

05,06,12

Глицин-нитратный синтез твердых растворов метатитаната бария-стронция

© Д.Н. Бельшева¹, О.Ю. Синельщикова^{1,¶}, Н.Г. Тюрнина¹, З.Г. Тюрнина¹, С.И. Свиридов¹,
А.В. Тумаркин², М.В. Злыгостов², В.Л. Уголков¹

¹ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: sinelshikova@mail.ru, turnina.ng@iscras.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Исследовано влияние состава глицин-нитратных композиций на полноту образования твердых растворов метатитаната бария-стронция. Показано, что разложение всех рассмотренных глицин-нитратных композиций начинается при температуре 180°C, но в зависимости от содержания глицина и *pH*-композиции имеет различный характер. Оптимальным условием для формирования однофазных продуктов является режим объемного горения, достигаемый при превышении содержания восстановителя над окислителем в составе композиции. Такие составы позволяют получать наноразмерные порошки твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) прокаливанием при температуре 550°C, а также вводить их в состав композитов на основе пористого магнитного стекла, избежав взаимодействия между формирующейся сегнетоэлектрической фазой и стекломатрицей.

Ключевые слова: глицин-нитратный синтез, метатитанат бария-стронция, ферромагнитные пористые стекла, мультиферроики.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48555.11ks

1. Введение

Метатитанат бария-стронция является электрокерамическим материалом, имеющим свойства как сегнетоэлектрика и параэлектрика. На сегодняшний день существуют как промышленные, так и лабораторные способы его получения [1–9], однако большинство низкотемпературных методов связано с процессами осаждения и гидратации, и поэтому требуют дополнительной высокотемпературной обработки для разложения прекурсоров и формирования кристаллической структуры перовскита. Актуальность разработки методов синтеза $BaTiO_3$ и его твердых растворов сжиганием органо-солевых композиций связана с возможностью значительно снизить температуру и длительность температурной обработки, необходимой для синтеза сложных оксидов. Формируемые водные золи исходных композиций обладают низкой вязкостью, поэтому могут быть использованы для пропитки пористой ферромагнитной стекломатрицы с целью формирования композитных мультиферроиков. Данные материалы являются перспективными для современной твердотельной электроники, интерес к ним обусловлен возможностью эффективно управлять магнитными и электрическими свойствами с помощью внешних воздействий [10,11]. Пористые стекла выбраны в качестве матрицы неслучайно, они сочетают такие свойства как термическая и химическая устойчивость, стабильная диэлектрическая проницаемость и низкие потери [12,13],

которые выгодно отличают их от других пористых материалов. Поровое пространство стекол можно использовать как нанореактор для синтеза или импрегнирования различных веществ путем введения последних в поры из соответствующего солевого раствора, расплава или газовой фазы, что служит основой для получения композиционных материалов с заданными свойствами [14,15]. При этом ферромагнитная и сегнетоэлектрическая составляющие полученного композита будут разделены, что оказывает существенное влияние на функциональные свойства композитных мультиферроиков [14–16].

Целью данной работы являлось определение оптимальных параметров синтеза твердых растворов метатитаната бария-стронция методом сжигания глицин-нитратных композиций и изучение возможности использования разработанных композиций для формирования сегнетоэлектрической фазы на поверхности и в поровом пространстве ферромагнитных стекол для реализации композитных мультиферроиков.

2. Экспериментальная часть

Приготовление исходных смесей проводилось на основе гидратированного диоксида титана, который был получен взаимодействием $TiCl_4$ с разбавленным аммиаком NH_4OH при *pH* реакционной среды равном 9.5. Осадок отмывался от примесей, после чего растворялся

в 1.4 mol/l растворе азотной кислоты с образованием раствора $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация TiO_2 в полученном растворе титанил-нитрата контролировалась весовым методом и составила 0.1 g/ml. В полученный раствор титанил-нитрата, в соответствии со стехиометрией получаемого сложного оксида, вводились водные растворы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а также глицин. Были приготовлены растворы с разным содержанием нитрата стронция, соответствующие расчетной стехиометрии: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$.

Необходимый объем глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) рассчитывался, исходя из количества ионов азота в азотнокислых солях, входящих в состав композиции. Для полного восстановления азота, входящего в состав азотнокислых солей, необходимо чтобы выполнялось следующее соотношение: $n = 5(\Sigma\text{NO}_3)/m$, где n — количество молей восстановителя на 1 моль продукта, а m — число окисляемых связей в 1 молекуле органического вещества (для глицина $m = 9$). В ходе эксперимента были приготовлены составы с количеством восстановителя, соответствующем расчетному, то есть с условным соотношением восстановителя и окислителя — $\varphi = 1.0$, а также с меньшим ($\varphi = 0.9$), и большим ($\varphi = 1.1, 1.25$) его содержанием.

После смешения полученные золи выдерживались в термостате при 80°C до испарения растворителя. Образовавшийся гель нагревался в фарфоровых тиглях в интервале температур $550\text{--}700^\circ\text{C}$ с выдержкой при данной температуре от 0.5 до 3 часов, при этом формировались объемные пористые спеки белого цвета. Фазовый состав полученных образцов определялся методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Для выявления характера разложения ряда составов использовался метод комплексного термического анализа, заключающийся в проведении синхронной термогравиметрии (TG) и дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC) одного и того же образца. Анализ проводился на термоанализаторе STA 429 (NETZSCH) в диапазоне температур от 25 до 900°C со скоростью нагрева и охлаждения $10^\circ/\text{min}$, масса образцов составляла около 100 mg. Начало термического эффекта определялось по пересечению касательных к базовой линии кривых DSC и к начальной ветви кривой термического эффекта.

Для изучения возможности создания композитного мультиферроика на основе глицин-нитратных композиций, в качестве матрицы использовалось магнитное стекло в системе $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ [17], подвергнутое ионному обмену в расплаве нитрата натрия при 450°C в течение 9 часов для формирования пористой структуры. Пористость стекломатриц определялась методом стандартной эталонной порометрии на приборе Porosimeter 3.1. Более 82% пор в полученных стекломатрицах находилось в диапазоне от 1 до $30\ \mu\text{m}$. При этом средний размер пор составлял $7.9\ \mu\text{m}$, а удельная пористость — $0.033\ \text{cm}^3/\text{g}$. Полученные в результате

эксперимента стекломатрицы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ (NFS) были пропитаны золями, соответствующими составам BaTiO_3 и $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, высушены при температуре 80°C в течение 30 минут и обожжены в печи при температуре 550°C в течение 3 часов, в целях получения композитного материала, обладающего магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами.

3. Анализ и обсуждение результатов

В ходе эксперимента было установлено, что при прокаливании глицин-нитратных композиций в интервале температур $550\text{--}650^\circ\text{C}$ происходит формирование нанокристаллического титаната бария-стронция и неразложившихся примесей, количество которых зависит от характера горения полученных гелей.

По результатам комплексного термического анализа (рис. 1) горение всех глицин-нитратных композиций начинается при 180°C и в зависимости от содержания

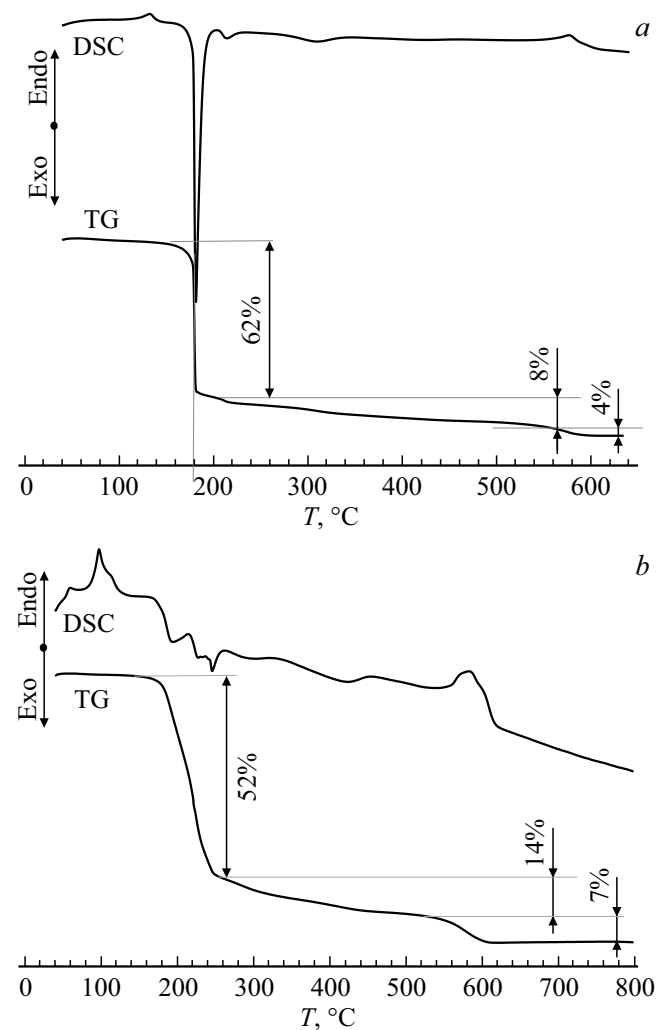


Рис. 1. Кривые DSC и TG образца состава $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (a) — с исходным $\text{pH}=2.5$, (b) — с $\text{pH}=2.7$.

глицина имеет различный характер, либо объемного горения (рис. 1, *a*) — характеризующегося на кривой DSC очень узким интервалом разложения, либо самораспространяющегося синтеза (рис. 1, *b*) — в данном случае разложение происходит постепенно и разделяется на несколько отдельных этапов.

От характера горения зависит и потеря веса, связанная с разложением остатков нитратов, наблюдаемая в интервале температур 500–650°C, минимальна она в режиме объемного горения, достигаемого при $\varphi = 1.1$ без повышения pH исходного золя. Обжиг таких композиций при термообработке в интервале температур 550–580°C (ниже температуры размягчения используемой стекломатрицы) позволяет получать наноразмерные порошки твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) с минимальным содержанием примесных фаз. На рис. 2 приведены данные XRD анализа образцов состава $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, полученных сжиганием исходных композиций с различным содержанием глицина, где кривая 1 соответствует $\varphi = 1.1$ и демонстрирует минимальное содержание вторичных фаз. Низкое содержание глицина в композиции ($\varphi = 0.9$) приводит к выходу из области объемного горения — получившиеся в этом случае порошки сильно аморфизованы (рис. 2, кривая 3), тогда как повышение содержания глицина ($\varphi = 1.25$) приводит к росту содержания примесного BaCO_3 в порошке (рис. 2, кривая 2). Введение же в состав золь раствора аммиака для повышения pH смеси и улучшения комплексообразования приводит к переходу в режим самораспространяющегося синтеза, что может быть связано с увеличением в смеси содержания восстановителя за счет формирования NH_4NO_3 — полученные в таком режиме порошки сильнее вспучиваются при горении и характеризуются большим содержанием карбоната бария. Введение в состав композиций

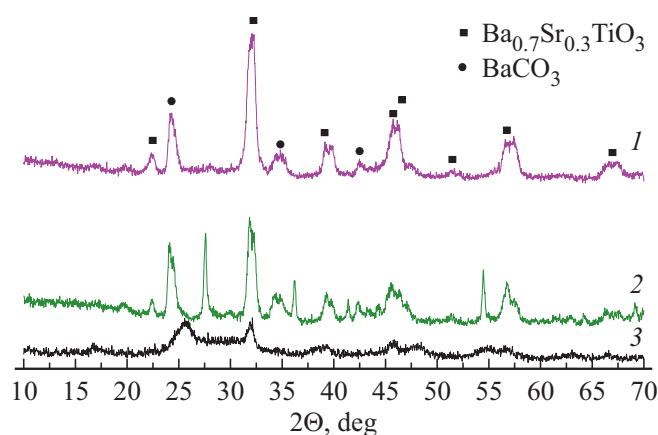


Рис. 2. Дифрактограммы образцов состава $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, полученных сжиганием исходных композиций с различным содержанием глицина, соответствующем (1) $\varphi = 1.1$; (2) — $\varphi = 1.25$; (3) — $\varphi = 0.9$, при температуре $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 3 h.

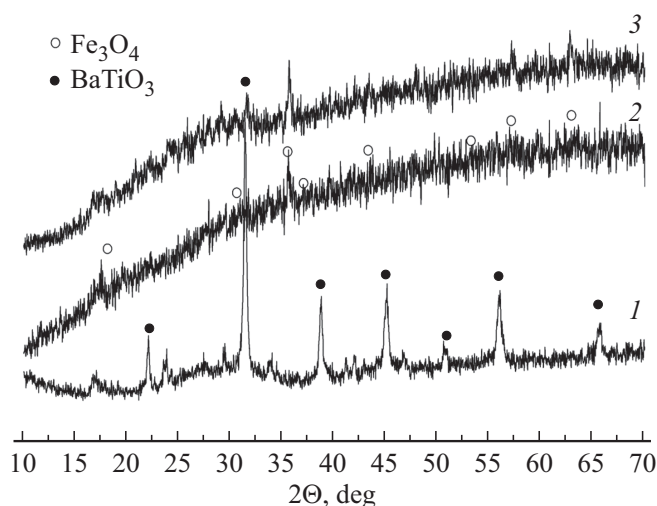


Рис. 3. Дифрактограммы (1) — поверхностного слоя стекломатрицы NFS, после ее пропитки в золе и прокаливании при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение 3 h; (2) — исходного ферромагнитного стекла NFS и (3) — полученных композитов, содержащих BaTiO_3 , после удаления верхнего слоя с поверхности стекломатрицы.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ не влияет на характер разложения.

Полученные вышеописанным методом золи для синтеза твердых растворов использовались для пропитки пористых стекломатриц с целью формирования стеклокерамического композита, проявляющего мультиферродные свойства.

В процессе термообработки, на поверхности и в поровом пространстве стекломатриц NFS формировался хорошо закристаллизованный твердый раствор, состав которого соответствовал исходной композиции, с низким содержанием примесных фаз, что подтверждается данными рентгенодифракционного анализа. На рис. 3 приведены данные XRD анализа стекломатрицы, пропитанной титанатом бария ($x = 0$), где кривая 1 соответствует дифрактограмме от поверхностного слоя. Для оценки присутствия титаната бария непосредственно в поровом пространстве, образовавшийся верхний слой на поверхности стекломатриц механически удалялся, после чего повторно проводился рентгенодифракционный анализ образца (рис. 3, кривая 3). Согласно угловым положениям рефлексов кристаллический BaTiO_3 присутствует в порах матрицы, а снижение интенсивности пиков объясняется меньшим количеством материала в порах по сравнению с поверхностным слоем. Данные сканирующей микроскопии (рис. 4) и микрорентгеноспектрального анализа скола полученного композита с BaTiO_3 подтверждают факт формирования титаната бария в порах по всем объему стекломатрицы. По результатам спектрального анализа, содержание титана и бария в композите составило, соответственно: 3.44 и 3.90 at%.

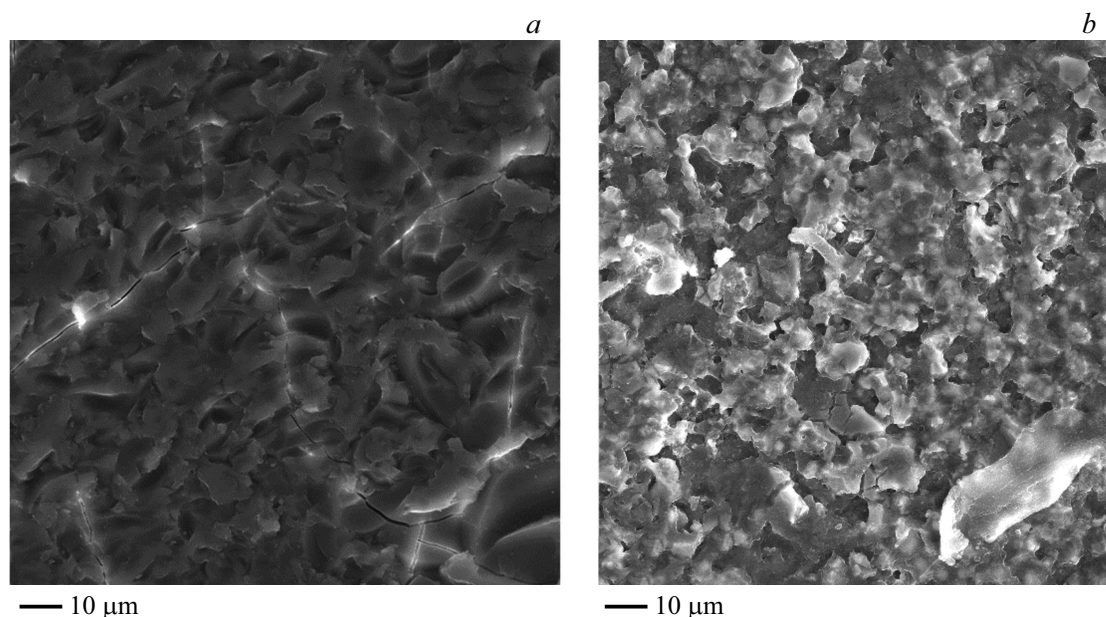


Рис. 4. Микрофотографии сколов исходных стекломатриц NFS — (a) и полученных композитов, содержащих BaTiO₃ — (b).

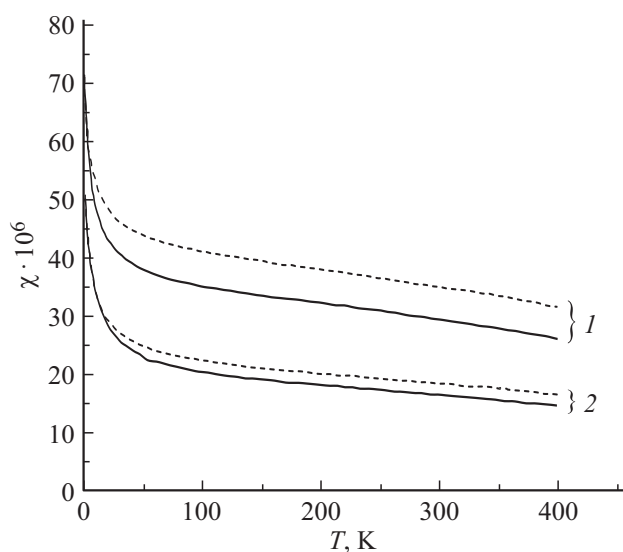


Рис. 5. Зависимости намагниченности от температуры для композитов на основе стекол NFS с BaTiO₃ (1) и исходных пористых стекломатриц (2). Штриховые кривые сняты при $H = 0.5$ Т, сплошные — при 1.0 Т.

Зависимости намагниченности стеклокомпозитов на основе BaTiO₃ и исходных пористых стекломатриц NFS от температуры, измеренные в различных магнитных полях, приведены на рис. 5. Магнитные характеристики, изученные с помощью СКВИД-магнетометра, показали значительное увеличение намагниченности сформированного композитного материала, по сравнению с исходной стекломатрицей. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение сегнетоэлек-

трических и мультиферроидных свойств полученных композитов.

4. Заключение

На основе глицин-нитратного метода разработана методика синтеза твердых растворов метатитаната бария-стронция ($0 \leq x \leq 0.4$). Термообработка глицин-нитратных композиций, полученных при оптимальном соотношении восстановителя и окислителя — $\varphi = 1.1$, в интервале температур 550–580°С (ниже температуры размягчения стекломатрицы) позволяет получать наноразмерные порошки твердых растворов Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ($0 \leq x \leq 0.4$) с минимальным содержанием примесных фаз.

В ходе пропитки магнитных пористых стекол зольями предложенных глицин-нитратных композиций и последующей термообработки в поровом пространстве стекломатриц формируется кристаллический твердый раствор с низким содержанием примесных фаз, что подтверждается данными XRD и микрорентгеноспектрального анализа.

Исследование магнитных характеристик полученных стеклокерамических композитных материалов показало значительное увеличение намагниченности композита на основе титаната бария, включенного в пористую матрицу, по сравнению с исходной ферромагнитной стекломатрицей.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-07-00600) и Минобрнауки России (государственное задание № 3.3990.2017/4.6).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Pfaff, A. Feltz. *Crys. Res. Technol.* **25**, 1039 (1990).
- [2] Y.S. Malghe, A.V. Gurjar, S.R. Dharwadkar. *Bull. Mater. Sci.* **27**, 217 (2004).
- [3] В.А. Жабрев, Л.П. Ефименко, В.Г. Барышников, И.Г. Полякова, А.В. Гуменников. *Физика и химия стекла* **34**, 116 (2008).
- [4] M.E.A. Araghi, N. Shaban, M. Bahar. *Mater. Sci.-Poland* **34**, 63 (2016).
- [5] M. Sernea. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 3015 (2005).
- [6] Т.В. Ким, Н.В. Гапоненко, Е.А. Степанова, Т.Ф. Кузнецова, А.И. Ратько. *Журн. прикл. спектроскопии* **76**, 884 (2009).
- [7] A. Kuzmenko, A. Sizov, O. Yacovlev, N. Emelianov. *J. Nano-Electron. Phys.* **5**, 04024 (2013).
- [8] S. Gijp, L. Winnubst, H. Verweij. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1175 (1999).
- [9] Z. Zhong, P.K. Gallagher. *Mater. Sci.* **10**, 945 (1995).
- [10] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **103**, 031101 (2008).
- [11] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *Успехи физ. наук* **182**, 593 (2012).
- [12] J.M. Wu, H.L. Huang. *J. Non-Cryst. Solids* **260**, 116 (1999).
- [13] M. Letz. In book: *Microwave Materials and Applications / Ed. M.T. Sebastian, H. Jantunen, R. Uvic. John Wiley & Sons Ltd.* **1**, 345 (2017).
- [14] A. Cizman, K. Rogacki, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. Antropova, O. Pshenko, R. Poprawski. *J. Alloys Comp.* **649**, 447 (2015).
- [15] E.V. Charnaya, M.K. Lee, C. Tien, V.N. Pak, D.V. Formus, A.L. Pirozerskii, A.I. Nedbai, E.V. Ubyivovk, S.V. Baryshnikov, L.J. Chang. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 2921 (2012).
- [16] S.Q. Ren, L.Q. Weng, S.H. Song. *J. Mater. Sci.* **40**, 4375 (2005).
- [17] С.И. Свиридов, З.Г. Тюрнина, Н.Г. Тюрнина, Л.Ю. Крючкова, Н.С. Власенко. *Физика и химия стекла* **43**, 41 (2017).

Редактор Д.В. Жуманов