

УДК 544.778.4-022.532.057

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ $LaFeO_3$

Нгуен Ань Тьен<sup>\*\*</sup>, Нгуен Туан Хань<sup>\*</sup>, Чан Тхи Тху Зунг<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Хошиминский государственный педагогический университет

Вьетнам, Хошимин, район 5, Дуонг Вуонг, Уорд 4, 280

<sup>\*\*</sup> Воронежский государственный университет

Воронеж, Университетская пл., 1

anhvien0601@rambler.ru

**Аннотация:** Золь – гель методом с использованием олеиновой и лимонной кислот в качестве ПАВ получены нанокристаллы  $LaFeO_3$ . Независимо от использованных ПАВ размер частиц  $LaFeO_3$  после отжига при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч не превышает 50 нм. Использование лимонной кислоты не только снижает средний размер частиц порошков  $LaFeO_3$ , но и повышает их площадь поверхностей по сравнению с использованием олеиновой кислоты после отжига образцов при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** золь – гель метод, нанокристаллы –  $LaFeO_3$ , олеиновая кислота, лимонная кислота, площадь поверхностей порошков.

### Введение

Получение и исследование свойств нанокристаллов в последнее время уделяется большое внимание [1, 2]. Это связано в частности с тем, что наноразмерные частицы имеют комплекс новых свойств по сравнению со своими макроразмерными химическими аналогами [1–3].

Соединения со структурой перовскита типа  $ABO_3$  (где,  $A =$  редкоземельные элементы, как  $La, Y$ ;  $B = Mn, Fe, Co, Ni, Cd$ ) являются перспективными материалами для применения в качестве элементов памяти в логических устройствах в вычислительной технике, в качестве катализаторов, газовых сепараторов, катодов твердооксидных топливных элементов, сенсорных и магнитооптических материалов, датчиков магнитного поля и даже для адсорбции ионов тяжёлых металлов, как  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и т.д [4, 5]. Для получения этих соединений обычно применяют керамический синтез. Недостатком этого метода является требование высокой температуры ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ) для получения однофазного продукта, приводящего к повышению среднего размера, поверхности и неоднородности полученных частиц из-за их слипания.

В настоящее время применяются такие основные методы синтеза наноматериалов, как криохимическая кристаллизация, механохимический, гидротермальный, электрохимический и золь – гель синтезы. Наиболее перспективным, экономичным и экологически чистым является золь–гель метод, позволяющий получать высокодисперсные порошки, волокна или тонкие пленки из растворов при температурах более низких, чем в случае традиционных твердофазных систем [7, 8].

Цель настоящей работы – исследование влияния поверхностно-активных веществ (в частности, олеиновой и лимонной кислот) на размер, морфологию и физико-химические свойства нанокристаллов  $LaFeO_3$ , полученных золь – гель методом.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных веществ использовали водный раствор аммиака «ч.д.а.» и эквимольные смеси нитратов лантана «х.ч.» и железа (III) «х.ч.». Растворы нитратов смешивали непосредственно перед осаждением. Нанокристаллы феррита лантана были получены двумя способами.

1. К кипящей воде прибавляли при перемешивании эквимольную смесь растворов  $Fe(NO_3)_3$ , 0,5M и  $La(NO_3)_3$ , 0,5M. Перед соосаждением в кипящей воде добавляли олеиновую кислоту (в качестве ПАВ). После введения солей кипячение продолжали ещё 10 минут. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем к нему при перемешивании магнитной мешалкой добавляли раствор аммиака (5 мас. %) в количестве, необходимом для полного осаждения катионов  $Fe^{3+}$  и  $La^{3+}$ . Осажденные гидроксиды перемешивали в течение 15 – 20 минут. После отделения на вакуум - фильтре осадки промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Полученный осадок (порошок) прокаливали на воздухе от комнатной температуры до 850 °C для проверки завершения кристаллизации и образования однородной фазы.

2. К раствору лимонной кислоты прибавляли при перемешивании эквимольную смесь растворов  $Fe(NO_3)_3$ , 0,5M и  $La(NO_3)_3$ , 0,5M. Количество лимонной кислоты было добавлено с массовым соотношением  $(Fe^{3+} + La^{3+}) : acid = 1:1,2$  [9, 10]. После введения солей использовали водный раствор аммиака (5 мас. %) для контролирования  $pH = 9 \div 10$ . Задержали полученный раствор при температуре 85 °C для исчезновения воды до получения гели прозрачного желтого цвета. Нагревали полученный гель при 120 °C в течение 6 часов, а затем подняли температуру до 850 °C для проверки завершения кристаллизации и образования однородной фазы.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр D8-ADVANCE,  $CuK_\alpha$ -излучение). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных JCPDS.

Форму и размер полученных частиц определяли по данным сканирующей электронной микроскопии (SEM LEI) и просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM 1400).

Площадь поверхностей полученных порошков определяли с помощью метода Brunauer-Emmett-Teller (BET) на приборе Quantachrome Nova 1200e.

### Результаты и их обсуждения

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в образцах, полученных двумя способами, после отжига при 850 °С в течение 3 часов установлено образование только одной фазы, принадлежащей соединению  $LaFeO_3$  с орторомбической структурой (O) [8]. По данным результатов цифровой обработки дифрактограмм порошков  $LaFeO_3$  (см. Таблицу 1), полученных описанными выше способами, параметры элементарных ячеек фазы  $LaFeO_3$  с орторомбической структурой, рассчитанные на базе S.G.: Pbnm [8], составляют:  $a = 5,557 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,565 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,857 \text{ \AA}$ , что подтверждается результатами работы [11], в которой соответствующие параметры кристаллической ячейки были рассчитаны методом полнопрофильного Ритвельда с использованием программы Fullprof.

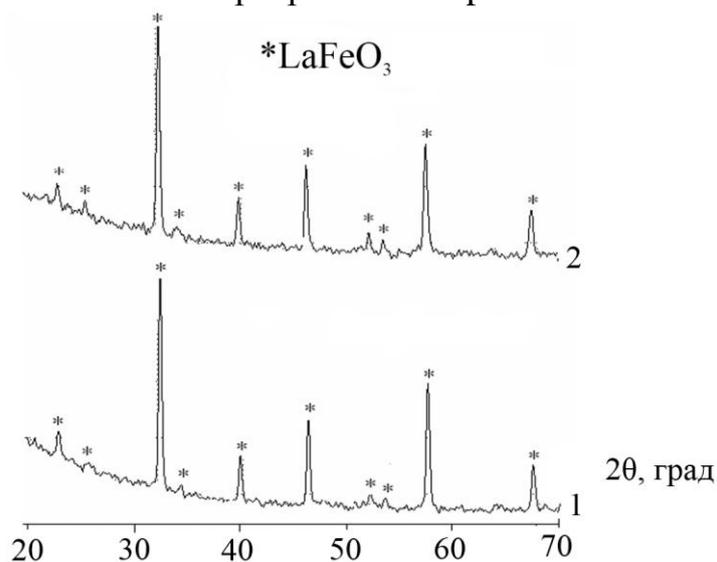


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков  $LaFeO_3$ , синтезированных описанными выше двумя способами, после отжига при 850 °С в течение 3 часов. Номер дифрактограммы отвечает номеру способа

Как показывают данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, образовавшиеся при отжиге кристаллы  $LaFeO_3$ , попадают в диапазон размеров до 50 нм, независимо от их синтетической предыстории (рис. 2 и 3). При этом размер частиц кристаллов феррита лантана, полученных вторым способом (при использовании в качестве ПАВ – лимонной кислоты) немного меньше размера частиц  $LaFeO_3$ , синтезированных при использовании олеиновой кислоты.

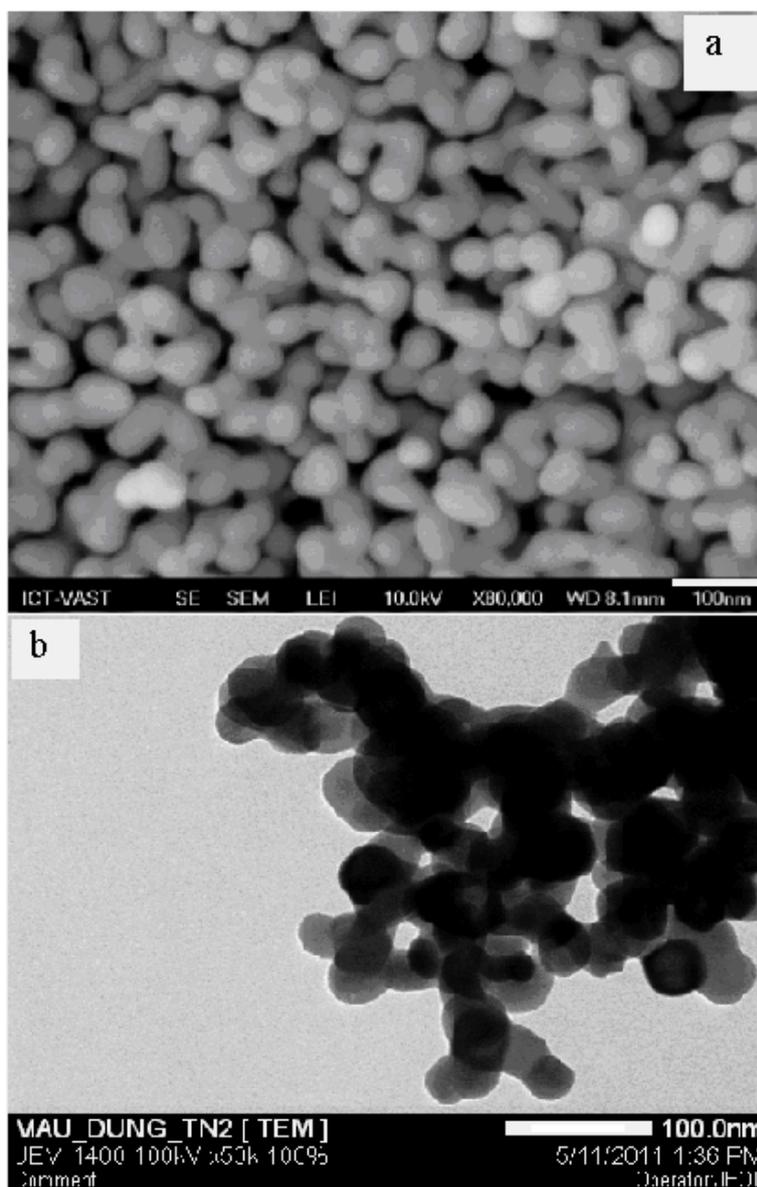


Рис. 2. СЭМ (а) и ПЭМ (b) – изображения порошков  $LaFeO_3$ , полученных первым способом, после отжига при  $850^\circ C$  в течение 3 часов

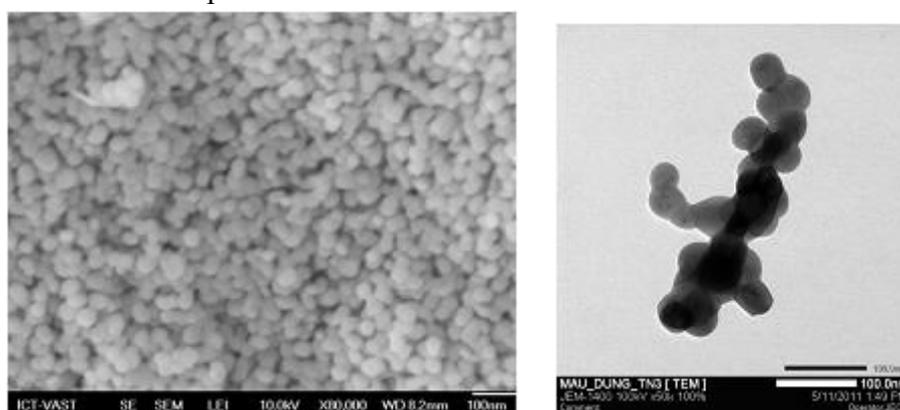


Рис. 3. СЭМ (левый рисунок) и ПЭМ (правый рисунок) – изображения порошков  $LaFeO_3$ , полученных вторым способом, после отжига при  $850^\circ C$  в течение 3 часов

Таблица 1. Результаты цифровой обработки дифрактограмм порошков  $LaFeO_3$

№ линии по порядку (слева направо)	$2\theta$ , град.	Интенсивность	Межплоскостные расстояния, $d$ , Å	% по фазовому составу	Индексы интерференции		
					h	k	l
1	22,70	18	3,917	8,3	1	0	0
2	25,40	6	3,506	2,8	-	-	-
3	32,26	196	2,771	100,0	1	1	0
4	39,78	39	2,265	21,2	1	1	1
5	41,50	5	2,176	3,3	-	-	-
6	46,25	73	1,965	35,1	2	0	0
7	52,06	16	1,755	7,5	2	1	0
8	53,50	7	1,713	3,5	-	-	-
9	57,48	107	1,603	50,2	2	1	1
10	67,45	45	1,389	20,5	2	2	0

Видно, что размер частиц варьируется от 20 до 50 нм и частицы имеют однородную форму: приблизительно круглую и круглую со слабо выраженной огранкой. Таким образом, золь – гель метод действительно позволяет достичь высокой однородности частиц по размерам и формам. Однако порошки, полученные золь – гель методом, обычно находятся близко друг от друга или слипаются, что затрудняет построение гистограмм распределения частиц образцов по размерам для сравнения образцов, если разница их размеров незначительна.

С помощью метода ВЕТ было показано, что площадь поверхностей порошков  $LaFeO_3$ , полученных золь-гель методом при использовании лимонной кислоты примерно в два раза больше ( $S_2 \approx 50,00 \text{ м}^2/\text{г}$ ), чем площади поверхностей порошков  $LaFeO_3$  ( $S_1 \approx 27,00 \text{ м}^2/\text{г}$ ), синтезированных при использовании олеиновой кислоты.

Таким образом, использование в качестве ПАВ лимонной кислоты не только снижает средний размер частиц порошков  $LaFeO_3$ , но и повышает их площадь поверхностей по сравнению с использованием олеиновой кислоты после отжига образцов при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

### Заключение

Золь – гель методом получен нанокристаллический  $LaFeO_3$  размером до 50 нм после отжига образцов при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Показано, что размер частиц полученных кристаллов  $LaFeO_3$  и их площадь поверхностей сильно зависят от использованных поверхностно-активных веществ (лимонной и олеиновой кислот).

*This work was supported by the Scientific Research Collaboration Program of Nguyen Tat Thanh University, grant № 2011 CNHH-05.*

**Библиографический список:**

1. **Губин, С.П.** Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539-569.
2. **Андриевский, Р.А.** Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – № 5. – С. 50-56.
3. **Лякишев, Н.П.** Получение и физико-химические свойства объемных нанокристаллических материалов / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.
4. **Shen, Hai** Preparation and characterization of perovskite  $\text{ReFeO}_3$  nanocrystalline powders / Hai Shen, Jiayue Xu, Wu Anhua // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28. – I. 3. – P. 416-419.
5. **Shen, S.T.** Comparative Study of Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Carbon Monoxide Over the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$  (B = Mn, Fe, Co, Ni) Catalysts / S.T. Shen, H.S. Weng // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1998. – V. 37. – P. 2654-2661.
6. **Stolen, S.** Heat capacity and thermodynamic properties of  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaCoO}_3$  from T = 13 K to T = 1000 K / S. Stolen, F. Gronvold, H. Brinks // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1998. – V. 30. – P. 365-377.
7. **Brinker C.J., Scherer G.W.** Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, 1990. – 908 p.
8. **Нгуен Ань Тьен.** Синтез, структура и свойства нанопорошков  $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$  (x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3): дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01: защищена 24.12.2009 / Ань Тьен Нгуен. – Воронеж: ВГУ, 2009. – 153 с.
9. **Quing, Xu.** Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic-ionic conduction properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.8}\text{CoFeO}_3$  perovskite-type complex oxides / Xu Quing // Scripta Materialia. – 2004. – V. 50. – P. 165-170.
10. **McCusker, L.B.** Crystallographic Changes and Thermal properties of Lanthanum-Strontium Ferromanganites between RT and 700 °C / L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, L. Dufour // Solid State Ionics. – 2004. – V. 176. – P. 9-16.
11. **Филонова, Е.А.** Фазовые равновесия в системе  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  –  $\text{SrMnO}_3$  –  $\text{LaFeO}_3$  –  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  / Е.А. Филонова, А.Н. Дёмина, Е.А. Клейбаум, Л.Я. Гаврилова, А.Н. Петров // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 497-501.