

В. В. Шиловских, П. В. Качанов, Н. Г. Суходолов

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ХРОМИТА ЛАНТАНА*

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Хромит лантана LaCrO_3 представляет большой интерес ввиду необычных термоэлектрических, каталитических и оптических свойств. В статье рассмотрен золь-гель синтез хромита лантана на основе реакции соосаждения в присутствии восстановителя, инициированной микроволновым излучением. Результат синтеза охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции. Полученные препараты обработаны ультразвуком с целью разрушения образовавшихся на финальной стадии синтеза агрегатов. Методом лазерной дифракции определены размеры полученных частиц, размер основного их количества составил порядка 310 нм. Частицы хромита лантана исследованы методом сканирующей электронной микроскопии до и после обработки ультразвуком. Показано, что полученные в синтезе крупные агрегаты достаточно хрупкие и разрушаются при ультразвуковой обработке. Полученные частицы имеют чешуйчатую структуру. Библиогр. 8 назв. Ил. 3.

Ключевые слова: микроволновый синтез, наночастицы, хромит лантана.

V. V. Shilovskikh, P. V. Kachanov, N. G. Sukhodolov

MICROWAVE SYNTHESIS OF LANTHANUM CHROMITE

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

LaCrO_3 is promising for modern material science due to its extraordinary thermoelectric, catalytic and optical properties. Lanthanum chromite sol-gel synthesis based on microwave-initiated co-precipitation reaction with presence of reductant is discussed in this article. X-ray powder diffraction method was used for characterization of synthesized LaCrO_3 sample. Obtained samples were sonicated to disperse porous aggregates formed on final step of synthesis. Particle sizes were measured by laser diffraction and it is shown that bulk quantity of particles has an approximate size of 310 nm. SEM investigations of LaCrO_3 particles before and after sonication were carried out. It is found that bulky aggregations are brittle and easily dispersed by sonication. Synthesized particles are flack-shaped. Refs 8. Figs 3.

Keywords: microwave synthesis, nanoparticles, lanthanum chromite.

В связи с быстрым развитием в технологии, медицине и биологии новых методов, использующих особые свойства наноматериалов, возникает острая необходимость разработки простого и дешёвого способа синтеза наноматериалов, сочетающих макроскопические параметры материала и свойства, зависящие от размера. Так, например, магнитные и сорбционные качества наночастиц оксида железа Fe_3O_4 могут быть использованы для очистки крови [1], сочетание размерных и электрофизических свойств наноразмерного CdSe приводит к новому типу высокоселективных люминофоров [2].

Мы предлагаем новый метод получения хромита лантана, основанный на разложении нитратов металлов под действием микроволнового излучения в присутствии восстановителя. Такой подход позволяет быстро получить наноразмерные частицы сложного оксида и содержит предпосылки для дальнейших исследований замещённых хромитов лантана. Основными преимуществами этого метода получения наночастиц можно счи-

* Работа выполнена при поддержке проекта СПбГУ № 0.37.179.2014 и гранта президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ № НШ-2744.2014.3.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

тать относительную простоту и минимальное количество необходимого оборудования и прекурсоров [3–5].

Синтез хромита лантана проводили микроволновым разложением раствора эквимольных количеств нитрата хрома(III) и гексагидрата нитрата лантана(III) в присутствии мочевины. Предположительно, на начальной стадии синтеза происходит разложение нитратов [6, 7]. Эта стадия сопровождается бурным выделением оксидов азота и углерода и приводит к образованию золя, состоящего из смеси гидроксидов хрома(III) и лантана(III). Большая скорость и довольно сильный перегрев реакции приводят к тому, что состав выделяющейся газообразной смеси достаточно сложен и не может быть достоверно установлен без отдельных исследований. Затем происходит термическое разложение полученного золя с образованием порошка хромита лантана:



Мощный локальный микроволновый нагрев реактора обеспечивает быстрое образование огромного количества зародышей и равномерное распределение оксидов металлов в них. Высокая скорость синтеза не допускает роста наночастиц до значительных размеров [8]. Однако в результате сильного экзотермического эффекта отдельные частицы слипаются до микронных и более размеров.

В работе также исследована возможность получения наночастиц путём ультразвукового разрушения агрегатов.

Фазовый состав полученных образцов определён путём рентгенофазового анализа. Порошковые дифрактограммы снимались на дифрактометре “Bruker D2 Phaser” ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5414 \text{ \AA}$). Характеризация фаз проведена с использованием базы дифракционных данных “Powder Diffraction File” (PDF). Дифрактограмма синтезированного порошка (рис. 1) однозначно соответствует гексагональной фазе LaCrO_3 и не содержит пиков примесей или непрореагировавших солей.

Средний размер частиц измерен методом лазерной дифракции взвеси с использованием установки “Mastersizer 3000” до и после обработки ультразвуком (40 кГц, 40 кВт, 2 мин).

Объёмное и количественное распределения агрегатов (рис. 2) рассчитаны и построены с использованием теории Ми. Объёмное распределение информативно в области больших значений, поскольку наибольший вклад в общий объём вносят крупные частицы. Из распределения видно, что в образце присутствуют крупные агрегаты размером в несколько сотен микрон. Распределение после обработки ультразвуком показывает отсутствие в образце частиц более 100 мкм. Сравнение формы графиков объёмных распределений и положений их максимумов позволяет говорить о неустойчивости крупных кластеров к ультразвуковой обработке.

Обработка полученных данных и их представление в виде количественного распределения позволяет говорить о среднем размере частиц в массе. До ультразвуковой обработки максимум приходится на размер в 360 нм. После обработки пик немного смещается в область меньших размеров частиц и приходится на значение 310 нм. Малое

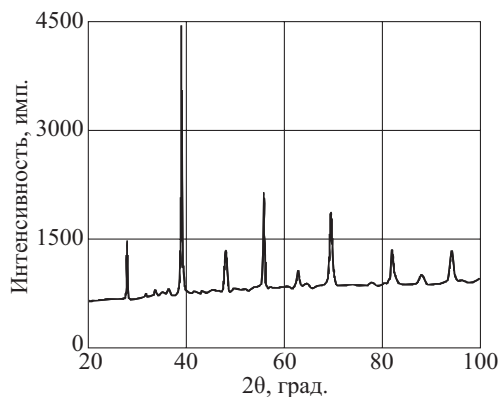


Рис. 1. Дифрактограмма полученного хромита лантана LaCrO_3

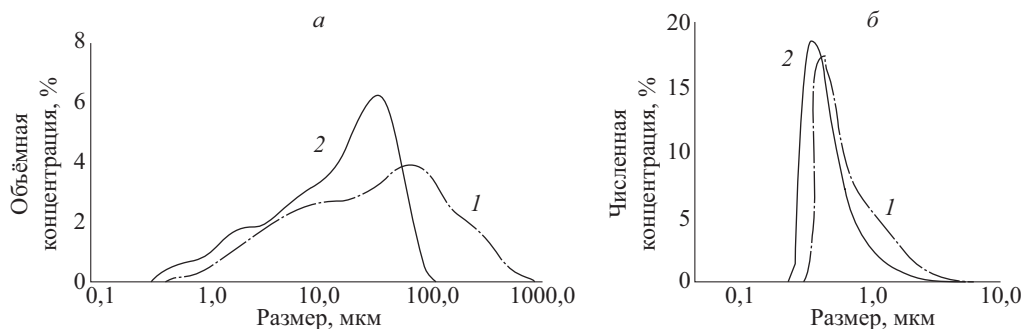


Рис. 2. Объёмное (а) и количественное (б) распределения по размерам:
 1 — для агрегированных частиц; 2 — для частиц после обработки
 ультразвуком в течение 2 мин, 40 кГц, 40 кВ

изменение количественного распределения при обработке ультразвуком может говорить о том, что лишь незначительная общая доля наночастиц взаимодействовала при перегреве в последней стадии синтеза с образованием крупных агрегатов.

Для определения формы полученных в результате синтеза частиц и характера их объединения проведены исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “НИТАСНИ S-3400N”. Кроме того, методом СЭМ сделана качественная оценка результата обработки исходного образца ультразвуком.

На изображениях рис. 3, а, б представлен образец перед ультразвуковой обработкой. Хорошо видны большие пористые агрегаты неправильной формы с развитой поверхностью. Режим съёмки в обратнорассеянных электронах (BSE) (рис. 3, а) показывает,

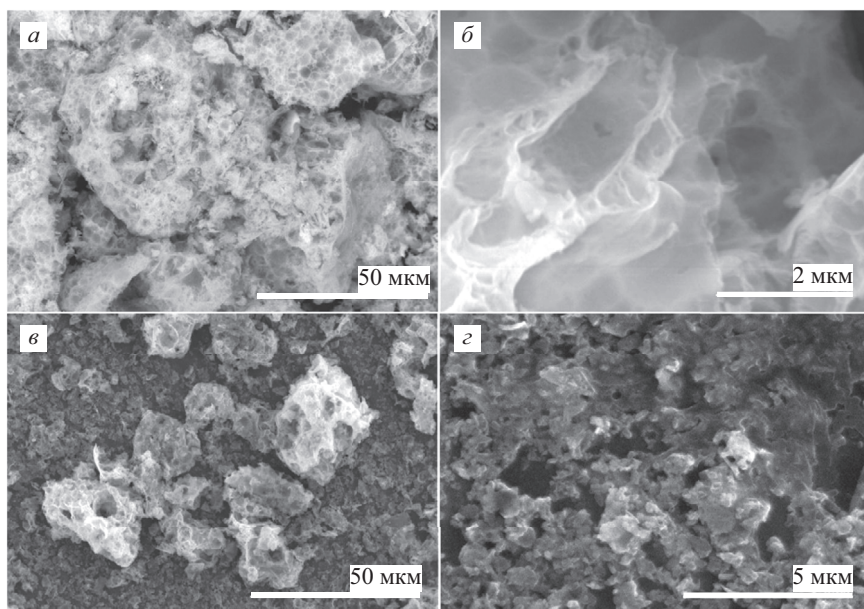


Рис. 3. Микрофотографии исходного образца в режиме обратнорассеянных электронов (а) и вторичных электронов (б); изображения в режиме вторичных электронов образца после обработки ультразвуком (в, г)

что состав образца однороден и сохраняет пористую структуру в объёме. Режим получения изображения во вторичных электронах (SE) (рис. 3, б) позволяет более детально рассмотреть структуру и дать оценку толщины стенок пор порядка 50–100 нм.

Как видно на второй паре изображений (рис. 3, в, г), под воздействием ультразвука наиболее крупные агрегаты разрушаются вплоть до размеров, соответствующих максимуму количественного распределения, показанного методом лазерной дифракции. Это говорит о хрупкости структур и открывает перспективы получения порошков, состоящих из отдельных наночастиц сложных оксидов после более интенсивной ультразвуковой обработки.

В результате исследования разработана доступная методика синтеза наночастиц LaCrO_3 , не требующая работы с токсичными и дорогими прекурсорами, получение однофазного хромита лантана подтверждено методом рентгеновской дифракции. Непосредственно в ходе синтеза получена полидисперсная смесь, содержащая отдельные частицы порядка 0,3 нм и небольшое число пористых агрегатов, достигающих размера сотен микрон. Крупные агрегаты разрушаются при ультразвуковой обработке до микронных размеров. Количественное распределение показывает, что значительная часть образующихся в ходе синтеза частиц в агрегатообразовании участия не принимает. Полученные в ходе синтеза частицы представляют собой тонкие чешуйки толщиной 100 нм и менее.

В работе использовано оборудование РЦ «Геомодель», РЦ «ИТКН», РЦ «РДМИ» Научного парка СПбГУ.

Литература

1. Гладилевич В. Д., Шрейнер Е. В., Дубровский Я. А. и др. Исследование специфических свойств регулярного мультимолекулярного сорбента Fe(III) // Науч. приборостроение. 2013. Т. 23, № 1. С. 106–114.
2. Jie Bao, Mounqi G. Bawendi. A colloidal quantum dot spectrometer // Nature. 2015. Vol. 523. P. 67–70.
3. Rida K., Benabbas A., Bouremmad F., Peña M. A., Sastre E., Martínez-Arias A. Effect of strontium and cerium doping on the structural characteristics and catalytic activity for C_3H_6 combustion of perovskite LaCrO_3 prepared by sol-gel // Appl. Catalysis (B). 2008. Vol. 84, iss. 3–4. P. 457–467.
4. Zhang Q., Lu J., Saito F. Mechanochemical synthesis of LaCrO_3 by grinding constituent oxides // Powder Technology. 2002. Vol. 122, iss. 2–3. P. 145–149.
5. Ding X., Liu Y., Gao L., Guo L. Synthesis and characterization of doped LaCrO_3 perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method // J. Alloys and Compounds. 2008. Vol. 458, iss. 1–2. P. 346–350.
6. Колоницкий П. Д., Суходолов Н. Г. Микроволновый синтез оксида хрома // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия. 2015. Т. 2 (60), вып. 1. С. 93–97.
7. Селятин А. А., Колоницкий П. Д., Суходолов Н. Г., Шрейнер Е. В., Краснов Н. В., Подольская Е. П. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония // Науч. приборостроение. 2013. Т. 23, № 1. С. 115–122.
8. Zhu Y.-J., Chen F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase // Chem. Rev. 2014. Vol. 114 (12). P. 6462–6555.

References

1. Gladilovich V. D., Shreiner E. V., Dubrovskii Ia. A. et al. Issledovanie spetsifichnykh svoystv reguliarnogo multimolekuliarnogo sorbenta Fe(III) [Research of specific properties of a regular multimolecular sorbent Fe(III)]. *Nauch. priborostroenie* [Scientific Instrumentation]. 2013, vol. 23, no 1, pp. 106–114. (In Russian)
2. Jie Bao, Mounqi G. Bawendi. A colloidal quantum dot spectrometer. *Nature*, 2015, vol. 523, pp. 67–70.

3. Rida K., Benabbas A., Bouremmad F., Peña M. A., Sastre E., Martínez-Arias A. Effect of strontium and cerium doping on the structural characteristics and catalytic activity for C₃H₆ combustion of perovskite LaCrO₃ prepared by sol-gel. *Appl. Catalysis (B)*, 2008, vol. 84, iss. 3–4, pp. 457–467.

4. Zhang Q., Lu J., Saito F. Mechanochemical synthesis of LaCrO₃ by grinding constituent oxides. *Powder Technology*, 2002, vol. 122, iss. 2–3, pp. 145–149.

5. Ding X., Liu Y., Gao L., Guo L. Synthesis and characterization of doped LaCrO₃ perovskite prepared by EDTA-citrate complexing method. *J. Alloys and Compounds*, 2008, vol. 458, iss. 1–2, pp. 346–350.

6. Kolonitskii P. D., Sukhodolov N. G. Mikrovolnovyi sintez oksida khroma [Microwave synthesis of chromium oxide]. *Vestnik of Saint-Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2015, vol. 2 (60), iss. 1, pp. 93–97. (In Russian)

7. Seliutin A. A., Kolonitskii P. D., Sukhodolov N. G., Shreiner E. V., Krasnov N. V., Podol'skaia E. P. Sintez i kharakterizatsiia nanoreguliarnykh sorbentov na osnove oksida tsirkoniia [Synthesis and characterization of nanoregular sorbents on the basis of zirconium oxide]. *Nauch. priborostroenie [Scientific Instrumentation]*. 2013, vol. 23, no 1, pp. 115–122. (In Russian)

8. Zhu Y.-J., Chen F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114 (12), pp. 6462–6555.

Статья поступила в редакцию 13 октября 2015 г.

Контактная информация

Шиловских Владимир Владимирович — аспирант; e-mail: vova_bel@mail.ru

Качанов Павел Владимирович — студент; e-mail: pashakachanov1997@mail.ru

Суходолов Николай Геннадьевич — кандидат химических наук, доцент; e-mail: sng196505@mail.ru

Shilovskikh Vladimir Vladimirovich — post-graduate student; e-mail: vova_bel@mail.ru

Kachanov Pavel Vladimirovich — student; e-mail: pashakachanov1997@mail.ru

Sukhodolov Nikolai Gennadievich — PhD, Associate Professor; e-mail: sng196505@mail.ru