

PACS numbers: 61.05.cp, 78.30.Hv, 81.07.Bc, 81.16.Be, 81.20.Fw, 81.70.Pg, 82.33.Ln

Вплив технологічних умов золь–гель-синтезу на процес формування однофазного полікристалічного залізо-ітрієвого гранату

Б. К. Остафійчук, В. Д. Федорів, Н. В. Сташко

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна*

На основі водних розчинів нітратів ітрію, заліза та лимонної кислоти з різним рівнем рН золь–гель-методом синтезовано три системи для подальшого одержання полікристалічного залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ). Методами диференціально-термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та Рентгенової дифрактометрії проаналізовано фізико-хімічну природу термічних ефектів, які супроводжують процеси нагріву попередньо висушених гелів. Проаналізовано вплив рівня рН розчину прекурсорів та атмосфери відпалу гранатотвірної системи на формування ЗІГ. Визначено оптимальні технологічні умови для синтезу полікристалічного залізо-ітрієвого гранату.

Three systems are synthesized by sol–gel method from yttrium nitrate, iron nitrate, and citric acid water solutions with different pH magnitudes for subsequent fabrication of Yttrium–Iron Garnet. Using the differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and infrared (IR) spectroscopy methods, physicochemical nature of thermal effects, which accompany the processes of heating of the preliminarily dried gels, is analysed. As revealed, the initial pH of the solution components and annealing atmosphere have significant effect on the process of YIG synthesis. Optimal technological conditions for synthesis of polycrystalline YIG are determined.

Из водных растворов нитратов иттрия, железа и лимонной кислоты с различным уровнем рН золь–гель-методом синтезированы три системы для последующего получения поликристаллического железо-иттриевого граната (ЖИГ). Методами дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, а также рентгеновской дифрактометрии проанализирована физико-химическая природа термических эффектов, которые сопровождают процессы нагревания предварительно высушенных гелей. Проанализировано влияние уровня рН раствора прекурсоров и атмосферы отжига гранатообразующей системы на формирование ЖИГ. Определены

оптимальные технологические условия синтеза поликристаллического железо-иттриевого граната.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, золь-гель-метод, рівень рН, диференціально-термічний аналіз, ІЧ-спектроскопія.

(Отримано 10 червня 2014 р.; після доопрацювання — 1 липня 2014 р.)

1. ВСТУП

В останні десятиліття значний інтерес викликає одержання і дослідження властивостей функціональних матеріалів на основі наноструктурованих систем із заданими фізико-хімічними властивостями. Це, безумовно, стосується і до феритових матеріалів.

Залізо-ітрієвий гранат ($Y_3Fe_5O_{12}$) викликає інтерес науковців, тому що він має великий питомий опір, є магнітом'яким і тому широко використовується в таких різноманітних галузях, як зберігання і запис інформації, наноелектроніка, каталіз, ферофлюїди, гнучкі магніти, оптика, медицина і багато інших [1].

При цьому важливими залишаються питання макроструктури, кристалічної та магнітної мікроструктури матеріалу, що можна контролювати технологічними умовами синтезу. Таким чином, актуальними є розроблення та вдосконалення науково обґрунтованих методів синтезу магнітних наноструктурованих та нанодисперсних оксидних систем, оскільки одночасно відкриваються можливості одержання матеріалів з наперед заданими властивостями.

Найбільш поширеним способом синтезу $Y_3Fe_5O_{12}$ є твердофазний. Однак для реалізації цього методу потрібні високі температури синтезу, до того ж одержують частинки з великими розмірами і обмеженим ступенем однорідності. Так, автори [2] одержали порошки $Y_3Fe_5O_{12}$ після відпалу при 1300°C протягом 8 год. з розмірами частинок 2–10 мкм.

У цей час для синтезу порошоків складних оксидів значний інтерес викликає золь-гель-метод автогоріння. Цей метод забезпечує низьку температуру синтезу і високу однорідність частинок за розмірами, а також він досить простий і не потребує ніякої складної апаратури.

В даній роботі представлені диференціально-термічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження кінетики процесу синтезу залізо-ітрієвого гранату, а також впливу умов синтезу на його формування.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вихідну оксидну систему для подальшого одержання полікриста-

лічного гранату було одержано золь-гель-методом автогоріння. Перевага цього способу полягає в тому, що через значне газовиділення утворюється високодисперсний слабо агломерований порошок, в якому оксиди металів змішані практично на молекулярному рівні. Тому подальша термообробка за порівняно низьких для утворення гранатових структур температур (800–1000°C) може привести до утворення гранатових фаз.

В ході виконання досліджень було синтезовано три гранатотвірні оксидні системи, що відрізнялися між собою умовами синтезу, а саме рівнем рН розчину прекурсорів, відповідно рН = 1, 3,5 і 7. Системи, одержані із рН = 3,5 і 7 фактично не відрізнялися за своїми властивостями; тому надалі будемо розглядати дві системи, одержані з розчинів із рН = 1 і 7.

Як початкові реагенти були застосовані: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (кристалогідрати нітратів Y і Fe відповідно), $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (лимонна кислота) та NH_4OH (аміачна вода).

На першому етапі готували водні розчини даних прекурсорів. Після цього крапельним методом розчини нітратів Y і Fe вводили у розчин лимонної кислоти. Аміачна вода застосовувалась для нейтралізації розчину. Після перемішування утворюється золь цитратів ітрію та заліза. Однорідність розчину забезпечували магнітним змішувачем. Формування в'язкого гелю відбувалося при 70 eC в процесі неперервного перемішування. Далі виконується висушування золю при температурі 80°C, внаслідок чого одержуємо ксерогель — губкоподібна маса, яка часто може мати форму півсфери, що утворилася внаслідок сил поверхневого натягу. При подальшому підвищенні температури до 130–200°C відбулось автогоріння ксерогелю з утворенням вихідної шихти.

Синтезовані нами вихідні матеріали для одержання полікристалічного $Y_3Fe_5O_{12}$ в подальшому були відпалені при різних температурах [3].

Криві ТГ і ДТА висушених гелів знімалися на дериватографі Q-1500D та термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter в атмосфері статичного повітря та продувки аргоном відповідно з швидкістю нагріву 10°C/хв у діапазоні температур 20–1000°C.

ІЧ-спектри поглинання таблеток, пресованих з висушених гелів, нагрітих до різних температур, були зняті на ІЧ-спектрометрі з Фур'є-перетвором SPECTRUM VX-II в спектральному діапазоні 2000–400 cm^{-1} .

Фазовий склад досліджуваних систем аналізувався методом Рентгенової дифрактометрії на установці ДРОН-3.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сукупність методів диференціально-термічного аналізу, інфрачер-

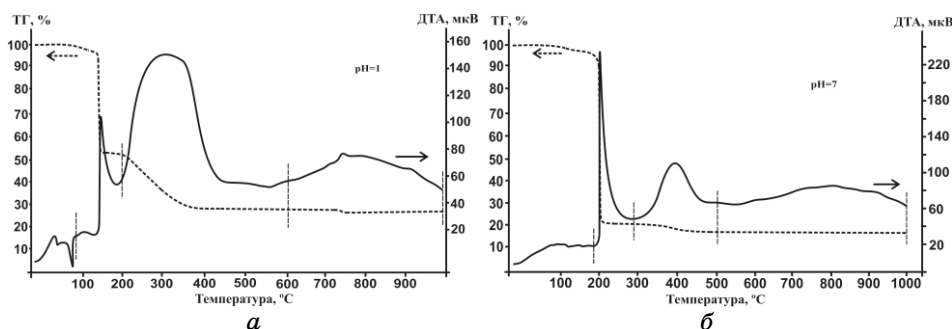


Рис. 1. Дериватограми висушених гелів, одержаних золь-гель-методом автогоріння із розчину з різним рівнем рН: а) рН = 1, б) рН = 7. Зйомка в атмосфері повітря. Пунктирними лініями вказані значення температур, після яких оксидні системи аналізувались методом ІЧ-спектроскопії.

воної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу забезпечує високу достовірність інформації про кінетику процесу синтезу гранатової системи від стадії розчину прекурсорів до утворення однофазної системи полікристалічного гранату, що уможливорює оптимізувати технологічний процес.

Експериментальні дослідження показали що як початкова температура, так і швидкість автогоріння, і виділена при цьому кількість теплоти залежать від рН розчину прекурсорів (рис. 1).

Диференціальний термічний аналіз висушених гелів вказує на наявність характерних двох ендотермічних піків на кривих ДТА (для рН = 1 — $t = 70\text{--}100^\circ\text{C}$, рН = 7 — $t = 110\text{--}180^\circ\text{C}$), що обумовлені втратою адсорбованих порошковою системою газів та води. При цьому спостерігаємо незначне зменшення маси, яке у випадку рН = 1 становить 5%, а для системи із рН = 7 — 3% (рис. 1, а, б).

Для висушеного гелю, який одержаний при рН = 1, спостерігаємо два екзотермічні піки, перший із яких характеризує процес автогоріння. Початкова температура автогоріння становить $\cong 130^\circ\text{C}$ що є на 30° нижче результату, одержаного в аналогічному випадку авторами роботи [4]. При цьому втрата маси становить 45%. Другий екзотермічний пік в інтервалі температур $180\text{--}380^\circ\text{C}$ обумовлений довготривалим неперервним процесом, який призводить до зменшення маси ще на 20% і при $t = 400^\circ\text{C}$ маса системи становить 30% від початкової (рис. 1, а).

На рисунку 2 представлено ІЧ-спектри поглинання даної системи, попередньо нагрітої до 80, 200, 600 і 1000°C , що дозволяє проаналізувати процеси, які відбуваються в системі в процесі нагрівання.

Нагадаємо, що для одержання золю використовують водні розчини нітратів ітрію, заліза та лимонної кислоти в розрахунку моля-

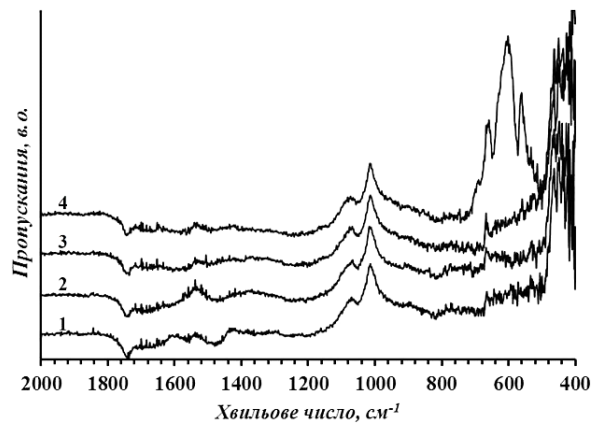


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання системи, одержаної з розчину із рН = 1 і нагрітої до різних температур: 1 — 80°C; 2 — 200°C; 3 — 600°C; 4 — 1000°C.

рних мас нітратів металів до лимонної кислоти 1:1. Формування на початковому етапі процесу метал-органічних комплексів, що нівелює різницю в індивідуальній поведінці катіонів у розчині, сприяє його гомогенізації і дозволяє уникнути сепарації компонентів на наступних стадіях синтезу [5].

При змішуванні прекурсорів відбуваються реакції гідролізу, внаслідок чого формуються гідрокомплекси металів, склад і зарядовий стан яких в подальшому залежить від ступеня гідролізації та значення рН реакційного середовища. На основі цих комплексів в подальшому формуються моно- та поліядерні комплекси цитратів металів різного складу.

На ІЧ-спектрі зразка, одержаного прогріванням до 80°C (рис. 2, крива 1), спостерігаємо смуги поглинання близько 1560 cm^{-1} та 1480 cm^{-1} , які пов'язують із деформаційними коливаннями гідроксильних та валентними коливаннями карбонільних груп у карбоксилі [6–8]. Малопомітну смугу поглинання в області 1400–1320 cm^{-1} можна пов'язати із іонами NO_3^{2-} [9–11]. Як видно, на кривій 2 смуги 1560 cm^{-1} та 1400–1320 cm^{-1} зникають, залишається тільки смуга, пов'язана з групою C = O. Отже, процес горіння ксерогелю можна розглядати як термічно індуквану окисно-відновну реакцію, при якій цитратні йони діють як відновник, а нітратні — як окиснювач [4, 12, 13]. Після прогрівання системи до 600°C смуга поглинання 1480 cm^{-1} практично зникає (рис. 2, крива 3), що дає змогу інтерпретувати другий екзотермічний пік, як окиснення і вивільнення залишкового вуглецю. На кривій 4 з'являються дві яскраво виражені смуги поглинання 650 cm^{-1} та 572 cm^{-1} , які деякі автори ідентифікують як коливні моди елементарної комірки залізо-

ітрієвого гранату [14–16].

Екзотермічний пік при 700°C , обумовлений формуванням гранату на основі супровідних фаз YFeO_3 та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що підтверджується рентгеноструктурним аналізом. Двогодинний ізотермічний відпал при температурі 700°C забезпечує формування однофазної системи $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (рис. 3, крива 4).

Нейтралізація середовища розчину прекурсорів призводить до росту температури автогоріння. Початкова температура автогоріння в цьому випадку становить 200°C (рис. 1, б). На відміну від порошкової системи, одержаної при $\text{pH} = 1$, основна втрата маси відбувається під час автогоріння і становить $\cong 80\%$. Наявність екзотермічного ефекту в околі температур $350\text{--}450^{\circ}\text{C}$, як і у випадку із $\text{pH} = 1$, можна пов'язати із окисненням та виділенням залишкового

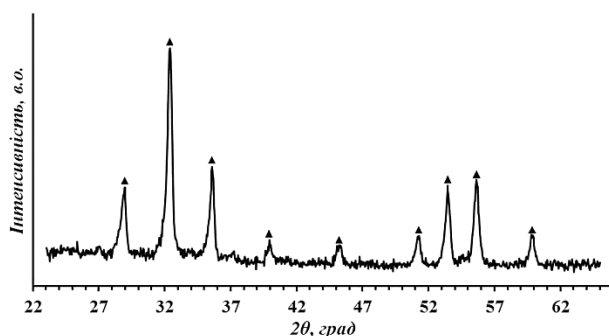


Рис. 3. Дифрактограма системи, одержаної на основі розчину із $\text{pH} = 1$, відпаленої при 700°C ($\text{CuK}\alpha$ -випромінення). \blacktriangle — $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

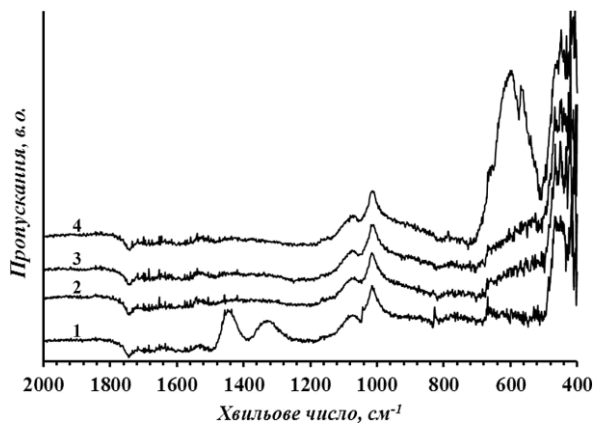
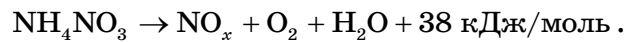


Рис. 4. ІЧ-спектри поглинання системи, одержаної з розчину із $\text{pH} = 7$ і нагрітої до різних температур: 1 — 180°C ; 2 — 290°C ; 3 — 500°C ; 4 — 1000°C .

вуглецю. Цей процес, на відміну від випадку із рН = 1, супроводжується незначною втратою маси 1–2%.

ІЧ-спектри поглинання висушеного гелю, одержаного з розчину із рН = 7 та попередньо нагрітого до 180, 290, 500 і 1000°C, представлено на рис. 4. Для зразка, одержаного нагріванням до 180°C (крива 1), спостерігаємо смугу поглинання близько 1500 см⁻¹, що аналогічно як і для попередньої системи відповідає карбоксильній групі. Однак наступна смуга, яка була ледве помітна для системи, одержаної із рН = 1, для даного зразка чітко виражена при 1384 см⁻¹. Посилення поглинання в даній області обумовлено тим, що внаслідок реакції нейтралізації при додаванні аміачної води відбувається утворення нітрату амонію NH₄NO₃. Таким чином, валентні коливання ν(NO) нітрат-йон підсилюються деформаційними коливаннями δ(NH) йона NH₄⁺ [11, 17].

Процес згорання органіки підсилюється розкладанням утвореного нітрату амонію з виділенням кисню [13], що якраз відбувається близько 200°C:



Після автогоріння (крива 2) дані смуги практично зникають, залишається тільки слабке поглинання груп C=O, вивільненням яких зумовлена незначна втрата маси в околі 400°C. На кривій 4 після прогрівання до 1000°C спостерігається незначне поглинання для 650 см⁻¹ і чітко виражене при 575 см⁻¹, що відповідають асиметричним валентним коливанням зв'язків Fe–O у тетраедричних та октаедричних позиціях гранату й ортофериту YFeO₃ [9, 15].

На дериватограмі це підтверджується тим, що вище температури 500°C маса матеріалу не змінюється, теплові ефекти не спостерігаються. Відхилення базової лінії ДТА від прямої вказує на зміни теплопровідності і теплоємності зразка внаслідок змін фазового складу системи при нагріванні. В даному випадку формування однофазної системи гранату не спостерігається, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (рис. 5).

Необхідно відмітити, що з ростом значення рН характерні температури вказаних процесів зміщуються в область більших значень.

Підтвердженням факту окиснення залишкового вуглецю є відсутність характерних екзотермічних ефектів на ДТА кривих, одержаних в атмосфері аргону (рис. 6, а, б).

Це вказує на те, що атмосфера відпалу впливає на процес синтезу гранату. Дані рентгеноструктурного аналізу системи, одержаної в нейтральному середовищі і потім відпаленої в дериватографі в атмосфері аргону при 1200°C показують, що формування фази гранату в атмосфері аргону не відбувається (рис. 7). Для формування гранатової системи необхідна повітряна атмосфера.

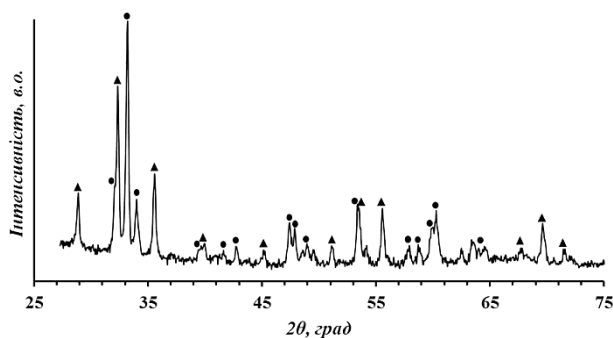


Рис. 5. Дифрактограма системи, одержаної з нейтрального середовища після зйомки в дериватографі до 1000°C в атмосфері статичного повітря ($\text{CuK}\alpha$ -випромінення). ▲ — $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; ● — YFeO_3 .

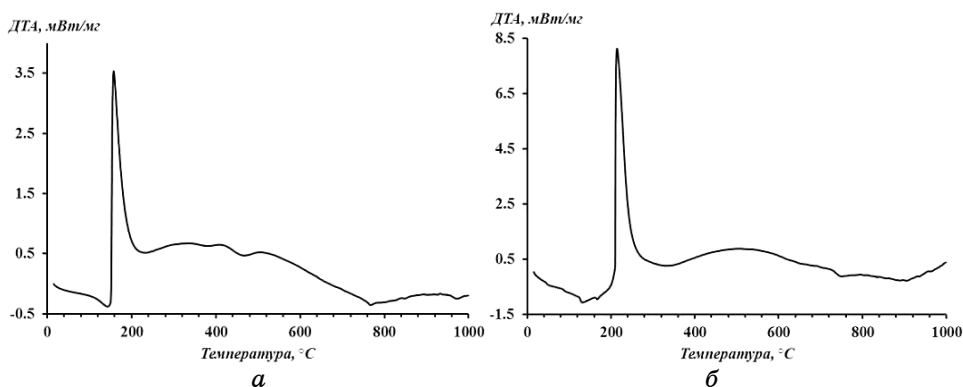


Рис. 6. Дериватограми висушених гелів, одержаних золь-гель-методом із розчину з різним рівнем рН: а) рН = 1, б) рН = 7. Зйомка в атмосфері аргону.

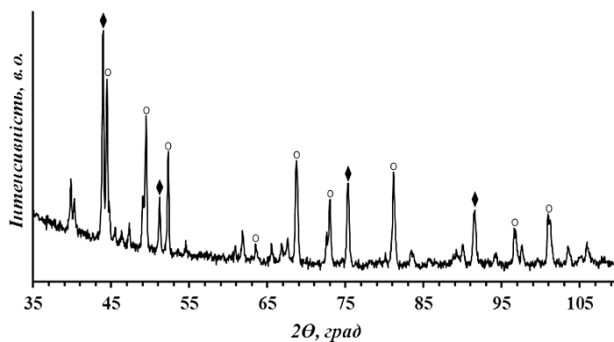


Рис. 7. Дифрактограма системи, одержаної в нейтральному середовищі і відпаленої в дериватографі при 1200°C в атмосфері аргону ($\text{CoK}\alpha$ -випромінення). ○ — YFe_2O_4 ; ◆ — Y_2O_3 .

Значення величин ентальпії процесу горіння визначили на основі аналізу екзотермічних піків ДТА кривих, одержаних із використанням обдування зразків аргоном. Для системи з рН = 1 величина ентальпії становить $\cong 435$ Дж/г, а для систем із рН = 3,5 та 7 — $\cong 1200$ Дж/г.

4. ВИСНОВКИ

Виявлено, що на процес автогоріння та кристалізації гранату при подальшому відпалі істотно впливає значення рН розчину прекурсорів, атмосфера та температура подальшого відпалу.

Проаналізовано фізико-хімічну природу термічних ефектів, які супроводжують процес синтезу гранатової структури з використанням золь-гель-методу автогоріння.

Встановлено, що процес автогоріння — це термічно індукована окисно-відновна реакція, при якій цитратні йони діють як відновник, а нітратні — як окиснювач.

Показано, що температура початку процесу автогоріння залежить від величини рН розчину і у випадку рН = 1 початкова температура $\cong 130^\circ\text{C}$, а для рН = 7 — 200°C .

Розраховано значення величин ентальпії процесу автогоріння, яке у випадку системи із рН = 1 становить $\cong 435$ Дж/г, а для системи із рН = 3,5 та 7 — $\cong 1200$ Дж/г.

Показано, що кисле середовище сприяє утворенню однофазної гранатової системи вже при температурі 700°C , що на $400\text{--}600^\circ\text{C}$ є меншою в порівнянні з методами механосинтезу та осадження.

Автори висловлюють вдячність старшому науковому співробітнику відділу напівпровідникових детекторів йонізувального випромінювання С. І. Будзуляку та старшому науковому співробітнику відділу фізики і технології низьковимірних систем М. В. Вуйчику. Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова за допомогу у виконанні ІЧ-спектроскопічних досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ань Тьен Нгуен, И. Я. Миттова, Н. А. Румянцева, Ван Так Динь, А. А. Гребенников, *IX Международная научная конференция «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии» (25–31 октября 2009 г., Кисловодск–Ставрополь)* (Кисловодск: 2009), с. 427.
2. А. Н. Булатова, В. В. Смирнов, *Физика и химия обработки материалов*, № 5: 61 (2008).
3. В. Д. Федорів, Н. В. Сташко, І. П. Яремій, В. В. Мокляк, *Фізика і хімія твердого тіла*, 13, № 3: 766 (2012).
4. S. Hosseini Vajargah, H. R. Madaah Hosseini, and Z. A. Nemati, *Materials Science and Engineering B*, 129: 211 (2006).

5. S. G. Rudisill, N. M. Hein, D. Terzic, and A. Stein, *Chemistry of Materials*, **25**, No. 5: 745 (2013).
6. Л. А. Казицына, Н. В. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии* (Москва: Высшая школа: 1971).
7. C. D. Veitch, *Journal of Materials Science*, **26**: 6527 (1991).
8. Y. S. Ahn and M. H. Han, *Journal of Materials Science*, **31**: 4233 (1996).
9. K. Praveena, K. Sadhana, S. Srinath, and S. Murthy, *Mater. Research Innov.*, **18**, No. 1: 69 (2014).
10. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (Москва: Мир: 1991) (пер. с англ.).
11. M. Ristic, I. Nowik, S. Popovic, I. Felner, and S. Music, *Materials Letters*, **57**: 2584 (2003).
12. J. Schafer, W. Sigmand, S. Roy, and F. Aldinger, *J. Mater. Res.*, **12**: 2518 (1997).
13. Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**: 216 (2004).
14. N. T. Mcdevitt, *J. Opt. Soc. Amer.*, **59**, No. 9: 1240 (1969).
15. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, and A. Kareiva, *Materials Science (Medžiagotyra)*, **17**, No. 3: 302 (2011).
16. H. Soleimani, Z. Abbas, N. Yahya, K. Shameli, H. Soleimani, and P. Shabanzadeh, *International Journal of Molecular Sciences*, **13**: 8540 (2012).
17. А. И. Булавченко, А. И. Шкагулов, Л. М. Плясова, Т. Ю. Подлипская, *Журнал структурной химии*, **51**: S86 (2010).

REFERENCES

1. An' T'en Nguen, I. Ya. Mittova, N. A. Rummyantseva, Van Tak Din', and A. A. Grebennikov, *IX Mezhdunarodnaya Nauchnaya Konferentsiya 'Khimiya Tverdogo Tela: Monokristally, Nanomaterialy, Nanotekhnologii' (25–31 October 2009, Kislovodsk–Stavropol')* (Kislovodsk: 2009), p. 427 (in Russian).
2. A. N. Bulatova and V. V. Smirnov, *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*, **5**: 61 (2008) (in Russian).
3. V. D. Fedoriv, N. V. Stashko, I. P. Yaremiy, and V. V. Moklyak, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **13**, No. 3: 766 (2012) (in Ukrainian).
4. S. Hosseini Vajargah, H. R. Madaah Hosseini, and Z. A. Nemati, *Materials Science and Engineering B*, **129**: 211 (2006).
5. S. G. Rudisill, N. M. Hein, D. Terzic, and A. Stein, *Chemistry of Materials*, **25**, No. 5: 745 (2013).
6. Л. А. Казитсына и Н. В. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в Органической Химии* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1971) (in Russian).
7. C. D. Veitch, *Journal of Materials Science*, **26**: 6527 (1991).
8. Y. S. Ahn and M. H. Han, *Journal of Materials Science*, **31**: 4233 (1996).
9. K. Praveena, K. Sadhana, S. Srinath, and S. Murthy, *Mater. Research Innov.*, **18**, No. 1: 69 (2014).
10. K. Nakamoto, *ИК спектры и спектры КР Неорганических и Координационных соединений* [Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds] (Moscow: Mir: 1991) (Russian translation).
11. M. Ristic, I. Nowik, S. Popovic, I. Felner, and S. Music, *Materials Letters*, **57**:

- 2584 (2003).
12. J. Schafer, W. Sigmand, S. Roy, and F. Aldinger, *J. Mater. Res.*, **12**: 2518 (1997).
 13. Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z. Gui, and L. Li, *J. Magn. Magn. Mater.*, **270**: 216 (2004).
 14. N. T. Mcdevitt, *J. Opt. Soc. Amer.*, **59**, No. 9: 1240 (1969).
 15. A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, and A. Kareiva, *Materials Science (Medžiagotyra)*, **17**, No. 3: 302 (2011).
 16. H. Soleimani, Z. Abbas, N. Yahya, K. Shameli, H. Soleimani, and P. Shabanzadeh, *International Journal of Molecular Sciences*, **13**: 8540 (2012).
 17. A. I. Bulavchenko, A. I. Shkatulov, L. M. Plyasova, and T. Yu. Podlipskaya, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **51**: S86 (2010) (in Russian).