

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТА ЛИТИЯ

Д. В. Иваненко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «КНЦ РАН», г. Апатиты, Россия

Исследовано получение монофазных мелкодисперсных порошков ниобата лития (LiNbO_3) жидкофазным методом. Проведено сравнение характеристик мелкодисперсных порошков по удельной поверхности и пористости. Предложены условия образования монофазного порошка LiNbO_3 . Проведена оценка влияния концентрации ионов Li^+ на размеры и пористость частиц порошка.

Ключевые слова: ниобат лития; жидкофазный синтез; удельная поверхность; пористость.

1. Введение

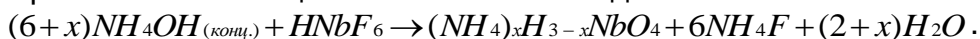
В настоящее время монокристаллические и керамические сегнетоэлектрические материалы на основе ниобата лития (LiNbO_3) привлекают все большее внимание исследователей для приложений в микроэлектронике, квантовой и акустоэлектронике, интегральной и тепловизионной оптике [1]. При этом потребности рынка предъявляют все более высокие требования к качеству характеристик получаемых материалов. Кроме того, наблюдается тенденция отказа от применения дорогостоящих монокристаллических материалов и замена их керамическими материалами [2]. Необходимо отметить, что условия синтеза исходных порошков для создания керамики сильно различаются в зависимости от технических приложений. При этом синтез порошков жидкофазным методом, в отличие от классического твердофазного синтеза, позволяет добиться существенного понижения размеров частиц при условии качественного помола порошков, что важно для увеличения плотности и структурной однородности керамического материала. Существует несколько вариантов синтеза, которые отличаются на этапе фильтрации способом отделения твердой фазы от раствора. При использовании фильтрации из растворов одновалентных анионов кислот получают очень мелкие и однородные частицы порошка [3], в то время как при выпаривании смеси прекурсора и щелочной компоненты происходит объединение частиц в агломераты, связанные компонентами раствора из-за пересыщения щелочными ионами, и появляется перспектива появления фазы Li_3NbO_4 . Появление второй фазы приводит к снижению однородности состава и ухудшению электрофизических свойств керамики, поэтому цель работы – определить условия жидкофазного синтеза, позволяющие получить монофазные мелкодисперсные порошки ниобата лития.

2. Экспериментальная часть

При получении керамики исходные порошки должны удовлетворять определенным требованиям по монофазности, примесному составу и морфологии частиц. Производился синтез порошков LiNbO_3 в диапазоне величины $R=\text{Li}/\text{Nb} = 1,0\text{--}1,3$. Порошки были получены из гидратированного ниобата аммония и раствора нитрата лития. При синтезе порошков исходные компоненты вводились в качестве реагентов, имеющих состав: гидратированный ниобат аммония содержал 40,0–42,0 мас.% Nb_2O_5 , раствор нитрата лития имел концентрацию $[\text{Li}^+] \sim 0,469\text{--}0,470$ г/л. Для получения гидратированного ниобата аммония использовался раствор Nb_2O_5 в

40 % HF (осч).

Осадок ниобата аммония получали путем постепенного добавления фторидного раствора ниобия к концентрированному раствору аммиака (23 %) при перемешивании и pH ~ 10–11. Реакция синтеза имела вид:



Смесь выдерживали при перемешивании в течение 30 мин. Затем проводилась фильтрация твердого осадка ниобата аммония с последующей репульпацией в 3 % NH_4OH для окончательной очистки осадка от F^- -ионов.

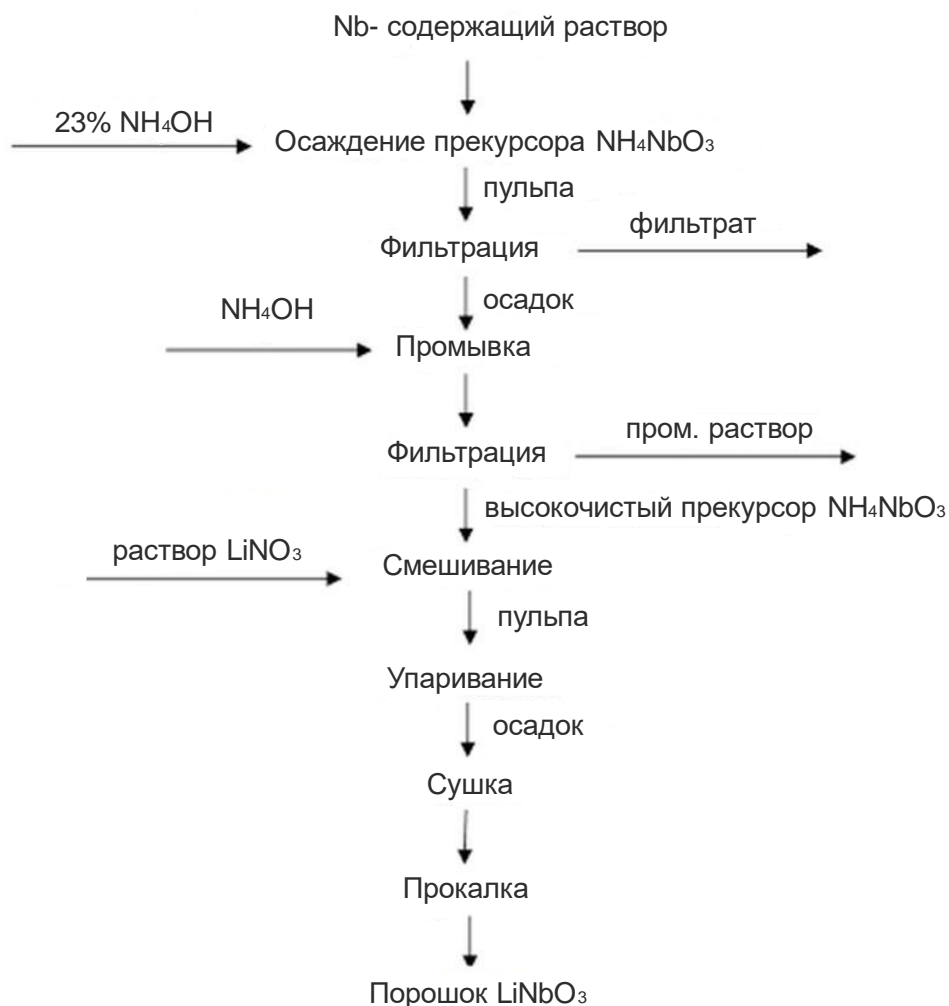


Рис. 1. Технологическая схема получения порошков ниобата лития из Nb-содержащих растворов

Гидратированный ниобат аммония помещали в пластиковый стакан с герметичной крышкой (от высыхания на воздухе) для увеличения времени хранения. К навеске гидратированного ниобата аммония добавляли раствор нитрата лития с разной величиной $R = Li/Nb$ и репульпировали в течение 30 мин. при комнатной температуре. Вводимый раствор $LiNO_3$ выдерживался при перемешивании в течение 2 ч.

Приготовление раствора $LiNO_3$ проводилось путем растворения Li_2CO_3 (ч) в HNO_3 (осч).

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град/мин. Идентификация фаз производилась по базам данных JCPDS.

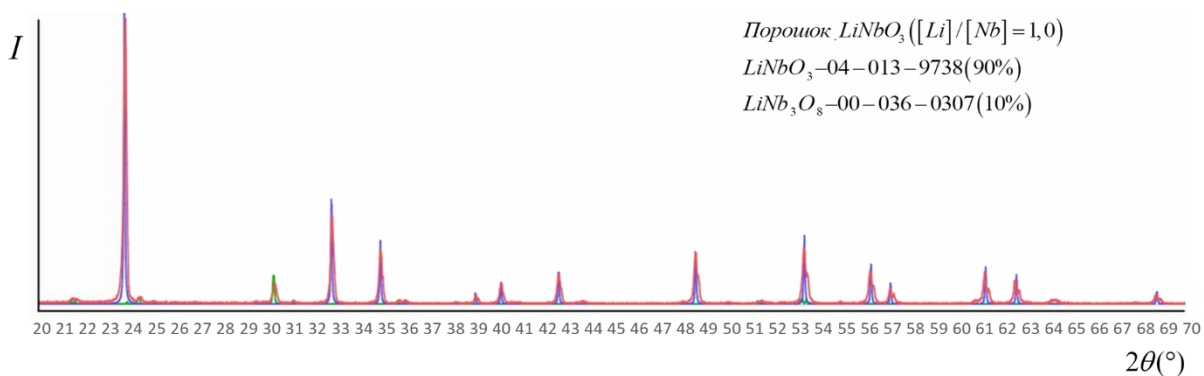
Измерение удельной поверхности порошков производилось методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, TriStar 3020 V1.03, FlowSorb II 2300).

3. Результаты

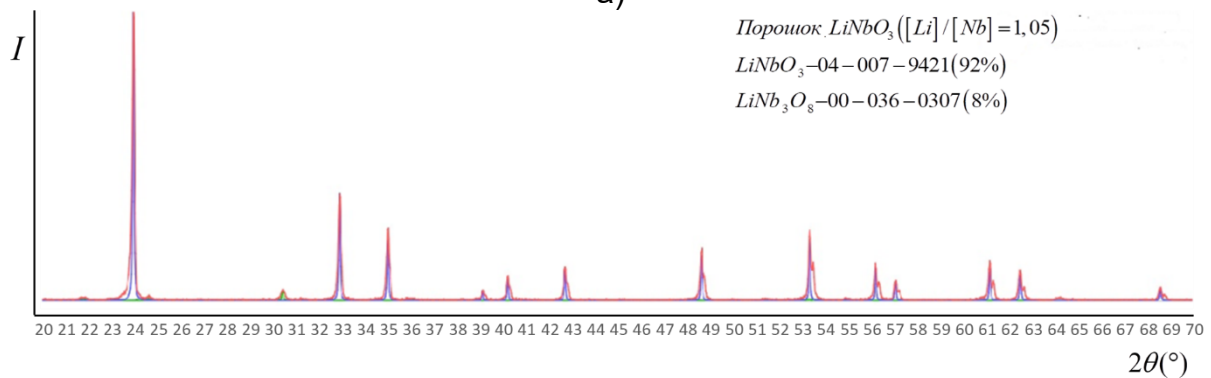
Результаты рентгенофазового анализа показали, что нижняя граница области образования монофазных порошков ниобата лития находится в диапазоне величины $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1,0\text{--}1,3$. Сложная форма поверхности полученных порошков характеризовалась наличием конгломератов различного размера, имеющих сложную форму.

Монофазный ниобат лития получался при введении концентрации $\text{Li}^+ \approx 1,3$, что выше стехиометрического $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$, поскольку при выпаривании предположительно происходит процесс окисления прекурсора в растворе и уменьшение его активности для вступления во взаимодействие с катионами Li^+ . Выпаривание происходит при 100°C , в течение 25 ч, что, возможно, является причиной разрушения прекурсора и его слабого взаимодействия с компонентами раствора.

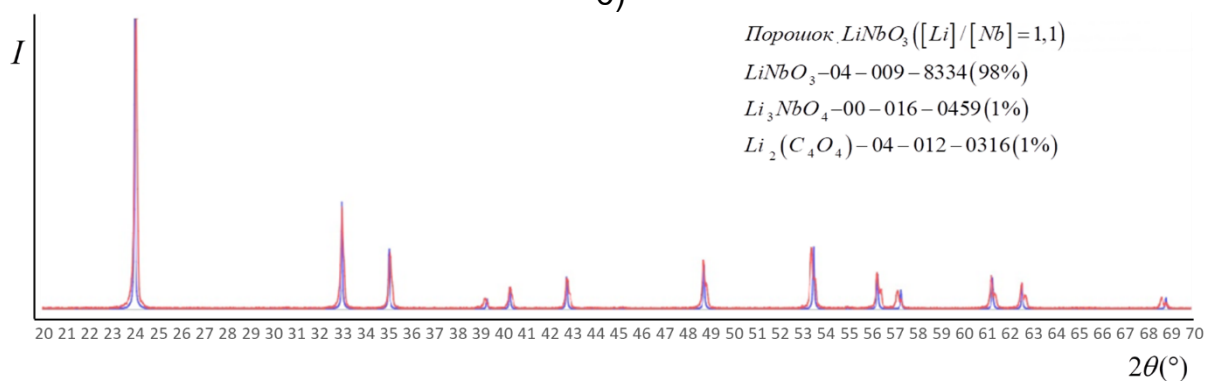
Фазовый состав полученных порошков определяли методами рентгенофазового анализа (рис. 2).



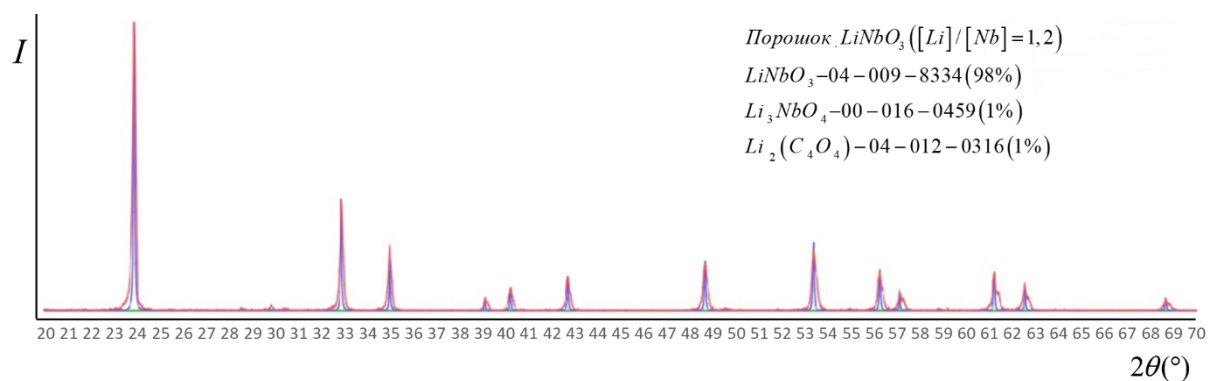
а)



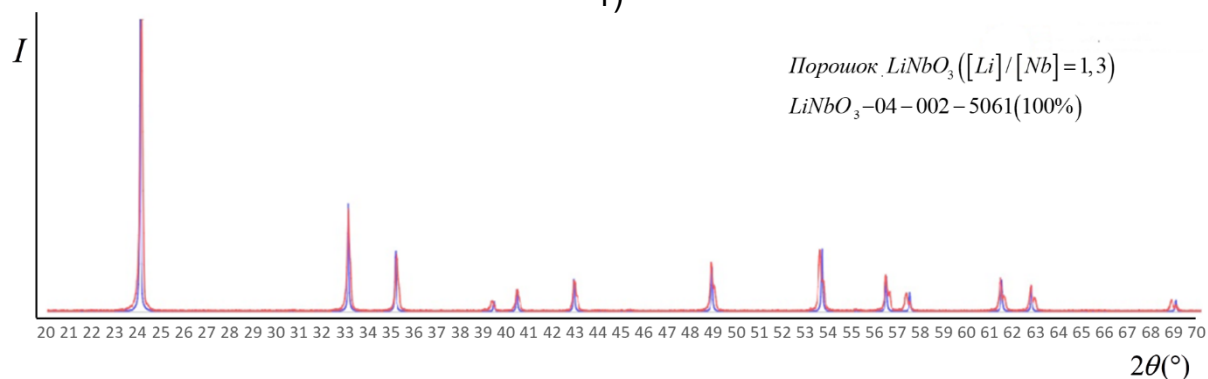
б)



в)



г)



д)

Рис. 2. Рентгенограммы порошков LiNbO_3 , полученных жидкофазным методом, при разных отношениях Li/Nb : а – $\text{Li}/\text{Nb} = 1,0$; б – $\text{Li}/\text{Nb} = 1,05$; в – $\text{Li}/\text{Nb} = 1,1$; г – $\text{Li}/\text{Nb} = 1,2$; д – $\text{Li}/\text{Nb} = 1,3$

По размерам частиц порошков ниобата лития можно получить представление о скорости образования кристаллов. В табл. 1 приведены характеристики порошков, полученных жидкофазным методом, в сравнении с порошком LiNbO_3 стехиометрического состава ($R=\text{Li}/\text{Nb} = 1,0$), полученного методом твердофазного синтез путем прокаливании при $800\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей механоактивацией в течение 15 мин.

Таблица 1. Сводная таблица характеристик порошков LiNbO_3

Соотношение $[\text{Li}^+]/[\text{Nb}^{5+}]$, моль/моль	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
1,0 (механоактивация)	3,8257	0,005308	5,54973
1,05	0,5006	0,000260	2,07386
1,3	0,4924	0,000227	1,84671

Примечание: характеристики образцов с соотношением $R=\text{Li}/\text{Nb} = 1,0$ моль/моль; 1,1 моль/моль и 1,2 моль/моль не удалось измерить из-за значительного количества газа, сорбированного в порах.

4. Обсуждение

Порошки LiNbO_3 получали при отношении $\text{Li}/\text{Nb} = 1,0$ – $1,3$. Монофазный состав имели только порошки, полученные при отношении $\text{Li}/\text{Nb} = 1,3$ [4], что предположительно связано со слабым взаимодействием частиц гидратированного прекурсора ниобата аммония в слабоконцентрированных растворах LiNO_3 из-за низких концентраций Li^+ в приповерхностном объеме раствора вблизи поверхности зерен гидратированного ниобата аммония.

Избыток лития в растворе приводит к увеличению проводимости буферного раствора и изменяет концентрацию вводимой компоненты лития в твердых осадках за счет влияния на процессы электростатического взаимодействия ионов при потере объема воды, сопровождаемого пересыщением раствора ионами Li^+ с параллельно идущим процессом замещения катионов NH_4^+ на катионы Li^+ в твердой фазе зерен прекурсора.

Из табл. 1 видно значительное отличие удельной поверхности порошков, полученных жидкофазным методом, от полученных механоактивацией (более чем в 7,6 раза). Это свидетельствует о меньшей дисперсности порошков, полученных при выпаривании из-за более высокой агломерации самих частиц компонентами раствора, в то же время аналогичные результаты были получены в расплавах солей [5]. В растворе происходит разрастание структуры из множества частиц, в результате чего возникает сильно развитая поверхность с высокой удельной площадью, которая сорбирует значительные количества CO_2 при дегидратации и дальнейшей термообработке. Повышение концентрации LiNO_3 приводит к повышению введения лития в структуру частиц и, следовательно, понижает дисперсность вследствие уменьшения кристаллической массы состава LiNb_3O_8 (увеличение $R=\text{Li}/\text{Nb}$ приводит к уменьшению дисперсности).

Отличие размеров зерен связано с концентрацией литиевой компоненты и примесной фазы, а также с условиями синтеза (выпаривание из раствора с разной концентрацией лития). Мелкие зерна керамики на основе порошков с низкой крупностью могут проявлять большую активность при спекании керамики и уменьшать время спекания порошков и керамики на их основе [6]. Малые размеры частиц порошков, полученных твердофазным синтезом, делают их более пригодными для высокочастотной керамики, чем порошки, полученные из раствора, так как их дисперсность приводит к увеличению передачи тепла по границам зерен и уменьшению трещинообразования в сравнении с керамиками, полученными жидкофазным методом (сорбированный газ увеличивает диэлектрическую проницаемость керамики). Исходя из анализа результатов, можно предположить, что механоактивация порошков, синтезированных жидкофазным методом, приведет к более мелким размерам частиц порошков, чем при твердофазном синтезе [7].

Увеличение $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в растворе приводит к его пересыщению ионами лития и увеличению поверхности частиц порошков в процессе испарения воды. В результате растет размер агломератов частиц, связанных закристаллизовавшимся литийсодержащими компонентами буферного раствора, что, в свою очередь, приводит к низким значениям величин площади удельной поверхности из-за высокой пористости агломератов частиц.

5. Заключение

Проанализированы процессы получения порошков в области концентраций образования стехиометрического ниобата лития жидкофазным методом. Определена граница области образования стехиометрического LiNbO_3 для получения монофазных порошков, соответствующая соотношению $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1,3$. Присутствие избытка Li^+ в растворе приводит к увеличению осаждения лития из раствора в твердую фазу, что позволяет получить монофазный состав LiNbO_3 без наличия второй фазы LiNb_3O_8 , препятствующего получению стехиометрического состава.

Исследованы особенности условий синтеза, влияющие на структуру и размеры частиц полученных порошков. Определено влияние метода синтеза на дисперсность порошков, что показывает дальнейшую перспективу получения материалов на основе LiNbO_3 .

6. Список литературы

1. Кузьминов, Ю. С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики / Ю. С. Кузьминов. – М.: Наука, 1975.
2. Получение и исследование микрокристаллических порошков ниобата и танталата лития / С. М. Маслбоева, М. Н. Палатников, Л. Г. Арутюнян, Д. В. Иваненко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – № 8. – С. 239–246. – DOI 10.26456/pcascnn/2016.8.239. – EDN XERSTD.
3. Кобылянская, С. Д. Синтез наноразмерных частиц $(Li, La)\{Ti, Nb, Ta\}O_3$ золь-гель методом / С. Д. Кобылянская, О. Н. Гавриленко, А. Г. Белоус // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 6. – С. 725. – DOI 10.7868/S0044457X13060135. – EDN QAXLNL.
4. Керамический ниобат лития: получение, структура и свойства / М. Н. Палатников, О. Б. Щербина, С. М. Маслбоева, В. В. Ефремов // Физика и технология наноматериалов и структур : Сб. науч. ст. 3-й Междунар. науч.-практ. конф.: в 2-х т., Курск, 23–25 мая 2017 года. Т. 1. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2017. – С. 291–298. – EDN ZBAQKR.
5. Структурные и морфологические особенности порошков ниобата и танталата лития, синтезированных в хлоридных расплавах / В. А. Хохлов, В. Н. Докутович, Н. А. Вьюгин, К. О. Боброва // Расплавы. – 2018. – № 6. – С. 597–607. – DOI 10.1134/S0235010618060038. – EDN YQIQEH.
6. Зависимость прочностных свойств ниобатной сегнетокерамики от дисперсности пентаоксида ниобия / М. И. Коваленко, Л. А. Резниченко, О. Н. Разумовская, С. О. Крамаров // Письма в Журнал технической физики. – 2000. – Т. 26, № 24. – С. 1–6. – EDN RYPAGH.
7. Синтез ниобата и танталата лития в хлоридных расплавах / Н. А. Вьюгин, К. О. Боброва, В. Н. Докутович, В. А. Хохлов // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «новые материалы и перспективные технологии», Москва, 27–30 ноября 2018 года. Т. II. – М. : ООО «Буки Веди», 2018. – С. 329–333. – EDN DXAQPG.

Сведение об авторе:

Иваненко Дмитрий Владимирович, инженер-исследователь, Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, Эл. почта: d.ivanenko@ksc.ru, dviv89@yandex.ru.

PRODUCTION OF FINE-DISPERSED LITHIUM NIOBITE POWDERS USING CONCENTRATED LITHIUM SOLUTIONS

D. I. Ivanenko

*Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Resources
named by I. V. Tananaev, Apatity, Russia*

The production of single-phase fine lithium niobate (LiNbO₃) powders by the liquid-phase method was studied. The specific surface area and porosity characteristics of the fine powders were compared. Conditions for the formation of single-phase LiNbO₃ powder were proposed. The effect of Li⁺ ion concentration on the powder particle size and porosity was assessed.

Key words: lithium niobate; liquid-phase synthesis; specific surface area; porosity.

References

1. *Kuzminov, Yu. S.* Lithium niobate and tantalate – materials for nonlinear optics / Yu. S. Kuzminov. – Moscow: Nauka, 1975. (in Russian).
2. Obtaining and research of microcrystal powders of lithium niobate and tantalate / S. M. Masloboeva, M. N. Palatnikov, L. G. Arutjunjan, D. V. Ivanenko // Physical and chemical aspects of the study of custers, nanostructures and nanomaterials. – 2016. – № 8. – P. 239–246. – DOI 10.26456/pcascnn/2016.8.239. – EDN XERSTD.
3. *Kobylyanskaya, S. D.* Synthesis of nanosized (Li,LA){Ti,NB,TA}O₃ particles using the sol-gel method / S. D. Kobylyanskaya, O. N. Gavrilenko, A. G. Belous // Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 58, № 6. – P. 725. – DOI 10.7868/S0044457X13060135. – EDN QAXLNL.
4. Ceramic lithium niobate: obtaining, structure and properties / M. N. Palatnikov, O. B. Shcherbina, S. M. Masloboeva, V. V. Efremov // Physics and technology of nanomaterials and structures: Proc. of the 3rd Int. Sci.-Pract. Conf.: in 2 vols., Kursk, May 23–25, 2017. Vol. 1. – Kursk: University Book, 2017. – P. 291–298. – EDN ZBAQKR.
5. Structural and morphological peculiarities of the lithium niobate and lithium tantalate powders synthesized in chloride melts / V. A. Khokhlov, V. N. Dokutovich, N. A. Viugin, K. O. Bobrova // Russian metallurgy (metally). – 2018. – № 6. – P. 597–607. – DOI 10.1134/S0235010618060038. – EDN YQIQEH.
6. Dependence of the strength properties of niobate ferroelectric ceramics on the dispersion of niobium pentaoxide / M. I. Kovalenko, L. A. Reznichenko, O. N. Razumovskaya, S. O. Kramarov // Technical Physics Letters. – 2000. – Vol. 26, No. 24. – P. 1–6.
7. Synthesis of lithium niobate and tantalate in chloride melts / N. A. Vyugin, K. O. Bobrova, V. N. Dokutovich, V. A. Khokhlov // Fourth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation "New Materials and Promising Technologies", Moscow, November 27–30, 2018. Vol. II. – Moscow: Buki Vedit, 2018. – P. 329–333. (in Russian).