

УДК 544.2:546.05:54.31

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ  $\text{LiNbO}_3$  И  $\text{LiTaO}_3$  В КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

© 2019 г. В. А. Хохлов<sup>a, b, \*</sup>, Н. А. Вьюгин<sup>a</sup>, В. Н. Докутович<sup>a</sup>,  
И. Д. Закирьянова<sup>a, b</sup>, Б. Д. Антонов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: v.khokhlov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 28.06.2019 г.

Принята к публикации 15.07.2019 г.

Ионный состав нанопорошков метаниобата и метатанталата лития модифицирован в кальцийсодержащих хлоридных расплавах. Исследования продуктов реакции методами рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и элементного химического анализа показали, что поверхностный слой модифицированных малоразмерных частиц порошков ниобата или танталата лития обогащен метаниобатом или метатанталатом кальция ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ ), образованными в результате реакции изоморфного гетеровалентного замещения ионов лития ионами кальция в расплавленных смесях  $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2$  и  $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$  при температурах 700 и 750°C.

**Ключевые слова:** функциональные оксидные материалы, неорганический синтез, модифицирование химического состава, хлоридный расплав, метаниобат и метатанталат лития, нанопорошки.

DOI: 10.1134/S0235010619060069

**ВВЕДЕНИЕ**

Ниобаты и танталаты щелочных и щелочноземельных металлов являются практически важными оптоэлектрическими материалами и сегнетоэлектриками [1, 2], вследствие чего представляет интерес разработка новых методов получения их стехиометрических и допированных разными элементами мелкодисперсных порошков для создания специальных керамик с заданными эксплуатационными свойствами. В последние годы предложены и испытаны более совершенные способы синтеза метаниобатов и метатанталатов  $\text{MNbO}_3$ ,  $\text{MTaO}_3$ ,  $\text{MeNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MeTa}_2\text{O}_6$  (M – щелочной металл, Me – щелочноземельный металл) в виде нанопорошков с различной морфологией частиц (1d-наностержней, 2d-наноразмерных пластин, 3d-объемных нанокристаллов), среди которых особый интерес вызывают различные модификации методов, связанных с использованием расплавленных солей [3, 4]. Эти методы позволяют снизить температуру получения малоразмерных стехиометрических ниобатов и танталатов щелочных и щелочноземельных металлов на сотни градусов по сравнению с их твердофазным синтезом из соответствующих оксидов, обеспечить однородность распределения исходных оксидных частиц в реакционной среде, повышающую скорость процесса синтеза, контролировать морфологию и размер частиц, снизить их склонность к агломерации.

Из-за уникальных оптических и диэлектрических свойств ниобаты и танталаты щелочных и щелочноземельных металлов могут быть использованы для создания новых

оптоэлектронных устройств [5–7]. Интересен опыт формирования на основе кристаллов танталата лития оптических волноводов с широким диапазоном показателей преломления и точек Кюри, которые образованы за счет реакций гетероэлектронного обмена в расплавах, содержащих соли двухвалентных металлов ( $Zn^{2+} \rightarrow 2Li^+$ ,  $Ni^{2+} \rightarrow 2Li^+$ ,  $Mn^{2+} \rightarrow 2Li^+$ ,  $Fe^{2+} \rightarrow 2Li^+$ ,  $Co^{2+} \rightarrow 2Li^+$ ,  $Ca^{2+} \rightarrow 2Li^+$ ,  $Mg^{2+} \rightarrow 2Li^+$ ) [8, 9]. Порошки твердых растворов замещения с катионными вакансиями ( $Li_{1-x}Me_{x/2}V_{Li/2}NbO_3$  и  $Li_{1-x}Me_{x/2}V_{Li/2}TaO_3$ , где  $Me$  – ионы двухвалентных металлов), образующихся в результате подобных реакций при обработке мелкокристаллических ниобата и танталата лития соответствующими солевыми расплавами, могут быть использованы для изготовления керамик с хорошей протонной проводимостью во влажных атмосферах.

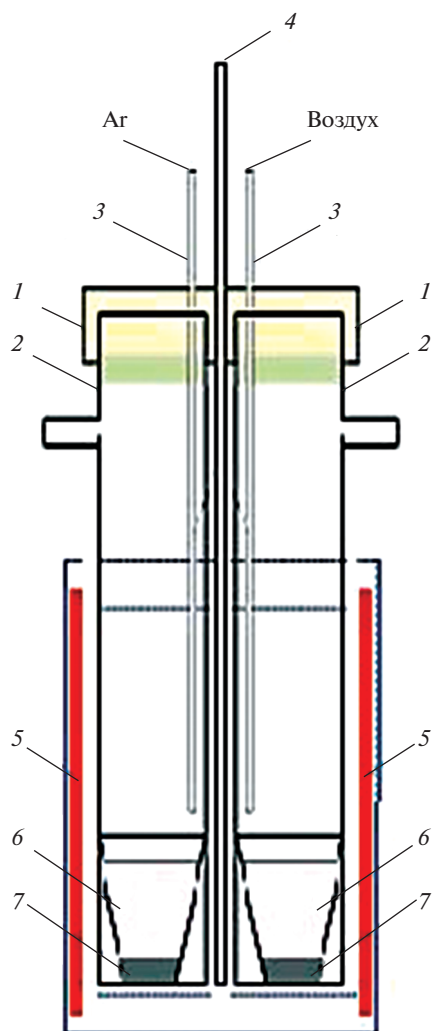
Судя по опубликованным результатам, практически во всех исследованиях на разных этапах получения ниобатов и танталатов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве хотя бы одного из базовых жидкосолевых прекурсоров или вспомогательного вещества используются термически нестойкие соли кислородсодержащих кислот. Часто получение конечного продукта было связано с синтезом нескольких промежуточных прекурсоров. Для этого применялись разные методы: от высокотемпературных твердофазных до гидротермальных. Это снижало положительный эффект от использования солевых расплавов и существенно усложняло процесс синтеза сложных оксидов, в частности ниобатов и танталатов щелочных и щелочноземельных металлов, и модифицирования их химического состава. В ряде наших работ [10–14] показано, что использование в качестве прекурсоров расплавов термостойких солей, например, галогенидов щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, подвергнутых прямому окислению кислородом воздуха, создает благоприятные условия для синтеза наноразмерных частиц сложных оксидов. Логическим развитием этих исследований является использование термостойких галогенидных расплавов для изменения химического состава сложных оксидов.

В данном сообщении приведены результаты исследования модифицирования катионного состава нанопорошков метаниобата и метатанталата лития в кальцийсодержащих хлоридных расплавах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных малоразмерных порошков метаниобата и метатанталата лития ( $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$ ) основан на взаимодействии оксидов лития, ниобия и тантала, *in situ* образованных в результате реакций гомогенных смесей расплавленного хлорида лития и пентахлоридов ниобия или тантала, с кислородом воздуха. В некоторых случаях в качестве прекурсоров вместо хлоридов ниобия и тантала были использованы их мелкодисперсные оксиды  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ . Все соли и оксиды, использованные для получения ниобата и танталата лития, имели квалификацию не хуже “ч. д. а.” и не подвергались дополнительной обработке. Синтез проводили при температуре  $700^\circ\text{C}$ , более низкой, чем в классическом способе твердофазного спекания оксидов, в том числе образованных в результате термического разложения нестойких солей лития, ниобия или тантала (карбонатов, нитратов, ацетатов, формиатов и др.) [1, 13, 14]. Подробно метод синтеза порошков  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  обоснован и описан в нашей статье [12]. Полученные для данного исследования ниобат и танталат лития аттестованы методами рентгенофазового анализа (РФА), колебательной (ИК и КРС) спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Для модифицирования катионного состава нанопорошков ниобата и танталата лития в кальцийсодержащих хлоридных расплавах был использован простой способ их

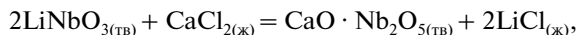


**Рис. 1.** Схема реактора для модифицирования химического состава ниобата и танталата лития в солевых расплавах: 1 – пробка; 2 – кварцевая пробирка; 3 – трубка для подачи газа; 4 – термопара; 5 – электрическая печь сопротивления; 6 – хлоридный расплав; 7 – порошок  $\text{LiNbO}_3$  ( $\text{LiTaO}_3$ ).

изотермической выдержки в реакторе, схематически изображенном на рис. 1. Он позволял проводить эксперименты в разных газовых атмосферах (инертной аргоновой и воздушной) при одной той же температуре для того, чтобы установить возможное влияние кислородсодержащих компонентов воздуха (кислорода, углекислого газа, следов воды) на состав и стехиометрию конечных оксидных продуктов реакции гетеровалентного замещения лития в его ниобате или танталате. В качестве реакционных сред – модификаторов были выбраны расплавленные смеси  $(0.35\text{CaCl}_2-0.65\text{LiCl})$  и  $(0.40\text{CaCl}_2-0.60\text{KCl})$  с приблизительно одинаковым молярным содержанием хлорида кальция. Предварительно было изучено взаимодействие ниобата и танталата лития с эвтектиче-

ской смесью хлоридов лития и калия. Безводные реактивы ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ ) квалификации “х. ч.”, использованные для приготовления реакционных смесей, не подвергались дополнительной обработке. Эксперименты с расплавами  $\text{LiCl-KCl}$  и  $\text{LiCl-CaCl}_2$  эвтектического состава выполнены при  $700^\circ\text{C}$ , а с реакционной смесью  $\text{KCl-CaCl}_2$ , плавящейся при  $717^\circ\text{C}$ , опыты проведены при  $750^\circ\text{C}$ .

Возможность изоморфного гетеровалентного замещения лития кальцием была оценена по энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) реакции:



для которой в базе данных программы для расчета термодинамических параметров HSC Chemistry 7.1 есть все необходимые сведения. Судя по величинам  $\Delta G$  при  $700$  и  $750^\circ\text{C}$ , равным  $-9.65$  и  $-14.56$  кДж/моль, соответственно, реакция должна протекать. Для танталата лития расчеты не проведены из-за отсутствия термодинамических параметров танталата кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Каких-либо термодинамических данных для пирониобата (танталата) и ортониобата (танталата) кальция в литературе также не приводится, что не позволяет предсказать вероятность их образования в упомянутых реакциях изоморфного замещения.

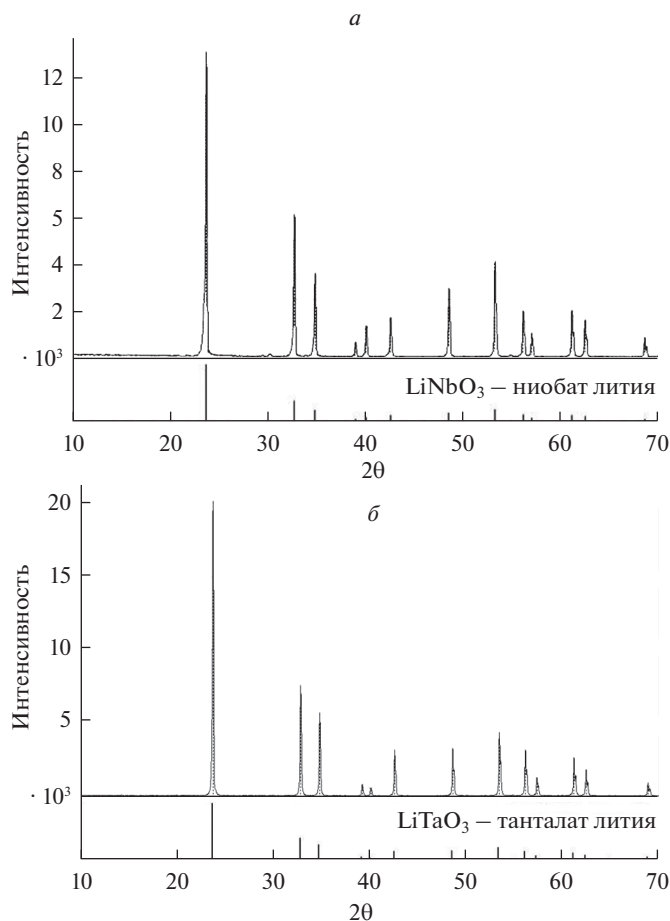
После опытов охлажденные до комнатной температуры оксидно-солевые смеси растворяли в дистиллированной воде. Осадок продуктов реакций отделяли фильтрованием, промывали, высушивали и исследовали.

Для идентификации и исследования свойств исходных  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и продуктов реакции были использованы различные весьма информативные методы. Структурно-фазовый анализ был проведен на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC с  $\text{CuK}\alpha_1$  источником радиации и графитовым монохроматором. Идентификация дифрактограмм проводилась по базе данных MDI/JADE6. Элементный химический состав солевых реакционных сред определялся на эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV с индуктивно связанной плазмой. Информация о микроскопической структуре порошков была получена методом комбинационного рассеяния света с использованием оптоволоконного спектрометрического комплекса Avantes Ava-Raman, оснащенного лазерным источником монохроматического света с длиной волны  $\lambda = 532$  нм. Морфологические особенности и полуколичественный химический состав порошков были изучены сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным рентгеновским детектором X-act ADD + JSM-5900LV, снабженном волновым дисперсионным микроанализатором, шлюзовой камерой и устройством для подавления электромагнитных помех INCA Energy 250 and INCA Wave 500.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА исходные порошки  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  представляют собой однофазные мелкокристаллические ниобат и танталат лития ромбоэдрической модификации (рис. 2), о чем свидетельствует проведенная с их использованием оценка размеров кристаллитов. Для обоих случаев они находились в пределах от  $500$  до  $540$  Å. ИК и КРС спектры чистых ниобата и танталата лития, приведенные в нашей ранее опубликованной работе [12], указывают на их принадлежность к пространственной группе  $R\bar{3}c$  с точечной симметрией  $3m$  [15, 16].

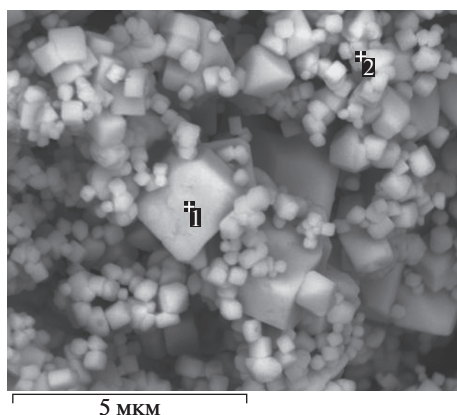
Предварительные эксперименты по изотермической обработке этих порошков в расплавленной эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl}$  при  $700^\circ\text{C}$  в течение  $5$  ч показали, что метаниобат и метатанталат лития не взаимодействуют с этим расплавом, о чем свидетельствуют результаты исследования методами РФА (дифрактограмма аналогична



**Рис. 2.** Дифрактограммы ниобата лития (а) и танталата лития (б), синтезированных в расплавленном хлориде лития при  $700^\circ\text{C}$  и использованных в экспериментах по модифицированию их катионного состава.

приведенной на рис. 2б), СЭМ (рис. 3) и ЭДС (табл. 1). В качестве примера приведены данные, полученные для порошка танталата лития. Полученные сведения были отправной точкой и оказались весьма полезными в последующей работе с хлоридными расплавами-модификаторами ( $0.35\text{CaCl}_2-0.65\text{LiCl}$ ) и ( $0.40\text{CaCl}_2-0.60\text{KCl}$ ). Поскольку в отличие от калия сродство к кислороду у кальция больше, чем у лития, ожидалось, что при контакте ниобата и танталата лития с кальцийсодержащими расплавами будет протекать реакция изоморфного гетеровалентного замещения ионов лития ионами кальция в микрокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  с образованием метаниобата или метатанталата кальция ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ ) и их твердых растворов с катионными вакансиями:  $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_{x/2}\text{V}_{\text{Li}/2}\text{NbO}_3$  и  $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_{x/2}\text{V}_{\text{Li}/2}\text{TaO}_3$ .

Первоначально эксперименты с этими расплавами были выполнены в инертной (аргон) и воздушной газовых средах, для того чтобы оценить возможное влияние кислорода воздуха и присутствующих в нем следов влаги на процесс изоморфного заме-



**Рис. 3.** Микрофотография СЭМ порошка танталата лития после его изотермической обработки в эвтектической смеси хлоридов лития и калия при 700°C.

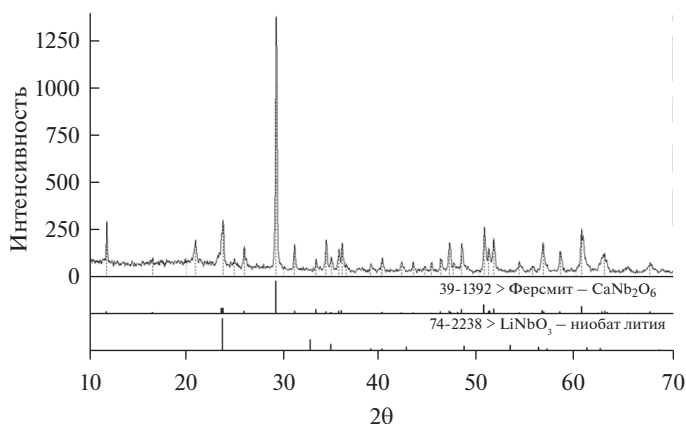
щения, состав и структуру конечного продукта. Из приведенных в качестве типичного примера сведений о химическом составе водного раствора охлажденной реакционной солевой смеси  $0.4\text{CaCl}_2-0.6\text{KCl}$  после ее взаимодействия с танталатом лития при 750°C в течение 5-и ч (табл. 2) следует, что в том и другом случаях произошла реакция изоморфного замещения. Отношение концентраций оставшегося в расплаве кальция и появившегося в нем лития в результате прошедшей в инертной и воздушной газовых атмосферах реакции было приблизительно одинаковым (192.3 в воздушной и 231.0 в аргоновой атмосфере). Поэтому последующие исследования проводились, как правило, в воздушной атмосфере. Было установлено также, что обработка ниобата и танталата лития в разных по катионному составу калийсодержащих хлоридных расплавах не влияла на химический состав конечных продуктов реакций гетеровалентного замещения. Более точная и надежная информация о химическом и фазовом составех, а также о морфологии и структуре модифицированных в солевых расплавах ниобата и танталата лития была получена с помощью рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

Из рентгенограммы модифицированного в расплаве ( $0.35\text{CaCl}_2-0.65\text{LiCl}$ ) порошка ниобата лития (рис. 4) видно, что при изоморфном гетеровалентном замещении про-

*Таблица 1*

**Концентрация элементов (ат. %) в точках поверхности порошка танталата лития после его изотермической обработки в эвтектической смеси хлоридов лития и калия, отмеченных на рис. 3, по результатам ЭДС**

№ позиции	O	Cl	K	Ta
1	76.05	0.00	0.00	23.95
2	75.88	0.00	0.00	24.12



**Рис. 4.** Дифрактограмма ниобата лития, модифицированного в расплавленной смеси хлоридов лития и кальция при  $700^\circ\text{C}$ .

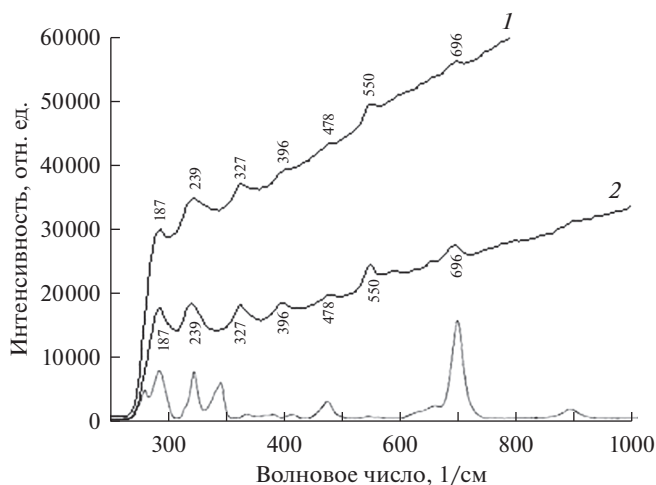
дуктом реакции был бипирамидальный метаниобат кальция ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) с орторомбической структурой типа феррита, кристаллизующейся в пространственной группе *Pbcn*. В то же время сопоставительный анализ проявляющихся на этой рентгенограмме остаточных пиков ниобата лития и рентгенограммы чистого  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 2а) показал увеличение параметров кристаллической решетки *a* и *c*, а также объема элементарной ячейки *V* в модифицированном порошке ( $a = 5.19630 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.95273 \text{ \AA}$ ,  $V = 326.27 \text{ \AA}^3$ ) по сравнению с исходным ниобатом ( $a = 5.15252 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.87072 \text{ \AA}$ ,  $V = 318.91 \text{ \AA}^3$ ). Это свидетельствует не только об образовании новой фазы ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ), но и твердого раствора замещения ( $\text{Li}_{1-x}\text{Ca}_{x/2}\text{V}_{\text{Li}/2}\text{NbO}_3$ ).

Для модифицированного в расплаве ( $0.4\text{CaCl}_2-0.6\text{KCl}$ ) танталата лития характерно образование  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ , о чем свидетельствуют спектры КРС (рис. 5), и полученные методом СЭМ (рис. 6) изображения поверхности порошка во вторичных электронах, глубина проникновения которых в микрокристаллы не превышает 50 нм, а также данные рентгеновской ЭДС по элементному составу поверхностного слоя (табл. 3).

Таблица 2

**Элементный состав водного раствора охлажденной реакционной солевой смеси  $0.4\text{CaCl}_2-0.6\text{KCl}$  после ее взаимодействия с порошком танталата лития**

Элемент	Концентрация элементов в водном растворе реакционной солевой среды, мг/л		
	исходный расплав	после опыта в воздухе	после опыта в аргоне
К	3583.00	4024.00	6016.00
Li	0.11	14.80	19.90
Ca	2480.00	2847.00	4240.00



**Рис. 5.** Спектры КРС поверхности порошков  $\text{LiTaO}_3$ , обработанных расплавом  $(0.4\text{CaCl}_2-0.6\text{KCl})$  в аргон-вой (1) и воздушной (2) газовой атмосфере при  $750^\circ\text{C}$ . Здесь же показаны для сравнения справочные данные для спектра  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  [15].

Спектры КРС демонстрируют идентичность продуктов, получаемых в инертной и кислородсодержащей газовых атмосферах, а также их хорошее согласие с литературными данными (нижняя вкладка на рис. 5) для неориентированного образца минерала ринерсонита [15].

В отличие от порошков чистых ниобата и танталата лития, морфологические черты которых можно видеть на примере  $\text{LiTaO}_3$  после термической обработки при  $700^\circ\text{C}$  в эвтектике  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  (рис. 3), их порошки, обогащенные продуктами изоморфного замещения ионов лития ионами кальция, более разнообразны по форме и размерам образующих их частиц (рис. 6). Хорошо видны наноразмерные пластинки и нити.

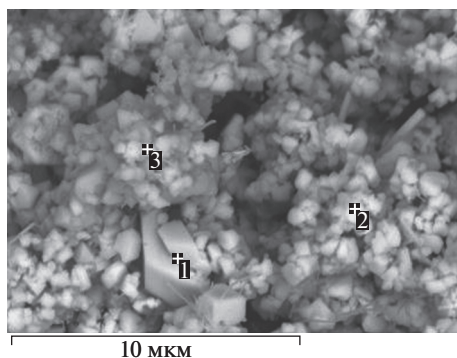
При увеличении времени изотермической выдержки ниобата и танталата лития в кальцийсодержащих хлоридных расплавах можно добиться контролируемого изоморфного замещения вплоть до полной замены лития кальцием. В качестве иллю-

Таблица 3

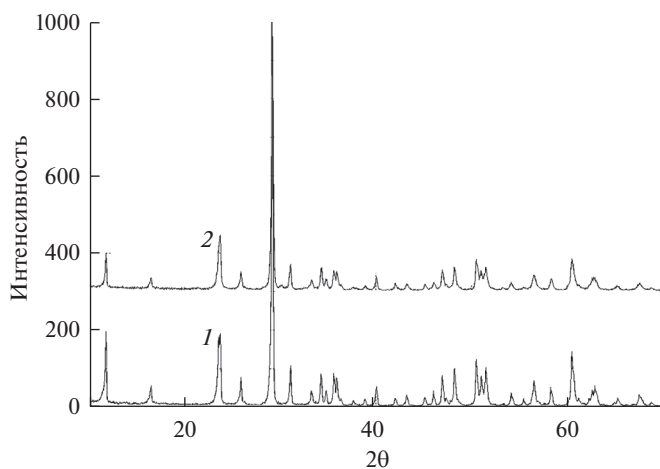
**Концентрация элементов (ат. %) в точках поверхности порошка танталата лития после его изотермической обработки в расплавленной смеси хлоридов калия и кальция, отмеченных на рис. 6, по результатам ЭДС**

№ позиции	O	Cl	K	Ca	Ta
1	68.15	2.89	0.00	10.88	18.08
2	56.40	2.55	0.00	14.96	26.10
3	60.77	4.00	0.00	12.85	22.38





**Рис. 6.** Микрофотография СЭМ порошка танталата лития после его изотермической обработки в расплавленной смеси хлоридов калия и кальция при  $750^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Дифрактограммы ниобата лития, модифицированного в хлоридных расплавах  $0.35\text{CaCl}_2\text{--}0.65\text{LiCl}$  при  $700^\circ\text{C}$  (1) и  $0.4\text{CaCl}_2\text{--}0.6\text{KCl}$  при  $750^\circ\text{C}$  (2) в течение 7 ч.

страции на рис. 7 приведены рентгенограммы продуктов взаимодействия ниобата лития с расплавами ( $0.35\text{CaCl}_2\text{--}0.65\text{LiCl}$ ) и ( $0.40\text{CaCl}_2\text{--}0.60\text{KCl}$ ) в течение 7-и ч. Видно, что литий полностью замещен кальцием с образованием однофазного порошкообразного метаниобата кальция стехиометрического состава.

Таким образом, все рассмотренные выше примеры иллюстрируют простой способ модифицирования химического состава мелкокристаллических порошков ниобата или танталата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ) в кальцийсодержащих хлоридных расплавах при температурах, не превышающих  $800^\circ\text{C}$ , основанный на реакции изоморфного гетеро-валентного замещения. Ее продуктами являются метаниобат или метатанталат кальция ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ ) вне зависимости от состава использованного в работе распла-

ва-модификатора и газовой атмосферы над оксидно-хлоридной реакционной средой. Результаты исследования продемонстрировали также возможность частичной или полной замены ионов лития в кристаллической решетке его ниобата или танталата на ионы кальция и существенного изменения морфологии продуктов изоморфного гетероалентного замещения.

Авторы искренне благодарят сотрудников ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН А.А. Панкратова и Н.И. Москаленко за анализ состава и морфологии модифицированных оксидных продуктов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00475а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975.
2. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Санкт-Петербург: Наука, 2002.
3. Kimura T. Molten salt synthesis of ceramic powders. in: advances in ceramics – synthesis and characterization, processing and specific applications. Prof. Costas Sikalidis, Ed., In Tech. 2011. P. 75–100.
4. Li L., Deng J., Chen J., Xing X. // Chem. Sci. 2016. 7. P. 855–865.  
<https://doi.org/10.1039/c5sc03521j>
5. Nakayama Y., Pauzauskie P.J., Radenovic A., Onorato R.M, Saykally R.J., Liphardt J., Yang P. // Nature. 2007. 447. P. 1098–1101.  
<https://doi.org/10.1038/nature05921>
6. Xu Ch-Y., Zhen L., Yang R., Wang Z.L. // J. Am. Chem. Soc. 2007. 129. P. 15444–15445.  
<https://doi.org/10.1021/ja077251t>
7. Subhan F., Azam S., Khan G., Irfan M., Muhammad S., Al-Sehemi A.G., Naqib S.H., Khenata R., Khan S., Kityki I.V., Amin B. // J. Alloys and Compd. 2019. 785. P. 232–239.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.140>
8. Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Morozova T.V. // Ferroelectrics. 1993. 138. P. 23–36.  
<https://doi.org/10.1080/00150199308017712>
9. Hsu W.T., Chen Z.B., Wu C.C., Choubey R. K., Lan C.W. Optical properties of Mg, Fe, Co-doped near-stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> single crystals / Materials. 2012. 5. P. 227–238.
10. Khokhlov V., Modenov D., Dokutovich V., Kochedykov V., Zakir'yanova I., Vovkotrub E., Beketov I. Lithium oxide solution in chloride melts as a medium to prepare LiCoO<sub>2</sub> nanoparticles // MRS Communications. 2014. 4. P. 15–18.
11. Modenov D.V., Dokutovich V.N., Khokhlov V.A., Antonov B.D., Kochedykov V.A., Zakir'yanova I.D. // Russian Metallurgy. 2013. № 2. P. 86–89.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029513020092>
12. Khokhlov V.A., Dokutovich V.N., Viugin N.A., Bobrova K.O. // Russian Metallurgy. 2019. № 2. P. 90–96.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029519020125>
13. Zhu Y., Lin S., Liu Y., Ma D., Wang B. // Materials and Manufacturing Processes. 2015. 30. P. 1342–1347.  
<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1037915>

14. Yang T., Liu Y., Zhang L., Hu M., Yang Q., Huang Z., Fang M. // *Advanced Powder Technology*. 2014. **25**. P. 933–936.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.011>
15. RRUFF Database. <http://rruff.info/Rynersonite/R080064>

### Cation Composition Modifying of LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> Nanopowder in Calciumcontaining Chloride Melts

V. A. Khokhlov<sup>1,2</sup>, N. A. Viugin<sup>1</sup>, V. N. Dokutovich<sup>1</sup>, I. D. Zakir'yanova<sup>1,2</sup>, B. D. Antonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

Ionic composition of lithium metaniobate and metatantalate nanopowders is modified in calciumcontaining chloride melts. Investigation of the reaction products by the methods of X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersion X-ray spectroscopy and elemental chemical analysis showed that surface layer of the modified small-dimension particles of lithium niobate and tantalate powders is enriched with the calcium metaniobates or metatantalate (CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) formed in the result of the isomorphous heterovalent substitution reaction of lithium ions by calcium ions in molten LiCl–CaCl<sub>2</sub> and KCl–CaCl<sub>2</sub> mixtures at the temperatures of 700 и 750°C.

*Keywords:* functional oxide materials, inorganic synthesis, chemical composition modifying, chloride melt, lithium metaniobate and metatantalate, nanopowders

#### REFERENCES

1. Kuz'minov Yu.S. Niobat i tantalat litiya – materialy dlya nelineynoy optiki [Lithium niobate and tantalate – materials for nonlinear optics]. M: Nauka Publ., 1975. (in Russian).
2. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T. Segnetoelektricheskie tvjerdye rastvory na osnove oksidnykh soedineniy niobiya i tantala [Ferroelectric solid solutions based on oxide compounds of niobium and tantalum]. St. Petersburg: Nauka Publ. 2002. (in Russian).
3. Kimura T. Molten salt synthesis of ceramic powders. in: advances in ceramics – synthesis and characterization, processing and specific applications. Prof. Costas Sikalidis, Ed., InTech. 2011. P. 75–100.
4. Li L., Deng J., Chen J., Xing X. // *Chem. Sci*. 2016. **7**. P. 855–865.  
<https://doi.org/10.1039/c5sc03521j>
5. Nakayama Y., Pauzauskis P.J., Radenovic A., Onorato R.M., Saykally R.J., Liphardt J., Yang P. // *Nature*. 2007. **447**. P. 1098–1101.  
<https://doi.org/10.1038/nature05921>
6. Xu Ch-Y., Zhen L., Yang R., Wang Z.L. // *J. Am. Chem. Soc*. 2007. **129**. P. 15444–15445.  
<https://doi.org/10.1021/ja077251t>
7. Subhan F., Azam S., Khan G., Irfan M., Muhammad S., Al-Sehemi A.G., Naqib S.H., Khenata R., Khan S., Kityki I.V., Amin B. // *J. Alloys and Compd*. 2019. **785**. P. 232–239.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.140>
8. Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Yu.N., Morozova T.V. // *Ferroelectrics*. 1993. **138**. P. 23–36.  
<https://doi.org/10.1080/00150199308017712>
9. Hsu W.T., Chen Z.B., Wu C.C., Choubey R. K., Lan C.W. Optical properties of Mg, Fe, Co-doped near-stoichiometric LiTaO<sub>3</sub> single crystals / *Materials*. 2012. **5**. P. 227–238.
10. Khokhlov V., Modenov D., Dokutovich V., Kochedykov V., Zakir'yanova I., Vovkotrub E., Beketov I. Lithium oxide solution in chloride melts as a medium to prepare LiCoO<sub>2</sub> nanoparticles // *MRS Communications*. 2014. **4**. P. 15–18.

11. Modenov D.V., Dokutovich V.N., Khokhlov V.A., Antonov B.D., Kochedykov V.A., Zakir'yanova I.D. // *Russian Metallurgy*. 2013. № 2. P. 86–89.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029513020092>
12. Khokhlov V.A., Dokutovich V.N., Viugin N.A., Bobrova K.O. // *Russian Metallurgy*. 2019. № 2. P. 90–96.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029519020125>
13. Zhu Y., Lin S., Liu Y., Ma D., Wang B. // *Materials and Manufacturing Processes*. 2015. **30**. P. 1342–1347.  
<https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1037915>
14. Yang T., Liu Y., Zhang L., Hu M., Yang Q., Huang Z., Fang M. // *Advanced Powder Technology*. 2014. **25**. P. 933–936.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2014.01.011>
15. RRUFF Database. <http://rruff.info/Rynersonite/R080064>