

**РЕАКЦИОННО-АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКА ФЕРРИТ-ГРАНАТА ГАДОЛИНИЯ
GD₃FE₅O₁₂**Е.А. Киршнева¹, Е.В. Пикурова²Научный руководитель: профессор, д.х.н. С.В. Сайкова^{1,2}¹Сибирский федеральный университет, институт цветных металлов и материаловедения, Россия,
г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041²Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение ФИЦ КИЦ СО РАН, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, 660036E-mail: ekirshneva@gmail.com**REACTIVE ANION EXCHANGE PROCESSES OF SYNTHESIS OF GADOLINIUM IRON GARNET
POWDERS**E.A. Kirshneva¹, E.V. Pikurova²Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Saikova^{1,2}¹Siberian Federal University, School of Non-Ferrous Metals and Material Science, Russia, Krasnoyarsk,
Svobodny pr., 79, 660041²Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ,
Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50, 660036E-mail: ekirshneva@gmail.com

Abstract. *In the present study, we carried out the synthesis of gadolinium iron garnet by using the method of anion resin exchange precipitation. To obtain precursors with the most suitable Gd / Fe ratio, different types of anion exchange resins were used. Products of synthesis were investigated by chemical analysis, X-Ray diffraction, and electron microscopy. Garnet phase Gd₃Fe₅O₁₂ was obtained at 1000^oC with crystallite of size 19 nm.*

Введение. Железо-гадолиниевый гранат представленный общей формулой Gd₃Fe₅O₁₂, обладает ярко выраженными магнитными и оптическими свойствами, благодаря чему находит широкое применение в магнитооптике, лазерной и СВЧ-технике [1]. К основными методами получения Gd₃Fe₅O₁₂ относят: твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель методы и метод химического соосаждения. Каждый из представленных методов имеет ряд недостатков, таких как высокие температуры обжига, длительность проведения синтеза, загрязнение фазы продукта ионами осадителя. В представленной работе железо-гадолиниевый гранат получен методом реакционно-анионообменного синтеза, что исключает загрязнение образующегося продукта ионами осадителя, а также способствует образованию высокодисперсного продукта. Целью работы являлся синтез железо-гадолиниевого граната методом реакционно-анионообменного синтеза и исследование полученного продукта различными физическими методами.

Материалы и методы исследования. Для синтеза прекурсоров использовались сильноосновные аниониты АВ-17-8 и Purolite A400, а также слабоосновный анионит Purolite A847.

Рассчитанное количество набухшего в воде анионита приводили в контакт с 0,24 М растворами солей GdCl₃ и Fe(NO₃)₃ в молярном соотношении Gd:Fe = 3:5 при комнатной температуре в течение часа. Далее

анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, промывали дистиллированной водой и подвергали элюированию 1М HNO₃ (3 раза по 1 часу). Осадок отделяли с помощью центрифугирования и высушивали при 80 °С в сушильном шкафу. Полученные прекурсоры были проанализированы при помощи комплексонометрического и иодометрического титрования. Для получения граната прекурсоры обжигали при температуре 1000 °С.

Результаты. Для синтеза железо-гадолиниевого граната использование в качестве прекурсоров гидроксидов железа и гадолиния предпочтительнее оксидов, поскольку в этом случае процесс образования граната протекает гораздо легче и при более низкой температуре вследствие их большей химической активности и смешения исходных фаз на молекулярном уровне [2]. Условия синтеза прекурсоров и результаты их исследования приведены в таблице 1. Для получения стехиометрических прекурсоров определяли время и степень совместного анионообменного осаждения гадолиния и железа (III) кондуктометрическим методом, основанным на измерении электропроводности системы. В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к снижению электропроводности раствора. Таким образом, по уменьшению электропроводности делали вывод о степени осаждения металлов от времени при комнатной температуре. По полученным данным установили, что при использовании сильноосновных анионитов Purolite A400 и АВ-17-8 достигается наибольшая степень осаждения 96,6-99,6% за час. Однако, как видно из табл.1, только при использовании анионита АВ-17-8 в ОН-форме образуется прекурсор стехиометрического состава с выходом по осадку 80%. При использовании слабоосновного А847 степень осаждения составляла 91% за то же время, однако, выход осадка составлял не более 60%, что, вероятно, связано с недостаточно высокой степенью перевода металлов в осадок вследствие образования коллоидных растворов.

Таблица 1

Условия проведения синтеза и элементный состав осадков

Номер образца	n _{Gd} в фазе , ммоль	n _{Fe} в фазе , ммоль	Марка и форма анионита	Общий объем раствора, мл	Содержание металла в осадке, ммоль		Молярное отношение Gd ³⁺ /Fe ³⁺
					Gd ³⁺	Fe ³⁺	
1	3,4	5,7	Purolite A400 (ОН)	35	2,18	4,42	0,49
2	1,8	3,0	АВ-17-8 (ОН)	20	1,29	2,5	0,6
3	1,95	3,25	АВ-17-8 (СО ₃)	20	1,1	2,15	0,52
4	1,8	3,0	Purolite А847 (ОН)	20	0,91	2,15	0,42

Для образования фазы граната Gd₃Fe₅O₁₂ прекурсоры (образец 2 и 3) обжигали при температуре 1000 °С в течение 4 ч. По данным РФА (рисунок 1) установили, что чистая фаза граната образуется после четырехчасового обжига только для стехиометрического по составу прекурсора (образец 2). Образец 3 с нарушенной стехиометрией после обжига кристаллизуется в продукт, содержащий смесь GdFeO₃, Gd₂O₃, Fe₂O₃ и незначительное количество Gd₃Fe₅O₁₂. Размер частиц для образца 2 составил 19 нм. Расчет размера производился исходя из рентгенографических данных с использованием формулы Шеррера. Результаты просвечивающей электронной микроскопии Gd₃Fe₅O₁₂, полученного обжигом образца 2 при

1000⁰С, представленные на рисунке 2, показывают, что частицы, имеющие размер около 20 нм, агрегированы в субмикронные образования неправильной формы. Размер частиц, определенный по микрофотографиям совпадает с рассчитанным из рентгенограммы.

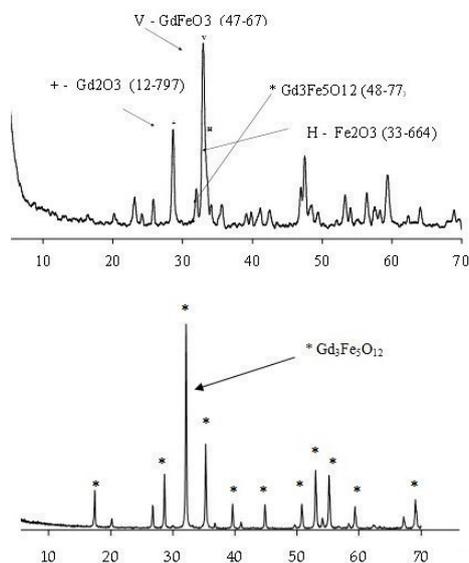


Рис.1 Рентгеновские спектры образцов 2(нижний график) и 3(верхний график), обожженных при 1000⁰С

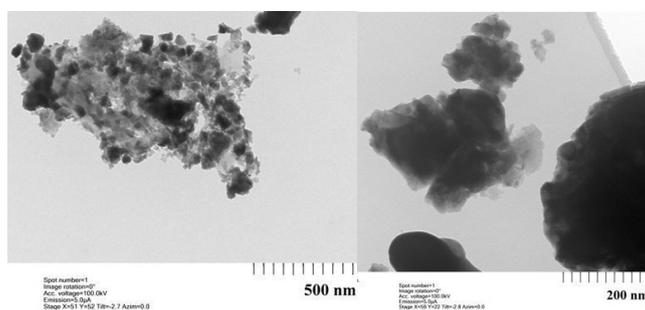


Рис.2 Изображение частиц образца 2 в растровом электронном микроскопе

Заключение. В ходе исследования были подобраны условия анионообменного синтеза железо-гадолиниевого граната. В качестве осадителей использовались различные аниониты, однако только с АВ-17-8 (ОН) образуется прекурсор стехиометрического состава, который в результате обжига при 1000⁰С в течение 4 ч формирует монофазу граната с размером частиц около 20 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zanatta S. C. Mechanosynthesis of Gadolinium Iron Garnet // The American Ceramic Society. – 2005. – No 20285. – P. 3316–3321.
2. Чалый В.П. Гидроокиси металлов – Киев.: Наукова Думка, 1972. – 245 с.