

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.87+661.887+661.872
DOI 10.26456/vtchem2026.2.11

ОБРАЗОВАНИЕ BiFeO_3 ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ОБМЕННОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ И $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$

В.В. Шаповалов, О.Ю. Светлаков, В.О. Громенко

ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», Донецк

Феррит висмута (BiFeO_3) и композиты на его основе являются перспективными материалами, обладающими одновременно магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, что обуславливает перспективу их использования в новых электронных устройствах, управляемых статическим электрическим потенциалом и магнитным полем. В качестве способа синтеза феррита висмута впервые рассмотрен метод твердофазного обмена, протекающий в режиме самораспространяющейся реакции эквивалентной горению в системах, содержащих $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 и Na_2O_2 . Согласно рассчитанным термодинамическим характеристикам реакций температурный диапазон процессов находится в области температур образования феррита висмута. Экспериментально подтверждено образование BiFeO_3 . Многовариантные условия проведения процесса по температуре, составу и теплофизическим характеристикам позволяют осуществить выбор оптимальных технологических параметров синтеза феррита висмута.

Ключевые слова: мультиферроик, феррит висмута, синтез, пероксид натрия, твердофазный обмен, горение, дифрактограмма.

Введение

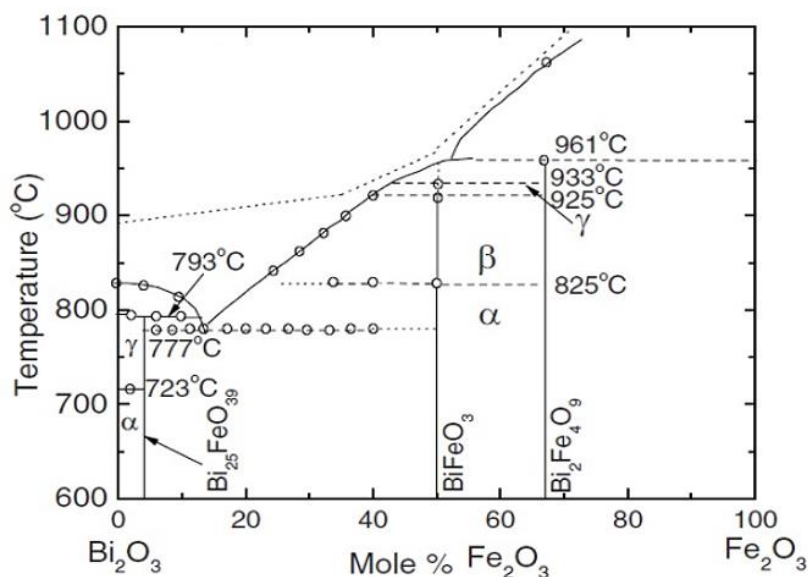
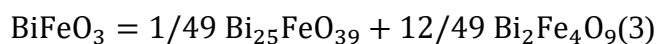
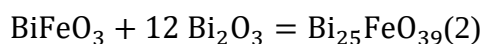
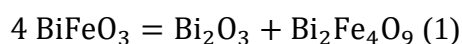
Создание электронных устройств нового поколения на основе материалов, в которых одновременно существуют как магнитное, так и сегнетоэлектрическое упорядочение является одним из приоритетных направлений развития физики и химии твёрдого тела, материаловедения и электроники [1-4]. В отличие от классических магнитоэлектрических эффектов в проводниках, вызванных протеканием электрического тока, обнаружены материалы, в которых статическое магнитное поле вызывает электрическую поляризацию, а статическое электрическое поле - намагниченность. С практической точки зрения это позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами и создавать устройства, которые не требуют расхода энергии для поддержания намагниченного состояния [2]. Такие материалы относятся к сегнетомагнетикам (СМ) или мультиферроикам. Мономultiферроики - кристаллические вещества, в которых вследствие взаимодействия

электронной (решеточной) и спиновой подсистем возможны спонтанная намагниченность и электрическая поляризация [3]. В настоящее время кроме мономультиферроиков проводятся исследования композиционных систем содержащих фазы как магнитной, так и сегнетоэлектрической составляющих, например, на основе керамики ниобата натрия–калия и феррита бария [5], композитных нанопленок $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [6], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$ [7], $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - (1-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [8], цирконат-титаната бария свинца — феррит никеля [9]. С практической точки зрения применение мультиферроиков позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами и создавать устройства, которые не требуют расхода энергии для поддержания намагниченного состояния. В большинстве случаев данные эффекты имеют место при низких температурах, и их использование бывает затруднено.

К мультиферроикам с высокими температурами Кюри и Нееля относится феррит висмута BiFeO_3 [10], а также его производные [11, 12]. BiFeO_3 также обладает фотоэлектрическими свойствами, зависящими от направления поляризации [13]. Перовскит BiFeO_3 принадлежит к ромбоэдрической пространственной группе $R3c$ и трансформируется в орторомбическую пространственную группу $Pbnm$ при температуре Кюри 1103 К. Он классифицируется как мультиферроик из-за сосуществования сегнетоэлектричества, сегнетоупругости и антиферромагнетизма ниже температуры Нееля 643 К [14].

Вероятно первым сообщением о синтезе BiFeO_3 является работа [15]. Из расплава оксида висмута и твердого Fe_2O_3 насыщенного оксидом железа, в перитектической реакции при 935°C образуется «высокотемпературный феррит» состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Обнаружены также соединения составов $2 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $15 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $20 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Классификация ряда методов синтеза феррита висмута с их особенностями и температурным режимом синтеза приведена в [16]. В основном температура синтеза находится в диапазоне $400\text{--}910^\circ\text{C}$. Исключения составляют гидротермальные методы ($\sim 200^\circ\text{C}$). Формально синтез BiFeO_3 не вызывает затруднений и сводится к твердофазной реакции между Bi_2O_3 и Fe_2O_3 . Однако на практике оказалось сложной задачей получение однофазного BiFeO_3 и предотвращение образования вторичных сложных оксидов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Ранний подход заключался в твердофазной реакции с избытком Bi_2O_3 с последующим выщелачиванием разбавленной азотной кислотой для удаления примесных оксидов и остаточного Bi_2O_3 [17]. Описан метод, названный «быстрым жидкостным спеканием», со стехиометрическим соотношением бинарных оксидных реагентов: быстрый нагрев до 1153 К с последующим выдержкой в течение 7,5 мин и быстрым охлаждением

до комнатной температуры [18]. Получению однофазного феррита висмута методом твердофазной реакции препятствуют небольшие количества примесных фаз, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Интенсификация твердофазного синтеза феррита висмута возможна при отжиге стехиометрической смеси не ниже температуры полиморфного превращения оксида висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и парциальном давлении кислорода 10^2 Па [19]. В [20] показано, что присутствие примесей, более растворимых в $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ или $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, чем в BiFeO_3 , снижает стабильность BiFeO_3 . Предполагается, что BiFeO_3 является метастабильным по отношению к $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ в диапазоне температур от 720 до 1040 К. Однако, как видно на диаграмме состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1), область существования BiFeO_3 соседствует с образованием вторичных сложных оксидов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, что затрудняет образование монофазного продукта в связи с равновесиями:



Р и с . 1. Фазовая диаграмма для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ по данным [10, 17]

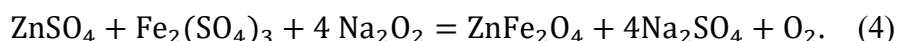
При высоких температурах BiFeO_3 разлагается на исходные оксиды Bi_2O_3 и Fe_2O_3 . При отжиге чистого BiFeO_3 при 927 К накапливаются $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. BiFeO_3 предполагается метастабильным по отношению к $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ при $720 < T < 1040$ К [17]. Это объясняется влиянием примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при низких температурах и нестабильностью BiFeO_3

при высоких. Таким образом, синтез BiFeO_3 усложняется образованием побочных продуктов и его разложением, зависящими от временных и температурных условий синтеза. На качество феррита висмута влияние оказывает механохимическая активация. К существенному снижению содержания примесей по данным [21] приводит закалка на воздухе образцов BiFeO_3 , полученных с механохимической активацией исходных реагентов, «закалкой» и спеканием при $T_{\text{сп}} = 800^\circ\text{C}$ продукта в течение 2 ч. По данным [21, 22] взаимодействие Bi_2O_3 и Fe_2O_3 с образованием BiFeO_3 начинается при температурах близких к 600°C и ускоряется при температурах $830\text{--}850^\circ\text{C}$. Образование BiFeO_3 при термообработке реагентов при 850°C в течении 5-10 мин протекает практически полностью. Более длительная термообработка при 850°C приводит к разложению BiFeO_3 с образованием фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [21]. По данным [22] в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ при 740°C происходит полиморфное превращение Bi_2O_3 , при 790°C плавление эвтектики $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$, при 850°C фазовое превращение BiFeO_3 и инконгруэнтное плавление BiFeO_3 (920 и 950°C). Сопоставление данных ДТА для смеси Bi_2O_3 и Fe_2O_3 и соединения BiFeO_3 с данными РФА указывает, что синтез феррита висмута начинается уже при 600°C [22]. В соответствии с экспериментальными данными и термодинамическими расчётами наиболее оптимальным для синтеза феррита висмута является температурный интервал от 670 до 727°C [23-26]. Применение золь-гель метода, гидротермальных методов, по данным работ [27-28] приводит к образованию химически активных промежуточных продуктов, что позволяет снизить температуру синтеза и получать феррита висмута с минимальным содержанием примесных фаз. Получение нанокристаллического феррита висмута с применением метода соосаждения гидроксидов висмута и железа рассмотрено в [29, 30]. В [31] предложена методика синтеза феррита висмута с использованием солевой матрицы на основе хлорида и сульфата натрия. Оксиды висмута и железа (III), хлорид и сульфат натрия и нонилфениловый эфир смешивают и подвергают помолу в течение 20 минут и отжигают при 800°C на воздухе в течение двух часов. Однофазный BiFeO_3 получают при отмывке солевой матрицы дистиллированной водой.

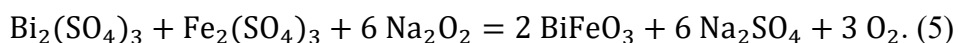
Несмотря на значительный прогресс в изучении оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, многие вопросы требуют своего дальнейшего разрешения. Сюда в первую очередь можно отнести технологические схемы их получения, особенно мультиферроика BiFeO_3 , так как качество получаемых образцов далеко от совершенства. Отмеченная ранее в [1] "...проблема изыскания и исследования СМ является актуальной для физики и химии твердого тела, а также

технологии неорганических материалов” остается важной и в настоящее время.

Перспективным методом синтеза оксидных соединений является метод твердофазного обмена, заключающийся в обмене структурными частями молекул реагирующих веществ. Он обладает одновременно комплексом свойств способов, которые приведены в литературе. В частности: 1 – в результате синтеза происходит образование реагентов в нано- и субмикроразмерном диапазоне, что характерно для методов совместного осаждения; 2 – в реакции образуется солевая матрица; 3 – реализуется быстрая скорость нагрева и управляемая скорость охлаждения, в том числе закалкой. В [32] осуществлен синтез феррита цинка в твердофазной системе $\text{ZnSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{O}_2$ реагирующей экзотермически в соответствии с уравнением:



Тепловой эффект реакции обеспечивает ее протекание в режиме теплового взрыва или горения с температурой $\sim 1300 \text{ K}$, что достаточно для образования феррита. Образование Na_2SO_4 препятствует агломерации частиц феррита, и он получается в виде субмикронных и наноразмерных частиц. Интерес представляет возможность образования феррита висмута в соответствии с реакцией:



Как следует из приведенного обзора образование BiFeO_3 чувствительно к условиям эксперимента, поэтому на данном этапе цель работы состояла в установлении принципиальной возможности образования мультиферроика BiFeO_3 методом твердофазного обмена без выяснения особенностей процесса.

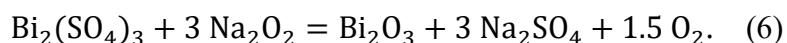
Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовались кристаллогидраты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.” Сушка кристаллогидратов во избежание гидролиза проводилась ступенчато. На первом этапе сушка осуществлялась в вакуумном сушильном шкафу в течение 6 часов при температуре $70\text{--}100^\circ\text{C}$. На втором этапе сушка проводилась в печи по контролируемой компьютером программе: 30 минут – 120°C , 2 часа – 186°C , 3 часа – 350°C . Степень дегидратации солей контролировали методами ДТА и ДСК по эндотермическим эффектам потери солями воды. Использовались приборы термического анализа “Термоскан 2”, прибор синхронного термического анализа [33], сканирующий калориметр ENLAB ELB-DSC100A. Пероксид натрия ТУ 6-16-124-93 и Fe_2O_3 квалификации “ч.д.а.” использовали

непосредственно. Все операции с приготовлением образцов, включая взвешивание и заполнение пресс-форм, проводились в изолированном боксе с оксидом кальция в качестве осушителя. Цилиндрические образцы для исследований получали путем прессования смесей под давлением 1500 кг/см². Использовался пресс с компьютерным управлением типа ТП-1-100. После горения продукты реакции измельчались и промывались на фильтре водой для удаления сульфата натрия. Фазовый состав полученных нерастворимых соединений производили в ИОНХ РАН. Использовался рентгеновский дифрактометр HAOYUAN DX-27MINI (Cu-K α излучение 1,54056 Å) с шагом сканирования 0,02°, в интервале значений θ от 10° до 60°. Качественный анализ фазового состава осуществляли с помощью базы данных PDF-2 в программном комплексе Jade 6.5.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$ в условиях ДТА сопровождается мощным экзотермическим эффектом, начинающимся при температуре 250°C и протекающим в соответствии с уравнением реакции:



Расчетное значение теплового эффекта реакции ΔH составляет 756.5 кДж с разогревом продуктов реакции до 1175 К при полном плавлении Na_2SO_4 (1157 К) и Bi_2O_3 (1098 К). Вследствие большого теплового эффекта в смеси $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$ после инициирования высокотемпературным точечным источником развивается самораспространяющаяся реакция с образованием желтовато-белого продукта, содержащего Bi_2O_3 и Na_2SO_4 (рис. 2).

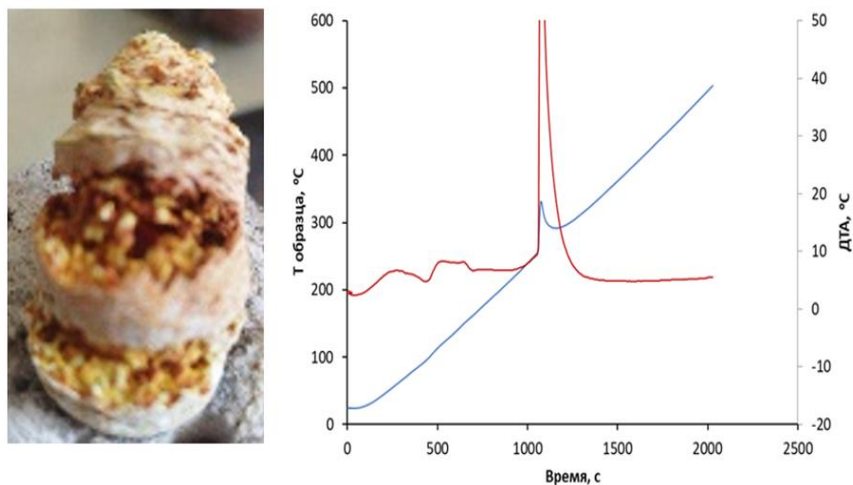
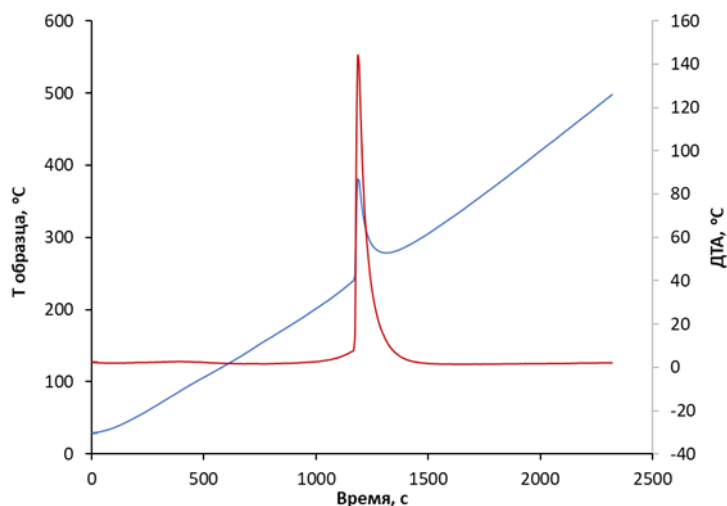


Рис. 2. Термограмма и продукт горения системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - 3 \text{Na}_2\text{O}_2$

Взаимодействие смеси $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$ начинается в условиях ДТА начинается также при температуре 250°C и сопровождается мощным экзотермическим эффектом (рис. 3).



Р и с . 3. Термограмма системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$

Спрессованные из смеси $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$ цилиндрические образцы после инициирования тепловым источником интенсивно горят со значительным разбуханием продукта реакции и образованием продукта темно-коричневого цвета.

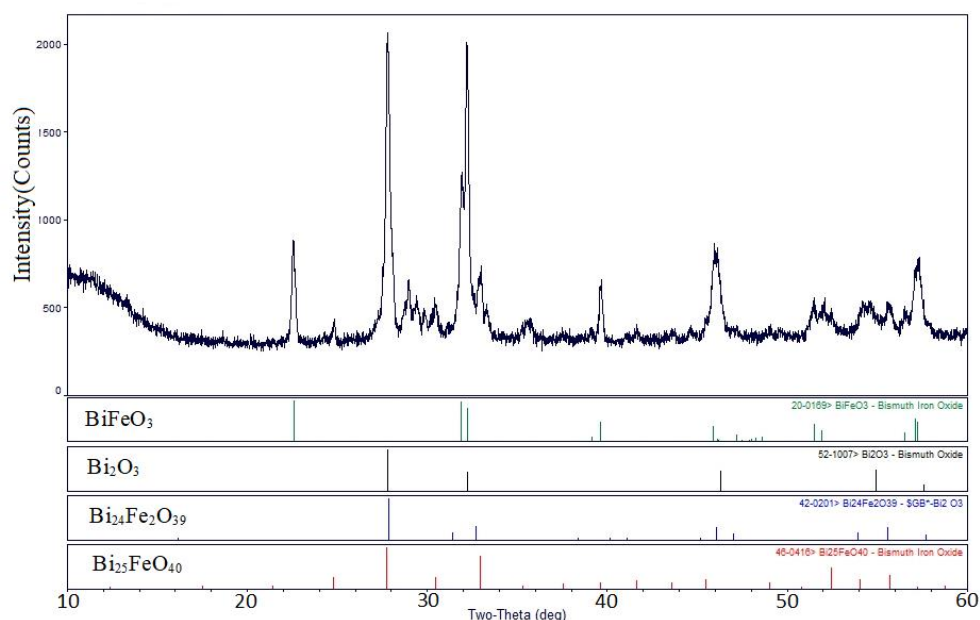


Р и с . 4. Развитие самораспространяющейся реакции и температура в системе $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$

Расчетное значение адиабатической температуры реакции 5 без учета инконгруэнтного плавления BiFeO_3 составляет $\sim 1357 \text{ K}$. С учетом

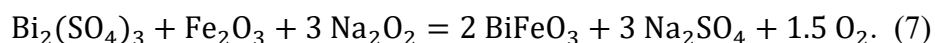
полного плавления Na_2SO_4 и частичного BiFeO_3 температура будет ограничена температурой плавления BiFeO_3 близкой к 1203 К (930°C). Как видно (рис.4), реакция 5 способна протекать в режиме самораспространяющегося синтеза с признаками значительного плавления. Измеренная температура с учетом теплопотерь составила 1157 К (884°C) и совпала с температурой плавления Na_2SO_4 . Температура пересечения экстраполяционных прямых восходящей и нисходящей ветвей температурного профиля волны горения (рис. 4) близка к 930°C, что практически совпадает с температурой инконгруэнтного плавления феррита висмута.

На рентгеновской дифрактограмме (рис. 5) продукта отделенного от Na_2SO_4 промывкой водой присутствуют характерные для BiFeO_3 рефлексы при $\sim 22,5^\circ$, дуплет при 32° и другие рефлексы BiFeO_3 . Вместе с тем присутствует рефлексы фаз, которые лишь предварительно можно отнести к Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.



Р и с . 5. Дифрактограмма нерастворимого продукта горения $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-6Na}_2\text{O}_2$

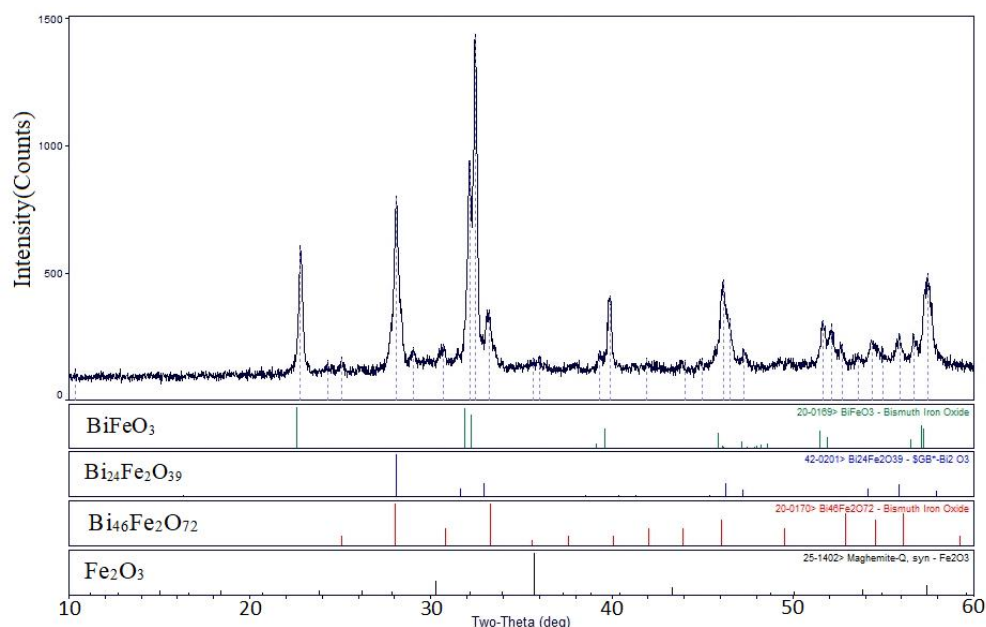
Снижение температуры реакции за счет замены $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на Fe_2O_3 с получением системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-3Na}_2\text{O}_2$ также позволяет осуществить процесс в режиме горения за счет экзотермической реакции.



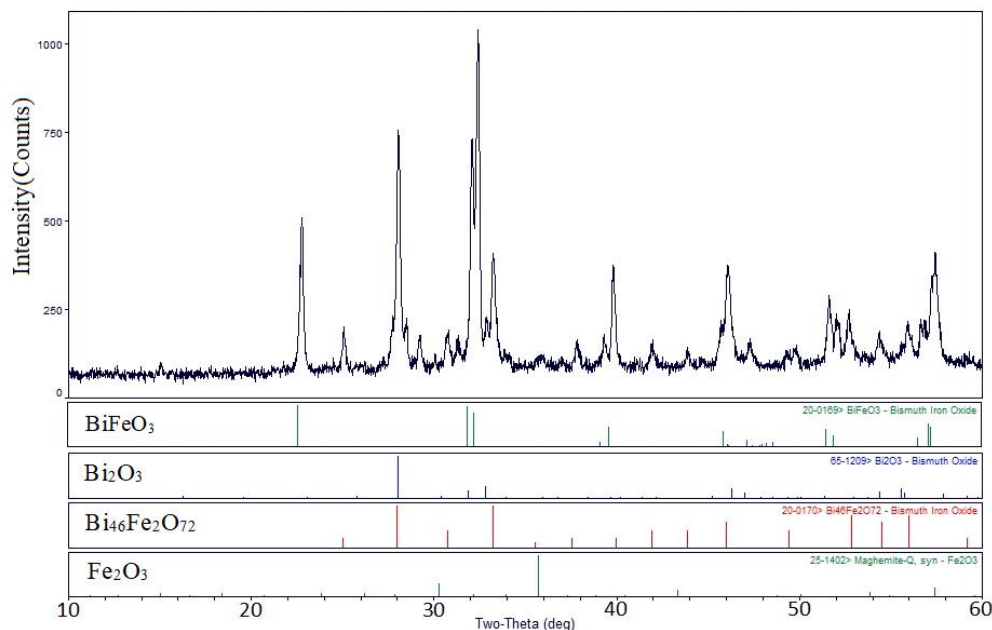
При этом также образуется фаза BiFeO_3 (рис. 6).

При нагреве полученного продукта до 700°C вместо ожидаемого увеличения содержания фазы BiFeO_3 наблюдалось усложнение дифрактограммы, что вероятно свидетельствует, наоборот, о распаде BiFeO_3 на примесные компоненты (рис. 7).

В таблице приведены величины некоторых термодинамических характеристики реакций твердофазного обмена в системах, содержащих $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и Na_2O_2 , рассчитанные с использованием данных [34–36] по методике [37]. Как видно, комбинируя состав систем можно в широком диапазоне изменять температурный режим синтеза, выбирая его оптимальное значение. Данные работы [32] показывают, что “тонкую настройку” синтеза методом твердофазного обмена можно осуществлять также, изменяя плотность реагирующей композиции, ее размер, массу и внешние тепловые условия.



Р и с . 6. Дифрактограмма нерастворимого продукта горения $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$



Р и с . 7. Дифрактограмма нерастворимого продукта горения системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$ после нагрева до 700°C

Т а б л и ц а 1

Зависимость теплового эффекта реакции образования BiFeO_3 и температуры разогрева продуктов от состава системы

Реакция	$-\Delta H_{298}$, кДж	T, К
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BiFeO}_3 + 6 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{O}_2$	1766.09	1357
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BiFeO}_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{O}_2$	892.76	1230
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BiFeO}_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{O}_2$	1009.62	1360
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} 2 \text{BiFeO}_3 + 4 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{O}_2$	892.76	1135

Заключение

Оценка термодинамических параметров и экспериментальные данные показали, что самораспространяющийся твердофазный обмен, протекающий в твердофазных системах $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ вполне удовлетворяет условиям образования мультиферроика BiFeO_3 . Многовариантность условий процесса по составу и термодинамическим

характеристикам может быть положена в основу разработки технологических методов синтеза феррита висмута.

Благодарность

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова Никифоровой Галине Евгеньевне за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

Информация о финансовой поддержке

Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 126012215939-1).

Список литературы

1. Веневцев Ю.Н., Любимова В.Н. Сегнетомагнитные вещества / Москва: Наука, 1990. 184 с.
2. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593-620. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201206b.0593>
3. Suzdalev I.P. Multifunctional nanomaterials // Russ. Chem. Rev. 2009. 78 (3), P. 249-282. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n03ABEH003901>
4. Калгин А.В., Григорьев Е.С., Граби З.Х. Магнитоэлектрический эффект: история, современное состояние исследований и перспективы применения // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2013. № 03/2 (122). С. 49-63.
5. Композитный магнитоэлектрик на основе керамики ниобата натрия–калия и феррита бария / О.В. Малышкина, Г.С. Шишков, А.И. Иванова, Ю.А. Малышкин, Ю. А. Алехина // Изв. РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 11. С. 1670-1673. <https://doi.org/10.31857/S0367676520110174>
6. Controllable gnetoelectric coupling behavior in CoFe_2O_4 – $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ nanostructured films / Wan J.-g., Weng Y., Wu Y., Li Zh., Liu J.-m., Wang G. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 465708-465712. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/46/465708>
7. Журавлев В.А., Минин Р.В., Итин В.И. Композиционные мультиферроики составов $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $x\text{BaTiO}_3$ И $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ – $x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ с темплатной структурой // Изв. вузов . Физика. 2022. Т. 65. № 12. С.117-127. <https://doi.org/10.17223/00213411/65/12/117>
8. Magnetic and magnetoelectric properties of particulate $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ – $(1-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites / Gridnev S.A., Kalgin A.V., Amirov A.A., Milov I.K. // Ferroelectrics. 2010. Vol. 397. P. 142–150. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.484775>
9. Лалетин В.М. Магнитоэлектрические свойства объемных керамических материалов цирконат-титанат бария свинца – феррит никеля // Вестник Новгородского государственного университета. 2014. №80. С.60-64.

10. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 2463-2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
11. Великанова И.А., Глинская А.А., Дудчик Г.П. Синтез и исследование свойств новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 // *Труды БГТУ*. 2019. Серия 2. № 1. С. 112-120.
12. Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ / Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, В.В. Сиколенко [и др.] // *Физика твердого тела*. 2014, Т. 56. № 11. С. 2191-2196.
13. Влияние предварительной механохимической обработки на фотокаталитическую активность феррита висмута / Т.В. Краснякова, С.А. Юрчило, В.В. Моренко, и др. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 3. С. 359-365. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030181>.
14. Selbach S. M., Mari-Ann Einarsrud, Tor Grande On the Thermodynamic Stability of BiFeO_3 // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P.169-173.
15. Royen P., Swars K. Das System Wirmutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd // *Angew. Chem.* 69. Jahrg. 1957. Nr. 24.
16. Low Temperature Synthesis and Properties of BiFeO_3 / Asad Feroze, Muhammad Idrees, Deok-Kee Kim et al // *Journal of electronic materials*. V. 46. No. 7. 2017. P.4582-4589. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5463-3>
17. Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V. Specific Features of BiFeO_3 Formation in a Mixture of Bismuth (III) and Iron (III) Oxides // *Russian Journal of General Chemistry*. 2003. Vol. 73. No. 11. P. 1676-1680.
18. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.M. Liu, Z.G. Liu // *Appl.* 2004. V. 84. P. 1731-1733 <https://doi.org/10.1063/1.1667612>
19. Ендржеевская-Шурыгина В.Ю., Жереб В.П., Бабицкий Н.А. Кинетика твердофазного синтеза феррита висмута со структурой силленита // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2012. 6 (5). С. 696-702.
20. Valant M., Axelsson A.K., Alford N. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. № 22. P. 5431-5436.
21. Химические и механохимические методы оптимизации свойств BiFeO_3 / А.И. Миллер, И.А. Вербенко, А.А. Гусев, А.А. Павелко, К.П. Андриюшин, Л.А. Резниченко // *Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы»*. 2011. 08.2. С. 4-6.
22. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ / А.А. Амиров [и др.] // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. № 6. С.1123-1126.
23. Оксидные соединения системы оксид висмута (III) – оксид железа (III) Часть II. Расплавы и термодинамические свойства / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб, Л.Т. Денисова, В.М. Скориков // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 3. 2012. № 5. P. 261-273.

24. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃ / M. S. Bernardo, T. Jardim, M. Peiteado et al. // J. Eur. Cer. Soc. 2011. V. 31. №16. P. 3047-3053. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018>
25. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование парообразования в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃ // Журн. физ. хим. 2011. Т.85. № 1. С. 31-35.
26. Carvalho T.T., Tavares P.B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃ // Mater. Lett. 2008. V.62. P. 3984-3986.
27. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites/ C. Chen, J. Cheng, Yu Sh., L. Che, Z. Meng // Journ. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 135-139.
28. Microstructural, optical and magnetic characterizations of BiFeO₃ multiferroic nanoparticles synthesized via a sol-gel process / Heng Wu, Piaojie Xue, Yao Lu, Xinhua Zhu // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 731. P. 471-477.
29. Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического BiFeO₃ / О.В. Проскурина [и др.] // Ж. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 160-167. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X>
30. Формирование наночастиц BiFeO₃ с использованием струйного микрореактора / О.В. Проскурина, И.В. Ноговицин, Т.С. Ильина, Д.П. Данилович, Р.Ш. Абиев, В.В. Гусаров // Ж. общей химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1699-1704. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18100189>
31. Synthesis and investigation of properties of new solid solutions on the base of bismuth ferrite BiFeO₃ / L.A. Bashkirov, G.P. Dudchik, A.A. Glinskaya, I.A. Vialikanava // Sviridov Readings. Minsk. 2019. Iss. 15. P. 19-31.
32. Шаповалов В.В., Берестовая А.А. Анализ процесса образования феррита цинка при твердофазном обмене в системе ZnSO₄-Fe₂(SO₄)₃-Na₂O₂ в условиях динамического нагрева // Вестник Тверского гос-го университета. Серия: Химия. 2024. № 3(57). С. 50. <https://doi.org/10.26456/vtchem2024.3.5>
33. Прибор термического анализа с открытым аппаратным и программным интерфейсом / В.В. Шаповалов, И.А. Удодов, О.Ю. Светлаков, С.В. Журавлев, Е.Ю. Капитанчук // Физика и техника высоких давлений. 2024. Т. 34. № 4. С.1-7.
34. Термические константы веществ: база данных [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>
35. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин [и др.] // Справочник под редакцией А.П. Зефинова. Москва: Атомиздат. 1965. 460 с.
36. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Synthesis of 3d-Metal Spinels in Oxide-Salt Systems / V.V. Shapovalov, A.A. Berestovaya, O.Yu. Svetlakov, and V.O. Gromenko // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2025. Vol. 70. No. 12. P. 1910-1917. <https://doi.org/10.1134/S0036023625603964>
37. Phapale S., Mishra R., Das D. Standard Enthalpy of Formation and Heat Capacity of Compounds in the Pseudo-Binary Bi₂O₃-Fe₂O₃ System // J. Nucl. Mater. 2008. V.373. P.137-141. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.036>

Об авторах:

ШАПОВАЛОВ Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: wwshapovalov@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8634-8929, SPIN-код: 2428-5889, РИНЦ AuthorID: 823100.

СВЕТЛАКОВ Олег Юрьевич – научный сотрудник отдела синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: nkam77@mail.ru, ORCID: 0009-0003-6351-3751, SPIN-код: 1686-7927, РИНЦ AuthorID: 1269386.

ГРОМЕНКО Виктория Олеговна – младший научный сотрудник отдела синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: vika_gromenko@mail.ru, ORCID: 0009-0002-8629-104X, SPIN-код: 5932-3822, РИНЦ AuthorID: 1301260.

FORMATION OF BiFeO_3 BY SOLID-PHASE EXCHANGE SELF-PROPAGATION INTERACTION IN THE SYSTEMS $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ AND $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$

V.V. Shapovalov, O.Yu. Svetlakov, V.O. Gromenko

*Research Institute "Reaktivelectron", Donetsk
Department of Inorganic Synthesis*

Bismuth ferrite (BiFeO_3) and composites based on it are promising materials possessing both magnetic and ferroelectric properties, making them promising for use in new electronic devices controlled by static electric potential and magnetic fields. A solid-phase exchange method, occurring as a self-propagating reaction equivalent to combustion in systems containing $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 , and Na_2O_2 , is considered for the first time as a method for synthesizing bismuth ferrite. According to the calculated thermodynamic characteristics of the reactions, the temperature range of the processes lies within the temperature range of bismuth ferrite formation. The formation of BiFeO_3 has been experimentally confirmed. Multiple process conditions for temperature, composition, and thermophysical characteristics allow for the selection of optimal process parameters for bismuth ferrite synthesis.

Keywords: *multiferroic, bismuth ferrite, synthesis, sodium peroxide, solid-phase exchange, combustion, diffraction pattern*

Дата поступления в редакцию: 17.02.2026.

Дата принятия в печать: 24.02.2026.