

Б. Б. Хайдаров¹ (✉), к. т. н. А. Г. Юдин¹, Д. С. Суворов¹, к. т. н. Д. В. Кузнецов¹,
Д. В. Лысов¹, к. т. н. Д. С. Муратов¹, д. т. н. И. Н. Бурмистров²

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

УДК 553.688:66.092-977

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Представлен синтез полых наноструктурных микросфер феррита стронция методом спрей-пиролиза. Исследованы фазовый состав, морфология и дисперсность полученных микросфер, а также влияние параметров синтеза на морфологию и дисперсность полученного материала. Установлено, что в процессе синтеза методом спрей-пиролиза формируются полые наноструктурные микросферы с размерами в интервале 0,5–10,0 мкм, толщина их стенок составляет около 100 нм. Микросферы состоят из частиц размером 10–20 нм.

Ключевые слова: спрей-пиролиз, полые наноструктурные микросферы, феррит стронция.

ВВЕДЕНИЕ

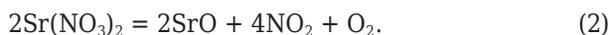
В огнеупорной промышленности в качестве высокоогнеупорных и химически стойких защитных материалов применяют магнезиальные шпинели. В данной работе рассмотрена возможность получения полых наноструктурных микросфер схожего состава, выступающих в роли модельного соединения для демонстрации принципиальной возможности синтеза.

Материалы на основе ферритов за счет своих особых физико-химических свойств находят широкое применение как в огнеупорных материалах и в областях, связанных с функциональным использованием защиты от электромагнитного излучения, сверхвысокочастотного излучения и магнитных материалах [1, 2]. В зависимости от состава свойства феррита стронция могут отличаться [3]. Наноструктурные материалы на основе феррита стронция получают разными способами: микроэмульсионным методом [4], золь-гель методом [5], методом соосаждения [6], гидротермальным методом [7], комбинированием гидротермальной методики и микроволновой обработки [8], сонохимическим методом [9]. Разные методы

синтеза позволяют получать частицы разной формы и структуры и соответственно разные физико-химические свойства.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов использовали нонагидрат нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$), нитрат стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) и дистиллированную воду. Готовили 10 мас. % растворы нитрата железа и нитрата стронция. Разложение нитратов стронция и железа протекало по реакциям:



МЕТОДИКА СИНТЕЗА

Синтез образцов проводили по методике, описанной в работах [10–12]. Полученный 10 мас. % раствор нитрата никеля и нитрата стронция помещали в ультразвуковой диспергатор, где под воздействием ультразвуковых колебаний образовывался аэрозоль раствора солей. Далее полученный аэрозоль потоком воздуха (скорость потока составляла 16 л/мин) затягивали в трубчатую печь, где происходило удаление растворителя и разложение солей нитратов железа и стронция. Газообразные продукты реакции улавливали барботерами, а полученный материал собирали на механическом фильтре, изготовленном из нержавеющей стали (рис. 1). Синтез образцов проводили в интервале 700–1100 °С. Далее с целью удаления остаточ-



Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekozod1991@mail.ru

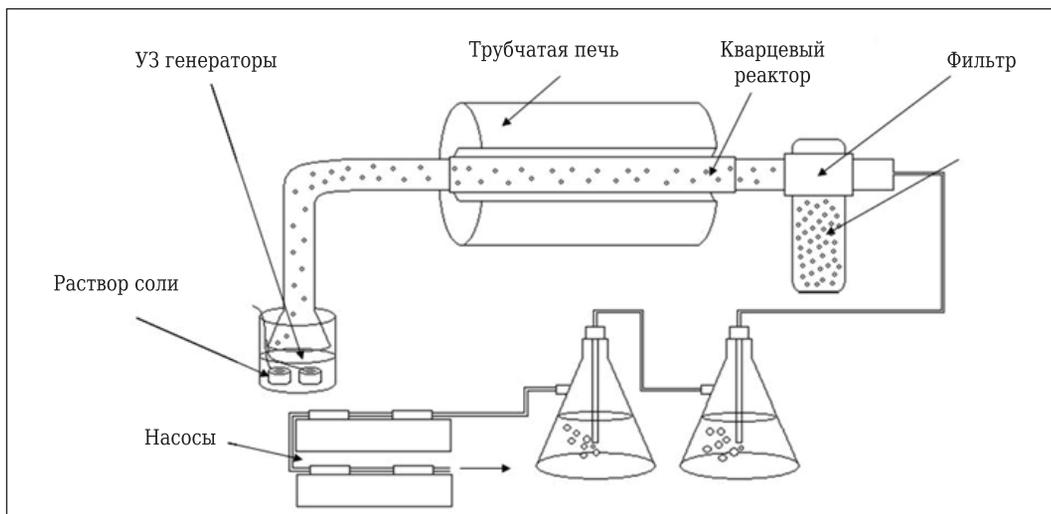


Рис. 1. Схема установки синтеза наноструктурных материалов методом спрей-пиролиза

ной соли проводили прокаливание образцов при 700 °С в течение 1 ч.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (Дифрей 401, Россия), сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega 3, Чехия), совмещенной с энергодисперсионным анализом (Oxford Istruments X-Act, Великобритания), лазерной дифракции (Malvern Zetasizer Nano ZS, Великобритания), термогравиметрии (Thermo Scientific SDTQ 600, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны дифрактограммы образцов феррита стронция после синтеза и после прокаливания при 700 °С продолжительностью 1 ч. Все образцы, полученные методом спрей-пиролиза, содержат две фазы (см. рис. 2, а): фазу феррита стронция и фазу нитрата стронция, что свидетельствует о неполном протекании реакции разложения соли нитрата стронция, что может быть связано с временем (4 с) нахождения капли аэрозоля раствора соли нитрата стронция в реакционной области. На дифрактограмме на всех образцах после прокаливания при 700 °С в течение 1 ч присутствует только одна фаза — фаза феррита стронция (см. рис. 2, б).

На рис. 3 показаны СЭМ микрофотографии и гранулометрический состав образцов феррита стронция после прокаливания при 700 °С в течение 1 ч.

Полученный порошок состоит из микросфер феррита стронция микронного размера почти идеальной сферической формы. Однако присутствует незначительное число разрушенных микросфер феррита стронция, где видно,

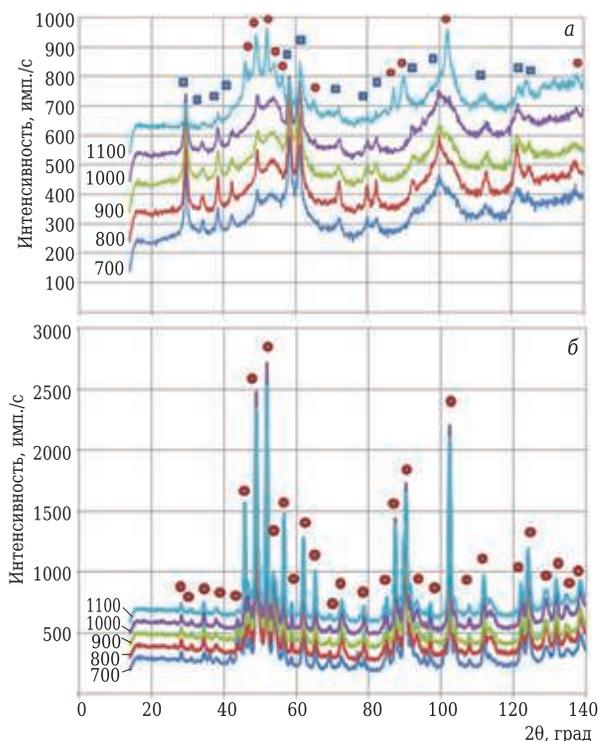


Рис. 2. Дифрактограммы образцов феррита стронция после синтеза (а) и прокаливания при 700 °С в течение 1 ч (б): ■ — Sr(NO₃)₂; ● — SrFe₁₂O₁₉

что полученные микросферы являются полими. При этом форма частиц до и после прокаливания не меняется. Размеры микросфер находятся в интервале 5–20 мкм, средний размер частицы 5 мкм. Частицы микросфер не образуют агломераты.

Термогравиметрические исследования проводили в интервале от 25 до 1000 °С в атмосфере воздуха, скорость потока газа-носителя 100 мл/мин, скорость нагрева 20 °С/мин (см. таблицу и рис. 4).

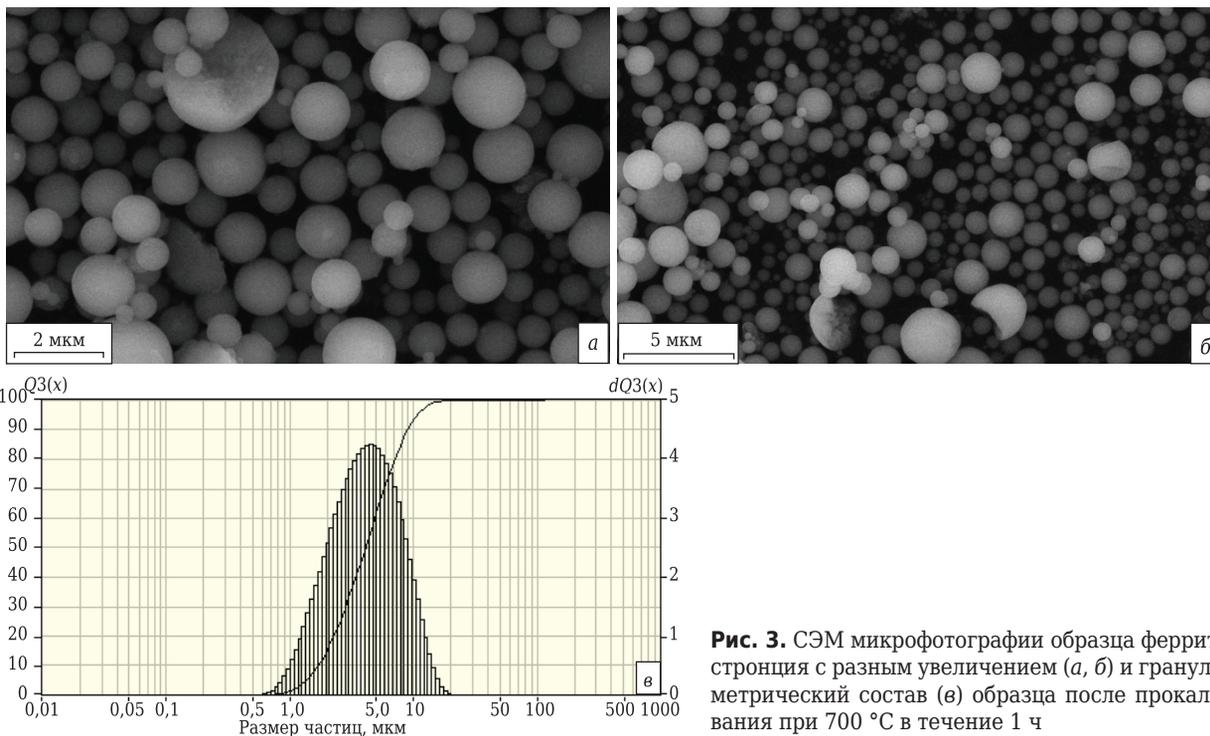


Рис. 3. СЭМ микрофотографии образца феррита стронция с разным увеличением (а, б) и гранулометрический состав (в) образца после прокаливания при 700 °С в течение 1 ч

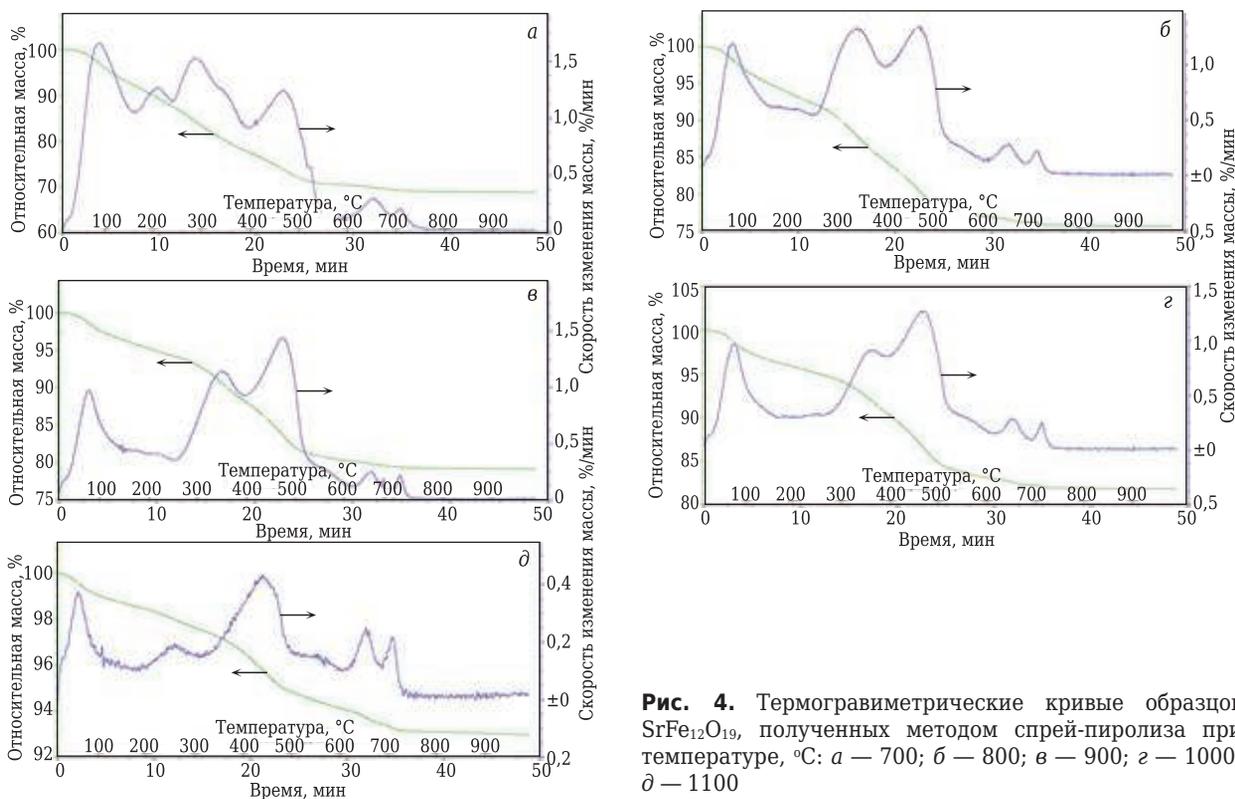


Рис. 4. Термогравиметрические кривые образцов $SrFe_{12}O_{19}$, полученных методом спрей-пиролиза при температуре, °С: а — 700; б — 800; в — 900; г — 1000; д — 1100

Содержание влаги и остаточной соли в образцах

Термогравиметрический параметр, мас. %	Температура синтеза $SrFe_{12}O_{19}$, °С				
	700	800	900	1000	1100
Содержание влаги	7,5	5,0	5,0	4,0	1,5
Содержание остаточной соли	22,5	19,0	15,0	14,0	5,5
Суммарная потеря массы	30,0	24,0	20,0	16,0	7,0

Содержание остаточной соли и влаги уменьшается с повышением температуры синтеза методом распылительного пиролиза.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-73-00346.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом спрей-пиролиза из 10 мас. % раствора нитрата стронция и нитрата железа получены полые микросферы феррита стронция с размерами в интервале 0,5–20,0 мкм и средним размером частиц 5 мкм. В полученных образцах присутствует остаточная соль. Термообработка при 700 °С в течение 1 ч обеспечивает разложение остаточной соли и формирование фазы гексаферрита стронция во всех образцах, полученных методом спрей-пиролиза.

Библиографический список

1. **Herrault, F.** Synthesis and binder-free assembly of SrFe₁₂O₁₉ nano-platelets for wafer-scale patterning of magnetic components / *F. Herrault, S. Cui, X. N. Guan, A. F. Gross* // *Microelectronic Engineering*. — 2021. — Vol. 236. — Article № 111467. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111467>.
2. **Alipour, A.** Magnetic properties improvement through exchange-coupling in hard/soft SrFe₁₂O₁₉/Co nanocomposite / *A. Alipour, Sh. Torkian, A. Ghasemi* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47, № 2. — P. 2463–2470. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.089>.
3. **Shamsutov, I. V.** SrFe₁₂O₁₉ as an impurity in perovskite-type ferrites / *I. V. Shamsutov, O. V. Merkulov, M. V. Patrakeev* // *Mater. Lett.* — 2021. — Vol. 283. — Article № 128753. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128753>.
4. **Wang, H.** Eco-friendly synthesis of a novel magnetic Bi₄O₅Br₂/SrFe₁₂O₁₉ nanocomposite with excellent photocatalytic activity and recyclable performance / *H. Wang, L. Xu, M. Zhang* // *Ceram. Int.* — 2021. — Vol. 47. — № 6. — P. 8300–8307. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.191>.
5. **Das, A.** Enhanced magnetoelectric coupling in dysprosium-doped BiFeO₃ on the formation of nanocomposite with SrFe₁₂O₁₉ / *A. Das, N. Khamaru, S.*

Bandyopadhyay [et al.] // *J. Alloys Compds.* — 2021. — Vol. 859. — Article № 157821. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157821>.

6. **Ariaee, S.** Spectroscopy of peaks at microwave range for nanostructure SrFe₁₂O₁₉ and NiFe₂O₄ ferrite particles / *S. Ariaee, M. Mehdipour, M. Moradnia* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 429. — P. 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.030>.
7. **Dong, S.** One-pot synthesis and microwave absorbing properties of ultrathin SrFe₁₂O₁₉ nanosheets / *S. Dong, C. Lin, X. Meng* // *J. Alloys Compds.* — 2019. — Vol. 783. — P. 779–784. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.265>.
8. **Grindi, B.** Microwave-assisted synthesis and magnetic properties of M-SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles / *B. Grindi, Z. Beji, G. Viau, A. B. Ali* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2018. — Vol. 449. — P. 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.002>.
9. **Palomino, R. L.** Sonochemical assisted synthesis of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles / *R. L. Palomino, A. M. B. Miró, F. N. Tenorio* [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2016. — Vol. 29. — P. 47–0-475. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.023>.
10. **Yudin, A.** Synthesis of hollow nanostructured nickel oxide microspheres by ultrasonic spray atomization / *A. Yudin, N. Shatrova, B. Khaydarov* [et al.] // *Journal of Aerosol Science*. — 2016. — Vol. 98. — P. 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.05.003>.
11. **Shatrova, N.** Elaboration, characterization and magnetic properties of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis followed by hydrogen reduction / *N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina* [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2017. — Vol. 86. — P. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.10.010>.
12. **Shatrova, N.** Characteristics of Co₃O₄ and cobalt nanostructured microspheres: Morphology, structure, reduction process, and magnetic properties / *N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina* [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2018. — Vol. 99. — P. 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.017>. ■

Получено 17.05.21

© Б. Б. Хайдаров, А. Г. Юдин, Д. С. Суворов,
Д. В. Кузнецов, Д. В. Лысов, Д. С. Муратов,
И. Н. Бурмистров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

