

УДК 546.161; 546.817+546.47/.49; 548.734.3; 544.032.2; 54.05; 5548.313.2

## МЕХАНОСИНТЕЗ ФЛЮОРИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ $\text{PbF}_2\text{—CdF}_2$

© 2020 г. И. И. Бучинская<sup>1,\*</sup>, Н. А. Ивановская<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 01.05.2020 г.

После доработки 02.06.2020 г.

Принята к публикации 08.06.2020 г.

Твердый раствор  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  со структурой типа флюорита впервые получен с помощью высокоэнергетического помола исходных компонентов  $\text{PbF}_2$  и  $\text{CdF}_2$  в соотношении 2:1 в инертной атмосфере Ar. Динамика процесса исследована методом рентгенофазового анализа. Параметр решетки продукта механосинтеза составляет  $a = 5.768(7) \text{ \AA}$ , средний размер частиц  $\sim 50 \text{ нм}$ .

DOI: 10.31857/S0023476120060107

### ВВЕДЕНИЕ

Неорганические фториды находят применение во многих областях науки и техники [1, 2]. Дифториды со структурой флюорита  $\text{MF}_2$ ,  $M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Cd}$ , проявляют себя как изоморфноёмкие матрицы [3, 4] и могут служить основой для создания функциональных материалов с широким диапазоном характеристик. Из всего ряда  $\text{MF}_2$  фторид свинца, а также твердые растворы и композиционные материалы на его основе, отличаются высокой фтор-ионной проводимостью [5, 6]. В частности, к росту фтор-ионной проводимости при комнатной температуре приводит изовалентное замещение атомов свинца кадмием [6, 7]. Для беспримесных кристаллов  $\text{PbF}_2$  и  $\text{CdF}_2$  она составляет  $10^{-6}$  и  $10^{-8} \text{ См/см}$  соответственно, а для кристалла конгруэнтно плавящегося твердого раствора  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  на несколько порядков выше:  $\sim 10^{-4} \text{ См/см}$  при 293 К [8, 9].

Особые физические свойства, отличные от свойств микро- и макроматериалов, проявляют наночастицы. Это открывает перспективы для использования нанофторидов в фотонике и ионике твердого тела [10–14]. Например, при переходе к наноструктурированным фторидам меняется характер фтор-ионного переноса. Расчеты показывают, что за счет увеличения диффузии фтора и снижения энергии активации можно достичь дополнительного увеличения проводимости  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  [15]. Поэтому получение наночастиц  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  представляет как фундаментальный, так и практический интерес.

Основной сложностью в работе с фторидами является их склонность к пирогидролизу. Фто-

ридные наночастицы за счет своей развитой поверхности подвержены пирогидролизу гораздо больше, чем объемные кристаллы [13]. При получении фторидных наночастиц методами “мокрой химии” продукт часто обладает кислородсодержащими примесями и гидратными молекулами воды, поэтому требует дополнительной обработки. Механосинтез является простым и экономичным методом получения наноматериалов. Механосинтез фторидных твердых растворов может быть осуществлен как с помощью химической реакции [16, 17], так и посредством механосплавления компонентов [18–20]. В первом случае, так же как и при использовании других методов синтеза наночастицы из прекурсоров, существует вероятность загрязнения продукта их остатками. Механосплавление позволяет получить более чистый продукт.

Особенность  $\text{PbF}_2$  в том, что при нормальных условиях он может находиться в двух разных полиморфных модификациях: неравновесной высокотемпературной  $\beta$ -фазе (структурный тип флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и равновесной низкотемпературной  $\alpha$ -фазе (структурный тип котунита, пр. гр.  $Pnma$ ).

При осаждении  $\text{PbF}_2$  из растворов и при механосинтезе из солей свинца и фторида аммония получается смесь низко- и высокотемпературной фаз [17]. Добавление  $\text{MF}_2$  стабилизирует высокотемпературную кубическую модификацию.

Фторид кадмия  $\text{CdF}_2$  и  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  кристаллизуются в структурном типе флюорита с параметрами кристаллической решетки 5.388 и 5.940  $\text{ \AA}$  соответственно [10, 21]. В системе  $\text{PbF}_2\text{—CdF}_2$  во всем

**Таблица 1.** Параметры решетки исходных компонентов и кубического твердого раствора в пробах, отобранных в процессе помола

Образец	Параметры решетки, Å
Кристаллический PbF <sub>2</sub>	$a = 5.939(4)$
PbF <sub>2</sub> после двух часов помола	$a = 6.442(6), b = 3.896(6), c = 7.645(4)$
Кристаллический CdF <sub>2</sub>	$a = 5.388(2)$
PbF <sub>2</sub> :CdF <sub>2</sub> = 2:1, время помола, ч	Параметры решетки кубической фазы $a$ , Å
1	~5.9
2	5.83(7)
3	5.79(9)
4	5.78(6)
5	5.77(5)
6	5.77(6)
8	5.77(2)
10	5.769(4)
12	5.768(8)
15	5.768(7)
Кристаллический Pb <sub>0.67</sub> Cd <sub>0.33</sub> F <sub>2</sub>	$a = 5.755(3)$

диапазоне концентраций компонентов образуется непрерывный твердый раствор флюоритовой структуры Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>F<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) с минимумом на кривых плавления при  $x = 0.33 \pm 0.02$  и  $T_{пл} = 745 \pm 5^\circ\text{C}$  [21]. Структурные исследования и исследования методом ядерного магнитного резонанса свидетельствуют о существовании упорядочения этого твердого раствора типа Pb<sub>2</sub>CdF<sub>6</sub> [22], хотя такого соединения в чистом виде получено не было.

Целью настоящей работы является осуществление механосинтеза нанокристаллического материала состава Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>F<sub>2</sub> из компонентов PbF<sub>2</sub> и CdF<sub>2</sub> под контролем динамики процесса фазообразования с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали промышленные реактивы PbF<sub>2</sub> и CdF<sub>2</sub> марки “х.ч.”. Для очистки от кислородсодержащих примесей их предварительно сушили в вакууме и переплавляли в атмосфере продуктов пиролиза тетрафторэтилена. Механосинтез осуществляли путем размольки смеси компонентов PbF<sub>2</sub> и CdF<sub>2</sub> в соотношении 2 : 1 в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице Retsch PM-200 ( $m_{шаров} = 100$  г,  $m_{шаров}/m_{вещества} = 20/1$ ) в инертной атмосфере Ar. Материал мелющих шаров и размоль-

ного стакана – нержавеющая сталь, частота вращения 600 об./мин, энергия помола по оценке в соответствии с методикой [23] ~3 Вт/г. Общее время помола составило 15 ч, промежуточный отбор проб для РФА проводили каждый час.

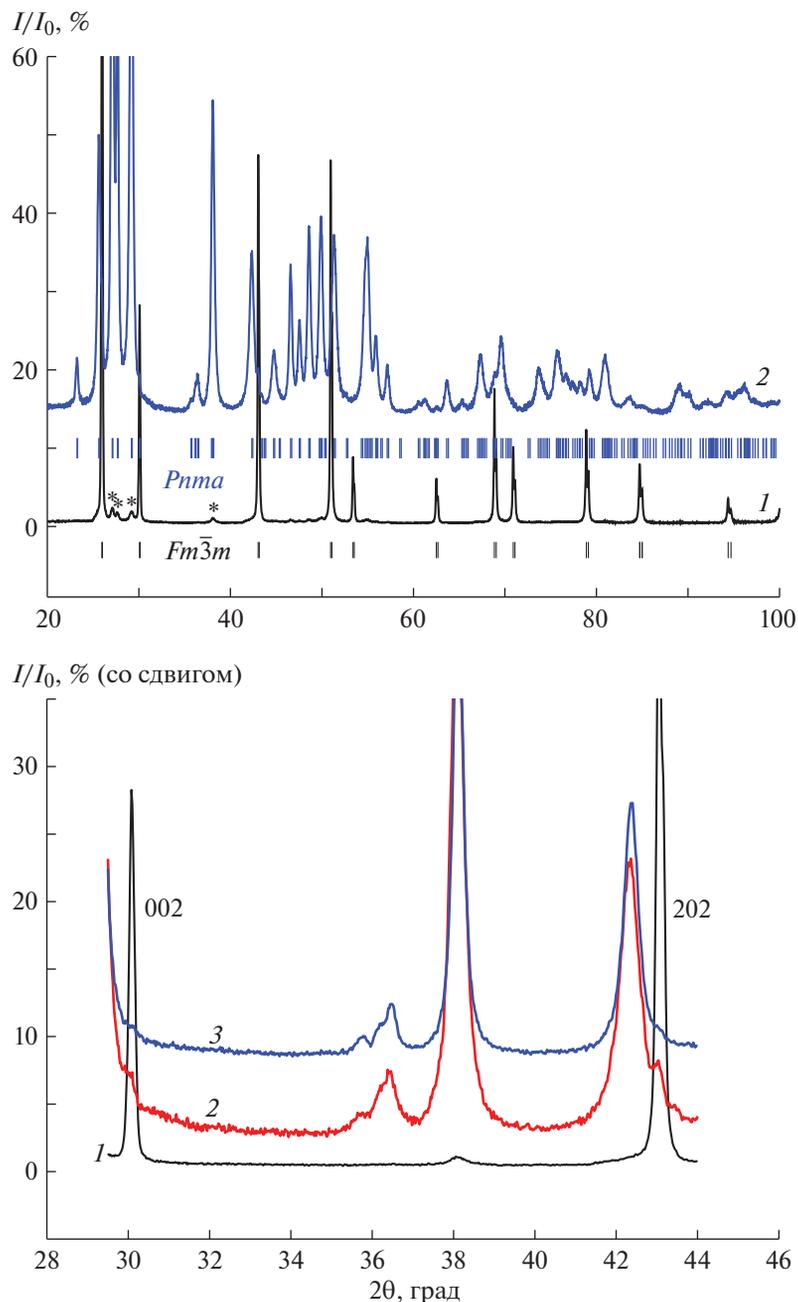
Для сравнения рентгеновских характеристик кристалл состава Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>F<sub>2</sub> был выращен из тех же реактивов путем направленной кристаллизации из расплава в атмосфере Ar и продуктов пиролиза тетрафторэтилена.

Фазовый состав и параметры решетки полученных образцов определяли методом РФА. Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием излучения CuK<sub>α</sub> (40 кВ, 15 мА, Ni-K<sub>β</sub>-фильтр) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и скоростью  $2^\circ/\text{мин}$ . Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Расчет параметров элементарных ячеек в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  и  $Pnma$  проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы Jana2006. Параметры решетки исходных материалов и полученных образцов сведены в табл. 1.

Морфологию порошков исследовали на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно условия механосинтеза были опробованы на плавном PbF<sub>2</sub> в ацетоне и в Ar. Известно, что переход  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> в  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> происходит при комнатной температуре при давлении ~0.4 ГПа [24]. Образование  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> при пластической деформации кристаллов  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> было исследовано в [24, 25]. Зарождение ромбической фазы начинается на дефектах структуры типа полос скольжения. Для частичного превращения достаточно относительно небольшого механического воздействия, которое достигается при перетирании в ступке. На рис. 1а видно, что следы ромбической фазы присутствуют в спектре плавного PbF<sub>2</sub>. В [26] отмечено, что ромбическая фаза появляется не только после механической обработки кубических кристаллов PbF<sub>2</sub>, но и на их сколах. Динамику фазового превращения в процессе помола удобно отслеживать по уменьшению интенсивности на дифрактограммах рефлексов 002 и 202 кубической фазы, которые не накладываются на рефлексы ромбической фазы (рис. 1б). Через 1 ч помола плавного PbF<sub>2</sub> более 90% кубической  $\beta$ -фазы перешло в ромбическую. После двух часов помола кубическая фаза с помощью РФА практически не определяется (спектры 2 на рис. 1а и 3 на рис. 1б). Дифрактограммы образцов, полученных в результате помола в ацетоне и в инерт-



**Рис. 1.** Изменение фазового состава  $PbF_2$ : дифрактограммы плавленого реактива после растирания в ступке (1) (\* — примесь орторомбической фазы), после помола в течение двух часов (2) (а); динамика перехода кубической фазы  $PbF_2$  в орторомбическую: фрагменты дифрактограмм плавленого реактива после растирания в ступке (1), после помола в течение одного часа (2), после помола в течение двух часов (3) (б).

ной атмосфере Ag, не различались. Следов кислородсодержащих фаз не обнаружено. Поэтому механосинтез  $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$  решили провести в Ag.

При совместном помоле  $PbF_2$  с  $CdF_2$  (2 : 1) через 1 ч кроме рефлексов, отвечающих кубическому  $CdF_2$  и ромбическому  $PbF_2$ , на рентгенограмме появляются слабые рефлексы новой кубической фазы. Ее параметр, оцененный по двум флюори-

товым рефлексам 002 и 202, заметно меньше параметра чистого кубического  $PbF_2$  (рис. 2б, табл. 1). Можно предположить, что твердый раствор  $Pb_{1-x}Cd_xF_2$  образуется постепенно на основе чистого компонента b- $PbF_2$ . Приведенные на рис. 2б фрагменты дифрактограмм дают возможность проследить динамику его образования. С увеличением продолжительности механосинтеза наблюдается снижение интенсивности рефлексов

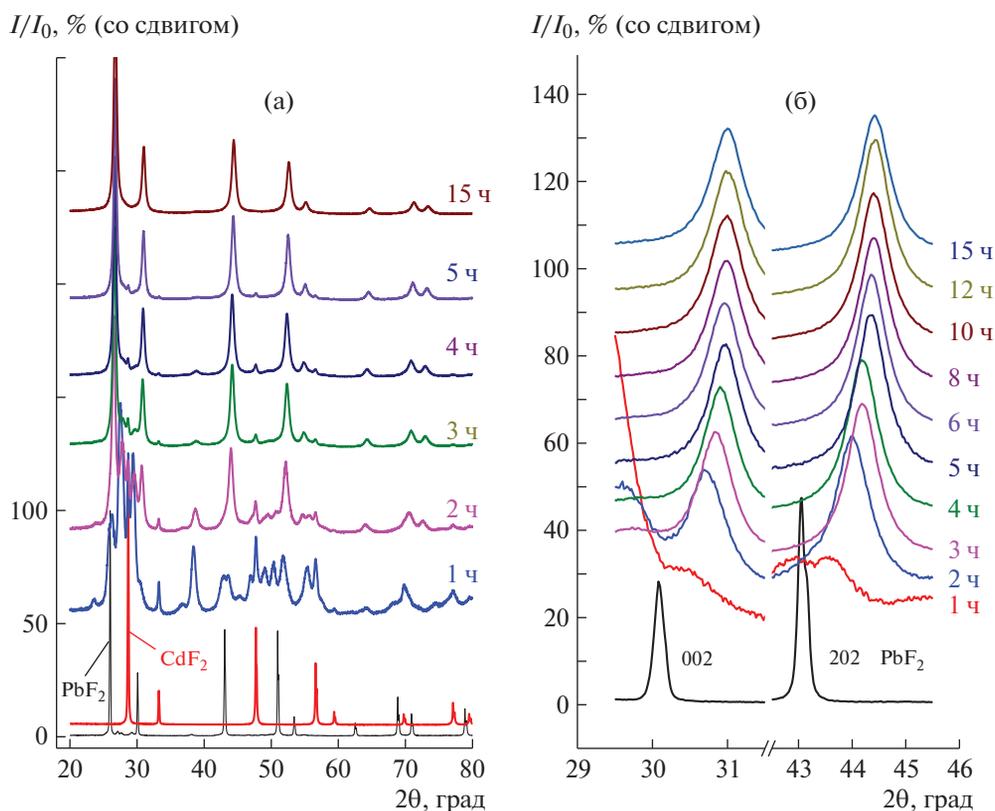


Рис. 2. Динамика изменения дифрактограмм порошка в зависимости от времени помола (а); динамика формирования твердого раствора  $Pb_{1-x}Cd_xF_2$  на примере изменения рефлексов 002 и 202 (б).

чистых компонентов и возрастание интенсивности рефлексов  $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ . Динамика процесса также хорошо отслеживается по уменьшению самого интенсивного рефлекса 100 чистого  $CdF_2$ . Параметр образующегося твердого раствора

плавно изменяется и с замедлением приближается к  $a = 5.768(7) \text{ \AA}$  (рис. 3). Через 15 ч помола РФА определяет только одну фазу – твердый раствор  $Pb_{1-x}Cd_xF_2$  ( $x \sim 0.3$ ). Следовательно, для полного прохождения механосинтеза в указанных условиях требуется 15 ч.

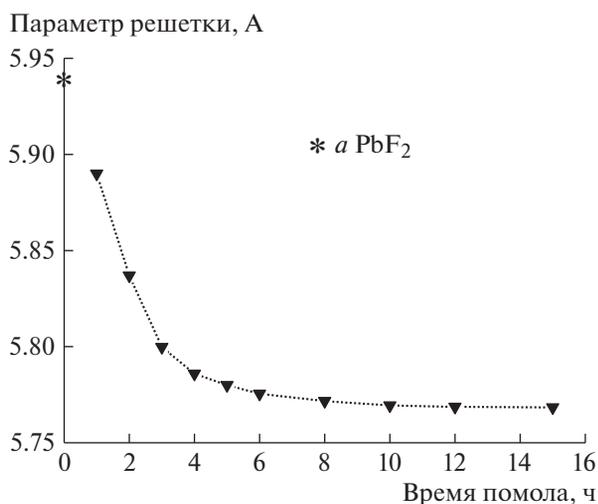


Рис. 3. Изменение параметра кубического твердого раствора в системе  $PbF_2-CdF_2$  в зависимости от продолжительности механосинтеза.

Параметр решетки кристалла, выращенного из расплава,  $a = 5.755(3) \text{ \AA}$  удовлетворяет правилу Вегарда и отвечает составу  $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ . Параметр механосинтезированного твердого раствора составляет  $a = 5.768(7) \text{ \AA}$ . Поскольку исходные компоненты были взяты в стехиометрии  $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$  и их механосплавление прошло полностью, параметр полученного твердого раствора имеет положительное отклонение от правила Вегарда. Катионного упорядочения в механосинтезированных наночастицах не обнаружено. Возможно, завышение параметра решетки происходит из-за высокой концентрации дефектов в наночастицах. На рис. 4 для сравнения приведены дифрактограммы механосинтезированного и кристаллического образца  $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ . Линии спектра первого заметно уширены за счет дисперсности и микронапряжений. Нельзя исключать, что частицы компонентов, попадая в “мертвые зоны” размольного стакана, на некоторое время выбывают из процесса реакции. Это может

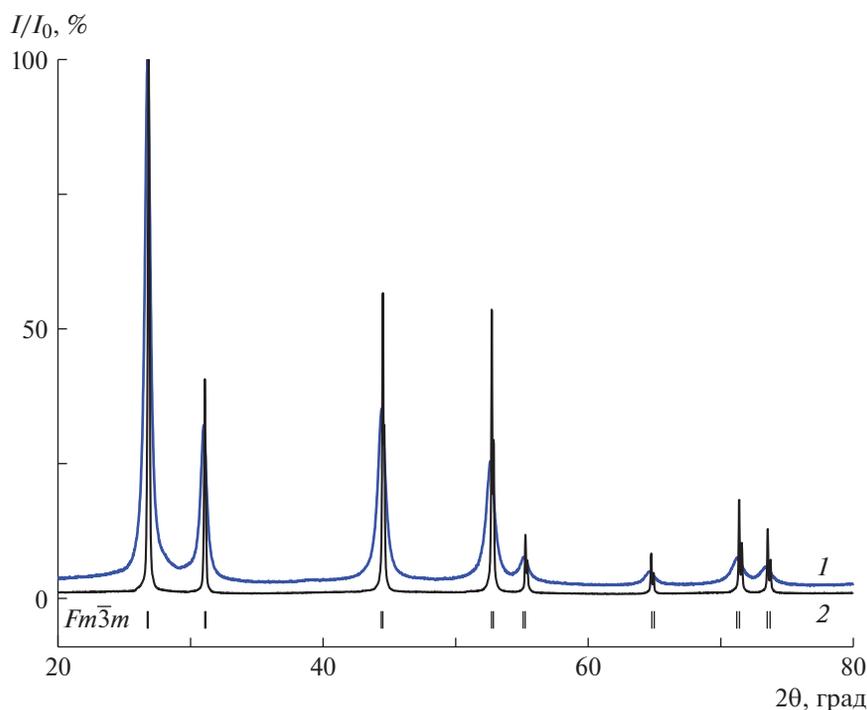


Рис. 4. Дифрактограммы механосинтезированного (1) и кристаллизованного из расплава (2) образцов состава  $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ .

приводить к неоднородности твердого раствора и также уширению рефлексов на дифрактограммах.

СЭМ-изображения продукта механосинтеза после 8 и 15 ч помола приведены на рис. 5. Частицы имеют ожидаемую большую неоднородность по размеру — от десятков до сотен нанометров, крупные образования представляют собой слипшиеся агломераты.

В [19] впервые описан процесс “механогидролиза” неорганических фторидов — гидролиза, происходящего в процессе механосинтеза при низких температурах. Его причиной названа адсорбированная на поверхности наночастиц вода. В представленной работе не наблюдается рефлексов новых оксидных или оксофторидных фаз, но может иметь место некоторое замещение фтора на кислород в полученном твердом растворе. Возможно, этот процесс также вносит вклад в уширение линий рентгеновского профиля полученного продукта. Отметим, что энергонапряженность процесса механосинтеза в [19] составляла 10 Вт/г, это существенно больше, чем в настоящей работе. Соответственно и температура в зоне соударения шаров в [19] была больше, что повышало возможность гидролиза размалываемого материала.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механосинтез твердого раствора  $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$  впервые осуществлен с помощью высокоэнерге-

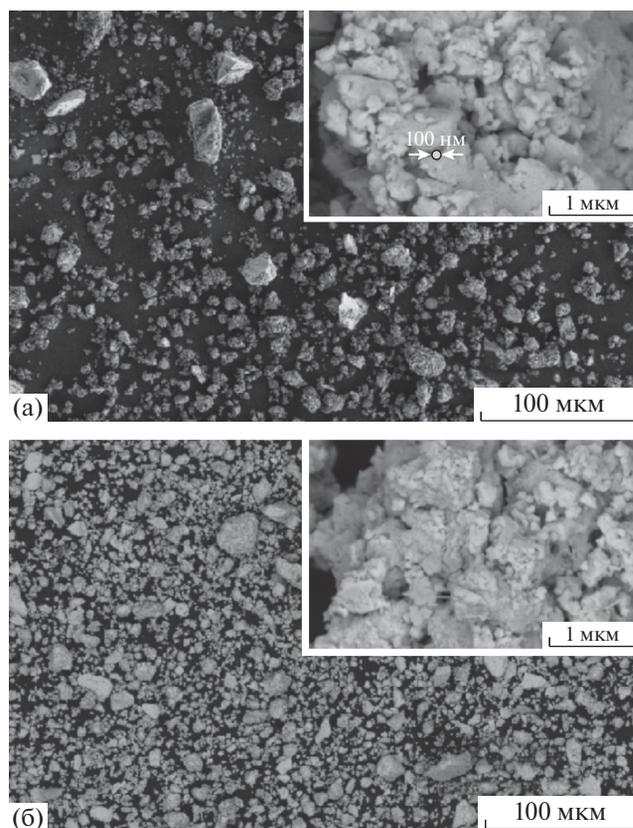


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц, полученных после 8 (а) и 15 (б) ч помола.

тической шаровой мельницы из исходных компонентов  $PbF_2$  и  $CdF_2$ . Параметр решетки образца, полученного через 15 ч помола, составил  $a = 5.768(7)$  Å. Этот результат указывает на такой же фазовый состав системы  $PbF_2-CdF_2$ , как и обнаруженный высокотемпературными методами исследования.

В целом метод механосинтеза перспективен для получения наночастиц фторидов, которые затем можно использовать для изготовления керамики путем холодного прессования и дальнейшего отжига для уменьшения пористости, как было сделано в [27], или для твердофазного синтеза соединений, получение которых затруднено из-за длительности процесса спекания. Одна из проблем механосинтеза – неоднородность получаемых частиц по размеру – решается фракционированием. На поверхности фторидных частиц неизбежно находится большое количество адсорбированного кислорода независимо от метода их получения. При механическом воздействии на кристаллические материалы в большом количестве возникают дефекты решетки, которые способствуют диффузии кислорода с поверхности в объем. Внедрение кислорода и его влияние на свойства наночастиц, а также возможность его удаления отжигом во фторирующей атмосфере требуют отдельного исследования.

Авторы выражают благодарность Н.А. Архаровой за проведение растровой электронной микроскопии и Д.Н. Каримову за обсуждение экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН в части синтеза кристаллических образцов, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00877) в части характеристики наночастиц с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (проект RFMEFI62119X0035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain: 2001. 460 p.
2. *Fedorov P.P., Osiko V.V.* // Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials / Ed. Carper P. Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications. John Wiley & Son, Ltd., 2005. P. 339.
3. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268.
4. *Попов П.А., Моисеев Н.В., Каримов Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 116.
5. *Мурин И.В.* // Изв. СО АН СССР Сер. химич. наук. 1984. Т. 1. С. 53.
6. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506.
7. *Мурин И.В., Чернов С.В.* // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1982. Т. 18. С. 168.
8. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. P. 627.
9. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. и др.* // Кристаллография 2015. Т. 60. № 4. С. 586. <https://doi.org/10.7868/S0023476115040219>
10. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
11. *Preishuber-Pflügl F., Wilkening M.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 8675.
12. *Ruprecht B., Wilkening M., Feldhoff A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 3071.
13. *Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193.
14. *Tressaud A.* Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids. New York: Wiley-VCH, 2010. 614 p.
15. *Петров А.В., Саламатов М.С., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 925. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050175>
16. *Heise M., Scholz G., Düvel A. et al.* // Solid. State Sci. 2018. V. 77. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.01.007>
17. *Heise M., Scholz G., Kemnitz E.* // Solid State Sci. 2017. V. 72. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.010>
18. *Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 3. С. 524.
19. *Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. С. 919.
20. *Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7117. <https://doi.org/10.1021/jp410018t>
21. *Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // SPIE Proc.: Solid State Crystals: Growth and Characterization. V. 3178. Zakopane, 1996. P. 59.
22. *Бузник В.М., Суховской А.А., Воилов В.А. и др.* // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2092.
23. *Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.* // Материаловедение. 1999. № 10. С. 13.
24. *Lorenzana H.E., Klepeis J.E., Lipp M.J. et al.* // Phys. Rev. 1997. V. B56. P. 543.
25. *Борисенко Е.Б., Классен Н.В., Савченко И.Б.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 4. С. 640.
26. *Alov D.L., Rybchenko S.I.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 1475.
27. *Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 286.