

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2010 Нгуен Ань Тьен¹, В. О. Миттова², И. Я. Миттова³, Динь Ван Так³

¹ Хошиминский государственный педагогический университет, Хошимин, Вьетнам

² Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко, Воронеж, Россия

³ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Аннотация. Методом соосаждения катионов La^{3+} , $\text{Sr}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ и Fe^{3+} водным раствором аммиака и карбоната натрия осуществлен синтез нанопорошков ферритов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$). Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа. Размер частиц полученных порошков после отжига при 950°C в течение 1 ч не превышает 70 нм.

Ключевые слова: золь-гель метод, нанопорошки, ферриты, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$).

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время одним из ведущих направлений в современном материаловедении стал синтез нанокристаллов с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе. Замещая в LaFeO_3 ионы La^{3+} на Sr^{2+} и Ca^{2+} можно менять магнитные и другие свойства LaFeO_3 и получать материалы с заданными параметрами [1]. Твердые растворы на основе ортоферрита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам. Материалы на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ при высоких температурах обладают кислородной проницаемостью и высокой электрической проводимостью [2, 3]. Они также могут использоваться в качестве катализаторов для процессов газоочистки [4]. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ благодаря своим магнитным свойствам широко используются в различных областях: для хранения информации, в вычислительной, высокочастотной и импульсной технике, нанoeлектронике, постоянных магнитах и т. д. [5].

Наиболее распространенным способом синтеза ортоферритов является твердофазный. Однако для реализации этого метода требуются высокие температуры синтеза, при этом получаются частицы с большими размерами и ограниченной степенью однородности [6].

В последние годы золь-гель метод синтеза нанокристаллов привлек к себе внимание благодаря низкой температуре синтеза и высокой однородности частиц по размерам. Этот метод довольно прост и не требует никакой сложной дорогостоя-

щей аппаратуры. Согласно литературным данным, золь-гель метод не использовался для получения нанокристаллов этого соединения [7—8].

Цель настоящей работы — синтез и исследование фазового состава, размера и морфологии нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1; 0.2; 0.3$), полученных золь-гель методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки получали методом совместного осаждения катионов La^{3+} , $\text{Sr}^{2+}(\text{Ca}^{2+})$ и Fe^{3+} водным раствором аммиака и карбоната натрия в кипящей воде, описанным в работе [9]. В качестве исходных веществ использовали разбавленные водные растворы хлоридов лантана и кальция, нитратов стронция и железа (III) (все «х.ч»). Растворы с массовым соотношением $\text{La} : \text{Sr}(\text{Ca}) : \text{Fe} = (1-x) : x : 1$; $x = 0.1; 0.2; 0.3$ смешивали непосредственно перед осаждением. В качестве осадителей применяли водные растворы аммиака и карбоната натрия (все «ч.д.а»).

Конечный продукт (порошок) получали путем термообработки обезвоженного осадка на воздухе от комнатной температуры до 950°C в течение 1 ч.

Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр ДРОН-4, CoK_α -излучение) с точностью 1% от межплоскостных расстояний.

Элементный состав контролировали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА — INCA Energy — 250).

Размер и морфология частиц исследованы по данным высоковольтной просвечивающей элек-

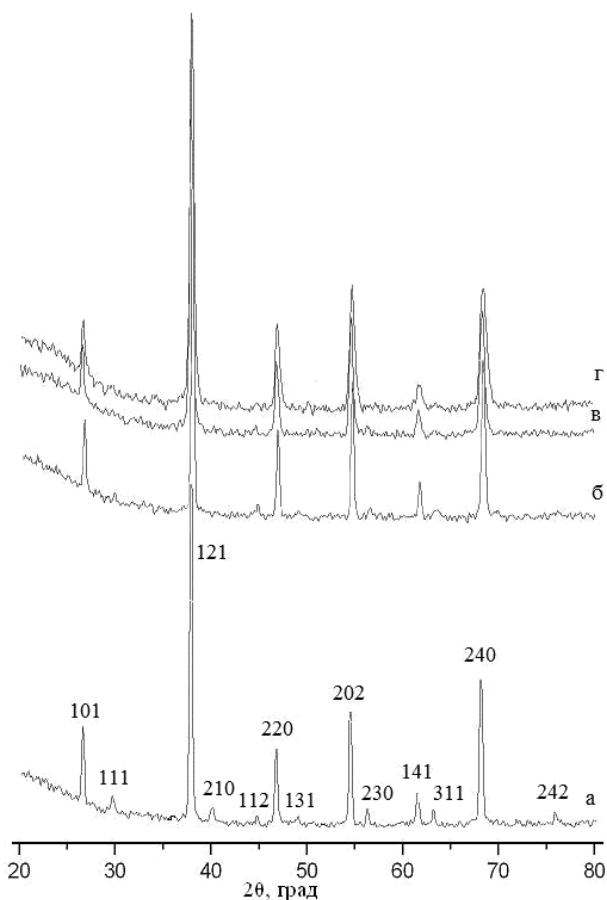


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: LaFeO_3 (а); $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ (в); $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (г)

тронной микроскопии на электронном микроскопе ЭМВ-100 БР. Для этого исследуемый материал подвергали УЗ-диспергированию в воде, а диспергированный порошок наносили на углеродную подложку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1 и 2), образцы ферритов предполагаемых составов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$), отожженных при 950°C в течение 1 ч, являются однофазными продуктами и имеют орторомбическую структуру, межплоскостные расстояния которых отличаются лишь незначительно от эталонных значений дифрактограммы для ортоферрита лантана — LaFeO_3 . Кроме того, в соответствии с данными дифрактограмм, фазы La_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Sr}(\text{Ca})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Ca})\text{O}$, LaOCl , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ в образцах отсутствуют, хотя исследуемые образцы ортоферрита лантана легировались стронцием (кальцием). Результаты локального рентгеноспек-

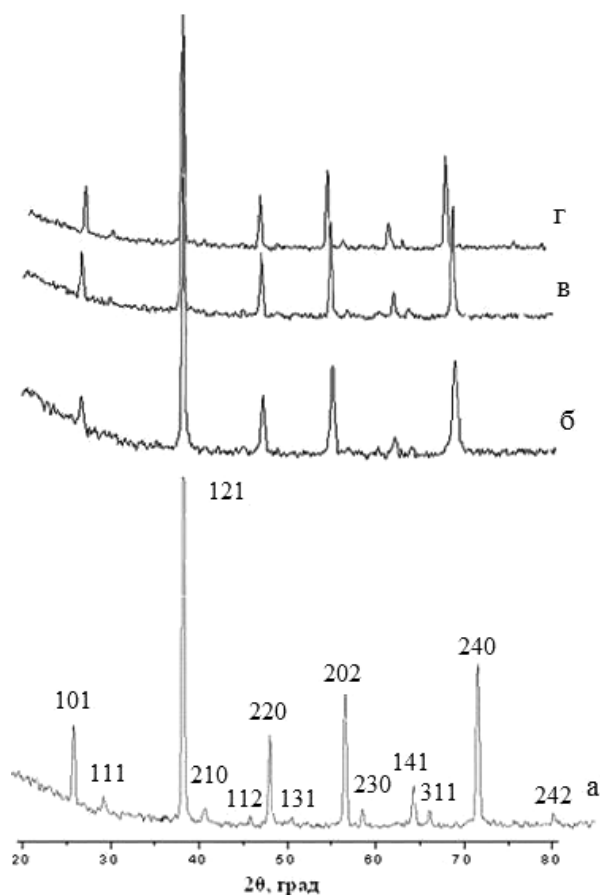


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: LaFeO_3 (а); $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ (в); $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$ (г)

трального микроанализа, представленные в табл. 1 и 2, подтверждают присутствие стронция и кальция в этих образцах.

Основные пики (101), (111), (121), (210), (112), (220), (131), (202), (230), (141), (240) и (242) соответствуют значениям межплоскостных расстояний 3.917, 3.506, 2.771, 2.601, 2.368, 2.265, 2.176, 1.965, 1.906, 1.755, 1.604 и 1.389 для орторомбической структуры LaFeO_3 (номер карты 37-1493).

Из табл. 1 и 2 следует, что реальные значения x для каждого элемента практически соответствуют его составу в стехиометрической формуле. Некоторое отклонение состава от стехиометрии объясняется тем, что загрязнения по углероду и хлору могут быть завышены в методе ЛРСМА от адсорбированных газообразных примесей из воздуха.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии обнаружено (рис. 3), что, независимо от значений x , размер частиц $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ после отжига при 950°C в течение 1 ч не превышает 70 нм.

Таблица 1. Результаты ЛРСМА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч.

Предполагаемый состав образцов	Элементный состав (%) (весовой %)									Реальный состав образцов
	La		Sr		Fe		O		Прочие (Cl, C)	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп		
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$	52.61	52.09 ±0.55	3.68	3.31 ±0.50	23.50	22.86 ±0.83	20.21	21.18 ±1.05	0.96 ±0.05	$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.09}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	47.79	46.89 ±0.93	7.53	7.11 ±0.53	24.02	23.81 ±0.43	20.66	21.06 ±0.63	1.13 ±0.08	$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.19}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$	42.76	42.68 ±0.37	11.56	10.92 ±0.71	24.56	23.65 ±0.95	21.12	21.60 ±0.53	1.15 ±0.06	$\text{La}_{0.68}\text{Sr}_{0.28}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_3$

Таблица 2. Результаты ЛРСМА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч.

Предполагаемый состав образцов	Элементный состав (%) (весовой %)									Реальный состав образцов
	La		Ca		Fe		O		Прочие (Cl, C)	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп		
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$	53.68	53.49 ±0.46	1.72	1.57 ±0.23	23.98	23.38 ±0.75	20.61	21.08 ±0.64	0.48 ±0.02	$\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.09}\text{Fe}_{0.99}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$	49.83	48.36 ±1.52	3.59	3.25 ±0.45	25.04	24.77 ±0.50	21.54	22.56 ±1.35	1.06 ±0.06	$\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.18}\text{Fe}_{0.97}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$	45.63	45.60 ±0.34	5.64	5.14 ±0.65	26.21	25.40 ±0.95	22.52	23.03 ±0.67	0.93 ±0.04	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.29}\text{Fe}_{0.96}\text{O}_3$

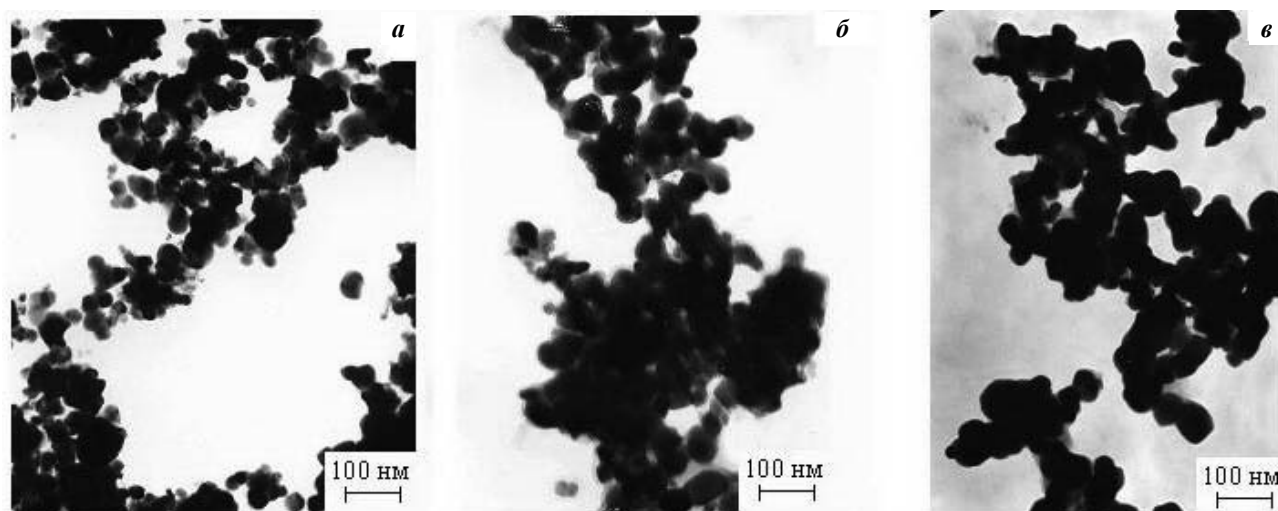


Рис. 3. Микрофотографии (ЭМВ-100 БР) порошков $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ (а); $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (в)

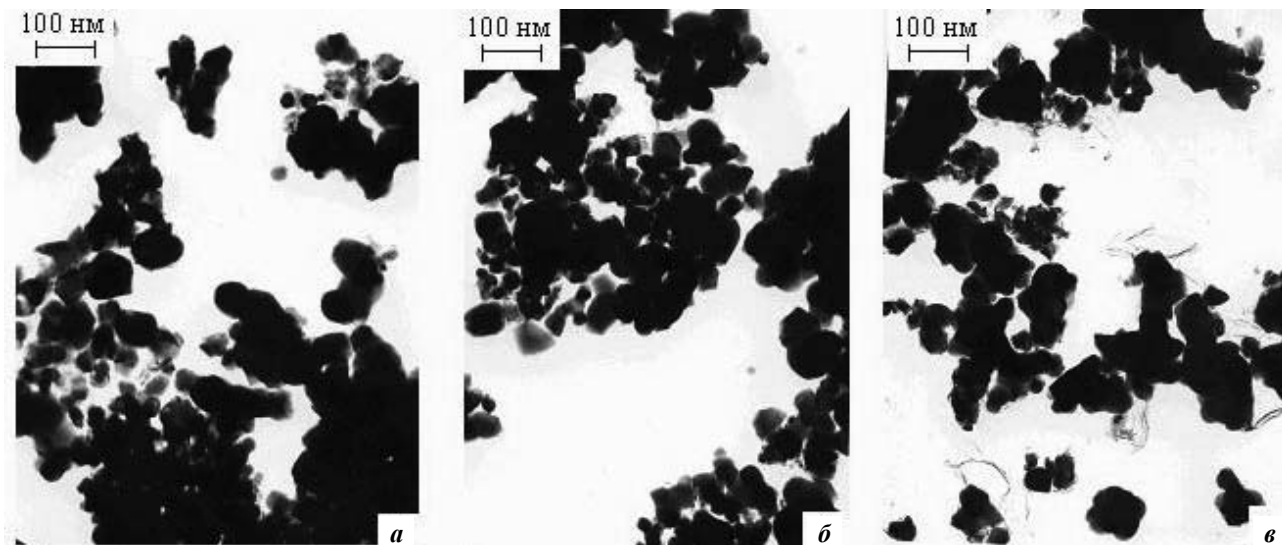


Рис. 4. Микрофотографии (ЭМВ-100 БР) порошков $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, полученных золь-гель методом, после отжига при 950°C в течение 1 ч: $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$ (а); $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$ (б); $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$ (в)

Наночастицы кристаллов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ попадают в диапазон размеров 20—60 нм, с увеличением значений размеров частиц распределение частиц по размерам медленно уменьшается, при этом частицы имеют разные формы: приблизительно сферическую, сферическую со слабо выраженной огранкой, вытянутую. Большая однородность частиц кристаллов (около 60 %) при размере от 40 до 50 нм наблюдается для феррита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$; для меньших и больших значений размеров наблюдается относительно равномерное распределение частиц по размерам, в этом случае частицы также имеют сферическую форму со слабо выраженной огранкой. Более 30 % числа частиц порошков $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ имеют размер 40—50 нм; для меньших и крупных кристаллов гистограмма распределения частиц спадает, порошки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ содержат частицы сферической и вытянутой формы. Независимо от значений x , некоторые частицы образуют сростки по граням.

С ростом содержания стронция размер полученных нанопорошков увеличивается. Это может объясняться тем, что радиус иона стронция больше, чем радиус лантана ($r(\text{Sr}^{2+}) = 0.120$ нм; $r(\text{La}^{3+}) = 0.104$ нм) [10].

Методом просвечивающей электронной микроскопии «ЭМВ-100БР» показано, что, независимо от значений x , после отжига при 950°C в течение 1 ч. получают отдельные нанопорошки и агломераты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, сильно отличающиеся по размерам (рис. 4); можно говорить о двух-трех видах агломератов: мелких, приблизительно сфе-

рической формы — порядка 20—30 нм, средних, размером 40—60 нм, и крупных, приблизительно сферической формы со слабо выраженной огранкой, и вытянутой формы — от 60 до 70 нм.

Во всех случаях около 40 % частиц имеют размер от 40 до 50 нм, для больших и меньших значений размеров частиц распределение частиц по размерам спадает, причем при $x = 0.1$ это уменьшение происходит резко.

Отметим, что, независимо от значений x и типа легирующей добавки (стронций или кальций), наночастицы кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ соединены между собой с образованием агломератов, характерных для порошков, полученных золь-гель методом.

Таким образом, дегидратацией и декарбонизацией совместно осажденных гидроксидов лантана, железа (III) и карбонатов лантана, стронция (кальция) получены нанопорошки $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.3$). Полученные предложенным методом порошки ферритов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ после отжига при 950°C в течение 1 ч. имеют размер частиц не выше 70 нм. Для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ наблюдается более равномерное распределение частиц по размеру, и размер их меньше, чем у $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$. Независимо от значений x и типа легирующей добавки получают отдельные наночастицы и агломераты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$, сильно отличающиеся по своим формам от приблизительно сферической.

За помощь в проведении данного исследования авторы выражают благодарность кандидату физико-математических наук, старшему научно-

му сотруднику НИЛЭММиЭ Воронежского государственного технического университета Солдатенко Сергею Анатольевичу, сотрудникам центра коллективного пользования Воронежского государственного университета кандидату технических наук Агапову Борису Львовичу и ведущему инженеру Румянцевой Нине Анатольевне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белова К. П. Ферромагнетизм: [Сборник статей] / под ред. К. П. Белова и Ю. Д. Третьякова. М.: Изд-во МГУ, 1975. 206 с.
2. J. Mizuzaki, T. Sasamoto, W. R. Cannon, and H. K. Bowen // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66, №. 4. P. 247—252.
3. J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester, and H. Verweij // Solid State Ionics. 1995. V. 81. P. 97—109.
4. Исупова Л. А., Яковлева И. С., Аликина Г. М., Рогов В. А., Садыков В. А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 773—779.

5. Белов К.П. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики / К.П. Белов, М.А. Белянчикова, Р.З. Левитин и др. М.: Наука, 1965. 318 с.

6. Gilleo M. A. Ferromagnetic materials: A handbook of the properties of magnetically ordered substances; wohlfarth, E. P., Ed.; North-Holland, Amsterdam, 1980; V. 2, Chapter 1.

7. Kakihana M. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1996.

8. Методы получения наноразмерных материалов: Курс лекций. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2007. 77 с.

9. Нгуен Ань Тьен. Синтез, структура и свойства нанопорошков $\text{La}(\text{Y})_{1-x}\text{Sr}(\text{Ca})_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3$) // Дисс. на соискание ученой степени к.х.н. — Воронеж. госуниверситет.: 2009. 153 с.

10. Г. Реми. Курс неорганической химии. Т.2. Перевод с немецкого XI издания канд. хим. наук. А.И. Григорьева, А.Г. Рыкова, Н.С. Смирновой / Под ред. Чл.-корр. АН СССР А.В. Новоселовой, изд-во «Мир». М.: 1966. 837 с.

Нгуен Ань Тьен — к.х.н., преподаватель кафедры физической химии химического факультета Хошиминского государственного педагогического университета, Хошимин, Вьетнам; e-mail: anhtien0601@rambler.ru

Миттова Валентина Олеговна — к.б.н., ассистент кафедры биохимии, Воронежская государственная медицинская академии им. Н. Н. Бурденко; e-mail: vmittova@mail.ru

Динь Ван Так — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета, Воронежский государственный университет; email: dinhvantac@yandex.ru

Миттова Ирина Яковлевна — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета; тел./факс (4732) 208-459, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Nguyen Anh Tien — PhD, Physical Chemistry Department, Ho Chi Minh City University of Pedagogy, Ho Chi Minh City, Vietnam

Mittova V. O. — Ph.D., Biochemistry Department, Voronezh Medical Academy, Voronezh; email: vmittova@mail.ru

Dinh Van Tac — Ph.D. student of Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; email: dinhvantac@yandex.ru

Mittova I. Ya. — grand PhD, professor, doctor of chemical sciences, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh City, Russia; email: inorg@chem.vsu.ru