

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА

© 2018 Е. В. Томина, О. В. Иванова

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: lesya_ivanova_95@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2017

Аннотация. Предложена методика активированного микроволновым и ультразвуковым излучением синтеза нанопорошка ортоферрита висмута. Микроволновое воздействие с последующей ультразвуковой обработкой синтезируемых образцов BiFeO_3 при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия позволяет получать химически однородный нанопорошок (данные рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии) при значительном снижении энергоёмкости процесса. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы BiFeO_3 имеют близкую к сферической форму, для них характерна небольшая дисперсия по размерам в интервале 35–60 нм.

Ключевые слова: нанопорошки, ортоферрит висмута, золь-гель синтез, ферромагнетики, мультиферройки.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/486>

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные соединения со структурой перовскита находят широкое применение при изготовлении твердооксидных топливных элементов, катализаторов, магнитных материалов, химических сенсоров, электродов [1–4]. Повышенный интерес к соединениям на основе системы Bi_2O_3 – Fe_2O_3 объясняется перспективами их применения в спинтронике, магнитоэлектронике, катализе [5, 6]. Особое внимание исследователей привлечено к BiFeO_3 , сегнетомагнетику с высокими температурами Кюри (1123 К) и антиферромагнитной точки Нееля (643 К), что открывает возможность применения материалов на его основе при нормальных условиях [7–9]. Нанокристаллы, тонкие пленки, гетероструктуры на основе наноразмерного BiFeO_3 перспективны в качестве высокоэффективных магнитоэлектрических материалов. Однако характерная для BiFeO_3 спиновая модуляция, несоизмерная периоду элементарной ячейки, препятствует его практическому применению в наиболее привлекательных из возможных направлений. По мнению ряда авторов, разрушение модулированной структуры BiFeO_3 может происходить при замещении ионов висмута редкоземельными ионами [10].

Твердофазный синтез материалов на основе ферритов вследствие их тугоплавкости требует дли-

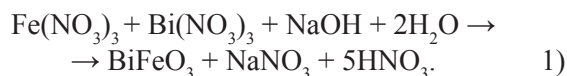
тельного времени и высоких температур вплоть до 1500 °С, что ведет к значительному росту энергоёмкости процессов. Метод Печини как метод синтеза гомогенных высокодисперсных оксидных материалов, в том числе и ферритов, с использованием комплексообразования и промежуточным получением полимерного геля имеет ряд недостатков: использование токсичного этиленгликоля и большой массы органических реагентов в расчете на единицу массы получаемого материала, частичное или полное восстановление ионов некоторых металлов в ходе пиролиза полимерного геля [11–13]. Поэтому актуальной является проблема синтеза мультифункциональных наноматериалов с заданными свойствами новыми, достаточно простыми, легкоуправляемыми и экономичными методами.

Целью данной работы была разработка и оптимизация методики синтеза нанопорошка BiFeO_3 с использованием микроволнового и ультразвукового излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве прекурсоров были использованы: кристаллогидраты $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА ТУ 6-09-02-553-96) и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА CAS 10035-06-0), гидроксид натрия NaOH (ЧДА ГОСТ 432877), гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (ХЧ ОКП 2621121073 ГОСТ 4201-79).

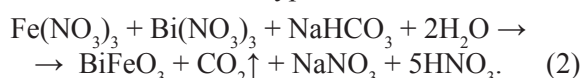
Синтез ортоферрита висмута при использовании в качестве осадителя NaOH осуществляли в соответствии с уравнением:



В эквивалентном соотношении смешивали кристаллогидраты нитрата железа и нитрата висмута, гидроксид натрия и растворяли в дистиллированной воде. Для активации процесса синтеза ортоферрита висмута полученный раствор подвергали воздействию микроволнового излучения с $P_{\text{max}} = 700$ Вт (рабочая частота 2450 МГц) [14, 15] в течение 10 мин, а затем воздействовали ультразвуком (БУ-09-«Я-ФП»-02) в течение 15 мин.

Образовавшийся бурый нерастворимый осадок ортоферрита висмута BiFeO_3 промывали дистиллированной водой, фильтровали, высушивали на воздухе и растирали в ступке. Полученный порошок подвергали термическому отжигу в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) в целях удаления воды и перекристаллизации при температуре 500 °С в течение 2 часов.

При использовании в качестве осадителя гидрокарбоната натрия синтез феррита висмута проводили в соответствии с уравнением:



При этом время микроволнового воздействия не изменяли, время обработки ультразвуком уменьшали до 10 минут, а время отжига – с 2 часов до 1 часа. Для сравнения ряд образцов синтезировали при времени микроволнового воздействия 15 минут и отжиге в течение 2 часов.

Для исследования фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа РФА, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с анодом Cu ($\lambda = 0.71075$ нм). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 6-40^\circ$ с шагом 0.05. Размер ОКР (областей когерентного рассеивания) по данным РФА рассчитывали по формуле Шеррера [16]:

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta} \quad (3),$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å, k – поправочный коэффициент (для кубической и орторомбической структуры $k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновской трубки (для медной трубки, используемой в данной съемке, $\lambda = 0.15405$ нм), θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад. Величину истинного физического уширения дифракци-

онного максимума рассчитывали по формуле:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_n^2 - \beta_s^2} \quad (4),$$

где β_n – полная ширина (или полуширина) пика на его полувысоте для исследуемого образца, β_s – полная ширина пика на его полувысоте для эталонного образца. В данной работе для определения функции разрешения дифрактометра использовали монокристаллический кремний.

Синтезированные образцы BiFeO_3 исследовали на фурье-спектрометре Vertex-70 (спектральное разрешение 0.5 см^{-1} , спектральный диапазон 400–4000 см^{-1}), снимались спектры на пропускание. Форму и размер образцов BiFeO_3 определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) порошок, синтезированный с использованием в качестве осадителя гидрокарбоната натрия (образец № 1 – время микроволнового воздействия 10 минут, обработки ультразвуком – 10 минут, отжига – 1 час), содержит преимущественно фазу BiFeO_3 , однако на дифрактограмме присутствуют отдельные пики небольшой интенсивности, отвечающие Bi_2O_3 . Присутствие в синтезированных образцах примесного оксида висмута подтверждается и данными инфракрасной спектроскопии (ИКС). Глубокий минимум пропускания с частотой 520 см^{-1} соответствует колебанию связи Fe-O в ферритах, тогда как слабая полоса поглощения с частотой 1355 см^{-1} отвечает колебательным модам связи Bi-O в оксиде висмута [17]. Эти данные указывают на неполное протекание реакции образования ортоферрита висмута и требуют варьирования параметров синтеза с целью получения химически однородных образцов.

Увеличение времени микроволнового воздействия до 15 мин, а времени отжига – до 2 часов при том же осадителе (гидрокарбонат натрия) не позволяет добиться получения химически однородных образцов, что четко видно из данных РФА и ИКС (рис. 2, образец № 2). Хотя необходимо отметить, что с ростом времени отжига в муфельной печи интенсивность минимума, отвечающего BiFeO_3 , увеличивается.

На дифрактограмме образца (рис. 3), синтезированного с использованием в качестве осадителя гидроксида натрия (образец № 3 – время микроволнового воздействия 15 минут, обработки ультра-

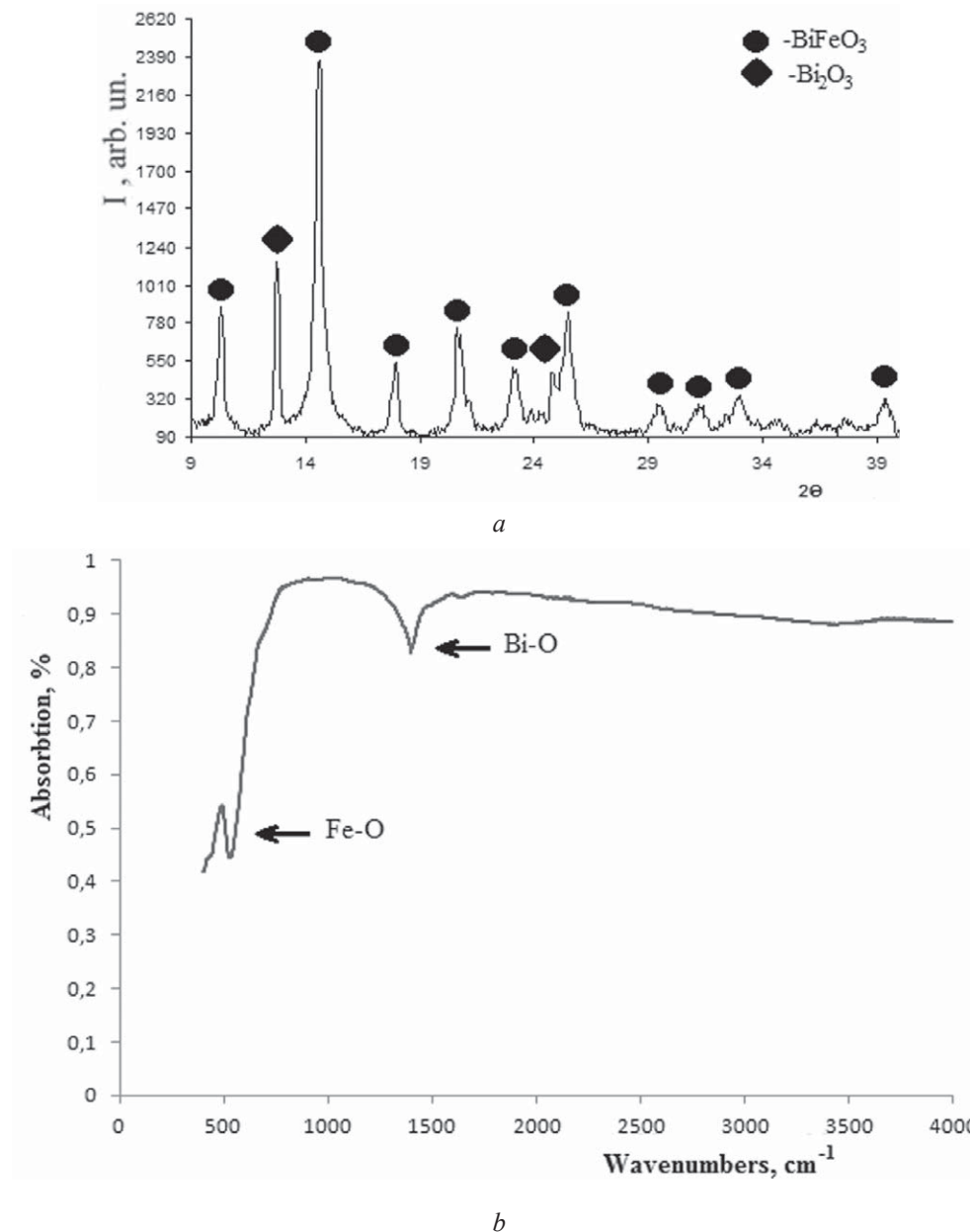


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма (а) и ИК спектр (b) образца № 1
 [Fig. 1. XRD patterns (a) and IR spectrum (b) of sample № 1]

звук — 10 минут, отжига — 2 часа), все рефлексы соответствуют фазе BiFeO_3 . На химическую однородность синтезированных при данных параметрах образцов указывают и результаты ИКС, поскольку полоса поглощения с частотой 1355 cm^{-1} , отвечающая колебанию связи Bi-O в оксиде висмута, исчезает.

Значения ОКР образца № 1 находятся в интервале 60–102 нм, среднее значение составляет порядка 80 нм (табл. 1). Увеличение времени микроволнового воздействия с 10 до 15 минут и времени отжига с 1 до 2 часов приводит к уменьшению разброса размеров ОКР (70–105 нм) при неболь-

шом росте среднего значения до 85 нм. Для образца № 3, синтез которого осуществлялся с использованием NaOH в качестве осадителя, интервал значений ОКР составляет 54–80 нм, а среднее значение уменьшается до 67 нм.

Из данных ПЭМ (рис. 4) видно, что частицы BiFeO_3 (образец № 3) имеют близкую к сферической форму, достаточно сильно агломерированы. Дисперсия частиц по размеру находится в интервале 35–60 нм. Большая часть частиц находится в диапазоне размеров 35–55 нм.

Более высокие значения ОКР синтезированных образцов, рассчитанных по данным РФА, по срав-

Таблица 1. Средний размер ОКР синтезированных образцов BiFeO_3
 [Table 1. The average size of CSR (coherent scattering region) of synthesized BiFeO_3 samples]

Размер ОКР образцов BiFeO_3 , нм [The size of CSR of BiFeO_3 samples, nm]	Образец № 1 [Sample № 1]	Образец № 2 [Sample № 2]	Образец № 3 [Sample № 3]
D_1	60	70	66
D_2	102	105	54
D_3	82	81	80
$D_{average}$	80	85	67

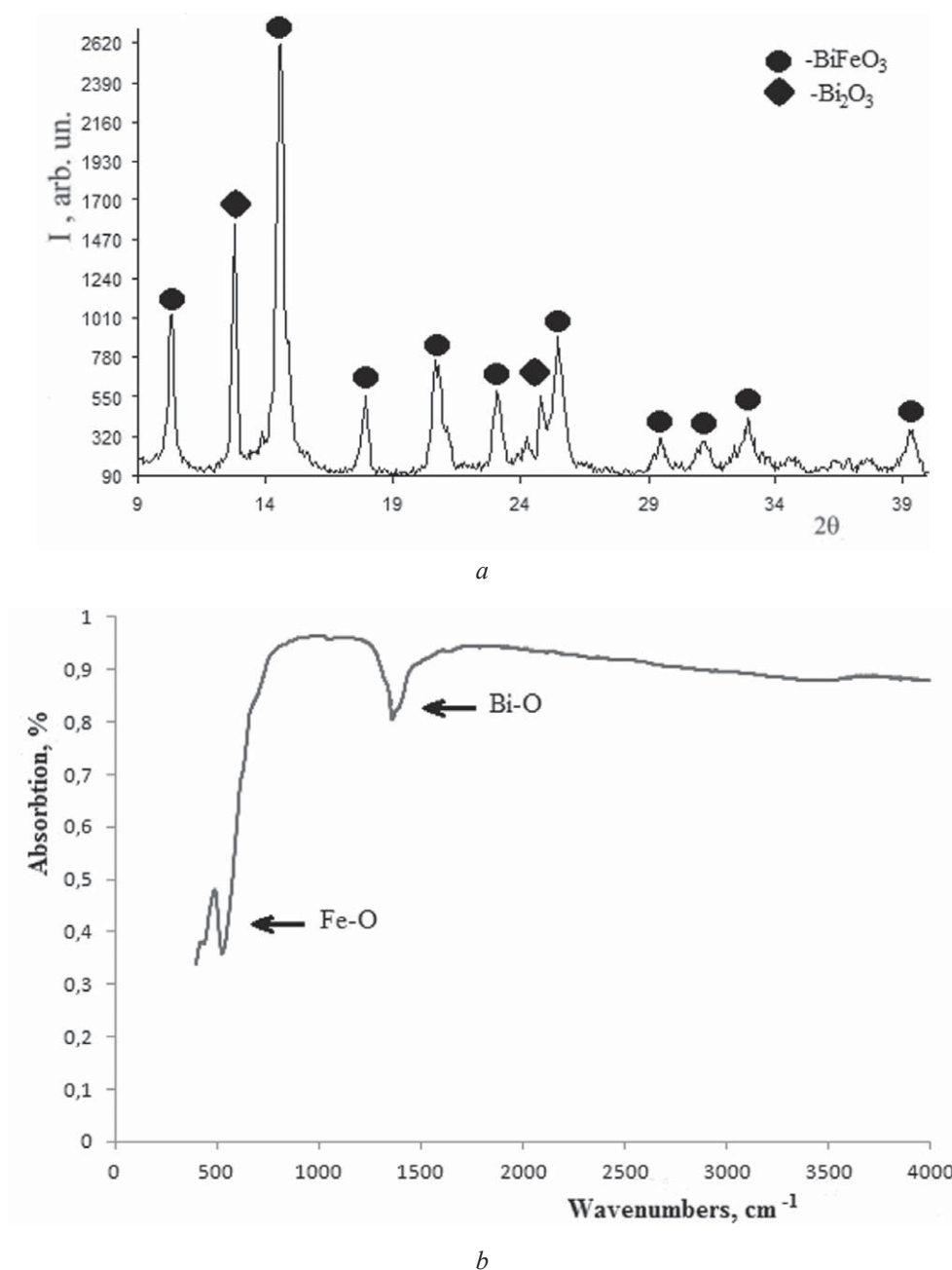
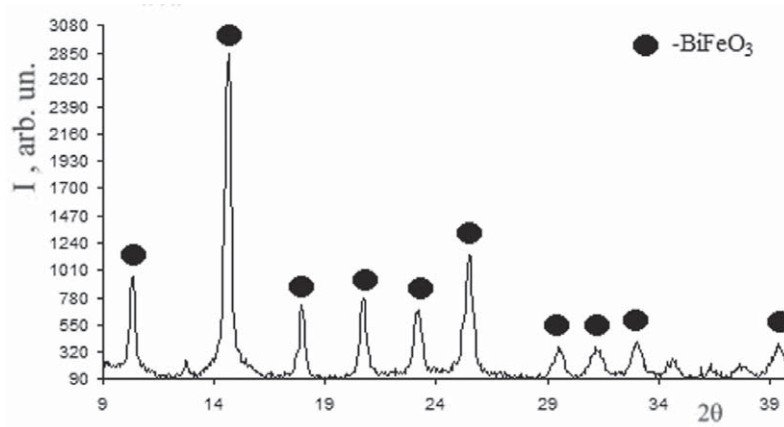
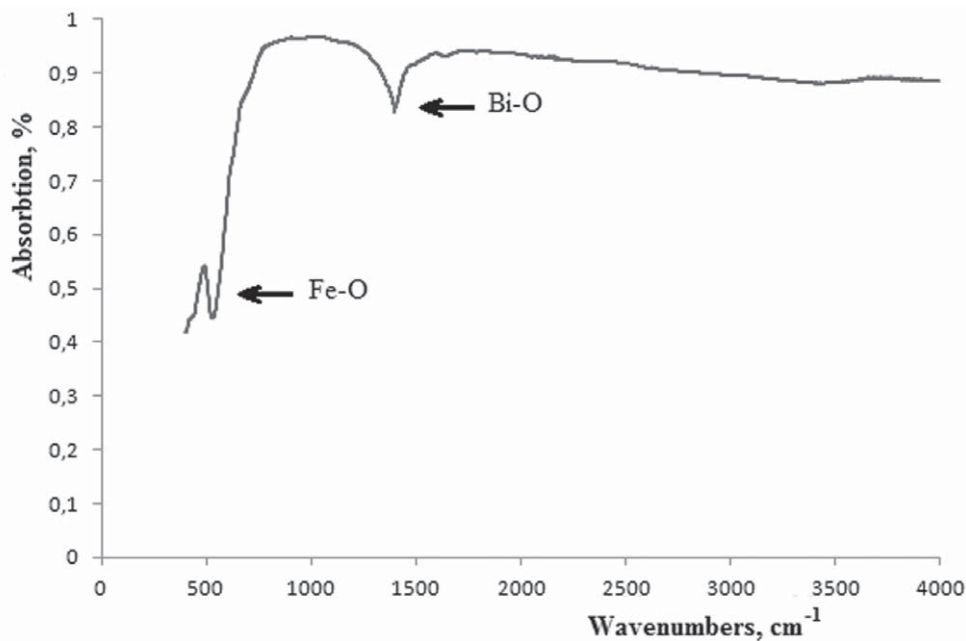


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма (a) и ИК спектр (b) образца № 2
 [Fig. 2. XRD patterns (a) and IR spectrum (b) of sample № 2]



a



b

Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма (*a*) и ИК спектр (*b*) образца № 3
[Fig. 3. XRD patterns (*a*) and IR spectrum (*b*) of sample № 3]

нению с данными ПЭМ объясняются, видимо, особенностями этих методов. Определение среднего размера ОКР с использованием формулы Шеррера сопровождается определенной погрешностью, которая может быть связана с выбором математической модели анализа профиля рентгеновских линий, влиянием дефектов и микродеформаций на эффект уширения дифракционных максимумов. Электронная микроскопия представляет собой локальный визуальный метод оценки размера частиц. На результаты ПЭМ может влиять качество предварительного диспергирования порошка, тем не менее, просвечивающая электронная микроскопия является прямым и точным методом определения размера и формы частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и оптимизирована методика активированного микроволновым и ультразвуковым излучением синтеза нанопорошка ортоферрита висмута. Использование эквивалентного количества NaOH позволяет синтезировать образцы с высокой степенью чистоты, тогда как применение в качестве осадителя NaHCO_3 приводит к синтезу нанопорошков, содержащих в небольших количествах Bi_2O_3 , что подтверждается данными РФА и ИКС. Увеличение времени микроволнового воздействия до 15 минут и времени отжига до 2 часов при использовании NaOH в качестве осадителя приводит к синтезу образцов BiFeO_3 с достаточно узким распределением частиц по размерам в интервале 35–60 нм.

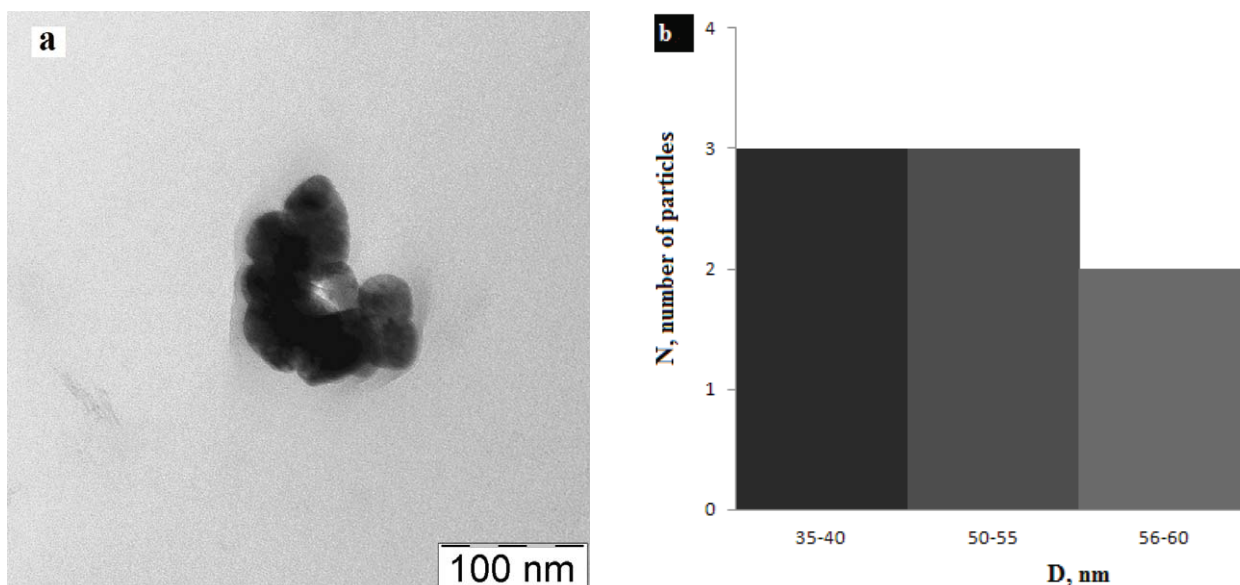


Рис. 4. ПЭМ изображение образца № 3 в желатиновом слое (a) и гистограмма распределения частиц по размерам (b)

[Fig. 4. TEM image of sample № 3 in the gelatin layer (a) and a bar chart of the particle size distribution (b)]

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 16-43-360595 p_a). Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berry F. J., Ren X., Gancedo J. R., Marco J. F. // *Hyperfine Interact.*, 2004, vol. 156, № 1, pp. 335–340.
- Zhang Q., Saito F. // *Journal of Materials Science*, 2001, vol. 36, pp. 2287–2290. DOI: 10.1023/A:1017520806922
- Bayraktar D., Clemens F., Diethelm S., et al. // *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, № 6, p. 2455–2461. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.004>
- Bazuev G. V., Zaitseva N. A., Krasil'nikov V. N., Kellerman D. G. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, № 2, pp. 170–174.
- He Q., Arenholz E., Scholl A., Chu Y. H., Ramesh R. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2012, vol. 16, № 5, p. 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.03.006>
- Egorysheva A. V., Volodin V. D., Ellert O. G., Efimov N. N., Skorikov V. M., Baranchikov A. E., Novotortsev V. M. // *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, № 3, pp. 303–309. DOI: 10.1134/S0020168513030023
- Shishun Qi, Ruzhong Zuo, Yu Wang, Helen Wong Lai-Wa Chan // *J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 48, pp. 4143–4150. DOI: 10.1007/s10853-013-7227-7
- Xian T., Yang H., Di L. J., Dai J. F. // *Research on Chemical Intermediates*, 2015, vol. 41, № 1, pp. 433–441. DOI 10.1007/s11164-013-1204-2
- Lee T. K., Sung K. D., Jung J. H. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 622, pp. 734–737.
- Титов С. В., Шилкина Л. А., Вербенко И. А., Алёшин В. А., Шевцова С. И., Резниченко Л. А. // «Закономерности эволюции состава, мезо- и микроструктуры керамического BiFeO_3 при модифицировании редкоземельными элементами». Материалы Международной научно-технической конференции, 21–25 ноября 2016 г., Москва, 2016 г., с. 18–21.
- Долинская Ю. А., Колесников И. Е., Курочкин А. В., Маньшина А. А., Михайлов М. Д., Семенча А. В. // *Физика и химия стекла*, 2013, т. 39, № 3, с. 455–459. DOI: 10.1134/S1087659613030061
- Zhou Y. H., Lin J. // *Optical Materials*, 2005, vol. 27, № 2, pp. 1426–1432. DOI: 10.1016/j.optmat.2004.10.006
- Zhang H., Fu X., Niu S., Sun G., Xin Q. // *Solid State Communications*, 2004, vol. 132, № 8, pp. 527–531. DOI: 10.1016/j.ssc.2004.09.008
- Томина Е. В., Миттова И. Я., Бурцева Н. А., Сладкопепцев Б. В. Патент РФ, № 2548089, 2015.
- Томина Е. В., Бойков Н. И., Зеленина Л. С., Миттова В. О., Алферова С. И. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*, 2016, № 1, с. 30–34.
- Брандон Д., Каплан У. *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля*. М.: Техносфера, 2004, 384 с.
- Ting L., Yebin X., Jingyuan Z. // *Journal of American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, № 11, pp. 3637–3641. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x

MICROWAVE SYNTHESIS OF BISMUTH ORTHOPHERRITE

© 2018 E. V. Tomina, O. V. Ivanova

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: lesya_ivanova_95@mail.ru

Received 11.12.2017

Abstract. Nanocrystals, thin films, heterostructures based on nanoscale bismuth ferrite, a ferroelectric with high Curie temperatures (1123 K) and the antiferromagnetic Neel point (643K) are promising as high-efficiency magneto-electric materials. Solid phase synthesis of materials based on ferrites due to their refractoriness requires a long time and high temperatures up to 1500 °C, which leads to a significant increase in the energy intensity of the synthesis processes. It is a pressing challenge to synthesize multifunctional nanomaterials based on bismuth ferrite using simple and low-cost methods. The main purpose of this work is to develop and optimize the synthesis of BiFeO₃ nanopowder using microwave and ultrasonic radiation. The choice of the crystalline hydrates Fe(NO₃)₃·9H₂O and Bi(NO₃)₃·5H₂O as precursors is conditioned by the intensive absorption of microwave radiation by water molecules due to their significant dipole moment and the ability to reorient and rotate under microwave action. Microwave radiation stimulates decomposition of salt precursors, dehydration and synthesis of bismuth ferrite due to homogeneity and high speed of microwave heating and acceleration of the processes of the “nucleation” under the influence of “nonthermal” effects. Using the XRD and IRS methods, optimal parameters of BiFeO₃ synthesis have been established, which makes it possible to obtain chemically homogeneous samples without Bi₂O₃ precipitant – NaOH, microwave exposure time (power 700 W) is 15 minutes, ultrasonic treatment is 10 minutes, thermal annealing at 500 °C is 2 hours. The size of the coherent scattering regions of bismuth ferrite samples synthesized at these parameters is in the range of 54–80 nm, the average value is 67 nm. The TEM method has shown that the BiFeO₃ nanoparticles synthesized under these conditions have a shape close to spherical and they have a fairly narrow dispersion in size (35–60 nm). The developed technique of bismuth ferrite synthesis activated by microwave and ultrasonic radiation significantly reduces the time and energy intensity of the process in comparison with solid-phase synthesis and ensures high chemical homogeneity of the product.

Keywords: nanopowders, bismuth orthoferrite, sol-gel synthesis, ferromagnets, multiferroics.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/486>

ACKNOWLEDGEMENTS

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-43-360595 r_a).

The research was carried out using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

REFERENCES

- Berry F. J., Ren X., Gancedo J. R., Marco J. F. *Hyperfine Interact.*, 2004, vol. 156, no. 1, pp. 335–340.
- Zhang Q., Saito F. *Journal of Materials Science*, 2001, vol. 36, pp. 2287–2290. DOI: 10.1023/A:1017520806922
- Bayraktar D., Clemens F., Diethelm S., et al. *J. of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, no. 6, p. 2455–2461. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.004>
- Bazuev G. V., Zaitseva N. A., Krasil'nikov V. N., Kellerman D. G. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, no. 2, pp. 170–174.
- He Q., Arenholz E., Scholl A., Chu Y. H., Ramesh R. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2012, vol. 16, no. 5, pp. 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.03.006>
- Egorysheva A. V., Volodin V. D., Ellert O. G., Efimov N. N., Skorikov V. M., Baranchikov A. E., Novotortsev V. M. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 303–309. DOI: 10.1134/S0020168513030023
- Shishun Qi, Ruzhong Zuo, Yu Wang, Helen Wong Lai-Wa Chan. *J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 48, pp. 4143–4150. DOI: 10.1007/s10853-013-7227-7
- Xian T., Yang H., Di L. J., Dai J. F. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, vol. 41, no. 1, pp. 433–441. DOI 10.1007/s11164-013-1204-2
- Lee T. K., Sung K. D., Jung J. H. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 622, pp. 734–737.

10. Titov S. V., Shilkina L. A., Verbenko I. A., Al-joshin V. A., Shevtsova S. I., Reznichenko L. A. «*Zakonomernosti evolyutsii sostava, mezo- i mikrostruktyry keramicheskogo BiFeO₃ pri modifitsirovanii redkozemel'nyimi elementami*» [“Regularities in the Evolution of the Composition, Meso- and Microstructures of Ceramic BiFeO₃ at the Modified with Rare-Earth Elements”]. *Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii*. [Proc. of the International Scientific and Technical Conference]. November 21-25, 2016, Moscow, 2016, pp. 18–21. (in Russ.)
11. Dolinskaya Yu. A., Kolesnikov I. E., Kurochkin A. V., Man'shina A. A., Mikhailov M. D., Semencha A. V. *Fizika i Khimiya Stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2013, vol. 39, no. 3, pp. 308–310. DOI: 10.1134/S1087659613030061
12. Zhou Y. H., Lin J. *Optical Materials*, 2005, vol. 27, no. 2, pp. 1426–1432. DOI: 10.1016/j.optmat.2004.10.006
13. Zhang H., Fu X., Niu S., Sun G., Xin Q. *Solid State Communications*, 2004, vol. 132, no. 8, pp. 527–531. DOI: 10.1016/j.ssc.2004.09.008
14. Tomina E. V., Mittova I. Ja., Burceva N. A., Sladkopezcev B. V. Patent RF, no. 2548089, 2015. (in Russ.)
15. Tomina E. V., Bojkov N. I., Zelenina L. S., Mittova V. O., Alferova S. I. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2016, no. 1, pp. 30–34. Available at: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2016/01/2016-01-06.pdf> (in Russ.)
16. Brandon D., Kaplan U. *Mikrostruktura materialov. Metody issledovaniya i kontrolja* [Microstructure of Materials. Methods of Research and Control]. Moscow: Tehnosfera Publ., 2004, 384 p. (in Russ.)
17. Ting L., Yebin X., Jingyuan Z. *Journal of American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, no. 11, pp. 3637–3641. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x

Томина Елена Викторовна – д. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Иванова Олеся Вячеславовна – магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(951) 5644249, e-mail: lesya_ivanova_95@mail.ru

Elena V. Tomina – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor of Materials Science and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Olesya V. Ivanova – competitor for science degree of Master Science in Chemistry of Materials Science and Industry of Nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: +7 (951) 5644249, e-mail: lesya_ivanova_95@mail.ru