Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 6 (2012 5) 696-702
~ ~ ~

УДК 669.046:542.943.4

Кинетика твердофазного синтеза феррита висмута со структурой силленита

В.Ю. Ендржеевская-Шурыгина[а], В.П. Жереб*[б], Н.А. Бабицкий[б]

[а] Красноярский институт водного транспорта (филиал НГАВТ)
Россия 660025, Красноярск, Якорный пер.,3
[б] Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный,79 [1]

Received 09.11.2012, received in revised form 16.11.2012, accepted 23.11.2012

В статье исследовано твердофазное взаимодействие смеси оксида висмута и оксида железа (III) состава 25 : 1в изотермических условиях в интервале температуры (923-1043) К. С помощью дифференциально-термического, рентгенофазного анализов и растровой электронной микроскопии изучена кинетика образования феррита висмута с кристаллической структурой силленита при различных значениях парциального давления кислорода.

Ключевые слова: твердофазное взаимодействие, силленит, феррит висмута, оксид висмута (III), оксид железа (III).

Введение

Сложные кислородные соединения висмута с кристаллической структурой силленита (КСС), относящейся к кубической сингонии, нецентросимметрическому классу с пространственной группой I23, обладают разнообразными и значительными по величине физическими эффектами – пьезоэлектрическим, электро- и магнитооптическим, что в сочетании с фотопроводимостью и фоторефракцией [1] позволяет использовать их в различных акусто- и оптоэлектронных устройствах обнаружения и обработки информации и управления лазерным излучением, например, для совершенствования лазерных навигационных систем [2].

Преимуществом феррита висмута с КСС по сравнению с изоструктурными фазами другого состава является возможность управления перечисленными выше свойствами с помощью магнитного поля. Однако, инконгруэнтный характер плавления этого феррита висмута [3] усложняет получение его монокристаллов и существенно ограничивает их применение, расширяя возможности использования в виде керамики. Поэтому актуальной задачей является исследование твердофазного синтеза феррита висмута с КСС как перспективного пьезоэлектрического материала. Особенности взаимодействия исходных оксидов в системе Bi_2O_3-Fe_2O_3 имеют важное значение также в связи с огромным интересом к другому соединению этой си-

* Corresponding author E-mail address: vpzhereb@rambler.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

стемы – $BiFeO_3$ – одному из самых перспективных материалов для спинтроники [4], высокотемпературный твердофазный синтез которого осложнен появлением промежуточной фазы с КСС [5].

Кинетические закономерности твердофазного синтеза оксидных соединений во многом определяются природой исходных компонентов. Особенно это характерно для оксида висмута (III), составляющего основную массу исходных смесей при твердофазном синтезе феррита висмута с КСС. Как показал высокотемпературный рентгенофазовый анализ (ВРФА), при нагревании оксида висмута (III) выше 1003 К происходит полиморфное превращение α-Bi_2O_3 в δ-Bi_2O_3. На последовательность фазовых превращений при охлаждении δ-Bi_2O_3 оказывают влияние температура, при которой она находилась, скорость охлаждения, природа и концентрация примесей. При охлаждении от 1023 К со скоростью 0,3 – 1,0 К/с реализуется переход по схеме δ-$Bi_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Bi_2O_3$. Если температура понижается от 1073 К, то появляется промежуточная метастабильная модификация β-Bi_2O_3 и превращение происходит по стандартному пути: δ-$Bi_2O_3 \rightarrow \beta$-$Bi_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Bi_2O_3$. При охлаждении не полностью прореагировавшей смеси состава соединения с КСС $25Bi_2O_3 : Fe_2O_3$, наряду с вышеприведенными схемами полиморфных превращений Bi_2O_3, зафиксированы переходы δ-$Bi_2O_3 \rightarrow \gamma$-$Bi_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Bi_2O_3$, δ-$Bi_2O_3 \rightarrow \gamma$-$Bi_2O_3$ или δ-$Bi_2O_3 \rightarrow \gamma$-$Bi_2O_3 + \alpha$-$Bi_2O_3$. Как показано в [6], определенную роль при этом играет скорость охлаждения: при скоростях 0,5 – 8,5 К/с в смесях наблюдается γ-Bi_2O_3, как переходящая в α-Bi_2O_3, так и сохраняющаяся до комнатной температуре (табл. 1).

Одновременное присутствие в реакционной смеси метастабильной модификации γ-Bi_2O_3 и изоструктурного ей феррита висмута $Bi_{25}FeO_{39}$ связано с влиянием образовавшейся фазы с КСС на последовательность полиморфных превращений Bi_2O_3 в согласии с принципом ориентационного и размерного соответствия [7]. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что после десятисуточного отжига прессованных образцов состава $25Bi_2O_3 : Fe_2O_3$ рентгенофазовый анализ (РФА) показал наличие в них $Bi_{25}FeO_{39}$, промежуточной фазы $BiFeO_3$ и γ – Bi_2O_3. В [8] (цитируется по [9, с. 210]), развиты представления о взаимодействии силовых полей поверхности исходного вещества и продукта топохимического превращения, где показано, что ориентированная кристаллизация возможна, если предельная разность параметров сопрягающихся решеток не превышает 18 %. В случае для $Bi_{25}FeO_{39}$ и γ – Bi_2O_3 эта величина колеблется от 0,5 до 0,8 %.

Кинетику твердофазного синтеза феррита висмута с КСС, скорость его образования при взаимодействии оксидов висмута и железа в стехиометрической смеси $25Bi_2O_3 : Fe_2O_3$ исследовали при температурах 923-1043 К с изотермической выдержкой в течение 300-25,92 $\cdot$ 10^4 с. Согласно электронно-микроскопическому анализу в стехиометрической смеси преобладают частицы оксидов висмута и железа размером 1,6 $\cdot$ 10^{-4} м. По мере возрастания температуры твердофазного синтеза или времени отжига при постоянной температуре, как показал количественный РФА, прослеживается тенденция увеличения содержания $Bi_{25}FeO_{39}$ и уменьшения свободного оксида висмута. Это подтверждается и дифференциальным термическим анализом (ДТА). На термограммах четко фиксируется уменьшение теплового эффекта полиморфного превращения Bi_2O_3, T=1003 К (рис. 1).

В смеси $25Bi_2O_3 : Fe_2O_3$, как показал ДТА, происходит образование не только $Bi_{25}FeO_{39}$, но и $BiFeO_3$ (экзотермический эффект реакции при I0I9 ± 3 К, рис. 1). Одна из причин искажения формы кривых $\alpha \rightarrow \delta$ перехода Bi_2O_3 и указанного характера плавления смеси обусловлена при-

Таблица 1. Фазовый состав стехиометрической смеси $25Bi_2O_3 : Fe_2O_3$ в процессе нагревания и охлаждения по данным высокотемпературного рентгенофазового анализа

Условия отжига				Фазовый состав стехиометрической смеси во время отжига				Фазовый переход	ΔT, K
Синтез смеси		Охлаждение смеси		C	α	δ	γ		
T,K	$\tau \cdot 10^{-3}$,c	V,K/c	T, K						
933	1,2			+	+	н.о.	н.о.	-	-
973	2,16			+	+	н.о.	н.о.	-	-
		1,7	293	+	+	н.о.	н.о.	-	-
1043	9,6			+	н.о.	+	н.о.	δ → α	92
	0,3	0,3	913	+	н.о.	+	н.о.		
	0,3	0,2	911	+	н.о.	+	н.о.		
	0,6	0,2	911	+	н.о.	+	н.о.		
	1,5	0,2	911	+	+	н.о.	н.о.		
		1,7	293	+	+	н.о.	н.о.		
1043	9,0			+	н.о.	+	н.о.	δ → α+ γ	
		3,3	293	+	+	н.о.	+		

Примечание: C – $Bi_{25}FeO_{39}$, α – α-Bi_2O_3, δ – δ-Bi_2O_3, γ – γ-Bi_2O_3

сутствием в ней $BiFeO_3$, у которого, согласно данным [10], при 643, 1013, 1098 К наблюдаются фазовые превращения.

В образцах уже при температуре отжига 923 К появляется феррит висмута с КСС, содержание которого при данной температуре достигает 40 %. Кроме того, везде зафиксирован свободный оксид висмута, находящийся только в α-модификации, если отжиг проведен ниже температуры полиморфного превращения оксида висмута (1003 К), и в α-, γ формах – если выше 1003 К. По результатам количественного РФА построены кинетические кривые $C_{Bi_{25}FeO_{39}} = f(\tau_{отж})$, показывающие, что в первый момент времени скорость взаимодействия оксидов максимальна, а затем она резко снижается и с увеличением времени синтеза изменяется мало (рис. 2).

Характер кривых для Bi_2O_3 косвенно подтверждает замедленность процесса образования $Bi_{25}FeO_{39}$: концентрация оксида висмута за один час отжига, например при 983 К, уменьшилась на 62,6 %, а за последующие двое суток всего на 7 %. Полученные экспериментальные данные проанализированы с помощью диффузионно-кинетических уравнений Яндера (1), Гинстлинга Броунштейна (2), Дюнвальд Вагнера (3):

$$F_Я(\alpha) = \left(1 - \sqrt[3]{1-\alpha}\right)^2 \quad (1)$$

$$F_{ГБ}(\alpha) = 1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = K_{ГБ} \cdot \tau \quad (2)$$

$$F_{ДВ}(\alpha) = \ln \frac{6}{\pi^2 (1-\alpha)} = K_{ДВ} \cdot \tau . \quad (3)$$

Линейность зависимостей $F(\alpha) = f(\tau)$ предполагает диффузионный характер процесса (рис. 3).

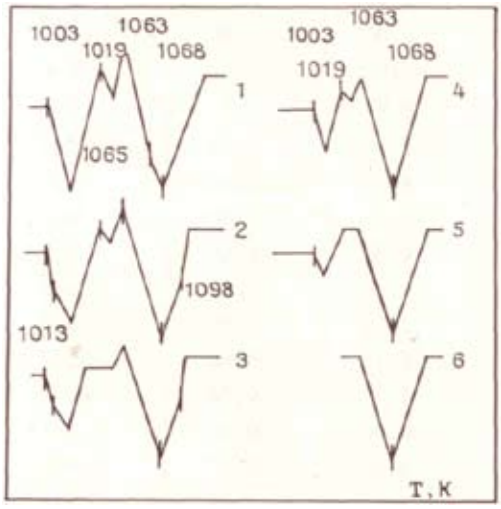

Рис. 1. Схемы дифференциальных кривых нагрева образцов $25Bi_2O_3$: Fe_2O_3; 1 – неотожженная смесь; 2 – 923 К, 600 с; 3 – 923 К, $12{,}96\cdot10^4$с; 4 – 1043 К, 300 с; 5 – 1043 К, $17{,}28\cdot10^4$ с; 6 – 1043 К, $90{,}0\cdot10^4$ с

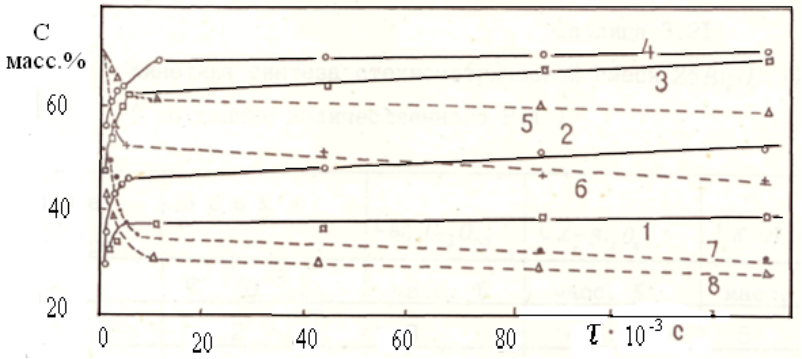

Рис. 2. Кинетика синтеза стехиометрической смеси 25 Bi_2O_3 : Fe_2O_3; 1-4 – $Bi_{25}FeO_{39}$; 5-8 – α –Bi_2O_3; Т – 1,5 – 923; 2,6 – 953; 3,7 – 1013; 4,8 – 1043 К

Если сравнить данные количественного РФА по выходу $Bi_{25}FeO_{39}$ при 953 (47 %) и 1013 (63 %), 1043 (64 %) К за 1 ч, то разница составляет порядка 16 %, что связано, надо полагать, в первую очередь с полиморфным превращением оксида висмута (1003 К). При твердофазном синтезе $Bi_{25}FeO_{39}$, как и при синтезе $Bi_{12}ЭO_{20}$ (Э – Ti, Si, Ge) [11, 12], зафиксировано влияние полиморфного перехода Bi_2O_3 на энергию активации реакции его образования: после кристаллографического превращения оксида висмута, повышающего его реакционную способность, энергия активации с 200 кДж/моль понижается до 44 кДж/моль, т.е. уменьшается в 4 раза, а энергия активации диффузии с 250 до 40 кДж/моль (рис. 3). Это явление (эффект Хедвалла) объясняется повышенной реакционной способностью твердых тел за счет кристаллографических превращений [9]. При наличии вышеприведенных результатов трудно согласиться с авторами [13, 14], что оптимальной температурой синтеза ферритов является ~ 720 °С.

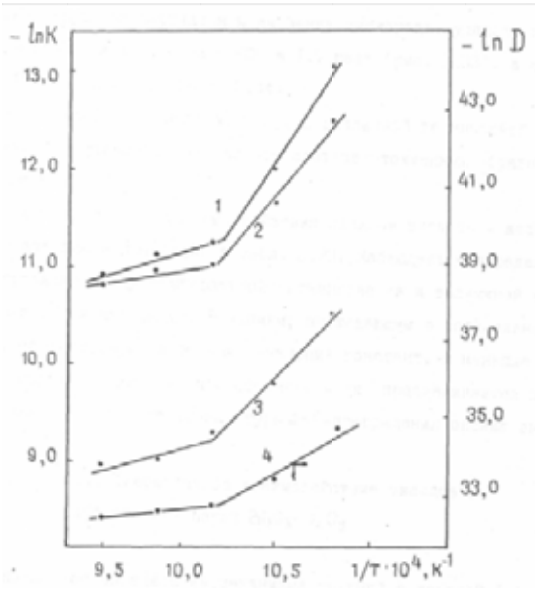

Рис. 3. Температурная зависимость условных констант скорости реакции образования $Bi_{25}FeO_{39}$ (1-3) и коэффициента диффузии (4): 1 – $F_{ГБ}(\alpha)$; 2 – $F_{Я}(\alpha)$; 3 – $F_{ДВ}(\alpha)$

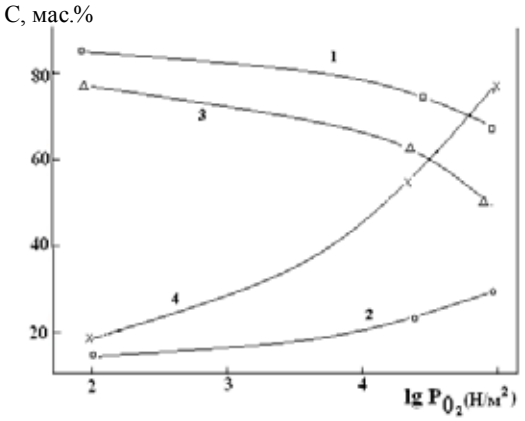

Рис. 4. Влияние парциального давления кислорода на образование феррита висмута с КСС в стехиометрической смеси 25 Bi_2O_3 : Fe_2O_3 : 1, 3 – $Bi_{25}FeO_{39}$, 2, 4 – α- Bi_2O_3; 1, 2 – 1063 К, 7,3·10^4 с; 3,4 – 1063 К, 3,6·10^4 с

Повысить выход феррита висмута с КСС в 1,7 раза, а содержание $BiFeO_3$ понизить удалось путем использования для его синтеза активированного оксида висмута. Активирование Bi_2O_3 осуществлено его отжигом в течение 4 часов при давлении воздуха , равном 3.10^4 Па и температуре 873 К [6]. Отжиг смеси 25 Bi_2O_3:Fe_2O_3 при различных парциальных давлениях кислорода привел к аналогичному результату. На рис. 4 показано влияние парциального давления кислорода на выход феррита висмута с КСС.

Учитывая близость ионных радиусов Bi^{3+} (r = 0,120 нм) и O^{2-} (r = 0,136 нм), можно предположить, что ионы висмута движутся в Fe_2O_3, являющемся типичной фазой внедрения [15], по анионным вакансиям. Их концентрация, согласно квазихимической реакции

$\frac{2}{3}Fe_2\ \ O_3 = \frac{4}{3}Fe^{3+}\ + 4e^- + O_2$, уменьшается с увеличением парциального давления кислорода. В данных условиях максимальный выход $Bi_{25}FeO_{39}$ достигается при давлении кислорода, равном 10^2 Па.

Заключение

Исследование кинетики твердофазного синтеза феррита висмута с КСС позволило установить следующее: процесс синтеза подчиняется параболическому закону кинетических уравнений, что указывает на его диффузионный характер; существенное влияние на кинетику синтеза $Bi_{25}FeO_{39}$ оказывают дефекты по кислороду Fe_2O_3. Ионы висмута в оксиде железа перемещаются по анионным вакансиям, а кислород – по межкристаллитному пространству. Интенсификация твердофазного синтеза феррита висмута с КСС возможна при отжиге стехиометрической смеси не ниже температуры полиморфного превращения оксида висмута $\alpha - Bi_2O_3 \rightarrow \delta - Bi_2O_3$ и парциальном давлении кислорода 10^2 Па.

Список литературы

[1] *Каргин Ю.Ф, Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В.* Кристаллы $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства – М.: Буква, 2004. – 317 с.

[2] *Кобранов С.М.* Высокоточные системы навигации для повышения безопасности судоходства на водных путях: автореф. дис. … канд. техн. наук. – М.: 2007. 169 с.

[3] *Сперанская Е.И., Скориков В.М., Роде Е.Я., Терехова В.А.* Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. 1965. № 5. С. 905-906.

[4] *Калинкин А.Н., Скориков В.М.* Пленки и монокристаллы $BiFeO_3$ как перспективный неорганический материал для спинтроники // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 11. С. 1903-1919.

[5] *Valant M., Axelsson A.-K., Alford N.* Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline $BiFeO_3$ // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 5431-5436.

[6] *Ендржеевская В.Ю.* Твердофазный синтез соединений в бинарных системах с оксидом висмута (III): дис. … канд. хим. наук. – М.:ИОНХ АН СССР, 1985, 236 с.

[7] *Данков П.Д.* Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия. – Известия сектора физико-химического анализа АН СССР, 1943, т.16, в.1, с. 82 – 95.

[8] *Коробейникова А.В.* Дис. … канд. хим. наук. – М.: МГУ, 1975 г.

[9] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. 360 с.

[10] *Резницкий Л.А.* Фазовые превращения в ферритах висмута $BiFeO_3$ и $Bi_2Fe_4O_9$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9. № 2. С. 273 – 276.

[11] *Косов А.В., Ендржеевская В.Ю.* Механизм и кинетика синтеза титаната висмута // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 10. С. 1701-1704.

[12] *Каргин Ю.Ф., Ендржеевская В.Ю., Скориков В.М.* Взаимодействие оксидов висмута и германия (кремния) в твердой фазе // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 3. С. 530-533.

[13] *Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н., Кауль А.Р., Алиханян А.С.* Масс-спектрометрическое исследование парообразования в системе Bi_2O_3 _ Fe_2O_3 // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 31 – 35.

[14] *Белкова Т.Б.* Кинетика и механизм твердофазных реакций с участием оксида висмута: автореферат дис. … канд. хим. наук. Екатеринбург, УрФУ. 1996. 22 с

[15] *Третьяков Ю.Д.* Термодинамика ферритов. М.: Химия, 1967. 304 с.

Kinetics of the Solid-State Synthesis of Bismuth Ferrite with the Structure of Sillenite

Viktoria U. Endrzheevskaya-Shurigina[a], Vladimir P. Zhereb[b] and Nikolay A. Babickiy[b]

[a] *Krasnoyarsk Institute of Water Transport (Branch NSAWT)*
3 Yakorniy alley, Krasnoyarsk, 660025 Russia
[b] *Siberian Federal University,*
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

In the article the kinetics of the formation of bismuth ferrite with the crystal structure sillenite with solid-state interaction of the bismuth oxide and iron(III) oxide is examined.

Keywords: solid-phase interaction; sillenite; bismuth ferrite; bismuth oxide; iron (III) oxide.