

Технология получения купрата бария-лантана

| | | | |
|-----------------------|--------------|--|---|
| Сабухи И. Нифталиев | ¹ | sabukhi@gmail.com |  0000-0001-7887-3061 |
| Лариса В. Лыгина | ¹ | llw000@yandex.ru |  0000-0002-8836-0689 |
| Ирина В. Кузнецова | ¹ | kuznetsovaiv@mail.ru |  |
| Екатерина А. Лопатина | ¹ | syper.lopatina@yandex.ru |  |

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. С помощью глицин-нитратной технологии получены наночастицы сложного оксида купрата бария-лантана, изучены его свойства. Согласно данным рентгенофазового анализа синтезированный образец является однофазным. Сложный оксид имеет структуру перовскита с пространственной группой Pmmm (47). Определены параметры кристаллической решетки, рассчитанные из дифрактограммы. Микроструктура полученных композиций определена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Образец имеет пористую пенообразную микроструктуру, состоит из агрегатов, имеющих размер 15-98 нм. С помощью термического анализа было обнаружено, что на протяжении нагрева терялась масса образца (4,19%). Наибольшая потеря массы наблюдалась в интервале 318-372 °С, процесс сопровождался эндотермическим эффектом, что соответствовало потере связанной воды, которая сорбировалась в поры и вошла в структуру сложного оксида. Подтверждена возможность перовскитной слоистой структуры интеркалировать воду и ионы в межслоевое пространство, структура которой представляет собой «нанореактор» для дальнейших химических превращений. Энтальпия деинтерколяции соответствует 2,052 кДж/моль, это значение коррелирует со значениями энтальпий деинтерколяции для перовскитных структур (1,5-17,0 кДж/моль). Технология может быть применена для решения практических задач синтеза нанопорошков смешанных оксидов как импортозамещающих компонентов автомобильных катализаторов и перспективных керамических материалов с заданными функциональными свойствами.

Ключевые слова: сложные оксиды, купрат бария-лантана, глицин-нитратный метод, дифференциально-сканирующая калориметрия, элементный анализ

Technology of production of barium-lanthanum cuprate

| | | | |
|-----------------------|--------------|--|---|
| Sabukhi I. Niftaliev | ¹ | sabukhi@gmail.com |  0000-0001-7887-3061 |
| Larisa V. Lygina | ¹ | llw000@yandex.ru |  0000-0002-8836-0689 |
| Irina V. Kuznetsova | ¹ | kuznetsovaiv@mail.ru |  |
| Ekaterina A. Lopatina | ¹ | syper.lopatina@yandex.ru |  |

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. With the help of glycine-nitrate technology, nanoparticles of barium-lanthanum cuprate complex oxide were obtained and its properties were studied. According to x-ray phase analysis, the synthesized sample is single-phase. The complex oxide has a perovskite structure with the spatial group Pmmm (47). The parameters of the crystal lattice calculated from the diffractogram are determined. The microstructure of the obtained compositions was determined by scanning electron microscopy. The sample has a porous foam-like microstructure, consists of aggregates having a size of 15-98 nm. Using thermal analysis, it was found that during heating the mass of the sample was lost (4.19%). The greatest loss of mass is observed in the range 318-372 °C, the process is accompanied by an endothermic effect, which corresponds to the loss of bound water, which was sorbed into the pores and entered the structure of the complex oxide. The possibility of the perovskite layered structure to intercalate water and ions into the interlayer space, the structure of which is a "nanoreactor" for further chemical transformations, is confirmed. The enthalpy of deintercalation corresponds to 2.052 kJ/mol, this value correlates with the enthalpy values of deintercalation for perovskite structures (1.5-17.0 kJ/mol). The technology can be applied to solve practical problems of synthesis of nanopowders of mixed oxides as import-substituting components of automotive catalysts and promising ceramic materials with specified functional properties.

Keywords: complex oxides, barium-lanthanum cuprate, glycine-nitrate method, differential scanning calorimetry, elemental analysis

Введение

Решение практических задач синтеза нанопорошков сложных оксидов металлов в виде импортозамещающих компонентов автомобильных катализаторов и перспективных керамических материалов с заданными функциональными свойствами остается достаточно перспективным направлением в химической технологии. Купраты редкоземельных элементов могут использоваться в качестве катодных

материалов твердооксидных топливных элементов и обладать сверхпроводимостью [1]. Для сложных оксидов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO}$ возможно образование различных анион-дефицитных перовскитных структур $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) и $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($0.43 \leq x \leq 0.66$). В литературе эти структуры получили цифровые обозначения 415 и 336, что показывает соотношение катионов металлов в этих оксидах [2].

Для цитирования

Нифталиев С.И., Лыгина Л.В., Кузнецова И.В., Лопатина Е.А. Технология получения купрата бария-лантана // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 3. С. 231–235. doi:10.20914/2310-1202-2019-3-231-235

For citation

Niftaliev S.I., Lygina L.V., Kuznetsova I.V., Lopatina E.A. Technology of production of barium-lanthanum cuprate. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 3. pp. 231–235. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-3-231-235

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

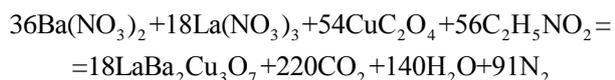
В работе [3] синтезирован и исследован перспективный сверхпроводящий наноматериал $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Авторы отметили необходимость развития различных методов синтеза данной керамики для получения материалов с заданными свойствами и способностью генерировать сильные токи в магнитных полях.

В последнее время активно развивается метод растворного горения, и, в частности, глицин-нитратный синтез [4], который позволяет получать оксидные вещества в форме пористых пенообразных малоагломерированных композиций.

Цель работы – синтез наноструктурного сложного оксида в виде купрата бария-лантана глицин-нитратным методом и исследование его свойств.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов были использованы нитраты лантана, бария – $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), оксалат меди CuC_2O_4 (х. ч.) и глицин – $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (х. ч.), которые были взяты в стехиометрическом соотношении согласно реакции:



Синтез $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ осуществляли по схеме (рисунок 1).

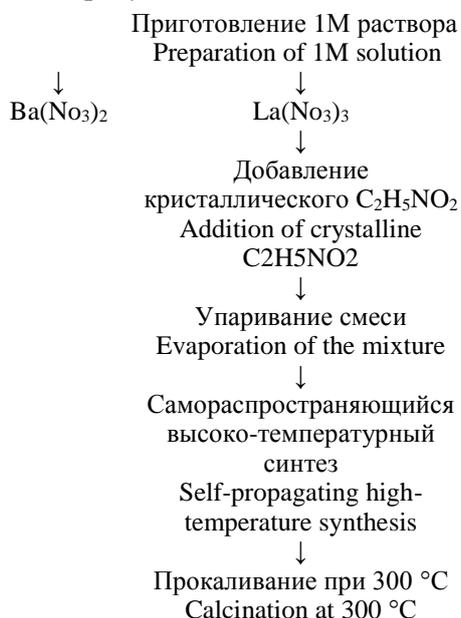


Рисунок 1. Технологическая схема получения купрата бария-лантана

Figure 1. Technological scheme of obtaining barium-lanthanum cuprate

Взятые в выбранном соотношении исходные реагенты растворялись в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании. Растворы солей металлов смешивали между собой

и медленно добавляли в раствор кристаллический глицин. Смесь упаривали. После испарения избытка воды реакционная смесь переходит в гомогенную вязкую жидкость. При дальнейшем нагревании смесь самовоспламеняется с образованием коричневого высокопористого вещества. Газообразными продуктами реакции являются углекислый газ, азот и пары воды (реакция (1)).

Фазовый состав оксида исследовали методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брегга–Брентано с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (ThermoScientific, Швейцария). Дифрактограммы получали с приповерхностного слоя (~15 мкм). Дискриминация неупруго рассеянного излучения осуществлялась полупроводниковым энергодисперсионным детектором с разрешением 250 эВ и охладителем на элементах Пельтье.

Микроструктуру полученных композиций определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6380LV, в режиме вторичных электронов).

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter NETZSCH в алюминиевых тиглях. Образец нагревали до 450 °С в атмосфере аргона (скорость нагревания 10 К/мин).

Результаты и обсуждение

Сложный оксид купрата бария-лантана, полученный глицин-нитратным методом, исследовали методом рентгенофазового анализа, который позволяет идентифицировать фазовый состав образца и установить его чистоту (базы данных Power Diffraction File). Согласно данным рентгенофазового анализа синтезированный $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ является однофазным и не содержит примесных фаз (рисунок 2).

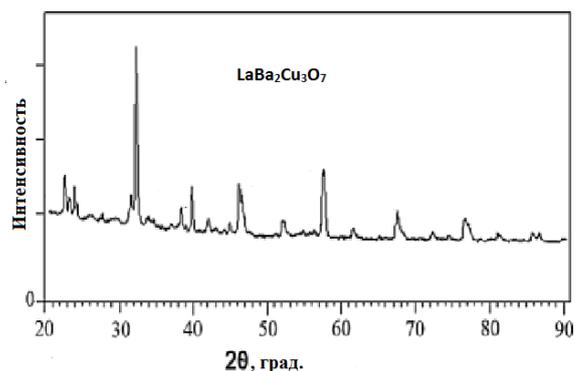


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа

Figure 2. X-ray phase analysis results

Сложный оксид имеет структуру перовскита с пространственной группой $R\text{mmm}$ (47). Параметры кристаллической решетки, рассчитанные из дифрактограммы, представлены в таблице 1.

Таблица 1.
Структурные параметры соединения $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

The structural parameters

| Соединение | Структурные параметры, Å (база данных) structural parameters | Структурные параметры, Å (синтезированное соединение) structural parameters |
|--------------------------------------|--|---|
| $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ | $a = 3,925;$ $b = 3,934;$ $c = 11,707$ | $a = 3,925;$ $b = 3,934;$ $c = 14,503$ |

Расчеты параметров синтезированного образца показали увеличение параметра c с 11,707 до 14,503 Å, параметры a и b при этом не изменились. Как правило, это является признаком увеличения межслоевого расстояния, что обычно происходит при интеркалировании воды или других молекул.

На рисунке 3 показаны продукты глицин-нитратного синтеза. Образец имеет пористую пенообразную микроструктуру, состоит из агрегатов, имеющих размер 15–98 нм. В составе сложного оксида по данным элементного анализа (рисунок 4) присутствуют La, Ba, Cu, O. Углерод, часто присутствующий на поверхности вещества, полученного глицин-нитратным методом, не обнаружен.

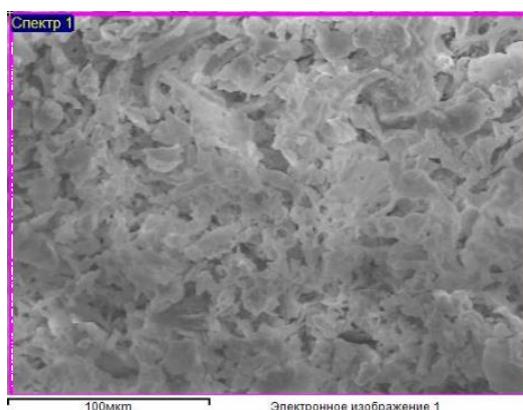


Рисунок 3. Анализируемый участок в контрасте рентгеновского излучения

Figure 3. Analyzed area in x-ray contrast

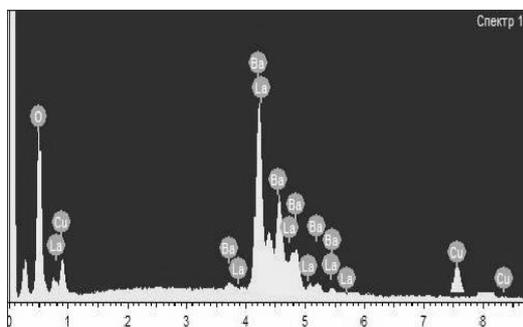


Рисунок 4. Спектр характеристического рентгеновского излучения синтезируемого образца

Figure 4. Spectrum of characteristic x-ray radiation of the synthesized sample

Помимо основного процесса – формирования сложного оксида, по данным [4, 6] в ходе глицин-нитратного синтеза протекают физико-химические процессы, связанные с взаимодействием газообразных и твердофазных продуктов горения. Например, авторами [6] методом ИК-спектроскопии в составе конечного продукта глицин-нитратного синтеза феррата гадолиния были обнаружены: сорбированная вода, углекислый газ, угарный газ, непрореагировавшие нитрат-группы.

При исследовании нашего синтезированного образца методом сканирующей калориметрии и термогравиметрии (рисунок 5) было обнаружено, что на протяжении нагрева в интервале 25–450 °C терялась масса образца (общая потеря массы 4,19%). Наибольшая потеря массы наблюдалась в интервале 318–372 °C, это сопровождалась эндотермическим эффектом, возможно, этот эффект соответствует потере связанной воды, которая образовалась в результате реакции (1), сорбировалась в поры и вошла в структуру сложного оксида $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+n}\text{H}_2\text{O}$.

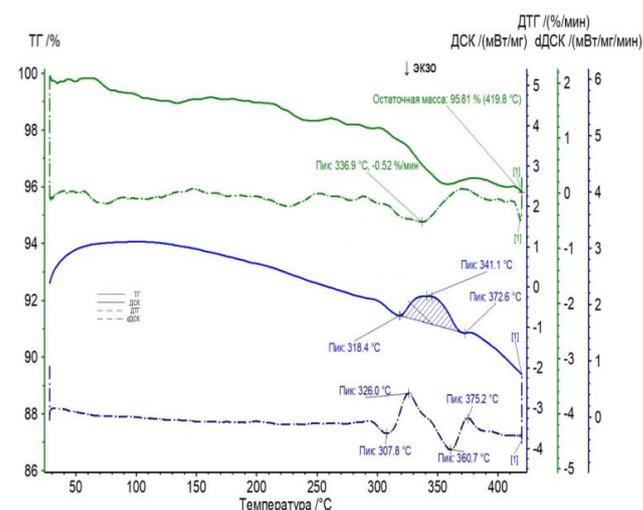
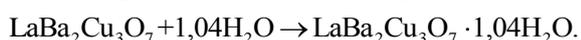


Рисунок 5. Термограмма синтезированного образца $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Figure 5. Thermogram of the synthesized sample $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Свободная влага из пор соединения обычно выделяется до 100 °C. Температурный интервал потери массы 318–372 °C говорит о выделении связанной влаги. Возможности перовскитной слоистой структуры интеркалировать воду и ионы в межслоевое пространство обсуждаются в литературе в последнее время [7]. Процесс интеркаляции не приводит к значимым структурным изменениям и характеризуется только увеличением линейных размеров в направлении, перпендикулярном к плоскости слоев, расширение слоев дает возможность протеканию процессов ионного обмена и внедрению других атомов в межслоевое пространство,

что, несомненно, меняет функциональные свойства материалов. Структура межслоевого пространства в данном случае представляет собой «нанореактор» для дальнейших химических превращений. Рассчитанная из данных ТГ степень замещения равняется 100%, количество интеркалированной воды – 1,04 моль. Формулу фазы, полученной при интеркаляции воды, можно записать $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \cdot 1,04 \text{H}_2\text{O}$. Процесс интеркаляции воды в межслоевое пространство сложного оксида выражается следующим уравнением:



При нагревании реакция протекает в обратном направлении. Энтальпия деинтеркаляции соответствует 2,052 кДж/моль, это значение коррелирует со значениями энтальпий деинтеркаляции для перовскитных структур (1,5–17,0 кДж/моль) [7].

Заключение

С использованием глицин-нитратной технологии синтезирован сложный оксид, купрат бария-лантана. Составлены технологическая схема и уравнения реакции получения сложного оксида купрата лантана бария.

Согласно данным рентгенофазового анализа синтезированный образец купрата лантана бария является однофазным и не содержит примесных фаз. Сложный оксид имеет структуру перовскита с пространственной группой Pmmm (47). Рассчитаны параметры кристаллической решетки. Повышенное значение параметра *c* подтвердило интеркаляцию воды в пространство между слоями. Микроструктура полученных композиций определена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Образец имеет пористую пенообразную микроструктуру, состоит из агрегатов, имеющих размер 15–98 нм. Потеря массы при нагревании синтезированного образца 4,19%. Наибольшая потеря массы сопровождается эндотермическим эффектом, что соответствует потере связанной воды, которая вошла в пространство между слоями сложного оксида. Определена формула фазы, полученной при интеркаляции воды: $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \cdot 1,04\text{H}_2\text{O}$, рассчитана энтальпия процесса 2,052 кДж/моль. Подтверждена возможность перовскитной слоистой структуры интеркалировать воду в межслоевое пространство.

Литература

- 1 Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G. et al. Perspective on low-temperature solid oxide fuel cells // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1602–1644. doi: 10.1039/C5EE03858H
- 2 Lindemer T.B., Specht E.D., MacDougall C.S., Taylor G.M. et al. Nonstoichiometry and decomposition of $\text{La}_{1+z}\text{Ba}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-w}$ // *Phys. C.: Superconductivity.* 1993. V. 216. P. 99–110. doi: 10.1016/0921-4534(93)90639-8
- 3 Yip T.W.S., Cussen E.J. Ion Exchange and Structural Aging in the Layered Perovskite Phases // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 6985–6993.
- 4 Rivera A.M.M., Cuaspud J.A.G., Vargas C.A.P., Ramirez M.H.B. Synthesis and Characterization of $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ System by Combustion Technique // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.* 2016. V. 29. P. 1163–1171. doi: 10.1007/s10948-015-3311-3
- 5 Ларин В.К., Кондаков В.М. Глицин-нитратный способ получения ультрадисперсных (нано-) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения // *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2003. № 8. С. 59–64.
- 6 Гимазтдинова М., Тугова Е.А., Томкович М.В., Попков В.И. Получение нанокристаллов GdFeO_3 методом глицин-нитратного горения // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2016. Т. 18. № 3. С. 422–431.
- 7 Silyukov O., Chislov M., Burovikhina A., Utkina T. et al. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. № 1. P. 187–192.
- 8 Raghvendra P.S. Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized via glycine-nitrate method // *Ceramics International.* 2017. V. 43. № 15. P. 11692–11698.
- 9 Komova O.V., Simagina V.I., Mukha S.A., Netskina O.V. et al. A modified glycine-nitrate combustion method for one-step synthesis of LaFeO_3 // *Advanced Powder Technology.* 2016. V. 27. № 2. P. 496–503.
- 10 Martinson K.D., Kondrashkova I.S., Popkov V.I. Synthesis of EuFeO_3 nanocrystals by glycine-nitrate combustion method // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2017. V. 90. № 8. P. 1214–1218.

References

- 1 Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G. et al. Perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environ. Sci.* 2016. vol. 9. pp. 1602–1644. doi: 10.1039/C5EE03858H
- 2 Lindemer T.B., Specht E.D., MacDougall C.S., Taylor G.M. et al. Nonstoichiometry and decomposition of $\text{La}_{1+z}\text{Ba}_{2-z}\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-w}$. *Phys. C.: Superconductivity.* 1993. vol. 216. pp. 99–110. doi: 10.1016/0921-4534(93)90639-8
- 3 Yip T.W.S., Cussen E.J. Ion Exchange and Structural Aging in the Layered Perovskite Phases. *Inorg. Chem.* 2013. vol. 52. pp. 6985–6993.
- 4 Rivera A.M.M., Cuaspud J.A.G., Vargas C.A.P., Ramirez M.H.B. Synthesis and Characterization of $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ System by Combustion Technique. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.* 2016. vol. 29. pp. 1163–1171. doi: 10.1007/s10948-015-3311-3.

- 5 Larin V.K., Kondakov V.M. Glycine-nitrate method for producing ultrafine (nano-) powders of metal oxides and promising areas of their application. *News of universities. Non-ferrous metallurgy*. 2003. no. 8. pp. 59–64. (in Russian).
- 6 Gimaztdinova M., Tugova E.A., Tomkovich M.V., Popkov V.I. Preparation of GdFeO₃ Nanocrystals by Glycine-Nitrate Combustion. *Condensed Matter and Interphase Boundaries*. 2016. vol. 18. no. 3. pp. 422–431. (in Russian).
- 7 Silyukov O., Chislov M., Burovikhina A., Utkina T. et al. Thermogravimetry study of ion exchange and hydration in layered oxide materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. vol. 110. no. 1. pp. 187–192.
- 8 Raghvendra P.S. Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized via glycine-nitrate method. *Ceramics International*. 2017. vol. 43. no. 15. pp. 11692–11698.
- 9 Komova O.V., Simagina V.I., Mukha S.A., Netskina O.V. et al. A modified glycine–nitrate combustion method for one-step synthesis of LaFeO₃. *Advanced Powder Technology*. 2016. vol. 27. no. 2. pp. 496–503.
- 10 Martinson K.D., Kondrashkova I.S., Popkov V.I. Synthesis of EuFeO₃ nanocrystals by glycine-nitrate combustion method. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. vol. 90. no. 8. pp. 1214–1218.

Сведения об авторах

Сабухи И. Нифталиев д.х.н., профессор, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, sabukhi@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>

Лариса В. Лыгина к.т.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, llw000@yandex.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8836-0689>

Ирина В. Кузнецова к.т.н., кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kuznetsovaiv@mail.ru

 <https://orcid.org/>

Екатерина А. Лопатина студент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, syper.lopatina@yandex.ru

 <https://orcid.org/>

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Sabukhi I. Niftaliev Dr. Sci. (Chem.), professor, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, sabukhi@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>

Larisa V. Lygina Cand. Sci. (Engin.), associate professor, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, llw000@yandex.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-8836-0689>

Irina V. Kuznetsova Cand. Sci. (Engin.), inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, kuznetsovaiv@mail.ru

 <https://orcid.org/>

Ekaterina A. Lopatina student, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, syper.lopatina@yandex.ru

 <https://orcid.org/>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

| | | |
|----------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Поступила 05/08/2019 | После редакции 23/08/2019 | Принята в печать 04/09/2019 |
| Received 05/08/2019 | Accepted in revised 23/08/2019 | Accepted 04/09/2019 |