

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ**Егізбек Камила**kemelin@mail.ruСтудент 1 курса ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель – Козловский А.Л.**Введение**

Одними из перспективных кандидатов в современной альтернативной энергетике в качестве основы твердотопливных элементов являются перовскитоподобные системы на основе ферритов $RFeO_3$ ($R=Ce, Y, Ba, Sr$) [1,2]. Повышенный интерес к данному классу структур обусловлен их искаженной кристаллической структурой с возможностью заполнения вакансий эквивалентными ионами железа [3], которая оказывает существенное влияние на структурные, оптические, магнитные и диэлектрические свойства [4,5]. При этом наличие в структуре ферритных систем магнитных доменов позволяет использовать их в качестве магнитооптических датчиков, катализаторов, устройств долговременного хранения данных [6]. Как известно, наноразмерные структуры в отличие от макроструктур обладают большой площадью активной поверхности, более высокой химической и коррозионной стойкостью, уникальными магнитными и электрическими свойствами, что привело к активному использованию их в современной энергетике и микроэлектронике. Среди большого разнообразия оксидных перовскитов и перовскитоподобных структур особое внимание уделяется ферритам, в которых в качестве редкоземельного элемента используется церий, интерес к которому обусловлен его кристаллической структурой и проводящими характеристиками. Как правило, подобные структуры получают методом твердофазного синтеза, гидролиза [7,8], механохимической обработки с последующей термообработкой, результатов которой получают микро или макрочастицы с неоднородным составом. Феррит церия характеризуется высокой коррозионной и структурной стабильностью, что делает его экологически безопасными и годным к применению практически во всех отраслях твердотопливной энергетике.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонент для химического синтеза наночастиц феррита на основе оксидов железа и церия использовались $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, HCl , $NaOH$. Отжиг синтезированных наночастиц проводился в кислородосодержащей среде в муфельной печи при температуре $200^\circ C$ в течении 4 часов, затем при температуре 400, 600 и $800^\circ C$ в течение 5 часов.

Исследование структурных характеристик и элементного состава наночастиц проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Анализ фазового состава проводился с помощью дифрактометра D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения $CuK\alpha$ ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение BrukerAXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена динамика изменения наночастиц в процессе термического отжига, полученных с применением метода растровой электронной микроскопии.

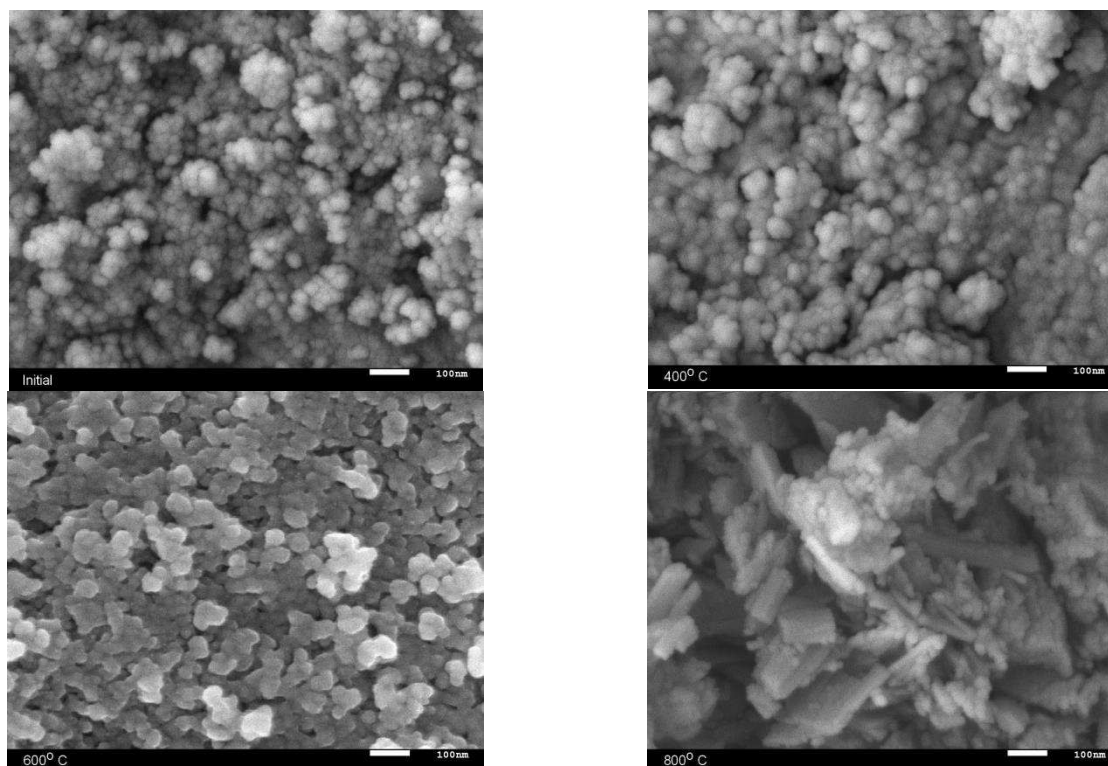


Рисунок 1 – Динамика изменения геометрических параметров наночастиц согласно данным РЭМ изображений

Как видно из представленных данных, исходные частицы представляют собой сферические частицы, средний размер которых не превышает 20-25 нм. При этом наличие в структуре магнитной фазы приводит к образованию агломератов частиц. При термической обработке наночастиц при температуре 400°C наблюдается незначительное увеличение размеров частиц до 25-27 нм. При увеличении температуры термической обработки до 600°C происходит укрупнение частиц до 30-37 нм, а дальнейший термический отжиг приводит к образованию крупных перьевидных агломератов, наличие которых обусловлено процессами спекания и последующих фазовых превращений под действием температуры. В таблице 1 представлены результаты изменения элементного состава исследуемых наночастиц в результате термической обработки.

Таблица 1

Данные элементного состава исследуемых наночастиц

Образец	Атомное соотношение, %		
	Ce	Fe	O
Исходный	59.3±1.3	16.1±1.1	24.6±1.5
400°C	54.6±1.5	20.3±1.2	21.1±1.4
600°C	59.8±1.6	20.4±1.4	19.8±1.7
800°C	59.6±1.5	22.6±1.2	17.8±1.3

Увеличение температуры отжига приводит к незначительному снижению содержания кислорода в структуре наночастиц и увеличению содержания железа, что свидетельствует о формировании новых фаз в результате термической обработки. Одной из важных характеристик исследуемых наночастиц является изменение кристаллографических характеристик и фазового состава в результате термического нагрева. Наиболее достоверным методом оценки данных изменений является метод рентгенофазового анализа. На рисунке 2 представлена динамика изменения рентгеновских дифрактограмм в процессе отжига.

Согласно полученным дифрактограммам исследуемые образцы представляют собой наноразмерные поликристаллические объекты, о чем свидетельствует уширенная форма дифракционных максимумов и малая интенсивность.

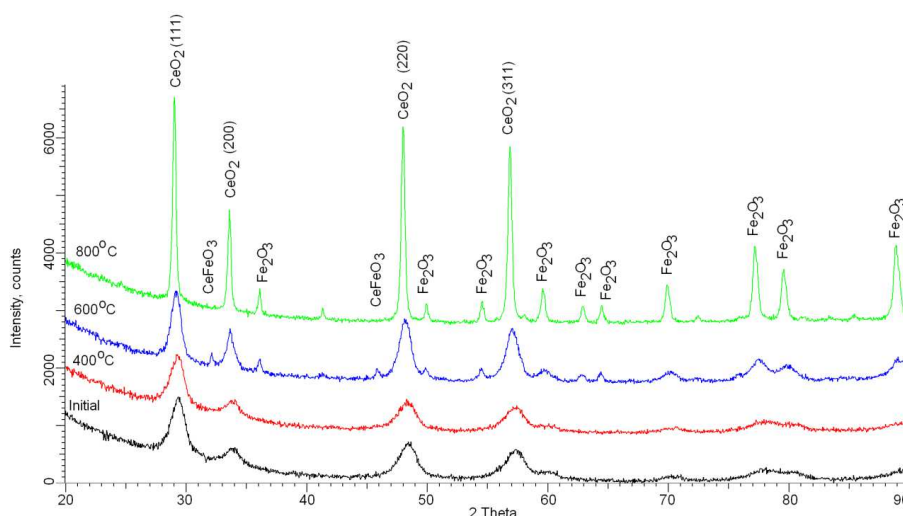


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых наночастиц до и после отжига

На основе полученных рентгеновских дифрактограмм был определен фазовый состав исходных наночастиц. Установлено, что структура исходных наночастиц характерна для кубической фазы оксида церия CeO_2 , что подтверждает данные измерений атомного соотношения компонент в структуре. Малая интенсивность, а также уширенная и асимметричная форма дифракционных максимумов для исходных наночастиц обусловлена наличием в структуре аморфноподобных включений оксида железа, которым соответствуют малоинтенсивные и сильно асимметричные пики в области $50-70^\circ$ а также большим содержанием кислорода в структуре. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению интенсивностей и сужению дифракционных максимумов, что свидетельствует о снижении вкладов аморфных включений и повышении степени упорядочения структуры. В таблице 2 представлены результаты оценки фазового состава в процессе термической обработки. Оценка изменения фазового состава в структуре наночастиц была проведена с применением метода Ритвельда. В таблице 2 представлены данные изменения различных вкладов в зависимости от температуры термической обработки.

Таблица 2

Данные фазового состава

Фаза	Тип структуры	Пространственная группа	Содержание фазы, %			
			Исходный	400°C	600°C	800°C
CeO_2 – Cerianite	Кубическая	Fm-3m(225)	100	100	66.6	65.1
CeFeO_3	Орторомбическая	Pbnm(62)	–	–	23.7	–
Fe_2O_3 – Hematite	Ромбоэдрическая	R-3c(167)	–	–	9.7	34.9

Согласно представленным данным в таблице 2 видно, что основные фазовые превращения происходят при температуре 600°C когда в структуре наночастиц наблюдается формирование орторомбической фазы CeFeO_3 и ромбической фазы гематита. При этом наблюдается сужение дифракционных пиков и увеличение интенсивности, что

свидетельствует об улучшению кристаллической структуры и снижению аморфных включений. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению фазы гематита.

Заключение

В работе представлены результаты получения ферритных наночастиц и дальнейшей эволюции структурных, магнитных и оптических свойств в результате термического отжига. В качестве основных методов исследования были применены растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, мессбауэровская и УФ – спектроскопия. Установлено, что структура исходных наночастиц характерна для кубической фазы оксида церия CeO_2 , с большим содержанием аморфных включений и катионных дефектов в структуре. На основе полученных данных установлена динамика фазовых превращений под действием температуры, а также установлено начало формирования магнитной фазы гематита в наночастицах. Определено, что увеличение температуры отжига приводит к снижению концентрации кислорода в структуре наночастиц и последующему упорядочению кристаллической решетки с формированием магнитной фазы гематита. При температуре отжига 800°C содержание аморфных включений в структуре не превышает 13%, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности наночастиц.

Список использованных источников

1. Ameta J. et al. Synthesis and characterization of CeFeO_3 photocatalyst used in photocatalytic bleaching of gentian violet //Journal of the Iranian Chemical Society. – 2009. – Vol. 6. – №. 2. – P. 293-299.
2. Naidu V. et al. Magnetic Property Study of Nickel Cerium Substituted Zinc Ferrite Nano Particles //International Journal of Computer Applications. – 2012. – Vol. 40. – P. 7-12.
3. Theofanidis S. et al. Fe-based nano-materials in catalysis //Materials. – 2018. – Vol. 11. – №. 5. – P. 831.
4. Petschnig L.L. et al. Solution combustion synthesis of CeFeO_3 under ambient atmosphere //Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – №. 3. – P. 4262-4267.
5. Anantharaman A. et al. Structural, optical and photocatalytic activity of cerium titanium ferrite //Optik. – 2017. – Vol. 143. – P. 71-83.
6. Ghosh D. et al. Nanostructured CeO_2 coating for high temperature oxidation protection //Surface Engineering. – 2016. – Vol. 32. – №. 6. – P. 397-403.
7. Gu Z. et al. Enhanced reducibility and redox stability of Fe_2O_3 in the presence of CeO_2 nanoparticles //RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – №. 88. – P. 47191-47199.
8. Knibbe R. et al. Oxidation in ceria infiltrated metal supported SOFCs–A TEM investigation //Journal of Power Sources. – 2013. – Vol. 228. – P. 75-82.