ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 501-505

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 3 (2006) P. 501-505

УДК 546.42'654'74

ISSN 1729-4428

В.А. Куліченко[1], С.А. Неділько[2], О.Г. Дзязько[2], О.Г. Зенькович[2]

Фазоутворення та киснева нестехіометрія в системі La-Sr-Ni-O

[1]Київський національний університет будівництва та архітектури,
Повітрофлотський пр-т, 31 м. Київ, E-mail: toed@mail.ru
[2]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Володимирська, 64, м. Київ, E-mail: dziazko@univ.kiev.ua

Одержано нестехіометричні композиції загального складу $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ де $0\leq x\leq 2$. Показано, що при заміщенні La^{3+} на Sr^{2+} в фазі Руддлесдена-Поппера (ФРП) $La_{n-1}La_2Ni_nO_{3n+1}$ n=2 ($La_3Ni_2O_7$) відбувається перехід до ФРП n=1 (La_2NiO_4) та виділенням NiO. Досліджено вплив кисневої не стехіометрії на резистивні властивості складних оксидних композицій.

Ключові слова: фази Руддлесдена-Поппера (ФРП), заміщений нікелат лантану, киснева нестехіометрія.

Стаття поступила до редакції 21.04.2006; прийнята до друку 15.06.2006.

Вступ

Актуальним є пошук нових оксидних матеріалів для сучасної техніки, які мають задані фізико-хімічні характеристики. Серед таких матеріалів займають особливе місце оксидні сполуки на основі нікелатів рідкісноземельних елементів завдяки наявності цікавих електрофізичних, магнітних та каталітичних властивостей [1-4].

Приймаючи до уваги, що дослідження лантан-стронцієвих нікелатів обумовлено їх потенційним застосуванням в якості резистивних, та електродних матеріалів для різноманітних електрохімічних пристроїв, для успішної експлуатації подібних сполук необхідно визначити умови їх синтезу, стабільність фаз, що утворюються, а також дослідити їх властивості. З'ясування типу сполук, що утворюються в системі La-Sr-Ni-O та меж їх стійкості є проблемою важливою як з наукової, так і прикладної точки зору.

Огляд публікацій показує, що найменш дослідженими є межі стійкості та властивості сполук, що відносяться до фаз Руддлесдена-Поппера [5-6]. Це пов'язано з тим, що утворення складних оксидів у цій системі суттєво залежить від методів синтезу, температурного режиму прожарювання, а можливість утворення сполук з різним ступенем окиснення нікелю, зумовлює стійкість цих сполук у досить вузькому стехіометричному інтервалі.

Загальну формулу цих сполук можна уявити у вигляді $A_{n-1}B_2C_nO_{3n+1}$ де A, B, C – катіони, n-кількість октаедричних шарів в перовскітоподібній структурі. Катіони A мають кубооктаедричне аніонне оточення з координаційним числом КЧ=12 та входять до складу перовскитоподібного пакету. Катіони B з КЧ=9 розміщені на межах пакету з прошарком (блоком). Катіони C знаходяться всередині аніонних октаедрів, пірамід чи квадратів [7].

На рис. 1 наведено 2 перші члени ряду фаз Руддлестеда-Поппера з просторовою групою I4/mmm (а) n=1, La_2NiO_4 [8], n=2 $La_3Ni_2O_{6.35}$ [9] (б).

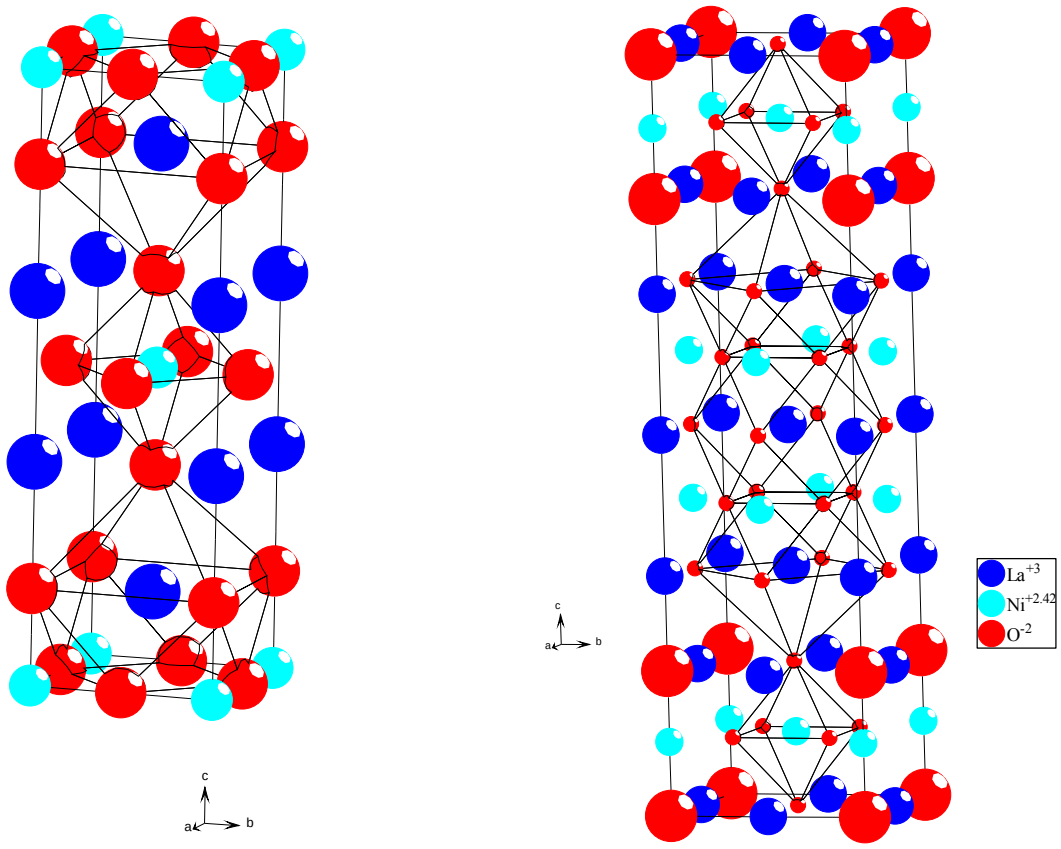
Систематичні дослідження фазоутворення для системи $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ не проводилися, а одержано лише деякі данні по розрахунку ентальпій утворення твердих розчинів $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ [10], та фазові рівноваги для системи La-Sr-Ni-O [11] в області малих концентрацій стронцію при T=1100°C.

Приймаючи до уваги, що метод синтезу суттєво впливає на властивості сполук, метою нашої роботи було встановлення фазового та хімічного складу зразків при термічній обробці їх на повітрі та дослідження впливу кисневої нестехіометрії на резистивні властивості в системі $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$, де $0\leq x\leq 2$ з інтервалом заміщення 0,2.

I. Методика експерименту

Оксидні композиції загального складу $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ де $0\leq x\leq 2$ з інтервалом заміщення 0,2 були синтезовані методом сумісного осадження компонентів (СОК) з наступним відпалом одержаної шихти.

Як вихідні речовини використовували розчини нітратів лантану, стронцію та нікелю кваліфікації «ч.д.а.». Аналіз вихідних розчинів проводили трилонометрично з індикаторами: ксиленоловим рожевим (лантан), мурексидом (нікель) та еріохромом-чорним-Т (стронцій) [12-14]. У



а) б)

Рис. 1. Перші члени ряду фаз Руддлестеда-Поппера з просторовою групою I4/mmm: а) n=1, La_2NiO_4 [8] та б) n=2 $La_3Ni_2O_{6.35}$ [9].

попередніх дослідженнях [15] було показано, що повне осадження іонів металів розчином K_2CO_3 досягається при мольному співвідношенні суми осаджуємих іонів до осаджувача n=1,75 в інтервалі pH=10-10,2. Як осаджувач використовували 0,25 М розчин K_2CO_3 (кваліфікації "х.ч."). Після осадження та старіння осадів впродовж декількох діб маточний розчин аналізували на повноту осадження іонів La^{3+}, Sr^{2+} та Ni^{2+} за стандартними методиками [12-14]. Потім осади відфільтровували, промивали дистильованою водою, водно-ацетоновою сумішшю (1:1), чистим ацетоном та сушили на повітрі.

Термогравіметричні дослідження сумісноосадженої шихти проводили на дериватографі Q-1500 фірми "MOM" (Угорщина). Для дослідження бралися наважки шихти (вагою) 0,2-0,4 г. Швидкість зйомки зразків була 10°C/хв.

Рентгенографічні дослідження одержаних композицій проводили по методу порошку на дифрактометрі ДРОН-3 ($Cu_{K\alpha}$ випромінювання, Ni-фільтр).

Електропровідність зразків визначали чотирьохзондовим методом на таблетках 12x2 мм з нанесеними In-Ga контактами в інтервалі температур 300-78 К на приладі АСТС-R (Автоматична система тестування надпровідників – R).

Хімічний аналіз на вміст надлишкового кисню визначали методом іодометричного титрування за методикою [16].

II. Результати та їх обговорення

Дані термогравіметричних досліджень показали, що розклад шихти відбувається в три стадії:

1 - розклад гідроксокарбонатних груп, який супроводжується видаленням води та CO_2 при 150-160°C;

2 - розклад карбонатних груп, який супроводжується видаленням CO_2 при 450-460°C;

3 - остаточне видалення карбонатних груп та утворення складних оксидних композицій в інтервалі 860-890°C.

Виходячи з результатів термогравіметричних досліджень синтез проводили при T=950°C впродовж 10 годин на повітрі.

Рентгенофазовий аналіз одержаних композицій показав, що при заміщенні лантану стронцієм з x≥0,2 відбувається структурний перехід орторомбічної комірки в тетрагональну. Цей перехід пов'язаний з утворенням твердих розчинів $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$, (де δ-нестехіометричний коефіцієнт кисню) та виділенням NiO.

На рис. 2 показана зміна параметрів вищезгаданих твердих розчинів, яка показує, що максимум заміщення припадає на склад з x=0,8, що

узгоджується з літературними джерелами [17-19] для твердих розчинів $La_{2-y}Sr_yNiO_{4-\delta'}$ де кількість замісника у дорівнює 0,5.

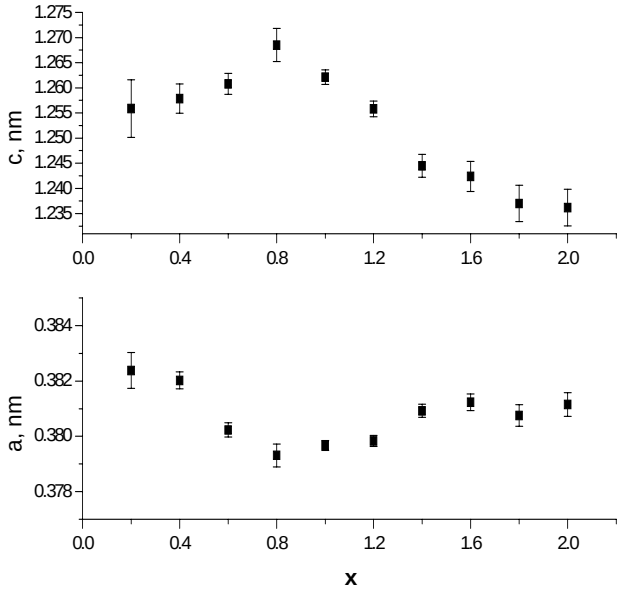


Рис. 2. Зміна параметрів кристалічних ґраток твердих розчинів $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta'}$, (де δ'- нестехіометричний коефіцієнт кисню).

Приймаючи до уваги, що авторами [17, 20] встановлено максимальну зміну параметрів твердих розчинів ФРП з n=1, яка відповідає заміщенню x=0,5, цілком очевидним є те, що заміщення в твердих розчинах ФРП з n=2, $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ в умовах експерименту не відбувається, а утворюються тверді розчини ФРП з n=1 $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$ (рис. 1).

Згідно з [21] ефективні іонні радіуси замісника для КЧ=9 становлять 0,131 нм, а для КЧ=12 – 0,144 нм, що більше за іонні радіуси лантану при тих же координаційних числах (0,1216 та 0,136 нм відповідно) тому, виходячи з будови ФРП (див. рис. 1) слід очікувати, що утворення твердих розчинів з n=1 повинно приводити до зростання параметрів елементарних комірок зі збільшенням вмісту замісника. Приймаючи до уваги, що Ni^{2+} з КЧ 6 має ефективний іонний радіус r_{Ni}^{2+}=0,069 нм, а Ni^{3+} - r_{Ni}^{3+}=0,056 нм (низькоспіновий) та r_{Ni}^{3+}=0,06 нм (високоспіновий), слід очікувати зменшення параметрів елементарної комірки при заміщенні двовалентного нікелю на тривалентний.

В дослідженому нами інтервалі заміщень спостерігається зменшення параметру кристалічної ґратки *a*, та збільшення до певної межі параметру *c*, що підтверджує суттєвий вплив кисневої нестехіометрії на утворення цих твердих розчинів. Хід зміни параметрів кристалічної ґратки (рис. 2) дозволяє уявити процес переходу від ФРП з n=2 до ФРП з n=1. При заміщенні La^{3+} на Sr^{2+} заміщення відбувається переважно в складі перовскітоподібного пакету. Зміна кристалохімічного оточення лантану на стронцій, який має менший іонний потенціал, призводить до розриву ланцюгу октаедрів $[NiO_6]$ та перегрупуванню структури з ФРП (n=2) в більш стійку ФРП з n=1.

Загальний вигляд перетворень при заміщенні ФРП з n=2 лантану на стронцієм в межах заміщень 0,2≤x<1,6 схематично можна подати таким чином:

$$La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta} \rightarrow 3/2La_{2-2x/3}Sr_{2x/3}NiO_{(13-2\delta)/3} + 1/2NiO.$$

Подальше збільшення замісника призводить до додаткового виділення SrO.

Аналіз кисневої нестехіометрії одержаних оксидних композицій показав, що збільшення кількості замісника (Sr^{2+}) призводить до збільшення коефіцієнту нестехіометрії δ та збільшенню середнього ступеню окислення нікелю (рис. 3).

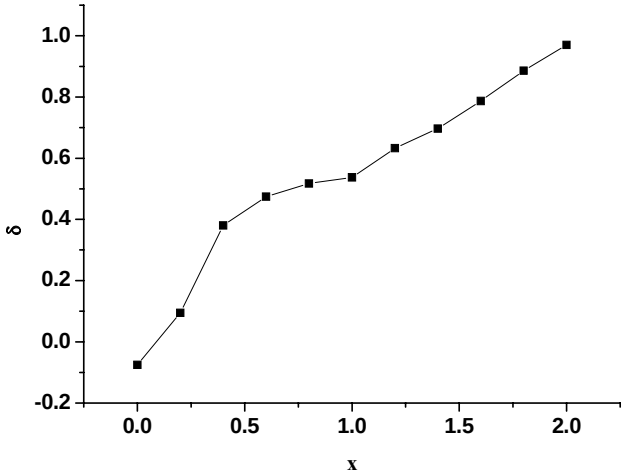


Рис. 3. Залежність коефіцієнту нестехіометрії δ від кількості замісника в системі загального складу $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$.

Для аналізу впливу кисневої нестехіометрії на провідні властивості були досліджені оксидні композиції $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ з різними (x=0,2) та майже однаковими значеннями параметру елементарної комірки *a* (x=0,2, 1,6 та 1,8). Як видно з рисунку 4

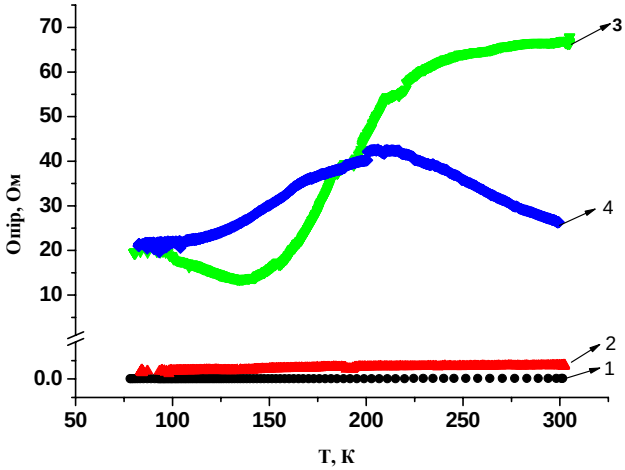


Рис. 4. Резистивні характеристики оксидних композицій загального складу $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ з різним ступенем заміщення: 1 – x=0,2; 2 – x=0,6; 3 – x=1,6; 4 – x=1,8.

при збільшенні кількості замісника відбувається перехід від металевої провідності (x=0,2, 0,6) до металево – напівпровідної (x=1,6) та напівпровідної-металевої (x=1,8). Така тенденція зміни провідності

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу для досліджених композицій $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ ($0 \le x \le 2$).

Загальний склад	Фазовий склад	Середній ступінь окислення Ni
$La_3Ni_2O_{7.08(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,575
$La_{2.8}Sr_{0.2}Ni_2O_{6.91(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,505
$La_{2.6}Sr_{0.4}Ni_2O_{6.62(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,32
$La_{2.4}Sr_{0.6}Ni_2O_{6.53(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,326
$La_{2.2}Sr_{0.8}Ni_2O_{6.48(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,383
$La_2Sr_1Ni_2O_{6.46(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,463
$La_{1.8}Sr_{1.2}Ni_2O_{6.37(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,467
$La_{1.14}Sr_{1.4}Ni_2O_{6.30(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO	2,503
$La_{1.4}Sr_{1.6}Ni_2O_{6.21(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO+SrO	2,513
$La_{1.2}Sr_{1.8}Ni_2O_{6.11(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO+SrO	2,514
$La_1Sr_2Ni_2O_{6.03(1)}$	$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-y}$+NiO+SrO	2,53

можливо пов'язана з заміною лантану, який має f-електронну оболонку на стронцій (з більшим іонним радіусом), який є p-елементом, та зменшенням середнього ступеня окислення нікелю із збільшенням замісника. Таким чином електропровідність оксидних композицій в системі La-Sr-Ni-O з структурою ФРП суттєво залежить від концентрації електронів провідності в елементарній тетрагональній комірці. Зміна залежності провідності може бути пов'язана також з дефектністю утворених ФРП, та заміщенню в них більш провідних шарів лантан-кисень на менш провідні шари стронцій-кисень.

Висновки

Одержано нестехіометричні композиції в системі La-Sr-Ni-O. Показано, що при заміщенні La^{3+} на Sr^{2+} в фазі Руддлесдена-Поппера (ФРП) $La_{n-1}La_2Ni_nO_{3n+1}$ n=2 ($La_3Ni_2O_7$) відбувається перехід до ФРП n=1 та виділенням NiO. Знайдено, що збільшення концентрації стронцію призводить до погіршення провідних властивостей в системі La-Sr-Ni-O. В той же час кількість нестехіометричного кисню зменшується із збільшенням кількості замісника. Максимальну провідність серед одержаних композицій має зразок $La_3Ni_2O_{7.08(1)}$. Досліджено вплив кисневої нестехіометрії на резистивні властивості складних оксидних композицій. Показано, що в ФРП провідність корелює з ступенем окислення нікелю, або з іншого боку з концентрацією нестехіометричного кисню та наявністю кисневих вакансій.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми 06БФ037-02.

Куліченко В.А. – асистент кафедри хімії;
Неділько С.А. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії;
Дзязько О.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії;
Зенькович О.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії.

[1] P.G. Freeman, A.T. Boothroyd, and D. Prabhakaran et. all. Stripe order and magnetic transitions in $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ // *Physical Review*, **B 70**, pp. 024413-1-024413-6 (2004).

[2] K. Świerczek, J. Marzec, J. Molenda $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y-z}Fe_yNi_zO_3$ perovskites – possible new cathode materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells // *Materials Science-Poland*, **24**(1), pp. 115-122 (2006).

[3] M.M. Cruz, M.D. Carvalho, A. Wattiaux, et all. Magnetic properties of lanthanum nickelates // *Physica B.,* **284-288**, pp. 1477-1478 (2000).

[4] M. Greenblatt Ruddlesden-Popper $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ nickelates: structure and properties // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*., **2**(2), pp. 174-183 (1997).

[5] S.N. Ruddlesden, P. Popper. New compounds of the K_2NIF_4 type // *Acta Cryst.,* **10**(8), pp. 538-539 (1957).

[6] S.N. Ruddlesden, P. Popper. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure // *Acta Cryst.,* **11**(10), pp. 54-55 (1957).

[7] Б.В. Безносиков, К.С. Александров *Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлесдена-Поппера.* Препринт РАН СО Ин-та им. Л.В. Керенского, Красноярск. 48 с.(1998).

[8] J.B. Goodenough, S. Ramaseshan. Further Evidence for the Coexistence of Localized and Itinerant 3d Electrons in La_2NiO_4 // *Materials Research Bulletin.* **17**, pp. 383-390 (1982),

[9] Z. Zhang, M. Greenblatt, J.B. Goodenough. Synthesis, structure, and properties of the layered perovskite $La_3Ni_2O_{7\text{-delta}}$ // *Journal of Solid State Chemistry.* **108**, pp. 402-409 (1994).

[10] Л.А. Резницкий, С.Е. Филиппова. Расчет энтальпий образования некоторых сложных оксидов в системах La-Sr-Ni-O и R-Sr-Mn-O (R=La, Pr, Nd) со структурами типа K_2NiF_4 и Sr_2CuO_3 // *Журнал неорганической химии*, **48**(11), сс. 1821-1823 (2003).

[11] М.А. Бобина, Н.А. Яковлєва, Л.Я. Гаврилова и др. Фазовые равновесия в системе La-Sr-Ni-O // *Журнал физической химии*, **78**(8), сс. 1527-1530 (2004).

[12] Г. Шварценбах, Г. Флашка. *Комплексонометрическое титрование.* Химия, М. 360 с. (1970).

[13] Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тиринг, Т. Вюнш *Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения.* Мир, М. 531 с. (1975).

[14] Р. Пришибл. *Комплексоны в химическом анализе.* Из-во Иностр. Лит-ры, М. 187 с. (1955).

[15] S.A. Nedilko, V.A. Kulichenko, A.G. Dziazko et all. Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates $La_{3-x}Ca_xNi_2O_{7-\delta}$ ($0\leq x\leq 2.0$) // *J. Alloys and Compounds*., **7**(1-2). pp. 251-254 (2004).

[16] В.А. Куличенко, С.А. Неділько, О.Г. Дзязько. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю та кобальту. // *Вісник Київського університету. Хімія.* Київ: Либідь, **33**, сс. 130-132 (1996).

[17] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller. Sur quelques nouveaux composés oxygénés du nickel + III de structure K_2NiF_4 // *J. Solid State Chem*., **18**(2), pp. 159-162 (1976).

[18] И.Ф. Кононюк, Н.Г. Сурмач, Л.В. Махнач. Получение и электрические свойства $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (0-1,0) // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*., **18**(7), сс. 1222-1225 (1982).

[19] R.A. Mohan Ram, K.K. Singh, W.H. Madhusudan et all. Electronic and spin configurations of Co^{3+} and Ni^{3+} ions in oxides of K_2NiF_4 structure: A magnetic susceptibility study // *Mater. Res. Bull.*, **18**(6), pp. 703-712 (1983).

[20] K. Ishikawa, Shin-ichi Kondo, Y. Suzuki et all. The electrical properties of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0\leq x\leq 1$) // *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **59**(3), pp. 703-706 (1986).

[21] R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcohenides // *Acta Cryst.,*. **A32**(5), pp. 751-767 (1976).

V.A. Kulichenko[1], S.A. Nedil'ko[2], O.G. Dzyazko[2], O.G. Zen'kovich[2]

Phase Formation And Oxygen Non-Stoichometry in La-Sr-Ni-O System

[1]Kiev national university of Development and Architecture
[2]Taras Shevchenko National University of Kiev, Chemical Faculty,
Volodimirskaya str., 64, Kyiv, E-mail: dziazko@univ.kiev.ua

Non-ctoichometric composites, which correspond to $La_{3-x}Sr_xNi_2O_{7-\delta}$ where $0\leq x\leq 2$, have been obtained. It was shown that $La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$ substitution in Ruddlesden-Popper phase (RPP) of $La_{n-1}La_2Ni_nO_{3n+1}$, where n=2 ($La_3Ni_2O_7$), causes the transition to La_2NiO_4 (n=1) and NiO removal. The influence of oxygen non-stoichometry on resistive properties of complex oxide components has been investigated.