.S. Frangulyan, S.A. Ghyngazov, E.N. Lysenko // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2012. – V. 108. – P. 1207–1212.

371. Martinson, K.D. Effect of Bi_2O_3 contents on magnetic and electromagnetic properties of LiZnMn ferrite ceramics / K.D. Martinson, I.B. Pantelev, K.A. Steshenko, V.I. Popkov // *Journal of European Ceramic Society*. – 2022. (in press) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.059>

372. Lysenko, E.N. Microstructure and electromagnetic properties of LiFe_5O_8 ferrite ceramics prepared from wet- and dry-milled powders / E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, A.V. Malyshev, E.A. Sheveleva, A.P. Surzhikov // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 17. – P. 23935–23941.

373. Chauhan, L. Dielectric and magnetic properties of nickel ferrite ceramics using crystalline powders derived from DL alanine fuel in sol-gel auto-combustion / L. Chauhan, A.K. Shukla, K. Sreenivas // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – № 7. – P. 8341–8351.

374. Ristic, M.M. Frenkel's theory of sintering / M.M. Ristic, S.D. Milosevic // *Science of Sintering*. – 2006. – V. 38. – № 1. – P. 7–11.

375. Mulyokov, Kh.Y. Magnetic hysteresis properties of submicron grained nickel and their variations upon annealing / Kh.Y. Mulyokov, G.F. Korznikova, R.Z. Abdulov, R.Z. Valiev // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1990. – V. 89. – № 1-2. – P. 207–213.

376. Han, Y. Effect of different sintering temperatures on structural and magnetic properties of Zn-Co ferrite nanoparticles / Y. Han, A. Sun, X. Pan, W. Zhang, X. Zhao // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2019. – V. 32. – P. 3823–3830.

377. Dietrich, D.W. Magnetically soft materials / D.W. Dietrich. – ASM Handbook Committee,

ASM International. – 1990. – 247 p.

378. Arana, M. Li-substituted Mn-Zn ferrite: structural and magnetic properties after different thermal treatments / M. Arana, P.G. Bercoff, S.E. Jacobo // *Procedia Materials Science*. – 2012. – V. 1. – P. 620–627.

378. Martinson, K.D. Effect of sintering temperature on the synthesis of LiZnMnFe microwave ceramics with controllable electro/magnetic parameters / K.D. Martinson, A.A. Ivanov, I.B. Pantelev, V.I. Popkov // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 032107.

379. Manaf, A. Effect of grain size and microstructure on magnetic properties of rapidly solidified $\text{Fe}_{82.4}\text{Nd}_{13.1}\text{B}_{4.5}$ alloy / A. Manaf, M. Leonowicz, R.A. Buckley // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 90. – P. 6366.

380. Yue, Z. Preparation and magnetic properties of titanium-substituted LiZn ferrites via a sol-gel auto-combustion process / Z. Yue, J. Zhou, X. Wang, Z. Gui, L. Li // *Journal of European Ceramic Society*. – 2003. – V. 23. – № 1. – P. 189–193.

381. Yadav, R.S. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method / R.S. Yadav, I. Kuritka, J. Vicakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, J. Svec, V. Enev, M. Hajduchova // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2017. – V. 8. – P. 045002.

382. Lv, L. Grain size effect on the dielectric and magnetic properties of NiFe_2O_4 ceramics / L. Lv, J.-P. Zhou, Q. Liu, G. Zhu, X.-Z. Chen, X.-B. Bian, P. Liu // *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*. – 2011. – V. 43. – № 10. – P. 1798–1803.

383. Martinson, K.D. Solution combustion assisted synthesis of ultra-magnetically soft LiZnTiMn ferrite ceramics / K.D. Martinson, V.E. Belyak, D.D. Sakhno, A.A. Ivanov, L.A. Lebedev, L.A. Nefedova, I.B. Pantelev, V.I. Popkov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 894. – P. 162554.

384. Xu, F. Influence of LZN nanoparticles on microstructure and magnetic properties of Bi-substituted LiZnTi low-sintering temperature ferrites / F. Xu, D. Zhang, G. Wang, H. Zhang, Y. Yang, Y. Liao, L. Jin, Y. Rao, J. Li, F. Xie, G. Gen // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 2. – P. 1946–1949.

385. Gao, Y. Improving the magnetic properties of Li-Zn-Ti ferrite by doping with $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ Glass for LTCC Technology / Y. Gao, H. Zhang, L. Jin, H. Su, Y. Liu, L. Jia, Y. Liao, Y. Li // *Journal of Electronic Materials*. – 2014. – V. 43. – P. 3653–3658.

386. Maisnam, M. Hysteresis and initial permeability behavior of vanadium-substituted lithium-zinc-titanium ferrite / M. Maisnam, S. Phanjobam, H.N.K. Sarma, L.R. Devi, O.P. Thakur, C. Prakash // *Physica B: Condensed Matter*. – 2004. – V. 352. – № 1–4. – P. 86-90.