

УДК 544.6.018.462.2

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТИСОНИТОВЫХ ФАЗ

© 2023 г. Р. М. Закалюкин^{1, 2, *}, Е. А. Левкевич^{1, 2}, В. В. Гребенев¹,
Т. Ю. Глазунова³, М. Е. Бузоверов³, А. С. Кумсков¹

¹Федеральное государственное учреждение

“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”,
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: ruslan@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Нанопорошки тисонитовых твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) впервые синтезированы термическим разложением трифторацетатов лантана и бария. Полученные образцы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Обнаружено, что наночастицы являются кристаллическими и имеют характерные размеры 20–75 нм. Ионная проводимость твердых растворов в диапазоне до 300°C определяется поверхностными явлениями на границах частиц.

DOI: 10.31857/S0367676523702411, EDN: WXFFZT

ВВЕДЕНИЕ

Получение наночастиц фторидных материалов актуально для создания оптических керамик и фторидных стекол [1–3], фтор-ионных проводников [4–8] и катализаторов [9, 10].

К настоящему времени существует целый набор методик получения порошков фторидов, в том числе и с различными легирующими добавками. Первоначально нанопорошки фторидов получали из водных растворов осаждением или распылением раствора с последующим высушиванием. Метод осаждения из водных растворов довольно прост в реализации, но получаемые частицы агломерированы и имеют высокую гидратированность, что приводит к их частичному пиролизу при высушивании [11–14].

Механохимический метод синтеза довольно универсален [15, 16]. Фториды подвергают совместному помолу, в ходе которого происходит синтез необходимых порошков. Загрязненность продукта абразивом и пиролизу, который может протекать при помолу на воздухе, ограничивают применимость данного метода.

Метод синтеза в расплаве нитратов щелочных металлов характеризуется высокой скоростью синтеза и использованием более доступных исходных реактивов [17–19]. Проблемой является

дальнейшая очистка порошка от следов нитратов водными растворами, что является источником примесей и приводит к возможному пиролизу при дальнейшем высушивании образцов.

Предложенный в данной работе метод термического разложения трифторацетатов обладает рядом преимуществ: синтез происходит в одну технологическую стадию, выделяющиеся продукты термического разложения препятствуют пиролизу порошков фторидов. Использование трифторацетатов смешанного состава открывает путь к синтезу твердых растворов [20–23].

Таким образом, цель нашей работы – показать возможность синтеза фторидов редкоземельных элементов на примере фторида лантана и твердых растворов замещения с барием $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) осуществляли термическим разложением при 550°C на воздухе трифторацетатов лантана и бария, полученных сокристаллизацией из водного раствора. Исходную смесь трифторацетатов получали растворением карбоната бария BaCO_3 (ч. д. а.) и гексагидрата карбоната лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

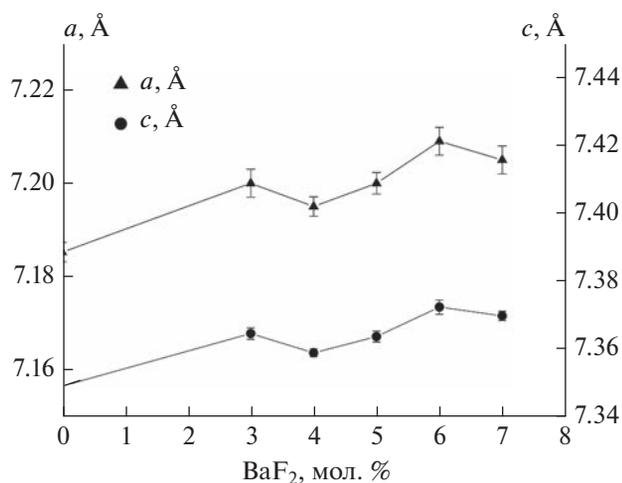


Рис. 1. Изменение параметров тисонитовой ячейки для синтезированных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) в зависимости от содержания BaF_2 .

(х. ч.) в необходимых соотношениях в водном растворе трифторуксусной кислоты CF_3COOH (ч.). Раствор упаривали до полного удаления влаги. Полученную массу трифторацетатов количественно переносили в тигель для термического разложения. Масса полученного продукта (фторидов) отличалась от рассчитанной теоретически менее чем на 1%. Основываясь на методике синтеза фторидов разложением трифторацетатов, описанной в работах [22–24], полагаем, что состав соответствует фторидам и соотношение катионов соответствует исходно заданным значениям. Однофазность продукта в дальнейшем была подтверждена методом рентгенофазового анализа. В процессе образования фторидов реакция пирогидролита подавляется атмосферой большого количества образующихся газообразных продуктов, в том числе фторпроизводных. Это подтверждено проведением реакции термического разложения в токе аргона для образца $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0.05$), что привело к образованию продукта, идентичного полученному на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Shimadzu XRD 6000. Условия съемки: диапазон углов 2θ от 20° до 60° , шаг 0.02° , усреднение в точке 2 с, излучение $\text{CuK}\alpha$ с графитовым монохроматором. Полнопрофильный анализ проводили с использованием программы WinXPOW.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии диспергировали в ацетоне ультразвуком и наносили на сетки с микропористыми аморфными пленками углерода (SPI, США). Исследования выполняли на электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific (США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. В процессе исследования морфологии, состава и размера частиц

применяли методы ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), ВРЭМ (высокоразрешающая электронная микроскопия), ПРЭМ (просвечивающая растровая электронная микроскопия), EDXS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).

Для электрофизических измерений порошки прессовали в таблетки диаметром 4 мм и толщиной ~1 мм (~660 МПа). Плотность таблеток составляла 50–60% от рентгеновской плотности. В качестве контактов использовалась серебряная паста. Исследования методом импедансной спектроскопии проводили в режиме ступенчатого нагревания со стабилизацией температуры в диапазоне температур от 35 до 300°C и частот от 14 МГц до 1 Гц на установке Novoterm1200 с анализатором импеданса Alpha-A (Novocontrol Technologies, Германия). Годографы импеданса обрабатывали методом эквивалентных электрических схем в программе ZView (Scribner associates).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе индирования порошковых рентгеновских дифрактограмм образцов была обнаружена одна фаза — тисонит на основе LaF_3 , параметры чистого трифторида лантана согласуются с данными ICDD #32-0483. Значения параметров ячейки твердого раствора увеличиваются с увеличением процентного содержания BaF_2 в составе (рис. 1). При достижении концентрации бария в 4 мол. % наблюдается аномалия на зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердых растворов. Стоит отметить, что подобное поведение параметров ячейки наблюдалось и для монокристаллических образцов, хотя авторы его не отметили [8], проводимость монокристалла этого состава близка к максимальной ионной проводимости (состав 5 мол. %).

По данным электронной микроскопии частицы образцов всех составов имеют схожие размеры и морфологию, которые можно рассмотреть на примере одного твердого раствора $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. Образец представляет собой нанодисперсную матрицу кристаллических частиц с четкой границей, собранных в небольшие агломераты (рис. 2а). Размеры частиц лежат в нанометровом диапазоне (20–75 нм). Полосчатый контраст указывает на кристаллическую структуру (рис. 2б). С помощью растровой просвечивающей электронной микроскопии было получено изображение агломерата частиц (рис. 2в). Для данной области был проведен анализ химического состава методом EDXS и получены карты распределения элементов (рис. 2г–2е), подтверждающие наличие фтора, бария, лантана в образце, распределенных по объему частиц равномерно.

Годографы импеданса для всех составов представляют собой полуокружность и низкочастот-

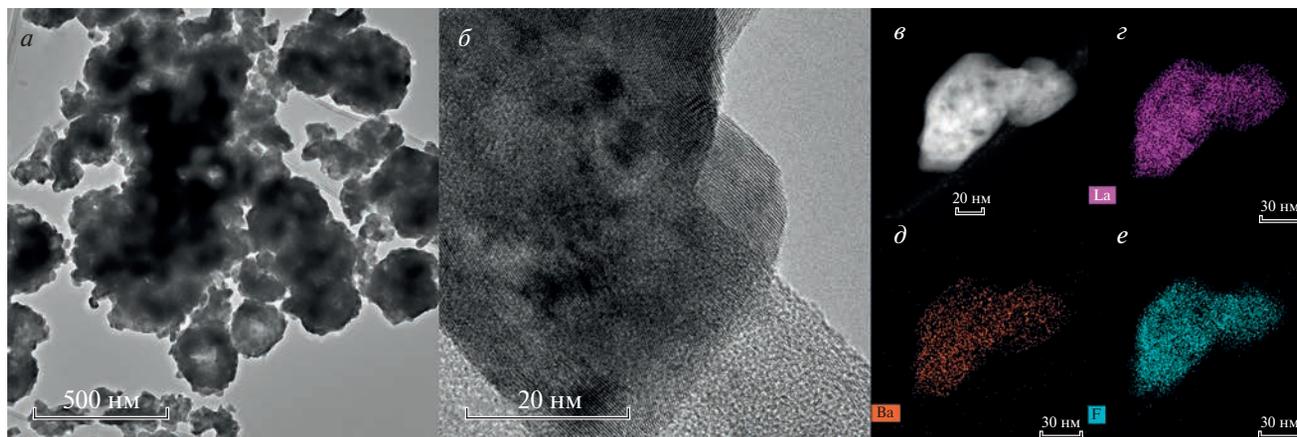


Рис. 2. Электронная микроскопия образца $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$. ПЭМ-изображение, общий вид (а); ПЭМ-изображение высокого разрешения (б); ПЭМ-изображение (в); карты элементов La, Ba, F (г)–(е).

ный компонент — линию, отвечающую емкости двойного электрического слоя на границе электрод-электролит в случае блокирующих электродов. При расчете использовалась эквивалентная схема для описания только полуокружности и состоящая из сопротивления R и элемента постоянной фазы CPE (применен для формального описания процессов, не описываемых идеальной емкостью C), соединенных параллельно, и последовательно соединенной индуктивности L для учета вклада импеданса проводов. Параметр CPE в данном случае оказался близок к емкостному элементу ($n \approx 0.75-0.80$), величина емкости $\sim 10^{-10}$ Ф указывает на то, что полуокружность на годографах импеданса относится к явлениям на межзеренных границах, а вклад объемной составляющей импеданса самих зерен не наблюдается. Исследования для нанопорошков фторидов, проведенные ранее, показали, что уменьшение размера частиц до нанодиапазона приводит к существенному влиянию морфологии частиц, а именно — снижению химического контакта между зернами (даже при больших давлениях прессования), и, как следствие, материал характеризуется низкой интегральной проводимостью. Высокая проводимость и вклад объемной составляющей зерен начинают наблюдаться при отжиге таких материалов при температурах выше 500°C , что связано с началом рекристаллизации нанопорошка, образованием зерен микронных размеров и снижением их удельной поверхности [15, 16]. Предположительно, высокую фтор-ионную проводимость тисонитовых твердых растворов определяют кластеры $[\text{R}_3\text{F}_{18}]$, которые могут формироваться при отжиге [25]. На рис. 3 представлены температурные зависимости проводимости образцов. Для всех составов экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением Аррениуса. Для сравнения приведены данные по исследованию монокристаллического образца LaF_3 , легирован-

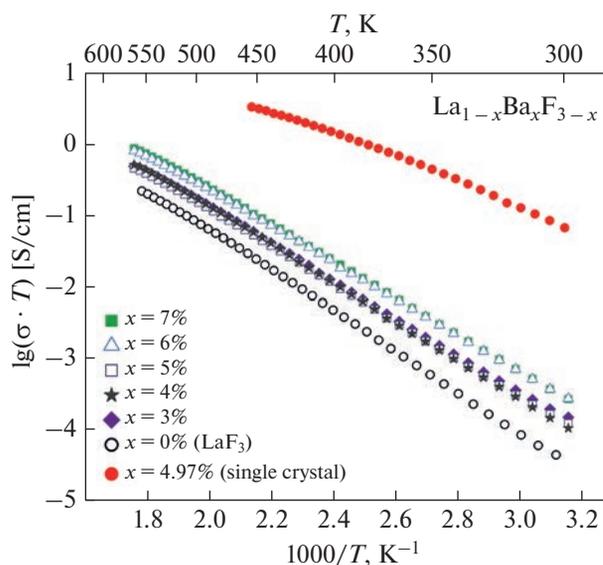


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости нанопорошков тисонитовых твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) и монокристаллического образца ($x = 0.0497$).

ного 4.97 мол. % BaF_2 [4]. Таким образом, нанопорошки демонстрируют низкую проводимость, которая является прямым следствием размера кристаллитов порошка. Тем не менее, подобные материалы хорошо подходят для синтеза керамики и стекол за счет высокой активности и значительного снижения температуры синтеза, а сам метод является простым и удобным для получения сложных составов твердых растворов фторидных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы нанопорошки $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($x = 0-0.07$) при термическом разложении сме-

шанных трифторацетатов лантана и бария, полученных совместной кристаллизацией. Полученные тисонитовые твердые растворы охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и импедансной спектроскопии. Нанопорошки представлены хорошо окристаллизованными частицами. Выявлена аномалия изменения параметра ячейки при четырехпроцентном замещении лантана на барий. Исследования ионной проводимости в диапазоне до 300°C показывают значительный вклад поверхностных явлений на границах частиц.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук” с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН” и Центра коллективного пользования МИРЭА – Российского технологического университета при поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Закалюкин Р.М., Болталин А.И., Федоров П.П. и др. // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 3. С. 355.*
2. *Сорокин Н.И., Закалюкин Р.М., Глазунова Т.Ю. и др. // Неорг. матер. 2000. Т. 36. № 8. С. 1008.*
3. *Dhanapala D.B., Munasinghe H.N., Suescun L. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 13311.*
4. *Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Kumskov A.S. // Ceram. Int. 2022. V. 48. No. 18. P. 26565.*
5. *Nowroozi M.A., Mohammad I., Molaiyan P. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. No. 10. P. 5980.*
6. *Toma O., Rotella H., Dahab H. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 862. Art. No. 158683.*
7. *Gopinadh S.V., Phanendra P.V.R.L., John B. et al. // Sust. Mater. Technol. 2022. V. 32. Art. No. e00436.*
8. *Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Sorokin N.I. // Crystals. 2021. V. 11. No. 6. P. 629.*
9. *Astruc A., Cochon C., Dessources C. et al. // Appl. Catalysis A. 2013. V. 453. P. 20.*
10. *Astruc A., Celerier S., Pavon E. et al. // Appl. Catalysis B. 2017. V. 204. P. 107.*
11. *Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др. // Журн. неорг. хим. 2010. Т. 55. № 4. С. 536; Kuznetsov S.V., Fedorov P.P., Voronov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. No. 4. P. 484.*
12. *Chen X., Wu Y. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 817. Art. No. 153075.*
13. *He W., Du H., Fu J. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 1446.*
14. *Закалюкин Р.М., Левкевич Е.А., Николаева А.В. // Тонкие хим. технол. 2021. Т. 16. № 5. С. 426; Zakalyukin R.M., Levkevich E.A., Nikolaeva A.V. // Fine Chem. Tech. 2021. V. 16. No. 5. P. 426.*
15. *Chable J., Dieudonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19625.*
16. *Chable J., Martin A.G., Bourdin A. et al. // J. Alloys Compounds. 2017. V. 692. P. 980.*
17. *Fedorov P.P., Mayakova M., Alexandrov A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38.*
18. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. Art. No. 109374.*
19. *Федоров П.П., Александров А.А., Брагина А.Г. и др. // Журн. неорг. хим. 2022. Т. 67. № 6. С. 794; Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Bragina A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 861.*
20. *Морозов И.В., Карпова Е.В., Глазунова Т.Ю. и др. // Коорд. хим. 2016. Т. 42. № 10. С. 609.*
21. *Fedorova A.A., Fedulin A.I., Morozov I.V. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 178. P. 173.*
22. *Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П. // Журн. неорг. хим. 2006. Т. 51. № 7. С. 1061; Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Fedorov A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 7. P. 983.*
23. *Buzoverov M.E., Glazunova T.Yu., Lermontova E.Kh. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. No. 2. P. 212.*
24. *Васильева А.А., Глазунова Т.Ю., Терещенко Д.С., Лермонтова Е.Х. // Тонкие хим. технол. 2021. Т. 16. № 4. С. 352; Vasilyeva A.A., Glazunova T.Yu., Tereshchenko D.S., Lermontova E.Kh. // Fine Chem. Tech. 2021. V. 16. No. 4. P. 352.*
25. *Федоров П.П. // Журн. неорг. хим. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792; Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 1999. V. 44. No. 11. P. 1703.*

A novel method for the preparation of nanosized tysonite phases

R. M. Zakalyukin^{a, b, *}, E. A. Levkevich^{a, b}, V. V. Grebenev^a,
T. Yu. Glazunova^c, M. E. Buzoverov^c, A. S. Kumskov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

^b*MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia*

^c*Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: ruslan@crys.ras.ru

Nanopowders of tysonite solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_3-x$ ($x = 0-0.07$) were synthesized for the first time by thermal decomposition of lanthanum and barium trifluoroacetates. The samples obtained were characterized by electron microscopy, X-ray phase analysis, and impedance spectroscopy. Nanoparticles are crystalline and have characteristic sizes of 20–75 nm. The ionic conductivity of solid solutions in the range up to 300°C is determined by surface phenomena at the particle boundaries.