

Усанд суспензлэгдсэн перовскит төрлийн $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$)-ийн кристалл бүтэц ба бөөмийн хэмжээсийн судалгаа

Г.Батдэмбэрэл^{1*}, Г.Оюунгэрэл²
Ш.Чадраабал¹, Г.Цэрмаа¹, П.Мөнхбаатар¹

¹Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Материал Судлалын Салбар,

Хатуу биеийн физик, нанотехнологийн профессорын баг

²Монгол Улсын Боловсролын Их Сургууль, Физик Технологийн Сургууль

*Э-mail: gdembee@must.edu.mn

Аморф гетероцөмийн комплекс аргаар янз бүрийн талсжилтийн температурт $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$) перовскит төрлийн нэгдлүүдийг гарган авсан. Рентген дифракцийн аргаар эдгээр нэгдлүүд нь $R\bar{3}c$ огторгуйн групп бүхий ромбоэдр тэгш хэмтэй $La_{1-x}Cu_xMnO_3$, $C2/c$ огторгуйн групп бүхий моноклин $k, l/m, >$ тэгш хэмтэй $La_2Cu_2O_5$ гэсэн хоёр фазуудаас тогтож байв. Талсжилтийн температурт $500^\circ C$ -ээс $900^\circ C$ хүртэл нэмэгдэхэд дээжүүдэд үүссэн $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ нэгдлийн тоо хэмжээ 91.22%-иас 97.62% хүртэл өсч, харин $La_2Cu_2O_5$ фазын тоо хэмжээ 8.78%-иас 2.37% хүртэл буурдаг болохыг тус тус тодорхойлов.

PCCS (NANOPHOX) багажын хэмжилтийн дүнд талсжилтийн температураас хамаарч суспензийн дээж $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$) -ийн pH 9.20-оос 8.27 хүртэл буурдаг, бөөмийн дундаж диаметр (276 ± 4)-ээс (455 ± 5) нм хүртэл өсдөг, бөөмийн хувийн гадаргуугийн талбай (S_v) 21.84 ± 13.29 [m^2/cm^3] хүртэл буурах, бөөмийн хэмжээсийн тархалтын муж 55 ± 761 нм, бөөмийн гадаргуугийн ба эзэлхүүний дундаж диаметр (SMD, VMD)-ууд 247 нм-ээс 459 нм хүртэл өсөх зэрэг зүй тогтол байгааг тус тус тогтоосон.

Түлхүүр үг: перовскит төрлийн исэл, гетероцөмийн комплекс арга, рентген дифракци, суспенз, бөөмийн хэмжээ

I. ОРШИЛ

Лантан бүхий перовскит төрлийн нэгдлүүдийг ($La_{1-x}MMnO_3$, M-Ce, Sr, Pr, Eu, Nd) олон төрлийн хэрэглээнд зориулж судалсаар байна [1-6]. Тухайлбал, түлшний элемент, нүүрстөрөгчийн шаталт, утааны бохирдол, каталитик мембран гэх мэт. Олон судлаачид $LaMnO_3$ дахь La атомын зарим хэсгийг ховор шорооны элементүүдээр “халалцах” маягаар хольцолж судалсаар байна [1, 7-11]. ($La_{1-x}MMnO_3$, M-Ce, Sr, Pr, Eu, Nd) нэгдэлүүд нь нүүрстөрөгчийн дан исэл (CO), метаны шаталт, угаарын SO_2 хийг эсэргүүцэх зэрэг нэлээн сайн идэвхтэй гэдгээ харуулсан [12-15].

Перовскит төрлийн оксидуудыг голдуу керамик [16], тундасжуулах [17], шүршиж хатаах [18], хөлдөөж хатаах [19], аморф цитрат [20, 21] зэрэг аргуудаар гарган авч байна. Янз бүрийн аргаар гарган авсан үр дүн нь катализын өөр өөр үзүүлэлтийг өгч буй перовскитын бүтцийн дефектийн өөрчлөлт гэж үзэж байгаа юм. Аморф гетероцөмийн комплекс арга нь дээжийг авах өртөг хямд,

перовскит төрлийн бүтэц үүсэх температур бага, перовскит төрлийн катализаторуудыг синтезлэхэд маш чухал юм.

Тус ажлын зорилго нь $LaMnO_3$ дахь La атомын зарим хэсгийг Cu атомоор хольцолж янз бүрийн талсжилтийн температурт аморф гетероцөмийн комплекс аргаар $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$) бөөмүүдийг синтезлэх, тогтвортой суспензийн дээжийг амжилттай бэлтгэх, рентген дифракцийн аргаар судлах тэдгээрийг кристалл бүтцийг тогтоох, гарган авах температураас хамааруулж $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$) нэгдлийн бөөмүүдийн хэмжээсийг тодорхойлох явдал юм.

II. ТУРШИЛТ

$500^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$ -ийн температурт гетероцөмийн комплекс аргаар нанохэмжээт $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$) перовскит төрлийн бөөмсийг синтезлэн гарган авсан.

Рентген дифракцийн хэмжилтийг тасалгааны температурт нунтгийн “Enraf Nonius Delft” дифрактометр дээр дараахь нөхцөлтэйгээр хэмжсэн: хэмжсэн муж: $2\theta = 5-$

60°, өнцөг алхам=0.02°, нэг алхам дээр хэмжсэн хугацаа 3 секунд байсан. Рентген фазын шинжилгээг <<X'Pert HighScore Plus>> программаар гүйцэтгэсэн [22]. Хэмжсэн рентген дифракцийн спектрийг Ритвельдийн арга дээр үндэслэсэн FULLPROF. программаар боловсруулсан [23].

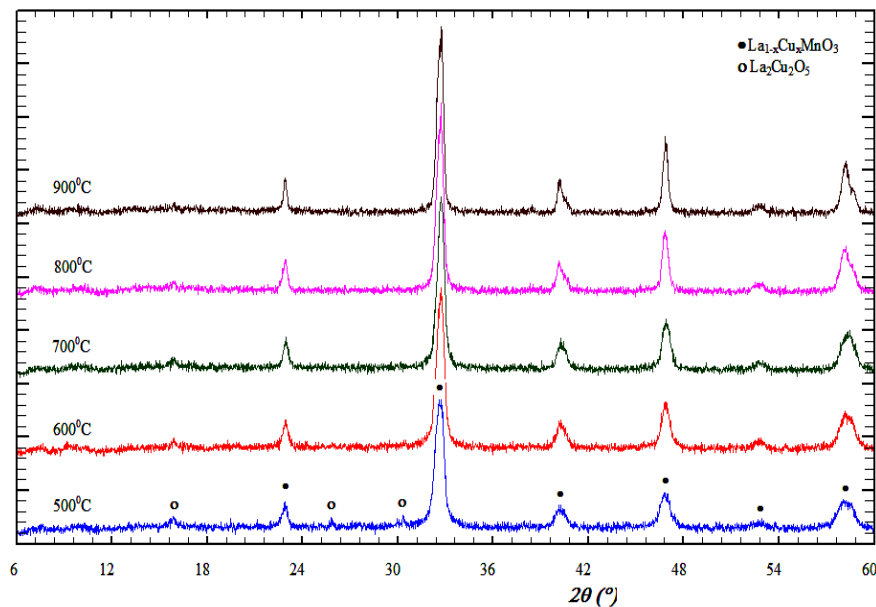
Анхны суспензийг 0.0207гр нунтаг дээжийг 60мл нэрсэн усанд хийж бэлдсэн. Хэмжилтэнд зориулж бөөмийн тунах процессоос зайлсхийхийн тулд суспензийн дээжийг титан хэт авианы хошуу (Ultrasonic Cell Disruptor KS-900F)-гаар 10 минутийн туршид (дараалсан олон удаагийн хэмжилтийн дүнд 10 минут байхаар тогтсон) хутгаж нэгэн төрлийн тархалттай, тундасжаагүй суспензийг бэлтгэсэн (үүсгүүр 230В/50Гц, 20кГц; хэт авианы импульс 30%, далайц нь 50%). Детекторын тоолох хурдыг 1200cps байхаар триггерийн нөхцлийг сонгож тухайн дээжийг бас 20мл+60мл байхаар дахин шингэрүүлсэн. Хэт авиагаар үйлчилсэний дараа суспензийн дээжүүдийн рН-ийн хэмжээ 8.27~9.20 хооронд хэлбэлзэж байв. Иймэрхүү маягаар судалгааны бүх дээжүүдийг адилхан гарган авсан. NANOPHOX-ийн хэмжилтэнд зориулсан суспензийн дээжийг 12.5мм өргөнтэй, 12.5мм-ийн гүнтэй, 36мм-ийн өндөртэй, 50мкл-2.000мкл хүртэл дүүргэх эзлэхүүн бүхий нэг удаагийн тунгалаг пластик уветт (Eppendorf UVette®, Sympatec Item No.NZ0020) саванд хийж бэлдсэн. Дээж бүхий уветтийг 632.8нм долгионы урттай

HeNe-лазерийн цацрагийн замд ортогональ байхаар термостатийн тохируулга бүхий цэвэр устай саванд хийж төхөөрөмж дотор байрлуулдаг. Термостат бүхий савыг 0.22мкм шүүлтүүрээр шүүсэн усаар өндрийн 3/4 байхаар дүүргэдэг.

Эцсийн байдлаар гарган авсан суспензийн дээж дахь бөөмсийн диаметр, түүний тархалтыг Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (NANOPHOX (NX0061), (ХБНГУ, Симпатекомпани)-оор NNLS горимд гүйцэтгэсэн. Хэмжилтийн үр дүнг боловсруулахад WINDOX 5 программыг ашигласан [24].

III. ҮР ДҮН

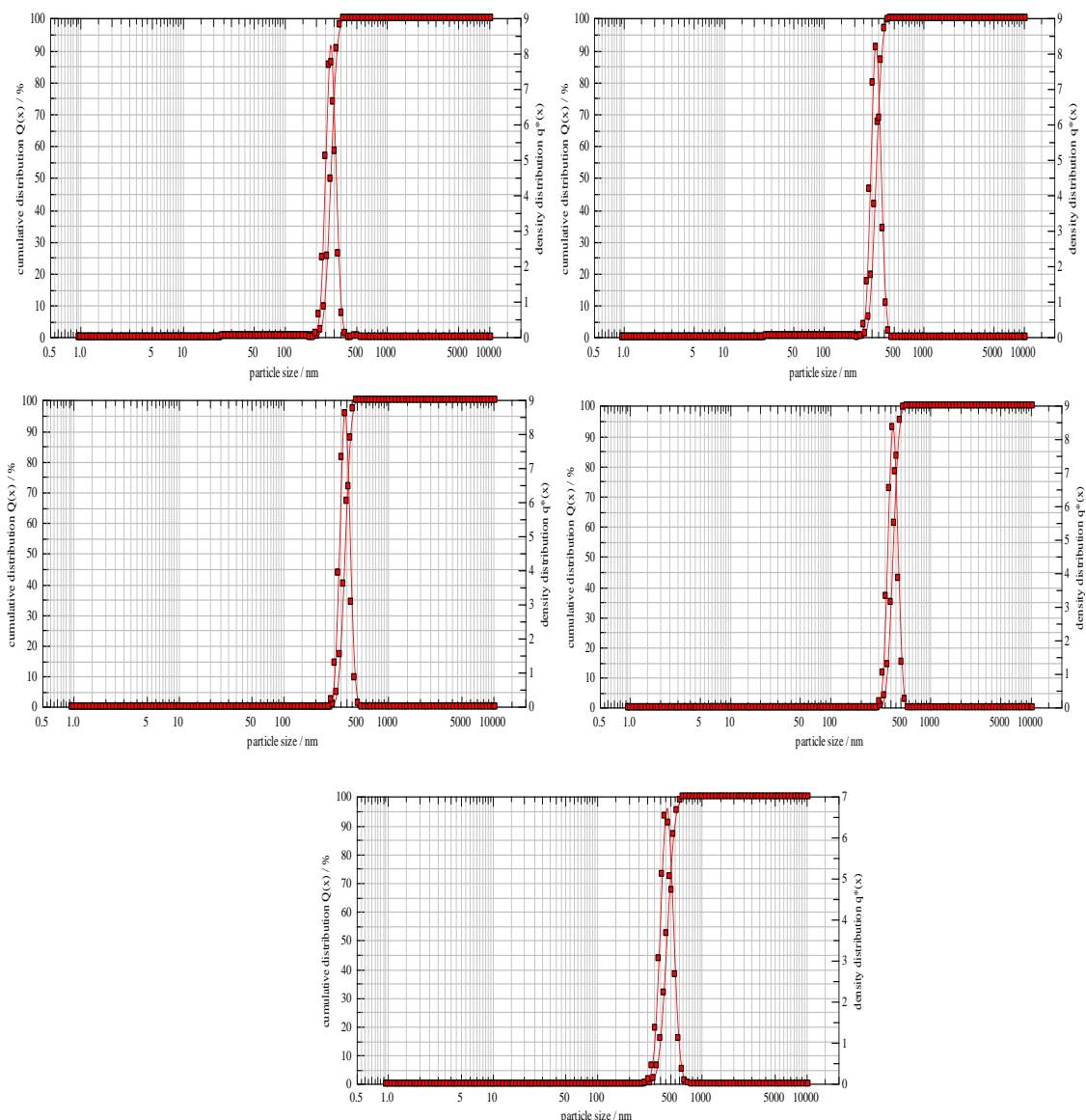
Рентген дифракцийн аргаар янз бүрийн температурт хэмжсэн $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$)-ийн рентген дифрактограммыг 1-р зураг дээр харьцуулан үзүүлэв. Дифрактограмм дээр $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ нэгдлийг • тэмдэгтээр, $La_2Cu_2O_5$ нэгдлийг о тэмдэгтээр тус тус тэмдэглэсэн. <<X'Pert HighScore Plus>> программ ашиглан рентген фазын шинжилгээ хийхэд дээжүүд $R\bar{3}c$ огторгуйн групп бүхий ромбоэдр тэгш хэмтэй $La_{1-x}Cu_xMnO_3$, $C2/c$ огторгуйн групп бүхий моноклин тэгш хэмтэй $La_2Cu_2O_5$ гэсэн хоёр фазуудаас тогтож байв. Ритвельдийн арга дээр үндэслэсэн FULLPROF. програмаар дээжүүд дахь фазуудын тоо хэмжээг тооцоолж 1-р хүснэгт дээр эмхэтгэн харуулав



1-р зураг. Янз бүрийн талсжилтийн температур дахь $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$) бөөмүүдийн харьцуульсан рентген дифрактограмм

1-р хүснэгт

Дээж	La _{1-x} Cu _x MnO ₃ , ат %	La ₂ Cu ₂ O ₅ , ат %
500 ⁰ C	91.22	8.78
600 ⁰ C	96.97	3.03
700 ⁰ C	97.19	2.81
800 ⁰ C	97.52	2.47
900 ⁰ C	97.62	2.37



2-р зураг. Температурын 500⁰C, 600⁰C, 700⁰C, 800⁰C, 900⁰C утгуудад бөөмийн хэмжээнээс La_{1-x}Cu_xMnO₃-ийн бөөмүүдийн кумулятив тархалт ба нягт хамаарах нь.

Талсжилтийн температур 500⁰C-ээс 900⁰C хүртэл нэмэгдэхэд дээжүүдэд үүссэн La_{1-x}Cu_xMnO₃ нэгдлийн тоо хэмжээ 91.22%-иас 97.62% хүртэл өсч, харин La₂Cu₂O₅ фазын тоо хэмжээ 8.78%-иас 2.37% хүртэл буурч байна. PCCS (NANOPHOX) дээрх хэмжилтийн үр дүнг 2-р зураг дээр үзүүлэв.

Дээжүүдийн рН-ийн утгууд, бөөмийн дундаж диаметр, түүний тархалтын өргөн, бөөмийн хувийн гадаргуугийн талбай (Sv), бөөмийн гадаргуугийн дундаж диаметр (SMD), бөөмийн эзэлхүүний дундаж диаметр (VMD) зэргийг 2-р хүснэгтэд эмхэтгэн үзүүлэв.

Дээж	pH	Бөөмийн дундаж диаметр, x_{50} , нм	Бөөмийн хэмжээсийн тархалтын өргөн, нм	Бөөмийн хувийн гадаргуугийн талбай, S_v [m^2/cm^3]	SMD, нм	VMD, нм	Бөөмийн нягт, q_3lg
500 ⁰ C	9.20	276 ± 4	55÷396	21.84	274	278	7.73
600 ⁰ C	8.62	326 ± 3	60÷458	18.49	324	328	8.18
700 ⁰ C	8.60	379 ± 4	296÷530	15.91	377	381	8.60
800 ⁰ C	8.58	414 ± 5	319÷570	14.57	411	416	8.34
900 ⁰ C	8.27	455 ± 5	296÷761	13.29	451	459	6.51

PCCS (NANOPHOX) багажын хэмжилтийн дүнд талсжилтийн температураас хамаарч суспензийн $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ дээжүүдийн pH 9.20-оос 8.27 хүртэл буурч байна.

2-р зураг ба 2-р хүснэгтээс харахад $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x \leq 0.1$)-ийн талсжилтийн температураас хамаарч бөөмийн дундаж диаметр (276±3)-ээс (455±3) нм хүртэл, бөөмийн хэмжээний тархалтын өргөн 55÷761 нм, бөөмийн хувийн гадаргуугийн талбай (SMD) 13.29÷21.84 [m^2/cm^3], бөөмийн гадаргуугийн дундаж диаметр (SMD) 274÷451 нм, бөөмийн эзэлхүүний дундаж диаметр (VMD) 278÷459 нм зэрэг утгуудтай байна.

Эндээс суспензийн дээжүүдэд талсжилтийн температур өсөхөөр pH-ийн утгууд буурч, бөөмийн дундаж диаметр, түүний тархалтын өргөн өсч байна. Харин энэ үед бөөмийн хувийн гадаргуугийн талбай буурч, SMD ба VMD өсөх зүй тогтол ажиглагдаж байна.

2-р зургаас бөөмүүд 199нм÷307нм мужид 0.02-оос 8.60(q_3lg) хүртэл нягттайгаар гаусс тэгш хэмтэйгээр түгсэн байна (2-р зураг, 2-р хүснэгт). Бас талсжилтийн температур өсөхөөр бөөмүүдийн нягт буурдаг болох нь ажиглагдав. Мөн бөөмийн нягт 500⁰C-аас 700⁰C хүртэл өсөөд 900⁰C хүртэл буурч байв.

IV. ДҮГНЭЛТ

1. Рентген дифракцийн аргаар эдгээр нэгдлүүд нь $R\bar{3}c$ огторгуйн групп бүхий ромбоэдр тэгш хэмтэй $La_{1-x}Cu_xMnO_3$, $C2/c$ огторгуйн групп бүхий моноклин тэгш хэмтэй $La_2Cu_2O_5$ гэсэн хоёр фазуудаас тогтож байв. Талсжилтийн температур 500⁰C-ээс 900⁰C хүртэл нэмэгдэхэд дээжүүдэд үүссэн $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ нэгдлийн тоо хэмжээ 91.22%-иас 97.62% хүртэл өсч, харин $La_2Cu_2O_5$ фазын тоо хэмжээ 8.78%-иас 2.37% хүртэл буурдаг болохыг тус тус тодорхойлов.

2. Талсжилтийн температур өсөхөөр pH-ийн утгууд буурч, бөөмийн дундаж диаметр, түүний тархалтын өргөн өсч байна. Харин энэ үед бөөмийн хувийн гадаргуугийн талбай буурч, SMD ба VMD багасах зүй тогтол ажиглагдаж байна.
3. Бөөмүүд 199нм÷307нм мужид 0.02-оос 8.60(q_3lg) хүртэл нягттайгаар гаусс тэгш хэмтэйгээр түгсэн байна. Мөн бөөмийн нягт 500⁰C-аас 700⁰C хүртэл өсөөд 900⁰C хүртэл буурч байв.

АШИГЛАСАН НОМ ЗҮЙ

1. D.B. Meadowcroft. *Nature*, 1970(226): 847
2. R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, P.E. Freeland, B.T. Mattias. *Science*, 1972(177): 353
3. T. Shimizu. *Catal.Rev.-Sc.Eng.*, 1992(34): 355
4. J.E.H. Sansom, H.A. Rudge-Pickard, G. Smith, P.R. Slater and M.S. Islam. *Solid State Ionics*, 2004(175): 99
5. I. Arul Raj, F. Tietz, A. Gupta, W. Jungen and D. Stöver. *Acta Materialia*, 2001, 49(11): 1987
6. J. L. Routbort, K. C. Goretta, R. E. Cook and J. Wolfenstine. *Solid State Ionics*, 2000,(129): 53
7. N. Yamazoe, Y. Teraoka. *Catal. Today.*, 1990(8): 175
8. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama. *Appl.Catal.*, 1986(26): 265
9. H.M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe. *J.Catal.*, 1990(121): 432
10. Yung-Fang Yu Yao. *J.Catal.*, 1975(36): 266
11. T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono. *J.Catal.*, 1986(98): 221
12. T. Nitadori, M. Misono. *J.Catal.*, 1985(93): 459
13. K.S. Chan, J. Ma, S. Jaenicke and G.K.Chuah. *Appl. Catal. B.*, 1994(107): 201

14. M. Alifanti, R. Auer, J. Kirchnerova, F. Thyron, P. Grange and B. Delmon. *Appl. Catal. B.*, 2003(41): 71
15. Davide Ferri and Lucio Forni. *Appl. Catal. B.*, 1998(16): 119
16. R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, in W.R. Moser and J. Happel (Editors), *Catalytic Chemistry of Solid State Inorganics*, Vol. 272, The New York Academy Sciences, 1976, p.3
17. Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers and A. Blik. *Appl. Catal. A.*, 2002(235): 79
18. H. Imai, K. Takami, M. Naito. *Mat.Res.Bull.*, 1984(19): 1293
19. J. Kirchnerova, D. Klvana, J. Vaillancourt, J. Chaouki. *Catal.Lett.*, 1993(21): 77
20. M.S.G. Bayathoun, F.R. Sale, *J.Mat.Sci.*, 1982(17): 2757
21. R.Ganguly, I.K.Gopalakrishnan and J.V.Yakhmi. *J.Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) L719-722.
22. X'Pert High Score Plus. Version 2.0a. © PANalytical B.V.2003.
23. Rietveld, Profile Matching and Integrated Intensities Refinement of X-ray and /or Neutron Data (powder and /or single-crystal). Version 3.5d Oct98-LLB-JRC Juan Rodriguez-Carvajal, Laboratories Leon Brillouin (CEA-CNRS).
24. Nanophox Operating Instructions. © 2008, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhuas 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.