

В.С. Бушкова, Б.К. Остафійчук, Ю.М. Тафійчук, І.П. Яремій

## Синтез нанорозмірних порошків зі структурою перовскиту

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bushkovavira@rambler.ru*

В даній роботі синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння та досліджено порошки ортофериту лантану. Після проведеного спікання за температури 1123 К отримано тільки одну фазу, що відповідала твердому розчину  $\text{LaFeO}_3$ . Встановлено, що отримані порошки агломеровані, а розмір їх кристалітів не перевищує 50 нм. Досліджено процеси фазових перетворень та хімічних реакцій, що супроводжують нагрівання синтезованого матеріалу в діапазоні температур 298 – 1173 К. Показано, що під час нагрівання порошку за температури 1043 К відбувається процес формування фази  $\text{LaFeO}_3$ .

**Ключові слова:** золь-гель технологія, ферит лантану, нанорозмірні порошки, агломерати, термічна реакція.

*Стаття поступила до редакції 12.06.2014; прийнята до друку 15.12.2014.*

### Вступ

Структурний тип перовскиту із загальною формулою  $\text{ABO}_3$  є одним із найпоширеніших серед неорганічних речовин, оскільки реалізується в величезному числі оксидних систем (наприклад,  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ;  $B = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ti}$ ) [1-3]. Кількість сполук із перовскитоподібною структурою значно розширюється внаслідок можливості ізо- чи гетероморфного заміщення йонів, що веде до утворення широкого класу речовин, так званих подвійних перовскитів.

Особливістю перовскитної структури є її здатність до можливих комбінацій із фрагментами інших структур, в результаті чого можуть виникати нові каркасні або шаруваті композитивні структури. Тверді розчини зі структурою перовскиту викликають підвищений інтерес у зв'язку з особливостями фізичних і хімічних властивостей досліджуваних систем, в тому числі, в зв'язку з дослідженнями таких важливих явищ як високотемпературна надпровідність, ефект колосального магнітоопору, киснева проникність, електрична провідність, каталітична активність [4].

Ідеальна елементарна комірка перовскитної сполуки має кубічну структуру, однак серед простих та подвійних перовскитів зустрічаються сполуки із тетрагональними, ромбічними, ромбодрічними, моноклінними та триклінними структурами. Значне різноманіття хімічних елементів, що можуть утворювати сполуки зі структурою перовскиту, різноманітність типів деформації, здатність до утворення як катіон- так і

аніондефіцитних структур, приводять до надзвичайно широкого спектру їх фізичних властивостей. Серед перовскитних матеріалів зустрічаються такі явища як сегнето- та п'єзоелектричність, висока електронна та йонна провідність, фері- і антиферимагнетизм, колосальний магніторезистивний ефект, надпровідність.

Вирішальну роль відіграють кристали з перовскитною структурою в п'єзо- та електрокерамічній промисловості, широко використовуються як функціональні матеріали електронної техніки та лазерні матеріали, сенсори та каталізатори, знаходять дедалі ширше застосування в твердотільних оксидних паливних елементах [5].

На сьогодні серед дослідників, як із кристалографічної точки зору, так і з точки зору дослідження впливу структурних параметрів на фізичні властивості матеріалів, викликає зацікавлення технологія отримання матеріалів зі структурою перовскиту.

Останнім часом значний інтерес представляє отримання та дослідження нанопорошків ортофериту  $\text{LaFeO}_3$  з перовскитоподібною структурою [6-8], який володіє широким набором важливих для застосування властивостей, а саме: завдяки кисневій проникності і високій електричній провідності є перспективним матеріалом для створення газових сенсорів і електродів твердооксидних паливних елементів, вони добре себе зарекомендували і в якості каталізаторів повного окислення в різних реакціях газоочистки.

В даний час для синтезу феромагнітних оксидних матеріалів велика увага приділяється хімічним методам гомогенізації феритоутворюючих

компонентів, що забезпечує високу хімічну однорідність і активність порошків. Найбільш перспективним, економічним та екологічно чистим є золь-гель метод, що дозволяє отримувати високодисперсні порошки, волокна або тонкі плівки з розчинів при температурах нижчих, ніж у випадку традиційного твердофазного способу синтезу складних оксидних систем.

Згідно з літературними даними [9, 10], метод золь-гель за участі автогоріння не використовувався для отримання нанокристалів цього з'єднання.

Метою даної роботи є розробка модифікації золь-гель технології за участі автогоріння в процесі отримання нанорозмірних порошків складу  $\text{LaFeO}_3$ .

## I. Експериментальна частина

У даній роботі оксидну сполуку  $\text{LaFeO}_3$  було синтезовано за допомогою методу золь-гель за участі автогоріння. При синтезі фериту лантану для отримання золю використано 0,01 моля нітрату лантану, 0,01 моля нітрату заліза та 0,02 моля лимонної кислоти. Кожний з нітратів та лимонну кислоту було розчинено в дистильованій воді, враховуючи молярне відношення нітратів металів до лимонної кислоти 1:1.

Для регулювання рівня  $pH=7$  до змішаного розчину додано невелику кількість 25%-го водного розчину аміаку. Нейтралізація дисперсійного середовища призводить до інтенсивного утворення агрегатів частинок. Після цього отриманий розчин випаровувався при  $T=403\text{ K}$  протягом тривалого часу, після чого відбувся процес автогоріння ксерогелю, в результаті якого було отримано нанорозмірні порошки.

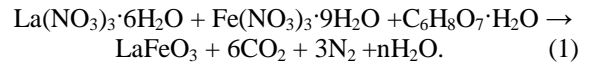
Фазовий склад контролювався за допомогою рентгеноструктурного аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням  $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ . Морфологію порошку досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScope JSM-5000 виробництва JEOL.

Термічний аналіз фериту лантану проведено за допомогою синхронного термічного аналізатора STA 449 F3 Jupiter у режимі лінійного нагріву зі швидкістю  $10\text{ град}\cdot\text{хв}^{-1}$  в інтервалі температур 298 – 1173 K, в результаті якого експериментально отримані криві диференціального термічного аналізу (ДТА) і термогравіметричного аналізу (ТГ). Зміна маси при нагріванні визначалася з точністю  $10^{-6}$  кг.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

Серед різних методів отримання нанорозмірних порошкових матеріалів, велику увагу привернув до себе золь-гель метод за участі автогоріння. У роботі [11] описано особливості синтезу за допомогою вказаної технології складних оксидних систем зі

структурою шпінелі. Ортоферит лантану, який має перовскитну структуру просторової групи  $Pbnm$ , утворюється внаслідок проходження хімічної реакції:



Експериментальну рентгенівську дифрактограму отриманого порошку після проходження процесу автогоріння наведено на рис. 1. В основному, дифрактограма показує наявність кристалічної фази, що відповідає фазі фериту лантану з орторомбічною перовскитною структурою. Проте, на рис. 1 спостерігаються додаткові рефлекси, які, як виявилось, відповідають фазі оксиду лантану  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Крім цього, на вказаній дифрактограмі зафіксовано наявність фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  гексагональної структури. Це свідчить про те, що для формування порошків ортофериту лантану, швидше за все, не достатньо дуже короткого часу (декілька секунд), протягом якого безпосередньо відбувається процес автогоріння ксерогелю.

З метою отримання однофазного  $\text{LaFeO}_3$  проведено спікання порошків за температури 1123 K протягом 1 години. В результаті чого, внаслідок повторного рентгеноструктурного аналізу, було отримано тільки одну фазу, що відповідала твердому розчину ортофериту лантану (рис. 2). Таким чином, за температури 1123 K оксиди лантана та заліза розташовуються по вакансіях кристалічної ґратки

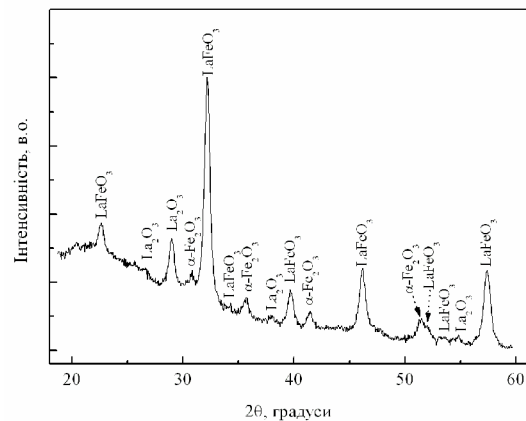


Рис. 1. Дифрактограма порошку фериту лантану.

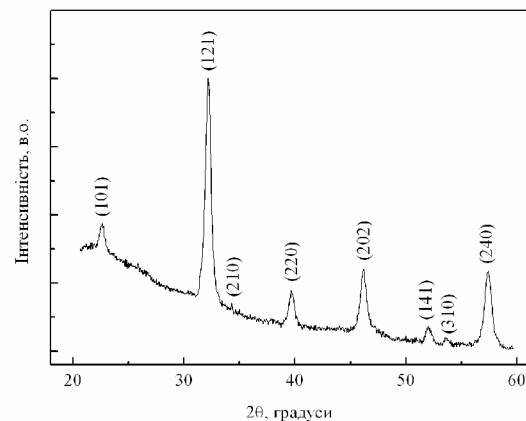


Рис. 2. Дифрактограма відпаленого  $\text{LaFeO}_3$ .

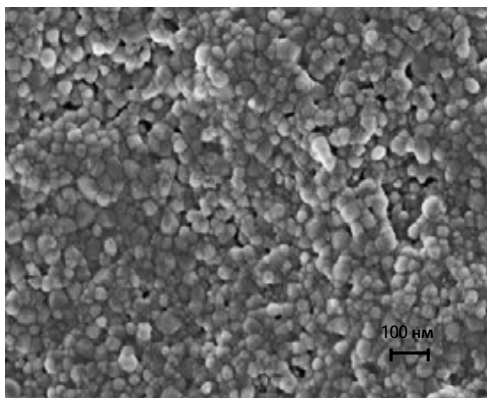


Рис. 3. Мікрофотографія феритового порошку.

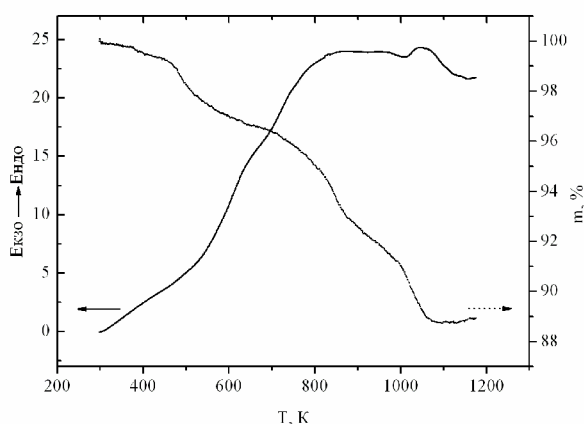


Рис. 4. ДТА-ТГ криві LaFeO<sub>3</sub>.

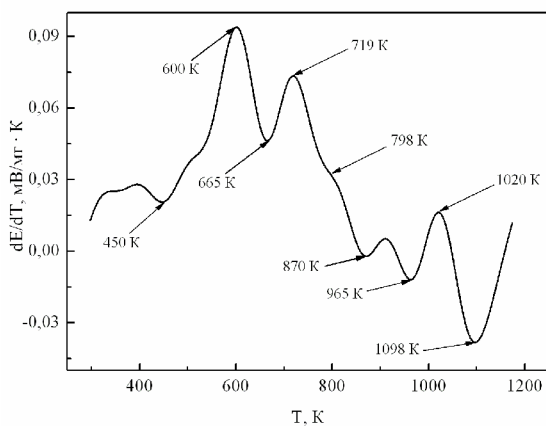


Рис. 5. Температурна залежність похідної ДТА-кривої для фериту лантану.

фериту лантану [12].

Середній діаметр частинок порошкоподібного LaFeO<sub>3</sub> встановлено з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0.9\lambda}{b \cdot \cos q}, \quad (2)$$

де  $\beta$  – ефективна півширина піку дифракції рентгенівських променів з довжиною хвилі  $\lambda$  на кулі  $\theta$ . Результат розрахунків показав, що розмір областей когерентного розсіювання знаходиться в діапазоні 25 – 45 нм.

Відомо, що частинки порошкоподібного продукту, отриманого золь-гель методом, як правило, агломеровані, що впливає на фізико-хімічні і механічні властивості матеріалу. На процес агломерації частинок оксидів металів, впливають концентрації вихідних реагентів, кислотність середовища, присутність поверхнево-активних речовин, температура, природа розчинника та інші чинники, тому досить важко однозначно встановити причину агломерації.

Дослідження методом електронної мікроскопії показали, що порошки фериту лантану агломеровані, а розмір їх кристалітів після спікання за температури 1123 K не перевищує 50 нм (рис. 3).

Для ідентифікації теплових явищ і процесів, що їх обумовлюють, було досліджено синтезований матеріал методом ДТА і ТГ-аналізу.

Диференціальний термоаналіз отриманого порошку після проходження процесу автогоріння (рис. 4) не показав явно виражених інтенсивних за величиною термо ефектів, тому було проведено додаткове диференціювання отриманих ДТА-даних (рис. 5), що дозволило з високою точністю встановити температуру початку термічних ефектів.

На рис. 5 представлено температурну залежність похідної  $dE/dT$  різниці показів термопар в еталоні та досліджуваному зразку. В даному випадку на термограмі спостерігаються інтенсивні мінімуми та максимумами, які відповідають за тривалість термо ефектів.

Судячи з рис. 5, нагрівання порошків LaFeO<sub>3</sub> до температури близько 450 K викликає початок ендотермічного ефекту. Даний ефект закінчується за температури 600 K та супроводжується втратою маси зразка 2,2 % (рис. 4). Вказаний ендоефект зумовлений десорбцією адсорбованої води [13].

При подальшому нагріванні порошків до значно вищих температур, виникає ще один ефект, на який витрачається тепло. Однак, в даному випадку ендоефект практично не супроводжується зміною маси порошку. З літературних джерел [14] відомо, що для ортофериту лантану  $T \approx 700$  K є температурою Нееля. А це значить, що термо ефект в діапазоні температур 665 K – 719 K може вказувати на магнітний перехід: феримагнетик – парамагнетик.

У третьому діапазоні температур 798 K – 840 K спостерігається невеликий екзотермічний пік. Автори роботи [15] встановили, що при нагріванні оксиду лантану за температури близько 800 K відбувається екзотермічний процес карбонізації, внаслідок якого формується фаза діоксикарбоната лантану (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) згідно реакції:

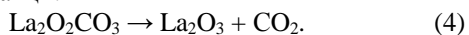


Таким чином, даний термо ефект пов'язаний з кристалізацією діоксикарбоната лантану. Разом з цим, у вказаній області температур відбувається зміна маси 1,9 %, що, ймовірно, пов'язано з ліквідацією дрібних пор між частинками в агломератах.

На рис. 4 в інтервалі температур 965 K – 1020 K спостерігається чіткий ендотермічний пік, який

плавно переходить у екзотермічний пік за температур 1020 К – 1098 К, що підтверджує хід кривої (рис. 5). Крім цього, ендотермічний ефект супроводжується зменшенням ваги 2,8 %.

Слід зауважити, що в роботі [15] у діапазоні температур 973 К – 1023 К зафіксовано розклад диоксикарбоната лантану з проходженням ендотермічної реакції:



За таких умов при подальшому нагріванні оксид лантану вступає в реакцію з оксидом заліза, що призводить до формування фази  $\text{LaFeO}_3$ , про що свідчить за температури 1043 К екзотермічний пік на ДТА-кривій (рис. 4).

## Висновки

Таким чином, в даній роботі методом золь-гель за

участі автогоріння отримано та досліджено з використанням рентгеноструктурного та термічного аналізів феритові порошки складу  $\text{LaFeO}_3$ . Середній розмір частинок порошкоподібного ортофериту не перевищує 50 нм, що підтверджує результат проведеної електронної мікроскопії.

Проведений аналіз ДТА-кривих дав переконливі докази, що за допомогою технології золь-гель за участі автогоріння з наступним відпалом за температури 1123 К одержано зразки з молекулярною формулою  $\text{LaFeO}_3$ . Ці спостереження можна співставити з результатами, отриманими внаслідок проведення рентгеноструктурного аналізу, які підтверджують утворення перовскитної кристалічної фази ферриту лантану просторової групи  $Pbnm$ .

- [1] Shen Hui, XU Jiayue, W.U. Anhua, Journal of Rare Earths 28(3), 416 (2010).
- [2] S.M. Khetre, H.V. Jadhav, S.R. Bamane, Rasayan J. Chem. 2(1), 174 (2009).
- [3] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, Journal of the European Ceramic Society 29, 439 (2009).
- [4] D. Munoz, N.M. Harrison, F. Illas, Physical Review B 69, 085115 (2004).
- [5] Z.H. Chi, C.J. Xiao, S.M. Feng, F.Y. Li, C.Q. Jina, Journal of Applied Physics 98, 103519 (2005).
- [6] Jinxian Wang, Xiangting Dong, Zhen Qu, Guixia Liu, Wensheng Yu, Modern Applied Science 3(9), 65 (2009).
- [7] J. Chandradass, Ki Hyeon Kim, Materials Chemistry and Physics 122(2), 329 (2010).
- [8] M. Sivakumar, A. Gedanken, W. Zhong, Y.H. Jiang, Y.W. Du, I. Brukental, D. Bhattacharya, Y. Yeshurun, I. Nowik, Journal of Materials Chemistry 14, 764 (2004).
- [9] M.J. Kakihana, Sol-Gel Sci. Technol. 6(1), 7 (1996).
- [10] Sumio Sakka. Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications (Hiromitsu Kozuka Kansai University Suita, Osaka, 2012).
- [11] A. Kopaev, V. Bushkova, B. Ostafiychuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [12] Yeon Hwang, Dae Sik Kang, Mi Hye Park, Journal of Ceramic Processing Research 11(3), 397 (2010).
- [13] S. Thirumalairajan, K. Girija, I. Ganesh, D. Mangalara, C. Viswanathan, A. Balamurugan, N. Ponpandian, Chemical Engineering Journal 209, 420 (2012).
- [14] Q. Zhang, F. Saito, Journal Materials Science 36, 2287 (2001).
- [15] B. Bakiz, F. Guinneton, M. Arab, A. Benlhachemi, S. Villain, P. Satre, J.R. Gavarri, Advances in Materials Science and Engineering 201, 360597 (2010).

V.S. Bushkova, B.K. Ostafiychuk, Yu.M. Tafiychuk, I.P. Yaremiy

## Synthesis of Nanosized Powders with the Structure of Perovskite

Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The aim of this work was to create and study of ferrite lanthanum powders, using sol-gel technology with participation of auto-combustion. After the sintering at a temperature of 1123 K only one phase, which corresponded to the solid solution  $\text{LaFeO}_3$ , was obtained. It was found that obtained powders were agglomerated, and the size of the crystallites were less than 50 nm. It was researched the processes of phase transitions and chemical reactions, which the heating of synthesized material in the temperature range 298 - 1173 K accompany. It was shown that the process of forming of  $\text{LaFeO}_3$  phase occurs by heating the powder at a temperature of 1043 K.

**Keywords:** sol-gel technology, lanthanum ferrite, nanoscale powders, agglomerates, thermal reaction.