

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.562

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА  
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ  
ЖЕЛЕЗО-ЭРБИЕВОГО ГРАНАТА МЕТОДОМ  
АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Сайкова<sup>a, b</sup>, Е. А. Киршнева<sup>b, \*</sup>, Н. П. Фадеева<sup>a</sup>, О. А. Баюков<sup>a</sup>,  
Ю. В. Князев<sup>c</sup>, М. Н. Волочаев<sup>c</sup>, А. С. Самойло<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>b</sup>Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>c</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036  
Россия

\*e-mail: eakirshneva@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 18.07.2024 г.

Принята к публикации 27.07.2024 г.

Предложен метод получения наноструктурированных порошков  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , включающий совместное анионообменное осаждение ионов эрбия и железа(III) и дальнейшую температурную обработку полученных продуктов. Подобраны оптимальные условия анионообменного осаждения стехиометрического высокоактивного прекурсора и изучено влияние режимов термообработки на процесс образования и стабильность наночастиц феррита-граната эрбия. Полученные наноматериалы исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термического анализа и мессбауэровской спектроскопии. Данный метод синтеза обеспечивает формирование железо-эрбиевого граната со средним размером частиц 25 нм при температуре 800°C. Установленные закономерности могут быть использованы для разработки новых способов синтеза соединений редкоземельных элементов со структурой граната.

**Ключевые слова:** анионообменный синтез, железо-эрбиевый гранат, нанопорошки

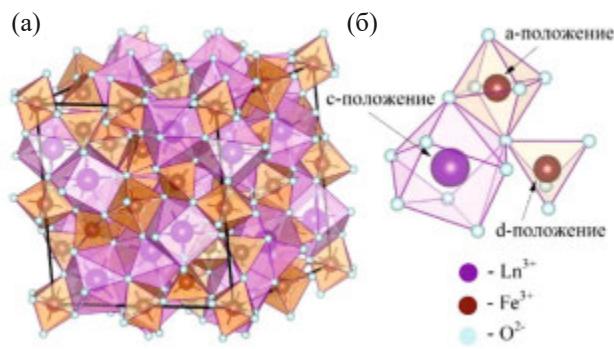
**DOI:** 10.31857/S0044457X24120055, **EDN:** IWVRPO

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты-гранаты редкоземельных элементов ( $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , где Ln – редкоземельный элемент или иттрий) являются важным классом высокочастотных ферримагнитных материалов и широко применяются в радиоэлектронике, вычислительной, лазерной и СВЧ-технике, поскольку сочетают высокую намагниченность с полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами [1–6]. Они кристаллизуются в кубической решетке (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ), элементарная ячейка которой включает в себя 160 атомов (8 формульных единиц, рис. 1) [7]. Анионы кислорода образуют плотную кубическую упаковку с тремя типами пустот: тетраэдрические, октаэдрические и додекаэдрические. Катионы железа имеют

два типа локального окружения: тетраэдрическое ( $d$ -положение) и октаэдрическое ( $a$ -положение), при этом отношение ионов железа, занимающих октаэдрические пустоты ( $\text{Fe}^{\text{OKT}}$ ), к ионам железа, занимающим тетраэдрические пустоты ( $\text{Fe}^{\text{tet}}$ ), составляет 2 : 3 [8]. Ионы редкоземельных элементов располагаются в додекаэдрических пустотах ( $c$ -положение).

Большой интерес к ферритам со структурой граната, в особенности к эрбиевому  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (ЖЭГ), объясняется характерным для них избирательным поглощением энергии электромагнитного поля (ферромагнитный резонанс) в узком интервале частот. Такие материалы также характеризуются малыми значениями магнитных потерь, относительно высокой намагниченностью

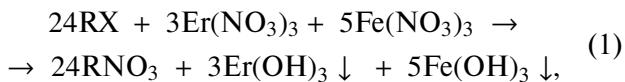


**Рис. 1.** Структура ферритов-гранатов редкоземельных металлов: а – элементарная кубическая ячейка; б – локальное окружение  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  ионами кислорода [9].

стью и высокой термостабильностью, вследствие чего они имеют высокий потенциал в таких областях, как спинтроника, спиновая калоритроника и магноника [10, 11].

Для получения ЖЭГ используют различные подходы: от традиционного керамического способа [12, 13] и метода химического соосаждения [14] до золь-гель синтеза [15–17] и гидротермального метода [18]. Одним из перспективных методов синтеза сложных оксидных соединений является метод анионообменного осаждения с использованием органических ионитов, позволяющий получать ультрадисперсные порошки, однородные по фазовому и химическому составу [19–23].

В основе метода лежит обменная реакция между анионитом, являющимся источником анионов (например,  $\text{OH}^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$ ), и раствором соли или смеси солей, в ходе которой формируется фаза малорастворимого соединения. Анионообменное осаждение смеси катионов железа(III) и эрбия можно описать следующим уравнением:

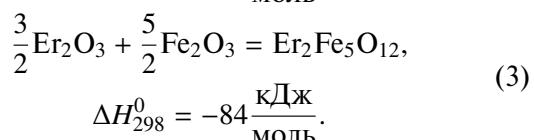
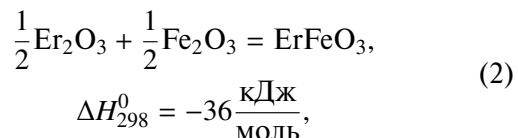


где R – матрица анионита; X = OH,  $\frac{1}{2}\text{CO}_3$ .

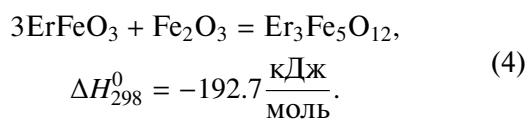
В ходе процесса происходит поглощение анионов исходных солей зерном анионита и связывание образующихся при обмене гидроксид- или карбонат-ионов и  $\text{Er}^{3+}$  в малорастворимый продукт, что сопровождается гидролизом и выделением  $\text{CO}_2$  в случае  $\text{CO}_3$ -формы анионита, при этом равновесие реакции оказывается сдвинутым в сторону продуктов. Это позволяет исключить стадию отмычки полученных осадков

от загрязняющих ионов маточного раствора и реагента-осадителя, а также снизить температуру прокаливания образовавшихся гидроксидов вследствие их эффективного взаимодействия уже на стадии формирования прекурсора [24, 25]. Кроме того, анионообменное осаждение протекает в стационарном режиме при постоянном значении pH, не требует тщательного контроля условий и корректировки кислотности среды.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных синтезу ЖЭГ, в литературе обнаруживаются разнотечения, связанные с условиями образования и существования фазы граната. Как известно, в системе  $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  помимо феррита-граната  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  возможно существование и других сложнооксидных фаз:  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  и др. [26]. Их термодинамическая устойчивость зависит от радиуса иона лантаноида. При большом радиусе  $\text{Ln}^{3+}$ , например у  $\text{Pr}^{3+}$ , при атмосферном давлении стабильна только фаза ортоферрита  $\text{LnFeO}_3$ , имеющего структуру перовскита, а для эрбия характерно образование фаз граната и перовскита (уравнения (2) и (3)), причем более стабильна фаза граната [27]:



Согласно [26–28],  $\text{LnFeO}_3$  формируется при температурах 700–900°C, в то время как образование граната из исходных оксидов происходит при более высоких температурах (>1100°C). Также сообщается, что ортоферрит реагирует с оксидом железа(III) с образованием граната:



Авторы [29], напротив, утверждают, что при золь-гель синтезе сначала образуется гранат (при 800°C), который при повышении температуры до 1000°C переходит в фазу ортоферрита. В настоящей работе изучено влияние режимов термообработки продукта совместного анионообменного осаждения эрбия и железа(III) на процесс об-

разования и стабильность наночастиц феррита-граната эрбия, а также исследованы их размер и морфология.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат железа(III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (х. ч., Химреактивснаб), нитрат эрбия  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х. ч., Химкрафт) и гелевый сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “Азот”), содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы. Для проведения анионообменного осаждения исходный анионит переводили в карбонатную форму (АВ-17-8 ( $\text{CO}_3$ )) и ОН-форму (АВ-17-8 (ОН)) [20]. Карбонатную форму получали пятикратной обработкой исходной Cl-формы анионита 1 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (т : ж = 1 : 2, время на каждой стадии – 1 ч). Анионит в гидроксильной форме получали после обработки исходного анионита 1 М (1 раз) и 2 М (5–6 раз) растворами  $\text{NaOH}$  (т : ж = 1 : 3, время на каждой стадии – 1 ч). Далее аниониты тщательно отмывали от щелочи дистиллированной водой и хранили под слоем воды. Статическую обменную емкость полученных анионитов (СОЕ, ммоль-экв/мл) определяли по 0.1 М  $\text{HCl}$ , как описано в ГОСТ 20255.1-89.

Для проведения анионообменного осаждения водные растворы  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с концентрацией 0.25 моль/л, взятые в молярном отношении, соответствующем стехиометрии граната ( $n_{\text{Er}} : n_{\text{Fe}} = 3 : 5$ ), приводили в контакт с рассчитанным по формуле (5) объемом набухшего анионита в течение 1 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 50 об/мин.

$$V_{\text{анионита}} = \frac{(C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{Fe}} + C_{\text{Er}} \cdot V_{\text{Er}}) \cdot 1.5 \cdot a}{\text{СОЕ}}, \quad (5)$$

где  $C_{\text{Fe}}$ ,  $C_{\text{Er}}$  – концентрации исходных растворов железа(III) и Er;  $V_{\text{Fe}}$ ,  $V_{\text{Er}}$  – объемы исходных рас-

творов, мл; СОЕ – статическая обменная емкость анионита, ммоль-экв/мл.

По окончании процесса анионообменного осаждения контактный раствор с осадком отделяли от анионита при помощи сите с диаметром отверстий 0.25 мм. Для более полного выделения осадка слой анионита промывали дистиллированной водой. Отделенный анионит после его кислотного элюирования анализировали методом комплексонометрического титрования на остаточное содержание ионов эрбия и железа [30]. Молярную долю металлов в фазе анионита (табл. 1) рассчитывали по формуле (6):

$$\chi = \frac{n_{\text{анионит}}}{n_{\text{исх}}} \times 100\%, \quad (6)$$

где  $n_{\text{анионит}}$  – суммарное количество молей эрбия и железа в анионите, определенное из анализа элюатов;  $n_{\text{исх}}$  – суммарное количество молей эрбия и железа в исходном растворе.

Кроме того, методами комплексонометрического (совместное содержание ионов эрбия и железа) и йодометрического (индивидуальное содержание железа) титрования [31] были изучены контактные растворы и полученные осадки, которые отделяли от растворов центрифугированием. Ошибка определения не превышала 3%.

Определение остаточного содержания ионов металлов в контактном растворе после завершения процесса осаждения позволило рассчитать степень осаждения (С.о.) катионов эрбия и железа(III) по формуле:

$$\text{С.о.} = (n_{\text{к.р.}} / n_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (7)$$

где  $n_{\text{к.р.}}$  – суммарное количество молей эрбия и железа в контактном растворе,  $n_{\text{исх}}$  – суммарное количество металлов в исходном растворе. Исследование состава продуктов осаждения позволило оценить выход осадка (формула (8)) и соотношение катионов эрбия и железа(III) осадка ( $n_{\text{Er}^{3+}} / n_{\text{Fe}^{3+}}$ ) в фазе:

$$\eta = (n_{\text{осадка}} / n_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (8)$$

**Таблица 1.** Условия и результаты совместного анионообменного осаждения железа(III) и эрбия

Наименование образца	Форма анионита	Степень осаждения, %	Молярная доля катионов металлов в фазе анионита, %	pH	Выход осадка, %	$n_{\text{Er}} : n_{\text{Fe}}$
ЖЭГ-ОН	R-OH	99.9	4	10.9	87	0.6
ЖЭГ-СО <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> -CO <sub>3</sub>	98.7	16	6.3	72	0.5

Таблица 2. Условия термической обработки образцов

Режим отжига	Время нагрева образца ( $\tau_h$ ), мин	Скорость нагрева образца ( $v_h$ ), град/мин	Время охлаждения образца ( $\tau_o$ ), мин	Скорость охлаждения образца ( $v_o$ ), град/мин	Время пребывания образца в печи, ч
I	50	15	700	1	18
II	50	15	8	100	5
III	1	800	700	1	17
IV	1	800	8	100	4

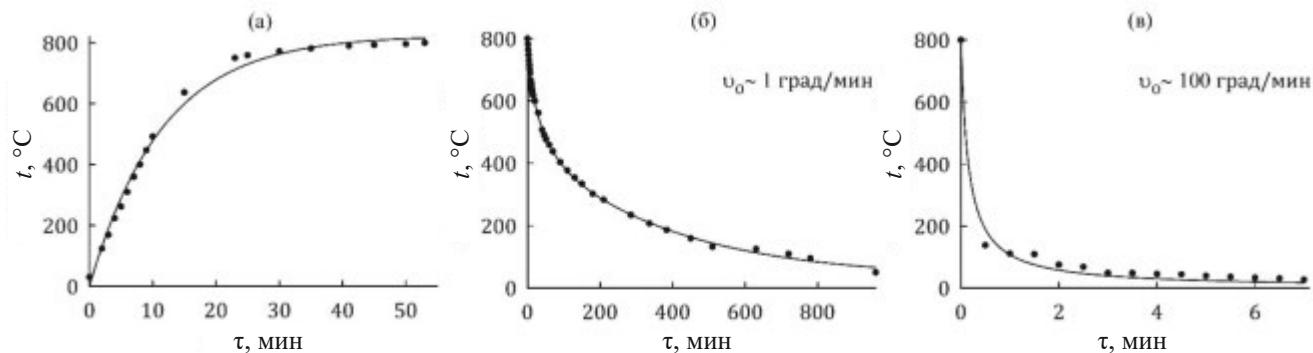


Рис. 2. Зависимость температуры образца от времени при нагревании в печи (а); охлаждении в печи (б); охлаждении на воздухе (в).

где  $n_{\text{осадка}}$  — суммарное количество молей эрбия и железа в полученном осадке;  $n_{\text{исх}}$  — суммарное количество молей эрбия и железа в исходном растворе.

Полученные осадки после высушивания при 60°C прокаливали для формирования ферритограната эрбия при температуре 800°C. Отжиг осуществляли в различных режимах (табл. 2). В случае режимов I и II продукты анионообменного осаждения помещали в муфельную печь комнатной температуры (скорость нагрева 15 град/мин); отжиг вели в течение 4 ч (без учета времени нагревания), после чего образец либо оставляли в печи до полного остывания (режим I), либо извлекали из горячей печи и остужали на воздухе (режим II). На рис. 2 представлены кривые нагревания (рис. 2а) и охлаждения (рис. 2б, 2в) образцов в процессе температурной обработки.

В остальных случаях прекурсоры помещали в заранее нагретую до 800°C печь на 4 ч, после чего образец оставляли остывать в печи (режим III) либо охлаждали на воздухе (режим IV).

Электропроводность системы измеряли на кондуктометре Мультитест КСЛ-101 (НПП “Семико”) по методике, описанной в [21].

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе SDT Q600, совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Nicolet 380 с интерфейсом TGA/FT-IR (приставка для анализа газовой фазы). Съемку термограмм выполняли при нагревании со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха, скорость продувки воздуха составляла 50 мл/мин.

Рентгенограммы снимали на порошках в диапазоне углов  $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$  с шагом  $0.03^\circ$  и скоростью сканирования 1.5 град/мин на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-7000S ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение).

Исследование продуктов методом ПЭМ выполняли на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700 (Hitachi, Япония). Подготовку к исследованию проводили следующим образом: к образцу добавляли этиловый спирт, после чего подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 5 мин. Каплю полученной суспензии наносили на медную сетку диаметром 3 мм и высушивали при комнатной температуре.

Мессбауэровские измерения проводили при комнатной температуре на спектрометре МС-

1104Ем с источником Co57(Rh) на порошковом поглотителе толщиной  $\sim 5 \text{ мг}/\text{см}^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Подбор оптимальных условий анионообменного осаждения железа и эрбия*

Поскольку в ходе анионообменного осаждения образуются малорастворимые соединения, электропроводность контактного раствора снижается, что позволяет оценить скорость процесса. Получение прекурсоров железо-эрбьевого граната проводили методом анионообменного осаждения с использованием анионитов в OH- и CO<sub>3</sub>-форме.

Ранее в наших работах [21, 22] было показано, что катион железа(III) полностью осаждается в течение первых 5 мин процесса независимо от формы анионита. На рис. 3 приведены зависимости электропроводности системы от времени для OH- и CO<sub>3</sub>-формы анионитов в случае осаждения иона Er<sup>3+</sup> (рис. 3а), а также смеси катионов эрбия и железа(III). Можно заметить, что скорость осаждения ионов эрбия(III) анионитом в OH-форме заметно выше, чем в CO<sub>3</sub>-форме, это связано с более высоким значением pH контактного раствора (10.9) при использовании гидроксильной формы анионита по сравнению с анионитом в карбонатной форме (pH 6.3). Снижение pH в последнем случае можно объяснить частичным гидролизом карбоната эрбия, приводящим к формированию гидроксо-

карбоната Er(OH)<sub>3-2x</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> и углекислого газа [32, 33].

При совместном анионообменном осаждении эрбия и железа(III) в случае применения гидроксильной формы анионита степень осаждения достигает 99.9% менее чем за 10 мин, тогда как при использовании карбонатной формы 98.5% ионов металлов осаждается за  $\sim 20$  мин. Увеличение скорости совместного осаждения катионов металлов при использовании карбонатной формы анионита, возможно, является результатом того, что фаза гидроксида железа выступает коллектором эрбийсодержащей фазы.

Несмотря на практически полное извлечение катионов металлов из раствора, выход осадка заметно ниже 72–87% (табл. 1), это связано как с его потерями с промывными водами, так и с осаждением части осадка на зернах ионита [33]. При использовании анионита в карбонатной форме содержание катионов эрбия и железа(III) в фазе анионита составляет 16%. Подобное явление уже наблюдалось нами при осаждении Fe<sup>3+</sup> с катионами иттербия [20] и гадолиния [21] и является следствием формирования в этом случае осадков с повышенными адгезионными свойствами.

При применении АВ-17-8 (ОН) происходит образование осадка с меньшими адгезионными свойствами, что обеспечивает высокий выход продукта осаждения (87%) наряду с низким содержанием катионов металлов в фазе анионита (4%). Кроме того, формируется прекурсор стехиометрического состава, что обусловлено бли-

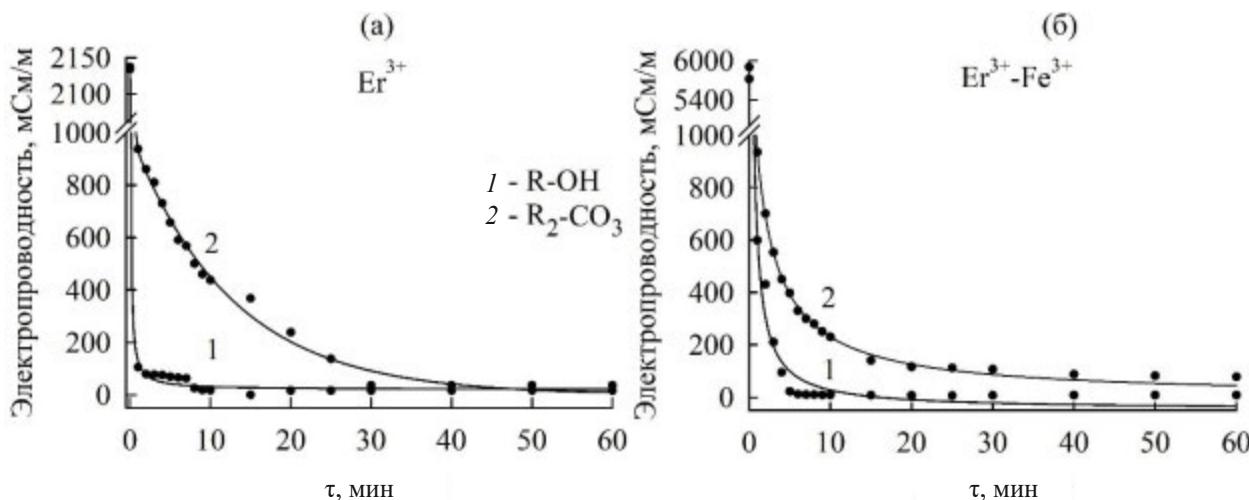


Рис. 3. Зависимость электропроводности реакционной смеси/контактного раствора от времени и формы анионита в процессе осаждения: (а) – иона эрбия; (б) – смеси катионов Fe<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>.

зостью скоростей анионообменного осаждения ионов эрбия и железа в данных условиях.

Определены оптимальные условия синтеза прекурсоров железо-эрбьевого граната (**ЖЭГ-ОН**): анионит в гидроксильной форме; концентрация растворов  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , взятых в молярном отношении, соответствующем стехиометрии граната ( $n_{\text{Er}} : n_{\text{Fe}} = 3 : 5$ ), 0.25 М; время 1 ч; перемешивание верхнеприводной мешалкой, температура 22–24°C.

#### *Влияние условий термической обработки на выход фазы железо-эрбьевого граната*

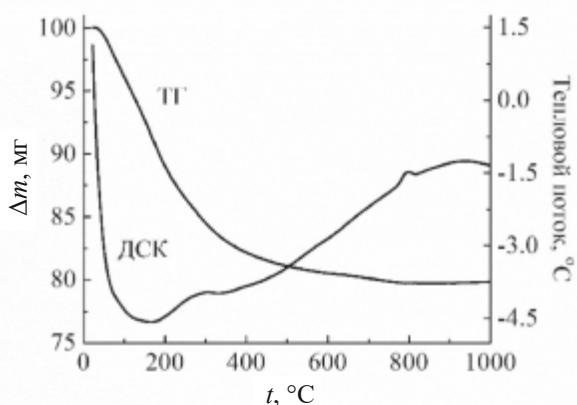
Для формирования фазы граната необходимым этапом является отжиг прекурсоров, причем температура отжига в значительной степени зависит от метода его синтеза [12, 14, 18]. С целью определения оптимальной температуры отжига продуктов анионообменного осаждения был проведен термический анализ образца **ЖЭГ-ОН** (рис. 4). Кривая ТГ демонстрирует плавное уменьшение массы образца при нагреве в температурном диапазоне 30–600°C. Общая потеря массы составляет 20.1%, что хорошо согласуется с теоретическими значениями для стехиометрического состава прекурсора  $3\text{Er}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{Fe}(\text{OH})_3$  (18.0%). Избыточная потеря массы может быть связана с удалением воды и углекислого газа, сорбированных образцом из воздуха.

Эндоэффекты на кривой ДСК в области 100–350°C связаны с удалением сорбированной воды и разложением гидроксидов. При температуре 797°C на кривой ДСК наблю-

дается небольшой экзоэффект, связанный, по-видимому, с началом кристаллизации фазы граната. На основании полученных данных отжиг продуктов анионообменного осаждения проводили при температуре 800°C.

Взаимодействие гидроксидов эрбия и железа приводит к формированию как феррита-граната, так и перовскита  $\text{ErFeO}_3$ . Оба процесса являются термодинамически обусловленными, однако благодаря более низкому значению стандартной энталпии образования ( $\Delta H_{298}^0 = -84 \text{ кДж/моль}$ ) формирование железо-эрбьевого граната предпочтительно [27]. Кроме того, термодинамически обусловленным является переход ортоферрита эрбия в железо-эрбьевый гранат (уравнение (3),  $\Delta G^0 = -205.7 \text{ кДж/моль}$ ), причем вследствие возрастания энтропии в ходе процесса его термодинамическая обусловленность с повышением температуры отжига немногого увеличивается (при температуре 800°C  $\Delta G^0 = -239 \text{ кДж/моль}$ , а при 900°C  $\Delta G^0 = -244 \text{ кДж/моль}$ ).

Таким образом, перовскит можно рассматривать как метастабильную фазу, формирующуюся при более низкой температуре и за более короткое время в системе  $\text{Er}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  в ходе высокотемпературной обработки. Однако описание в литературе условий и механизма формирования фаз граната и перовскита эрбия, а также их взаимных переходов имеет противоречивый характер, поэтому мы предприняли исследование влияния параметров отжига образца **ЖЭГ-ОН** (табл. 2) на структуру и морфологию образующихся продуктов. Отжиг проводили в разных режимах (I–IV) при температуре 800°C в течение 4 ч. Время нагрева и охлаждения образцов варьировалось, вследствие чего менялось и время пребывания образцов в печи от 4 до 18 ч. Образцы **1** и **2** (табл. 3) помещали в муфельную печь комнатной температуры, при этом скорость нагрева печи составляла ~15 град/мин (рис. 2). Образцы **3** и **4** (табл. 3) помещали в печь, заранее разогретую до целевой температуры. После завершения процесса отжига образцы **1** и **3** постепенно охлаждали в муфельной печи, в то время как образцы **2** и **4** извлекали из горячей печи и охлаждали при комнатной температуре (закалка продуктов отжига). Состав полученных образцов определяли при помощи рентгенофазового анализа. Результаты представлены на рис. 5а–5г и в табл. 3.



**Рис. 4.** Термограмма (кривые ТГ и ДСК) продукта анионообменного осаждения.

Таблица 3. Результаты отжига образца ЖЭГ-ОН при температуре 800°C в различных режимах

Номер образца	Режим отжига	Фазовый состав продукта, %			Размер ОКР, нм
		$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{ErFeO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
1	I	92	5	3	$26 \pm 3$
2	II	2	91	6	—
3	III	95	4	1	$27 \pm 2$
4	IV	51	43	6	$31 \pm 5$

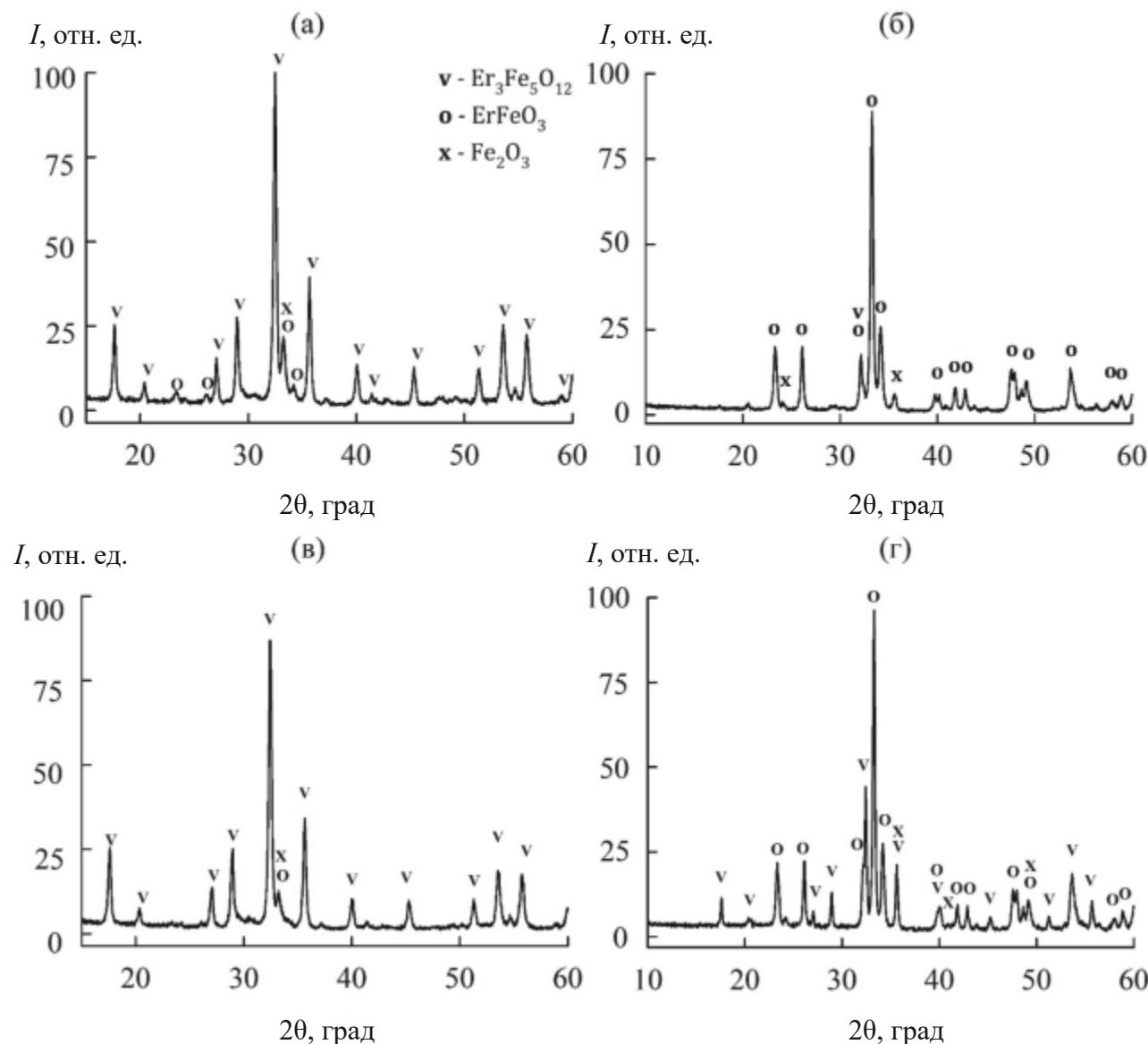


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа продуктов отжига образцов ЖЭГ-ОН: (а) – образец 1; (б) – образец 2; (в) – образец 3; (г) – образец 4.

Установлено, что значительное влияние на формирование фазы граната оказывает время температурной обработки образца. Охлаждение продуктов отжига в муфельной печи (образцы **1** и **3**, табл. 3) характеризуется медленным снижением температуры (~1 град/мин), что увеличивает общее время температурного воздействия на образец. При этом обеспечиваются необходимые условия для более полного перехода метастабильной фазы перовскита в более термодинамически обусловленное состояние – структуру граната (реакция (4)). Закалка образца путем извлечения его из горячей печи с последующим охлаждением при комнатной температуре, напротив, приводит к стабилизации фазы перовскита (образцы **2** и **4**) [34].

В то же время при сравнении результатов, полученных при проведении обжига в режимах II и IV (образцы **2** и **4**, табл. 3), можно заметить, что медленный нагрев образца, предшествующий стадии отжига, приводит к увеличению доли перовскита в конечном продукте. Это, вероятно, связано с тем, что фаза перовскита, образующаяся при более низкой температуре, формируется уже в ходе нагрева образца. В большинстве исследований, направленных на синтез ферритогранатов РЗМ, не учитывают режимы нагрева и охлаждения образцов. Однако, возможно, именно недооценка параметров температурной обработки прекурсоров является причиной противоречивых литературных данных.

По нашему мнению, в ходе обжига смеси гидроксидов эрбия и железа(III) сначала идет быстрое образование перовскита, поскольку для этого требуется более низкая температура [35]. При дальнейшем отжиге осуществляется медленный переход  $\text{ErFeO}_3$  в более термодинамически устойчивую фазу феррита-граната, что и является лимитирующей стадией всего процесса. Закалка образца стабилизирует метастабильную структуру перовскита.

Интересно, что размер области когерентного рассеяния (**ОКР**, табл. 3), рассчитанный на основании данных РФА по полуширине трех основных пиков фазы ЖЭГ ( $32.4^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $28.9^\circ$ ) с использованием формулы Шеррера, практически не зависит от режима отжига образцов и продолжительности их нахождения в печи. Вероятно, переход перовскит–гранат препятствует агломерации в результате спекания частиц.

На основании полученных данных был установлен оптимальный режим отжига гидроксидного прекурсора для получения высокого выхода фазы феррита-граната эрбия: быстрый нагрев (~800 град/мин) образца (образец помещается в нагретую печь), выдерживание при  $800^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и медленное охлаждение (образец остается в печи до ее охлаждения).

Образец **3**, полученный в оптимальных условиях, представляет собой в основном фазу ферритограната (95%) с небольшой примесью перовскита (табл. 3). Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6а), он состоит из частиц, имеющих близкую к сферической форму и средний размер 25 нм. На рис. 6б представлена гистограмма распределения частиц полученного граната по размерам. Данные, полученные путем обсчета более 100 частиц, свидетельствуют о том, что форма кривой распределения описывается функцией Гаусса, что подтверждает результаты РФА об отсутствии агломерации частиц.

Данные РФА образца **3** были подтверждены также мессбауэровской спектроскопией. Спектр, представленный на рис. 7а, включает несколько зеемановских секстетов. Для выявления неэквивалентных позиций и состояний железа вычислено распределение вероятности сверхтонких полей в экспериментальном спектре для двух различных состояний железа (рис. 7б). Пики на распределении Р(Н) свидетельствуют о возможных неэквивалентных позициях железа. В соответствии с этой информацией сформирован модельный спектр, состоящий из четырех секстетов с показанными на рисунке величинами химического сдвига и квадрупольного расщепления. Модельный спектр подогнан к экспериментальному спектру при варьировании всех параметров сверхтонкой структуры. Результат подгонки приведен в табл. 4.

Основная часть образца (95.3 мас. %) соответствует результатам рентгенофазового анализа. Интересно, что на мессбауэровском спектре, в отличие от данных РФА, отсутствуют даже следы фазы перовскита, но представлена компонента гематита (4.7 мас. %).

Локальная структура катионов  $^{57}\text{Fe}$  хорошо согласуется с данными [36, 37]. Железо находится в двух неэквивалентных кристаллографических позициях кристаллической решетки грана-

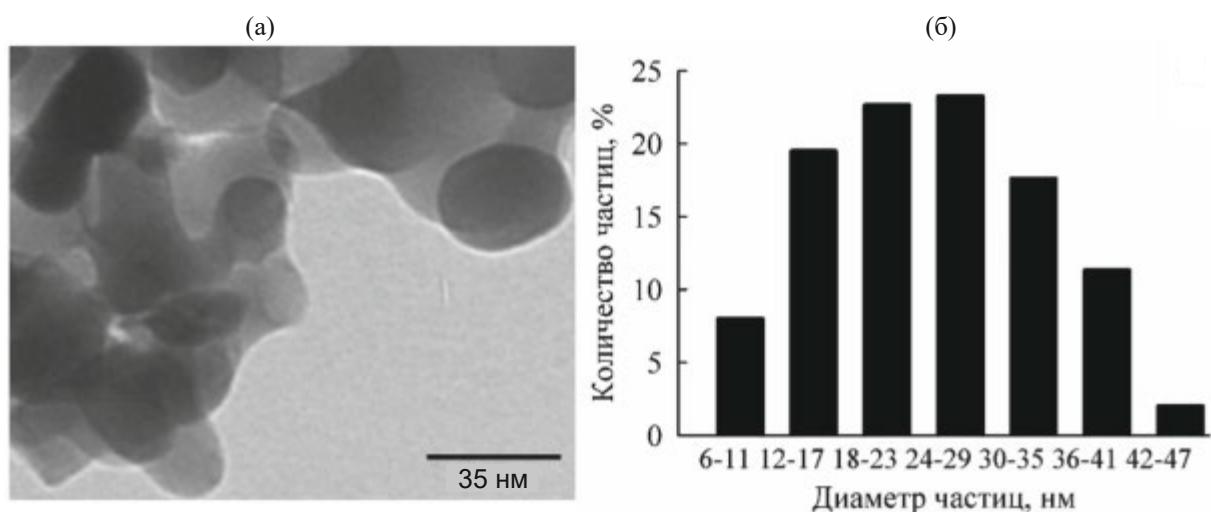


Рис. 6. Электронные микрофотографии (ПЭМ) (а) и гистограмма распределения по размерам (б) частиц образца, полученного в оптимальных условиях.

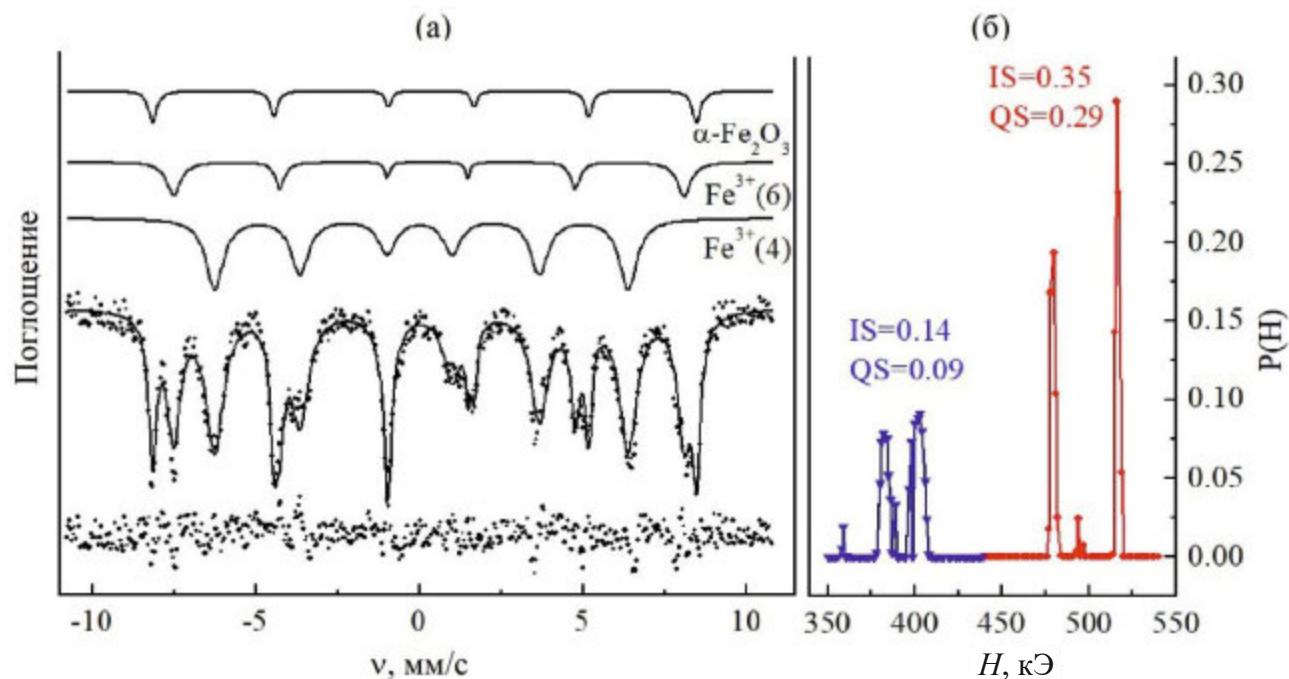


Рис. 7. Мессбауэровский экспериментальный спектр образца 3 (а), его компоненты (цветные линии) и спектр ошибки (разность вычисленного и экспериментального спектров); (б) – распределение вероятности сверхтонких полей в экспериментальном спектре.

Таблица 4. Мессбауэровские параметры образца 3

$IS$ , мм/с $\pm 0.01$	$H$ , кЭ $\pm 5$	$QS$ , мм/с $\pm 0.02$	$W_{34-16}$ , мм/с $\pm 0.02$	$A$ , дол. % $\pm 0.03$	Позиция
0.37	518	-0.41	0.19–0.29	0.23	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
0.38	485	0	0.24–0.48	0.31	$\text{Fe}^{3+}$ (октаэдр)
0.13	394	0.66	0.25–0.37	0.20	$\text{Fe}^{3+}$ (тетраэдр)
0.16	393	-0.58	0.49	0.26	$\text{Fe}^{3+}$ (тетраэдр)

Примечание.  $IS$  – изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $H$  – сверхтонкое поле на ядре железа;  $QS$  – квадрупольное расщепление;  $W_{34-16}$  – ширина линий поглощения внутренних 34 и внешних 16 линий секстета;  $A$  – долевая заселенность позиции.

та, образованных октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами. На это указывают характерные значения изомерного химического сдвига (табл. 4). Соотношение относительной заселенности этих позиций близко к результатам для объемных образцов железо-эрбииевого граната [37, 38], что подтверждает отсутствие в полученным материале существенных дефектов кристаллической решетки.

Можно отметить, что тетраэдрическая подрешетка распадается на две примерно равные по заселенности позиции, это может быть вызвано двумя факторами: разной степенью искажения тетраэдрического окружения железа и различным направлением магнитного момента в этих узлах. Однако близость структурных параметров полученных наночастиц к равновесной фазе и близкие значения сверхтонких полей в неэквивалентных тетраэдрических состояниях, скорее всего, указывают на второй фактор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе для получения наноструктурированных порошков железо-эрбииевого граната со средним размером частиц 25 нм предложен метод анионообменного осаждения Er и Fe(III) с использованием отечественной ионообменной смолы АВ-17-8 в OH-форме, который обеспечивает высокий выход стехиометрического, однородного по фазовому и химическому составу и активного прекурсора. Показано, что существенное влияние на формирование фазы граната оказывает режим отжига полученного продукта осаждения, в частности, время его термической обработки, условия нагрева и охлаждения.

Установлено, что процесс образования железо-эрбииевого граната протекает через быстрое формирование промежуточной фазы перовскита ( $\text{ErFeO}_3$ ), которая медленно переходит в более термодинамически устойчивую фазу ферритограната ( $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ). Охлаждение образца до комнатной температуры в печи обеспечивает формирование практически чистой фазы граната, в то время как быстрое охлаждение (закалка) продукта отжига приводит к значительному увеличению доли перовскита и оксида железа(III).

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, полученные в оптимальных условиях наночастицы железо-эрбииевого граната содер-

жат незначительную примесь гематита и характеризуются высоким совершенством кристаллической структуры, соответствующей объемным образцам.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ristic M., Nowik I., Popovic S. et al. // Mater. Lett. 2003. V. 57. № 16–17. P. 2584.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01315-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01315-0)
2. Lataifeh M.S., Mahmood S., Thomas M.F. // Phys. B: Condens. Matter. 2002. V. 321. № 1–4. P. 143.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00840-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00840-2)
3. Pavasaryte L., Katednikovas A., Momot A. et al. // J. Lumin. 2019. V. 212. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.005>
4. Cornelissen L.J., Liu J., Duine R.A. et al. // Nat. Phys. 2015. V. 11. № 12. P. 1022.  
<https://doi.org/10.1038/nphys3465>
5. Boudiar T., Payet-Gervy B., Blanc-Mignon M.-F. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 284. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.046>
6. Tholkappiyan R., Vishista K. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 351. P. 1016.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.193>
7. Petrov D. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 87. P. 136.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.03.005>
8. Nakamoto R., Xu B., Xu C. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 2. P. 024434.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024434>
9. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1272.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
10. Tomasello B., Mannix D., Geprags S. et al. // Ann. Phys. (NY). 2022. V. 447. P. 169117.  
<https://doi.org/10.1016/j.aop.2022.169117>
11. Maignan A., Singh K., Simon Ch. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 3.  
<https://doi.org/10.1063/1.4776716>
12. Zheng J., Fu Q., Chen X. et al. // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2021. V. 32. № 1. P. 290.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04775-9>

13. *Bsoul I., Olayaan R., Lataifeh M. et al.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 7. P. 076114. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab198b>
14. *Ristic M., Popovic S., Music S. et al.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 256. № 1–2. P. 27. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02951-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02951-9)
15. *Patron L., Carp O., Mindru I. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 1. P. 307. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8839-4>
16. *Xu H., Yang H., Lu L.* // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2008. V. 19. № 6. P. 509. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9372-8>
17. *Shaiboub R.E., Ibrahim N.B.* // J. Nanosci. 2014. V. 2014. P. 158946. <https://doi.org/10.1155/2014/158946>
18. *Tsidaeva N., Nakusov A., Khaimanov S. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 972. <https://doi.org/10.3390/nano11040972>
19. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелейева М.В. и др.* // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 4. С. 575.
20. *Сайкова С.В., Киршинева Е.А., Фадеева Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 158.
21. *Сайкова С.В., Пантелейева М.В., Киршинева Е.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1191.
22. *Ivantsov R., Evsevskaya N., Saikova S. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 226. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.016>.
23. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелейева М.В. и др.* // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 77.
24. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелейева М.В. и др.* // Стекло и керамика. 2013. № 70. С. 225.
25. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелейева М.В. и др.* // Стекло и керамика. 2014. № 71. С. 57.
26. *Kimizuka N., Yamamoto A., Ohashi H. et al.* // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. № 1. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90217-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90217-7)
27. *Kanke Y., Navrotsky A.* // J. Solid State Chem. 1998. V. 141. № 2. P. 424. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7969>
28. *Glasser L.* // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 78. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.06.013>
29. *Opruchovic O., Kareiva A., Mazeika K. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 422. P. 425. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.041>
30. *Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелейева М.В.* Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 198 с.
31. *Шапиро С.А.* Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1973. С. 344.
32. *Spahiu K., Bruno J.* A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. Cerdanya: MBT Tecnologia Ambiental, 1995. P. 91. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/28/019/28019633.pdf?r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/019/28019633.pdf?r=1)
33. *Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S.V. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 9. P. 4542. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03877>
34. *Saikova S., Pavlikov A., Karpov D. et al.* // Materials. 2023. V. 16. № 6. P. 2318. <https://doi.org/10.3390/ma16062318>
35. *Tretyakov Y.D., Sorokin V.V., Kaul A.R. et al.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. № 3. P. 253. [https://doi.org/0.1016/0022-4596\(76\)90104-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90104-3)
36. *Dabrowa J., Cieslak J., Zajusz M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 6. P. 3844. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.052>
37. *Mohaidat Q.I., Lataifeh M., Mahmood S.H. et al.* // Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 2135. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4003-y>
38. *Gutlich P., Bill E., Trautwein A.X.* Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications. Springer Science & Business Media, 2010. P. 569.

# THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT CONDITIONS ON THE PRODUCTION OF ULTRAFINE IRON-ERBIUM GARNET POWDERS USING ANION RESIN EXCHANGE PRECIPITATION

S. V. Saikova<sup>a,b</sup>, E. A. Kirshneva<sup>b,\*</sup>, N. P. Fadeeva<sup>a</sup>, O. A. Bayukov<sup>c</sup>,  
Yu. V. Knyazev<sup>c</sup>, M. N. Volochaev<sup>c</sup>, A. S. Samoilo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk Science Center (Federal Research Center),  
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

<sup>b</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

<sup>c</sup> Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center (Federal Research Center), Siberian Branch,  
Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

\*e-mail: eakirshneva@gmail.com

Iron-erbium garnet is characterised by low magnetic losses, relatively high magnetisation, high thermal stability and it is used in radio electronics, computing, laser and microwave technology. This work proposes a method for the preparation of nanostructured  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  powders, including the anion-exchange resin coprecipitation of erbium and iron(III) ions and further temperature treatment of the products. Optimal conditions for anion exchange resin precipitation of a stoichiometric highly active precursor were determined and the influence of the heat treatment regime on the formation process and stability of erbium ferrite-garnet nanoparticles was investigated. The resulting nanomaterials were characterised by X-ray phase analysis, electron microscopy, thermal analysis and Mossbauer spectroscopy. This synthesis method ensures the formation of iron-erbium garnet with a particle size of  $26 \pm 4$  nm at a temperature of 800°C. The established patterns can be used to develop new methods for the synthesis of rare earth compounds with a garnet structure.

**Keywords:** anion exchange resin precipitation, synthesis, iron, erbium, garnet, nanopowders