

УДК 544.7+549.057:549.5+542.973

ЛАВРИНЕНКО О. М., ПАВЛЕНКО О. Ю., ОЛІФАН О. І.  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

## ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ОРТОФЕРИТІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І ГЕМАТИТУ

Фотокаталізатори на основі ортоферитів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) використовуються для знешкодження ряду шкідливих речовин та органічних барвників під впливом видимого світла, що робить їх перспективним з точки зору впровадження ресурсозберігаючих технологій водоочищення. Методами термально-гравіметричного аналізу, рентгенофазового аналізу, сканувальної електронної мікроскопії та енерго-дисперсійної спектроскопії проведено дослідження нанорозмірних зразків ортоферитів рідкісноземельних елементів та гематиту, отриманих при хімічному осадженні водних розчинів неорганічних солей феруму з лантанойдами (La, Er, Sm, Dy, Nd, Yb) та Y в слабо лужному середовищі та подальшій термічній обробці осадів при 800 і 1100 °С. Встановлено, що при сумісному осадженні гідроксидних фаз феруму і РЗЕ їх перетворення під впливом температури проходить просторово-розділено, що обумовлено відмінностями температур фазових перетворень і водневим показником осадження зародкових фаз. Показано, що в залежності від хімічного складу вихідних розчинів гематит утворюється в діапазоні температур 190-250 °С, а утворення гематиту проходить при 425-450 °С. Дегідроксилювання гідроксиду лантану спостерігається при 300-330 °С, а формування оксидів лантану триває в діапазоні від 390 до 900 °С. Фаза перовскіту кристалізується при 960 °С. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в осадах, термооброблених при 800 °С наявний гематит і суміш кисневих фаз РЗЕ, а при 1100 °С в складі порошків ідентифіковано структуру перовскіту і гематит з розмірами частинок від 25 до 40 нм. Визначено, що видалення допоміжних речовин проходить за температур 650-770 °С і в прожарених при 1100 °С порошках відсутні домішки K, Na, S, Cl, C. Частинки гематиту і перовскіту добре окристалізовані та утворюють крихкі агрегати, площа питомої поверхні зразків складає кілька м<sup>2</sup>/г.

**Ключові слова:** ортоферити рідкісноземельних елементів, структура перовскіту, гематит, хімічний синтез, фотокаталітична активність у видимому світлі, ресурсозбереження

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2022.269813

\* Corresponding author: alena.lavrynenko@gmail.com

Received 15 November 2022; Accepted 9 December 2022

**Постановка проблеми.** На теперішній час нанорозмірні частинки складних оксидів із структурою перовскіту із загальною формулою  $Me_1^{3+}Me_2^{3+}O_3$  знайшли своє використання при створенні ряду функціональних матеріалів технічного і медичного призначення завдяки сукупності притаманних їм унікальних оптичних, магнітних, каталітичних та електричних властивостей [1-3]. Серед цього класу напівпровідникових матеріалів в окремому ряду стоять такі, в структуру яких входять катіони рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та важких або кольорових металів, що надає їм додаткових корисних властивостей і суттєво розширює спектр практичного застосування при виготовленні твердопаливних комірок, фотокаталізаторів, сенсорів, оптичних пристроїв тощо [4].

Отримання нанорозмірних ортоферитів рідкісноземельних металів із структурою перовскіту проводять із застосуванням ряду хімічних і фізичних методів, найпоширеніші з яких хімічне осадження з розчинів, гідротермальний і мікрохвильовий синтез, золь-гель метод, механосинтез, метод спалювання сполук-прекурсорів [5-7]. Водночас, дослідження процесів формування нанорозмірних частинок перовскітів, зокрема, ортофериту лантану, свідчить про те, що незважаючи на співвідношення катіонів вихідних металів 1:1, що відповідає стехіометричному для цього типу структур, зазвичай у складі отриманих нанопорошків наявна домішка інших фаз:  $La_2O_3$ ,  $La(OH)_3$  або  $\alpha-Fe_2O_3$  [8]. При цьому серед розмаїття хімічних методів гомогенну фазу  $LaFeO_3$  було отримано лише при застосуванні цитратного золь-гель синтезу, що було

пояснено утворенням та взаємодією проміжних цитратних комплексів лантану і феруму [9]. Іншим шляхом запобігання утворенню багатофазних порошків при хімічному синтезі перовскітів є введення в систему розчину сечовини, яка дисоціює у водному середовищі на іони  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , та  $\text{NH}_4^+$ , що призводить до підвищення водневого показника, утворення карбонатних комплексів  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 / \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$  та формування частинок  $\text{LaFeO}_3$  з видаленням  $\text{CO}_2$  під час термічної обробки осаду [10]. Альтернативою є використання єдиної сполуки-прекурсора, до складу якої входять обидва катіони, які складатимуть структуру перовскіту, наприклад  $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) [11].

Таким чином, важливим аспектом створення функціональних нанопорошкових матеріалів із заданими характеристиками є вибір методу синтезу і підбір параметрів проведення процесу фазоутворення, який забезпечить умови формування необхідної структури, хімічного складу, дисперсності та фізико-хімічних властивостей частинок або композитів, наприклад, фото каталітичної дії.

#### **Аналіз попередніх досліджень**

Принцип каталітичної дії напівпровідників при фотодеструкції органічних речовин полягає у генерації електронно-діркових пар у напівпровіднику після поглинання видимого світла з енергією, що дорівнює або перевищує ширину забороненої зони. Генеровані електрони ( $e^-$ ) і дірки ( $h^+$ ) мігрують до поверхні каталізатора і вступають в окисно-відновну реакцію з молекулами адсорбованих реагентів. Високий окислювальний потенціал дірок на поверхні каталізатора окислює токсичні органічні сполуки на поверхні та переводить їх у форму біологічно безпечних речовин [12].

Добре відомо, що вибір методу синтезу суттєво впливає на розмір і морфологію частинок, хімічний склад, пористість, площу питомої поверхні та інші характеристики, а, отже, на фізико-хімічні властивості отриманих наноматеріалів [13]. Так, в роботі [14] було проведено вивчення впливу методу синтезу ортофериту лантану  $\text{LaFeO}_3$  на його каталітичні властивості. Вплив морфології частинок на фото каталітичну активність ортофериту лантану при деструкції родаміну В було досліджено в роботі [15]. Показано, що в діапазоні видимого світла частинки  $\text{LaFeO}_3$  проявляють вищу каталітичну активність у порівнянні з промисловим фотокаталізатором Degussa P25 ( $\text{TiO}_2$ ) і за ефективністю утворюють ряд: Degussa P25 < нанокуби < нанопалички < наносфери. Вплив хімічного складу перовскіту теж безпосередньо впливає на його каталітичні властивості. Зокрема, для перовскітів в структуру яких входять лантан і катіони важких металів, визначено ряд фото каталітичної активності при окисненні метану:  $\text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_3, \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$  [16]. Водночас, для перовскітів, в структуру яких входить ферум і лантаніди  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), інтенсивність каталітичного окиснення метану зменшується в ряду:  $\text{LaFeO}_3 > \text{NdFeO}_3 > \text{SmFeO}_3$  [17].

В цілому, для покращення властивостей каталізаторів доцільно використовувати можливості інженерії дефектів, дисципліни, яка може бути спрямована на підвищення каталітичної ефективності перовскітів шляхом адаптації стехіометрії та включення дефектів у структуру в певних концентраціях [8]. Іншою альтернативою може стати створення багатофазних каталізаторів, які забезпечують можливість деструкції речовин у більш широкому оптичному діапазоні. Наприклад, ефективне застосування каталізатора  $\text{LaFeO}_3 \& \text{TiO}_2$  можливе у видимому світлі та під впливом ультрафіолетового опромінення [18].

Таким чином, визначальним чинником для створення ефективних фотокаталізаторів є вибір матеріалів каталітичної дії, які забезпечують перекриття заборонної зони напівпровідників та проявляють фотокаталітичну активність під впливом видимого світла, що, на відміну від активних лише під дією ультрафіолетового опромінення структур, буде сприяти ресурсозбереженню і не потребувати організації додаткових модулів переробки при знешкодженні техногенних розчинів в промислових обсягах.

**Мета дослідження** – характеристика нанорозмірних частинок ортоферитів рідкісноземельних металів і гематиту, отриманих при хімічному осадженні неорганічних солей феруму та РЗЕ в лужному середовищі та подальшій термічній обробці осадів за температур 800 і 1100 °С, спрямованих на створення матеріалів фото каталітичної дії.

**Методика роботи.** Синтез нанорозмірних структур проводили хімічним методом з використанням сульфатів і хлоридів феруму і лантану, карбонату ербію, та нітратів лантану, самарію, гадолінію, ітербію, неодиму та ітрію, отриманих при розчиненні промислових оксидів  $\text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$  у розчині нітратної кислоти при нагріванні. Осадження проводили в присутності гідроксидів калію, натрію і амонію. Осади та порошки промивали водно-етанольним розчином, ліофілізували при 160 °С та прожарювали за температур 800 і 1100 °С впродовж 2 і 5 год. Характеристику зразків проводили методами термогравіметричного аналізу (ТГ-ДТА), порошкової рентгенографії (РФА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та енерго-дисперсійної спектроскопії (ЕДС).

Вивчення термально-гравіметричних і диференційно-термічних властивостей ліофілізованих осадів проводили в статичній атмосфері повітря на дериватографі Q-1500D (Угорщина). Наважку масою 100 мг нагрівали зі швидкістю 10 °C/хв в діапазоні температур від 20 до 1000 °C; чутливість ваг 20 мг; ТГ – 500, ДТГ – 500 і ДТА – 250. Зразки поміщали в корундовий тигель і накривали кварцовим стаканом для створення однорідного температурного поля.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН 3М, оснащеному мідним анодом. Крок сканування 0,05-0,1 градусів, експозиція – 4 с, діапазон кутів  $2\theta$  становив 15-90°. Зразки відбирали при стандартній температурі. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету стандартів на порошки (JSPDS International Centre for Diffraction Data 1999). Для отримання додаткових характеристик нанопорошків методом РФА було використано програму Match! (The program Data analysis using Match!) підключеної до Reference database COD-Inorg 2022.06.29, що дало змогу встановити ступінь кристалічності зразків, провести розрахунок параметрів кристалічних решіток перовскіту, визначити розподіл фаз у зразках та елементний склад порошків, оцінити інтенсивність рефлексів окремих фаз тощо. 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) оснащеному ЕДС модулем (Oxford INCA x-act).

Питому поверхню зразків вимірювали хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції аргону при -196 °C (метод BET в одній точці). В якості стандарту було використано кремнезем (силохром С-80) з питомою поверхнею  $S_{\text{пит}} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$ . Значення питомої поверхні дослідного зразка обчислювали за формулою:

$$S_{\text{num}} = (S_{\text{станд}} \cdot F_{\text{станд}} \cdot m_{\text{станд}}) / (F \cdot m),$$

де  $S_{\text{станд}}$  і  $S_{\text{пит}}$  – питома поверхня зразка та стандарту відповідно.  $\text{м}^2/\text{г}$ ; F і  $F_{\text{станд}}$  – площа піку десорбції аргону досліджуваного зразка та стандарту відповідно (хроматографічні дані); m і  $m_{\text{станд}}$  – маса зразка та стандарту відповідно. г. Допустима похибка вимірювання 20 %. Газова суміш містила 5 об.% Ar (газ адсорбат) та 95 об.% He (газ носій).

## Виклад основного матеріалу

### 1. Термогравіметричний аналіз

Аналіз кривих ДТА дає змогу простежити перебіг реакцій в осаді під впливом температури, що супроводжуються зміною його фазового складу. Для порівняння нами були вибрані системи хлоридів і сульфатів феруму і лантану, що дає уявлення про вплив аніонної складової вихідних розчинів на формування структур відповідних оксидів і перовскіту.

Зокрема, в системі  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Рис. 1а) видалення адсорбційно-зв'язаної води проходить в діапазоні 120-140 °C при втраті маси зразка до 6 %. Подальше перетворення  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  на гетит визначено при 260 °C з максимумом втрати маси при 240 °C (~6,5 %). Дегідроксилювання гідроксиду та оксигідроксиду лантану відбувається в діапазоні температур 340-570 °C при втраті маси 5,5 %. Фаза гематиту кристалізується при 445 °C. Видалення сульфатів та інших допоміжних речовин визначається в діапазоні 660-750 °C при втраті маси ~8,8 %. Формування фази перовскіту закінчується при 960 °C. Сумарна втрата маси становить 26,8 %.

Видалення адсорбованої води в системі  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4$  (Рис. 1б) проходить до 135 °C з максимумом втрати маси (~12 %) при 120 °C. Дегідроксилювання  $\text{FeOOH}$  з можливим утворенням проміжної фази магнетиту, що пов'язано із наявністю в системі катіонів  $\text{Fe}^{2+}$ , закінчується при 310 °C. На дегідроксилювання  $\text{La}(\text{OH})_3$  вказує ендоефект при 350 °C. Плато на кривій ДТА при 400-610 °C характеризує поліморфне перетворення оксидів лантану і утворення гематиту. При цьому не виключено, що сульфати залишаються у складі осадів, наприклад, в структурі основних солей або оксосульфату феруму  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}$ . Утворення фази перовскіту характеризує перегин на кривій ДТА при 960 °C. Загальна втрата маси зразка – 23,2 %.

В системі  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$  (Рис. 1в) утворення фази гетиту зафіксовано при 195 °C, а його дегідроксилювання – при 250 °C. В цілому, для лантановмісних систем при наявності хлоридів є вірогідним утворення не тільки фаз  $\text{La}(\text{OH})_3$ , яка трансформується в  $\text{LaOOH}$  при ~300 °C, а також додаткової фази  $\text{La}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , яка переходить в фазу  $\text{LaOCl}$ . Деструкція допоміжних речовин відбувається за  $T \sim 725$  °C. Формування фази гематиту закінчується при 510-530 °C. Поліморфні перетворення оксидів лантану та

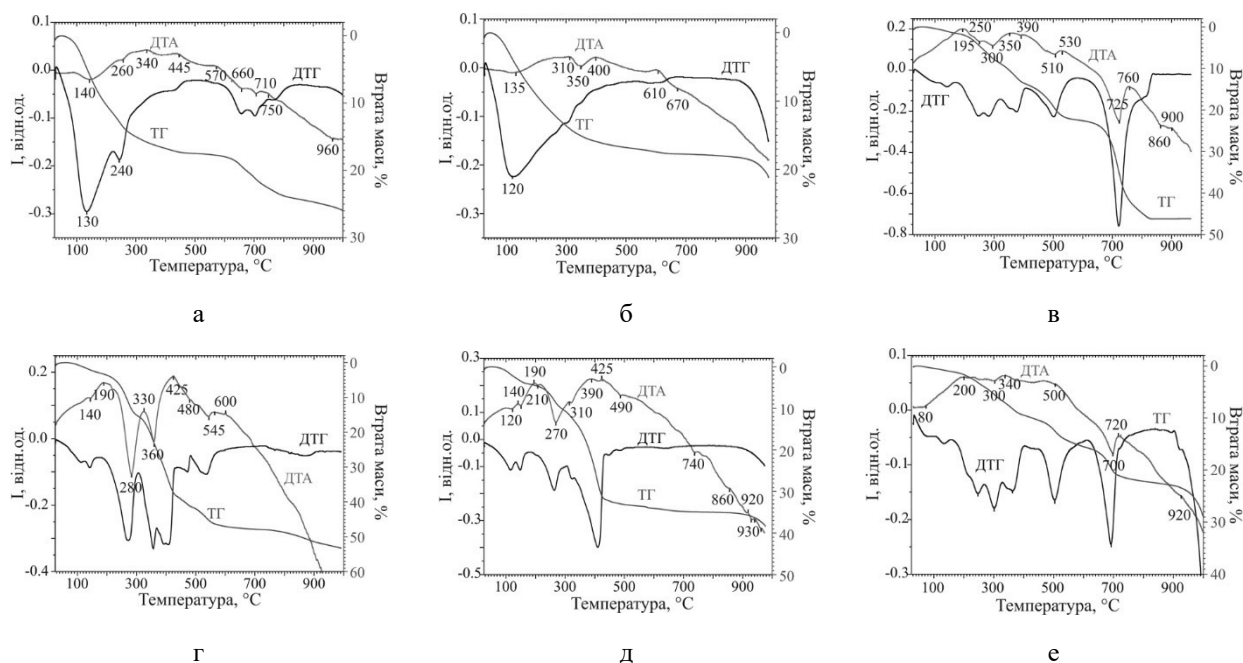
утворення структури перовскіту проходять при 860-900 °С. Подальше термічне упорядкування зразка на супроводжується втратою маси. Загальна втрата маси становить 46,1%.

Порівняння системи  $\text{LaCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Рис. 1г) з системою  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Рис. 1а) дає підстави вважати, що більшість рефлексів на кривій ДТА характеризує перетворення хлоридних сполук. Видалення адсорбованої води визначено при 120 °С, осадження гетиту – при 190 °С. Перетворення  $\text{La}(\text{OH})_3$  на  $\text{LaOOH}$  відбувається при 270 °С, а його дегідроксилювання – при 310 °С. Утворення фаз оксидів  $\text{La}_2\text{O}_3$  і гематиту проходить в діапазоні 390-425 °С. Видалення домішок, що супроводжується втратою маси зразка, закінчується при 490 °С. Формування перовскіту та поліморфні перетворення оксидів лантану характеризують ефекти при 740, 860 і 920-930 °С і не супроводжуються втратою маси. Загальна втрата маси становить 39,9 %.

Для системи  $\text{LaCl}_3\text{-FeCl}_3$  (Рис. 1д) видалення адсорбційно-зв'язаної води визначено при 130-140 °С, утворення гетиту – 190 °С, початок його перетворення на гематит – 330 °С. Ендоефекти при 280 і 360 °С характеризують формуванню оксигідроксиду і оксиду лантану. Упорядкування оксидних фаз проходить в діапазоні температур 545-600 °С, що триває до 900 °С без втрати маси. Загальна втрата маси складає 54,2%.

В системі  $\text{LaCl}_3\text{-FeSO}_4$  (Рис. 1е) адсорбована вода видаляється при 120-140 °С. Гетит утворюється при ~200 °С, гематит – при 340 °С. При цьому на кривій ДТГ проявляються три піки втрати маси – 260, 300 і 380 °С, які характеризують перетворення  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LaOOH}$ ,  $\text{La}(\text{OH})_2\text{Cl}$  з подальшим руйнуванням структури  $\text{LaOCl}$  при ~500 °С. За температури 700 °С відбувається деструкція допоміжних речовин. В діапазоні температур 720-920 °С проходять поліморфні перетворення оксиду лантану та формування структури перовскіту. Загальна втрата маси – 37,0 %.

В цілому, аналіз ТГ-ДТА вказує на те, що реакції формування кисневих сполук лантану і феруму до температури ~960 °С просторово-розділені внаслідок відмінностей температур формування та перетворення в рядах  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ . Зокрема, утворення гематиту закінчується при 425-445 °С, а перовскіту – при 960 °С, в той час як в діапазоні температур 450-960 °С кисневі сполуки лантану утворюють ряд нестійких фаз  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaO}$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Звертає на себе увагу більша втрата маси зразків усіх хлоридних систем порівняно з сульфатними системами, що може бути пояснене наявністю в складі осаду фази  $\text{La}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , дегідроксилювання якої відбувається при 520-545 °С. Видалення допоміжних речовин в сульфатних системах проходить в діапазоні 660-710 °С, в хлоридних – в діапазоні 700-725 °С.



**Рис. 1. – Термограми ліофілізованих осадів, отриманих в системах: а –  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б –  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4$ ; в –  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$ ; г –  $\text{LaCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; д –  $\text{LaCl}_3\text{-FeCl}_3$ ; е –  $\text{LaCl}_3\text{-FeSO}_4$ .**

## 2. Рентгенофазовий аналіз

Результати рентгенофазового аналізу ліофілізованих зразків свідчать про наявність на дифрактограмах одиничних найінтенсивніших рефлексів гідроксидів феруму і лантану при дуже високому рівні фону, що робить фазовий аналіз малоінформативним. Водночас термічна обробка порошків при 800 °С призводить до появи рефлексів головних фаз – оксидів феруму (гематиту), оксидів відповідних рідкісноземельних елементів і структур перовскіту. На Рис. 2 в якості прикладу наведені дифрактограми порошків, отриманих в системах  $Gd_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Sm_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Yb_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$  та  $La_2(SO_4)_3-FeCl_3$  після термообробки впродовж 2 год. Нанопорошки перших трьох систем містять у своєму складі крім гематиту (PDF card No. 13-0534), ортоферит відповідного складу  $GdFeO_3$  (PDF card No. 00-047-0067),  $SmFeO_3$  (PDF card No. 74-1474) або  $YbFeO_3$  (PDF card No. 74-1482) і рідкісноземельний оксид –  $Gd_2O_3$  (PDF card No. 86-2477),  $Sm_2O_3$  (PDF card No. 86-2479) або  $Yb_2O_3$  (PDF card No. 87-2374). В цілому порошки означеного складу характеризуються низьким ступенем кристалічності, вміст окристалізованих фаз для систем  $Gd_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$  і  $Sm_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$  становить лише 9,25 мас.%, але для системи  $Yb_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$  ступінь кристалічності значно вищий і досягає 34,7 мас.%. Система  $La_2(SO_4)_3-FeCl_3$ , як усі інші лантановмісні системи, характеризується наявністю у своєму складі крім ортофериту  $LaFeO_3$  (PDF card No. 15-0148), фази гематиту і трьох оксидів лантану: тригонально-гексагонального  $La_2O_3$ , просторова група  $P-3m1$  (PDF card No. 05-0602), кубічного  $La_2O_3$ , просторова група  $Ia3$  (PDF card No. 22-0369) і кубічного  $LaO$ , просторова група  $F$  (PDF card No. 33-0716). Ступінь кристалічності зразка найвищий з усіх досліджених систем і становить 60,6 мас.%.  
 Таким чином, отримані дані підтверджують просторове розділення процесу формування оксидних фаз лантану і феруму та вказують на початок їх твердо фазної взаємодії під впливом температури.

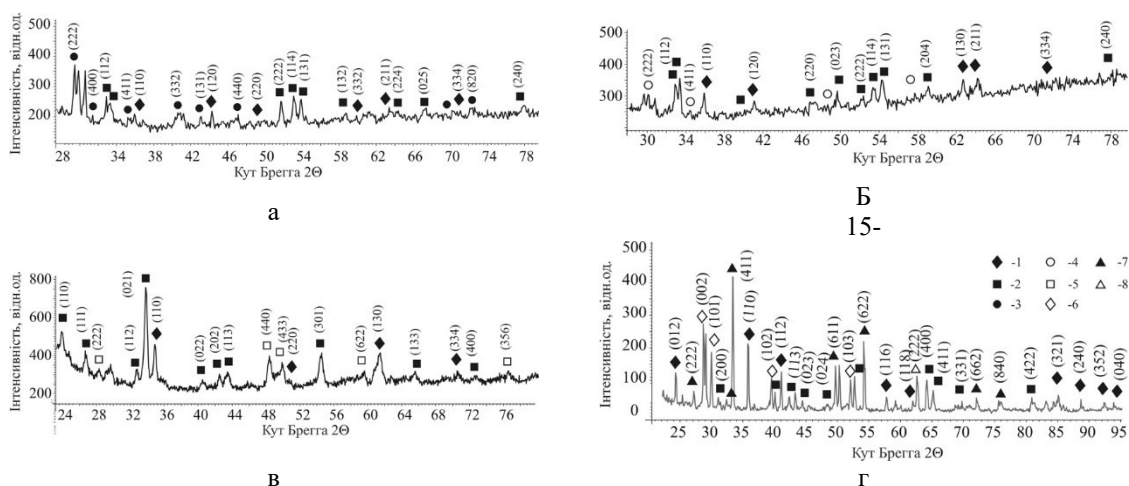


Рис. 2 – Дифрактограми зразків, термічно оброблених при 800 °С, які були отримані в системах: а –  $Gd_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$ ; б –  $Sm_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$ ; в –  $Yb_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$ ; г –  $La_2(SO_4)_3-FeCl_3$ . Цифрами позначені фази: 1 – гематит  $\alpha-Fe_2O_3$ ; 2 – перовскіт  $MFeO_3$  ( $M = Gd, Sm, Yb, La$ ); 3 –  $Gd_2O_3$ ; 4 –  $Sm_2O_3$ ; 5 –  $Yb_2O_3$ ; 6 –  $La_2O_3$  ( $P-3m1$ ); 7 –  $La_2O_3$  ( $Ia3$ ); 8 –  $LaO$  ( $F$ ).

Дифрактограми нанорозмірних порошків, які підлягали термічній обробці при  $T = 1100$  °С, наведені на Рис. 3. Для всіх зразків характерне утворення двох фаз – структури перовскіту відповідного складу і гематиту (PDF card No. 13-0534). Виключенням є системи  $Er_2(CO_3)_3-Fe_2(SO_4)_3$  і  $Sm_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$ , в зразках яких наявні домішки оксиду ербію (PDF card No. 77-0459) і оксиду самарію (PDF card No. 86-2479), відповідно. Детальну характеристику зразків проводили з застосуванням комп'ютерної обробки дифрактограм.

Зразок, отриманий в системі  $La_2O_3-Fe_2(SO_4)_3$  містить у своєму складі  $Fe - 45,2$  мас.%,  $La - 37,5$  мас.%,  $O - 17,3$  мас.%. Ступінь кристалічності 70,23 мас.%, вміст аморфної складової – 29,77 мас.%. До складу зразка входять фази ортофериту лантану і гематиту. За даними Match! аналізу  $LaFeO_3$  (PDF card No. 96-152-6451), просторова група  $Pbnm$ ; кристалічна система орторомбічна; параметри елементарної комірки  $a = 0,55520$  нм,  $b = 0,55630$  нм,  $c = 0,78430$  нм; розрахована щільність 6,656 г/см<sup>3</sup>. Гематит  $\alpha-Fe_2O_3$  просторова група  $R-3c$ ,

кристалічна система тригональна (гексагональні осі), просторова комірка  $a = 0,50300$  нм,  $c = 1,37500$  нм; розрахована щільність  $5,281$  г/см<sup>3</sup>. Інтенсивність рефлексів ідентифікованих фаз  $94,11$  %. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $27,1$  нм, для гематиту –  $37,3$  нм.

Елементний склад зразка, отриманого в системі  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$  в мас. %: La –  $57,2$ , Fe –  $23,0$ , O –  $19,8$ %. Ступінь кристалічності –  $65,90$  мас.%, вміст аморфної складової –  $34,10$  мас.%. До складу зразка входить ферит  $\text{LaFeO}_3$  (PDF card No. 96-154-2033); просторова група  $Pm\text{-}3m$ , кристалічна система кубічна, параметр елементарної комірки  $a = 0,39260$  нм, розрахована щільність  $6,661$  г/см<sup>3</sup>. Для сульфатних систем лантану і феруму визначено наявність фази  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  з просторовою групою  $P\text{-}1$ , кристалічна система триклинна (анортит); параметри елементарної комірки  $a = 0,89350$  нм,  $b = 1,16310$  нм;  $c = 0,66610$  нм;  $\alpha = 95,580^\circ$   $\beta = 90,280^\circ$   $\gamma = 97,280^\circ$ ; розрахована щільність  $2,098$  г/см<sup>3</sup>. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $26,7$  нм, для гематиту –  $33,5$  нм.

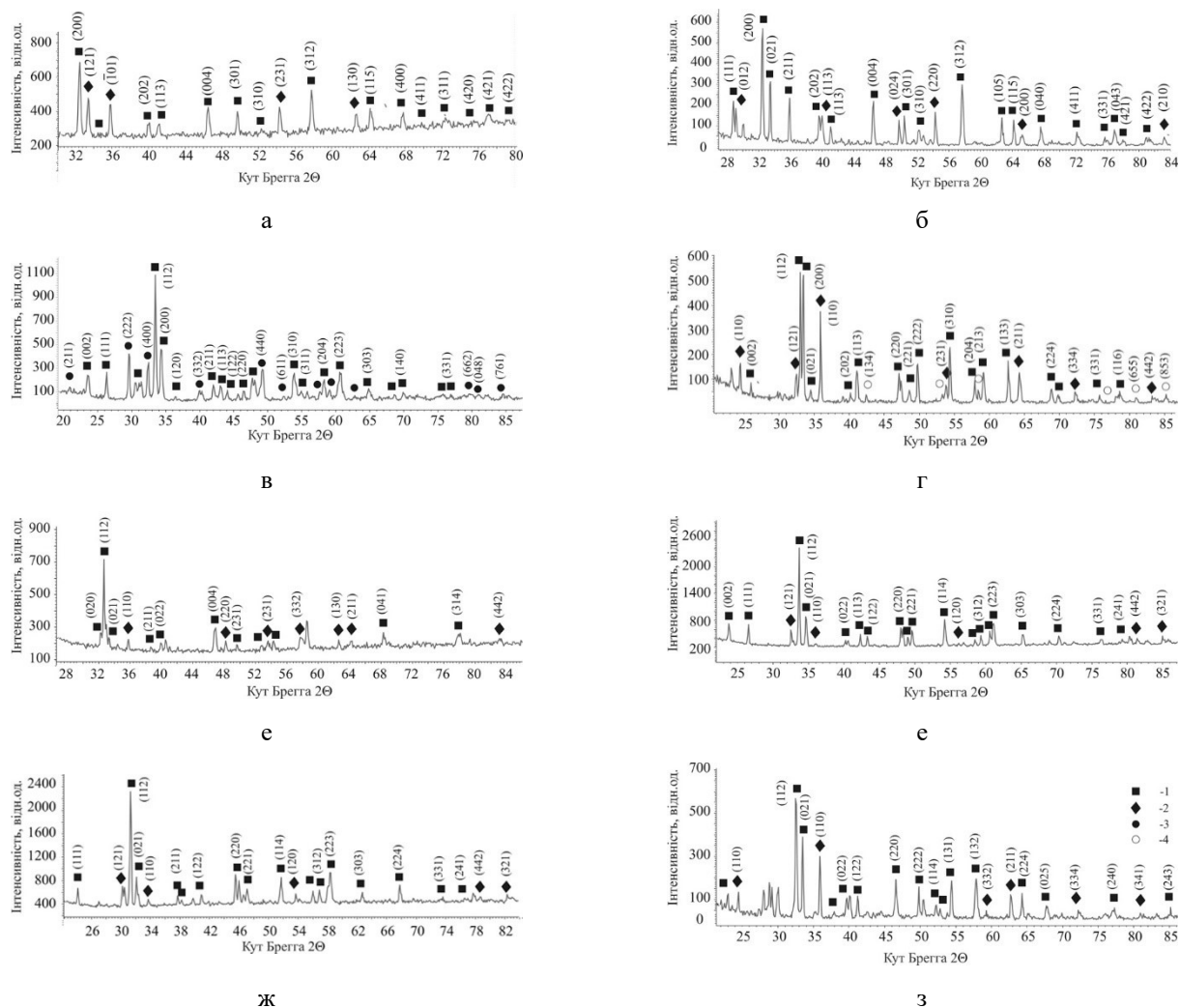
До складу зразка  $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  входить  $83,9$  мас. % ортофериту ербію  $\text{ErFeO}_3$  і, відповідно,  $16,1$  мас. % оксиду ербію. Елементний склад зразка складає, мас. %: Er –  $65,9$ ; Fe –  $17,3$ ; O –  $16,9$ . Ступінь кристалічності зразка дорівнює  $50,27$  мас.%, вміст аморфної фази –  $49,73$  мас.%. Інтенсивність рефлексів, які характеризують фази перовскіту і оксиду ербію –  $93,02$  %. Згідно результатам Match! аналізу характеристика  $\text{Er}_2\text{O}_3$  така: (PDF card No. 96-101-0593); просторова група  $I213$ ; кристалічна система кубічна; параметр елементарної комірки  $a = 1,05400$  нм; розрахована щільність –  $8,679$  г/см<sup>3</sup>. Характеристика  $\text{ErFeO}_3$  (PDF card No. 96-153-3872); просторова група  $Pbnm$ , кристалічна система орторомбічна; параметри елементарної комірки  $a = 0,52621$  Å,  $b = 0,55828$  нм,  $c = 0,75925$  нм; розрахована щільність  $8,073$  г/см<sup>3</sup>. Середній розмір частинок  $79$  нм. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $22,6$  нм, для оксиду ербію –  $17,6$  нм.

Ступінь кристалічності зразка  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  дорівнює  $59,75$  мас.%, аморфна складова –  $40,25$  мас.%. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $22,1$  нм, для оксиду феруму –  $27,6$  нм. Ступінь кристалічності зразка  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  дорівнює  $55,09$  мас.%, аморфна складова –  $44,91$  мас.%. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $18,8$  нм, для гематиту –  $31,6$  нм.

До складу зразка  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  входять фази гематиту і ортофериту гадолінію. Загальний ступінь кристалічності становить  $11,48$  мас.%, вміст аморфної фази –  $88,52$  мас.%. Характеристика фази гематиту за даними Match! така: формула –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (PDF card No. 01-073-0603); просторова група  $R\text{-}3c$ ; кристалічна система тригональна (гексагональні осі); елементарна комірка  $a = 0,50342$  нм,  $c = 1,37483$  нм; розрахована щільність  $5,272$  г/см<sup>3</sup>. Ортоферит гадолінію  $\text{GdFeO}_3$  (PDF card No. 00-047-0067), просторова група  $Pbnm$ ; орторомбічна система; параметри елементарної комірки  $a = 0,53497$  нм,  $b = 0,56107$  нм,  $c = 0,76676$  нм; розрахована щільність  $7,530$  г/см<sup>3</sup>. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $21,8$  нм, для гематиту –  $30,2$  нм.

Зразок  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  характеризується наявністю фаз оксиду феруму і ортофериту ітербію. Ступінь кристалічності зразка  $15,76$  мас.%, вміст аморфної фази  $84,24$  мас.%. За даними Match! оксид феруму, який входить до складу осаду, визначений як слабо-окристалізований магнетит низької сингонії з формулою  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF card No. 01-075-1609); просторова група  $Imma$ ; кристалічна система орторомбічна; параметри елементарної комірки  $a = 0,59120$  нм,  $b = 0,59450$  нм,  $c = 0,83880$  нм; розрахована щільність  $5,216$  г/см<sup>3</sup>. Ортоферит ітербію  $\text{YbFeO}_3$  (PDF card No. 00-047-0070); просторова група  $Pbnm$ ; кристалічна система орторомбічна; параметри елементарної комірки  $a = 0,52319$  нм,  $b = 0,55607$  нм,  $c = 0,75702$  нм; розрахована щільність  $8,350$  г/см<sup>3</sup>. Інтенсивність піків, які характеризують визначені фази,  $73,9$  %. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $20,4$  нм, для оксиду феруму –  $28,8$  нм.

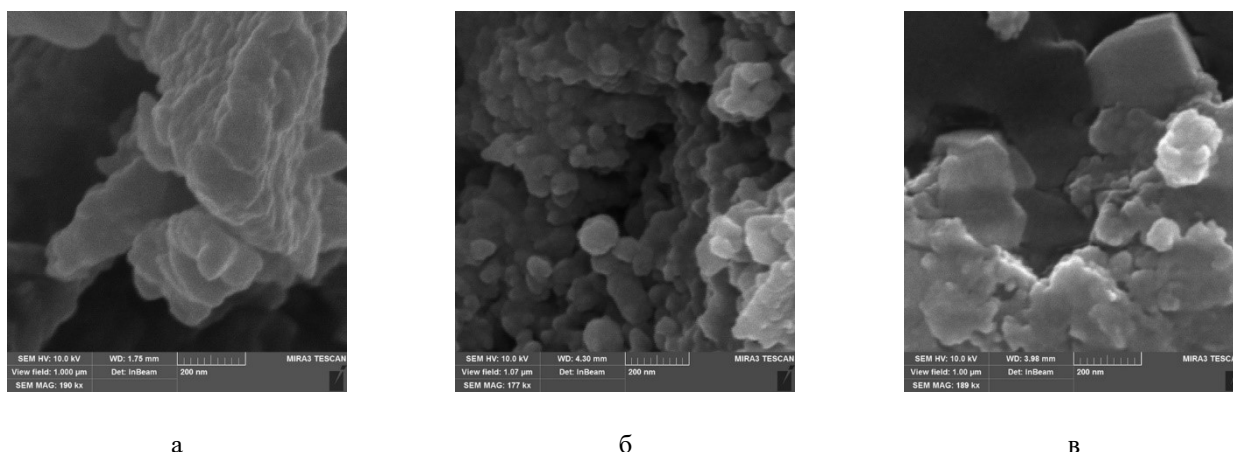
Зразок  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  містить у своєму складі фазу магнетиту і ортофериту ітрію. Ступінь кристалічності зразка  $58,47$  мас.%, вміст аморфної фази –  $41,53$  мас.%. За даними Match! оксид феруму  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF card No. 01-089-3854); просторова група  $Fd\text{-}3m$ ; кристалічна система кубічна; параметр кристалічної комірки  $a = 0,83940$  нм; розрахована щільність  $5,200$  г/см<sup>3</sup>. Ортоферит ітрію  $\text{YFeO}_3$  (PDF card No. 00-039-1489), просторова група  $Pnma$ ; кристалічна система орторомбічна; параметри елементарної комірки  $a = 0,55946$  нм,  $b = 0,76053$  нм,  $c = 0,52817$  нм. Інтенсивність рефлексів ідентифікованих фаз  $81,41$  %. Розрахунок ОКР для перовскіту –  $20,4$  нм, для оксиду феруму –  $26,8$  нм.



**Рис. 3 – Дифрактограми порошків після термічної обробки (1100 °С), які були отримані в системах: а –  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б –  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$ ; в –  $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; г –  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; д –  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; е –  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; ж –  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; з –  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Цифрами позначені: 1 – перовскіт; 2 – гематит; 3 – оксид ербію; 4 – оксид самарію.**

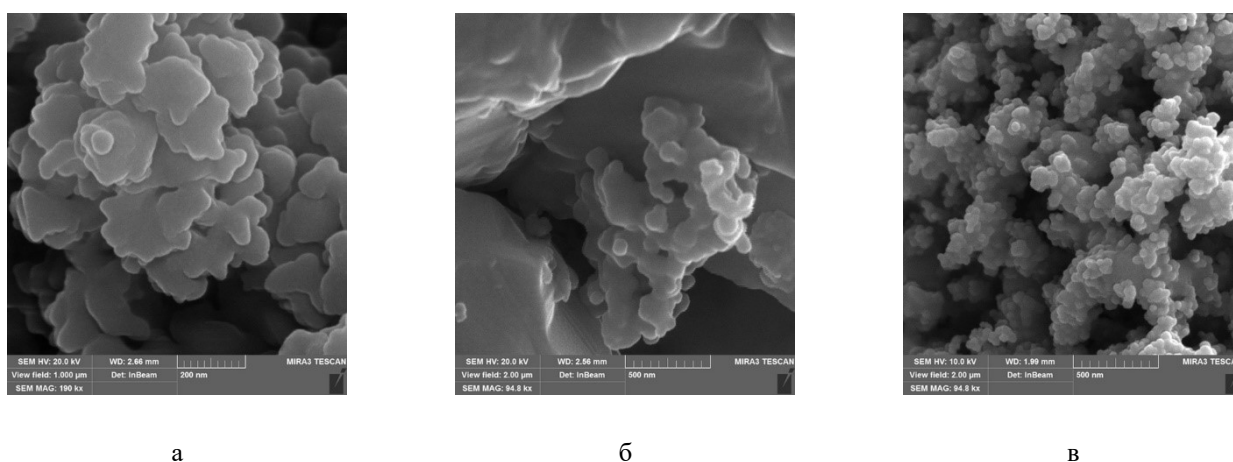
### 3. Скануюча електронна мікроскопія

На Рис. 4 наведено СЕМ зображення осадів, ліофілізованих при 160 °С. Для системи  $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  характерне формування пухкого гідроксикарбонатного осаду шаруватої структури (Рис. 4а). Система  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  відзначається утворенням пухких агрегатів сферичної форми розміром  $\sim 100$  нм (Рис. 4б). В той час, як попередні системи характеризуються відносною однорідністю структури осаду, в зразку системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  простежуються великі, до 500 нм, платівки гідроксидних фаз і пухкі агрегати, розмірами від 50 до 100 нм (Рис. 4в).



**Рис. 4 – СЕМ зображення частинок ліофілізованих при 160 °С осадів, отриманих в системах: а –  $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б –  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в –  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .**

Прожарювання порошків при 800 °С призводить до підвищення ступеня кристалічності зразків (Рис. 5). Морфологія порошків, які були отримані в присутності  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , представлена двовимірними платівко-подібними агрегатами гідроксидних фаз лантану розмірами до 500 нм і сферичними частинками оксидів розмірами ~ 50 нм (Рис. 5а,б). Морфологія зразка, отриманого в присутності  $\text{FeSO}_4$  принципово відрізняється від попередніх і характеризується утворенням гомогенних сферичних агрегатів розмірами до 200 нм (Рис. 5в). Платівко-подібних структур у складі зразка не спостерігається.



**Рис. 5 – СЕМ зображення частинок, отриманих при термічній обробці осадів за  $T = 800$  °С в системах: а –  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б –  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в –  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4$**

Термічна обробка зразків при 1100 °С призводить до формування добре окристалізованих структур. СЕМ зображення (Рис. 6) чітко вказують на утворення двофазних порошків, до складу яких входять оксид феруму, представлений гематитом (великі частинки) і ортофериту лантану і неодиму (частинки меншого розміру). В цілому, на даному етапі розвитку вплив хімічного складу розчину, в якому проходило осадження первинних сполук, незначний. Відмінність у морфології більш притаманна фазі оксиду феруму, що проявляється в досконалості розвитку граней та деформації форми кристалів. Водночас, частинки перовскіту мають більш виражену огранку та пропорційну форму.



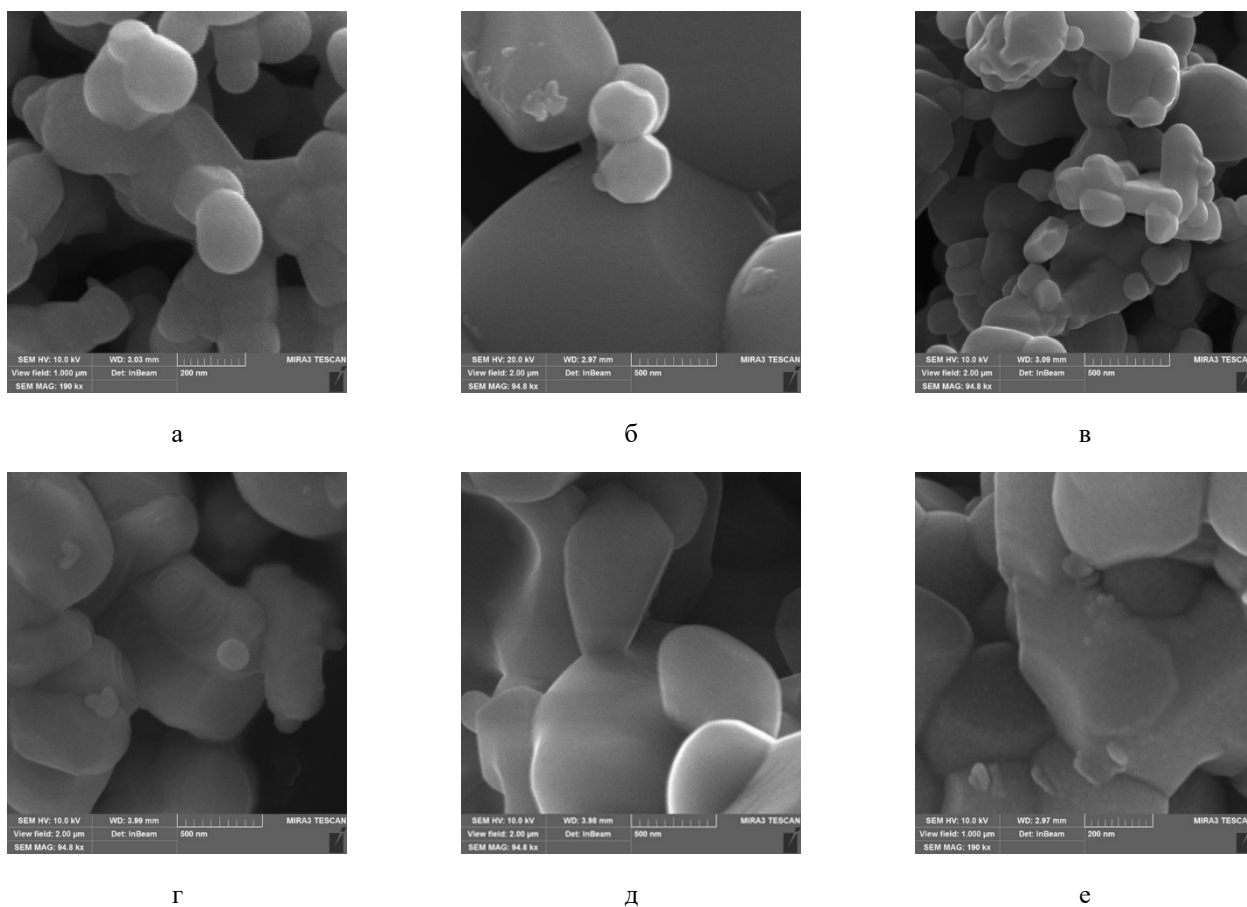


Рис. 6 – СЕМ зображення частинок, отриманих при термічній обробці осадів за  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в системах: а –  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б –  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; в –  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; г –  $\text{LaCl}_3\text{-FeCl}_3$ ; д –  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$ ; е –  $\text{LaCl}_3\text{-FeSO}_4$

#### 4. Енерго-дисперсійна спектроскопія

Елементний склад зразків було досліджено методом ЕДС. Для зразків, ліофілізованих при  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Таблиця 1), характерне входження до складу осадів допоміжних речовин – сірки, як складової аніону  $\text{SO}_4^{2-}$ , та калію, який вводили в систему як речовину, що сприяло утворенню зародків. Вміст карбону є результатом відбиття від вуглецевого матеріалу основи при проведенні дослідження В той же час, для зразка  $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  вміст карбону зростає, що свідчить про наявність в осаді карбонату ербію. Показово, що навіть на ранньому етапі розвитку фаз у складі осаду наявні структури гідроксидів феруму, які не містять РЗЕ (спектри 2, 5-7, Таблиця 1), структури гідроксидних фаз РЗЕ, які містять незначні кількості феруму (спектри 1, 3, 4, Таблиця 1) та структури, в яких вміст лантану в 2-3 рази перевищує вміст феруму (спектри 8-11, Таблиця 1). Такі данні підтверджують припущення про просторове розділення процесу формування сполук лантану і феруму.

Таблиця 1 – Елементний склад зразків ліофілізованого при  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  осаду

Спектр	Елементи, мас.%								Сума
	C	N	O	S	K	Fe	La	Er	
	$\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$								
Спектр 1	33,52	–	19,14	–	13,40	–	–	33,94	100,00

Спектр 2	32,74	–	24,48	–	26,50	16,29	–	–	100,00
Спектр 3	13,68	–	7,25	–	8,06	6,46	–	64,55	100,00
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$									
Спектр 4	18,64	–	33,42	11,34	5,38	0,60	30,62	–	100,00
Спектр 5	18,18	–	40,45	5,80	1,11	34,46	–	–	100,00
Спектр 6	17,21	–	20,66	5,08	1,24	55,81	–	–	100,00
Спектр 7	16,63	–	49,19	4,60	0,92	28,66	–	–	100,00
$\text{La}_2\text{O}_3 (+\text{HNO}_3)\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$									
Спектр 8	31,15	–	32,52	12,91	8,80	4,21	10,41	–	100,00
Спектр 9	19,63	–	33,46	10,68	7,72	5,65	22,86	–	100,00
Спектр 10	13,03	10,66	39,87	3,38	6,45	7,42	19,19	–	100,00
Спектр 11	31,15	–	32,52	12,91	8,80	4,21	10,41	–	100,00

Термічна обробка осадів при 800 °С призводить до часткового видалення допоміжних речовин або зниження їх вмісту в структурі осадів (Таблиця 2). Водночас, отримані дані свідчать про те, що сірка може залишатися в складі осадів, утворюючи оксисульфати феруму, що було підтверджено даними РФА. Аналіз спектрів свідчить про те, що незважаючи на проведену термічну обробку в складі порошоків наявні структури, які характеризують оксиди феруму (спектри 3, 4, Таблиця 2), оксиди лантану (спектри 5-7, Таблиця 2) і зародки структур перовскіту, до складу яких входить ферум і лантан (спектри 1, 2, 8, 9, Таблиця 2). Отже, на даному етапі розвитку фаз простежується початок структуроутворення, пов'язаного з формуванням перовскіту шляхом твердо фазної взаємодії оксиду феруму (гематиту) та оксигідроксиду / оксиду лантану.

**Таблиця 2 – Елементний склад зразків, отриманих при термічній обробці осадів за температури 800 °С**

Спектр	Елементи, мас, %						Сума
	С	О	Fe	La	S	K	
$\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							
Спектр 1	19,79	26,41	44,42	9,38	–	–	100,00
Спектр 2	20,06	26,24	44,76	8,94	–	–	100,00
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							
Спектр 3	–	20,87	76,13	1,94	0,23	0,83	100,00
Спектр 4	–	16,87	80,67	1,86	0,00	0,59	100,00
Спектр 5	–	24,12	5,91	40,98	14,84	14,14	100,00
Спектр 6	–	26,29	2,40	39,82	19,39	12,11	100,00
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							
Спектр 7	–	24,26	9,03	48,85	17,86	–	100,00
Спектр 8	–	25,36	47,10	20,09	7,45	–	100,00
Спектр 9	–	31,57	41,31	19,98	7,14	–	100,00

Термічна обробка зразків при 1100 °С сприяє видаленню сульфатів із складу осадів і наявності в їх структурі лише основних компонентів: феруму, РЗЕ (лантану) і кисню (Спектри 1-17, Таблиця 3). Виключення складає спектр 11, Таблиця 3. Водночас, в зразках системи  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  вихідні компоненти – калій, натрій, сірка, залишаються в структурі порошоків. Елементний аналіз спектрів зразків після термічної обробки при 1100 °С свідчить про наявність у складі осадів кількох типів структур, зокрема, чистого гематиту (спектри 1, 7, 10, 13, Таблиця 3); гематиту, допованого лантаном, (спектри 3-6, 15, 16, Таблиця 3); перовскіту  $\text{LaFeO}_3$  (спектри 8, 9, 12, 14, Таблиця 3); оксиду лантану, допованого ферумом (спектр 11, Таблиця 3) та нестехіометричних сполук, в яких вміст феруму перевищує вміст лантану втричі (спектри 2, 7, 17, Таблиця 3). Для системи  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  зберігається аналогічна тенденція, в складі осаду наявні оксид феруму, допований неодимом (спектр 18, Таблиця 3); перовскіт  $\text{NdFeO}_3$  (спектр 19, Таблиця 3) і оксид неодиму, допований ферумом (спектр 20, Таблиця 3). Таким чином, елементний аналіз свідчить про гетерогенність осадів при домінуванні двох типів структур – перовскіту і гематиту.

Таблиця 3 – Елементний склад зразків, отриманих при термічній обробці осадів за температури 1100 °С

Спектр	Елементи, мас. %								Сума
	O	Fe	La	Cl	S	Na	K	Nd	
<b>La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>									
Спектр 1	31,40	68,60	0,00	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 2	24,60	58,80	16,60	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 3	25,17	67,86	6,96	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 4	30,70	61,85	7,45	–	–	–	–	–	100,00
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>									
Спектр 5	19,26	77,93	2,80	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 6	26,98	59,95	13,08	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 7	22,09	56,66	21,25	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 8	6,77	39,68	53,56	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 9	24,46	56,56	18,98	–	–	–	–	–	100,00
<b>LaCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub></b>									
Спектр 7	26,93	73,07	–	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 8	17,62	25,43	56,95	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 9	13,72	25,70	60,43	–	–	–	–	–	100,00
<b>La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub></b>									
Спектр 10	21,84	78,16	–	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 11	20,31	9,06	65,68	–	4,96	–	–	–	100,00
Спектр 12	26,48	47,93	25,59	–	–	–	–	–	100,00
<b>LaCl<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub></b>									
Спектр 13	27,93	72,07	0,00	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 14	23,16	42,66	34,18	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 15	23,79	74,17	2,05	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 16	25,07	72,22	2,71	–	–	–	–	–	100,00
Спектр 17	24,56	57,44	18,00	–	–	–	–	–	100,00
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>									
Спектр 18	23,77	4,68	–	–	7,49	0,82	1,62	61,62	100,00
Спектр 19	18,13	57,79	–	–	0,77	0,18	1,47	21,66	100,00
Спектр 20	28,01	63,48	–	–	–	0,18	–	8,33	100,00

Типові ЕДС спектри осадів, термічно оброблених при 1100 °С, наведено на Рис. 7. Вони характеризують елементний склад фаз гематиту (Рис. 7а) та ортоферитів лантану (Рис. 7б) і ніодіму (Рис. 7в) та свідчать про те, що при застосуванні хімічного синтезу без введення в систему комплексоутворюючих речовин нанопорошки являють собою бінарну суміш нестехіометричного складу.

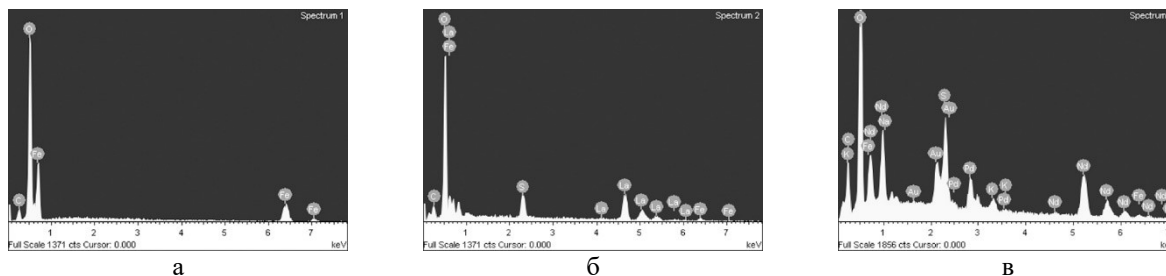


Рис. 7 – ЕДС спектри: а –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, б – LaFeO<sub>3</sub>, в – NdFeO<sub>3</sub>

## 5. Визначення площі питомої поверхні зразків

Для практичного використання нанорозмірних порошоків в якості фотокаталізаторів їх важливою характеристикою є площа питомої поверхні (ППП). При цьому температура прожарювання зразків суттєво впливає на PPP та, відповідно, буде впливати на ефективність фото каталітичної дії матеріалів, до складу яких входять частинки гематиту і ортоферитів рідкісноземельних елементів. В Таблиці 4, в якості прикладу, наведені результати дослідження зразків, утворених в двох системах:  $\text{LaCl}_3\text{-FeCl}_3$  та  $\text{LaCl}_3\text{-FeSO}_4$ . В обох випадках простежується зменшення площі питомої поверхні ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) при підвищенні температури обробки зразків. При цьому зразки, отримані в присутності сульфатної складової характеризуються більшою PPP у порівнянні із зразками, отриманими в хлоридній системі. На нашу думку, оптимальною, серед досліджених, температурою прожарювання зразків, для отримання матеріалів фото каталітичної дії, є  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , що обумовлене наявністю у складі порошку суміші фаз оксидів різного складу, які можуть ефективно перекрити або зменшити ширину заборонної зони напівпровідників. Водночас, незважаючи на найвищу в серії PPP ліофілізованого осаду, його контакт з розчинами барвників може вплинути на стійкість частинок і призвести до їх часткового розчинення. Для зразка, прожареного при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , показник PPP найнижчий, що обумовлено збільшенням розміру частинок та утворенням великих агрегатів.

Отже, при створенні матеріалу фото каталітичної дії на основі гематиту і ортоферитів рідкісноземельних елементів доцільно провести вимірювання питомої поверхні зразків, прожарених у всьому діапазоні температур з кроком в  $50\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ , що дасть змогу вибрати оптимальне співвідношення показника площі питомої поверхні та фазового складу порошоків.

Таблиця 4 – Вплив температури термообробки зразків на їх площу питомої поверхні

Температура обробки осадів, $^\circ\text{C}$	Наважка, мг	Площа питомої поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$
		$\text{LaCl}_3\text{-FeCl}_3$
160	197,0	1,26
800	438,3	0,52
1100	591,5	0,39
$\text{LaCl}_3\text{-FeSO}_4$		
160	226,6	3,72
800	233,2	2,31
1100	160,2	2,02

## Висновки

1. При хімічному осадженні неорганічних солей феруму і рідкісноземельних елементів в слабо лужному середовищі процес фазоутворення просторово-розділений внаслідок відмінностей температур формування та перетворення фаз. Розвиток структур проходить в рядах  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ®  $\alpha\text{-FeOOH}$  ®  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{La}(\text{OH})_3$  ®  $\text{LaOOH}$  ®  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Зважаючи на те, що при поступовому підвищенні водневого показника в системі спостерігається первинне осадження гідроксиду феруму ( $\text{pH } 4,1$ ), перетворення якого не гетит з подальшим дегідроксилюванням його кристалічної решітки проходить за нижчих температур у порівнянні із перетвореннями (окси)гідроксидних сполук лантану, першою стійкою фазою в складі термічно оброблених осадів стає гематит. Формування структур перовскітів відбувається твердофазним шляхом при взаємодії гематиту з нестійкими оксидно-гідроксидними фазами лантану за нерівноважних умов, що призводить до порушення стехіометричного співвідношення металів в структурі перовскітів і наявності у складі осадів другої фази – гематиту.

2. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в осадах, термооброблених при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  наявні фази гематиту і суміші кисневих фаз РЗЕ. Формування фази гематиту закінчується в діапазоні температур  $425\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ , фаза перовскіту кристалізується при  $960\text{ }^\circ\text{C}$ . Середній розмір частинок перовскіту складає  $18\text{-}22\text{ нм}$ , а частинок гематиту –  $30\text{-}37\text{ нм}$ . Термообробка зразків при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  сприяє упорядкуванню структури нанопорошків і призводить до видалення шляхом деструкції та випаровування допоміжних речовин, які

вводили в системи на вихідному етапі фазоутворення. Частинки гематиту і перовскіту добре окристалізовані та утворюють крихкі агрегати. Площа питомої поверхні зразків складає кілька м<sup>2</sup>/г.

3. Наявність у складі порошків фаз гематиту та ортоферитів рідкісноземельних елементів, нестехіометричний склад сполук, утворення дефектної структури і нанометровий розмір частинок дають підстави очікувати високу фото каталітичну активність отриманих порошків у видимому світлі, що буде перевірене експериментальним шляхом у подальших дослідженнях.

**Перспективи подальших досліджень.** Подальші дослідження будуть пов'язані з вивченням каталітичної активності композиційних структур на основі ортоферитів РЗЕ і гематиту під впливом видимого світла та УФ опромінення з використанням в якості речовин-забруднювачів розчинів метилового фіолетового, метилового помаранчевого, фенолфталеїну та малахітового зеленого, забарвлення яких проявляється в діапазонах значень рН: 0,1-3,2; 3,1-4,4; 8,2-12,0; 1,8-11,0, відповідно.

#### **Список використаної літератури**

1. Polat O., Coskun M., Coskun F.M., Kurt B. Z., Durmus Z., Caglar Y., Caglar M., Turut A. Electrical characterization of Ir doped rare-earth orthoferrite YbFeO<sub>3</sub>. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – No 787. – P.1212-1224. doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.141.
2. Keav S., Matam S. K., Ferri D., Weidenkaff A. Structured perovskite-based catalysts and their application as Three-Way Catalytic converters – a review. // *Catalysts*. – 2014/ – No 4. – P. 226-255. doi: 10.3390/catal4030226.
3. Oliveira A., Hneda M. L., Fernandez-Outon L. E., de Sousa E. M. B., Ardisson J. D. Synthesis and characterization of nanocomposites based on rare-earth orthoferrites and iron oxides for magnetic hyperthermia applications. // *Ceramics International*. – 2019. – No 45. – P. 17920-17929. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.009
4. Zhu C., Nobuta A., Nakatsugawa I., Akiyama T. Solution combustion synthesis of LaMO<sub>3</sub> (M = Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode. // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2013. – No 38. – P. 13238-13248. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.113
5. Xu H., Hu X., and Zhang L. Generalized Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Rare-Earth Orthoferrites LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – No 8(7). – P. 2061-2065. doi: 10.1021/cg800014.
6. Alam M., Chakraborty, Mandal K. Microwave synthesis of surface functionalized ErFeO<sub>3</sub> nanoparticles for photoluminescence and excellent photocatalytic activity. // *Journal of Luminescence* – 2018. – No 196. – P. 387–391. doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.057
7. Chen P., Jiang L., Yang Sh., Chen H., He J., Wang Y., An J. Effects of combustion agents on the synthesis of perovskite erbium ferrite (ErFeO<sub>3</sub>) nanocrystalline powders fabricated by auto-propagating combustion process. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2019. – No 101. – P. 164–171. doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.028
8. Mutter D., Schierholz R., Urban D. F., Heuer S. A., Ohlerth T., Kungl H., Elsässer Ch., and Eichel R.-A. Defects and Phase Formation in Non-Stoichiometric LaFeO<sub>3</sub>: a Combined Theoretical and Experimental Study. // *Chem. Mater.* – 2021.– No 33(24). P. 9473–9485. doi: 10.1021/acs.chemmater.1c02106
9. Kucharczyk B., Winiarski J., Szczygieł I., and Adamska K. Physicochemical Properties of LaFeO<sub>3</sub> Perovskite Prepared by Various Methods and Its Activity in the Oxidation of Hydrocarbons. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – No 59. – P. 16603-16613. doi: 10.1021/acs.iecr.0c03035
10. Thirupathi K. P., Nataraj D. Precisely tailored LaFeO<sub>3</sub> dendrites using urea and piperazine hexahydrate for the highly selective and sensitive detection of trace level acetone. // *Mater. Adv.* – 2020. – No 1. – P. 2971. doi: 10.1039/d0ma00602e
11. Kondo N., Itoh H., Kurihara M., Sakamoto M., Aono H., Sadaoka Y. New high-yield preparation procedure of Ln[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O (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
12. Xia J., Yin S., Li H., Xu H., Xu L., Xu Y. Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid. // *Dalton Trans.* – 2011. – No 40. – P. 5249-5258. doi: 10.1039/C0DT01511C
13. Nakhaei M., Khoshnoud D. S. Influence of particle size and lattice distortion on magnetic and dielectric properties of NdFeO<sub>3</sub> orthoferrite. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – No 553. – P. 53–58. doi.org/10.1016/j.physb.2018.10.032
14. Pecchi G., Reyes P., Zamora, R., Campos C., Cadus L. E., Barbero B. P. Effect of the preparation method on the catalytic activity of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-type oxides. // *Catal. Today*. – 2008.– No 133. – P. 420-427. doi: 10.1016/j.cattod.2007.11.011

15. Thirumalairajan S., Girija K., Hebalkar N. Y., Mangalaraj D., Viswanathana C., Ponpandian N. Shape evolution of perovskite  $\text{LaFeO}_3$  nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. // RSC Advances. – 2013. – No 3. – P. 7549-7561. doi: [10.1039/C3RA00006K](https://doi.org/10.1039/C3RA00006K)
16. Salomonsson P., Griffin T., Kasemo B. Oxygen desorption and oxidation-reduction kinetics with methane and carbon monoxide over perovskite type metal oxide catalysts. // Appl. Catal., A. – 1993. – No 104. – P. 175-197. doi: [10.1016/0926-860X\(93\)85097-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85097-9)
17. Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Lisi L., Minelli G., Porta P., Russo G.  $\text{AFeO}_3$  (A = La, Nd, Sm) and  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: Structural, redox and catalytic properties. // Appl. Catal. B. – 2001. – No 29. P. 239–250. doi: [10.1016/S0926-3373\(00\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00215-0)
18. Garcia-Muñoz P., Fresno F., Ivanetz J., Robert D., Keller N. Activity enhancement pathways in  $\text{LaFeO}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction photocatalysts for visible and solar light driven degradation of myclobutanil pesticide in water. // Journal of Hazardous Materials, Elsevier. – 2020. – No 400. – P. 123099. doi: [10.1016/j.jhazmat.2020.123099](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123099)

---

*Olena Lavrynenko, Olesiya Pavlenko, Olena Olifan*

#### **CHARACTERISTICS OF NANO-SIZED COMPOSITES BASED ON RARE EARTH ORTHOFERRITES AND HEMATITE**

*Photocatalysts based on orthoferrites of rare earth elements are used to neutralize a number of harmful substances and organic dyes under the influence of visible light, which makes them to promise the introduction of resource-saving water purification technologies. The thermal-gravimetric analysis, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy was used to study nanoscale samples of orthoferrites of rare earth elements and hematite obtained by the chemical precipitation of aqueous solutions of inorganic salts of ferrum with lanthanides (La, Er, Sm, Dy, Nd, Yb) and Y in a weakly alkaline environment and subsequent heat treatment of sediments at 800 and 1100 °C. It was found that during the simultaneous precipitation of hydroxide phases of ferrum and REE, their transformation under the influence of temperature is spatially separated due to the differences in the temperatures of phase transformations and the hydrogen index of the precipitation of precursor phases. It is shown that, depending on the chemical composition of the initial solutions, goethite is formed in the temperature range of 190-250 °C, and the formation of hematite takes place at 425-450 °C. Dehydroxylation of lanthanum hydroxide is observed at 300-330 °C, and the formation of lanthanum oxides continues in the range from 390 to 900 °C. The perovskite phase crystallizes at 960 °C. Using the X-ray phase analysis method, it was established that hematite and a mixture of REE oxygen phases are present in the sediments heat-treated at 800 °C. At 1100 °C, the structure of perovskite and hematite with particle sizes from 25 to 40 nm was identified in the composition of the powders. It was determined that the removal of auxiliary substances takes place at temperatures of 650-770 °C and no impurities of K, Na, S, Cl, or C in the powders fired at 1100 °C. Hematite and perovskite particles are well crystallized and form fragile aggregates, the specific surface area of the samples is several  $\text{m}^2/\text{g}$ .*

**Keywords:** *orthoferrites of rare earth elements, perovskite structure, hematite, chemical synthesis, photocatalytic activity in visible light, resource conservation*

#### **References**

1. Polat O., Coskun M., Coskun F.M., Kurt B. Z., Durmus Z., Caglar Y, Caglar M., Turut A. (2019) Electrical characterization of Ir doped rare-earth orthoferrite  $\text{YbFeO}_3$ . Journal of Alloys and Compounds 787:1212-1224. doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.141,
2. Keav S., Matam S. K., Ferri D., Weidenkaff A. (2014) Structured perovskite-based catalysts and their application as Three-Way Catalytic converters – a review. Catalysts. 4: 226-255. doi: [10.3390/catal4030226](https://doi.org/10.3390/catal4030226),
3. Oliveira A., Hneda M. L., Fernandez-Outon L. E., de Sousa E. M. B., Ardisson J. D. (2019) Synthesis and characterization of nanocomposites based on rare-earth orthoferrites and iron oxides for magnetic hyperthermia applications. Ceramics International. 45: 17920-17929. doi: [10.1016/j.ceramint.2019.06.009](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.009)
4. Zhu C., Nobuta A., Nakatsugawa I., Akiyama T. (2013) Solution combustion synthesis of  $\text{LaMO}_3$  (M = Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode. Int. J. Hydrog. Energy. 38: 13238-13248. doi: [10.1016/j.ijhydene.2013.07.113](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.113)

5. Xu H., Hu X., and Zhang L. (2008) Generalized Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Rare-Earth Orthoferrites  $\text{LnFeO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ). *Crystal Growth & Design*. 8(7): 2061-2065 doi: 10.1021/cg800014,
6. Alam M., Chakraborty, Mandal K. (2018) Microwave synthesis of surface functionalized  $\text{ErFeO}_3$  nanoparticles for photoluminescence and excellent photocatalytic activity. *Journal of Luminescence* 196: 387–391 doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.057,
7. Chen P., Jiang L., Yang Sh., Chen H., He J., Wang Y., An J. (2019) Effects of combustion agents on the synthesis of perovskite erbium ferrite ( $\text{ErFeO}_3$ ) nanocrystalline powders fabricated by auto-propagating combustion process. *Inorganic Chemistry Communications* 101: 164–171 doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.028
8. Mutter D., Schierholz R., Urban D. F., Heuer S. A., Ohlerth T., Kungl H., Elsässer Ch., and Eichel R.-A. (2021) Defects and Phase Formation in Non-Stoichiometric  $\text{LaFeO}_3$ : a Combined Theoretical and Experimental Study. *Chem. Mater.* 33(24): 9473–9485. doi: [10.1021/acs.chemmater.1c02106](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02106)
9. Kucharczyk B., Winiarski J., Szczygieł I., and Adamska K. (2020) Physicochemical Properties of  $\text{LaFeO}_3$  Perovskite Prepared by Various Methods and Its Activity in the Oxidation of Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59: 16603-16613. doi: [10.1021/acs.iecr.0c03035](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03035)
10. Thirupathi K. P., Nataraj D. (2020) Precisely tailored  $\text{LaFeO}_3$  dendrites using urea and piperazine hexahydrate for the highly selective and sensitive detection of trace level acetone. *Mater. Adv.* 1: 2971. doi: 10.1039/d0ma00602e
11. Kondo N., Itoh H., Kurihara M., Sakamoto M., Aono H., Sadaoka Y. (2006) New high-yield preparation procedure of  $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd, and Lu}$ ) and their thermal decomposition into perovskite-type oxides. *J. Alloys Compd.* 408: 1026-1029. doi: [10.1016/j.jallcom.2004.11.095](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.095)
12. Xia J., Yin S., Li H., Xu H., Xu L. and Xu Y. (2011) Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like  $\text{BiOBr}$  hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid. *Dalton Trans.* 40: 5249-5258. doi: [10.1039/C0DT01511C](https://doi.org/10.1039/C0DT01511C)
13. Nakhaei M., Khoshnoud D. S. (2019) Influence of particle size and lattice distortion on magnetic and dielectric properties of  $\text{NdFeO}_3$  orthoferrite. *Physica B: Condensed Matter.* 553: 53–58. doi.org/10.1016/j.physb.2018.10.032
14. Pecchi G., Reyes P., Zamora R., Campos C., Cadus L. E., Barbero B. P. (2008) Effect of the preparation method on the catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxides. *Catal. Today*.133: 420-427. doi: [10.1016/j.cattod.2007.11.011](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.011)
15. Thirumalairajan S., Girija K., Hebalkar N. Y., Mangalaraj D., Viswanathana C. and Ponpandian N. (2013) Shape evolution of perovskite  $\text{LaFeO}_3$  nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. *RSC Advances.* 3: 7549-7561. doi: [10.1039/C3RA00006K](https://doi.org/10.1039/C3RA00006K)
16. Salomonsson P., Griffin T., Kasemo B. (1993) Oxygen desorption and oxidation-reduction kinetics with methane and carbon monoxide over perovskite type metal oxide catalysts. *Appl. Catal., A.* 104: 175-197. doi: [10.1016/0926-860X\(93\)85097-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85097-9)
17. Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Lisi L., Minelli G., Porta P., Russo G. (2001)  $\text{AFeO}_3$  ( $\text{A} = \text{La, Nd, Sm}$ ) and  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: Structural, redox and catalytic properties. *Appl. Catal. B.* 29: 239–250. doi: [10.1016/S0926-3373\(00\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00215-0)
18. Garcia-Muñoz P., Fresno F., Ivanez J., Robert D., Keller N. (2020) Activity enhancement pathways in  $\text{LaFeO}_3/\text{TiO}_2$  heterojunction photocatalysts for visible and solar light driven degradation of myclobutanil pesticide in water. *Journal of Hazardous Materials, Elsevier.* 400: 123099. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123099