

Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 11.01.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.02.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

УДК 532.135, 537.622, 546.05

Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей

© 2020 Ю. С. Гайдук^а, Е. В. Коробко^б, К. А. Шевцова^б, Д. А. Котиков^а, И. А. Свито^а,
А. Е. Усенко^а, Д. В. Ивашенко^а, А. Фахми^с, В. В. Паньков^а

^аБелорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск 220030, Республика Беларусь

^бИнститут тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной Академии Наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск 220072, Республика Беларусь

^сУниверситет прикладных наук, ул. Мари-Кюри, Клеве 47533, Федеративная Республика Германии

Аннотация

Перспективным направлением применения микро- и наноразмерных магнитных частиц является создание магнитореологических жидкостей (МРЖ) для систем управляемых устройств гидроавтоматики, в которых такие частицы являются компонентом комплексной дисперсной фазы. Наибольшее значение при поиске магнитных материалов для МРЖ имеет высокое значение напряжения сдвига в суспензиях на основе магнитных частиц при приложении магнитного поля, а также низкие значения коэрцитивной силы. Целью работы являлось изучение структуры, морфологии, магнитных свойств нанопорошков твердого раствора Co,Zn-ферритов и оценка их эффективности в магнитных полях по реологическим свойствам МРЖ, изготовленным с их использованием.

Методом распылительной сушки с последующим обжигом в инертной матрице синтезирован порошкообразный кобальт-цинковый наноферрит. С использованием методов магнитного анализа, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии исследованы его структурные и микроструктурные особенности, магнитные свойства.

Порошкообразный наноферрит $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, применяющийся в качестве наполнителя комплексной дисперсной фазы магнитореологических жидкостей, имеет следующие значения коэрцитивной силы H_c (10 K) = 10.8 kOe, H_c (300 K) = 0.4 kOe, а также приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s (10 K) = 0.75, M_r/M_s (300 K) = 0.24. Предложенная методика синтеза позволяет получать закристаллизованные частицы ферритов с размерами, не превышающими 50 нм, обладающими при этом высоким напряжением сдвига в магнитореологических суспензиях.

Разработан метод управления магнитными свойствами кобальт-цинкового феррита как компонента магнитореологических суспензий путем замещения ионов кобальта в структуре Co,Zn-шпинели немагнитным двухвалентным катионом, в данном случае цинком. Установлено, что возможно уменьшать коэрцитивную силу и увеличивать намагниченность вплоть до состава максимальным содержанием кобальта, соответствующего $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Высокое значение напряжения сдвига (1 кПа) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяют считать полученный материал перспективным для использования в качестве дополнительного функционального наполнителя для магнитореологических суспензий демпферных устройств.

Ключевые слова: феррит кобальта-цинка, магнитореологические жидкости, магнитные наночастицы.

Для цитирования: Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Шевцова К. А., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Ивашенко Д. В., Фахми А., Паньков В. В. Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 28–38. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

✉ Гайдук Юлиан Станиславович, e-mail: j_hajduk@bk.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Перспективным направлением применения микро- и наноразмерных магнитных частиц является создание магнито-реологических жидкостей (МРЖ) для систем управляемых устройств гидроавтоматики, в которых такие частицы являются компонентом комплексной дисперсной фазы [1, 2]. Такие жидкости находят практическое применение в качестве активной среды демпфирующих устройств, предназначенных для защиты транспортных средств, промышленного оборудования, зданий и сооружений от вибраций и других механических воздействий, а также для изготовления различных датчиков, измерительных элементов, электромеханических преобразователей, адресной доставки лекарств, диагностики заболеваний в биологии и медицине [3–5].

Чувствительные к магнитному полю объекты могут быть получены на основе жидкотекучих композиций с дисперсными твердофазными наполнителями, обладающими магнитными свойствами. При наличии внешнего магнитного поля в таких композициях формируются прочные структурные связи частиц вдоль вектора напряженности поля, что приводит к увеличению вязкости композиций и является необходимым условием создания управляемых демпфирующих устройств.

Магнитные свойства нанопорошков, которые могут быть компонентами этих жидкотекучих композиций, определяются химическим составом, типом кристаллической решетки, степенью ее дефектности, размером и формой частиц, морфологией (для структурно неоднородных частиц), степенью взаимодействия частиц с окружающей их жидкостью и другими частицами. Однако контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут значительно различаться.

При использовании наночастиц в демпфирующих устройствах и биомедицине желательно чтобы они находились в суперпарамагнитном состоянии с отсутствием коэрцитивности, то есть обладали нулевой остаточной намагниченностью. В таком случае в обычном состоянии без воздействия магнитного поля они не будут образовывать агломераты за счет взаимного притяжения.

Известно, что зависимость коэрцитивной силы от размеров частиц имеет сложный характер (рис. 1) [6]. При уменьшении размеров объ-

емного образца доля поверхностной энергии его доменных границ возрастает, и она становится сравнимой с общей объемной энергией. В этом случае энергетически более эффективным считается однодоменное состояние образца или частицы. Такое состояние приведет к увеличению порогового поля перемагничивания частицы и, следовательно, к увеличению коэрцитивной силы. Это увеличение объясняется сменой механизма перемагничивания – вместо механизма, связанного со смещением доменных границ, проявляется механизм вращения вектора магнитного момента. С уменьшением размеров однодоменных частиц их коэрцитивная сила уменьшается, и при определенном размере ее величина равна нулю. Это явление объясняется влиянием тепловых флуктуаций на величину магнитной анизотропии, а, следовательно, и на коэрцитивную силу, так как энергия анизотропии частицы зависит от угла между направлениями намагниченности и легкой оси намагничивания. В суперпарамагнитном состоянии направление вектора магнитного момента будет спонтанно изменяться.

Известно, что для изолированных наночастиц с размерами 1–30 нм помимо температур Кюри и Нееля на шкале температур существует также температура блокировки: $T_B < T_C (T_N)$, где T_C – температура Кюри, T_N – температура Нееля, T_B – температура блокировки. Ниже температуры блокировки магнитный момент частицы сохраняет свою ориентацию в пространстве, и ансамбль частиц демонстрирует магнитный гистерезис. При температуре выше T_B частица переходит в суперпарамагнитное состояние. В области $T_B < T < T_C$ частица обладает спонтанной намагниченностью и ненулевым суммарным магнит-

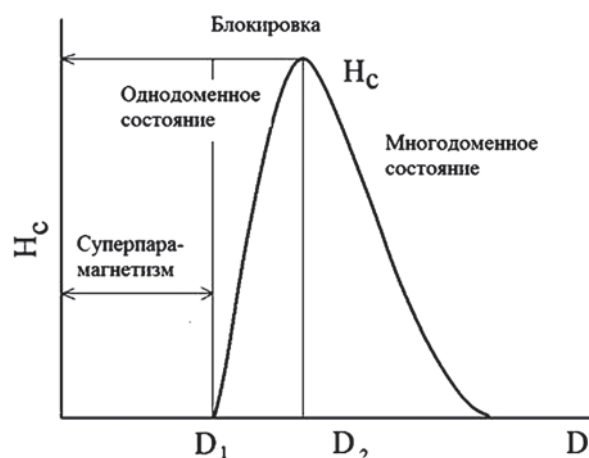


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

ным моментом, легко изменяющим ориентацию во внешнем поле [7].

Характерной проблемой создания эффективных наноразмерных магнитных частиц для МРЖ является существенно более низкая их удельная намагниченность по сравнению с частицами микронных размеров. Это связано с нарушением магнитного порядка в приповерхностном слое, составляющем ~ 1 нм. В таком слое магнитные моменты атомов обычно ведут себя так же, как в спиновых стеклах [8]. Поэтому стоит задача снизить вклад поверхностного слоя в величину удельной намагниченности материала за счет увеличения доли закристаллизовавшегося ядра наночастицы. С этой целью обычно используют методику высокотемпературного обжига, что, в свою очередь, приводит к агрегации частиц и существенному увеличению их размеров, а также к появлению остаточной намагниченности и увеличению коэрцитивной силы. Поэтому актуальным в настоящее время является поиск новых методов воздействия на микроструктуру нанообъектов. Например, в работе [9] рассмотрено применение импульсной фотонной обработки.

Гистерезисное поведение материалов с высокой коэрцитивной силой в переменном магнитном поле или при динамических сдвиговых нагрузках приводит к снижению их эффективности для использования в демпфирующих устройствах и для биомедицинского применения. Особенно критичным является влияние коэрцитивной силы при использовании высокочастотных полей или переменных механических нагрузок, когда перемагничивание частиц не успевает осуществиться из-за большого времени релаксации магнитных свойств.

Кобальт-цинковые ферриты активно исследуются в качестве перспективных ферритмагнитных материалов с высокими магнитными характеристиками. Данные материалы обычно получают методом соосаждения [10–12] или с применением методики золь-гель [13], электростатического распыления [14] и другими способами. Целенаправленный синтез ферритов для различных приложений требует получения информации о распределении в кристаллической решетке катионов металлов, поскольку от такого распределения напрямую зависят магнитные характеристики образцов. Феррит цинка имеет нормальную кристаллографическую структуру в соответствии с распределением катионов по подрешеткам шпинели, в то время как феррит кобальта – обратимую. Известно, что струк-

турные отклонения приводят к неравновесному распределению катионов в ферритах и вызывают изменение их магнитных свойств [15, 16]. Таким образом, возможность влиять на катионное распределение становится инструментом для настройки магнитных свойств [17]. Для кобальт-цинковых ферритов, например, наличие немагнитного иона Zn^{2+} , имеющего сильное предпочтение к тетраэдрическим позициям, будет вызывать миграцию ионов Fe^{3+} в область октаэдрических позиций, что приводит к увеличению магнитного момента.

Нами разрабатываются дисперсные ферритмагнитные наноразмерные частицы для приготовления МРЖ, содержащие помимо ферромагнитных частиц карбонильного железа наноразмерные ферритмагнитные частицы, наличие которых позволяет усилить магнитоуправляемость демпфирующих жидкостей [1, 2]. В качестве таких частиц выбраны нанопорошки кобальт-цинкового феррита, анализ характеристик которого проводится в данной работе. Целью работы являлось изучение структуры, морфологии, магнитных свойств нанопорошков твердого раствора Co,Zn-ферритов и оценка их эффективности в магнитных полях по реологическим свойствам МРЖ, изготовленным с их использованием.

2. Экспериментальная часть

Установлено, что оптимальным составом твердого раствора Co,Zn-феррита, исходя из наиболее высокого значения удельной намагниченности, является состав с мольным отношением (кобальт и цинк) 0.65:0.35 [18].

Навески $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ массой 16.25 г, $ZnCl_2$ массой 4.26 г, $Fe(NO_3)_3$ массой 49.81 г растворяли в 1.5 л дистиллированной воды. Раствор выдерживали в магнитной мешалке 5 минут для достижения полной гомеонизации. В полученный раствор солей при интенсивном перемешивании вливали раствор аммиака и при помощи индикаторной бумаги проводили контроль значения $pH = 11$. Суспензию нагревали до 90 °С. Выпавший осадок отмывали методом магнитной декантации, после чего готовили водную суспензию, состоящую из выпавшего на предыдущей стадии осадка и раствора NaCl при массовом отношении (осадок – соль) 1 : 5.

Нанопорошок кобальт-цинкового феррита был получен методом распылительной сушки. Для этого суспензию распыляли при температуре 220 °С при скорости подачи 2.5 мл/мин с последующим высокотемпературным обжигом

в присутствии не вступающей в реакцию инертной матрицы (NaCl), которая предотвращает интенсивный рост кристаллитов при термообработке. Термообработка проводилась на воздухе при 740 °С на протяжении 8 ч. Метод распылительной сушки позволяет получать мелкодисперсные частицы солей и продуктов их разложения (100–300 °С). Последующий обжиг такого продукта вместе с NaCl приводит к формированию фазы Co,Zn-феррита. Впоследствии после удаления матрицы (NaCl) путем растворения в воде формируются неагломерированные мелкодисперсные магнитные частицы кобальт-цинкового феррита.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Co- $K_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 0.179026$ нм). Сканирование осуществлялось в интервале углов $2\theta = 6-90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), соответствующие физическим размерам кристаллитов в поликристаллических образцах, определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера).

Рентгеновская плотность рассчитывалась по формуле:

$$d_x = \frac{8M}{a^3 N_A}, \quad (1)$$

где M – формальная молекулярная масса; a – параметр кристаллической решётки, Å; N_A – число Авогадро.

Для оценки степени кристалличности образцов пользовались соотношением:

$$\left(1 - \frac{I_b}{I_{311}}\right) \times 100 \%, \quad (2)$$

где I_{311} – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311; I_b – интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

Плотность дислокаций δ (число линий на 1 м^2) оценивали по формуле:

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

Метод сканирующей электронной микроскопии применяли для изучения структуры поверхности поликристаллических и плёночных образцов на приборе LEO 1420. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц.

ИК-спектры записывали с помощью спектрометра AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) $400-700 \text{ см}^{-1}$ с точностью $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Запись производили методом диффузионного отражения при помощи приставки Smart Diffuse Reflectance.

Исследования магнитных характеристик проводилось на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd, где были записаны петли гистерезиса при температурах 2 и 300 К и индукции магнитного поля $B_{\text{max}} = 8$ Тл. Масса образца без капсулы составляла 0.09 г.

Зависимость напряжения сдвига (τ) суспензий от величины магнитной индукции приложенного магнитного поля измеряли на ротационном вискозиметре Physica MCR 301 Anton Paar в режиме постоянной скорости сдвига (связующее Mobil 22, скорость сдвига $\dot{\gamma} = 200 \text{ с}^{-1}$, $T = 20$ °С). Суспензии порошков в связующем были приготовлены при помощи ультразвукового диспергатора UZDM-2 с частотой 44 кГц.

3. Результаты и обсуждение

Выбор условий термообработки был обусловлен поиском оптимального сочетания времени проведения твердофазной реакции и относительно невысокой температуры обжига для предотвращения избыточного роста кристаллитов.

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения продукта обжига высушенной суспензии прекурсора в растворе NaCl после ее термообработки при 740 °С (8 ч) до (рис. 2а) и после (рис. 2б) отмывки от NaCl. До отмывки продукт представляет собой сферы, иногда неправильной формы, полые внутри и состоящие из агломерированных частиц твердой фазы прекурсора и NaCl. Размеры этих частиц лежат в пределах 0.5–0.9 мкм. Размеры сфер 1.5–3.5 мкм. Сферы являются продуктом, полученным в результате сушки капель, образующихся при распылении суспензии прекурсора. Вода в результате испарения смещает твердую фазу прекурсора на поверхность капель, где и образуется твердая оболочка с освобождением объема внутри сферы. В некоторых местах сфер появляются отверстия, образовавшиеся вследствие выхода паров воды.

После растворения в воде хлорида натрия высушенный порошок $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ состоит из неагломерированных частиц с размерами до 50 нм. ПЭМ-изображения $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показывают, что частицы хорошо отделены друг от друга и не агломерированы. Средние размеры частиц этих частиц – 25–30 нм сравнимы с размером ОКР, рассчитанным по данным рентгено-

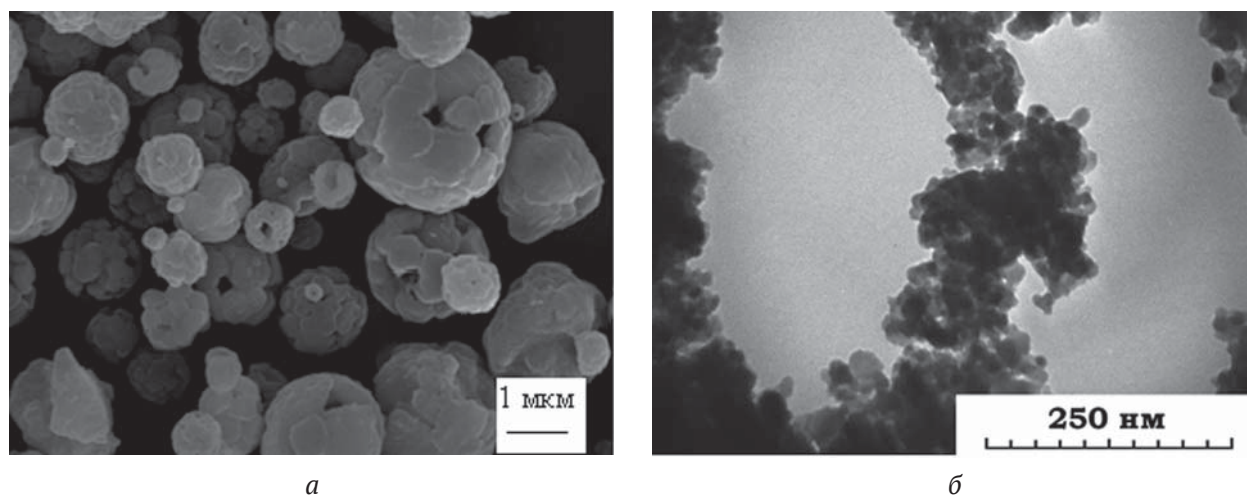


Рис. 2. а) СЭМ-изображения частиц $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в матрице NaCl после обжига при 740 °С (8 ч); б) ПЭМ-изображения частиц $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после отмывки от NaCl

фазового анализа (табл. 1). Форма частиц имеет огранку в отличие от частиц при использовании других способов получения нанопорошков Co,Zn-феррита в аналогичных температурных условиях. Результат обусловлен использованием синтеза отдельных частиц в инертной матрице NaCl, который обеспечивается предложенным нами методом.

На рис. 3 представлены типичные рентгенограммы материала, полученного после термообработки. Видно, что после 8 ч обжига при температуре 740 °С твердофазная реакция с образованием шпинельной структуры феррита (пространственная группа Fd3m) полностью завершена. Положения рефлексов и их относительные интенсивности подтверждают, что порошки

Таблица 1. Структурные параметры кристаллической решётки твердого раствора $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$: (постоянная решётки a , размер области когерентного рассеяния D , плотность дислокаций δ , рентгеновская плотность d_x , степень кристалличности)

Постоянная решётки a , Å	Размер области когерентного рассеяния D , нм	Плотность дислокаций $\delta \times 10^2$ нм ⁻²	Рентгеновская плотность d_x , г/см ³	Степень кристалличности, %
8.3998	20	0.26	5.31	84.5

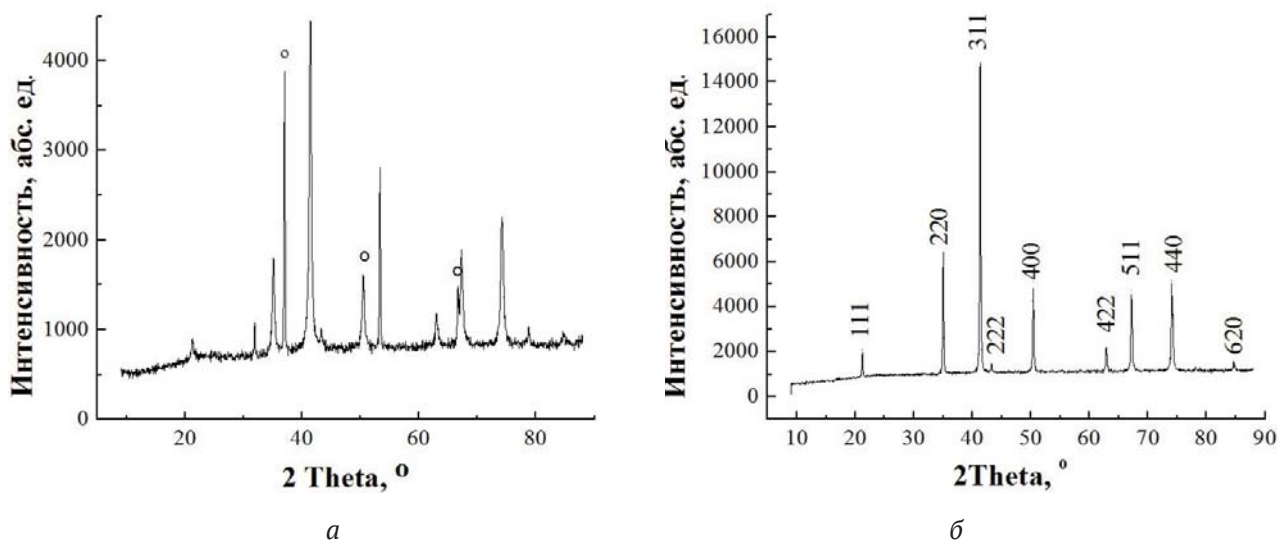


Рис. 3. Спектры РФА порошков твердого раствора $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, после обжига при 740 °С: а) в течение 2 ч; б) в течение 8 ч (рефлексы, относящиеся к Fe_2O_3 , отмечены значком •)

представляют собой только одну фазу со структурой шпинели. В табл. 1 приведены структурные параметры кристаллической решетки твердого раствора $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, обожженного при 740 °С (8 ч). Состав наночастиц был определен методом энергодисперсионной спектроскопии. После 2 ч термообработки все еще обнаруживаются интенсивные рефлексы, относящиеся к фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит).

На рис. 4 представлен типичный спектр ИК-поглощения нанопорошков для состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после обжига.

О формировании шпинельной структуры ферритов свидетельствуют две основные полосы поглощения, которые представляют собой комбинированные полосы колебаний валентных связей $\text{Me}-\text{O}$ в области характеристических частот с экстремумами при 414 и 567 см^{-1} . Первая ν_1 , обычно относится к октаэдрическим колебаниям металла $\text{Me}_{\text{окта}} \leftrightarrow \text{O}$, а полоса ν_2 при 567 см^{-1} соответствует внутренним валентным колебаниям металла в тетраэдрическом узле $\text{Me}_{\text{тетра}} \leftrightarrow \text{O}$ [12]. Высокая степень разрешения полос поглощения может отражать высокую упорядоченность кристаллической структуры твердого раствора.

Известно, что полосы поглощения при $\nu_4 = 1600 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям адсорбированной воды [17]. Поглощение вблизи 2100–2300 см^{-1} может быть связано с адсорбированным из воздуха CO_2 , полосы поглощения в интервале 1500–1600 см^{-1} могут быть связаны с вибрационными колебаниями связи $\text{N}=\text{O}$. Слабые полосы поглощения вблизи 1000 см^{-1} связываются с наличием следов нитрат-ионов [11]. Полосы поглощения вблизи значений волновых чисел 1640 и 3400 см^{-1} связываются с колебаниями $\text{O}-\text{H}$ связей [12]. Таким образом, ИК-спектр образца подтверждает образование фазы кобальт-цинкового феррита и наличие воды в структуре материала.

На рис. 5 показано изменение намагниченности для нанопорошков $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от приложенного поля. Все подготовленные образцы при комнатной температуре демонстрируют ферромагнитное поведение. Полученные значения удельной намагниченности порошка для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ совпадают с удельной намагниченностью кобальт-цинковых ферритов того же состава, полученных другими методами, например, методом соосаждения из водных растворов неорганических солей (40–70 $\text{Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, [19]), золь-гель методом (60–80 $\text{Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ [20], 60–90 $\text{Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, [21]).

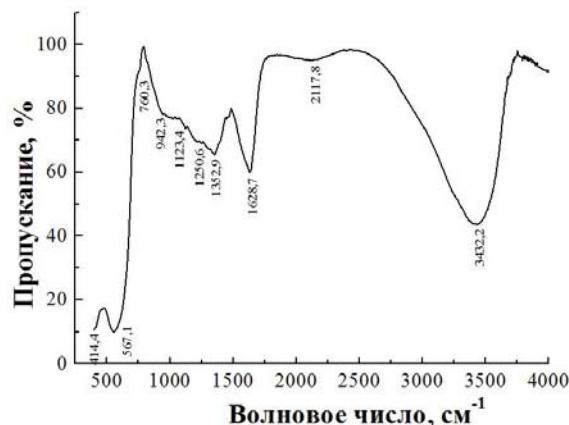


Рис. 4. ИК-спектр поглощения $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ после обжига 740 °С в течение 8 ч

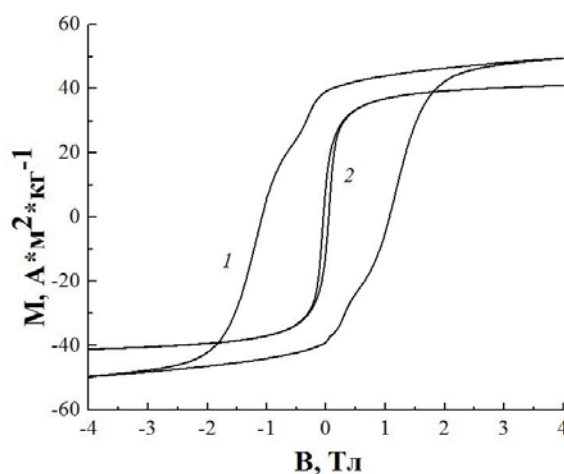


Рис. 5. Кривые зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для порошка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при различных температурах 1 – 10 К, 2 – 300 К

Нами было показано, что с увеличением содержания цинка в составе кобальт-цинкового феррита отмечается рост намагниченности насыщения. Так для состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $M_s = 42.6 \text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, а для CoFe_2O_4 $M_s = 25.0\text{--}26.0 \text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$.

Для ферримагнитных ферритов шпинелей магнитное упорядочение связано с сверхобменным взаимодействием между ионами октаэдрической (В) и тетраэдрической (А) подрешеток кристаллической структуры.

Обменные интегралы J_{AB} , J_{BB} и J_{AA} обычно отрицательны, и антиферромагнитное взаимодействие А–В будет более сильным, чем В–В и А–А взаимодействия. Это и приводит к ферримагнетизму соединения, при этом В–В и А–А взаимодействия подавляются. В каждой из от-

дельных подрешеток В–В и А–А спины магнитных ионов будут параллельны, но в двух разных подрешетках антипараллельны.

По мере того, как ион Zn^{2+} замещает ион Co^{2+} , он выталкивает ионы Fe^{3+} из тетраэдрических А-положений в октаэдрические В-положения. То есть, в то время как магнитный момент подрешетки А уменьшается из-за увеличения количества немагнитных ионов Zn^{2+} в ней, магнитный момент подрешетки В увеличивается из-за увеличения ионов Fe^{3+} в подрешетке В. Поэтому, когда в настоящей работе концентрация ионов Zn^{2+} увеличивается от 0 до 0.35, общая намагниченность ($M_{окт.} - M_{тет.}$) для $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ также увеличивается из-за увеличения межподрешеточного А–В сверхобменного взаимодействия между магнитными ионами подрешеток А и В. Магнитные моменты ионов Fe^{3+} в различных подрешетках кристаллической структуры шпинели (октаэдрической и тетраэдрической) не будут взаимно компенсироваться как раньше.

Тем не менее, при высоких уровнях легирования ионами Zn^{2+} ($x > 0.35$) начинается антиферромагнитное взаимодействие ионов Fe^{3+} , находящихся в соседних положениях в октаэдрической подрешетке, то есть В–В взаимодействие, что, как оказалось, приводит к уменьшению общего магнитного момента.

Объяснение этому явлению дает трех-подрешеточная модель Яфета–Киттеля (Yafet–Kittel) [22], где показывается, что с увеличением взаимодействия В–В, взаимодействие А–В ослабевает. При появлении в ферромагнетике внутри подрешеточных В–В или А–А обменных взаимодействий, они уже начинают «конкурировать» с межподрешеточным А–В взаимодействием. Скорее всего, причиной такого усиления взаимодействия в подрешетках В или А является появление неколлинеарности спинов в подрешетке, приводящее к уменьшению значений экспериментального магнитного момента.

Согласно двухподрешеточной модели ферромагнетизма Нееля, теоретический магнитный момент μ_B на формульную единицу в n_B^T , описывается как:

$$n_B^m(x) = M_B(x) - M_A(x), \quad (4)$$

где $M_B(x)$ и $M_A(x)$ – магнитные моменты подрешетки В и А в μ_B соответственно, распределение катионов в $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ можно записать как:



В зависимости от концентрации Zn теоретические значения магнитного момента, n_B^T в

$Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ рассчитываются с использованием распределения катионов и магнитных моментов ионов Fe^{3+} , Co^{2+} и Zn^{2+} , которые равны соответственно $4.85 \mu_B$, $2.78 \mu_B$ и $0 \mu_B$. Экспериментальные значения магнитных моментов (n_B^T), на единицу формулы в магнетронах Бора (μ_B), рассчитывали согласно соотношению:

$$n_B^e = \frac{M_w M_s}{5585}, \quad (6)$$

где M_w – молекулярная масса, M_s – намагниченность насыщения, а 5585 – магнитный фактор [22].

Оказалось, что теоретический магнитный момент линейно возрастает как функция концентрации Zn^{2+} , а экспериментальный магнитный момент, увеличивается с концентрацией Zn^{2+} в $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ до $x = 0.35$, и затем постепенно уменьшается. Для состава $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ $n_B^T = 4.95 \mu_B$, а $n_B^e = 3.01 \mu_B$.

В табл. 2 обобщены численные значения магнитных параметров, полученных для петель гистерезиса.

Таблица 2. Параметры кривых намагничивания частиц $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ (намагниченность насыщения M_s , приведенная остаточная намагниченность M_r/M_s , коэрцитивная сила H_c)

T, K	$M_s, Am^2 \cdot kg^{-1}$	M_r/M_s	H_c, kOe
10	52.47	0.75	10.9
50	52.42	0.72	9.0
100	51.67	0.67	5.9
200	48.09	0.47	1.7
300	42.57	0.24	0.46

Установлено, что по форме они близки к известным из литературных данных, относящихся к ферриту кобальта, и характеризуются значительной прямоугольностью, что отражается в значениях приведенной остаточной намагниченности [23]. Величины намагниченности насыщения M_s в интервале 5–300 К незначительно снижаются. Высокие значения приведенной остаточной намагниченности могут быть связаны с монодисперсностью частиц. Величины намагниченности M_s с ростом температуры в интервале 10–300 К незначительно снижаются, при этом значения приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s (M_r – остаточная индукция, M_s – индукция насыщения) и коэрцитивной силы H_c с ростом температуры уменьшаются очень заметно, что следует связывать с влиянием тепловых флуктуаций намагниченности индивидуальных частиц [24].

Как известно, коэрцитивность связана с характеристической константой анизотропии ма-

териала. На наноуровне анизотропия зависит от различных факторов, таких как размер частиц, обменные смещения, дипольные взаимодействия, форма и кристаллическая природа частиц. Сопоставление значений H_c полученного Co,Zn-наноферрита, с магнитными свойствами феррита кобальта позволяет сделать вывод о существенном уменьшении H_c при легировании Co,Zn-феррита цинком. Например, при 300 К значение коэрцитивной силы для нашего образца $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в 2.5 раза ниже, чем для CoFe_2O_4 при одинаковых размерах частиц [13]. Такие же результаты получены нами и для нанопорошков синтезированных методом аэрозольного пиролиза с такой же термообработкой, что и при сушке распылением. Для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $H_c = 0.13$ кОе, а для CoFe_2O_4 $H_c = 0.37$ кОе [25]. Таким образом, для синтезированных нами наночастиц Co,Zn-феррита замещение атомов кобальта цинком приводит к уменьшению анизотропии, а следовательно, и к снижению коэрцитивной силы.

Значения приведенной остаточной намагниченности (M_r/M_s) для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ от температуры представлены в табл. 2. Установлено, что они постепенно уменьшаются для более высоких температур. Модель Стоунера–Вольфарта (Stonerand–Wohlfarth) определяет, что для низких температур $M_r/M_s = 0.5$ в случае ансамблей случайно ориентированных одноосных невзаимодействующих частиц, а если анизотропия разупорядоченных и невзаимодействующих наночастиц будет кубическая, то $M_r/M_s = 0.83$. В нашем случае, для образца $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при температурах ниже 200 К, M_r/M_s явно больше 0.5, и здесь больше проявляется кубическая анизотропия.

Эти результаты показывают, что возможно регулировать и изменять коэрцитивность путем замены ионов кобальта в структуре Co,Zn-шпинели на ионы цинка.

На петле гистерезиса при низкой температуре (рис. 5) мы также наблюдали искажение кривой зависимости намагниченности от напряженности поля рядом с остаточной намагниченностью в виде необычных перегибов. Существование таких перегибов связывают с двухфазным поведением петли гистерезиса, межчастичными взаимодействиями и т. д. [26, 27]. Нам также представляется, что здесь имеет место взаимодействие между жестким и мягким режимами анизотропии. Кроме того, данное явление может зависеть и от полидисперсности размеров, а также от формы частиц.

Для оценки эффективности синтезированных частиц измерены зависимости напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 масс.% порошка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, от скорости сдвига при отсутствии магнитного поля и от индукции магнитного поля при скорости сдвига 200 с^{-1} , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6). Высокое значение напряжения сдвига (1000 Па) при сравнительно невысоких значениях индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяет считать полученный материал пригодным для практического использования в качестве компонента наполнителя МРЖ. Известно, что ферромагнитные порошки с большим значением остаточной намагниченности могут демонстрировать существенно меньшее увеличение вязкости в магнитном поле. Так, например, порошок цинксодержащего оксида железа при $M_s(300 \text{ К}) = 95 \text{ Ам}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ обладает очень

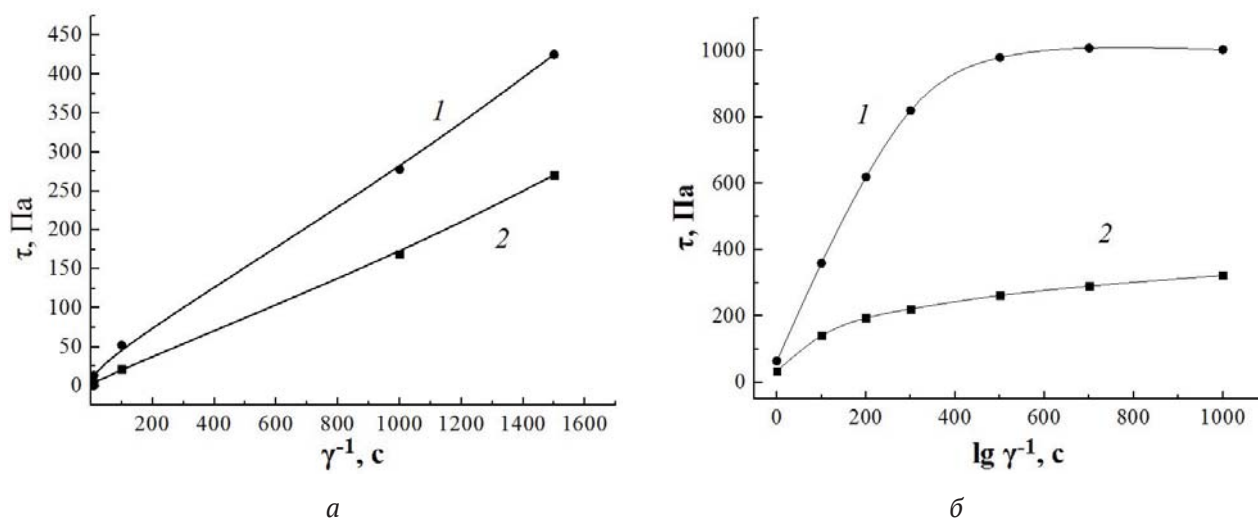


Рис. 6. Зависимость напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 масс.% магнитных наночастиц 1 – $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 2 – $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ в масле Mobil 22: а) от скорости сдвига при отсутствии магнитного поля; б) в магнитном поле при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 200 \text{ с}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

незначительным изменением вязкости в магнитном поле (около 15 %) [1].

Из зависимости напряжения сдвига суспензии, приготовленной на основе порошка $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, также видно, что напряжение сдвига суспензии возрастает при увеличении индукции магнитного поля и достигает максимального значения 1 кПа уже при 550 мТл, что значительно ниже, чем для большинства других известных материалов на основе легированных магнетитов и ферритов. При этом порошки $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладают большой маслосемкостью и образуют достаточно устойчивые суспензии. Это позволяет использовать их в качестве стабилизирующего и модифицирующего наполнителя в магнитореологических суспензиях на основе карбонильного железа в синтетическом масле.

3. Выводы

Разработан метод управления магнитными свойствами кобальт-цинкового феррита, как компонента магнитореологических суспензий, путем замещения ионов кобальта в структуре Co,Zn -шпинели немагнитным двухвалентным катионом, в данном случае цинком. Установлено, что возможно уменьшать коэрцитивную силу и увеличивать намагниченность вплоть до состава с максимальным содержанием кобальта, соответствующего $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Для синтеза кобальт-цинкового феррита предложен метод распылительной сушки с последующим обжигом в матрице инертного компонента NaCl . Установлено, что такой подход обеспечивает получение однородных по размеру, менее 50 нм в диаметре, закристаллизованных наночастиц кобальт-цинкового феррита, со значением удельной намагниченности около $\sim 40 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, часть из которых находится в суперпарамагнитном состоянии. Проведена оценка эффективности порошка $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в составе МРЖ с индустриальным маслом Mobil 22 (20 % масс.), исследована зависимость напряжения сдвига от индукции магнитного поля. Высокое значение напряжения сдвига (1 кПа) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяют считать полученный материал перспективным для использования в качестве дополнительного функционального наполнителя для магнитореологических суспензий демпферных устройств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Коробко Е. В., Паньков В. В., Котиков Д. А., Новикова З. А., Новик Е. С., Нанодисперсные наполнители на основе оксида железа для комплексной дисперсной фазы магнитоуправляемых гидравлических жидкостей. *Наноструктуры в конденсированных средах: Сборник научных статей. 20–23 августа 2018, Минск*. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси; 2018. с. 156–161.
2. Dragašius E., Korobko E., Novikava Z., Sermayzhko E. Magnetosensitive Polymer composites and effect of magnetic field directivity on their properties. *Solid State Phenomena*. 2016;251: 3–7. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.251.3>
3. Joseph A., Mathew S. Ferrofluids: synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications. *ChemPlusChem*. 2014;79(10): 1382–1420. DOI: <https://doi.org/10.1002/cplu.201402202>
4. Genc S., Derin B. Synthesis and rheology of ferrofluids: a review. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2014;3(2): 118–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.12.006>
5. Vekas L., Avdeev M. V., Bica D. Magnetic nanofluids: synthesis and structure. In: Donglu Shi (ed.) *Nanoscience in biomedicine*. Springer Berlin Heidelberg; 2009. 729 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-49661-8>
6. Фролов Г. И., Бачина О. И., Завьялова М. М., Равочкин С. И., Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов. *Журнал технической физики*. 2008;78(8): 101–106. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/9485>
7. Baraton M. I. *Synthesis, functionalization, and surface treatment of nanoparticles*, LA: Am. Sci. Publ.; 2002. 236 p.
8. Martínez B., Obradors X., Balcells L., Rouanet A., Monty C. Effect of aluminium doping on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1): 181–184. DOI: <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.53009>
9. Миттова И. Я., Сладкопеевцев Б. В., Миттова В. О., Nguyen Anh Tien, Копейченко Е. И., Хороших Н. В., Варначкина И. А., Формирование пленок системы $(\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3)$ наноразмерного диапазона толщины на монокристаллическом InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 406–418. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1156>
10. Mayekar J., Dhar V., Radha S. Synthesis, characterization and magnetic study of zinc ferrite nanoparticles. *International Journal of Innovative Re-*

search in Science, Engineering and Technology. 2016;5(5): 8367–8371. DOI: <https://doi.org/10.15680/IJIR-SET.2016.0505268>

11. Jansi Rani B., Ravina M., Saravanakumar B., Ravi G., Ganesh V., Ravichandran S., Yuvakkumar R. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018;14: 84–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.01.012>

12. Manouchehri S., Ghasemian Z., Shahbazi-Gahrouei D., Abdolah M. Synthesis and characterization of cobalt-zinc ferrite nanoparticles coated with DMSA. *Chem Xpress*. 2013;2(3): 147–152.

13. Singhal S., Namgyal T., Bansal S., Chandra K. Effect of Zn Substitution on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles prepared via sol-gel route. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. 2010;2(6): 376–381. DOI: <https://doi.org/10.4236/jemaa.2010.26049>

14. Rajendra S. G., Sang-Youn Ch., Rajaram S. M., Sung-Hwan H., Oh-Shim J. Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. *International Journal of Electrochemistry*. 2011;2011: 1–6. DOI: <https://doi.org/10.4061/2011/729141>

15. Chandrashekhar A., Ladole V. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application. *International Journal of Chemical Science*. 2012;10(3): 1230–1234. DOI: <https://doi.org/10.4061/2011/729141>

16. Raghuvanshi S., Kane S. N., Tatarchuk T. R., Mazaleyrat F. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite. *AIP Conference Proceedings* 1953. 2018; 030055. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5032390>

17. Sawadzky G. A., Van der Woude F., Morrish A. H. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*. 1968; 39(2): 1204–1206. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1656224>

18. Петрова Е. Г., Шавшукова Я. А., Котиков Д. А., Янушкевич К. И., Лазнев К. В., Паньков В. В. Применение метода термолиза распыленных суспензий для получения высококристаллических наночастиц ферритов-шпинелей. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;1: 14–21. Режим доступа: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry/article/view/1258>

19. Ranjani M., Jesurani S., Priyadarshini M., Vennila S. Sol-gel synthesis and characterization of zinc substituted cobalt ferrite magnetic nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2016;4(7): 53–58. DOI: <https://doi.org/10.21474/ijar01/1148>

20. Lin Q., Xu J., Yang F., Lin J., Yang H., He Y. Magnetic and мцссbauer spectroscopy studies of zinc-substituted cobalt ferrites prepared by the sol-gel method. *Materials*. 2018;11(10): 1799. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11101799>

21. Copolla P., da Silva F.G., Gomide G., Paula F. L. O., Campos A. F. C., Perzynski R., Kern C., Depeyrot G., Aquino R. Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18(138): 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3430-1>

22. Yafet Y., Kittel C. Antiferromagnetic arrangements in ferrites. *Physical Review Journal*. 1952;87(2): 290–294. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.290>

23. Praveena K., Sadhana K. Ferromagnetic properties of zn substituted spinel ferrites for high frequency applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*. 2015;5(4): 1–21. Режим доступа: <http://www.ijsrp.org/research-paper-0415.php?rp=P403877>

24. Комогорцев С. В., Патрушева Т. Н., Балаев Д. А., Денисова Е. А., Пономаренко И. В. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния. *Письма в ЖТФ*. 2009;35(19): 6–11. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13984>

25. Комогорцев С. В., Исаков Р. С., Балаев А. Д., Кудашов А. Г., Окотруб А. В., Смирнов С. И. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках. *ФТТ*. 2007;49(4): 700–703. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3003>

26. Ивашенко Д. В., Петрова Е. Г., Миттова И. Я., Иванец А. И., Паньков В. В. Синтез наночастиц кобальт-цинкового феррита методом модифицированного аэрозольного пиролиза. *Альтернативные источники сырья и топлива – 2019: Материалы VII Международной научно-технической конференции, Минск, 28–30 мая 2019*. Минск: 2019. с. 120.

27. Gözüak, F., Koseoglu, Y., Baykal, A., Kavas H. Synthesis and characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009;321(14): 2170–2177. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.008>

28. Abdallah H. M. I., Moyo T., Ezekiel I. P., Osman N. S. E. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;365(9): 83–87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.041>

Информация об авторах

Гайдук Юлиан Станиславович, н. с., Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: j_hajduk@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2737-0434>.

Коробко Евгения Викторовна, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Бела-

русь; e-mail: evkorobko@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2870-9658>.

Шевцова Кристина Александровна, инженер, Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь; e-mail: kristina-shevцова@lenta.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7360-5965>.

Котиков Дмитрий Анатольевич, к. х. н., доцент, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: kotsikau@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>.

Свито Иван Антонович, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЛ энергоэффективных материалов и технологий, кафедры энергофизики Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь; e-mail: ivansvito184@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>.

Усенко Александра Евгеньевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: usenka@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2251-619>.

Ивашенко Дмитрий Владимирович, м. х. н., Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь; e-mail: ivashenkodm@gmail.com. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9149-7213>.

Фахми Амир, доктор, профессор, Университет прикладных наук, Клеве, Германия; e-mail: Amir.Fahmi@hochschule-rhein-waal.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5283-4646>.

Паньков Владимир Васильевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Белорусского государственного университета; e-mail: pankov@bsu.by. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.