

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.43+546.81

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ BaSnO_3

© 2024 г. Т. Л. Симоненко^а, *, Н. П. Симоненко^а, Р. А. Ребров^а, Е. П. Симоненко^а

^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: egorova.offver@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 20.08.2024 г.

Принята к публикации 31.08.2024 г.

Изучен процесс синтеза гексагидроксостанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$, а также его термическая де-струкция с образованием станната бария BaSnO_3 . Показано, что наиболее интенсивное разложе-ние $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ происходит в температурном интервале 200–650°С. Кристаллизация BaSnO_3 про-текает в узком диапазоне температур (650–675°С), а максимум соответствующего экзотермическо-го эффекта расположен при 667°С. Установлено, что при 500°С $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ полностью разлагается (в течение 60 мин) с образованием рентгеноаморфного порошка. В условиях выдержки материала при 600°С (60 мин) происходит кристаллизация станната бария BaSnO_3 со структурой перовски-та. Содержащаяся в составе полупродукта кристаллическая примесь карбоната бария сохраняется вплоть до 600°С, а при температурах от 700°С формируется однофазный BaSnO_3 . Температура кри-сталлизации станната бария может быть снижена на 50–75°С за счет термической выдержки по-рошка в течение 40–60 мин. В условиях выдержки полупродукта при 600°С в течение 60 мин обра-зуется станнат бария со средним размером кристаллитов 21 ± 2 нм, а при 700°С имеет место незна-чительное увеличение данного параметра (до 22 ± 2 нм). С ростом температуры до 1000°С интен-сифицируется процесс укрупнения кристаллитов (до 34 ± 3 нм). Полученный порошок BaSnO_3 , по данным растровой электронной микроскопии, состоит из микростержней (средняя длина состав-ляет ~85 мкм; средний диаметр — около 10 мкм). Поверхность стержней частично покрыта сфери-ческими частицами, сформированными из более мелких первичных частиц размером ~30 нм.

Ключевые слова: жидкофазный синтез, химическое осаждение, гексагидроксостаннат бария, стан-нат бария, перовскит, нанопорошок

DOI: 10.31857/S0044457X24120014, EDN: IXVPHC

ВВЕДЕНИЕ

Станнат бария представляет собой соединение с кубической структурой типа перовскита (струк-турная формула ABO_3 , пр. гр. $R\bar{3}m$, ширина за-прещенной зоны 3.1–3.5 эВ), характеризующее-ся высокой подвижностью электронов, хими-ческой и термической стабильностью, а также низким коэффициентом термического расши-рения [1–3]. При этом электрические свойства станната бария могут существенно изменяться при введении допантов в А- или В-подрешет-ку [4] или при варьировании кислородной сте-хиометрии соединения в процессе его получения [5]. Так, согласно [6], введение донорных при-месей в структуру BaSnO_3 повышает concentra-

цию электронов, способствуя росту электропро-водности, а в работе [7], где совмещены экспе-риментальные подходы и методы компьютерного моделирования, показано, что допирование эле-ментами с переменной валентностью позволяет изменять ширину запрещенной зоны BaSnO_3 от 3 до 4 эВ.

Необходимо отметить, что в системе BaO-SnO_2 помимо BaSnO_3 присутствуют еще соединения Ba_2SnO_4 и $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ (зафиксирова-но при температуре 1400°С), которые относятся к фазам Раддлсдена–Поппера (общая струк-турная формула $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где $n = 1-\infty$) [8]. Ортостаннат бария (Ba_2SnO_4) характеризуется тетрагональной кристаллической структурой типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$), состоящей из

чередующихся слоев BaO со структурой каменной соли, разделенных слоем со структурой перовскита (BaSnO_3) вдоль трансляционного вектора c [9, 10]. Соединение $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где $n = 2$) также кристаллизуется в тетрагональной сингонии, но состоит уже из двойных блоков BaSnO_3 , расположенных между слоями BaO. Среди трех указанных соединений станнат бария является наиболее изученным, а материалы на его основе востребованы в области формирования устройств альтернативной энергетики (в качестве функциональных компонентов топливных элементов [11, 12], солнечных батарей [13, 14], суперконденсаторов [15], литий-ионных аккумуляторов [16, 17], газовых [18, 19] и электрокаталитических [20] сенсоров, оптоэлектронных приборов [21, 22], в фотокатализе [3, 23], а также при создании термоэлектрических устройств [24, 25]).

Традиционным подходом к получению станната бария является твердофазный синтез, предполагающий длительное спекание смеси исходных реагентов (BaCO_3 и SnO_2 [26], $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и SnO_2 [27], BaC_2O_4 и SnC_2O_4 [28]) в диапазоне температур 1000–1400°C. Однако данный метод синтеза зачастую приводит к формированию порошков с низкой удельной площадью поверхности, имеющих в составе крупные агломераты, кроме того, итоговый продукт нередко содержит примеси в виде непрореагировавших компонентов реакционной смеси или не полностью разложившихся промежуточных продуктов. Указанные особенности могут негативно сказываться на способности полученных целевых порошков к спеканию, требуя повышенные температуры (до 1600°C) для получения плотных керамических образцов. Снизить температуру синтеза оксидных наноматериалов, в том числе станната бария, можно благодаря использованию различных жидкофазных методов синтеза, в частности химического осаждения [29–31], гидротермального [32–34] и сольватермального [35] методов, золь-гель технологии [36], методов сжигания [4, 37–39], синтеза в расплавах солей [1] и микроэмульсиях [40]. Привлечение указанных методов позволяет гибко корректировать параметры синтетического процесса (температуру, тип и концентрацию исходных реагентов, величину pH, введение дополнительных структурообразователей), контролируя микроструктурные осо-

бенности целевых продуктов, зачастую оказывающие определяющее влияние на функциональные свойства материалов. При этом необходимо отметить, что одним из наиболее удобных и востребованных среди перечисленных методов является химическое осаждение. На сегодняшний день в литературе описаны различные варианты подходов к его реализации с применением в качестве прекурсоров смешанных гидроксидов [41, 42], алкоксидов [43, 44], оксалатов [30, 45, 46], ацетатов [2, 3], а также пероксокомплексов [47–49].

Цель настоящей работы — изучение кинетики процесса термической деструкции гексагидроксостанната бария, полученного методом химического осаждения, рассмотрение особенностей трансформации его кристаллической структуры, а также изменения набора функциональных групп в составе материала в ходе его термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе синтеза проводили совместное химическое осаждение гексагидроксостанната бария. С этой целью к разбавленному раствору хлорида олова(II) в соляной кислоте ($C_{\text{Sn}} = 0.033$ моль/л) при непрерывном перемешивании добавляли водный раствор гидроксида натрия ($C = 1$ моль/л), дожидаясь полного растворения осадка, формирующегося в процессе введения первых порций NaOH. Далее реакционную систему выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем приливали к ней разбавленный водный раствор нитрата бария ($C = 0.1$ моль/л) для достижения необходимого стехиометрического соотношения металлов ($\text{Ba} : \text{Sn} = 1 : 1$), наблюдая постепенное формирование частиц $\text{BaSn}(\text{OH})_6$. Далее с помощью циклического центрифугирования проводили отделение и очистку образовавшегося осадка гексагидроксостанната бария дистиллированной водой, после чего осуществляли его сушку при температуре 100°C в течение 1 ч.

Термическое поведение сформированного в результате синтеза $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ и процесс кристаллизации BaSnO_3 изучали с помощью синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) в различных температурных режимах (нагрев со скоростью 10 град/мин до 500, 600 и 700°C с по-

следующей выдержкой при указанной температуре в течение 60 мин, а также нагрев до 1000 °С с последующей выдержкой в течение 10 мин) в потоке воздуха (250 мл/мин) с использованием термоанализатора SDT Q-600.

Определение набора функциональных групп в составе материалов проводили методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-08. Непосредственно перед записью спектров были приготовлены суспензии на основе полученных порошков в вазелиновом масле, которые далее в виде пленок помещали между двумя стеклами из бромида калия. Время накопления сигнала в процессе регистрации спектров пропускания в интервале 350–4000 см^{–1} составляло 15 с, спектральное разрешение – 1 см^{–1}.

Кристаллическую структуру полученных порошков исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 2θ 15°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK_α-излучением (λ = 1.5418 Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, I = 40 мА) и разрешением 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с. Расчет среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где D, λ, k, β и θ – средний размер области когерентного рассеяния, длина волны рентгеновского излучения, постоянная Шеррера, ширина рефлекса на полувысоте и угол дифракции соответственно.

Особенности микроструктуры полученных образцов были изучены с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ; двулучевой растровый электронно-ионный микроскоп FIB-SEM Tescan Amber, ускоряющее напряжение 2 кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования было изучено термическое поведение сформированных полупродуктов. Как видно из кривых ТГА (рис. 1а), при нагревании порошка в токе воздуха происходит ступенчатая потеря массы. Так, в интервале температур 25–200 °С имеет место практически линейное уменьшение величины данного параметра на 1.4–2.2%, связанное с удалением остаточного растворителя и сорбированных атмосферных газов. При дальнейшем нагревании материала в температурном диапазоне 200–650 °С происходит интенсивная потеря массы (на 13.5–13.8%), сопровождаемая эндотермическим тепловым эффектом с минимумом при 257 °С на кривой ДСК (рис. 1б), что относится к активному разложению полупродукта и формированию оксида бария-олова. Такое поведение исследуемого порошка хорошо согласуется с литературными данными [50, 51] и связано с его дегидратацией. Продолжение повышения температуры приводит к появлению следующей ступени потери массы (Δm = 0.3%) в узком диапазоне 650–675 °С и соответствующего экзоэффекта с максимумом при 667 °С. Наблюдаемый эффект, вероятно, отвечает взаимодействию SnO₂

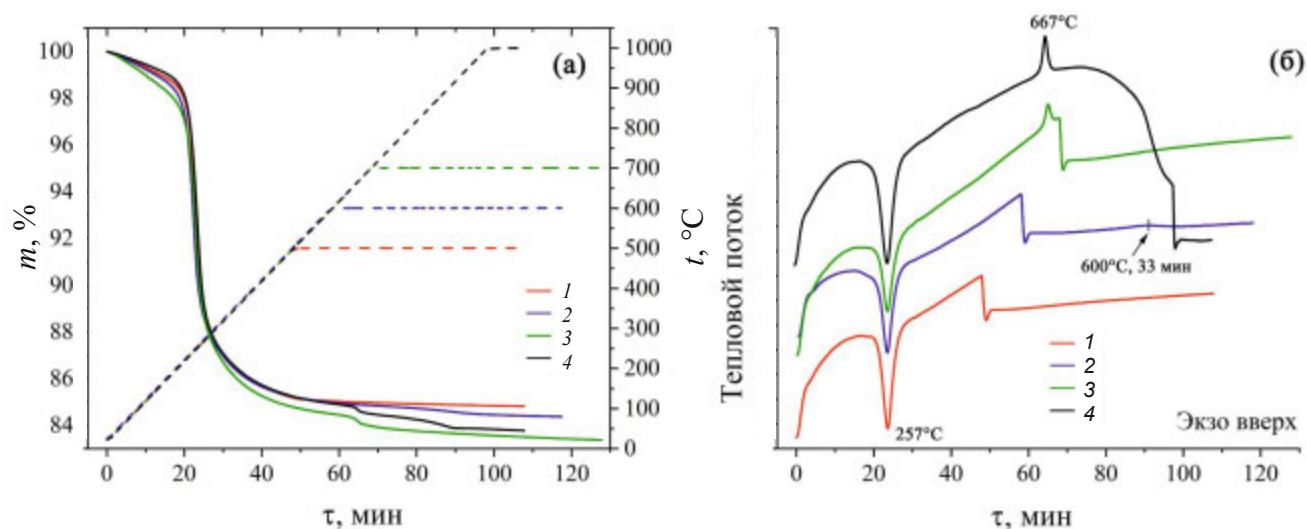


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа (ТГА (а), ДСК (б)) в различных режимах для полученного полупродукта.

с BaCO_3 , в результате которого происходит кристаллизация BaSnO_3 и выделение диоксида углерода. Наличие в составе реакционной системы карбоната бария объясняется реакцией полупродукта, предположительно $\text{BaSn}(\text{OH})_6$, при его хранении с содержащимся в воздушной атмосфере CO_2 [51]. Дальнейшее нагревание порошка сопровождается ступенью потери массы ($\sim 0.7\%$) в интервале температур $675\text{--}920^\circ\text{C}$. Из кривой 4 ТГА (рис. 1а) также видно, что в результате последующего нагрева до 1000°C и выдержки при данной температуре в течение 10 мин уменьшение массы составляет $\sim 0.1\%$. Таким образом, при нагревании полупродукта до 1000°C с последующей выдержкой порошка суммарная потеря массы составляет $\sim 16.2\%$. Из кривой 3 ДСК (рис. 1б) видно, что при нагревании вещества до 700°C , как и в предыдущем случае, в интервале температур $650\text{--}675^\circ\text{C}$ присутствует экзотермический эффект с максимумом около 667°C , предположительно относящийся к кристаллизации BaSnO_3 , а на кривой ТГА имеет место соответствующая ступень потери массы, связанная с разложением карбоната бария. Выдержка порошка при 700°C в течение 60 мин, как видно из термограмм, не сопровождается заметными тепловыми эффектами, а потеря массы на данном этапе составляет $\sim 0.7\%$. Далее было изучено влияние выдержки полупродукта при температурах $<650^\circ\text{C}$ на процесс его разложения и кристаллизации станната бария. Так, нагревание порошка до 600°C с последующей выдержкой его при данной температуре приводит к значительному изменению вида соответствующих термограмм. Как видно из кривой 2 ТГА (рис. 1а), в течение 17 мин с момента начала выдержки имеет место линейная потеря массы величиной $\sim 0.2\%$, а далее наблюдается интенсификация уменьшения массы ($\Delta m = 0.4\%$ в интервале 17–39 мин после начала выдержки), которая сопровождается широким малоинтенсивным экзотермическим тепловым эффектом (с максимумом около 33 мин после начала выдержки при 600°C), относящимся, вероятно, к разложению карбоната бария и кристаллизации целевого продукта (BaSnO_3). Таким образом, было показано, что процесс трансформации полупродукта зависит не только от температуры, но и от длительности термообработки. Аналогично был проведен синхронный термический анализ порошка в условиях его выдержки при

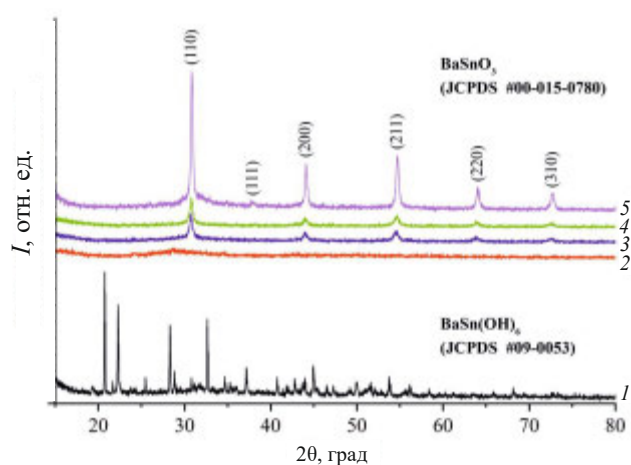


Рис. 2. Рентгенограммы полупродукта (I) и порошков, полученных при различных режимах термообработки: 2 — 500°C , 1 ч; 3 — 600°C , 1 ч; 4 — 700°C , 1 ч; 5 — 1000°C , 10 мин.

500°C . Так, из кривой 1 ТГА видно, что на всем протяжении выдержки при указанной температуре происходит близкое к линейному уменьшение массы, а на соответствующей кривой ДСК в рассматриваемом временном диапазоне отсутствуют тепловые эффекты, что свидетельствует о недостаточно жестких условиях, необходимых для кристаллизации станната бария. В связи с сохраняющейся скоростью падения массы в условиях выдержки при 500°C , вероятно, увеличение длительности данного процесса может привести к формированию целевого кристаллического продукта.

Кристаллическая структура полупродукта и полученных в результате его дополнительной термообработки в различных условиях порошков была изучена с помощью РФА (рис. 2). Как видно из полученных данных, рентгенограмма полупродукта, прошедшего сушку при 100°C , содержит набор рефлексов, характерных для гексагидроксостанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$, который имеет кристаллическую структуру с моноклинной элементарной ячейкой (пр. гр. $P2_1/n$, JCPDS #09-0053) [51]. С учетом того, что на этапе синтеза в качестве источника катионов олова нами был использован хлорид олова(II), вероятно, в выбранных условиях имеет место его окисление с образованием катионов Sn^{4+} . Также следует отметить, что в составе полупродукта, по данным рентгенофазового анализа (малоинтенсивный рефлекс около 24°), присутствует небольшое количество примеси BaCO_3 , образовавшееся

гося на этапе сушки материала в воздушной атмосфере. При этом в работе [51] был получен $\text{BaSn}(\text{OH})_6$, содержащий гораздо большее количество примеси карбоната бария, что может быть связано и с проведением сушки полупродукта при более высокой температуре (110°C). Порошок, полученный нами в условиях термического анализа путем термообработки полупродукта в токе сухого воздуха при 500°C в течение 60 мин, является рентгеноаморфным, что свидетельствует о полном разложении гексагидроксостанната бария. На рентгенограмме данного образца можно заметить лишь малоинтенсивный сигнал, который относится к сохранившейся примеси BaCO_3 , что хорошо согласуется с результатами термического анализа: отсутствуют ступень потери массы и экзотермический эффект, соответствующие разложению карбоната бария и кристаллизации станната бария. Выдержка полупродукта в токе сухого воздуха при 600°C в течение 60 мин, как видно из соответствующей рентгенограммы, приводит к кристаллизации целевого продукта — станната бария BaSnO_3 со структурой перовскита (кубическая элементарная ячейка, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, JCPDS #00–015–0780) [51]. При этом полученные результаты также свидетельствуют о том, что в данных условиях все еще сохраняется небольшая примесь карбоната бария, т.е. имеет место образование нанокompозита $\text{BaSnO}_3/\text{BaCO}_3$, что согласуется с данными указанных выше авторов. Таким образом, наблюдаемый на кривой ДСК этого образца экзотермический эффект в интервале 17–39 мин после начала выдержки при 600°C в первую очередь можно отнести к кристаллизации станната бария, а соответствующая ступень потери массы может отвечать началу процесса разложения карбоната бария. Для порошка, полученного термообработкой гексагидроксостанната бария при 700°C в течение 60 мин, набор и относительная интенсивность рефлексов совпадают с сигналами для основной фазы предыдущего образца. Следует отметить, что в данном случае отсутствует рефлекс, относящийся к примеси карбоната бария, а полученный продукт является однофазным станнатом бария. Нагрев же полупродукта до 1000°C и выдержка при данной температуре в течение 10 мин также приводят к образованию BaSnO_3 , не содержащего каких-либо кристаллических примесей. Из рисунка видно, что для данного об-

разца в разы увеличилась интенсивность рефлексов, это может быть связано с интенсификацией процесса структурообразования и спекания оксидных частиц. Так, для оценки зависимости среднего размера областей когерентного рассеяния станната бария от условий термообработки $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ был проведен расчет с использованием формулы Шеррера по наиболее интенсивному рефлексу (110). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях выдержки полупродукта при 600°C в течение 60 мин образуется станнат бария со средним размером ОКР 21 ± 2 нм, а при 700°C имеет место незначительное увеличение данного параметра (до 22 ± 2 нм). С ростом же температуры до 1000°C (при выдержке в течение 10 мин) происходит заметная интенсификация процесса укрупнения ОКР — фиксируется рост на 55% (до 34 ± 3 нм). Таким образом, процесс кристаллизации BaSnO_3 зависит не только от температуры, но и от длительности термообработки $\text{BaSn}(\text{OH})_6$. За счет выдержки в течение 60 мин температура кристаллизации может быть снижена с 700 до 600°C , но при этом сохраняется небольшая примесь карбоната бария и формируется нанокompозит $\text{BaSnO}_3/\text{BaCO}_3$.

Набор функциональных групп в составе полупродукта и его трансформация в результате термообработки были изучены методом ИК-спектроскопии (рис. 3). В спектре пропускания полупродукта присутствует широкая и достаточно интенсивная полоса поглощения в области

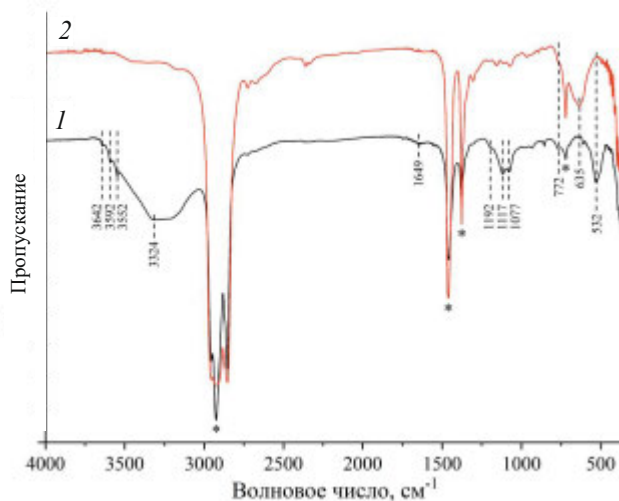


Рис. 3. ИК-спектры полупродукта (1) и оксидного порошка, полученного в результате термообработки при 1000°C в течение 10 мин (2); звездочкой обозначены полосы поглощения вазелинового масла.

3050–3700 cm^{-1} с максимумом при 3324 cm^{-1} , а также пересекающиеся с ней узкие малоинтенсивные полосы с максимумами при 3552, 3592 и 3642 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям ОН-групп [51–53]. Полоса поглощения с максимумом около 1649 cm^{-1} связана с присутствием физически адсорбированных молекул воды и относится к деформационным колебаниям $\delta(\text{OH})$. Сигнал при 532 cm^{-1} отвечает валентным колебаниям функциональной группы Sn–ОН, а полоса поглощения при $\sim 772 \text{ cm}^{-1}$ является характерной для связей Ва–О и Sn–О–Ва [51]. Набор полос с максимумами при 1077, 1117 и 1192 cm^{-1} , по-видимому, относится к колебаниям присутствующих в составе полупродукта карбонатных групп. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуются с данными РФА и подтверждают образование в качестве полупродукта гек-

сагидроксостанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$. Из ИК-спектра порошка, полученного в результате термообработки при 1000°C в течение 10 мин, видно, что полосы поглощения, относящиеся к колебаниям гидроксо- и карбонатных групп, практически полностью исчезают. Также термообработка приводит к исчезновению полосы поглощения с максимумом около 532 cm^{-1} , связанной с колебаниями группы Sn–ОН, что свидетельствует о разложении указанного полупродукта. Одновременно с этим в спектре порошка появляется новая полоса поглощения с максимумом при 635 cm^{-1} , которая относится к колебаниям связи SnO_3^{2-} и является характерной для станната бария BaSnO_3 [50]. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными синхронного термического и рентгенофазового анализа, подтверждая формирова-

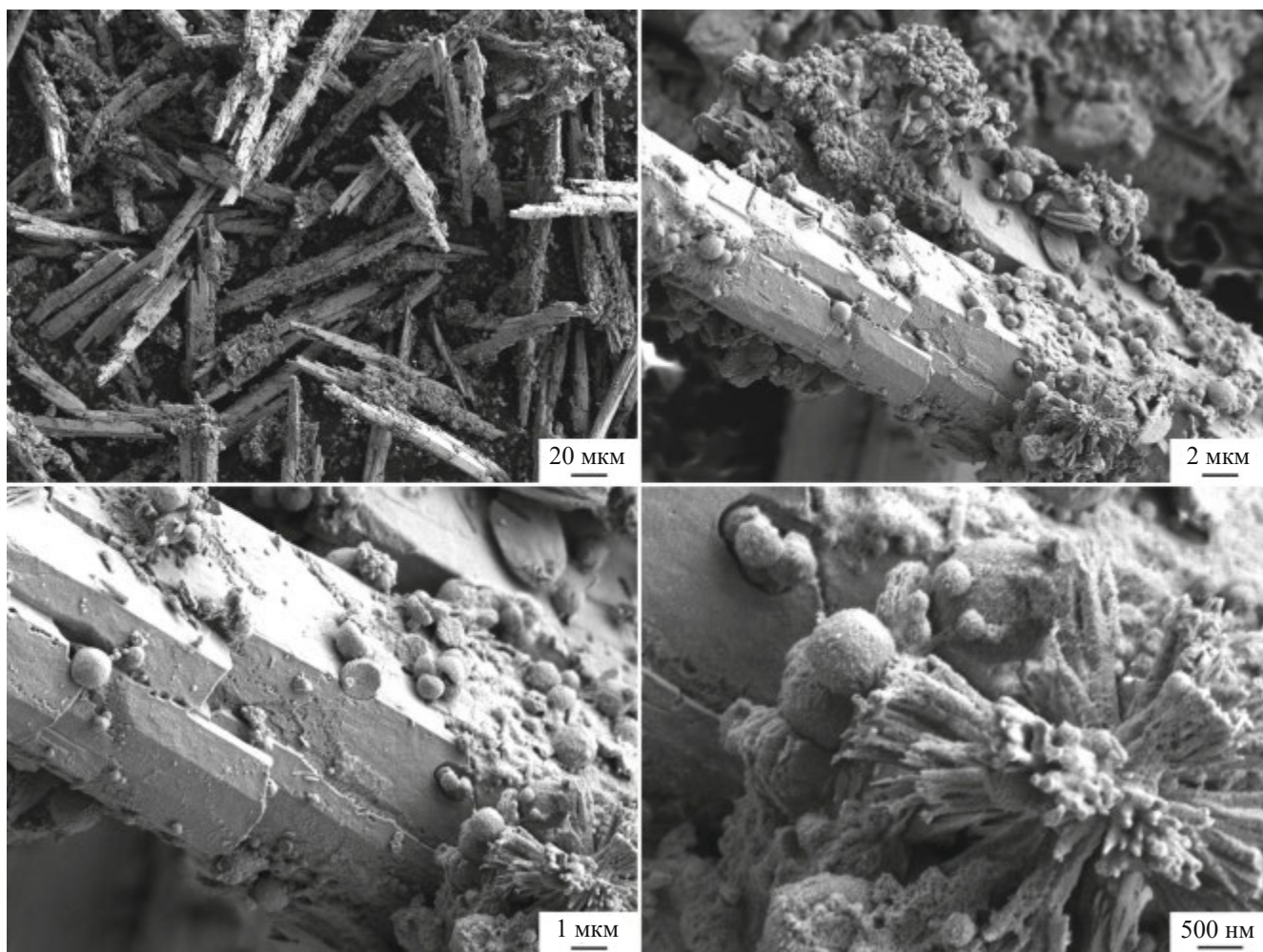


Рис. 4. Микроструктура порошка BaSnO_3 , полученного в результате термообработки полупродукта при 700°C в течение 1 ч.

ние в качестве полупродукта гексагидроксостанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$, а также его полную термическую деструкцию с образованием целевого станната бария BaSnO_3 .

Микроструктура нанопорошка, полученного в ходе нагрева до 700°C с последующей выдержкой в течение 1 ч, была изучена с помощью РЭМ (рис. 4). Видно, что образец состоит из микростержней (средняя длина ~ 85 мкм; средний диаметр ~ 10 мкм), образованных вытянутыми структурами меньшей длины, имеющими четкие грани. Похожий тип микроструктуры наблюдался ранее авторами работ [42, 51], сообщавших, что формирование стержневидных структур закладывается еще на этапе осаждения гидроксостанната бария, а морфология сохраняется даже после проведения его термической деструкции в ходе получения целевого станната бария. При этом в исследовании [42] уточняется, что увеличение суммарной концентрации металлов от 0.05 до 0.4 моль/л способствует уменьшению средней длины стержней от 100–200 до 20–50 мкм. Поверхность полученных в нашей работе стержней частично покрыта сферическими частицами со средним размером ~ 800 нм, сформированными из более мелких, вероятно, первичных частиц размером ~ 30 нм. С учетом данных РФА для указанного образца можно предположить, что первичные частицы делятся на две фракции: около половины частиц являются монокристаллическими, а вторая часть состоит из двух кристаллитов. Дополнительно следует отметить, что в некоторых областях на поверхности крупных стержней присутствуют агломераты в виде пучков, состоящих из нескольких наностержней длиной ~ 1.6 мкм и диаметром ~ 80 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования изучен процесс синтеза гексагидроксостанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ методом совместного химического осаждения, а также его термическая деструкция с образованием микростержней станната бария BaSnO_3 . С помощью синхронного термического анализа исследовано термическое поведение сформированного полупродукта (гексагидроксостанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$) в токе сухого воздуха при различных режимах термообработки. Показано, что наиболее интенсивное разложение $\text{BaSn}(\text{OH})_6$, сопровождаемое активным поглощением энер-

гии, происходит в температурном диапазоне $200\text{--}650^\circ\text{C}$. Кристаллизация BaSnO_3 протекает в узком диапазоне температур ($650\text{--}675^\circ\text{C}$), а максимум соответствующего экзотермического эффекта расположен при 667°C . Результаты РФА позволили более подробно изучить процесс трансформации кристаллической структуры материала при различных условиях термообработки. В частности, было установлено, что полупродуктом является гексагидроксостаннат бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$, имеющий кристаллическую структуру с моноклинной элементарной ячейкой. С учетом того, что на этапе синтеза в качестве источника катионов олова нами был использован хлорид олова(II), вероятно, в выбранных условиях имеет место его окисление с образованием катионов Sn^{4+} . В составе полупродукта присутствует небольшое количество примеси BaCO_3 , образовавшейся на этапе сушки материала в воздушной атмосфере. Установлено, что при 500°C $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ полностью разлагается (в течение 60 мин) с образованием рентгеноаморфного порошка. В условиях выдержки материала при 600°C (60 мин) происходит кристаллизация станната бария BaSnO_3 со структурой перовскита. Обнаружено также, что содержащаяся в составе полупродукта кристаллическая примесь карбоната бария сохраняется вплоть до 600°C , а при температурах от 700°C формируется однофазный BaSnO_3 , что подтверждается и методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в нашем случае температура кристаллизации станната бария может быть снижена на $50\text{--}75^\circ\text{C}$ (до 600°C) за счет термической выдержки порошка в течение 40–60 мин, в таком случае формируется наноккомпозит $\text{BaSnO}_3/\text{BaCO}_3$. В условиях выдержки полупродукта при 600°C в течение 60 мин образуется станнат бария со средним размером ОКР 21 ± 2 нм, а при 700°C имеет место незначительное увеличение данного параметра (до 22 ± 2 нм). С ростом же температуры до 1000°C (при выдержке в течение 10 мин) происходит заметная интенсификация процесса укрупнения ОКР — рост на 55% (до 34 ± 3 нм). Таким образом, показано, что процесс кристаллизации BaSnO_3 зависит не только от температуры, но и от длительности термообработки $\text{BaSn}(\text{OH})_6$. Полученный порошок BaSnO_3 , по данным РЭМ, состоит из микростержней (средняя длина составляет ~ 85 мкм; средний диа-

метр — около 10 мкм), образованных вытянутыми структурами меньшей длины, имеющими четкие грани. Поверхность стержней частично покрыта сферическими частицами со средним размером ~800 нм, сформированными из более мелких первичных частиц размером ~30 нм, которые делятся на две фракции: около половины частиц являются монокристаллическими, а вторая часть состоит из двух кристаллитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mishra G., Minor C., Tiwari A. // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 295. P. 127042.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127042>
- Ochoa Munoz Y.H., Ponce M., Rodriguez Paez J.E. // *Powder Technol.* 2015. V. 279. P. 86.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>
- Alammar T., Mudring A.-V. // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. № 14. P. 6132.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02874>
- Chawla S., Aggarwal G., Kumar A. et al. // *ChemRxiv*. 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-c0500>
- Jaim H.M.I., Lee S., Zhang X. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. № 17.
<https://doi.org/10.1063/1.4996548>
- Song X., Wang G., Zhou L. et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2023. V. 6. № 18. P. 9756.
<https://doi.org/10.1021/acs.aem.3c01870>
- Lee S., Wang H., Gopal P. et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 21. P. 9378.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03381>
- Ochoa Y.H., Schipani F., Aldao C.M. et al. // *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. № 22. P. 3423.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2015.318>
- Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Rabchevsky E.V. et al. // *Trans. Kola Sci. Cent. RAS. Ser. Eng. Sci.* 2023. V. 3. № 3. P. 76.
<https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.3.013>
- Kumar U., Upadhyay S. // *J. Electron. Mater.* 2019. V. 48. № 8. P. 5279.
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07336-x>
- Akbar N., Paydar S., Afzal M. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 8. P. 5531.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.163>
- Zvonareva I.A., Starostin G.N., Akopian M.T. et al. // *J. Power Sources*. 2023. V. 565. P. 232883.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232883>
- Kumar A.A., Singh J., Rajput D.S. et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. V. 83. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.023>
- Purushotham Reddy N., Santhosh R., Fernandes J.M. et al. // *Mater. Lett.* 2022. V. 311. P. 131629.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131629>
- Geelani K.A., Alyousef H.A., Dahshan A. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024. V. 81. P. 436.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.116>
- Nithyadharseni P., Reddy M.V., Ozoemena K.I. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 3. P. A540.
<https://doi.org/10.1149/2.0961603jes>
- Cha Y.L., Kim S.H. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2020. V. 20. № 9. P. 5498.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17623>
- Bhattacharya A., Zhang Y., Wu H. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 20. P. 17461.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04302-w>
- Bhattacharya A., Jiang Y., Gao Q. et al. // *J. Mater. Res.* 2019. V. 34. № 12. P. 2067.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2019.95>
- Du H., Hu M., Li S. et al. // *J. Food Compos. Anal.* 2024. V. 133. P. 106475.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106475>
- James K.K., Krishnaprasad P.S., Hasna K. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2015. V. 76. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.07.024>
- Gong L., Yu R., Ohta H. et al. // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 19. P. 6317.
<https://doi.org/10.1039/D3DT01097J>
- Venkatesh G., Suganesh R., Jayaprakash J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2022. V. 787. P. 139237.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139237>
- Rajasekaran P., Arivanandhan M., Sato N. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 894. P. 162335.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162335>
- Rajasekaran P., Arivanandhan M., Kumaki Y. et al. // *CrystEngComm*. 2020. V. 22. № 32. P. 5363.
<https://doi.org/10.1039/D0CE00702A>
- Huang C., Wang X., Liu X. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. № 3. P. 583.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.001>
- Azad A.-M., Hon N.C. // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 270. № 1–2. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00370-3)
- Berbenni V., Milanese C., Bruni G. et al. // *Z. Naturforsch. B.* 2012. V. 67. № 7. P. 667.
<https://doi.org/10.5560/znb.2012-0125>
- Kurre R., Bajpai S., Bajpai P.K. // *Mater. Sci. Appl.* 2018. V. 09. № 01. P. 92.
<https://doi.org/10.4236/msa.2018.91007>

30. Song Y.J., Kim S. // J. Ind. Eng. Chem. 2001. V. 7. № 3. P. 183.
31. Haiduk Y.S., Korobko E.V., Radkevich L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601065>
32. Athawale A.A., Bapat M.S. D.P.A. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. V. 8. № 7. P. 3661. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.012>
33. Zhong F., Zhuang H., Gu Q. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 48. P. 42474. <https://doi.org/10.1039/c6ra05614h>
34. Lu W., Schmidt H. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 24. P. 10007. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2069-9>
35. Sewify G.H., Shawky A. // J. Colloid Interface Sci. 2023. V. 648. P. 348. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.201>
36. Licheron M., Jouan G., Husson E. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 12. P. 1453. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00002-2)
37. Deepa A.S., Vidya S., Manu P.C. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 5. P. 1830. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.056>
38. Stanulis A., Sakirzanovas S., Van Bael M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 64. № 3. P. 643. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2896-2>
39. Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Nipan G.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601089>
40. Ahmed J., Blakely C.K., Bruno S.R. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 9. P. 2282. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.044>
41. Tao S., Gao F., Liu X. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2000. V. 71. № 3. P. 223. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00618-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00618-3)
42. Buscaglia M.T., Leoni M., Viviani M. et al. // J. Mater. Res. 2003. V. 18. № 3. P. 560. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0072>
43. Lu W., Schmidt H. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 42. № 1. P. 55. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-1508-4>
44. Kofenstein R., Jager L., Zenkner M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 11. P. 2317. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.026>
45. Loginov A.V., Mateyshina Y.G., Aparnev A.I. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 10. P. 1660. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100130>
46. Bao M., Li W., Zhu P. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. № 24. P. 6617. <https://doi.org/10.1007/BF00356405>
47. Huang C., Wang X., Shi Q. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 8. P. 4002. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00269>
48. Shin S.S., Yeom E.J., Yang W.S. et al. // Science (80—). 2017. V. 356. № 6334. P. 167. <https://doi.org/10.1126/science.aam6620>
49. Shepherd W., Wilms M., van Embden J. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 79. P. 11880. <https://doi.org/10.1039/C9CC04838C>
50. Lu W., Schmidt H. // Ceram. Int. 2008. V. 34. № 3. P. 645. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.01.002>
51. Loginov A.V., Aparnev A.I., Uvarov N.F. et al. // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. № 11. P. 469. <https://doi.org/10.3390/jcs7110469>
52. Marikutsa A., Rumyantseva M., Baranchikov A. et al. // Materials (Basel). 2015. V. 8. № 9. P. 6437. <https://doi.org/10.3390/ma8095311>
53. Zhang Y., Xue Z., Yu C. et al. // e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 2021. V. 19. P. 104. <https://doi.org/10.1380/ejsnt.2021.104>

CHEMICAL PRECIPITATION OF $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ AND ITS THERMAL DESTRUCTION IN THE PROCESS OF BaSnO_3 PREPARATION

T. L. Simonenko^{a, *}, N. P. Simonenko^a, R. A. Rebrov^a, E. P. Simonenko^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: egorova.offver@mail.ru*

The synthesis of barium hexahydroxostannate $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ and its thermal destruction leading to the barium stannate BaSnO_3 have been studied. It is shown that the most intensive decomposition of $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ occurs in the temperature range of 200–650°C. Crystallization of BaSnO_3 proceeds in a narrow temperature range (650–675°C), and the maximum of the corresponding exo-effect is located at 667°C. It was found that at 500°C (within 60 min) $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ completely decomposes with the formation of X-ray amorphous powder. When the material is kept at 600°C (60 min), crystallization of barium stannate BaSnO_3 with perovskite structure takes place. The crystalline impurity of barium carbonate contained in the semiproduct is preserved up to 600°C, and at temperatures from 700°C the single-phase BaSnO_3 is formed. The crystallization temperature of barium stannate can be reduced by 50–75°C due to thermal exposure of the powder for 40–60 min. Holding the semiproduct at 600°C for 60 min forms barium stannate with an average crystallite size of 21 ± 2 nm, and at 700°C there is a slight increase in this parameter (up to 22 ± 2 nm). With increasing temperature up to 1000°C there is intensification of crystallite enlargement process (up to 34 ± 3 nm). The obtained BaSnO_3 powder, according to scanning electron microscopy data, consists of microrods (average length is about 85 μm ; average diameter is about 10 μm). The surface of the rods is partially covered with spherical particles formed from smaller primary particles of about 30 nm in size.

Keywords: liquid-phase synthesis, chemical precipitation, barium hexahydroxostannate, barium stannate, perovskite, nanopowder