



Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 7 грудня 2023 р.)

Handbook of the XXIII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (December 7, 2023 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.290794>

УДК 544.7+549.057:549.5+542.973

ВПЛИВ ВИХІДНИХ СПОЛУК НА ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК ОРТОФЕРИТІВ ІТРІЮ І ЛАНТАНУ

Олена ЛАВРИНЕНКО, Олеся ПАВЛЕНКО, Олена ОЛІФАН

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

вул. Омеляна Прицака, 3, м. Київ 03142, Україна

e-mail: alena.lavrynenko@gmail.com

Нанорозмірні порошки ортоферитів рідкісноземельних металів характеризуються підвищеними електричними, магнітними та оптичними властивостями [1]. Вони належать до напівпровідників із вузькою заборонною зоною і проявляють фото-каталітичну активність під впливом видимого світла [2]. Завдяки сукупності керованих фізико-хімічних властивостей ортоферити ітрію та лантану використовуються у виробництві оптичного скла, люмінофорів, фотокатодів та інших електродних матеріалів, каталізаторів, світло-випромінюючих і лазерних матеріалів, у водневій енергетиці та в технологіях твердого палива [3-5]. Серед численних фізичних і хімічних методів синтезу нанорозмірних перовськітів набули переваги низькотемпературні, зокрема, гідротермальний синтез, метод реверсивних міцел (мікроемульсій), золь-гель синтез, метод сумісного осадження гідроксидів, термічний розклад гетероядерних ціанокомплексів металів (метод CN), ультразвуковий та мікрохвильовий синтез та інші [6-8].

Водночас, слід зазначити, що впровадження хімічного синтезу для отримання ортоферитів ускладнюється формуванням супутніх фаз оксидів та гідроксидів феруму або РЗЕ [9]. Для вирішення цієї проблеми синтез проводять через утворення проміжних цитратних комплексів (метод Печіні) [10], введення в систему сечовини або використання комплексних солей, які відіграють роль сполук-прекурсорів, наприклад $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) [11]. Іншими важливими чинниками, які впливають на структур та властивості нанорозмірних порошків перовськітів, синтезованих хімічним шляхом, є склад вихідних розчинів, значення рН середовища, окисно-відновні умови, наявність і склад допоміжних речовин, умови ліофілізації та режими прожарювання осадів.

Метою дослідження є визначення впливу хімічного складу вихідних сполук і допоміжних речовин на формування ортоферитів ітрію і лантану методом сумісного осадження гідроксидів з їх подальшою термообробкою.

Об'єкти та методи дослідження. Синтез частинок ортоферитів проводили хімічним методом із використанням розчинів $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ або $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ та допоміжних речовин: KOH , NH_4OH , сечовини та цитратної кислоти. Осади промивали водно-етанольним розчином, ліофілізували за $T = 105^\circ\text{C}$ та прожарювали впродовж 5 год за $T = 800^\circ\text{C}$.

Дослідження зразків проводили методами рентгенофазового аналізу (РФА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та енерго-дисперсійної спектроскопії (ЕДС). Визначення фазового складу порошків проводили методом РФА на дифрактометрі ДРОН 3М, оснащеному мідним анодом. Крок сканування становив 0,05-0,1 градусів, експозиція – 4 с, діапазон кутів

2θ – 25-70°. Зразки відбирали при стандартній температурі. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету стандартів на порошки (JSPDS International Centre for Diffraction Data 1999). Розмір частинок (область когерентного розсіювання, ОКР) розраховували за стандартною формулою Дебая-Шеррера. Дослідження морфології та елементного складу зразків проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу Mira 3 Tescan (Чехія) з ЕДС модулем (Oxford INCA x-act).

Експериментальна частина. Результати РФА представлені на Рис. 1. Згідно отриманих даних, введення в систему $K_4[Fe(CN)_6] - La_2(SO_4)_3$ розчину сечовини призводить до формування двохфазних нанопорошків La_2O_3 (PDF No. 02-0688) і $LaFeO_3$ (PDF No. 25-0148) (Рис. 1а). Розрахований розмір частинок $LaFeO_3$ становить 9,2 нм, а середній розмір частинок La_2O_3 складає 16,3 нм. Введення у систему $K_4[Fe(CN)_6] - La_2(SO_4)_3$ розчину сечовини призводить до формування гомогенного порошку ортофериту лантану (Рис. 1б), але розмір частинок збільшується до 22,5 нм. Водночас, аналіз порошків, утворених в системі $K_4[Fe(CN)_6] - Y_2(CO_3)_3$ в присутності сечовини, вказує на те, що частинки ортофериту ітрію (PDF No. 39-1489) гомогенні і мають розмір 18,7 нм (Рис. 1в). На Рис. 2 наведені електронні зображення структур, отриманих в системах, які досліджуються, та показано типовий ЕДС спектр порошку. На електронних зображеннях видно, що частинки ортоферитів характеризуються сферичною формою та нанометровими розмірами (Рис. 2а, б). Оксид лантану має більші розміри та кристалізується у формі платівок (Рис. 2а). На ЕДС спектрі (Рис. 2в) крім основних елементів – лантану, феруму та кисню, наявні супутні елементи, які входять до складу допоміжних сполук – сірка та калій. Наявність рефлексів Au і Pd пояснюється методикою підготовки зразків для отримання якісних СЕМ зображень, яка полягає у фіксації порошків на основі шляхом запылення сплавом благородних металів.

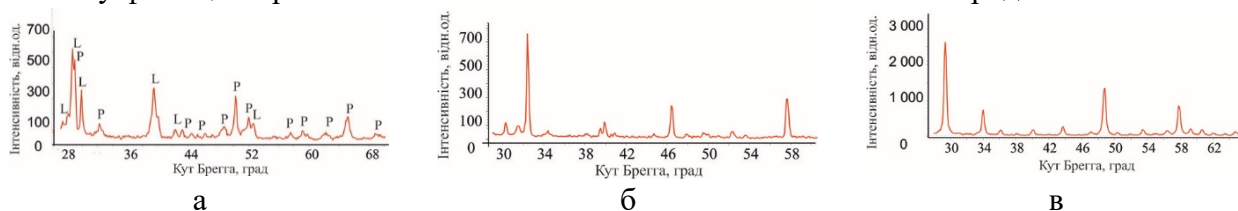


Рис. 1. Дифрактограми порошків, утворених в системах: а – $K_4[Fe(CN)_6] - La_2(SO_4)_3$ (сечовина); б – $K_4[Fe(CN)_6] - La_2(SO_4)_3$; в – $K_4[Fe(CN)_6] - Y_2(CO_3)_3$.

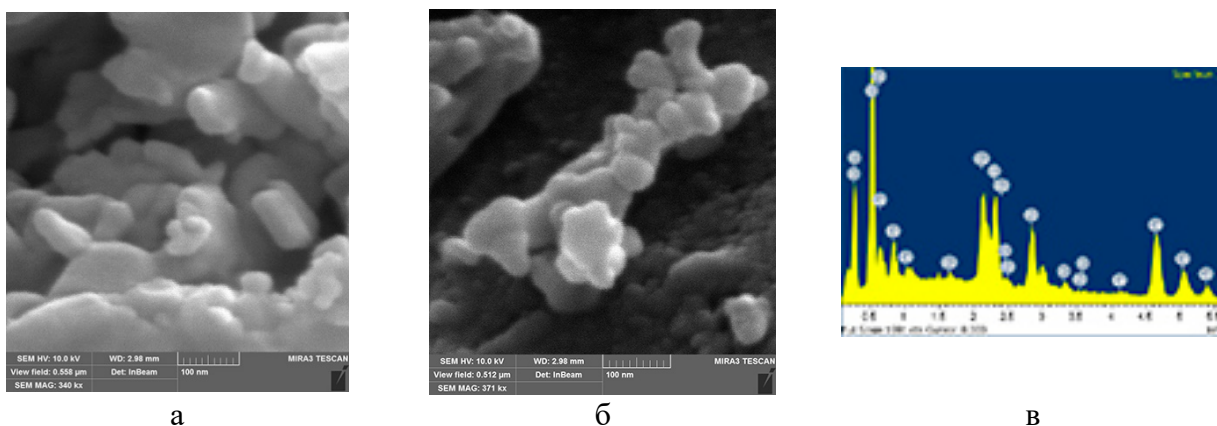


Рис. 2. Результати дослідження порошків методом СЕМ: а – частинки $LaFeO_3$ та La_2O_3 ; б – $LaFeO_3$; в – ЕДС спектр ортофериту і оксиду лантану.

Висновок. Отримані результати свідчать про те, що на структуру, морфологію і дисперсність порошків ортоферитів впливає не тільки хімічний склад вихідних металовмісних сполук, а також вибір допоміжних речовин, які дають змогу регулювати швидкість гідролізу, процес зародкоутворення та осадження гідроксидів. Використання гексаціаноферату калію та сечовини при синтезі ортоферитів ітрію та лантану дає змогу отримати однофазні порошки перовськітів з розмірами частинок 22,5 та 18,7 нм, відповідно.

Література:

1. Ahmed M. A., Azab A. A., El-Khawas E. H. Structural, magnetic and electrical properties of Bi doped LaFeO₃ nano-crystals, synthesized by auto-combustion method // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. **26**: 8765-8773. doi: [10.1007/s10854-015-3556-4](https://doi.org/10.1007/s10854-015-3556-4)
2. Wierzbicki T.A., Lee I.C., Gupta A.K. Recent advances in catalytic oxidation and reformation of jet fuels. *Appl Energ.* 2016. **165**:904–918
3. Kucharczyk B., Winiarski J., Szczygieł I., Adamska K. Physicochemical Properties of LaFeO₃ Perovskite Prepared by Various Methods and Its Activity in the Oxidation of Hydrocarbons // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. **59**: 16603–16613
4. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. () Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. *Prog Mat Sci.* 2015. **72**:141–337
5. Tong F., Zhao Y., Wang M.-H. Cube-like LaFeO₃ microstructures synthesized by a hydrothermal method and their optical properties *Micro Nano Letters.* 2018. **9**(17):41.
6. Gymez-Cuaspu J. A., Vera-Lypez, Barrachina E., Carda-Castelly J. B. One-step hydrothermal synthesis of LaFeO₃ perovskite for methane steam reforming. *Reac Kinet Mech Cat.* DOI [10.1007/s11144-016-1092-8](https://doi.org/10.1007/s11144-016-1092-8)
7. Abazari R., Sanati S., Perovskite LaFeO₃ nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: morphology, crystal structure, and their optical properties, *Superlattices and Microstructures.* 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2013.09.017>
8. Sivakumar M., Gedanken A., Zhong W., et al. Sonochemical synthesis of nanocrystalline LaFeO₃. *J. Mater. Chem.* 2004. **14**:764–769
9. Лавриненко О. М., Павленко О. Ю., Оліфан О. І. Характеристика нанорозмірних композитів на основі ортоферитів рідкоземельних елементів і гематиту // *Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського»*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2022. No 4. – P. 73–87. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.4.2022.269813>
10. Lin Q., Yang X., Lin J., Guo Z, He Y. The Structure and Magnetic properties of Magnesium-substituted LaFeO₃ Perovskite negative electrode material by Citrate sol-gel. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918309856>
11. Kondo N., Itoh H., Kurihara M., Sakamoto M., Aono H., Sadaoka Y. New high-yield preparation procedure of Ln[Fe(CN)₆]·nH₂O (Ln = La, Gd, and Lu) and their thermal decomposition into perovskite-type oxides. *J. Alloys Compd.* 2006. – No 408. – P. 1026-1029. doi: [10.1016/j.jallcom.2004.11.095](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.095).