

УДК 666.3:615.453.2

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ БРАУНМИЛЛЕРИТА СИСТЕМЫ $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Глицин-нитратным горением синтезирован однофазный материал на основе сложного оксида $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, допированного висмутом. Характеризация методами рентгеновской дифрактометрии, гелиевой пикнометрии, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа показала, что материал изоструктурен браунмиллериту. По результатам комплексного термического анализа совместно с масс-спектрометрией, оптимальная температура синтеза материала составляет около 650°C , и он обладает термической устойчивостью в широком интервале температур. Методом дилатометрии определены температура начала спекания и ТКЛР материала.

Ключевые слова: материалы системы $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, глицин-нитратное горение, феррит кальция, структура браунмиллерита.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе феррита кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с практической точки зрения представляют интерес как проводники смешанного типа и могут использоваться при производстве кислородных мембран, электродов для твердых топливных элементов (SOFC), литий-ионных аккумуляторов, фотокатализаторов [1–3].

Феррит кальция $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ относится к семейству браунмиллерита с общей формулой $A_{n+1}B_nB'O_{3n+2}$, где A — Ca, Sr, Ba; B, B' — Fe, Al, Mn и другие ионы соответствующих размеров; n — число октаэдрических слоев в элементарной ячейке [4]. Структура может рассматриваться как перовскитоподобная с упорядоченными вакансиями кислорода вдоль направления (101). Если представить общую формулу в виде гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-1}$, то структура браунмиллерита будет соответствовать крайнему компоненту с $n = 2$ [4]. Некоторые сложные оксиды со структурой браунмиллерита при повышении температуры могут претерпевать искажение с образованием структуры простого перовскита, что является результатом перераспределения кислородных вакансий и выравнивания средней длины связи металл – кислород [3].

При комнатной температуре $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ имеет ромбическую симметрию (пространственная группа $Pnma$; $a = 5,4 \text{ \AA}$, $b = 14,8 \text{ \AA}$, $c = 5,6 \text{ \AA}$ [5]) и при 700°C претерпевает фазовое превращение $Pnma \rightarrow Imma$ [6]. Соединение $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ является антиферромагнетиком G -типа с температурой магнитного упорядочения (точка Нееля) 452°C [6], а также может проявлять свойства слабого ферромагнетика.

Методы синтеза материалов на основе сложных оксидов со структурой браунмиллерита, в том числе висмутсодержащих, описаны в публикациях [1–3, 6–8]. Как правило, материалы получают при достаточно высоких температурах и длительной выдержке, что существенно увеличивает размер частиц. Актуальной задачей является поиск нанокристаллических материалов на основе $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, состав которых не будет существенно изменять его функциональные характеристики, но позволит проводить синтез в температурном диапазоне, в котором не происходит структурных трансформаций.

Как известно, введение в реакционную смесь даже небольшого количества какой-либо легкоплавкой добавки значительно повышает скорость транспортных процессов [9]. Во многих публикациях (в частности, [8, 10–15]) показано, что кристаллизация сложных висмутсодержащих оксидов, в том числе перовскитоподобных, происходит вблизи температуры плавления двумерной неавтономной поверхностной фазы на основе оксида висмута, при которой активируется массоперенос по границам зерен. Возможность получения материалов на основе $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с небольшим содержанием висмута требует уточнения.



Н. А. Ломанова
E-mail: natus@mail.ioffe.ru

Цель настоящей работы — исследование особенностей формирования материалов на основе сложного оксида $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, допированного висмутом, полученных методом глицин-нитратного горения при различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 5-водный нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 9-водный нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и глицин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ в соотношении, задаваемом формулой $\text{Ca}_{1,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_{5,6}$.

Для понижения температуры горения и, соответственно, уменьшения размера кристаллитов в материалах синтез проводили с дефицитом содержания топливного компонента (глицина). Соотношения молей глицина G и нитрат-ионов N составляли $G/N = 0,3$ и $G/N = 0,6$, при которых горение глицина осуществляется за счет его окисления нитратами. Для приготовления исходной смеси нитраты растворяли в дистиллированной воде с добавкой 10 мл 65 %-ного раствора HNO_3 . В полученный раствор вводили глицин и смесь термостатировали при 170 °C до изменения окраски вследствие комплексообразования. Полученные растворы выпаривали до самовоспламенения примерно при 340 и 620 °C соответственно. Температуру горения смеси определяли пирометром Meterk WT900. Продукты горения, представляющие собой порошки бурого цвета, термообработывали в режиме нагрев – изотермическая выдержка при 350 и 650 °C в течение 1 ч при каждой температуре.

Микроструктуру и элементный состав исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEIQuanta 200 с приставкой EDAX). Фазовый состав определяли на дифрактометре XRD-7000, Shimadzu (излучение Co K_α , $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки рассчитывали в программном пакете PDWin4.0, размеры кристаллитов — по формуле Шеррера. Пикнометрическую плотность определяли на гелиевом пикнометре Ultra Pycnometer 1000 Quanta Chrome.

Термическое поведение материала исследовали методом синхронного термического анализа, включающего дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) совместно с масс-спектрометрией (МС) в диапазоне 25–900 °C в воздушной среде со скоростью нагрева 10 °C/мин (анализатор STA 429 фирмы Netzsch). Изменение линейного размера определяли методом дилатометрии на воздухе при скорости нагрева 10 °C/мин (дилатометр DIL 402 Е фирмы Netzsch). Использовали образец в форме таблетки, предварительно термообработанный при 500 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов продуктов горения, полученных при $G/N = 0,3$ и $G/N = 0,6$ в исходных смесях и последовательно термообработанных при 350 и 650 °C. Данные рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что формирование целевого продукта происходит в процессе горения глицин-нитратной смеси. Фазовый состав продуктов горения после сушки при 100 °C и последующей термообработки при 350 °C включает рентгеноаморфное вещество, фазу типа $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (PDF 47-1744) и карбонат CaCO_3 . Доля рентгеноаморфной фазы выше в образце с $G/N = 0,3$. Присутствие в реакционной системе CaCO_3 показывает, что в процессе горения произошло разложение нитрата кальция с образованием CaO и дальнейшим формированием CaCO_3 при участии CO_2 воздуха.

Изменение размера кристаллитов d основной фазы в зависимости от температуры синтеза показано на рис. 2. На начальной стадии синтеза различие величин d материалов незначительно и обусловлено горением исходных смесей при разных температурах. При дальнейшей термообработке d образца, полученного при $G/N = 0,6$, растет, по-видимому, вследствие рекристаллизации. В образце с $G/N = 0,3$ роста размера кристаллитов практически не наблюдается (см. рис. 2).

На рис. 3 показаны данные масс-спектрометрии и комплексного термического анализа (ДСК/ТГ) образца с $G/N = 0,6$. Эндотер-

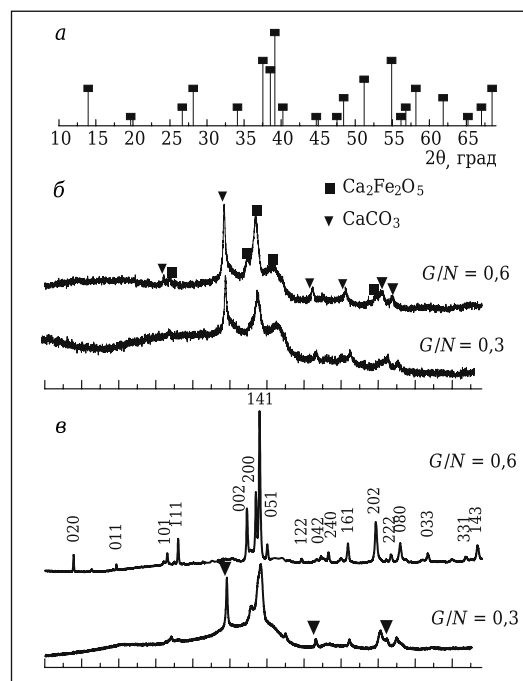


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных при $G/N = 0,3$ и $G/N = 0,6$, в исходной смеси (а) и после термообработки при 350 (б) и 650 °C (в)

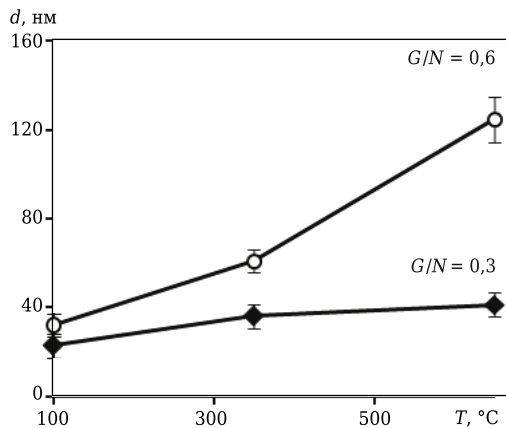


Рис. 2. Зависимость среднего размера кристаллитов d от температуры синтеза T

мический пик на кривой ДСК при 450 °С соответствует точке Нееля T_N (см. рис. 3, б). Частичное замещение иона кальция на висмут не влияет на температуру магнитного упорядочения материала ($T_N = 452$ °С для $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [6]). Резкая потеря массы на кривой ТГ, сопровождающаяся выделением CO_2 ($M = 44$) на масс-спектре (см. рис. 3, а) при температуре около 630 °С, связана с декарбонизацией образца. Для получения материалов с минимальным размером кристаллитов завершающую стадию термообработки целесообразно проводить, по-видимому, вблизи этой температуры. Отсутствие заметных эндотермических эффектов на кривой ДСК в диапазоне 650–1000 °С позволяет считать, что материал, полученный при $G/N = 0,6$, является термически устойчивым в достаточно широкой температурной области и поэтому может быть синтезирован с различной степенью дисперсности.

В соответствии с данными термического анализа завершающую стадию синтеза проводили при 650 °С. По данным РФА-образец с $G/N = 0,6$ после термообработки при этой температуре являлся однофазным (см. рис. 1). Существенное повышение величины d у этого образца показывает, что вещество примесных фаз расходовалось на увеличение доли основного продукта (см. рис. 2). На дифрактограмме образца с $G/N = 0,3$ кроме основной фазы присутствуют рефлексы CaCO_3 и значительная доля рентгеноаморфной фазы. Присутствие примесных фаз различных структурных типов, по-видимому, приводит к созданию пространственных ограничений, затрудняющих массоперенос в реакционной системе и формирование однофазного материала, что подтверждается также отсутствием замет-

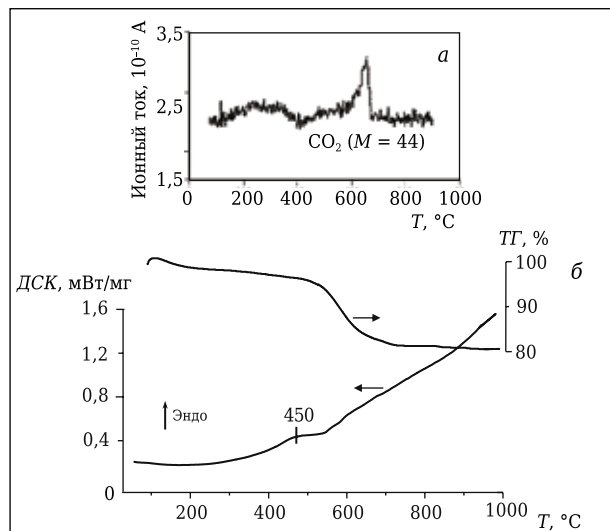


Рис. 3. Результаты масс-спектрометрии (а) и кривые ДСК/ТГ (б) продукта горения, полученного при $G/N = 0,6$

ного роста размеров кристаллитов основной фазы (см. рис. 2).

Рефлексы основной фазы в образцах проиндексированы ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, PDF 47-1744), объем элементарной ячейки V указан в таблице. При частичном замещении ионов Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}(\text{VIII})} = 1,12$ Å [16]) на ион большего радиуса Bi^{3+} ($r_{\text{Bi}^{3+}(\text{VIII})} = 1,17$ Å [16]) величина V повышается незначительно. Вместе с тем параметры элементарной ячейки показывают, что полученные сложные оксиды изоструктурны браунмиллериту.

Данные об элементном анализе состава основной фазы, пикнометрической $\rho_{\text{расч}}$ и рентгеновской $\rho_{\text{хрд}}$ плотности, а также рассчитанной с учетом их значений пористости P образцов приведены в таблице. Состав образца с $G/N = 0,6$ достаточно хорошо соответствует стехиометрическому и имеет большую величину P , что может быть связано с более интенсивным образованием газообразных продуктов в процессе горения смеси при более высокой температуре (см. таблицу). Пониженная величина P образца с $G/N = 0,3$ может указывать на большую степень контактирования частиц. Это подтверждают также SEM-изображения (рис. 4). Видно, что образец с $G/N = 0,6$ состоит из пористых агрегатов, а частицы образца с $G/N = 0,3$ имеют существенно более высокую степень агломерации. Совместные данные РФА, элементного анализа и электронной микроскопии образцов показывают, что синтез при низкой температуре горения глицин-нитратной смеси приводит к простран-

Характеристика материалов

G/N	Фаза	$V, \text{\AA}^3$	$\rho_{\text{расч}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{хрд}}, \text{г/см}^3$	$P, \%$	$T_N, \text{°C}$	$T_s, \text{°C}$	$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
0,3	$\text{Ca}_{1,6 \pm 0,10} \text{Bi}_{0,12 \pm 0,05} \text{Fe}_{1,7 \pm 0,10} \text{O}_{5+6}$	447,2	3,70	3,74	1	—	—	—
0,6	$\text{Ca}_{1,75 \pm 0,10} \text{Bi}_{0,10 \pm 0,05} \text{Fe}_{1,9 \pm 0,10} \text{O}_{5+6}$	447,6	3,70	3,97	7	450	610	16
—	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	446,3 [1]	—	4,02	—	452 [5]	—	13 [1]

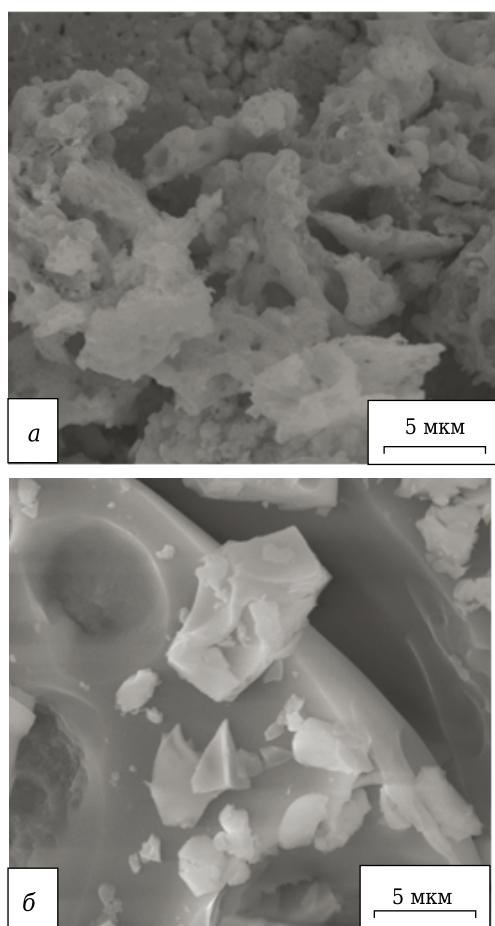


Рис. 4. Микроструктура образцов, полученных при $G/N = 0,3$ (а) и $G/N = 0,6$ (б), в исходной смеси и после термообработки при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$

ственной агрегации компонентов, затрудняющей формирование однофазного материала.

Однофазный материал на основе сложного оксида $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_{5+6}$, полученный при $G/N = 0,6$, был исследован методом дилатометрии (рис. 5). Температурная зависимость изменения линейного размера dL/L_0 показывает, что до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит усадка образца, связанная

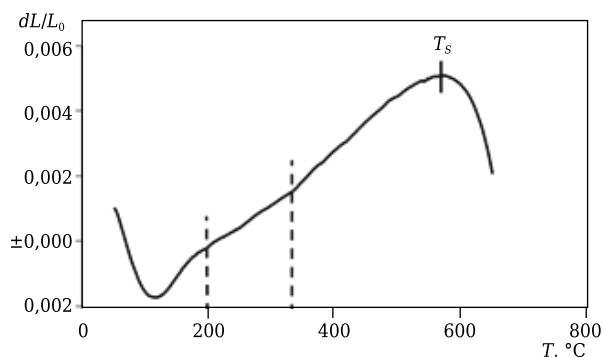


Рис. 5. Дилатометрический анализ образца, полученного при $G/N = 0,6$. Указан интервал определения величины α_t

с удалением сорбированной воды. Температура начала спекания материала T_s , определенная по максимуму кривой dL/L_0 , и величина ТКЛР α_t , определенная в диапазоне $200\text{--}320\text{ }^{\circ}\text{C}$, указаны в таблице. Можно видеть, что частичное замещение кальция на висмут незначительно повышает величину α_t по сравнению с известной [1] для $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, что позволяет использовать полученный материал в аналогичных условиях эксплуатации. В целом величины T_s и α_t коррелируют с приведенными в работе [8] для сложных перовскитоподобных оксидов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом глицин-нитратного горения получен однофазный поликристаллический материал на основе сложного оксида $\text{Ca}_{1,75}\text{Bi}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_{5+6}$ со структурой браунмиллерита с размером кристаллитов (124 ± 10) нм. Установлено, что оптимальная температура его синтеза составляет около $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и материал является термически устойчивым до температур не ниже $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определено, что характер спекания материала коррелирует с имеющимися данными о сложных перовскитоподобных оксидах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3$.

Библиографический список

1. **Shaula, A. L.** Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions / A. L. Shaula, Y. V. Pivak, J. C. Waerenborgh [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2006. — Vol. 177. — P. 2923–2930. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.08.030.
2. **Vavilapalli, D. S.** Photoactive brownmillerite multiferroic KBiFe_2O_5 and its potential application in sunlight-driven photocatalysis / D. S. Vavilapalli, K. Srikanti, R. Mannam [et al.] // *ACS Omega*. — 2018. — Vol. 3. — P. 16643–16650. DOI: 10.1021/acsomega.8b01744.
3. **Amorim, B. F.** Synthesis of stoichiometric $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ nanoparticles by high-energy ball milling and thermal annealing / B. F. Amorim, M. A. Morales, F. Bohn [et al.] // *Physica B*. — 2016. — Vol. 488. — P. 43–48. DOI: 10.1016/j.physb.2016.01.029.
4. **Безносиков, Б. В.** Кристаллы типа браунмиллерита. Кристаллохимия, прогноз новых соединений [препринт]. № 840Ф / Б. В. Безносиков, К. С. Александров. — Красноярск : Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л. В. Киренского. ИФ СО РАН, 2007. — 27 с.
5. **Krüger, H.** High-temperature structural phase transition in $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ studied by in-situ X-ray diffraction and transmission electron microscopy / H. Krüger, V. Kahlenberg, V. Petricek [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 2009. — Vol. 182. — P. 1515–1523. DOI:10.1016/j.jssc.2009.03.027.
6. **Azzoni, C. B.** New insights into the magnetic properties of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ferrite / C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, V. Massarotti [et al.] // *Solid State Sci.* — 2007. — Vol. 9. — P. 515–520. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.013.

7. **Dhankhar, S.** Synthesis and characterization of polycrystalline brownmillerite cobalt doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ / S. Dhankhar, G. Bhalariao, K. Baskar, Sh. Singh // AIP Conference Proceedings. — 2016. — Vol. 1731. — P. 140032. DOI: 10.1063/1.4948198.
8. **Ломанова, Н. А.** Формирование нанокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-5}$ в условиях глицин-нитратного горения / Н. А. Ломанова, М. В. Томкович, А. В. Осипов [и др.] // Журнал общей химии. — 2019. — Т. 89, № 9. — С. 1448–1456. DOI: 10.1134/S0044460X19090191.
9. **Gusarov, V. V.** The thermal effect of melting in polycrystalline systems / V. V. Gusarov // Thermochim. Acta. — 1995. — Vol. 256, № 2. — P. 467–472. DOI: 10.1016/0040-6031(94)01993-Q.
10. **Lomanova, N. A.** Influence of synthesis temperature on BiFeO_3 nanoparticles formation / N. A. Lomanova, V. V. Gusarov // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2013. — Vol. 4, № 5. — P. 696–705.
11. **Kovalenko, A. N.** Thermodynamics and kinetics of non-autonomous phase formation in nanostructured materials with variable functional properties / A. N. Kovalenko, E. A. Tugova // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2018. — Vol. 9, № 5. — P. 641–662. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662.
12. **Карпов, О. Н.** Формирование нанокристаллов $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ в условиях глицин-нитратного синтеза / О. Н. Карпов, М. В. Томкович, Е. А. Тугова // Журнал общей химии. — 2018. — Т. 88, № 10. — С. 1692–1698. DOI: 10.1134/S0044460X18100177.
13. **Patel, R.** Tunable multiferroic properties of cerium doped bismuth ferrite / R. Patel, P. Sawadh // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2019. — Vol. 10, № 3. — P. 255–265. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-3-255-265.
14. **Ломанова, Н. А.** Получение нанокристаллических керамических материалов на основе перовскитоподобных оксидов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-6}$ / Н. А. Ломанова, А. В. Осипов, В. Л. Уголков // Новые огнеупоры. — 2019. — № 10. — С. 33–37.
15. **Almjasheva, O. V.** The minimum size of oxide nanocrystals: phenomenological thermodynamic vs crystal-chemical approaches / O. V. Almjasheva, N. A. Lomanova, V. I. Popkov [et al.] // Nanosystems: Phys. Chem. Math. — 2019. — Vol. 10, № 4. — P. 428–437. DOI: 10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437.
16. **Shannon, R. D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomite distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. — 1976. — A32. — P. 751–757. ■

Получено 10.01.20
© Н. А. Ломанова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





International
Colloquium on
Refractories

**63-й Международный коллоквиум
по огнеупорам 2020**

«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика коллоквиума включает следующие разделы:

- Сталь - Чугун - Цветные металлы - Цемент - Стекло	- Керамика - Химия и нефтехимия - Производство энергии - Защита окружающей среды и переработка отходов
---	---

www.ic-refractories.eu