

УДК 535.317

НИТРАТ-ЦИТРАТНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНОГО ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА

© Р.В. Головач, канд. техн. наук Е.М. Дятлова, канд. техн. наук О.А. Сергеевич

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Представлены результаты исследования возможности получения ортоферрита висмута (BiFeO_3) с частицами менее 64 нм нитрат-цитратным синтезом. Также установлены оптимальные технологические параметры синтеза и исследованы основные электрофизические характеристики полученных материалов.

Ключевые слова: ортоферрит висмута, наноматериалы, нитрат-цитратный синтез.

The results of study of the possibility of obtaining bismuth ferrite (BiFeO_3) with particles less than 64 nm citrate-nitrate synthesis were presented. Optimal technological parameters of the method of synthesis have been found and principal electrophysical characteristics have been analyzed.

Keywords: bismuth ferrite, nanomaterials, citrate-nitrate auto-combustion synthesis.



Дятлова Е.М.

Введение

Наноматериалы различной природы и структуры привлекают значительный интерес исследователей по всему миру из-за своих уникальных свойств, определяемыми размерами их частиц. Наноматериалы характеризуются в первую очередь высоким отношением удельной площади поверхности к объему материала. Эта особенность является основным фактором, определяющим наличие у таких материалов новых физико-химических свойств, так как в этом случае половина или даже больше атомов находится в поверхностном слое или на поверхности вещества [1, 2]. Вследствие этого проявляется сильная зависимость поверхностных свойств, таких как величина поверхностной энергии, электронная структура и реакционная способность, от малейшей особенности фазового состава и структуры наноматериалов [3–5].

Среди наноматериалов сегнетоэлектрическая керамика занимает особое место, благодаря своим уникальным свойствам, определяемым особенностями фазового состава и структуры.

Поскольку сегнетоэлектрики являются искусственно синтезированными материалами, то их обычно производят в виде порошка.

В современной промышленности в зависимости от назначения получаемого

материала для синтеза сегнетоэлектрической керамики применяют как традиционные керамические методы, так и методы химического синтеза, в том числе с использованием новейших высокоэнергетических излучательных установок [6–8].

Традиционный метод высокотемпературного спекания керамики с последующим измельчением не обеспечивает получение наноразмерных частиц. С этой целью целесообразно применение химических методов синтеза, используя в том числе экзотермические реакции в растворах исходных компонентов.

Нитрат-цитратный синтез — простой и удобный метод для подготовки керамических наноматериалов различных функциональных классов. В этом методе происходит экзотермическая окислительно-восстановительная реакция между солями металлов (обычно нитратов) и органическим восстановителем. Многие типы существующих нитрат-цитратных синтезов в основном отличаются физическим состоянием реагентов или методами горения. С помощью нитрат-цитратного синтеза можно получать монофазные нанопорошки с однородной микроструктурой при меньших температурах или меньшем времени реакции, по сравнению с традиционными методами спекания.

Целью работы является получение модифицированного наноразмерного

феррита висмута с использованием энергоэффективного нитрат-цитратного синтеза.

Для осуществления процесса экзотермического синтеза необходимо соблюдение ряда требований: наличие окислителя и восстановителя, а также тепла для «запуска» экзотермической реакции [9, 10]. После начала горения смеси исходных компонентов за счет выделения большого количества тепла в реакционной смеси развивается высокая температура, необходимая для синтеза целевого продукта. Кроме того, горение сопровождается образованием большого числа газообразных продуктов, которые не только поддерживают реакцию горения, но и интенсивно перемешивают твердые компоненты смеси, чем значительно ускоряют протекание реакции и способствуют образованию конечного продукта с высокой степенью дисперсности. Также вещества, полученные путем экзотермического синтеза, характеризуются высокой чистотой и однородностью [10–12]. В качестве носителей катионов, как основной фазы, так и модификаторов, целесообразно использовать нитраты металлов [13, 14]. Выбор того или иного метода синтеза в каждом конкретном случае определяется технико-экономическими соображениями, комплексом требуемых свойств, видом исходных компонентов и способом дальнейшего использования полученного материала. В ряде случаев методы синтеза и изготовления изделия могут быть скомбинированы. Например, для создания тонких пленок могут использоваться методы осаждения или напыления. Тонкие пленки формируются на различных подложках, обладающих характеристиками, соответствующими области их применения.

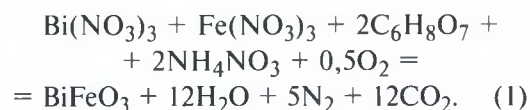
Методика проведения синтеза

С целью получения нанодисперсного ортоферрита висмута в работе используется модифицированный метод нитрат-цитратного синтеза, который основан на протекании экзотермической окислительно-восстановительной реакции.

Экзотермический синтез материалов проводился с применением кристаллогидратов нитрата железа — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4111) и нитрата висмута — $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4110). В качестве восстановителя для проведения окис-

лительно-восстановительных реакций использовалась лимонная кислота — $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 908), а в качестве дополнительного окислителя — нитрат аммония NH_4NO_3 (ГОСТ 29302). Кроме того, для модификации структуры и направленного управления электрофизическими свойствами ортоферрита висмута в опытные составы смесей вводились ионы-модификаторы в виде нитратов: европия, эрбия, лантана, гадолиния, лютеция (ГОСТ 23862.3), церия (ГОСТ 23862.8) и празеодима (ГОСТ 23862.5).

Первоначально были рассчитаны составы масс на основании уравнения реакции (1) с различным содержанием (избытком) восстановителя (лимонной кислоты), который выражался коэффициентом ϕ — мольным отношением восстановителя к окислителю. Это сделано для того, чтобы обеспечить полное протекание реакции синтеза и, одновременно, восстановление оксидов азота до N_2 :



Для синтеза материалов на основе феррита висмута готовились стехиометрические растворы нитратов соответствующих металлов в азотной кислоте, а также растворы лимонной кислоты в качестве восстановителя и нитрата аммония в качестве окислителя. В соответствии с рецептурой дополнительно использовался раствор нитрата металла—модификатора. В одной емкости нитрат висмута и лимонная кислота были растворены при нагревании на электрической плитке в азотной кислоте, а в другой — нитрат железа, нитрат аммония и раствор нитрата редкоземельного металла в небольшом количестве воды. Полученные растворы смешивались и продолжали нагреваться на электрической плитке до образования геля. После этого образовавшиеся гели медленно обезвоживались в термопосуде на электрической плитке до полной потери воды и одновременно с этим происходила экзотермическая реакция.

Полученные порошки измельчались в агатовой ступке для разрушения образовавшихся агрегатов и прокачивались в электрической печи марки «SNOL 30/1300» при температуре около 400 ± 50 °С, после чего измельчались повторно.

Для приготовления пресс-порошка в синтезированные материалы вводилась связка (этанол) в количестве 1,5 мас. %. Прессование опытных образцов осуществлялось двухступенчатым методом на лабораторном прессе ИП-100 при удельном давлении прессования 150 ± 5 МПа. Отпрессованные образцы зачищались с боковых поверхностей и подсушивались в естественных условиях в течение суток. После этого образцы подвергались повторно высокотемпературному спеканию в электрической печи при температуре около 850 ± 50 °С.

Фазовый состав и свойства синтезированных материалов

Для изучения фазового состава полученных материалов был проведен их рентгенофазовый анализ. На рис. 1 представлены дифрактограммы опытных образцов составов на основе ортоферрита висмута с различным соотношением восстановителя к окислителю ($\varphi \sim 1,0-2,0$).

При анализе представленных на рис. 1 дифрактограмм видно, что основной кристаллической фазой во всех синтезированных материалах является ортоферрит висмута (BiFeO_3) в орторомбической полиморфной модификации (пространственная группа $R3c$). Также во всех образцах отмечено наличие максимумов, которые можно отнести к примесной кристаллической фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Судя по интенсивности дифракционных максимумов, наименьшее содержание фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ характерно для образца 3, который был выбран в качестве оптимального для проведения дальнейшего исследования.

Далее из синтезированной композиции состава 3 были изготовлены образцы, которые прокаливались при различных температурно-временных параметрах ($T_{\text{max}} = 650-900$ °С, время выдержки = 10–180 мин). Также для сравнения был использован образец, не прошедший термообработку. Образцы исследовались с помощью РФА, результаты которого представлены на рис. 2.

Согласно представленным данным, основной кристаллической фазой во всех синтезированных материалах является ортоферрит висмута (BiFeO_3), присутствующие дополнительные дифракционные максимумы можно отнести к примесной фазе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

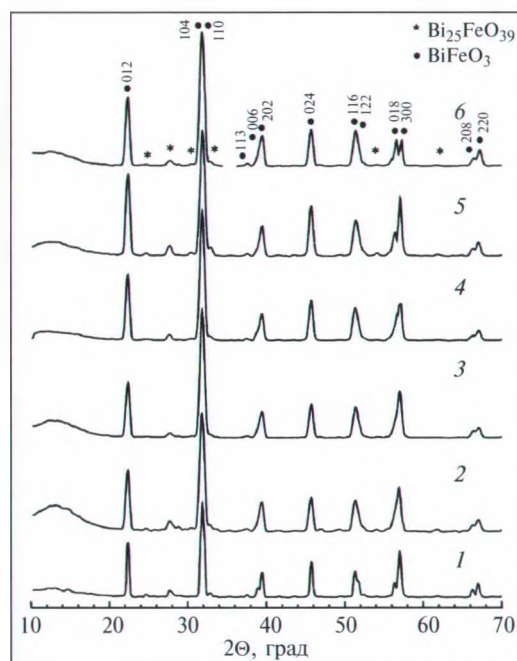


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, синтезированных материалов с различным избытком восстановителя

По результатам РФА установлено, что оптимальным сочетанием температуры и времени прокаливания является образец 1, так как содержит минимальное количество побочных фаз.

По формуле Шеррера были рассчитаны диаметр частиц для составов, прошедших обработку при различных температурно-временных параметрах. Результаты расчета показали, что размеры частиц лежат в диапазоне 23–86 нм, т. е. все синтезированные материалы характеризуются нанокристаллической структурой с размерами кристаллитов до 100 нм. При прокаливании образцов происходит рост размера кристаллитов. При этом уменьшение параметров кристаллической решетки говорит о повы-

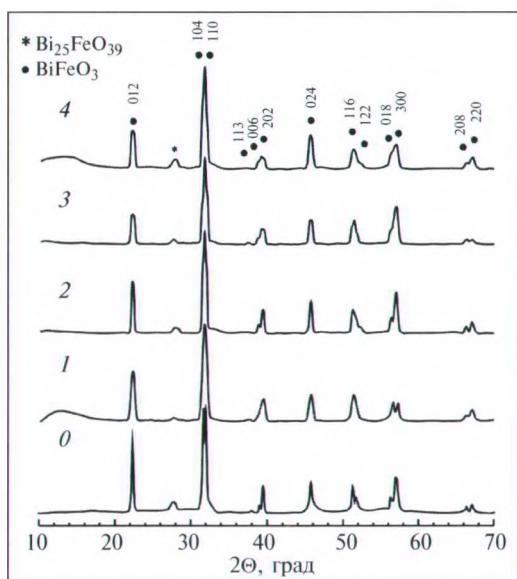


Рис. 2. Дифрактограммы образцов состава 3, прошедших термообработку при различных температурах и времени прокаливания (0 — необожженный)

шении степени кристалличности материалов — уменьшении степени аморфизации. Это связано с процессами перекристаллизации и активацией процесса массопереноса. При этом установлено, что существенным фактором в данном процессе является не только температура термообработки, но и время выдержки.

Электрофизические свойства являются определяющими для данного вида керамики. Как известно [15], основными характеристиками синтезированных материалов данного класса являются: величина коэрцитивной силы, наличие характеристических температурных точек (Кюри и Нееля), тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость и удельная электропроводность.

Магнитная восприимчивость опытных образцов, прошедших термообработку при различных температурах и времени выдержки, представлены на рис. 3.

Как видно на рис. 3, не обожженный образец 1 имеет наибольшее значение удельной намагниченности. Образец, прокаленный при температуре 700–800 °С с выдержкой 15–35 мин имеет максимальное значение удельной намагниченности среди всех образцов, прошедших термообработку. Также видно, что при увеличении температуры обжига и времени выдержки значение

удельной намагниченности снижается. Такую зависимость можно объяснить тем, что значения удельной намагниченности и коэрцитивной силы являются структурно-чувствительными [16], так как ортоферрит висмута имеет пространственно-модулированную структуру G-типа в виде циклоиды. Такая структура является антиферромагнитной, однако разрушение такой структуры приводит к раскомпенсации магнитных доменов. Разрушить циклоиду можно путем введения модификаторов или уменьшением размера кристаллитов ниже 64 нм (период циклоиды). При анализе показателей удельной намагниченности рис. 3 и сопоставлении с данными расчета размера кристаллитов синтезированных материалов очевидна прямая корреляция: при снижении дисперсности снижается удельная намагниченность. Для образца 5, для которого размер кристаллитов ~86 нм, кривая намагниченности имеет классический для антиферромагнетиков вид.

В сырьевую композицию состава 3, обладающего оптимальными характеристиками, были введены ионы-модификаторы при условии замещения 0,1 моль иона висмута. В качестве таких модификаторов выбраны ионы редкоземельных элементов, имеющие ионные радиусы, близкие к ионному радиусу Bi (0,116 нм): La³⁺ (0,103), Ce³⁺ (0,101), Pr³⁺ (0,099), Eu³⁺ (0,095), Gd³⁺ (0,094), Er³⁺ (0,089), Lu³⁺ (0,086).

Зависимость логарифма удельной электропроводности образцов исходного феррита висмута и модифицированного ионами-модификаторами от температуры измерения представлена на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что с ростом температуры у исследуемых образцов закономерно растет удельная электропроводность.

В области температур 500–600 К у всех образцов наблюдается плавный экстремум, который является ферромагнитной точкой Нееля.

Снижение электропроводности на участках температур в области точек Кюри и Нееля связано, предположительно, с разрушением доменной структуры материала.

Заключение

В работе разработаны технологические параметры энергоэффективности

Рис. 3.
Зависимость удельной намагниченности от напряженности магнитного поля опытных образцов, обожженных при различных температурно-временных параметрах

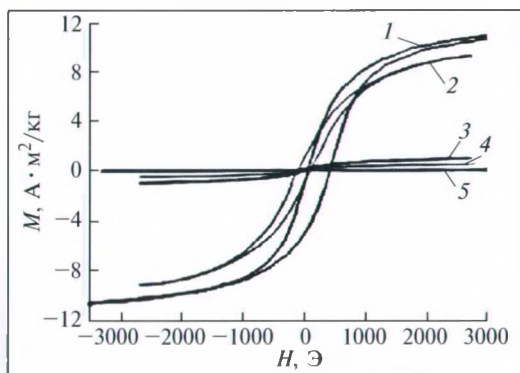
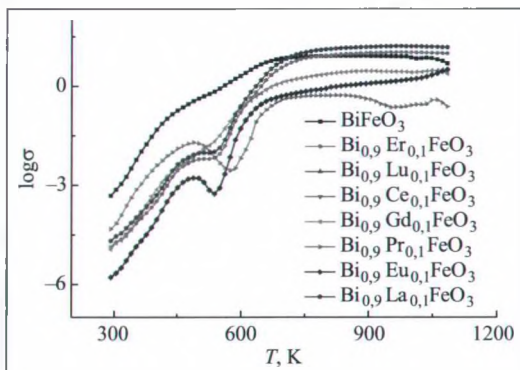


Рис. 4.
Зависимость логарифма удельной электропроводимости опытных образцов от температуры измерения



синтеза мультиферроидной керамики на основе нанодисперсного ортоферрита висмута, в том числе модифицированного ионами редкоземельных элементов.

Синтез производился с помощью нитрат-цитратного экзотермического метода. Основные технологические параметры разработанного метода синтеза следующие:

- мольное отношение восстановителя к окислителю 1,0–2,0;
- температура обезвоживания исходных растворов 95 °С;
- температура прокаливания 400 ± 50 °С;
- время выдержки при прокаливании 50–65 мин;
- давление прессования образцов 150 ± 5 МПа;
- температура обжига 850 ± 50 °С;
- время выдержки при максимальной температуре 15–35 мин;

Все полученные образцы имеют наноразмерные частицы (23–86 нм), что подтверждается расчетом по формуле Шеррера и наличием спонтанной намагниченности, так как феррит висмута имеет пространственно-модулированную структуру G-типа в виде циклоиды. Такая структура является антиферромагнитной, разрушение такой структуры приводит к раскомпенсации магнитных доменов. Нарушение структуры происходит при получении частиц размером менее 64 нм.

Добавление ионов модификаторов позволяет понизить температуру точки Нееля и значения удельной электропроводности. Применение метода экзотермического синтеза позволяет уменьшить энергозатраты на проведение синтеза материала, значительно ускорить и облегчить процесс получения мультиферроиков на основе ортоферрита висмута.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Wauetelet M.** Nanotechnologies / M. Wauetelet // The Institution of Engineering and Technology: London, 2009. — 210 p.
2. **Chen H.M.** Architecture of Metallic Nanostructures: Synthesis Strategy and Specific Applications / H.M. Chen, R.S. Liu // The Journal of Physical Chemistry C. — 2011. — Vol 115 (9). — P. 3513–3527.
3. **Di Paola C.** Geometrical Effects on the Magnetic Properties of Nanoparticles / C. Di Paola, R. D'Agosta, F. Baletto // Nano Lett. — 2016. — Vol 16 (4). — P. 2885–2889.
4. Direct observation of ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles / Y. Yamamoto [et. al] // Phys Rev Lett. — 2004 — Vol 93 (11). — P. 116801.
5. Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems / P.K. Jain // Plasmonics. — 2007 — Vol 2 (3). — P. 107–118.
6. **Moulsen A.J.** Electroceramics: Materials, Properties, Application / A.J. Moulsen, J.M. Herbert. Second edition. — Cornwall: John Wiley & Sons Ltd, 2007. — 557 p.
7. **Carter B.C.** Ceramic materials. Science and engineering / B.C. Carter, G.M. Norton. — N.Y.: Splingler, 2007. — 716 p.
8. **Zhu G.** The properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film prepared by RF magnetron sputtering from powder target / G. Zhu, Z. Yang, H. Xu // Vacuum. — 2012. — Vol. 86, № 12. — P. 1883–1885.
9. **Амосов А.П.** Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков натридов / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров. — М.: Машиностроение-1, 2007. — 526 с.
10. Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications / K.C. Patil [et al.]. — Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008. — 345 p.
11. Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO_3) powders / N. Chaiyo [et al.] // J. of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, № 5. — P. 2445–2449.
12. Dielectric properties of Bismuth Titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) synthesized using solution combustion route / O. Subohi // Physica B: Condensed Matter. — 2012, Vol. 407 (18). — P. 3813–3817.
13. Способ получения титанатов, цирконатов, ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов: пат. 5229 Рос. Федерация, МПК C04B35/00, C04B35/462, C04B35/48, C0B35/495 / А.А. Пашков, А.А. Чуб, В.Н. Лиходед, С.Л. Криворучко. Опубл: бюллетень Фед. службы по интеллект. собств. и тов. знакам РФ; дата публ.: 20.05.97.
14. **Seeley Z.** Citrate-nitrate synthesis of nanostructured titanium dioxide ceramics for gas sensors / Z. Seeley, Y.J. Choi, S. Bose // Sensors and Actuators B: Chemical. — 2009. — Vol. 140, № 1. — P. 98–103.
15. **Остапенко А.А.** Диэлектрические свойства мультиферроиков $\text{Nd}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ в магнитном поле / А.А. Остапенко, В.В. Кретинин; науч. рук. — С.С. Аплеснин // Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева. — Красноярск, 2013.
16. A soft chemical route to the synthesis of BiFeO_3 nanoparticles with enhanced magnetization / Mehedi H. [et. al.] // Bangladesh University of Engineering and Technology. — Vol. 5. — 2013. — P. 32–58.