

BiFeO₃ 的水热合成及其结构演变

孙 恺, 王大伟, 王美丽, 刘梦琪, 冯 静, 李中翔, 赵全亮, 崔 岩

(北方工业大学, 北京 100144)

摘 要: 以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 为原料、NaOH 为矿化剂, 采用水热法成功制备了 BiFeO₃ 粉体, 研究了 BiFeO₃ 粉体在不同反应条件下的相结构与微观形貌的演变。结果表明: 低的反应温度下只有杂相生成, 提高反应温度使得杂相逐渐减少, 有效地促进 BiFeO₃ 相的合成; 反应时间的延长也有助于减少杂相, 而较低的矿化剂浓度能够获得纯 BiFeO₃, 当 NaOH 浓度为 1 mol/L 时, 在 170 °C 反应 24 h 可以获得纯 BiFeO₃ 粉体。另外, 通过控制不同的反应条件, 可以获得多种形貌的产物, 如薄片、球形体、纳米颗粒、纳米线、四面体, 实验发现, 适中的反应温度、时间和矿化剂浓度可以得到大尺寸的球形体 (~10 μm), 而反应时间的延长则会促进一维纳米结构及纳米颗粒的生长。

关键词: BiFeO₃; 水热合成; 多铁

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)08-1999-04

多铁性材料是一种同时具有铁磁、铁电、铁弹等 2 种及以上多种铁性的新型多功能材料, 而且由于各种铁性之间的耦合, 还会产生压磁效应、磁电效应以及磁控极化反转等效应, 使其在数据存储、自旋电子学和微电子学等领域具有广阔的应用前景, 受到人们的广泛关注^[1,2]。目前, 铁酸铋 BiFeO₃ 作为一种单相多铁性材料, 具有三方钙钛矿结构 (属于 R3c 空间群), 是少数在室温下同时具有铁电性和铁磁性的材料之一, 其铁电居里温度 T_C 为 810 °C, G 型反铁磁尼尔温度 T_N 为 380 °C, 且两者之间存在明显的耦合作用, 可以实现铁磁性和铁电性的相互调控^[3,4]。虽然 BiFeO₃ 早在 20 世纪 60 年代就被发现, 但由于存在以下问题制约了其广泛应用: 漏导大而无法获得饱和极化, 同时铋离子的挥发、铁离子价态的波动及杂相的产生都可能引起漏导^[5-7]。因此, 为了提高其性能以满足实际应用要求, 制备高质量的单相 BiFeO₃ 粉体至关重要。

BiFeO₃ 粉体常见的制备方法主要有固相烧结法^[8]、溶胶-凝胶法^[9,10]、共沉淀法^[11]等, 但这些方法需要后期的高温热处理, 会导致粉体微粒间的团聚及杂相的产生^[12]。水热法是一种均匀可控的材料制备方法, 具有环保、低能耗、易控制等优点, 常用来制备各种多元体系的产物^[13,14], 所制备粉体具有纯度高、粒径分布窄、晶体发育完整等特点, 还可以避免后期热处理而导致粉体硬团聚和晶体自行长大等不利现象^[12-14]。另外, 还可以通过调节水热条件来实现对材料微观结构和形貌的控制^[5]。

本工作以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 为主要原料、NaOH 为矿化剂, 采用水热法成功合成了不同结构和形貌的 BiFeO₃ 粉体, 详细研究了水热反应温度、反应时间和矿化剂浓度等条件对 BiFeO₃ 粉体相结构与微观形貌的影响。

1 实 验

以分析纯的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 为原料、NaOH 为矿化剂, 水热合成 BiFeO₃ 粉体。按照 BiFeO₃ 的化学计量比称取适量 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 放入烧杯, 加入适量稀硝酸 HNO₃, 磁力搅拌至完全溶解。逐渐加入适量的 NaOH 直到深褐色沉淀生成完全。将得到的沉淀用去离子水反复清洗, 直到上层清液呈中性, 即得到水热前驱物。将前驱物与配好的一定浓度的 NaOH 溶液 (浓度分别为 1、2、4、6、8 mol/L) 混合, 匀速搅拌 30 min, 然后倒入反应釜中, 设定温度进行水热反应 (反应温度为 130、150、170 °C 和时间为 8、16、24 h)。反应结束后, 将产物用去离子水反复清洗, 最后将得到的样品放置在烘箱中 100 °C 干燥 10 h, 得到粉体样品。

采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相组成, HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜观察样品形貌并用能谱仪对样品进行微区成分分析。

2 结果与讨论

收稿日期: 2014-08-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2013AA031202); 北京市自然科学基金 (3122013); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划 (CIT&TCD20130301); 北京市教育委员会科技计划 (KM201210009004)

作者简介: 孙 恺, 男, 1978 年生, 博士, 讲师, 北方工业大学机电工程学院, 北京 100144, 电话: 010-88802632, E-mail: sunkai@ncut.edu.cn

2.1 反应温度对产物相结构与形貌的影响

图 1 为反应温度分别为 130、150、170 °C，反应时间为 8 h，矿化剂浓度为 2 mol/L 的条件下所得产物的 XRD 图谱。可以看出，当反应温度为 130 °C 时，XRD 衍射峰几乎全是 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 的杂相峰 (JCPDS: 46-0416)，没有发现 BiFeO_3 的衍射峰；随着反应温度升高到 150 °C，逐渐出现 BiFeO_3 的衍射峰 (JCPDS: 20-0169)；继续升高温度到 170 °C，产物几乎都是纯的 BiFeO_3 ，只有少量 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的杂相峰。这说明水热反应温度的提高可以明显促进 BiFeO_3 相的合成。

图 2 是反应温度分别为 130、150、170 °C，反应时间为 8 h，矿化剂浓度为 2 mol/L 的条件下所得产物的 SEM 照片。当反应温度为 130 °C 时，产物为 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 的小颗粒粉体 (图 2a)；当反应温度升高到 150 °C 时，产物的微观形貌发生巨大变化，小晶粒团聚在一起并自行长大，得到了表面不平整的大球形颗粒 (直径约为 10 μm)，如图 2b 所示；进一步提高反应温度到 170 °C 时，得到的产物转变为大小不一的 BiFeO_3 不规则薄片，如图 2c 所示。

2.2 反应时间对产物相结构与形貌的影响

图 3 是在反应温度 170 °C，矿化剂浓度 2 mol/L，不同反应时间 (8、16、24 h) 的条件下所得产物的 XRD 图谱。当反应时间较短时 (8 h)，产物中出现少量杂相；随着反应时间的延长，杂相峰逐渐减少；当反应时间延长到 24 h 时，产物中的杂相最少，几乎为纯的 BiFeO_3 粉体。

图 4 是在反应温度 170 °C，矿化剂浓度 2 mol/L，不同反应时间 (16、24 h) 的条件下所得产物的 SEM 照片。由图 2c 可知，当反应时间为 8 h 时，得到产物为大小不一的 BiFeO_3 不规则薄片；随着反应时间延长到 16 h， BiFeO_3 产物的形貌转变为较为致密的不规则

大球形颗粒，颗粒的直径约为 10 μm (图 4a)；继续延长反应时间致 24 h，产物中出现大量的一维纳米结构及纳米颗粒聚集体，如图 4c 所示。说明反应时间的增

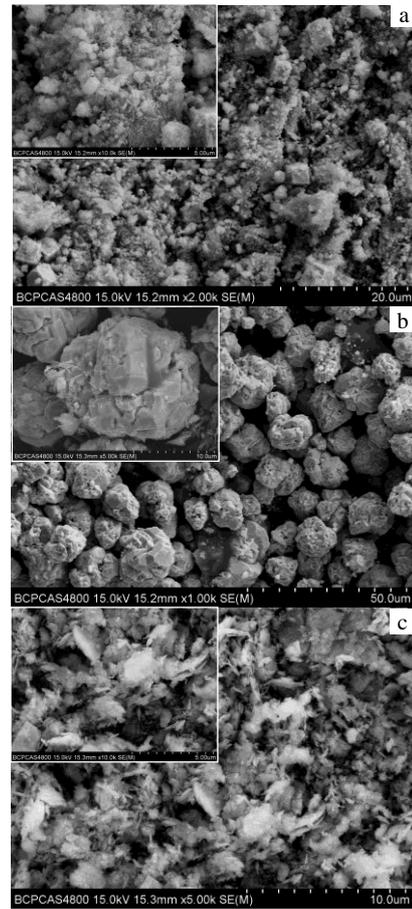


图 2 反应温度分别为 130、150、170 °C，反应时间为 8 h，矿化剂浓度为 2 mol/L 的条件下所得产物的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of products prepared at 130 °C (a), 150 °C (b), and 170 °C (c) for 8 h with NaOH concentration of 2 mol/L

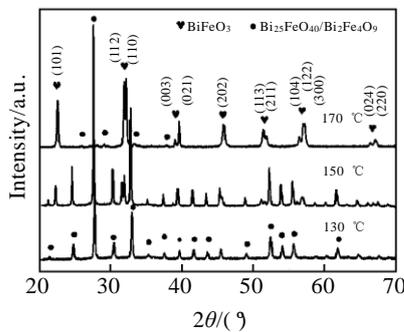


图 1 反应温度分别为 130、150、170 °C，反应时间为 8 h，矿化剂浓度为 2 mol/L 的条件下所得产物的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of products prepared at 130, 150, 170 °C for 8 h with NaOH concentration of 2 mol/L

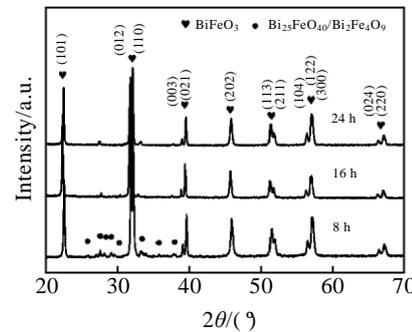


图 3 反应温度为 170 °C，矿化剂浓度为 2 mol/L，反应时间分别为 8、16、24 h 的条件下所得产物的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of products prepared at 170 °C for 8, 16, 24 h with NaOH concentration of 2 mol/L

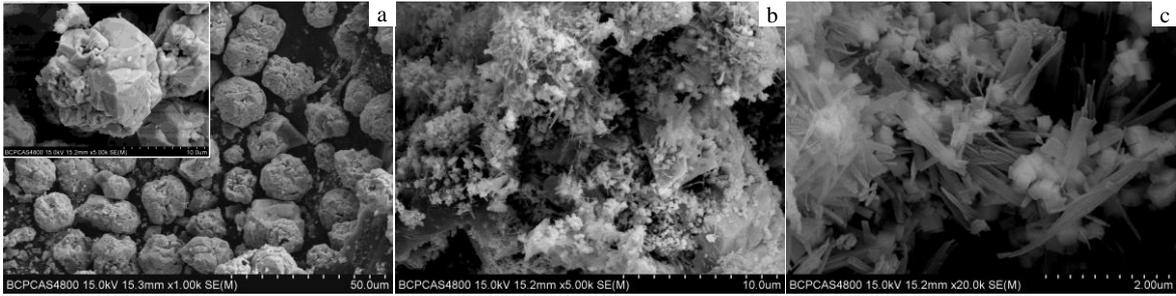


图 4 反应温度为 170 °C，矿化剂浓度为 2 mol/L，反应时间分别为 16 和 24 h 的条件下所得产物的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of products prepared at 170 °C for 16 h (a) and 24 h (b, c) with NaOH concentration of 2 mol/L

加不仅可以促进 BiFeO₃ 的生成，还能使得 BiFeO₃ 产物的微观形貌向一维纳米材料发展，进一步拓宽了 BiFeO₃ 多铁性材料的应用范围。

2.3 矿化剂浓度对产物相结构与形貌的影响

图 5 是在反应温度 170 °C，反应时间 24 h，不同矿化剂浓度（1、2、4、6、8 mol/L）条件下所得产物的 XRD 图谱。可以看出，当矿化剂浓度最低为 1 mol/L 时，可以得到纯的 BiFeO₃；随着矿化剂浓度的增加，XRD 图谱中逐渐出现少量的杂相峰，当矿化剂浓度增加到 8 mol/L 时，产物中的杂相峰明显增强，说明低矿化剂浓度有助于纯 BiFeO₃ 的合成。

图 6 为反应温度 170 °C，反应时间 24 h，不同矿化剂浓度（4、6 mol/L）条件下所得产物的 SEM 照片。当矿化剂浓度为 2 mol/L 时（图 2c），产物为不均匀薄片；随着矿化剂浓度的增加，产物转变为大小约为 10 μm 的球形颗粒，并出现少量立方体和四面体，如图 6a 所示；继续增加矿化剂浓度至 6 mol/L，产物聚集在一起并明显长大（图 6b）。

2.4 BiFeO₃ 的生长机制

水热体系中的晶粒的形成过程非常复杂，往往存在不同生长机制的相互作用。根据被广泛采用的“溶

解-结晶”机制^[13]，在水热反应初期，前驱物微粒之间的团聚和联接遭到破坏，从而使微粒自身在水热介质中溶解，以离子或离子团的形式进入溶液，进而成核、结晶而形成晶粒。当水热介质中溶质的浓度高于晶粒的成核所需要的过饱和度时，体系内发生晶粒的成核和生长，随着结晶过程的进行，介质中用于结晶的物料浓度又变得低于前驱物的溶解度，这使得前驱物的溶解继续进行。如此反复，只要反应时间足够长，前驱物将完全溶解，生成相应的晶粒。根据 Ostwald 熟化机理，由于矿化剂的作用，BiFeO₃ 颗粒会继续长大^[15]。另外，BiFeO₃ 晶粒表面是带负电的^[16]，过饱和和溶液中 OH⁻ 的浓度会极大地影响颗粒表面能，颗粒表面能存在差异而导致其沿不同方向具有不同的生长速率，最终导致不同形貌 BiFeO₃ 的生成。

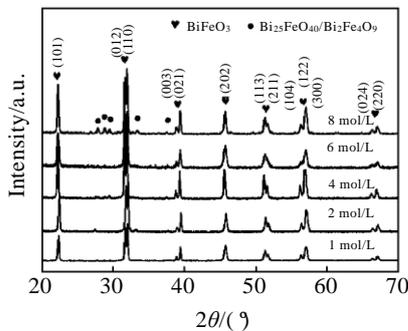


图 5 反应温度为 170 °C，反应时间为 24 h，矿化剂浓度分别为 1、2、4、6、8 mol/L 的条件下所得产物的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of products prepared at 170 °C for 24 h with NaOH concentration of 1, 2, 4, 6, 8 mol/L

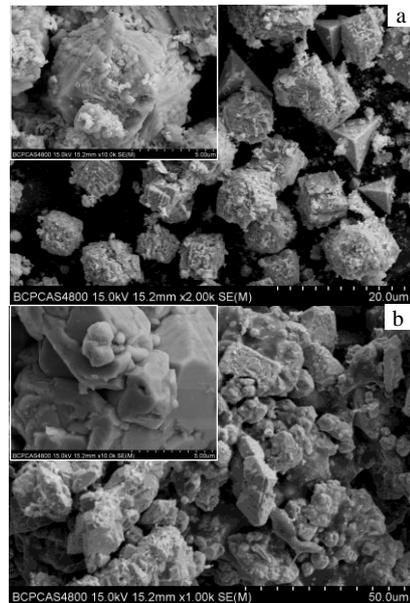


图 6 反应温度为 170 °C，反应时间为 24 h，矿化剂浓度分别为 4、6 mol/L 条件下所得产物的 SEM 照片
Fig.6 SEM images of products prepared at 170 °C for 24 h with NaOH concentration of 4 mol/L (a) and 6 mol/L (b)

3 结 论

1) 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料, NaOH 为矿化剂, 利用水热法成功制备了 BiFeO_3 粉体; 通过调节水热反应温度、反应时间和矿化剂浓度等条件研究了 BiFeO_3 粉体相结构与微观形貌的演变。

2) 反应温度的提高和反应时间的延长有效地促进 BiFeO_3 相的合成, 而较低的矿化剂浓度则有助于纯 BiFeO_3 的获得; 当 NaOH 浓度为 1 mol/L 时, 在 170 °C 反应 24 h 可以获得纯的 BiFeO_3 粉体。

3) 不同反应条件下获得的产物具有不同的形貌, 如薄片、球形、纳米颗粒、纳米线、四面体, 实验发现, 适中的反应温度、时间和矿化剂浓度有助于球形体的生成, 而反应时间的延长则会出现一维纳米结构及纳米颗粒。

参考文献 References

- [1] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al. Science*[J], 2003, 299(5613): 1719
- [2] Chu Y H, Mart L W, Holcomb M B *et al. Nat Mater*[J], 2008, 7(6): 478
- [3] Arnold D C, Knight K S, Morrison F D *et al. Phys Rev Lett*[J], 2009, 102(2): 027 602
- [4] Selbach S M, Tybell T, Einarsrud M A *et al. Adv Mater*[J], 2008, 20(19): 3692
- [5] Chen Xianzhi(陈险峙), Yang Ruolin(杨若琳), Zhu Gangqiang (朱刚强) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2011, 26(7): 753
- [6] Li Y, Yang H J, Yang W G *et al. Mater Lett*[J], 2013, 111(15): 130
- [7] Yuan J, Hou Z L, Yang H L *et al. Ceram Inter*[J], 2013, 39(6): 7241
- [8] Maurya D, Thota H, Nalwa K S. *J Alloy Compd*[J], 2009, 477(1-2): 780
- [9] Wei J, Xue D. *Mater Res Bull*[J], 2008, 43(12): 3368
- [10] Kang Y K, Yuan J, Cao M S *et al. Mater Lett*[J], 2009, 63(15): 1344
- [11] Shokrollahi H. *Powder Tech*[J], 2013, 235(5): 953
- [12] Li Bo(李 波), Sun Huajun(孙华君), Chen Wen(陈 文) *et al. Chinese Journal Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2009, 25(10): 1848
- [13] Lu R, Yuan J, Shi H L *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2013, 15(19): 3984
- [14] Chen Z W, Wu Y P, Hu J Q. *J Am Ceram Soc*[J], 2013, 96(5): 1345
- [15] Liang X D, Gao L, Yang S W *et al. Adv Mater*[J], 2009, 21(20): 2068
- [16] Lee S K, Choi G J, Koo K K *et al. Mater Lett*[J], 2003, 57(15): 2201

Structure Evolution of Bismuth Ferrite Synthesized by Hydrothermal Route

Sun Kai, Wang Dawei, Wang Meili, Liu Mengqi, Feng Jing, Li Zhongxiang, Zhao Quanliang, Cui Yan
(North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: The Bismuth ferrite (BiFeO_3) powders were hydrothermally synthesized using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as starting materials, and NaOH as a mineralizer. Phase structure and micro-morphology of BiFeO_3 powders under various reaction conditions were investigated. Results show that only impurity phase is observed at low reaction temperature. With increasing reaction temperature, the impurity phase is reduced and the BiFeO_3 phase is significantly increased. The extension of reaction time could reduce impurity phase, and pure BiFeO_3 is achieved with low mineralizer concentration of 1 mol/L calcined at 170 °C for 24 h. Furthermore, the products with different morphologies are obtained by adjusting reaction condition, such as slices, spheroids, nano-particles, nano-wires, tetrahedrons. It is found that large-scale spheroids (~10 μm) could be obtained with moderate reaction temperature, time and mineralizer concentration, and the increase of reaction time promotes the growth of one-dimension nano-structures and nano-particles.

Key words: BiFeO_3 ; hydrothermal synthesis; multiferroic

Corresponding author: Wang Dawei, Ph. D., Lecturer, College of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, P. R. China, Tel: 0086-10-88802632, E-mail: wangdawei102@gmail.com