

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

---

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

*На правах рукописи*

\_\_\_\_\_  
*Подпись аспиранта*

Бурьяненко Иван Владимирович

---

ОСОБЕННОСТИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ РЕЗОНАНСНОГО ЯДРА В  
НАНОСТРУКТУРАХ

---

22.06.01 05 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

---

22.06.01 «Технологии материалов»

---

Академическая степень

**Исследователь. Преподаватель-исследователь**

---

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Научный руководитель:

д.т.н. Толочко Олег Викторович

---

Санкт-Петербург, 2022



## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы. ....	7
1.1. Применение нанокompозитов. ....	7
1.2. Возможности мессбауэровской спектроскопии в современном материаловедении .....	8
1.3. Постановка задачи исследования .....	10
Глава 2. Методика проведения МС.....	11
Глава 3. Исследования особенностей сверхтонких взаимодействий локально неоднородных железосодержащих нанокристаллических структур.....	16
3.1 Исследование нанокристаллов $Sc_{2-x}Fe_xO_3$ . ....	16
3.1.1 Синтез .....	17
3.1.2 Характеристика.....	18
3.1.3 Исследования влияния локальных неоднородностей на параметры сверхтонких взаимодействий. ....	21
3.2 Нанокристаллы $YbFeO_3$ .....	24
3.2.1 Синтез .....	25
3.2.2 Характеристика.....	26
3.2.3 Исследования влияние локальной неоднородности на параметры сверхтонкой структуры.....	27
3.3 Нанокристаллы $PrFeO_3$ .....	31
3.3.1 Синтез .....	32
3.3.2 Характеристика.....	33
3.3.3 Исследование влияния локальной неоднородности в нанокристаллах $PrFeO_3$ на параметры сверхтонкой структуры. ....	35
Вывод к Главе 3.....	37
Заключение.....	38
Список используемых и источников .....	40

## Введение

Нанокompозитные материалы находят широкое применение в различных отраслях деятельности человека. Наноразмерные материалы сами по себе представляют большой интерес для изучения, благодаря их уникальным свойствам отличным от массивных аналогов. С другой стороны, композитные материалы интересны с точки зрения уникальности их свойств в сравнении с однородными материалами. Поэтому нанокompозитные материалы успешно применяются в медицине, биологии, технических отраслях, экологии и энергетике, являются объектами для изучения фундаментальных явлений физики твердого тела и конденсированного состояния вещества. Нанокompозиты незаменимы в электронике, при производстве конденсаторов и ионисторов, позволяя достичь высокой емкости благодаря развитости поверхности. Композитные наночастицы вида ядро-оболочка используются в биологии и медицине, например для транспорта лекарств в терапевтических целях, или как контрастные вещества для магнитно-резонансной томографии в диагностических целях.

Редкоземельные нанокompозитные материалы демонстрируют отличные каталитические свойства, что особенно важно для задач экологии. Изучение таких материалов актуальная задача современной науки. Для изучения систем пониженной размерности, таких как наночастицы, необходимо использовать тонкие аналитические инструменты. Одним из тончайших исследовательских методов является спектроскопия на основе ядерного гамма-резонанса, также известная как Мессбауэровская спектроскопия, по имени ученого Рудольфа Мессбауэра, открывшего эффект резонансного испускания и поглощения фотонов без отдачи в 1957 году. Мессбауэровская спектроскопия, благодаря анализу сверхтонких взаимодействий резонансных ядер в наноструктурах, позволяет получать информацию о ядерном окружении, валентном состоянии атома, структуре исследуемого вещества, магнитным полям и пр. Особенный интерес, с точки зрения получения аналитической информации об исследуемом образце, представляет возможность изучения локальных неоднородностей и их влияния на сверхтонкие взаимодействия резонансного ядра. Поскольку нанокompозиты по определению являются составными материалами, в них наблюдается множество локальных неоднородностей, а пониженная размерность накладывает определенные ограничения на применение множества аналитических методов. Например, при исследовании наноразмерных материалов методом рентгеновской дифракции (один из главных аналитических методов), может наблюдаться гало, тогда как мессбауэровская спектроскопия остается информативной и позволяет получить ценную аналитическую информацию. Применение метода мессбауэровской спектроскопии позволяет характеризовать не только готовый материал, но и получать информацию о формировании материала в процессе производства. Важным

ограничением метода является селективность к используемому изотопу. Самым распространенным с точки зрения количества проведенных исследований является резонанс на ядрах железа, поэтому в настоящей работе исследовались железосодержащие наноконпозиты.

**Целью данной работы** является исследование железосодержащих наноконпозитов по анализу особенностей сверхтонких взаимодействий резонансного ядра в наноструктурах.

#### **Задачи работы:**

- Исследовать особенности сверхтонких взаимодействий локально неоднородных железосодержащих наноструктур редкоземельных ортоферритов.
- Провести расшифровку полученных спектров
- Соотнести результаты, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии с результатами других аналитических методов

#### **Научная новизна**

- В процессе изучения влияния условий синтеза на конечные свойства наноконпозита, впервые исследованы параметры сверхтонкой структуры и расшифрованы соответствующие спектральные компоненты для фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

- Благодаря анализу сверхтонких взаимодействий исследовано изменение атомной, кристаллической, электронной и магнитной структуры в процессе образования нанокристаллов  $h\text{-YbFeO}_3$  и  $o\text{-YbFeO}_3$ , полученных методом синтеза горения раствора с последующей термообработкой. Исследован фазовый переход в диапазоне температур 600-800 °C. Показано, как при повышении температуры происходит равномерное увеличение мольной доли  $o\text{-YbFeO}_3$  и образование  $h\text{-YbFeO}_3$  в диапазоне температур 650 °C–750 °C, что заканчивается полным переходом в орторомбическую фазу,  $o\text{-YbFeO}_3$ .

- Исследована кристаллическая структура нанокристаллов  $\text{PrFeO}_3$ . Показано влияние локальных неоднородностей на параметры сверхтонких взаимодействий. Расшифровка показала, что мессбауэровский спектр состоит из секстета, в качестве основного компонента, соответствующего орторомбическому ортоферриту празеодима с октаэдрическим окружением катионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Кроме того, обнаружен парамагнитный дублетный компонент, связанный с неполной кристаллизацией  $\text{PrFeO}_3$  при термической обработке продуктов сгорания раствора. Построено распределение магнитного поля. По распределению магнитного поля определено внутреннее строение вида ядро-оболочка

### **Практическая значимость**

- Исследование процессов, протекающих во время синтеза нанокристаллов  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , открывают возможность получения новых типов функциональных пеноподобных материалов с регулируемой моно- или поликристаллической структурой межпорового пространства.
- Результаты исследования нанокристаллов  $\text{YbFeO}_3$  и нанокompозита  $h\text{-YbFO}_3 / o\text{-YbFO}_3$  показали перспективность его использования в качестве фотокатализатора для очистки воды с возможностью разделения с помощью магнитного привода.
- Результаты исследования нанокристаллов  $\text{PrFeO}_3$  позволят производить высокоэффективные катализаторы видимого света для очистки воды.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

1. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-2019), Dalian, China
2. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-2021), Romania
3. HYPERFINE-2021, Romania

**Публикации.** По теме выпускной квалификационной работы опубликовано 3 печатные работы в международных рецензируемых изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science.

## Глава 1. Обзор литературы.

В данной главе исследованы литературные источники об изучении и применении нанокompозитов, описаны возможности Мессбауэровской спектроскопии, применительно к исследовательским задачам данной работы.

### 1.1. Применение нанокompозитов.

В настоящее время наноразмерные композиционные материалы находят свое применение во многих областях производственной деятельности. Широкое применение нанокompозитов наблюдается в технических отраслях [1-6] и медицине [7-12]. Применение нанокompозиционных материалов в технике относится к наиболее передовым и современным отраслям. В качестве примера можно привести использование нанокompозиционных материалов в электронных технологиях, для изготовления различных компонентов электронных схем, устройств хранения информации, производстве различных накопителей энергии начиная от электродов батарей и заканчивая конденсаторами и ионисторами [13]. Использование нанокompозитов позволило добиться почти трехкратного возрастания емкостных характеристик по сравнению с обычными углеродными электродами [14]. Использование нанокompозиционных материалов при изготовлении электродов, в частности наночастицы никелевых ферритов демонстрируют высокую перспективность и являются предметом исследования в настоящее время.

Ввиду возрастающего количества экологических проблем, имеющих антропогенную природу в последнее время, исследования, посвященные катализаторам, имеют высокое прикладное значение. В последнее время большое количество исследований в области функциональных порошковых нанокompозитов было сосредоточено на получении и изучении перовскитоподобных ортоферритов редкоземельных элементов с составом  $RFeO_3$  ( $R = Sc, Y, Ln$ ). Это связано с широким спектром их функционального применения в качестве новых материалов для датчиков [15], газоотделителей [6], фотокатализа [17,18] и электромагнитных устройств [19-22]. Применение катализаторов ортоферриты на основе редкоземельных элементов потенциально могут быть использованы для очистки выхлопных газов транспортных средств, каталитического крекинга, конверсии диоксида углерода и окислительной конверсии метана, гидрирования, дегидрирования, гидратации и др. [23]. Использование таких веществ в качестве основы фотокатализаторов для процессов окисления и, в частности, фотонеподобной деградации загрязняющих веществ при очистке сточных вод [24] выглядит особенно многообещающей. Создание и изучение нетоксичных катализаторов на основе редкоземельных элементов может привести к прорыву в области энергосберегающих,

низкотемпературных, сложных гетерогенных каталитических процессов. Особый интерес для биомедицинских исследований представляют магнитные наночастицы, в частности, наночастицы магнетита, маггемита и никелевого феррита. Магнитные свойства наночастиц, такие как величина магнитного момента, энергия магнитной анизотропии и др. отличаются от физических свойств массивных аналогов этих материалов. Кроме того, для наноразмерных объектов характерно явление суперпарамагнетизма (сохранение парамагнитного состояния наночастиц при температуре ниже температуры магнитного фазового перехода) [25-28]. Магнитные свойства обуславливают применение наночастиц в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, для гипертермии, для направленной доставки лекарств и во многих других областях для решения различных биомедицинских задач.

## **1.2. Возможности мессбауэровской спектроскопии в современном материаловедении**

Метод ядерной гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии основан на открытом в 1958 г. Р. Мессбауэром эффекте резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов ядрами атомов в твердых телах [30]. Получаемый в результате измерения спектр позволяет проводить исследование сверхтонкой структуры и делать выводы о локальной неоднородности атомного окружения. Таким образом, спектральные параметры позволяют охарактеризовать состояние не только самого резонансного атома, но и соседей, с которыми он образует химические связи. Являясь неdestructивным методом физико-химической диагностики, мессбауэровская спектроскопия (МС) обеспечивает получение данных, непосредственно относящихся к веществу в твердом состоянии. Одной из главных особенностей МС, как аналитического метода, является его избирательность к мессбауэровскому изотопу. Важной задачей, решаемой с применением МС является фазовый анализ исследуемого объекта. Исследование сверхтонкой структуры, возникающей на ядре, становится возможным, благодаря высокой чувствительности резонансных ядер к внутренним и внешним электрическим и магнитным полям. Исследование и анализ сверхтонких взаимодействий позволяет получить информацию о фоновых свойствах ядер, зависящих от тепловых колебаний атомов в решетке, температуры, химического окружения и пр. [30]. Изучать анизотропию магнитных или квадрупольных полей на резонансных ядрах, изменение свойств резонансных ядер, находящихся в поверхностных слоях анализируемых объектов [31]. Данные исследования часто требуются для изучения материалов, обладающих, например, антикоррозионными [32-36], каталитическими [37] и др. практически значимыми свойствами [38], что делает МС очень полезным и важным методом исследования.

Одним из преимуществ МС перед другими методами анализа, является возможность изучения ультрадисперсных объектов. Нанокomпозиты и наночастицы обладают уникальными свойствами в отличие от их массивных аналогов. В настоящее время нанокomпозиты находят

свое применения как для технологических, так и для биомедицинских целей. Для веществ, способных находиться в магнитно упорядоченном состоянии, МС позволяет получить распределение по размеру (гранулометрический состав) [39] [40].

Помимо исследования ультрадисперсных частиц, МС оказывается очень информативным и конкурентноспособным методом при исследовании рентгеноаморфных соединений [41]. Примером таких соединений могут служить так называемые металлические стекла (спиновые стекла). Благодаря своим структурным особенностям, такие стекла могут проявлять особые механические свойства и обладать повышенной коррозионной стойкостью. Благодаря высокой чувствительности метода МС удастся получить информацию не только о ближнем, но частично и о дальнем химическом окружении резонансного атома.

Однако, метод МС имеет ряд ограничений. В первую очередь – далеко не все элементы имеют необходимое время жизни мессбауэровского уровня, и подходящую энергию излучаемых фотонов. Считается, что для проведения химических исследований пригодно 40 элементов. В действительности же, подавляющее большинство работ проведено с использованием железа ( $^{57}\text{Fe}$ ) и олова ( $^{119}\text{Sn}$ ). В настоящей работе все исследования проведены для железа.

Исследование методом МС на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , в образцах различной морфологии, позволяют:

- определить валентное и спиновое состояние железа, в том числе при исследовании фаз, содержащих этот элемент в разных степенях окисления [4,5];
- определить распределение катионов железа по неэквивалентным позициям и проследить за его изменениями [42];
- выявить особенности состояния железа в аморфных образованиях, диагностика которых невозможна методом рентгенофазового анализа;
- исследовать гранулометрический состав высокодисперсных веществ, обладающих суперпарамагнитными свойствами [40];
- оценить температуру магнитного упорядочения изучаемого соединения и т.д.

Данная информация извлекается благодаря анализу сверхтонкой структуры, которая наблюдается на ядре вследствие локальной неоднородности и неэквивалентного окружения ядер железа в веществе. Так как предметом исследования данной работы, являлись, в конечном итоге, локальные неоднородности, необходимо дать этому термину определение и привести информацию о классификации.

### 1.3. Постановка задачи исследования

Нанокompозитные материалы, находящие широкое применение в современных технологиях, демонстрируют уникальность и прикладную значимость своих свойств. Исследование свойств таких материалов является важной и перспективной задачей. Кроме того, для практических задач необходимо исследовать не только готовый продукт, но и отслеживать структуру и свойства нанокompозита в процессе его получения, для отработки оптимальных режимов производства, варьирования свойств конечно продукта и получения необходимой структуры. Существует широкий арсенал аналитических методов, однако пониженная размерность нанокompозитных материалов накладывает определенные ограничения на применимость многих методов, снижая их эффективность. С другой стороны, композитная структура представляет собой локально-неоднородную систему, имеющую неэквивалентность атомного окружения. Поэтому исследование локальных неоднородностей позволяет получить ценную информацию о структуре и свойствах образца. Наиболее информативным (а в некоторых случаях и уникальным) методом исследования локально-неоднородных систем является метод Мессбауэровской спектроскопии, который благодаря анализу сверхтонкой структуры мессбауэровского атома в образце позволяет анализировать локальные неоднородности, а значит и характеризовать весь нанокompозит в целом. Применение мессбауэровской спектроскопии дополняет общую характеристику исследуемого образца, полученную другими методами, в некоторых случаях являясь дополнительным методом, подтверждающим полученную другими методами информацию, а в некоторых случаях являясь основным, или даже единственным уникальным информативным методом. Так как метод мессбауэровской спектроскопии селективен к изотопу, исследования ограничиваются железосодержащими образцами. Таким образом, выявление особенностей влияния локальных неоднородностей на параметры сверхтонкой структуры железосодержащих нанокompозитов, является богатым источником аналитической информации. Для этого необходимо решить следующие задачи:

- Исследовать особенности сверхтонких взаимодействий локально неоднородных железосодержащих наноструктур редкоземельных ортоферритов.
- Провести расшифровку полученных спектров
- Соотнести результаты, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии с результатами других аналитических методов

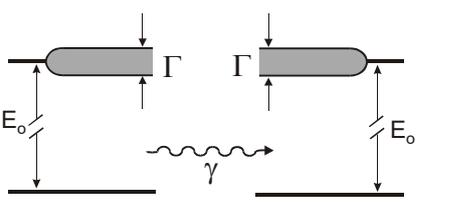
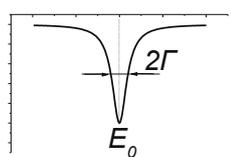
## Глава 2. Методика проведения МС.

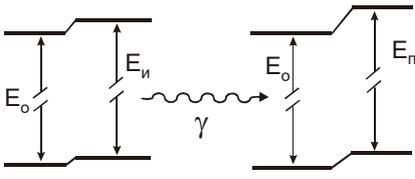
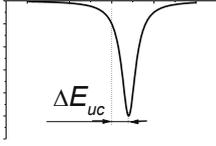
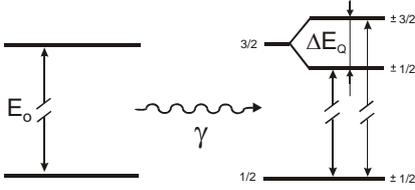
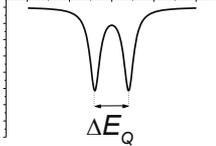
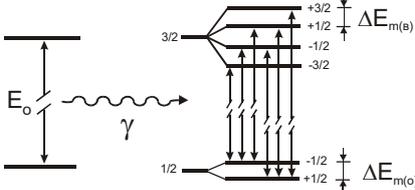
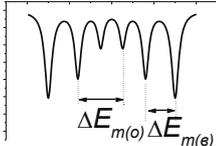
В основе метода мессбауэровской спектроскопии лежит безотдачное резонансное поглощение  $\gamma$ -квантов, излучаемых из источника, ядрами определенного изотопа, находящегося в исследуемом веществе. Источник представляет собой кристаллическую матрицу, в которую встраивается мессбауэровский изотоп. При изомерном переходе ядра, излучают  $\gamma$ -кванты с энергией  $E_0$  и релаксируют в основное состояние. Часть излученных фотонов поглощается ядрами того же изотопа, находящихся в стабильном состоянии, что приводит к их переходу в возбужденное изомерное состояние. Помещая источник (или поглотитель) на доплеровский модулятор, можно провести сканирование по энергии. Очень малая ширина ядерных уровней, лежащая в пределах  $10^{-10} \div 10^{-15}$  от величины энергии ядерного перехода, указывает на чрезвычайно высокую разрешающую способность мессбауэровской спектроскопии, которая намного превосходит разрешающую способность любых других спектральных физических методов.

Для получения дополнительной информации об анализируемом веществе, часто варьируют такие параметры внешней среды, влияющие на эффект резонансного поглощения и расщепление сверхтонкой структуры, как температура, давление, внешние магнитные и электрические поля [46,47].

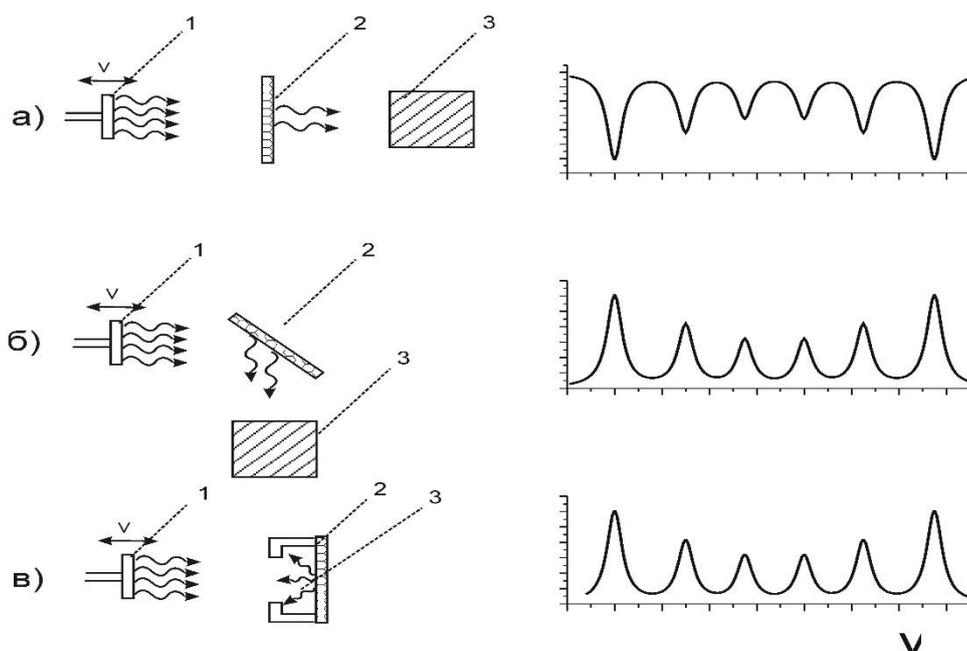
В таблице 2.1 приведены основные параметры, их математическое описание, изменение ядерных подуровней и характер их проявления в экспериментальных мессбауэровских спектрах..

**Таблица 2.1.** Сведения об основных мессбауэровских параметрах, получаемых из экспериментальных спектров [48].

Мессбауэровский параметр и его аналитическое выражение	Схемы энергетических уровней и переходов для изотопа $^{57}\text{Fe}$ Источник (И) Поглотитель (П)	Определяемый из мессбауэровского спектра на поглощение параметр
<p><b>Ширина резонансной линии:</b></p> $W \geq W_0 \propto 2\Gamma = 2 \frac{\hbar \ln 2}{T_{1/2}}$	 <p>The diagram shows two energy levels for the source (I) and absorber (P). The source level is at energy <math>E_0</math> and has a width <math>\Gamma</math>. The absorber level is also at energy <math>E_0</math> and has a width <math>\Gamma</math>. A <math>\gamma</math> transition is shown between the two levels. The source level is shaded, and the absorber level is also shaded. The energy <math>E_0</math> is indicated by a double-headed arrow on both sides.</p>	 <p>The diagram shows a Mössbauer absorption spectrum. The x-axis represents energy, and the y-axis represents absorption. A resonance dip is shown at energy <math>E_0</math>. The width of the dip is labeled as <math>2\Gamma</math>.</p>

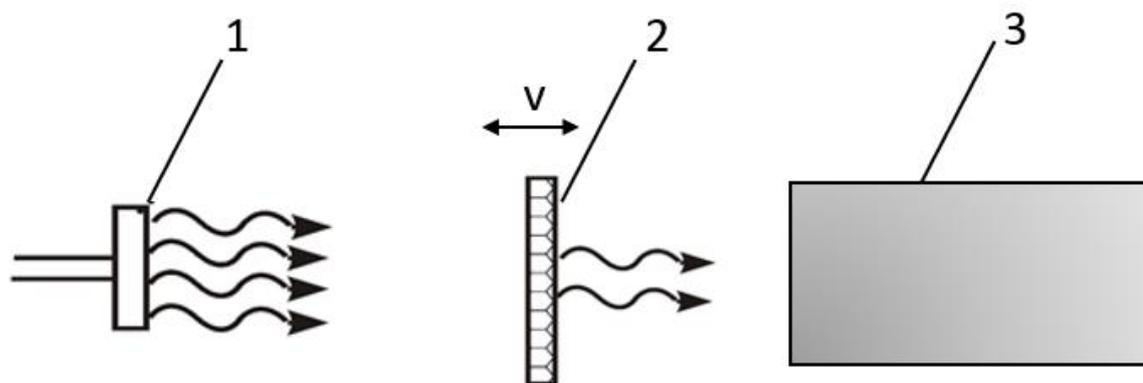
<p><b>Изомерный (химический) сдвиг:</b></p> $\delta_c \propto \Delta E_{ис} = \beta \Delta  \Psi(0) ^2$		
<p><b>Квадрупольное расщепление:</b></p> $\Delta \propto \Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{33} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$		
<p><b>Магнитное расщепление:</b></p> $\Delta_m \propto \Delta E_m = -g_I \mu_N B$		

В МС существует несколько различных методик измерения спектров. Их отличие состоит в детектировании разных видов излучений и для получения информации из разных мест нахождения резонансных атомов в анализируемых объектах [53].



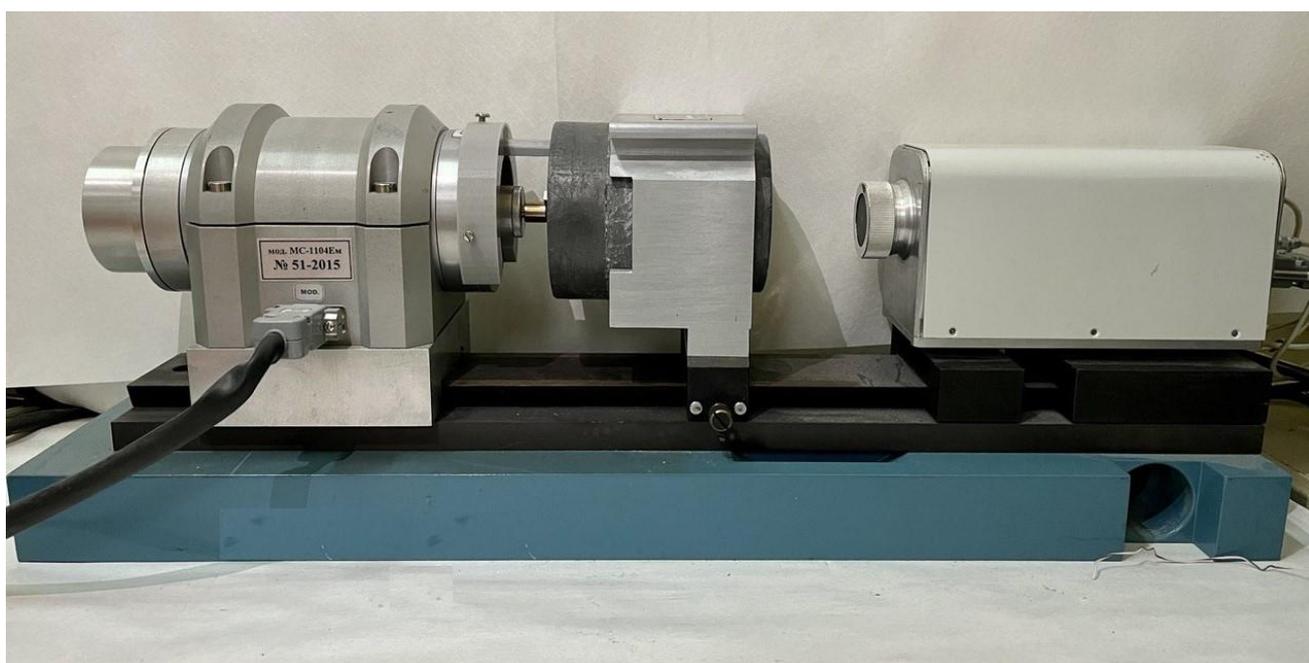
**Рис. 2.1.** Схемы мессбауэровских опытов и спектры для одиночной линии источника и из магнитоупорядоченного материала поглотителя: *а)* - геометрия на пропускание; *б)* - геометрия на рассеяние с регистрацией  $\gamma$ -квантов или характеристического рентгеновского излучения; *в)* - геометрия рассеяния назад с регистрацией рентгеновских лучей или электронов; *1* - источник, движущийся со скоростью  $v$ ; *2* - образец; *3* – детектор.

Наиболее распространена методика на поглощение, позволяющая получать аналитический сигнал интегрально от всего анализируемого образца. Методика на рассеяние заключается в измерении сигнала от резонансных атомов, находящихся преимущественно в поверхностных слоях. Кроме того, особый интерес представляют измерения при малых углах падения излучения источника относительно анализируемой поверхности, что позволяет проводить селективный по глубине анализ [31]. В данной работе рассматривается только метод мессбауэровской спектроскопии в геометрии на поглощение, но для того, чтобы зафиксировать телесный угол, в который распространяются фотоны из источника в детектор, тем самым избежать геометрического искажения на спектре, в мессбауэровской установке источник и детектор были закреплены неподвижно, а образец помещался на осциллятор. Таким образом, схема мессбауэровской установки приведена на рисунке 2.2.



**Рис. 2.2.** Схема мессбауэровской установки. 1 - источник; 2 - образец, движущийся со скоростью  $v$ ; 3 – детектор.

В данной работе использовался мессбауэровский спектрометр MS-1104Em, разработанный отделом аналитического приборостроения НИИ физики ЮФУ. На рис. 2.3 представлен внешний вид мессбауэровского спектрометра MS-1104Em.



**Рис. 2.3.** Внешний вид мессбауэровского спектрометра MS-1104Em.

Данный спектрометр состоит из аналитического блока с установленным доплеровским модулятором, сцинтилляционного детектора с NaI и экрана биологической защиты. Доплеровский модулятор служит для регулируемого изменения энергии гамма-квантов при измерении мессбауэровских спектров в режиме постоянного ускорения при треугольном или

пилообразном законе изменения скорости. Подвижная часть модулятора с обеих сторон оснащена трансмиссиями и узлами для установки кассет с поглотителями.

В качестве источника ионизирующего используется мессбауэровский источник типа МСо7 компании АО «РИТВЕРЦ» активностью 50 мКи. Источник состоит из активной части, представляющей собой керамический или графитовый диск, покрытый слоем металла-матрицы, с внедренным в нее кобальтом-57 и корпуса, из металлического титана с бериллиевым окном.

Для обработки набранных спектров использовался программный продукт MossFit [54], разработанный в Санкт-Петербурге. Программа MossFit предназначена для разложения мессбауэровских спектров на отдельные компоненты путем его аппроксимации суммой аналитических функций, описывающих отдельные компоненты обрабатываемого спектра. Качество аппроксимации оценивается по приближению суммарной функции (теоретического спектра, т.е. модели спектра) к совокупности экспериментальных точек при условии нахождения минимума суммы квадратов отклонений измеренных значений от расчетных (критерий  $\chi^2$  - квадрат).

В число параметров компонент, значения которых можно прямо вводить и варьировать при подгонке спектра, входят параметры непосредственно используемые при интерпретации результатов: изомерные сдвиги (IS), сверхтонкие магнитные поля (H<sub>eff</sub>), квадрупольные расщепления (QS) и др.

Максимальное число точек спектра - 4096.

Также была проведена расшифровка спектров содержащих непрерывное распределение компонентов. В основе лежит решение некорректной спектроскопической задачи, заключающейся в определении параметров функции распределения сверхтонких полей.

### Глава 3. Исследования особенностей сверхтонких взаимодействий локально неоднородных железосодержащих нанокристаллических структур.

В данной главе рассматриваются результаты исследований синтезированных в нанокристаллическом виде железосодержащих композитов. В качестве объектов исследования были выбраны редкоземельные ортоферриты, такие как  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (функциональный пеноподобный матриал),  $\text{YbFeO}_3$  (фотокатализ с магнитным управлением) и  $\text{PrFeO}_3$  (фотокатализ).

#### 3.1 Исследование нанокристаллов $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .

Редкоземельные ортоферриты (РЗО) в настоящее время включают соединения с общей формулой  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ), включая 16 ортоферритов (кроме  $\text{Pm}$ , который является радиоактивным) с аналогичным химическим составом и кристаллической/магнитной структурой. Однако один из них, а именно  $\text{ScFeO}_3$  (ортоферрит скандия), разительно отличается от остальной серии, поскольку катион  $\text{Sc}^{3+}(\text{VI})$  имеет наименьший радиус  $0,745 \text{ \AA}$  среди всех редкоземельных элементов (РЗЭ) (ближайший по размеру катион  $\text{Lu}^{3+}(\text{VI})$  имеет значение  $0,861 \text{ \AA}$ ). В отличие от остальной серии  $\text{R}'\text{FeO}_3$  ( $\text{R}' = \text{Y}, \text{La-Lu}$ ), которые характеризуются либо стабильной перовскитоподобной орторомбической структурой, либо метастабильной гексагональной структурой, ортоферрит скандия имеет биксбитоподобную структуру как наиболее стабильную. Несмотря на то, что фазовая диаграмма системы  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  была изучена в 1960 году, сложные оксиды этой системы долгое время не вызывали интереса исследователей. Однако всплеск работ, связанных с синтезом, структурой и функциональными свойствами  $\text{ScFeO}_3$ , произошел около 10 лет назад с последовательным открытием большого разнообразия метастабильных структурных форм ортоферрита скандия.

Однако для синтезированных кристаллов  $\text{ScFeO}_3$  не было обнаружено перовскитоподобной структуры. Большинство известных структурных модификаций были получены в виде тонких пленок на поверхности специально ориентированных подложек и могут быть применены (благодаря ферро-, ферри- и антиферромагнитному упорядочению, процессам спиновой переориентации и обменного взаимодействия, подвижности доменной структуры в зависимости от кристаллической структуры и ориентации) в качестве основа новых материалов для электроники, спинтроники и т.д. С другой стороны, существует набор методов "мокрой химии", позволяющих синтезировать РЗЭ в наноструктурированном состоянии, включая золь-гель метод, гидротермальный синтез, подход совместного осаждения и некоторые другие. Метод сжигания раствора позволяет синтезировать наночастицы РЗЭ как в стабильных, так и в метастабильных структурных формах и даже в аморфном состоянии. Этот метод основан

на окислительно-восстановительной реакции, начинающейся из реакционного раствора и самоподдерживающейся за счет теплового эффекта реакции горения. Сочетание высоких температур в зоне реакции и обильно выделяющихся газообразных продуктов приводит к образованию нанокристаллических продуктов, агрегированных в пенообразные структуры. Метод сжигания раствора позволяет не только синтезировать почти весь ряд стабильных ромбических REO (кроме  $\text{ScFeO}_3$  и  $\text{PmFeO}_3$ ), но и получать их метастабильные гексагональные формы. Впервые фаза  $\text{h-TbFeO}_3$  была получена в объемной форме, которую ранее можно было синтезировать только в виде тонких пленок. Анализ синтеза  $\text{YFeO}_3$  показал, что ключевым фактором для получения метастабильных форм РЗЭ (в дополнение к чисто кристаллическим) является формирование пространственных ограничений в зоне реакции. Позже было обнаружено, что самоорганизующиеся ограничения возникают при определенных соотношениях восстановителей и окислителей в реакционном растворе и влияют на образование метастабильной фазы  $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ . Эти пространственные ограничения определяют толщину межпорового пространства образующихся пенообразных продуктов сгорания. Эта особенность способа сжигания раствора может быть фактором, определяющим как структурные особенности, так и химический состав продуктов сгорания. В данном исследовании изучались нанокристаллы  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , синтезированные методом глицин-нитратного горения раствора. Предметом исследования являлись особенности процесса образования и структура нанокристаллов. Анализ сверхтонких структуры, обусловленной локальной неоднородностью окружения атомов железа, позволил получить информацию о структуре и морфологии. Кроме того, были изучены особенности фазообразования в этой системе. Основные результаты представлены в работе [55].

### 3.1.1 Синтез

Нанопорошки на основе  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  были синтезированы методом глицин-нитратного горения. Серии синтезов проводили при различных соотношениях глицина к нитрату (G/N) - 0,2, 0,4, ..., 1,4. Эквимолярные взвешенные порции нитратов скандия и железа (III) растворяли в дистиллированной воде, и в полученный раствор добавляли глицин в количестве, соответствующем выбранному G/N. соотношению. Затем раствор тщательно перемешивали и нагревали до кипения. После почти полного испарения воды реакционная смесь самопроизвольно воспламенилась и сгорела с образованием коричневой пористой пены. Полученную пену тщательно измельчали с помощью агатовой ступки и пестика в порошок, а затем анализировали с использованием комплекса физико-химических методов.

### 3.1.2 Характеристика

С помощью EDX спектроскопии была показана высокая химическая чистота исходного образца. Синтезированные образцы были исследованы с помощью PXRD, и соответствующие результаты приведены на Рис. 3.1.2.1. В зависимости от соотношения G/N образцы могут быть описаны как аморфные ( $G/N = 0,2$ ), слабокристаллические ( $G/N = 1,0-1,4$ ) или сильнокристаллические ( $G/N = 0,4-0,8$ ). Обобщенный тип паттернов в зависимости от отношения G/N приписывается режимам горения на стадии синтеза:

- в случае обедненного топлива ( $G/N = 0,2$ ) имеет место режим тления с низкой температурой горения и низким выделением газообразных продуктов;
- в случае избытка топлива ( $G/N = 1,0-1,4$ ) возникает самораспространяющийся режим со средней температурой сгорания и высоким выделением газообразных продуктов;
- в случае близкого к стехиометрическому соотношения топлива и окислителя ( $G/N = 0,4-0,8$ ) имеет место режим объемного горения с высокой температурой горения и средним выделением газообразных продуктов.

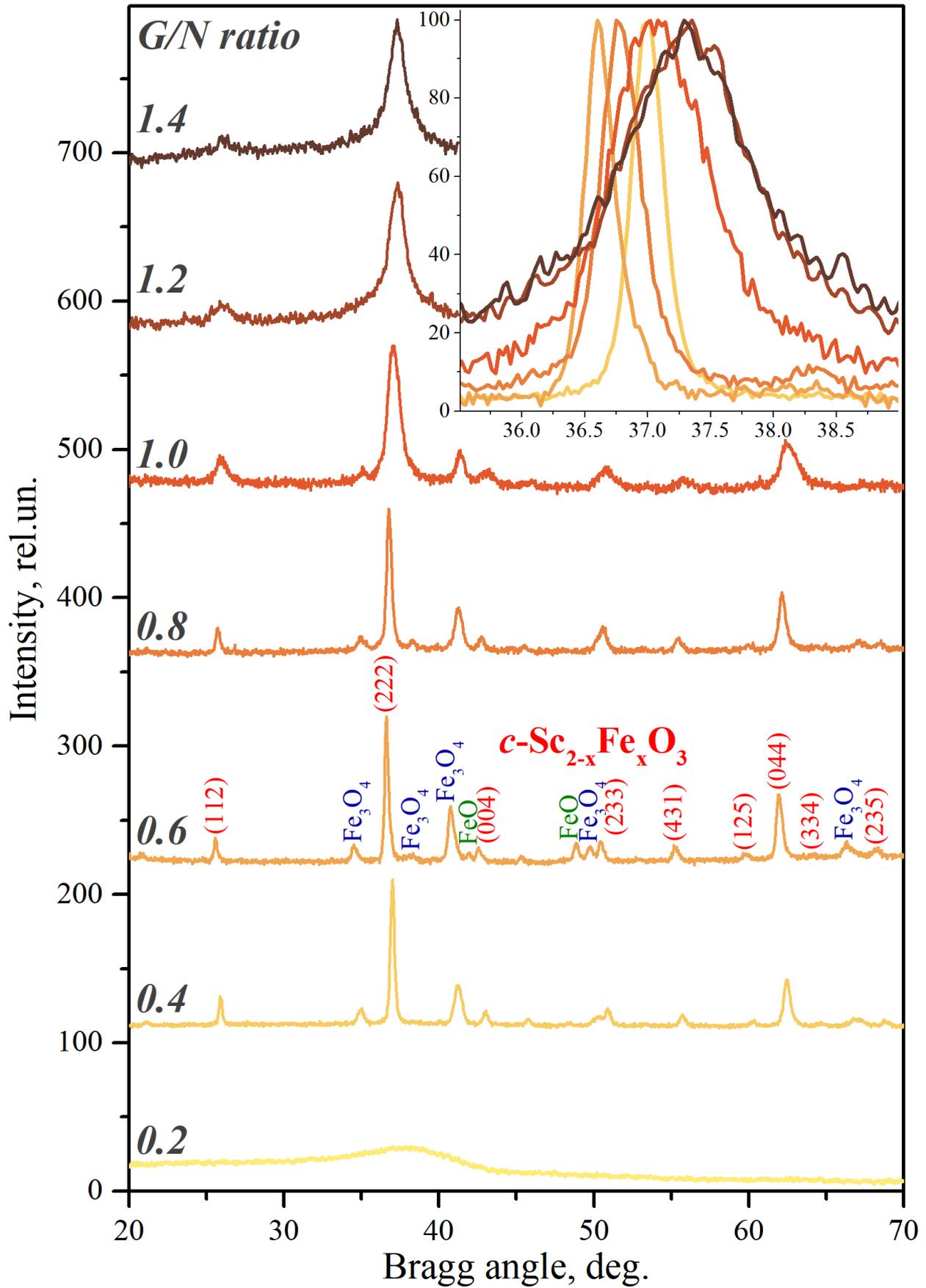


Рис. 3.1.2.1. Результаты исследования с помощью PXRD [55].

Качественный фазовый анализ представленных моделей PXRD указывает на наличие трех кристаллических фаз в общем случае – биксбиитового типа  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (ICSD#180276) в качестве основной фазы,  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (ICSD#26410) и  $c\text{-FeO}$  (ICSD#31081) в качестве примесных фаз. Все наблюдаемые рентгеновские пики относятся к этим фазам, и никаких неопознанных пиков обнаружено не было. Но наличие примесных железосодержащих фаз и систематический сдвиг в положении основных пиков фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  указывают на ее переменный состав. Было проведено определение параметров элементарной ячейки фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  и его результаты были сопоставлены с данными по чистым фазам  $c\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $c\text{-ScFeO}_3$  и  $c\text{-Sc}_2\text{O}_3$ . Поскольку радиус катиона  $\text{Sc}^{3+}(\text{VI})$  выше, чем у  $\text{Fe}^{3+}(\text{VI})$  (0,745 Å против 0,645 Å соответственно), то параметры элементарной ячейки  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  находятся между параметрами  $c\text{-ScFeO}_3$  (9,6364 Å) и  $c\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (9,8415 Å). Зависимость параметра элементарной ячейки от отношения G/N имеет максимум при соотношении глицина к нитрату 0,6-0,8, что означает, что при более высоких температурах горения раствора концентрация Fe в  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  для ряда минимальна, в то время как при более низких температурах горения (G/N = 1.2-1.4) – максимальный. Кроме того, все синтезированные образцы являются железodefицитными по отношению к стехиометрическому ортоферриту скандия ( $\text{ScFeO}_3$ ).

Следует отметить, что температура горения влияет не только на состав кристаллов  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , но и на их средний размер. Как и ожидалось, при проведении синтеза в режиме объемного горения наблюдаются наибольшие средние размеры кристаллитов (27,5-38,9 нм), которые уменьшаются при переходе в режим самораспространения (3,7-9,9 нм). Для режима тлеющего горения, как упоминалось выше, кристаллические фазы вообще не наблюдаются. Несмотря на то, что режим горения был установлен как важный и определяющий фактор в образовании  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , необходимо учитывать некоторые другие, такие как количественный фазовый состав и соотношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  продуктов сгорания, точный химический состав  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  и т.д. Для более тщательного исследования состава и структурных особенностей образцов необходимо исследовать сверхтонкую структуру ядер железа с помощью мессбауэровской спектроскопии.

### 3.1.3 Исследования влияния локальных неоднородностей на параметры сверхтонких взаимодействий.

Мессбауэровские спектры образцов на основе  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  в зависимости от отношения  $G/N$ . Разложение представленных спектров позволило установить наличие следующих компонентов – дублета  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , дублета аморфного  $\text{am-Fe}_2\text{O}_3$ , дублета  $c\text{-FeO}$  и двух секстетов  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , ответственных за подрешетки  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Таким образом, единственной магнитно упорядоченной фазой среди них является  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , а три другие, включая  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  биксбиитового типа, являются магнитно неупорядоченными. Для железодефицитной фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  такое магнитное поведение хорошо согласуется с предыдущими сообщениями [83]. Присутствие и относительное содержание описанных спектральных компонентов в зависимости от отношения  $G/N$  в целом соответствуют результатам исследования PXRD, за исключением компонента  $\text{am-Fe}_2\text{O}_3$ , обнаруженного только благодаря методу МС, так как его трудно определить с помощью дифракционных методов из-за его аморфной природы. Кроме того, мессбауэровская спектроскопия  $^{57}\text{Fe}$  позволила обнаружить присутствие фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  даже в образце  $G/N = 0,2$ , который был аморфным (рис. 3.1.2.1). Это означает, что нанокристаллы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  имеют средний размер порядка нескольких нанометров. На рисунке 3.1.3.8 приведены обобщенные результаты с идентификацией парциальных спектров.

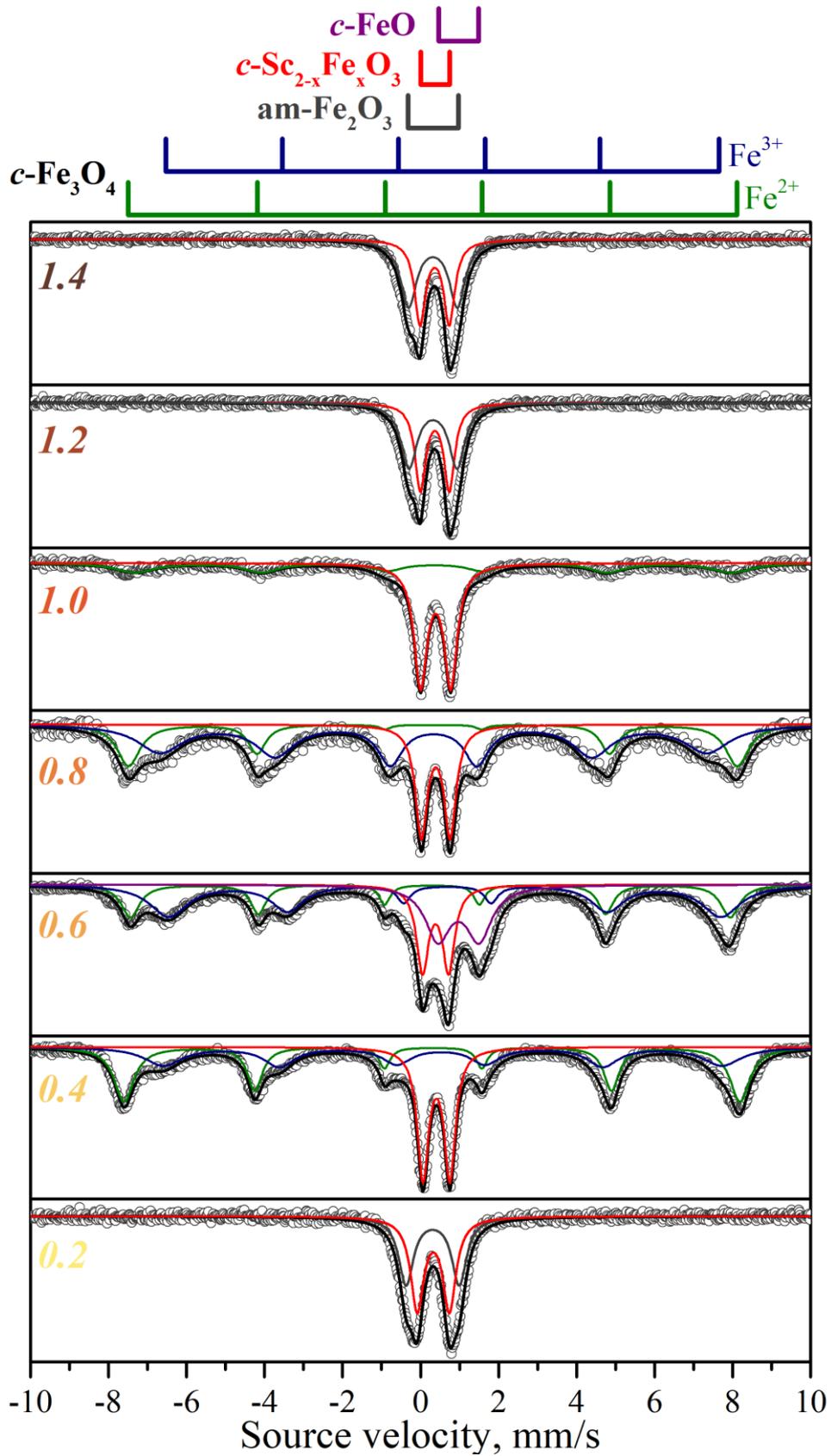


Рис.3.1.3.8. Обобщенные результаты исследования образцов методом МС [55].

Сравнения и обобщение результатов PXRD и мессбауэровской спектроскопии позволяет успешно определить содержание Fe в фазе  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  и общий фазовый состав синтезированных образцов в зависимости от соотношения G/N (таблица 3.1.3.8).

**Таблица 3.1.3.8** Содержание Fe в нанокристаллах  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  и общий фазовый состав образцов в зависимости от соотношения G/N.

G/N	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
Содержание Fe(x)	0.38	0.28	0.17	0.21	0.33	0.46	0.47
Молярная доля (W):							
$c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	54.8	27.8	17.2	20.9	63.1	47.2	46.2
$c\text{-Fe}_3\text{O}_4$	0	72.2	62.3	79.1	36.9	0	0
$c\text{-FeO}$	0	0	22.5	0	0	0	0
$am\text{-Fe}_2\text{O}_3$	45.2	0	0	0	0	52.8	53.8

В результате данного исследования удалось определить параметры сверхтонкой структуры отдельной фазы и соответствующие спектральные компоненты, упомянутые выше, особенно для фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ . Данные об обычных  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ,  $c\text{-FeO}$  и  $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$  хорошо согласуются с недавними работами, но данные о  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  являются новыми для указанных нанокompозитов и ранее не сообщались. Эта информация обобщена в таблице 2 ниже.

**Таблица 3.1.3.8** Параметры сверхтонкой структуры железосодержащих фаз.

Фаза	Спектральный компонент	Изомерный сдвиг (IS), мм/с	Квадрупольное расщепление (QS), мм/с	Эффективное магнитное поле ( $H_{\text{eff}}$ ), Т
$c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	дублет	$0.375 \pm 0.020$	$0.783 \pm 0.065$	-
$c\text{-Fe}_3\text{O}_4$	секстет 1 ( $\text{Fe}^{2+}$ )	$0.611 \pm 0.044$	$0.029 \pm 0.005$	$43.998 \pm 0.324$
	секстет 2 ( $\text{Fe}^{3+}$ )	$0.313 \pm 0.22$	$0.027 \pm 0.009$	$48.196 \pm 0.351$
$c\text{-FeO}$	дублет	$0.972 \pm 0.003$	$1.055 \pm 0.006$	-
$am\text{-Fe}_2\text{O}_3$	дублет	$0.315 \pm 0.004$	$1.281 \pm 0.054$	-

Оба результата исследования PXRD и мессбауэровской спектроскопии указывают на ключевую роль температуры горения, обусловленной соотношением G/N и соответствующим режимом сгорания раствора. Представленные результаты показывают, что температура находится в диапазоне 443-1511 °C, достигая максимального значения при стехиометрическом

$G/N = 0.6$ . Эта зависимость строго соответствует трем типичным режимам горения, упомянутым выше.

Проведено исследование процесса синтеза глицин-нитратного горения и особенностей образования железodefицитных мезопористых нанопорошков на основе  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,17-0,47$ ). Исследование влияния локальных неоднородностей на особенности сверхтонких взаимодействий ядер железа в образцах методом мессбауэровской спектроскопии позволило получить данные недоступные другим методам анализа. Обнаруженную фазу  $\text{am-Fe}_2\text{O}_3$ , трудно определить с помощью дифракционных методов из-за его аморфной природы. Данные о  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  являются новыми для указанных нанокомпозитов и ранее не сообщались. Результаты данного исследования открывают возможность получения новых типов пеноподобных материалов.

### 3.2 Нанокристаллы $\text{YbFeO}_3$

В последнее время многие исследования были сосредоточены на редкоземельных ортоферритах,  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R}$  = редкоземельный элемент - Sc, Y, Ln), благодаря их новым магнитным и электрическим свойствам, таким как высоконастраиваемые магнитные свойства, изменение ориентации спина, магнитооптические эффекты, и широкая фотокаталитическая активность. Благодаря этому, эти материалы нашли широкое применение в газовых датчиках, твердооксидных топливных элементах, устройствах магнитной памяти, катализаторах, и пр. В частности,  $\text{YbFeO}_3$ , представитель редкоземельных ортоферритов, привлек внимание научного сообщества, поскольку его электрические и магнитные свойства могут быть изменены путем изменения его кристаллической структуры. Несмотря на то, что объемный  $\text{YbFeO}_3$  имеет термодинамически стабильную орторомбическую перовскитную структуру, некоторые исследования показали, что наноструктурированный  $\text{YbFeO}_3$  (в основном в виде тонких пленок) имеет еще две метастабильные гексагональные фазы: неполярную и полярную, которые зависят от парциального давления кислорода. Среди различных способов получения редкоземельных ортоферритов наиболее подходящими и эффективными представляются методы мокрой химии. Например, хорошо известные сольвотермические, золь-гель-методы и микроволновые методы ранее использовались для получения фазово-чистых наночастиц  $o\text{-YbFeO}_3$ . Однако процесс образования  $\text{YbFeO}_3$  с различными структурами по-прежнему представляет большой интерес, поскольку нет данных, касающихся синтеза наночастиц  $h\text{-YbFeO}_3$  и его функциональных свойств. Одним из потенциальных применений наноструктурированных перовскитов, особенно для ортоферрита иттербия, является фотокатализ в видимом свете. В последнее время все большее внимание уделяется фотоиндуцированному фентоноподобному процессу, поскольку существует потребность в высокоэффективной и экологически чистой очистке сточных вод от

промышленных органических загрязнителей. В типичном гетерогенном процессе Фентона  $\text{H}_2\text{O}_2$  активируется  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  с образованием сильных окисляющих гидроксильных радикалов (\*ОН). Ранее упоминалось, что фентоноподобные катализаторы на основе  $\text{ReFeO}_3$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Y}$  и т.д.) демонстрировали высокую эффективность при разложении органических загрязнителей. Кроме того, было показано, что в случае двух различных фазовых структур  $\text{YbFeO}_3$ , гексагональная форма ( $h\text{-YbFeO}_3$ ) показала гораздо более высокую основную фотокаталитическую активность, чем у  $o\text{-YbFeO}_3$ . Однако, фентоноподобная каталитическая активность  $\text{YbFeO}_3$  недостаточно изучена, хотя  $\text{YbFeO}_3$ , по-видимому, является перспективным полупроводником для фоторазложения сточных вод, управляемого солнечными лучами благодаря его магнитному упорядочиванию и возможности его удаления из раствора магнитным полем. Недавно было опубликовано много исследований, описывающих успешный синтез нескольких редкоземельных ортоферритов -  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$ ,  $\text{HoFeO}_3$  – как в гексагональной, так и в орторомбической форме с использованием метода сжигания раствора. Однако нет никакой информации об ортоферрите иттербия, хотя он является очень похожей системой с потенциальной возможностью образования гексагональной, орторомбической или смешанной фазы  $\text{YbFeO}_3$ . Последний особенно интересен для фотокаталитических применений, поскольку синтез гетероперехода является перспективным методом повышения активности и стабильность таких материалов. Поэтому для изучения фентоноподобной фотокаталитической активности композитов на основе  $\text{YbFeO}_3$ , необходимо исследовать морфологические особенности и механизм образования его гексагональной и орторомбической фаз. Результаты данного исследования опубликованы в работе [56].

### 3.2.1 Синтез

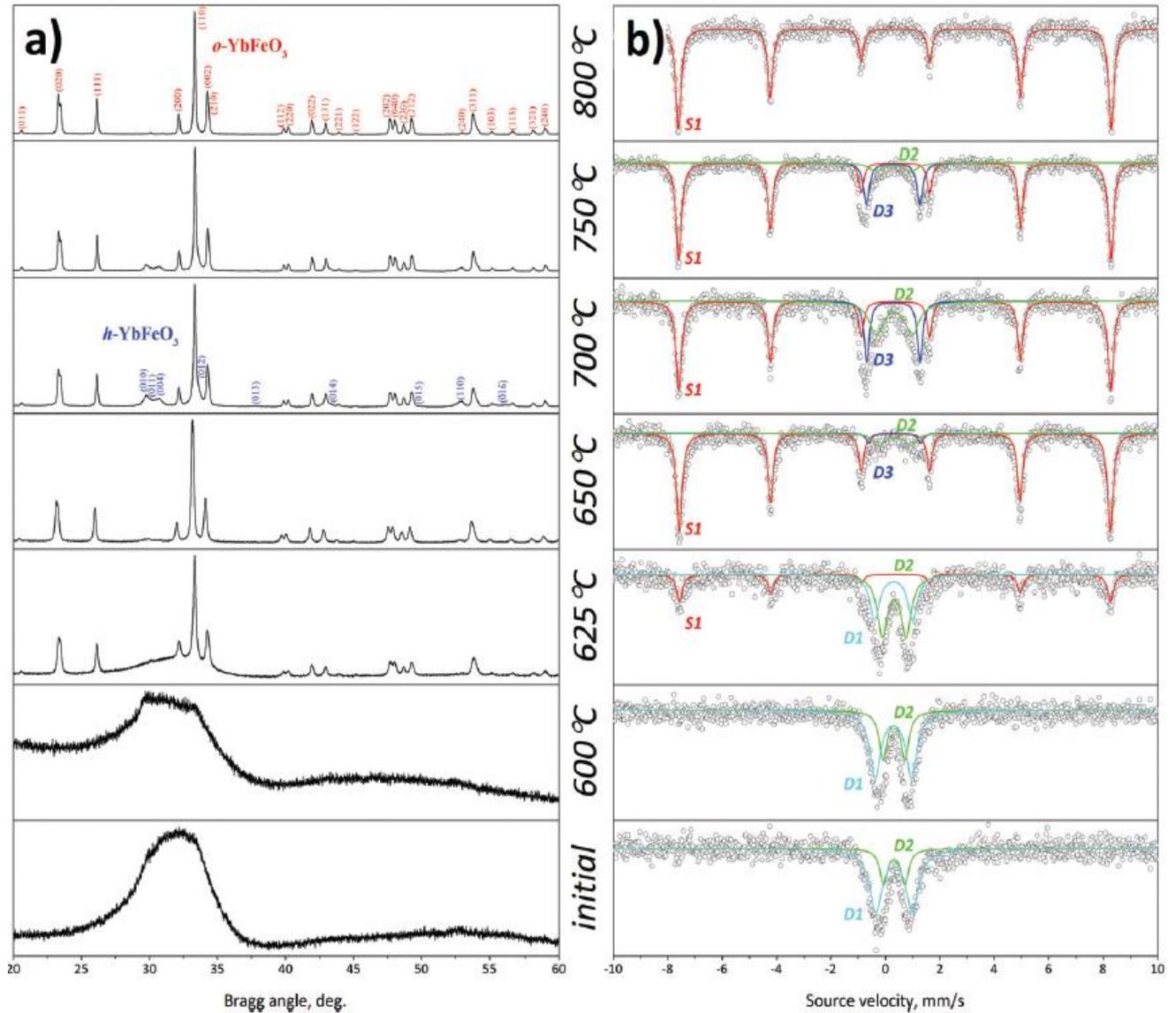
Наночастицы  $\text{YbFeO}_3$  были синтезированы путем глицин-нитратного горения с последующей термообработкой продуктов.  $\text{Yb(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  использовали в качестве стартовых реагентов. Реагенты растворяли в 10 мл дистиллированной воды до получения раствора темно-коричневого цвета. Затем в качестве топлива к вышеуказанному раствору добавляли глицин с получением соотношения глицин/нитрат 1:4. Всю смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин. После этого смесь была помещена на горячую плиту. Температуру медленно повышали, чтобы удалить воду из исходного раствора. Во время этого процесса наблюдалось кипение, пенообразование, дым и тление. При сгорании получался темно-коричневый пористый продукт, который затем прокаливали в течение 24 часов при температурах от  $600^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2 Характеристика

Основной целью первой стадии синтеза является синтез с горением в растворе аморфного вещества с высокой пористостью и равномерным распределением основных элементов – иттербия и железа – по объему образца. Эта стадия необходима для последующего получения химически чистого  $\text{YbFeO}_3$  с развитой поверхностью. Энергодисперсионный спектр (EDS) исходного продукта сгорания глицин–нитрата показывает присутствие 5 элементов, а именно Yb, Fe, O, C и N. Результат обработки спектральных данных дает их относительные доли, равные 7.73%, 7.57%, 66.31%, 9.47%, и 8,92% для Yb, Fe, O, C и N соответственно. Таким образом, соотношение ключевых элементов (Yb и Fe) подтверждает соответствие состава образца (50,5% и 49,5%) стехиометрии элемента ортоферрита иттербия (50% и 50%) в пределах погрешности метода (0,5%). Присутствие небольшого количества углерода и азота в готовом образце можно просто объяснить тлеющим режимом горения, возникающим в случае глицина, избытком в реакционном растворе и приводящим к неполной реакции горения. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) продукта сгорания глицин–нитрата указывают на образование высокопористой микроструктуры с обширной поверхностью. Необычная пенообразная морфология здесь объясняется интенсивным выделением газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) в процессе сжигания глицин–нитрата в режиме избытка топлива. Согласно многоэлементному отображению EDS, образец  $\text{YbFeO}_3$  характеризуется однородными распределениями Yb и Fe. Одноэлементное отображение EDX не показывает областей, в которых выделен один элемент, т.е. соотношение Yb/Fe является постоянным по всему объему образца. Таким образом, на этом этапе был успешно синтезирован высокопористый и гомогенный исходный образец.

### 3.2.3 Исследования влияние локальной неоднородности на параметры сверхтонкой структуры

Для анализа полученных результатов были соотнесены данные, полученные благодаря порошковой рентгеновской дифракции и результаты мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$  исходного образца и продуктов его термообработки (600–800°C). Сводный массив данных показан на рис. 3.2.3.8.



**Рис. 3.2.3.8.** Результаты мессбауэровской спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции [56].

Согласно им (рис. 3.2.3.8а), исходные и термообработанные образцы при 600°C являются рентгеноаморфными, и в этих образцах не было обнаружено кристаллической фазы. При повышении температуры термообработки до 625°C происходит образование термодинамически стабильной фазы  $\alpha$ - $\text{YbFeO}_3$  и продолжается до максимальной температуры

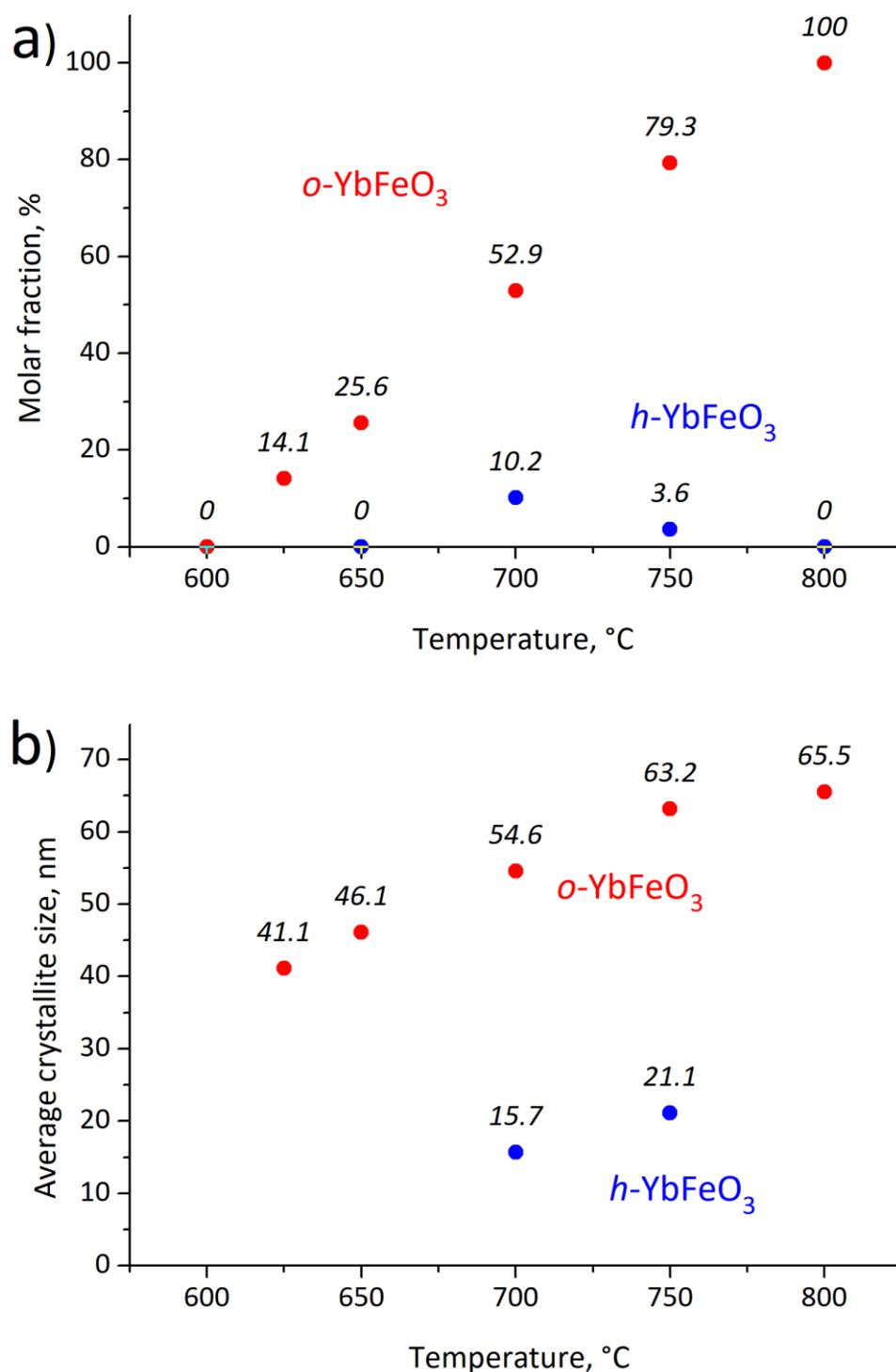
800°C, при этом в диапазоне температур 650-750°C наблюдается присутствие метастабильной гексагональной фазы. Кроме того, по-видимому, образование гексагональной фазы сменяется ее превращением в орторомбическую с повышением температуры термообработки. Стоит отметить, что рентгеноаморфность исходного образца вносит неопределённость в понимание процесса происходящего при отжиге. Применение МС позволяет дополнить картину фазового превращения. Результаты мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$  приведены на (рис. 3.2.3.8b). Мессбауэровские спектры показывают наличие трех дублетов (D1–D3) и одного секстета (S1). Следуя значению эффективного магнитного поля ( $49,4 \pm 0,1$  Тл), секстет S1 может быть точно отнесен к o-YbFeO<sub>3</sub>. Дублеты D1 и D2, по-видимому, принадлежат рентгеноаморфным компонентам продуктов горения. На основе сравнения результатов порошковой рентгеновской дифракции и  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровской спектроскопии было обнаружено, что дублет D3 можно отнести к гексагональному ортоферриту, что дополнительно подтверждается работой [51]. Сводные данные о мессбауэровских параметрах наблюдаемых спектральных составляющих представлены в таблице 3.2.3.8

**Таблица 3.2.3.8.** Параметры сверхтонкой структуры ортоферрита иттербия в нанокристаллическом состоянии [56].

Спектральный компонент	Изомерный сдвиг (IS), мм/с	Квадрупольное расщепление (QS), мм/с	Эффективное магнитное поле ( $H_{\text{eff}}$ ), Т
D1	0.319±0.006	1.349±0.045	-
D2	0.325±0.008	0.785 ±0.034	-
D3	0.292±0.005	1.962 ±0.010	-
S1	0.388±0.013	0.023± 0.027	49.4±0.1

Наличие дублетов D1 и D2 и их последующее превращение указывают на влияние различных предядерных состояний на образование ортоферрита иттербия с гексагональной и орторомбической структурой, аналогичной превращениям ортоферрита иттрия. Поскольку дублеты D1 и D3 имеют сходное квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг, при повышении температуры до 625°C и выше, легко происходит превращение D1 в D3. Однако спектральные параметры дублета D2 довольно далеки от спектральных параметров h-YbFeO<sub>3</sub>, поэтому при термической обработке возможно только превращение в o-YbFeO<sub>3</sub>. Фазовое превращение h-YbFeO<sub>3</sub> в o-YbFeO<sub>3</sub> также было подтверждено результатами мессбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$ , поскольку o-YbFeO<sub>3</sub> оставался единственной фазой после термообработки при 800°C. На основе мессбауэровских спектров и диаграмм рентгеновской порошковой

дифракции были рассчитаны молярные доли основных фаз ( $h\text{-YbFeO}_3$  и  $o\text{-YbFeO}_3$ ) (рис. 3.2.3.9а). При повышении температуры происходит равномерное увеличение мольной доли  $o\text{-YbFeO}_3$  и образование  $h\text{-YbFeO}_3$  в диапазоне температур  $650^\circ\text{C}$ – $750^\circ\text{C}$ , что заканчивается полным переходом в орторомбическую фазу,  $o\text{-YbFeO}_3$ . В дополнение к изменению молярных долей наблюдается постепенное уширение дифракционных линий, и, следовательно, можно оценить изменение среднего размера кристаллитов (рис. 3.2.3.9б). Размеры кристаллитов изменяются в диапазоне 41,1–65,5 нм и 15,7–21,1 нм для  $o\text{-YbFeO}_3$  и  $h\text{-YbFeO}_3$  соответственно. Следовательно, метастабильная фаза имеет гораздо меньший размер, чем термодинамически стабильная.



**Рис.3.2.3.9.** Молярная доля (а) и средний размер кристаллитов (б) *o*-YbFeO<sub>3</sub> и *h*-YbFeO<sub>3</sub> в зависимости от температуры термообработки [56].

На основании приведенных выше результатов можно предложить следующую схему фазового превращения в системе: D1-D3 (*h*-YbFeO<sub>3</sub>) - S1 (*o*-YbFeO<sub>3</sub>) с одновременным преобразованием D2 - S1 (*o*-YbFeO<sub>3</sub>).

Таким образом, впервые успешно полученные с использованием метода сжигания раствора с последующим нагревом на воздух наноконпозиты с гетеропереходом *h*-YbFeO<sub>3</sub> / *o*-

$\text{YbFeO}_3$  и чистый по фазе  $\alpha\text{-YbFeO}_3$ , были исследованы методом МС. По анализу сверхтонкой структуры, обусловленной локально-неоднородным окружением, был исследован процесс фазового перехода. Данный материал перспективен в качестве фотокатализатора для очистки воды с возможностью разделения с помощью магнитного привода.

### 3.3 Нанокристаллы $\text{PrFeO}_3$

В последнее время большое количество исследований в области функциональных нанопорошковых наноматериалов было сосредоточено на получении и изучении перовскитоподобных ортоферритов РЗЭ с составом  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$ ). Это связано с широким спектром их функционального применения в качестве основы для новых материалов для датчиков [15], газоотделителей [6], фотокатализа [17,18] и электромагнитных устройств [19-22]. Применение катализаторов ортоферриты на основе РЗЭ потенциально могут быть использованы для очистки выхлопных газов транспортных средств, каталитического крекинга, конверсии диоксида углерода и окислительной конверсии метана, гидрирования, дегидрирования, гидратации и др. [23]. Использование таких веществ в качестве основы фотокатализаторов для процессов окисления и, в частности, фото-фентоноподобная деградации загрязняющих веществ при очистке сточных вод [24] выглядит особенно многообещающей. Создание и изучение нетоксичных катализаторов на основе редкоземельных элементов может привести к прорыву в области энергосберегающих, низкотемпературных, сложных гетерогенных каталитических процессов. Ранее было обнаружено, легирование катализаторов редкоземельными элементами, значительно повышает их активность. Например, при легировании  $\text{TiO}_2$  иттрием наблюдалось уменьшение значений запрещенной зоны по сравнению с чистым  $\text{TiO}_2$  и смещение края полосы поглощения в видимую область. Фотокаталитические тесты показали повышенную фотокаталитическую активность при разложении метиленового синего (МВ) в случае легированного  $\text{Y-TiO}_2$ , в то время как для нелегированный  $\text{TiO}_2$  время разложения составляло 360 минут. В случае  $\text{TiO}_2$ , легированного  $\text{Pr}$ , время полного разложения МВ составляло 240 мин, в то время как разложение фенола составляло всего 60 мин. Для столь же перспективных катализаторов на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  улучшение и расширение фотокаталитических свойств были также обнаружены при добавлении оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ . Добавление оксидов редкоземельных элементов позволяет избежать процессов образования электронно-дырочных пар, характерных для чистого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тем самым повышая его каталитические показатели, добиваясь полного разложения органических загрязнителей. Таким образом, внедрение и изучение различных соединений редкоземельных элементов неизбежны, поскольку они открывают новые возможности в области науки и техники.

Среди наиболее фотоактивных ортоферритов РЗЭ выделяется ортоферрит празеодима  $\text{PrFeO}_3$ , который, помимо выдающихся электромагнитных свойств, также обладает самой высокой фотокаталитической активностью при воздействии видимого света. Благодаря этому сочетанию с точки зрения функциональных свойств нанопорошки на основе  $\text{PrFeO}_3$  можно рассматривать как потенциальную основу для новых фотокатализаторов с магнитным управлением, которые позволяют высокоэффективно отделять отработанный катализатор от реакционной среды простым приложением внешнего магнитного поля к системе. Разработка и применение этих подходов в области передовых процессов окисления и, в частности, фотофентоноподобных процессов, значительно расширят области их применения и повысят экономическую эффективность. Для получения нанопорошков на основе  $\text{PrFeO}_3$  использовались различные методы синтеза: золь–гель-синтез, метод шаблонов и модифицированный метод совместного осаждения. Однако о получении нанопорошков  $\text{PrFeO}_3$  с пенистой морфологией и развитой поверхностью методом сжигания раствора не сообщалось. Ранее этим методом уже были успешно получены нанопорошки  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{HoFeO}_3$ ,  $\text{TbFeO}_3$  и других ортоферритов РЗЭ, которые проявляли отличные магнитные и фотокаталитические свойства. Особый интерес к таким материалам в настоящее время связан с возможностью их участия в гетерогенных фотофентоноподобных процессах, происходящих в водных органических растворах в присутствии перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и наночастиц редкоземельного ортоферрита. Под действием видимого света на фотокатализаторе происходят обратимые переходы  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , которые сопровождаются активным образованием гидроксильных радикалов  $\text{OH}\cdot$ , являющихся одними из сильнейших окислителей органических веществ. В некоторых работах было показано, что нанопорошки ортоферриты празеодима и ортоферриты РЗЭ проявляют высокую фотокаталитическую активность в таком процессе, которая обычно зависит от нескольких факторов, таких как размер нанокристаллитов, их морфология, ширина запрещенной зоны, удельная площадь поверхности и другие. А вопрос управления параметрами нанопорошков во время синтеза методом сжигания раствора вообще не рассматривался, несмотря на известную эффективность этого подхода для получения других ферритов с контролируемыми структурными характеристиками и функциональными свойствами. Основные результаты данного исследования приведены в работе [57].

### 3.3.1 Синтез

Нанокристаллы на основе  $\text{PrFeO}_3$  были синтезированы путем сжигания раствора. Для этого использовали взвешенные порции соответствующих нитратов металлов  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  со стехиометрическим соотношением  $\text{Fe}/\text{Pr} = 1:1$ .

В этом исследовании использовалась серия катализаторов с различным соотношением глицина к нитратным группам ( $G/N$ ) = 0,2, 0,4, ..., 2,0. Процесс синтеза наночастиц включал растворение нитратных солей празеодима и железа, а также глицина в последующем количестве дистиллированной воды с последующим перемешиванием до полного растворения. Полученную реакционную смесь нагревали в песчаной ванне до тех пор, пока не происходила самораспространяющаяся реакция горения при температуре песчаной ванны  $350^{\circ}\text{C}$ , после чего собирали однородный порошок. После этого образцы с  $G/N = 0,2, 0,6, 1,4$  и  $2,0$  дополнительно обрабатывали при  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч для удаления остаточных непрореагировавших реагентов/веществ и окончательного образования ортоферрита празеодима.

### 3.3.2 Характеристика

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные порошки содержат орторомбический  $\text{PrFeO}_3$  со структурой перовскита, за исключением образцов с отношением  $G/N$  0,2 и 2,0, которые являются рентгеноаморфными.

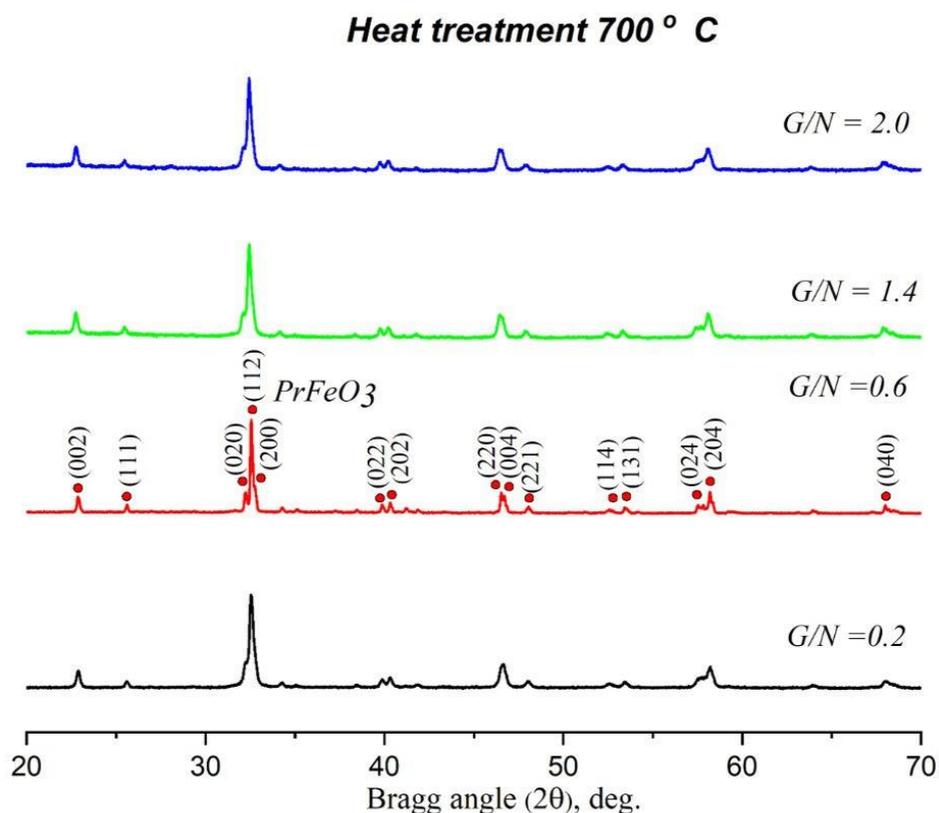
Температура в зоне реакции становится максимальной в стехиометрической точке и уменьшается с отклонением в сторону избытка или недостатка глицина. Наблюдаемая зависимость ранее наблюдалась для других подобных систем на основе ортоферритов РЗЭ; однако в случае  $\text{PrFeO}_3$  образование кристаллического продукта при высоких соотношениях  $G/N = 1,4$  является отличительной особенностью. В отличие от других систем, в которых в этих условиях образуются рентгеноаморфные продукты сгорания, для системы на основе  $\text{PrFeO}_3$  наблюдается эффект так называемого автокаталитического ускорения реакции горения. В этом случае выделение тепла во время реакции ускоряется, и тем самым температура в зоне реакции повышается. Ранее подобное явление наблюдалось только для системы на основе  $\text{LaFeO}_3$ .

Избыток восстановителей или окислителей приводит к образованию почти аморфных или полностью аморфных твердых веществ. Полученные данные показали, что наиболее чистые кристаллические фазы  $\text{PrFeO}_3$  образуются при приближении к стехиометрическому соотношению  $G/N = 0,6$  и  $0,8$ , но при отклонении от стехиометрии ближе к крайним соотношениям 0,2 и 2,0 они содержат аморфные и низкокристаллические фазы. Средний размер кристаллитов  $\text{PrFeO}_3$  зависит от соотношения реагентов, которое определяет режим горения раствора — тлеющий, объемный или самораспространяющийся. В случае соотношений  $G/N = 0,4, 0,6$  и  $0,8$  образуются нанокристаллы относительно большого размера 36,2 нм, 57,9 нм и 62,8 нм соответственно. Это косвенно подтверждает протекание реакции в режиме объемного горения и достижение самых высоких температур в зоне реакции для этих экспериментов. Высокие температуры в зоне реакции способствуют активным процессам перекристаллизации

вещества, что приводит к увеличению размера кристаллитов. При отклонении от стехиометрического соотношения в сторону избытка восстановителя размеры кристаллитов уменьшаются с 27,9 нм до 17,4 нм для G/N от 1,0 до 1,8. Наблюдаемая зависимость объясняется переходом синтеза глицин-нитрата из режима объемного сжигания ( $G/N = 0,4-0,8$ ) в режим самораспространяющегося горения ( $G/N = 1,0-1,8$ ). При большом избытке окислителя ( $G/N = 0,2$ ) или восстановителя ( $G/N = 2,0$ ), процесс горения раствора протекает в режиме тления с минимально возможной температурой в зоне реакции.

Таким образом, режим горения раствора в случае синтеза нанопорошков  $\text{PrFeO}_3$  напрямую зависит от соотношения глицин-нитрата. Можно эффективно контролировать фазовый состав и размер образующихся нанокристаллитов.

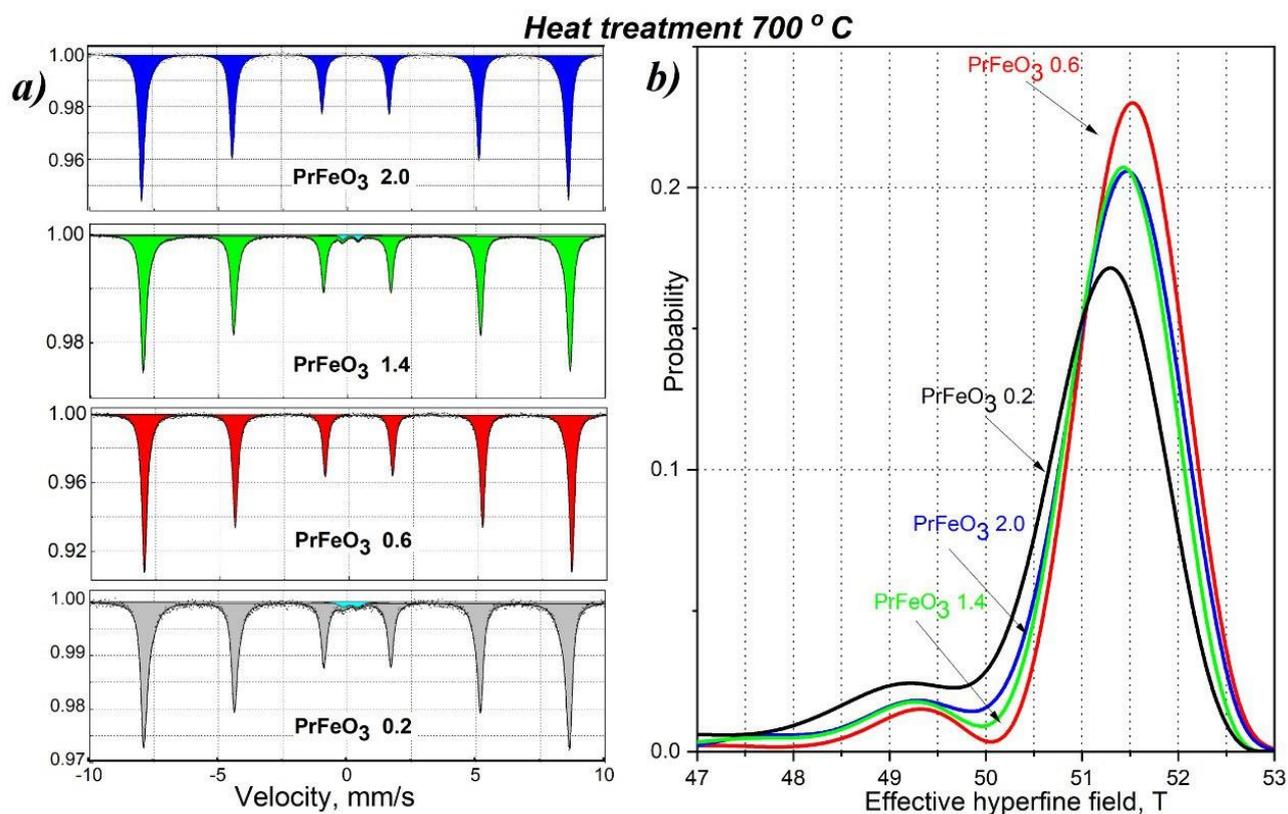
Данные рентгеновской дифракции приведены на рисунке 3.3.2.1.



**Рис. 3.3.2.1** Рентгенограммы, полученные после термической обработки нанокompозитов, полученных путем глицин-нитратного горения при соотношениях G/N 0,2, 0,6, 1,4 и 2,0 [57].

### 3.3.3 Исследование влияния локальной неоднородности в нанокристаллах $\text{PrFeO}_3$ на параметры сверхтонкой структуры.

Обобщение и анализ экспериментальных данных приведен на рисунке 3.3.3.5.



**Рис. 3.3.3.5** Результаты мессбауэровской спектроскопии [57].

Согласно представленным результатам (рис. 3.3.3.5a), все нанопорошки  $\text{PrFeO}_3$  содержат секстет в качестве основного компонента, указывающий на магнитное упорядочение подрешетки  $\text{Fe}^{3+}$ , со значениями изомерного сдвига (IS), квадрупольного расщепления (QS) и эффективного поля ( $H_{\text{eff}}$ ), соответствующими орторомбическому ортоферриту празеодима с октаэдрическое окружение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  [36]. Мессбауэровские характеристики указанных спектральных составляющих приведены в таблице 3.3.3.5.

**Таблица 3.3.3.5.** Параметры сверхтонкой структуры образцов ортоферрита празеодима.

Образец	Спектральный компонент	Изомерный сдвиг (IS), мм/с	Квадрупольное расщепление (QS), мм/с	Эффективное магнитное поле ( $H_{\text{eff}}$ ), Т
$\text{PrFeO}_3$ -0,2	D1	$0.101 \pm 0.015$	$0.53 \pm 0.027$	-
	S1	$0.371 \pm 0.001$	$0.031 \pm 0.001$	$51.4 \pm 0.02$

	S2	0.374±0.002	0.027±0.004	50.6±0.07
PrFeO <sub>3</sub> -0,6	S1	0.373±0.001	0.037 ±0.002	51.68±0.03
	S2	0.370±0.001	0.025±0.003	51.31±0.09
PrFeO <sub>3</sub> -1,4	D1	0.123±0.004	0.600 ±0.008	-
	S1	0.371±0.000	0.018±0.001	51.54±0.01
	S2	0.372±0.001	0.023±0.001	50.95±0.05
PrFeO <sub>3</sub> -2,0	S1	0.372±0.000	0.021± 0.001	51.53±0.01
	S2	0.372±0.002	0.029±0.003	50.67±0.06

Однако спектры образцов PrFeO<sub>3</sub>-0.2 и PrFeO<sub>3</sub>-1.4, помимо основного секстета, содержат парамагнитный дублетный компонент, который связан с неполной кристаллизацией PrFeO<sub>3</sub> при термической обработке продуктов сгорания раствора. Следует отметить, что основной компонент секстета во всех полученных образцах имеет бимодальное распределение (рис. 3.3.3.5b). Появление малой моды распределения с меньшими значениями сверхтонкого поля объясняется искажением кристаллической структуры на поверхности наночастиц PrFeO<sub>3</sub>. Ранее было показано, что такое искажение может как увеличивать, так и уменьшать фотокаталитические характеристики нанопорошков ортоферрита празеодима. Таким образом, результаты мессбауэровской спектроскопии указывают на то, что PrFeO<sub>3</sub>-0,6 и образцы PrFeO<sub>3</sub>-2.0 имеют самую высокую химическую и фазовую однородность, связанную с режимом горения. Это подтверждают данные рентгеновской дифракции (рис. 3.3.2.1). Как было отмечено ранее, синтез образца PrFeO<sub>3</sub>-0,6 характеризуется объемным режимом горения, который соответствует более высоким температурам, что приводит к образованию меньшего количества аморфной фазы PrFeO<sub>3</sub> и других продуктов сгорания, которые исчезают после термической обработки. Реакция горения, протекающая в режиме тления (PrFeO<sub>3</sub>-2.0), приводит к образованию полностью аморфных продуктов горения, включая большое количество углерода и остатков топлива. При термической обработке они дают последовательные интенсивные экзотермические эффекты, способствуя разложению соединений карбоната празеодима и образованию PrFeO<sub>3</sub>. Образцы PrFeO<sub>3</sub>-0,2 и PrFeO<sub>3</sub>-1,4 характеризуются соответственно режимами тления и самораспространяющегося горения при относительно низких температурах в зоне реакции, что также приводит к образованию полностью или частично аморфных продуктов горения. В образце PrFeO<sub>3</sub>-0,2 отсутствуют интенсивные экзотермические эффекты, что не дает дополнительного повышения температуры при термообработке, приводящего к частичному образованию PrFeO<sub>3</sub>, как в случае с образцом PrFeO<sub>3</sub>-2,0. Из-за относительно низких температур в зоне реакции и недостаточного количества окислителя реакция горения

протекает как гидролиз с образованием оксидов и гидроксикарбонатов железа и празеодима соответственно. Таким образом, образуется система «ядро–оболочка», где ультрадисперсная фаза  $\text{PrFeO}_3$  служит ядром, а остальные гидроксикарбонаты и оксиды Fe и Pr составляют оболочку. При термообработке нанокристаллы  $\text{PrFeO}_3$  увеличивают свои размеры за счет процессов перекристаллизации без участия оболочки. Для  $\text{PrFeO}_3$ -1.4 начало аморфного компонента обусловлено меньшим присутствием несгоревшего топлива и углеродных остатков, которые не дают большого экзотермического эффекта при термообработке.

Данные, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии, позволили определить химическую и фазовую однородность синтезированного нанокompозита. Исследование влияния локальных неоднородностей на параметры сверхтонкой структуры дало схожие результаты с данными, полученными методом рентгеновской дифракции. Результаты исследования были использованы при разработке способа синтеза высокоэффективных фотокатализаторов видимого света на основе  $\text{PrFeO}_3$  для эффективной очистки сточных вод.

### **Вывод к Главе 3.**

В данной главе были исследованы полученные в нанокристаллическом состоянии железосодержащие нанокompозиты редкоземельных ортоферритов. Получена характеристика синтезированных композитов с использованием различных аналитических методов. Показано, как свойства нанокompозитов зависят от режимов синтеза. Исследование влияния локальных неоднородностей на параметры сверхтонкой структуры с помощью МС, позволило получить ценную информацию в дополнение к другим методам анализа. В частности, для ортоферрита празеодима подтвердить результаты, полученные методом рентгеновской дифракции. При изучении ортоферрита иттербия удалось обнаружить и показать фазовый переход при термообработке нанокompозита. В некоторых случаях, например для ортоферрита скандия, благодаря высокой чувствительности, МС позволила получить принципиально новую информацию, недоступную для других методов. Благодаря исследованию влияния ЛН удалось определить фазовый состав и фазовые переходы, структуру и магнитные свойства синтезированных нанокompозитов.

## Заключение

Целью данной работы являлось исследование железосодержащих нанокompозитов по анализу особенностей сверхтонких взаимодействий резонансного ядра в наноструктурах.

В работе исследовались железосодержащие нанокompозиты на основе ортоферритов скандия, иттербия и празеодима. Синтезированные вещества в нанокристаллическом состоянии исследовались с помощью различных аналитических методов, таких как EDX, PXRD, и МС. Приведены сравнения результатов, полученных разными аналитическими методами. Изучения особенностей сверхтонкой структуры ядра железа в синтезированных нанокompозитах позволило дополнить и подтвердить информацию, полученную другими методами, а в некоторых случаях позволила получить принципиально новую информацию, выходящую за границу возможностей других аналитических методов.

Были исследованы особенности сверхтонких взаимодействий ортоферрита скандия. Разложение измеренных спектров позволило установить наличие следующих компонентов – дублета  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , дублета аморфного  $\text{am-Fe}_2\text{O}_3$ , дублета  $c\text{-FeO}$  и двух секстетов  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , ответственных за подрешетки  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Таким образом, единственной магнитно упорядоченной фазой среди них является  $c\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , а три другие, включая  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  биксбиитового типа, являются магнитно неупорядоченными. Проведено исследование процесса синтеза глицин-нитратного горения и особенностей образования железodefицитных мезопористых нанопорошков на основе  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,17\text{-}0,47$ ). Обнаруженную фазу  $\text{am-Fe}_2\text{O}_3$ , трудно определить с помощью дифракционных методов из-за его аморфной природы. Данные о  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  являются новыми для указанных нанокompозитов и ранее не сообщались. Результаты данного исследования открывают возможность получения новых типов пеноподобных материалов.

Были исследованы особенности сверхтонких взаимодействий ортоферрита иттербия. Обнаружено, что при повышении температуры происходит равномерное увеличение мольной доли  $o\text{-YbFO}_3$  и образование  $h\text{-YbFO}_3$  в диапазоне температур  $650^\circ\text{C}\text{--}750^\circ\text{C}$ , что заканчивается полным переходом в орторомбическую фазу,  $o\text{-YbFO}_3$ . Таким образом, впервые успешно полученные с использованием метода сжигания раствора с последующим нагревом на воздух нанокompозиты с гетеропереходом  $h\text{-YbFeO}_3 / o\text{-YbFeO}_3$  и чистый по фазе  $o\text{-YbFeO}_3$ , были исследованы методом МС. По анализу сверхтонкой структуры, обусловленной локально-неоднородным окружением, был исследован процесс фазового перехода. Данный материал перспективен в качестве фотокатализатора для очистки воды с возможностью разделения с помощью магнитного привода.

Были исследованы наноконпозиты ортоферрита празеодима. Показано, что образуется система «ядро–оболочка», где ультрадисперсная фаза  $\text{PrFeO}_3$  служит ядром, а остальные гидроксикарбонаты и оксиды Fe и Pr составляют оболочку. При термообработке нанокристаллы  $\text{PrFeO}_3$  увеличивают свои размеры за счет процессов перекристаллизации без участия оболочки. Данные, полученные в результате исследования параметров сверхтонкой структуры ядра железа в синтезированном наноконпозите, позволили определить химическую и фазовую однородность. Исследование параметров сверхтонкой структуры дало схожие результаты с данными, полученными методом рентгеновской дифракции. Результаты исследования были использованы при разработке способа синтеза высокоэффективных фотокатализаторов видимого света на основе  $\text{PrFeO}_3$  для эффективной очистки сточных вод.

Таким образом, основными результатами работы являются:

1. Большая экспериментальная база данных и результаты обработки и расшифровки спектров сверхтонких взаимодействий резонансных ядер в исследуемых наноконпозитах.
2. Экспериментальное подтверждение эффективности и исключительности применения метода мессбауэровской спектроскопии при изучении и производстве наноконпозиционных материалов.
3. Впервые исследована сверхтонкая структура и соответствующие спектральные компоненты для фазы  $c\text{-Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .
4. Результаты исследования нанокристаллов  $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  открывают возможность получения новых типов функциональных пеноподобных материалов с регулируемой моно- или поликристаллической структурой межпорового пространства.
5. Показан фазовый переход  $h\text{-YbFO}_3$  -  $o\text{-YbFO}_3$  в диапазоне температур от  $600^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$ . Определены параметры сверхтонкой структуры наноконпозита  $h\text{-YbFO}_3$  /  $o\text{-YbFO}_3$ . Результаты исследования нанокристаллов  $\text{YbFeO}_3$  показали перспективность его использования в качестве фотокатализатора для очистки воды с возможностью разделения с помощью магнитного привода
6. Исследована кристаллическая структура наноконпозита  $\text{PrFeO}_3$ . По распределению магнитного поля определено внутреннее строение вида ядро-оболочка. Результаты исследования были использованы при разработке способа синтеза высокоэффективных фотокатализаторов видимого света на основе  $\text{PrFeO}_3$  для эффективной очистки сточных вод.

**Список используемых и источников**

1. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications. Author Chaudhery Mustansar Hussain. Amsterdam, Netherlands. Elsevier Inc. 2018. 709c.
2. Z. Kai, J. Yanmin, X. Junjie, Y. Ziyu, G. Song, H. Yanglong. Acc. Chem. Res. 51, 404 (2018).
3. S. Dey, S. K. Dey, K. Bagani, S. Majumder, A. Roychowdhury, S. Banerjee, V. R. Reddy, D. Das, S. Kumar, Appl. Phys. Lett. 105, 063110 (2014).
4. B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, G. Concas, M. S. Fernandez, A. Talone, G. Muscas, D. Peddis. Beilstein J. Nanotechnol. 10, 856 (2019).
5. [A. Kaur, G. K. Bhargava. Materials Today: Proceedings 37, 3082 (2021).
6. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. / Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74 (№ 6). – С. 539–574.
7. Clinical Applications of Magnetic Nanoparticles / Ed.Nguyen T.K. Thanh. CRC Press. Taylor & Francis Group. (2018). P. 495.
8. L. Peixoto, R. Magalhaes, D. Navas, S. Moraes, C. Redondo, R. Morales, J. P. Araujo, and C. T. Sousa, Appl. Phys. Rev. 7, 011310 (2020).
9. M.M. Cruz, L.P. Ferreira, b, J. Ramos, S.G. Mendo, A.F. Alves, M. Godinho, M.D. Carvalho. J. Alloys Compounds 703, 370 (2017).
10. K. Islam, M. Haque, A. Kumar, A. Hoq, F. Hyder, S. M. Hoque. Nanomaterials 10, 2297 (2020).
11. V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H. O. Tekin, H. Khourshid, H. Kumar, A.Mallya, S. Sambasivam, I. M. Obaidat. Nanomaterials 11, 1231 (2021),
12. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. / Conway B. E. // New York: Kluwer-Plenum, 1999. – 698 P.
13. Zhao H. Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries. / Zhao H., Zheng Z., Wong K.W., Wang S., Huang. B., Li D. // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9.– P. 2606–2610.
14. T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang, Surfactant CATB-assisted generation and gassensing characteristics of LnFeO<sub>3</sub> (Ln = La, Sm, Eu) materials, Sensors and Actuators, B: Chemical. 143 (1) (2009) 124–131.
15. X. Lü, J. Xie, H. Shu, J. Liu, C. Yin, J. Lin, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO<sub>3</sub> and study of its photoactivity, Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced, Technology. 138 (3) (2007) 289–292.

17. L.i. Li, M. Zhang, P. Tian, W. Gu, X. Wang, Synergistic photocatalytic activity of LnFeO<sub>3</sub> (Ln=Pr, Y) perovskites under visible-light illumination, *Ceramics International*. 40 (9) (2014) 13813–13817.
18. Y. Zhang, J. Yang, J. Xu, Q. Gao, Z. Hong, Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic YFeO<sub>3</sub> and their visible-light photocatalytic activities, *Materials Letters*. 81 (2012) 1–4.
19. V.I. Popkov, E.A. Tugova, A.K. Bachina, O.V. Almyasheva, The formation of nanocrystalline orthoferrites of rare-earth elements XFeO<sub>3</sub> (X = Y, La, Gd) via heat treatment of coprecipitated hydroxides, *Russian Journal of General Chemistry*. 87 (11) (2017) 2516–2524.
20. M. Abdellahi, A.S. Abhari, M. Bahmanpour, Preparation and characterization of orthoferrite PrFeO<sub>3</sub> nanoceramic, *Ceramics International*. 42 (4) (2016) 4637–4641.
21. S.M. Peymani-Motlagh, A. Sobhani-Nasab, M. Rostami, H. Sobati, M. Eghbali-Arani, M. Fasihi-Ramandi, M.R. Ganjali, M. Rahimi-Nasrabadi, Assessing the magnetic, cytotoxic and photocatalytic influence of incorporating Yb<sup>3+</sup> or Pr<sup>3+</sup> ions in cobalt–nickel ferrite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (7) (2019) 6902–6909.
22. E. Freeman, S. Kumar, S.R. Thomas, H. Pickering, D.J. Fermin, S. Eslava, PrFeO<sub>3</sub> Photocathodes Prepared Through Spray Pyrolysis, *ChemElectroChem*. 7 (6) (2020) 1365–1372.
23. J. Ding, X. Lü, H. Shu, J. Xie, H. Zhang, Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO<sub>3</sub> (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced, Technology*. 171 (1-3) (2010) 31–34.
24. Z. Zhou, L.i. Guo, H. Yang, Q. Liu, F. Ye, 21–31, *Z 583* (2014) 21–31.
25. K. Sultan, M. Ikram, S.A. Mir, Z. Habib, S. Aarif ul Islam, Y. Ali, K. Asokan, Ionbeam-induced ferromagnetism in Mn-doped PrFeO<sub>3</sub> thin films grown on Si (100), *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 122 (1) (2016),
26. F.A. Mir, S.K. Sharma, R. Kumar, Magnetizations and magneto-transportproperties of Ni-doped PrFeO<sub>3</sub> thin films, *Chinese Physics B*. 23 (4) (2014) 048101.
27. Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein, Magnetically recoverable catalysts: Beyond magnetic separation, *Frontiers in Chemistry*. 6 (2018) 1–6.
28. K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, S.O. Omarov, D.A. Sladkovskiy, A.S. Kiselev, T.Y. Kiseleva, V.I. Popkov, Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline HoFeO<sub>3</sub> for processes of n-hexane conversion, *Advanced Powder Technology*. 31 (1) (2020) 402–408.
29. R.L. Moëssbauer. *Z. Physik*, 151, 124 (1958)

30. Dyar D.M., Klima R.L., Lindsley D., Carle M. Pieters / Effects of differential recoil-free fraction on ordering and site occupancies in Mossbauer spectroscopy of orthopyroxenes // *American Mineralogist*, 2007, V. 92, p. 424-428
31. Автореферат кандидатской диссертации В.В. Панчук. Комбинированный метод анализа поверхности на принципах малоугловой мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии. 02.00.02 СПб., 2005 144 с. РГБ ОД, 61:05-1/1292
32. Vértes A., Czakó-Nagy I. Mössbauer spectroscopy and its application to corrosion studies // *Electrochimica Acta*, 1989, 34, Issue 6, p. 721-758
33. Москвин Л.Н., Гумеров М.Ф., Ефимов А.А. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1989, 264 с.
34. Slugen V., Lipka J., Toth I., Hascik J. Mössbauer spectroscopy used for testing of reactor steels // *NDT & E International*, 2002, V. 35, Iss. 8, p. 511-518
35. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989, 456 с.
36. Ефимов А.А., Семенов В.Г., Гусев Б.А., Володин В.С. Анализ фазового состава отложений продуктов коррозии на поверхностях трубного пучка парогенератора ПГ-440 методом мессбауэровской спектроскопии // *Теплоэнергетика* 2009, №2, с.64-66.
37. Tamás Kégl, László Kollár, Gábor Szalontai, Ern Kuzmann, Attila Vértes. Novel diphosphine platinum cations: NMR and Mössbauer spectra and catalytic studies // *Journal of Organometallic Chemistry*, 507, Issues 1-2, p. 75-80, 1996
38. Flinn P.A., Ruby S.L., Kehl W.L. Mossbauer Effect for Surface Atoms: Iron-57 at the Surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. "Science", 1964, 143 №3613, p. 1434-1437.
39. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов (Синергетика: от прошлого к будущему). М. КомКнига, 2006, 592 с.
40. Guyodo Y., Banerjee S.K., Penn R.L., Bursleson D., Berquo T.S., Seda T., Solheid P. Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles // *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 2006, V. 154, Iss. 3-4, p. 222-233
41. Sorescu M. Magnetic properties of metallic glasses using the laser-Mössbauer method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, V. 218, Iss. 2-3, p. 211-220
42. Silvester E., Charlet L., Tournassat C., Géhin A., Grenèche J., Liger E. Redox potential measurements and Mössbauer spectrometry of Fe<sup>II</sup> adsorbed onto Fe<sup>III</sup> (oxyhydr)oxides // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, V. 69, Iss. 20, p. 4801-4815
43. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000, 431с.
44. Gibb T.C. Principles of Mossbauer Spectroscopy. London: Chapman and Hall. 1976, 659 pp.

45. Фабричный П.Б., Похолок К.В. Мессбауэровская Спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов. М. 2008, 112 с.
46. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М. Metallurgia. 1982, 143 с.
47. Gütlich P., Link R., Trautwein A. Mossbauer Spectroscopy and Transition Metall Chemistry. Berlin.:Springer-Verlag. 1978, 280 pp.
48. V G Semenov, L N Moskvina, A A Efimov, "Analytical potential of Mössbauer spectroscopy", RUSS CHEM REV, 2006, 75 (4), 317–327,
49. Суздаев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М. Атомиздат. 1979, 192 с
50. Kuzmann E., Nagy S., Virtes A. Critical review of analytical applications of messbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples // International union of pure and applied chemistry, 2003, V.75, №6, pp. 801-858
51. Vandenberghe R.E., De Grave E., de Bakker P.M. On the methodology of the analysis of Mossbauer spectra // Hyperfine Interactions 83, 1994, p. 29-49
52. Rancourt D.G., Ping J.Y., Berman R.G. Mossbauer Spectroscopy of Minerals III. Octahedral-site Fe<sup>2+</sup> Quadrupole Splitting Distributions in the Phlogopite-annite Series // Phys. Chem. Minerals 21, 1994, p. 258-267
53. Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. М.: Энергоатомиздат. 1990. 352 с.
54. В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мессбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
55. V. I. Popkov, M. I. Chebanenko, M. I. Tenevich, I. V. Buryanenko, V. G. Semenov, Solution combustion synthesis of iron-deficient Sc<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.17-0.47) nanocrystals with bixbyite structure: The effect of spatial constraints, Ceramics International, 2022, ISSN 0272-8842.
56. S.M. Tikhanova, L.A. Lebedev, K.D. Martinson, M.I. Chebanenko, I.V. Buryanenko, V.G. Semenov, V.N. Nevedomskiy, V.I. Popkov, Synthesis of novel heterojunction h-YbFeO<sub>3</sub>/o-YbFeO<sub>3</sub> photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light, New J. Chem. 45 (2020) 1541–1550.
57. A. S. Seroglazova, L. A. Lebedev, M. I. Chebanenko, A. S. Sklyarova, I. V. Buryanenko, V. G. Semenov, V.I. Popkov, Ox/Red-controllable combustion synthesis of foam-like PrFeO<sub>3</sub> nanopowders for effective photo-Fenton degradation of methyl violet, Advanced Powder Technology, Volume 33, Issue 2, 2022, 103398, ISSN 0921-8831.