

УДК 537.528:53.097:546.05:537.6.8

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CuNiFe}_2\text{O}_4$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОДВОДНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2024 г. М. Н. Шипко¹, М. А. Степович², А. В. Хлюстова^{3, *},
А. В. Агафонов³, Н. А. Сироткин³, Е. С. Савченко⁴

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина», Иваново, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Калужский государственный университет имени К. Э. Циолковского», Калуга, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии растворов
имени Г. А. Крестова Российской академии наук», Иваново, Россия

⁴ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

* E-mail: avlada5577@gmail.com

Поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 25.06.2024

Принята к публикации 31.07.2024

Методы дифракции рентгеновских лучей, мёссбауэрской спектроскопии в сочетании с измерениями магнитных характеристик использованы для исследований кристаллической структуры, морфологии и магнитных свойств порошков нанокомпозитов на основе переходных металлов Ni, Co, Cu, Fe, впервые синтезированных в низкотемпературной подводной плазме. Полученные результаты указывают на возможность синтеза нанокомпозитов с заданным содержанием ферритов NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, обеспечивающих низкие значения ширины линии ферромагнитного резонанса, а также $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проявляющего высокочастотный резонанс в миллиметровом диапазоне электромагнитного излучения.

DOI: 10.31857/S0367676524110059, EDN: FLZVHQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследования низкотемпературной плазмы в контакте с жидкостью представляют большой интерес из-за возможностей применения образующихся материалов в биомедицине, очистке воды от органических и неорганических загрязнений, модифицировании материалов [1, 2]. Последнее имеет широкие перспективы для получения композитов, в том числе углеродных, металл-полимерных, биметаллических, оксидных. Композиты синтезируются при воздействии подводной плазмы, возбуждаемой между металлическими электродами в объеме дистиллированной воды. Образовавшийся после действия плазмы раствор с осадком из синтезированных структур после центрифugирования и фильтрации осадка высушивается, после чего проводятся его исследования.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ

В работе синтез структур проводился с использованием двух- и трехэлектродных систем. В двухэлектродной системе подводный импульсный разряд постоянного тока инициировался между двумя металлическими электродами диаметром 1 мм, погруженными в дистиллированную воду. Электроды помещались в керамическую трубку диаметром 7 мм, что позволяло установить постоянное межэлектродное расстояние 1.5 мм. Для возбуждения разряда использовался источник постоянного тока с выходным напряжением до 5 кВ и балластный резистор 0.5 кОм. Среднее значения тока разряда составляло 0.25 А. Все эксперименты проводились в ячейке с фиксированным объемом раствора 200 мл. В качестве электродов использовались стержни из Fe, Ni и Co, (ООО «Цветметсплав» (Россия), чистота 99.99%). Полярность материалов электродов варьировалась.

В трехэлектродной системе двойной подводный разряд зажигался между тремя металлическими стержнями, помещенными в керамическую трубку диаметром 10 мм. В качестве электродов в экспериментах использовались стержни из железа, меди и никеля диаметром 1.0 мм и чистотой 99.99%. Электроды располагались в вершинах равностороннего треугольника. Общий катод из Ni расположен в вершине треугольника, а два анода из Cu и Fe – в основаниях. Расстояние между анодами составляло 7 мм, между анодом и катодом – 4 мм. Для возбуждения двойного разряда использовались два независимых оригинальных источника питания постоянного тока с выходным напряжением до 5 кВ и балластными резисторами сопротивлением 500 Ом. Детальное описание установки для возбуждения разряда с трехэлектродной системой рассмотрено в [3]. Полный ток двойного разряда составлял 0.25 А.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Распределение наночастиц CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{CuNiFe}_2\text{O}_4$ по размерам изучалось методами растровой электронной микроскопии и динамического рассеяния света. Кристаллическая структура и фазовый состав композитов изучались методами дифракции рентгеновских лучей и мёссбауэровской спектроскопии. Параметры петель

магнитного гистерезиса определены при $T = 300$ К в магнитном поле напряженностью до 20 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Морфология синтезированных наночастиц существенно зависит от условий синтеза (см. рис. 1a). Из результатов исследований в растровом электронном микроскопе видно, что частицы композитов имеют сферическую, игольчатую или дрожжеподобную форму. Частицы имеют характерные параметры: наноструктуры со сферическими поверхностями (диаметр ~70–190 нм) и игольчатой структурой (толщина ~140–180 нм и длина ~1400–1650 нм); сросшиеся наночастицы со сферическими поверхностями с диаметрами около 150–370 нм; наночастицы с игольчатой структурой с толщиной иголок около 85–95 нм и длиной более 2000 нм; наночастицы с игольчатой структурой с толщиной иголок около 85–105 нм и длиной около 1000–1200 нм. Во всех композитах отмечается существенная агломерация частиц. Наиболее высокая степень агломерации отмечается для композита, содержащего наночастицы CoFe_2O_4 . Это указывает на наличие стерических контактов, а также малые размеры частиц, способствующих их объединению с образованием агломератов. Для композитов, содержащих феррит NiFe_2O_4 , на микрофотографиях наблюдалось высокое содержание нанокристаллитов, имеющих игольчатую форму, характерную для $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [4, 5].

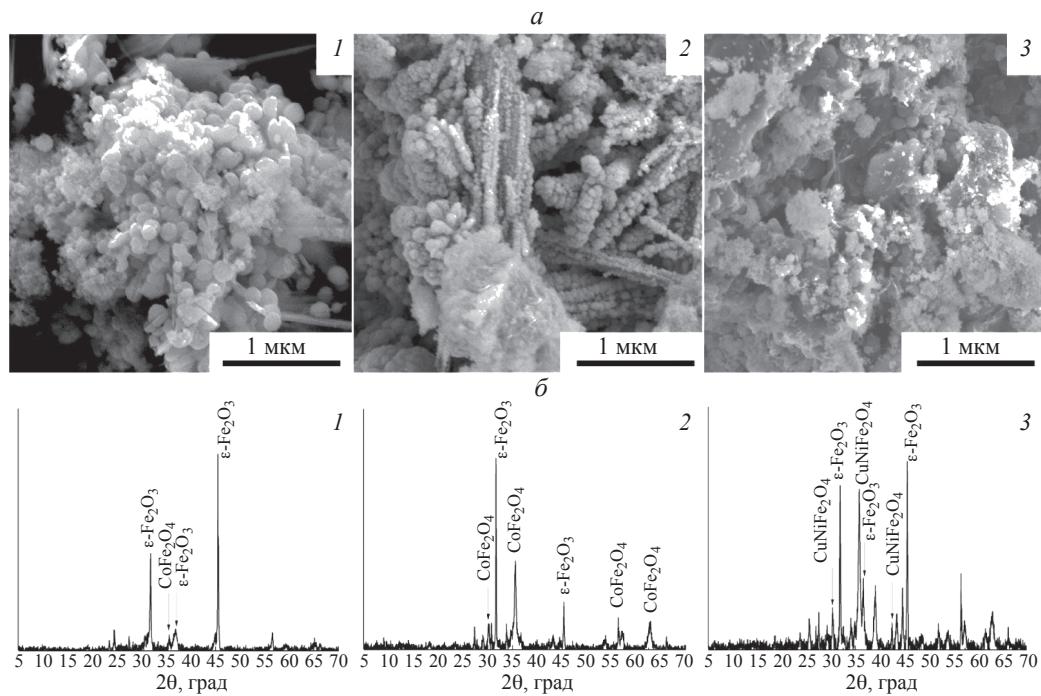


Рис. 1. Микрофотографии (a) и рентгенограммы (б) наночастиц, полученных при различных условиях их синтеза: 1 – Fe-анод, Со-катод; 2 – Со-анод, Fe-катод; 3 – трехэлектродная система: Fe-анод, Ni и Cu-катоды.

В результате рентгеноструктурных исследований установлено, что в синтезированных порошках присутствуют наночастицы оксидов α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 , ϵ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ферриты со структурой шпинели NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ – см. рис. 1б.

При синтезе композитов с Fe-катодом в плазме формируются преимущественно частицы оксидов железа и наночастицы ферритов, которые характеризуются параметрами решеток, свойственными соответствующим ферритам стехиометрического состава (см. табл. 1). Результаты мёссбауэровских исследований позволяют выявить особенности локальной структуры наночастиц ферритов и оксидов железа. В качестве примера на рис. 2 приведены мёссбауэровские спектры агрегатов оксидов железа после их синтеза в подводной плазме при силе тока 0.25 (а) и 0.8 А (б) – см. также табл. 2. По данным рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии, частицы ферритов имеют нестехиометрический состав. Степень нестехиометрии ферритов, их содержание в композите зависит от полярности железного электрода. Это отчетливо сказывается на параметрах решетки синтезированных ферритов (табл. 1) и распределении частиц по размерам в жидкой фазе, полученные методом динамического рассеяния света. На характер распределения влияет полярность электродов. Увеличение силы тока разряда способствует сдвигу распределений частиц по размерам в сторону увеличения размеров частиц примерно с 50–250 нм до 100–400 нм в случае железного анода и примерно с 20–650 нм до 20–850 нм в случае

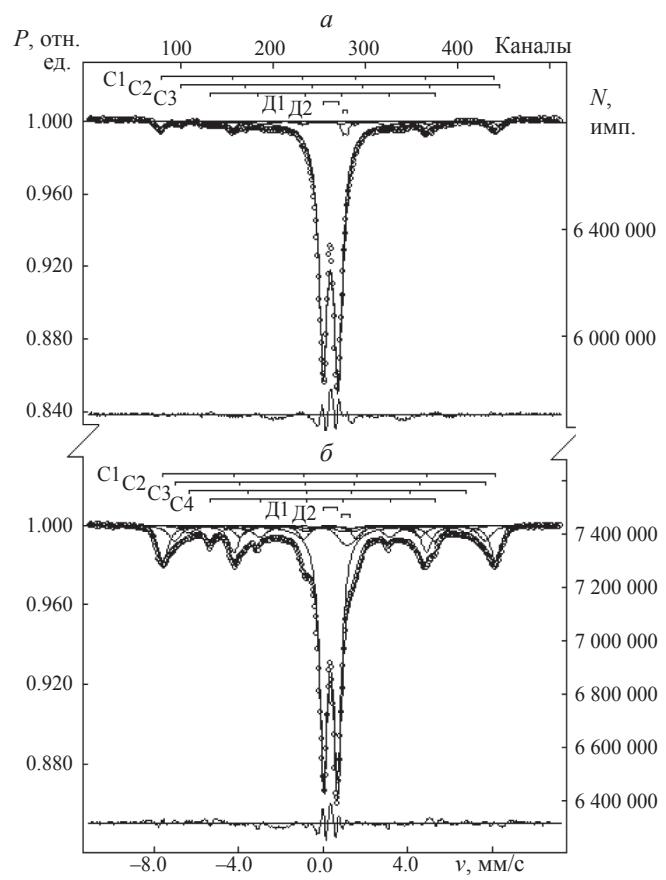


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры агрегатов оксидов железа после их синтеза в подводной плазме при силе тока разряда 0.25 А (а) и 0.8 А (б).

Таблица 1. Значения параметров кристаллической решетки a и размеры D нанокристаллитов ферритов CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в композитах, синтезированных при силе тока разряда 0.25 А и различных полярностях электродов

Феррит	CoFe_2O_4 , Fe-анод	CoFe_2O_4 , Fe-катод	NiFe_2O_4 , Fe-анод	NiFe_2O_4 , Fe-катод	$\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe, Cu-анод
a , Å	8.36	8.35	8.42	8.49	8.32
D , нм	68.79	25.47	56.38	30.64	21.98

Таблица 2. Параметры петель магнитного гистерезиса для нанокомпозитов, содержащих наночастицы ферритов NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ синтезированных в условиях подводной плазмы при различной полярности электродов

Материал катода	I , А	H_a , А/м	M_s , А \cdot м 2 /кг	H_c , кА/м	M_r/M_s , отн. ед.
Fe	0.25	7987	1.21	22.0	0.092
Ni	0.25	3405	12.61	9.2	0.076
Co	0.25	1375	2.56	23.6	0.103
Ni-Cu	0.25	8737	2.33	15.2	0.037

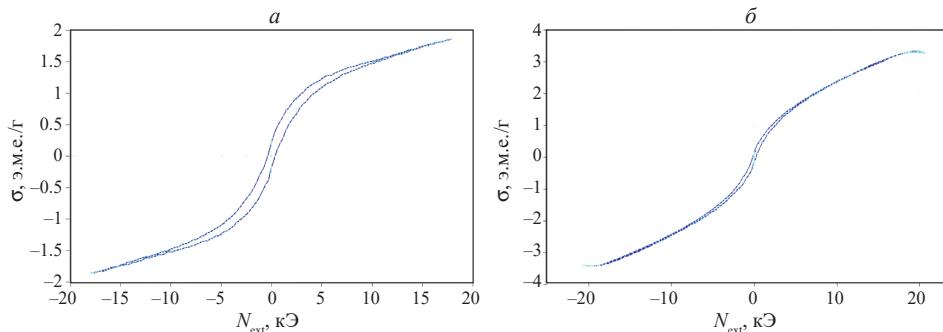


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса: Fe-катод, Ni-анод, ток разряда 0.25 А (а); Fe-катод, Cu-анод, ток разряда 0.25 А (б).

никелевого анода. Такая тенденция сохраняется и для композита на основе феррита CoFe_2O_4 . Более того, во всех случаях размеры частиц сопоставимы с размерами газовых пузырьков с подводной плазмой. При этом существенное влияние на процесс формирования наночастиц ферритов оказывает полярность железного электрода. Использование железного электрода в качестве анода активирует процесс формирования сферических частиц ферритов-шпинелей. В свою очередь, использование железного электрода в качестве катода способствует образованию частиц с игольчатой формой, характерной для фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и других оксидов железа. Это находится в соответствии с данными рентгенофазового анализа и рентгеноструктурных исследований.

Наблюдаемые изменения в фазовом составе нанокомпозитов и размерах кристаллитов сказываются на их магнитных параметрах: напряженности поля анизотропии H_a , намагниченности насыщения M_s , остаточной намагниченности M_r , коэрцитивной силе H_c , прямоугольности петли магнитного гистерезиса M_r/M_s . В табл. 2 в качестве примера приведены наиболее информативные параметры петель магнитного гистерезиса для композитов на основе наночастиц ферритов. Видно, что все композиты характеризуются низкими значениями намагниченности насыщения ввиду проявления суперпарамагнетизма, малых размеров частиц и присутствия наночастиц оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6, 7].

Вместе с тем присутствие большого количества наночастиц оксида $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в композите (опыт 1) обеспечивает относительно высокие значения напряженности поля анизотропии H_a и коэрцитивной силы [2]. При этом значения M_z/M_s , которые изменяются в пределах 0.067–0.127, существенно меньше ожидаемых значений для однодоменных изолированных частиц [8, 9]. Более того, магнитные свойства композитов существенно зависят от полярности железного электрода, определяющего содержание ферритов в композите. Следовательно, при одном и том же способе синтеза полярность Fe

электрода и, как следствие, температура плазмы, оказывают влияние на скорость миграции ионов Ni, Co и Cu в координационные полиэдры оксидов железа, а также на скорость роста частиц, их морфологию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты указывают на возможность синтеза композитов на основе ферритов CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_3O_4 с требуемыми магнитными параметрами. По данным рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии синтезированные композиты содержат наночастицы ферритов и оксиды железа различных полиморфных модификаций. Содержание ферритов и оксидов, их структурное состояние определяется материалом катода и силой тока разряда. При силе тока разряда 0.25 А и меньше в подводной плазме формируются преимущественно наночастицы ферритов. При силе тока разряда 0.8 А и более в плазме формируются наночастицы оксидов железа с низкой симметрией их кристаллической структуры. Полученные композиты представляют базу для синтеза материалов со свойствами, требуемыми для изготовления наномагнитных логических устройств, измерительных трансформаторов, дросселей и др.

Исследование выполнено за счет гранта Российской научного фонда и Правительства Калужской области № 23-21-10069, <https://rscf.ru/project/23-21-10069/>, <https://rscf.ru/en/project/23-21-10069/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А. и др. // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 271; Agafonov A.V., Sirokin N.A., Titov V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. No. 3. P. 253.
2. Хлюстова А.В., Шипко М.Н., Сироткин Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 614;

- Khlyustova A.V., Shipko M.N., Sirokin N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 509.*
3. *Sirokin N.A., Khlyustova A.V., Titov V.A. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2022. V. 42. № 1. P. 191.*
4. *Хлюстова А.В., Шипко М.Н., Степович М.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1517; Khlyustova A.V., Shipko M.N., Stepovich M.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1549.*
5. *Duque J.G.S., Souza E.A., Meneses C. et al. // Physica. B. Cond Matter. 2007. V. 398. No. 2. P. 287.*
6. *Дмитриев А.И. // Науч.-тех. вестн. инф. технол. механ. и оптики. 2017. Т. 17. № 5. С. 805.*
7. *Князев Ю.В., Якушкин С.С., Балаев Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 959; Knyazev Yu.V., Yakushkin S.S., Balaev D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 875.*
8. *Карпова Т.С., Васильев В.Г., Владимирова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № . 8. С. 1097; Karpova T.S., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. V. 75. No. 8. P. 1036.*
9. *Mazaleyrat F., Varga L.K. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 215. P. 253.*

Magnetic properties and structure features of nanocomposites based on ferrites CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 synthesized in low temperature underwater plasma

**М. Н. Shipko¹, М. А. Stepovich², А. В. Khlyustova^{3, *},
А. В. Agafonov³, Н. А. Sirokin³, Е. С. Savchenko⁴**

¹ *Lenin Ivanovo State University of Power Engineering, Ivanovo, 153003, Russia*

² *Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023, Russia*

³ *G. A Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, 153045, Russia*

⁴ *National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049, Russia*

* e-mail: avlada5577@gmail.com

Methods of X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy in combination with measurements of magnetic characteristics were used to study the crystal structure, morphology and magnetic properties of nanocomposite powders based on transition metals Ni, Co, Cu, Fe, first synthesized in low cold temperature underwater plasma. The results obtained indicate the possibility of synthesizing nanocomposites with a given content of ferrites NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, which provide low values of the ferromagnetic resonance linewidth, as well as $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, which exhibits high frequency resonance in the millimeter range of electromagnetic radiation.