

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ La(Y)FeO_3

Нгуен Ань Тьен, И. Я. Миттова, Н. А. Румянцева

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию

Аннотация. Методом соосаждения гидроксидом аммония катионов $\text{La}^{3+}(\text{Y}^{3+})$ и Fe^{3+} из водных растворов хлоридов лантана (иттрия) и железа (III) осуществлен синтез нанопорошков ферритов лантана и иттрия — La(Y)FeO_3 . Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер нанокристаллитов после отжига при различных температурах не превышает 70 нм (для феррита лантана), для феррита иттрия — 50 нм.

Ключевые слова: золь-гель технология, кипящая вода, феррит лантана, феррит иттрия, хлорид лантана, хлорид иттрия, хлорид железа (III), водный раствор аммиака, наноразмерные порошки.

Abstract. The method of precipitating ammonium hydroxide cations $\text{La}^{3+}(\text{Y}^{3+})$ and Fe^{3+} from water solutions lanthanum (yttrium) chloride and iron (III) chloride carries out on synthesis nanopowders of lanthanum and yttrium ferrite — La(Y)FeO_3 . The obtained samples are investigated by methods X-ray analysis, scanning and transmission electron microscope. The average size nano-crystals after annealing at various temperatures does not exceed 70 nm (for lanthanum ferrite), for yttrium ferrite — 50 nm.

Keywords: sol-gel technology, boiling water, lanthanum ferrite, yttrium ferrite, lanthanum chloride, yttrium chloride, iron (III) chloride, water solution of ammonia, nanosize of powders.

ВВЕДЕНИЕ

В последние двадцать лет в неорганическом материаловедении появилась новая задача — синтез различных веществ с частицами нанометрового размера. Эта задача возникла в связи с бурным развитием нанотехнологий, в которых используются нанокристаллические материалы, обладающие уникальными свойствами по сравнению с крупнокристаллическими материалами того же химического состава.

Для синтеза ферромагнитных оксидных материалов большое внимание уделяется химическим методам гомогенизации ферритообразующих компонентов [1—4], обеспечивающим высокую химическую однородность и активность ферритовых порошков. Наиболее перспективным, экономичным и экологически чистым является золь-гель метод (в частности, соосаждение аморфных осадков из растворов реагентов) [1].

С целью получения новых материалов катодов высокотемпературных топливных элементов и кислородных мембран в настоящее время интенсивно исследуются сложноксидные системы на основе марганца, железа, кобальта и никеля [5]. Среди них наиболее перспективными являются

фазы со структурой перовскита: LaCoO_3 , LaFeO_3 , LaNiO_3 и LaMnO_3 , полученные по стандартной керамической методике [5—7]. Однако, по данным литературных источников, La(Y)FeO_3 в виде нанопорошков не получены.

Известно, что частицы порошкообразного продукта, получаемого золь-гель методом, как правило, агломерированы, что сказывается на физико-химических и механических свойствах материала. На процесс агломерации частиц оксидов металлов, получаемых золь-гель методом, влияют концентрации исходных реагентов, кислотность среды, присутствие поверхностно-активных веществ, температура, природа растворителя и другие факторы [8—11], поэтому часто трудно однозначно установить причину агломерации. Кроме того, начало осаждения и растворения различных катионов металлов происходит при различных значениях pH [12, 13]. Поэтому для совместного осаждения более одного катиона металла, большинство авторов использовали метод обратного осаждения [8—11], заключающийся в приливании по каплям смеси исходных растворов солей катионов металлов в аммиачный раствор при заданном значении pH. Однако если синтезировать смесь сложных оксидов методом совместного осаждения сначала в кипящей воде, а затем добавлять аммиачный раствор,

то на полученный результат значение pH особо не влияет. Этот метод получения порошков смеси сложных оксидов в литературе не обнаружен.

Целью данной работы явилась разработка модификации золь-гель технологии в процессе получения наноразмерных порошков составов $La(Y)FeO_3$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы синтезировали методом совместного осаждения в кипящей воде, используя в качестве реагентов разбавленные водные растворы эквимольной смеси хлоридов лантана (иттрия) (х.ч.) и железа (III) (х.ч.). Эквимольные растворы смешивали непосредственно перед осаждением. В каче-

стве осадителя применяли водный раствор аммиака (ч.д.а.).

К 300 мл кипящей воды медленно прибавляли 20 мл смеси растворов $FeCl_3$ (YCl_3) 0.5M и $LaCl_3$ 0.5M. После введения солей кипячение продолжали ещё 2—3 мин., при этом раствор приобретал коричнево-красный цвет и не изменялся при охлаждении. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем к нему при перемешивании добавляли 8%-ный раствор гидроксида аммиака в количестве, необходимом для полного осаждения катионов La^{3+} и Fe^{3+} . Совместно осажденные гели перемешивали в течение 25—30 минут. После отделения на вакуум-филт্রে гелевидные осадки

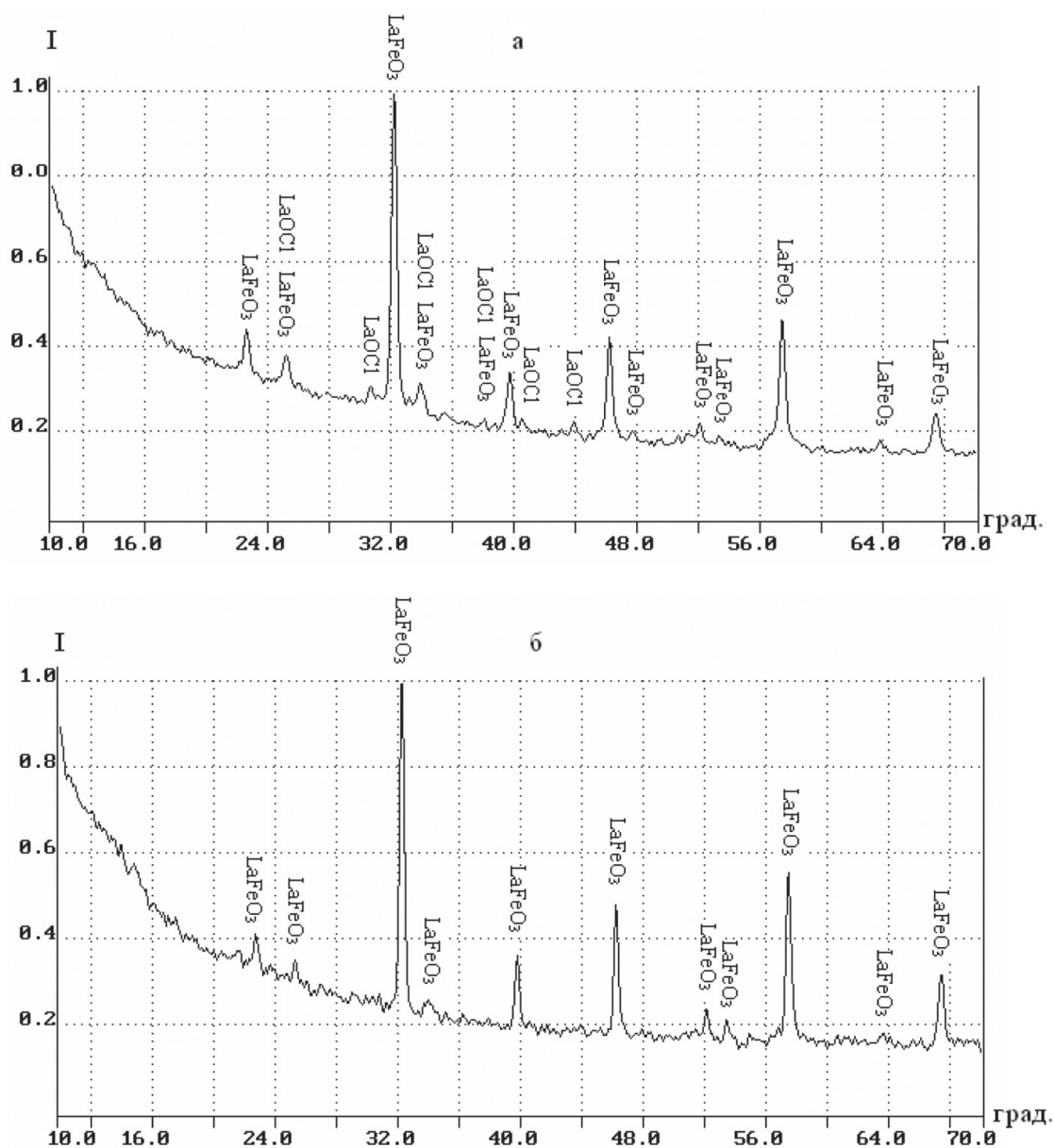


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $LaFeO_3$, полученных золь-гель методом и отожжённых при 650 °С в течение 5ч. (а) и 950 °С в течение 1ч. (б)

промывали несколько раз дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- (тест на AgNO_3) и высушивали до постоянной массы при комнатной температуре.

Конечный продукт (порошок) получали путем термообработки обезвоженного осадка на воздухе при различных температурах от 650 до 950 °С.

Анализ фазового состава проводили на дифрактометре ДРОН-4.0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), размер частиц исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии ((JSM-6380 LV Scanning Electron Microscope) и просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100 БР).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученных аморфных осадков сложных гидроксидов показал, что кристаллизация LaFeO_3 почти заканчивается при температуре 650 °С: дифрактограммы порошков показывают наличие в основном одной кристаллической фазы, соответствующей фазе феррита лантана, однако остаётся ещё немного хлороксида лантана LaOCl (рис. 1 а). На дифрактограммах порошков, отожженных при температурах 850 и 950 °С, установлена только одна фаза, соответствующая твердому соединению феррита лантана LaFeO_3 (рис. 1 б).

Объяснить это можно следующим образом: 1) при температуре 850 °С хлороксид лантана испаряется, так как по [15] LaOCl устойчив при температуре ≤ 850 °С; 2) при температурах ≥ 850 °С хлороксид разлагается с образованием оксида лан-

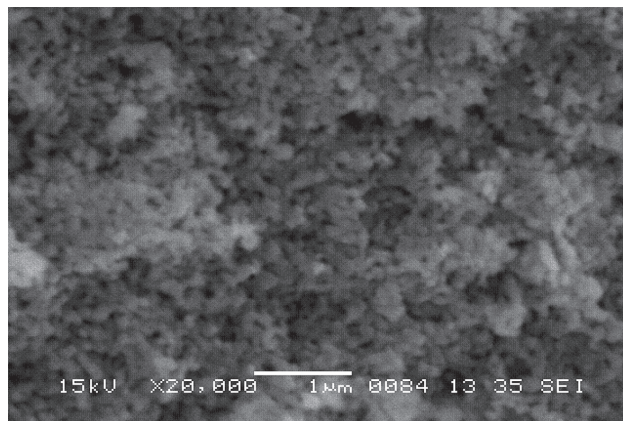


Рис. 3. Микрофотография нанопорошков LaFeO_3 , полученных золь-гель методом после обработки при 950 °С в течение 1ч

тана La_2O_3 . Затем частицы лишнего лантана располагаются по вакансиям кристаллической решетки феррита лантана и на рентгенофазовом анализе не обнаружены.

Для феррита иттрия — YFeO_3 кристаллизация полностью завершается при температуре 650 °С. На дифрактограмме порошков, отожженных при температуре 650 °С, установлена только одна фаза, соответствующая твердому соединению феррита иттрия YFeO_3 (рис. 2).

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало (рис. 3), что порошки феррита лантана однородные и размер их кристаллитов при температурах 850 и 950 °С не превышает 100 нм.

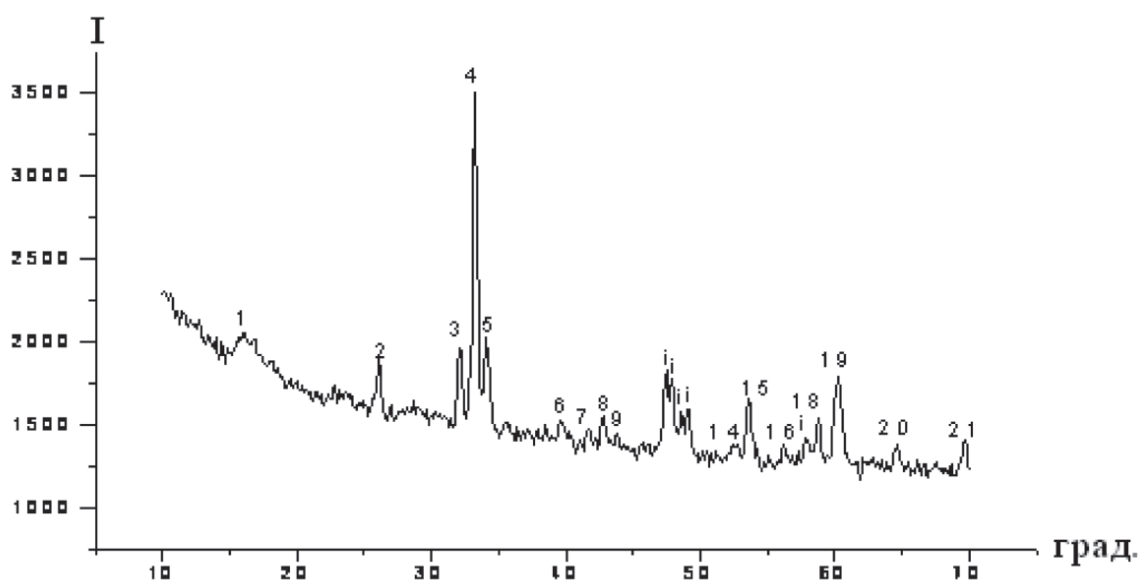


Рис. 2. Дифрактограмма порошков YFeO_3 , полученных золь-гель методом и отожжённых при 650 °С в течение 1ч. 20 мин.

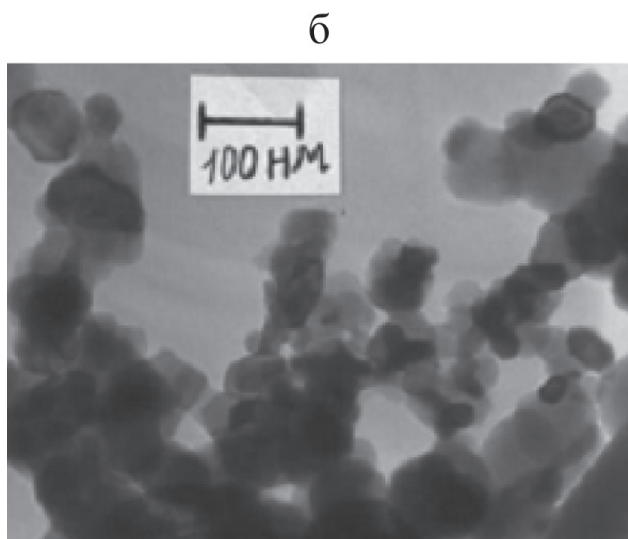
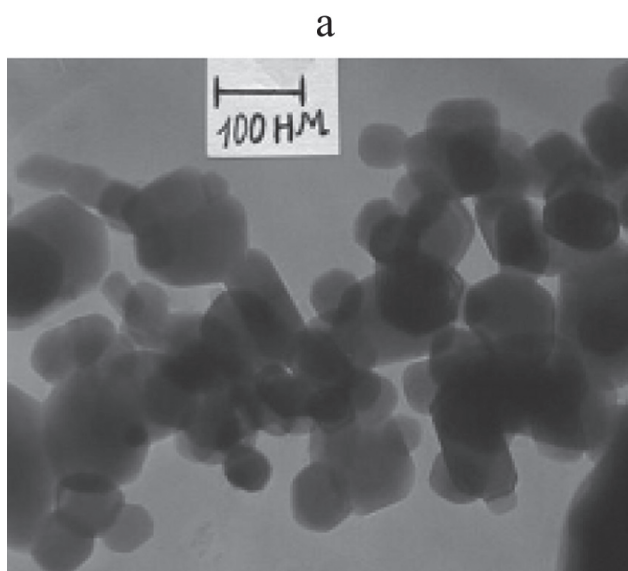
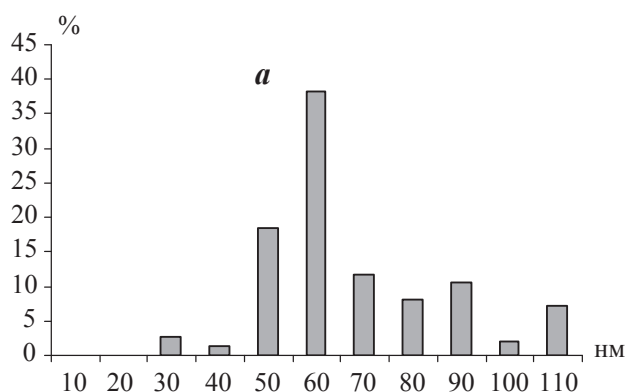


Рис. 4. Микрофотографии нанопорошков $LaFeO_3$, полученных золь-гель методом, после обработки при 950 °С в течение 1ч (а) и 850 °С в течение 1ч. 30 мин. (б)



С помощью просвечивающей электронной микроскопии обнаружено, что средний размер частиц $LaFeO_3$ после отжига порошка при температуре 950 °С составляет 68 нм (рис. 4 а) и доля частиц с варьируемым диаметром ≤ 60 нм составляет более 65% (рис. 5 а).

Однако средний размер частиц порошков $LaFeO_3$, прокаленных при температуре 850 °С в течение 1ч. 30мин, составляет порядка 50 нм. Число частиц с варьируемым диаметром ≤ 60 нм составляет около 80%. Максимальный размер частиц не превышает 100 нм (рис. 4 б и 5 б).

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии феррита иттрия показало, что порошки однородные и размер их частиц после отжига при температуре 650 °С составляет порядка 30—50 нм (рис. 6).

Таким образом, совместный гидролиз солей хлоридов лантана и железа (III) в кипящей воде с



Рис. 6. Микрофотография нанопорошков $YFeO_3$, полученных золь-гель методом, после обработки при 650 °С в течение 1ч. 20 мин.

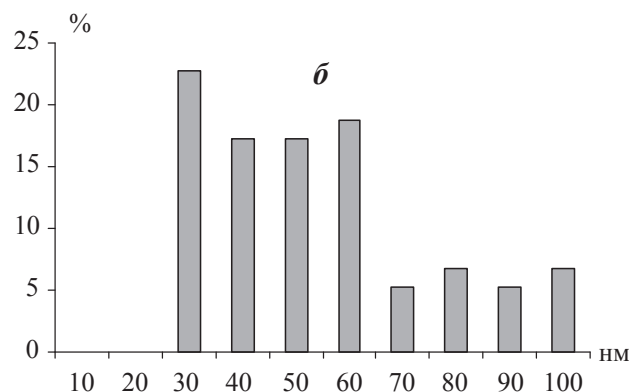


Рис. 5. Распределение нанопорошков $LaFeO_3$ по размерам: а — при 950 °С; б — при 850 °С

добавлениями к полученному коллоидному раствору водного раствора аммиака приводит к получению нанокристаллитов ферритов лантана и иттрия с варьлируемым диаметром частиц $D < 70$ нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоус А.Г., Паикова Е.В., Елианский В.А., Иващенко В.П. Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства осадков // Неорганические материалы. 2000. №4. С. 431—439.
2. Тихонова Л.А., Жук П.П., Поуян А.Ф., Альфер С.А., Воропаев А.Г., Глушко А.Н. Влияние легирования на физико-химические и электрохимические характеристики манганита лантана // Неорганические материалы. 2000. №10. С. 1231—1238.
3. Мартиросян К.С., Авакян П.Б., Нерсеян М.Д. Фазообразование в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ферритов // Неорганические материалы. 2002. №4. С. 489—492.
4. Попов В.В., Горбунов А.И. Гидротермальная кристаллизация гидроксида железа (III) // Неорганические материалы. 2006. №3. С. 319—326.
5. Филонова Е.А., Дёмина А.Н., Клейбаум Е.А., Гаврилова Л.Я., Петров А.Н. Фазовые равновесия в системе $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ — SrMnO_3 — LaFeO_3 — $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ // Неорганические материалы. 2006. №4. С. 497—501.
6. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Воронин В.И., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системе La-Fe-Ni-O при 1370К на воздухе // Неорганические материалы. 2007. №2. С. 209—217.
7. Аксенова Т.В., Ананьев М.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура твердых растворов в системе $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ —

$\text{SrCoO}_{2.5+\delta}$ — $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ — $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ // Неорганические материалы. 2007. №3. С. 347—351.

8. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Шевченко В.Я., Башлыков Д.С., Родичева Г.В., Шворнева Л.И. Влияние условий синтеза золь-гель методом порошков в системе ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 на их фазовый состав // Неорганические материалы. 2001. №1. С. 60—66.

9. Ильичева А.А., Оленин А.Ю., Подзорова Л.И., Шевченко В.Я., Лазарев В.Б., Изотов А.Д. Влияние поверхностно-активных веществ на агломерацию и структуру стабилизированного оксида циркония, полученного золь-гель методом // Неорганические материалы. 1996. №7. С. 833—837.

10. Кузнецова Т.Ф., Ратько А.И., Болотникова Е.В., Подденежный Е.Н. Синтез мезопористых прекурсоров алюмината иттрия со структурой перовскита // Коллоидный журнал. 2006. №4. С. 500—504.

11. Кадошников Н.В., Родичева Г.В., Орловский В.П., Тананаев И.В. Изучение условий совместного осаждения гидроксидов алюминия и циркония аммиаком из водных растворов // Журнал неорганической химии. 1989. №2. С. 316—321.

12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.

13. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: издат «Наукова думка», 1974. — 984 с.

14. Торопов Н.А., Барзаковекый В.П., Лащин Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Изд. «Наука», 1969. — 825 с.

15. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 4. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 447 с., ил.

Нгуен Ань Тьен — аспирант кафедры неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: anhtien0601@rambler.ru

Миттова Ирина Яковлевна — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Румянцева Нина Анатольевна — инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Nguyen Anh Tien — PhD student, Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: anhtien0601@rambler.ru

Mittova Irina Ya. — professor, doctor of chemical sciences, head of Inorganic Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Rumianceva Nina A. — engineer, Physics of the Solid State Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru