

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 546.72.451:538.245

Е. С. КРАВЧЕНКО¹, Л. В. МАХНАЧ¹, Ж.-М. БАССАТ², А. Е. УСЕНКО¹,
В. В. ПАНЬКОВ¹

СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Sr–Ni–Ta–O

¹Белорусский государственный университет,²Институт химии конденсированных материалов, Бордо, Франция

(Поступила в редакцию 25.11.2014)

Введение. Твердооксидные топливные элементы предлагают уникальную возможность создания высокотемпературных электрохимических систем, способных преобразовывать энергию без вредных выбросов [1]. До настоящего времени основным материалом катодов топливных элементов являлось соединение (La,Sr)MnO₃. Однако тенденция к снижению рабочего температурного диапазона этих устройств в область 500–800 °С заставила искать новые материалы [2]. Наиболее обещающими стали недавно предложенные для этой цели перовскитоподобные никелаты со слоистой структурой, так называемые фазы Руддлсдена–Поппера с общей формулой Ln_{1+n}Ni_nO_{3n+1} (n = 1–3). В системе никелатов нам удалось синтезировать соединения, которые имеют общую формулу Sr₄Ni_{2-x}Me_xO₇ (Me=Ti, Nb, Ta, Mo) [3]. Было установлено, что вместо ожидаемой кристаллической структуры типа K₂NiF₄ (P/RS), их структурный тип соответствует Sr₃Ti₂O₇ (2P/RS).

Предварительные результаты показали, что полученные соединения имеют приемлемые характеристики для катодов высокотемпературных электрохимических устройств. Кроме того, важным ценовым фактором является отсутствие редкоземельного элемента в их составе. Оказалось, что за счет замещений никеля в кристаллической решетке можно регулировать их нестехиометрию по кислороду: от кислородного дефицита до сверхстехиометрии. Так, при использовании в качестве заместителя тантала синтезируемые соединения имеют дефицит кислорода по сравнению со стехиометрией, что существенным образом сказывается на улучшении электротранспортных свойств. В настоящее время имеются лишь единичные сведения по получению оксидных соединений системы Sr – Ta – Ni – O [4].

Для выяснения влияния избыточного количества стронция на формирование однофазных никелатов стронция, кристаллизующихся в структурном типе Sr₃Ti₂O₇, было проведено исследование системы Sr_{3+z}Ni_yTa_{2-y}O_x (3 ≤ 3 + z ≤ 4; 1 ≤ y ≤ 1,75) с целью определения возможности получения однофазного продукта.

Экспериментальная часть. Серия образцов Sr_{3+z}Ni_yTa_{2-y}O_x (z = 0; 0,5; 0,75; y = 1; 1,5; 1,75) была получена методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали азотнокислые соли Sr(NO₃)₂ «ч.д.а.», Ni(NO₃)₂·6H₂O «х.ч.», оксид тантала(V) «х.ч.». Указанные соли, взятые в необходимом соотношении, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, а нерастворимый в воде оксид тантала(V) добавляли после в приготовленные растворы также в стехиометрическом количестве. Полученные суспензии упаривали при 300 °С. Далее порошкообразные смеси подвергали обжигу при температурах 750 °С на воздухе, 1100 и 1200 °С – в кислороде. Заключительной стадией был обжиг при температуре 1300–1340 °С в атмосфере кислорода.

Фазовый анализ образцов был выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Съемку проводили в CoK_α излучении с шагом $0,04^\circ$ при времени счета в точке 15 с, расшифровка полученных фаз проводилась с помощью базы данных PCPDFWIN version 2.1 (2000). Количественный рентгенофазовый анализ выполнен по методу внутреннего стандарта. Электронно-микроскопические исследования были проведены на приборе JEOL LED-2300/2300F Analysis Station.

Результаты и их обсуждение. Количественное изменение состава основных фаз $\text{Sr}_2(\text{Ni}, \text{Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$, $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni}, \text{Ta})_2\text{O}_x$, соответствующих структурным типам K_2NiF_4 и $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, в системе $\text{Sr}_{3+z}\text{Ni}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_x$ ($3 \leq 3+z \leq 4$, $1 \leq y \leq 1,75$) в зависимости от увеличения содержания стронция до 4 ($3+z \rightarrow 4$) и от изменения соотношения Ni/Ta (от 1 до 7), определенное методом РФА, представлено в таблице.

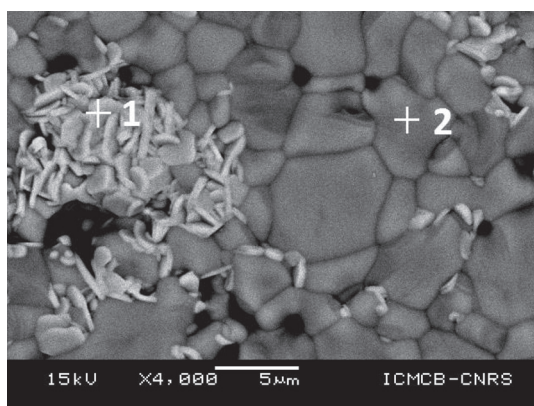
Данные по количественному содержанию фаз $\text{Sr}_2(\text{Ni}, \text{Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$ и $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni}, \text{Ta})_2\text{O}_x$, кристаллизующихся в структурных типах K_2NiF_4 и $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, в системе $\text{Sr}_{3+z}\text{Ni}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_x$ ($3 \leq 3+z \leq 4$, $1 \leq y \leq 1,75$)

$\text{Sr}_2(\text{Ni}, \text{Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$				
Содержание никеля y		1	1,5	1,75
Содержание стронция 3+z	3	50	44	0
	3,5	71	26	0
	3,75	82	20	0
	4	92	0	0
$\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni}, \text{Ta})_2\text{O}_x$				
Содержание никеля y		1	1,5	1,75
Содержание стронция 3+z	3	25	35	80
	3,5	10	50	90
	3,75	0	74	95
	4	0	85	100

Наряду с этими фазами в смеси после обжига обнаруживается и ряд других промежуточных фаз, например NiO с небольшим процентным содержанием. Установлено, что практически во всей области исследуемых составов в данной системе кристаллизуются две основные фазы: $\text{Sr}_2(\text{Ni}, \text{Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$, $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni}, \text{Ta})_2\text{O}_x$. При фиксированном значении количества стронция в $\text{Sr}_{3+z}\text{Ta}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_x$ ($1 \leq y \leq 1,75$; $z = \text{const}$) и повышении степени замещения тантала ионами никеля увеличивается доля фаз со структурным типом $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. При фиксированном значении отношения количеств Ni/Ta (в таблице по вертикали сверху вниз) столь очевидного увеличения содержания фаз со структурным типом $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ в синтезированном продукте не наблюдается, однако при высоком содержании атомов никеля в $\text{Sr}_{3+z}\text{Ni}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_x$ ($y > 1,5$) указанная тенденция имеет место. Причем область существования фазы $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni}, \text{Ta})_2\text{O}_x$ превышает область существования (по составу смеси) фазы $\text{Sr}_2(\text{Ni}, \text{Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$.

Область гомогенности в системе $\text{Sr}_{3+z}\text{Ni}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_x$ соответствует составам с содержанием Sr = 4 и относительной концентрацией Ni/Ta > 7 (с Ni > 1,75). Однофазный продукт имеет общую формулу $\text{Sr}_4(\text{Ni}, \text{Ta})_2\text{O}_x$ и его кристаллическая структура близка фазам Руддлеслидена–Поппера (2P/RS) со структурным типом $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Фаза со структурным типом K_2NiF_4 в данной системе является преимущественной для составов со следующим содержанием основных компонентов: (Sr = 3–4; Ni = 1); (Sr = 3; Ni = 1,5). Следует отметить, что соединения $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (структура 2P/RS) и $\text{Sr}_4\text{Ni}_2\text{O}_8$ (структура P/RS) получить проблематично из-за трудностей стабилизации никеля в степени окисления +4.

На рисунке показана поверхность образца $\text{Sr}_{3,75}\text{Ni}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$ при съемке в отраженных электронах. Из рисунка видно, что образец состоит из двух фаз. Основная фаза $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni}, \text{Ta})_2\text{O}_x$ (2P/RS) кристаллизуется в структуре типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и на рисунке она отображается более темными участками (см., например, рисунок, точка 2), фаза меньшего количества $\text{Sr}_2(\text{Ni}, \text{Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$ (P/RS) кристаллизуется в структурном типе K_2NiF_4 и на рисунке она представлена более светлыми областями (см., например, рисунок, точка 1). Полученные результаты хорошо согласуются с положением о том, что соединения с большей долей тяжелых элементов отражают больше электронов и, как следствие, дают более светлую область на микрофотографии.



Микрофотография скола образца $\text{Sr}_{3,75}\text{Ni}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$, полученная в отраженных электронах: 1 – фаза $\text{Sr}_2(\text{Ni,Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$, 2 – фаза $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni,Ta})_2\text{O}_x$

РФА подтверждает также, что конечные продукты синтеза соединения $\text{Sr}_{3,75}\text{Ni}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$ (таблица) состоят только из этих двух фаз. В результате проведенного микронного количественного анализа для разных точек образца $\text{Sr}_{3,75}\text{Ni}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_x$ получены следующие составы фаз, которые отмечены на рисунке: точка 1 – $\text{Sr}_{2,1}\text{Ni}_{0,43}\text{Ta}_{0,57}\text{O}_x$ (структурный тип K_2NiF_4), точка 2 – $\text{Sr}_{3,9}\text{Ni}_{1,54}\text{Ta}_{0,46}\text{O}_x$ (структурный тип $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Важным является установленное в работе обстоятельство – фаза никелата стронция $\text{Sr}_{3+z}\text{Ni}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_x$ со структурой типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ практически всегда имеет в молекуле количество атомов стронция больше трех. То есть, вероятно, что для ионов стронция в рассматриваемой структуре существуют дополнительные свободные места для их заселенности. Еще

одним установленным фактом является возможность существования у фаз двух рассматриваемых структурных типов пространственных областей, представляющих собой фазы взаимного прорастания. Об этом свидетельствует смещение отдельных рефлексов на их рентгеновских спектрах по сравнению с эталонами $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и K_2NiF_4 . Подобные факты наблюдались для фаз прорастания и в других оксидных системах [5, 6]. Причиной возникновения прорастания является, скорее всего, процесс текстуробразования при синтезе. Дело в том, что в слоистой кристаллической структуре $\text{Sr}_{3+z}\text{Ta}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_x$ массоперенос в перпендикулярном слоем направлении имеет меньшую скорость, чем вдоль самих слоев.

Заключение. Установлено, что в системе $\text{Sr}_{3+z}\text{Ta}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_x$ ($3 \leq 3+z \leq 4$, $1 \leq y \leq 1,75$) при обжиге в кислородной атмосфере в температурной области около 1300 °C происходит кристаллизация двух основных фаз: $\text{Sr}_2(\text{Ni,Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$ и $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni,Ta})_2\text{O}_x$. Определено, что структурный тип фазы $\text{Sr}_2(\text{Ni,Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$ соответствует K_2NiF_4 , а структурным типом фазы $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni,Ta})_2\text{O}_x$ является $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Для $\text{Sr}_{3+z}\text{Ni}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_x$ однофазная область имеет место при содержании Sr = 4 и содержании Ni > 1,75. Обнаружено, что вследствие анизотропии процессов массопереноса в слоистых перовскитоподобных соединениях $\text{Sr}_2(\text{Ni,Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$ и $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni,Ta})_2\text{O}_x$ появляются фазы прорастания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X13MC-017).

Литература

1. *Aguadero A., Fawcett L., Taub S., Woolley R., Wu K.-T., Xu N., Kilner J. A., Skinner S. J.* // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. P. 3925–3948.
2. *Tsipis E. V., Kharton V. V.* // J. Solid State Electrochem. 2011. Vol. 15. P. 1007–1040.
3. *Pankov V. V., Makhnach L. V., Lomonosov V. A., Kravchenko E. S.* // Book of abstracts: 13th Int. Conf. on Modern Materials and Technologies, Faenza, Italy, 2014. Symposium FA, P. 10.
4. *Galasso F., Pyle J.* // Inorganic Chemistry. 1963. Vol. 2, Is. 3. P. 482–484.
5. *Hungria T., MacLaren I., Fuess H., Galy J., Castro A.* // Materials Letters. 2008. Vol. 62, Is. 17–18. P. 3095–3098.
6. *Rikel M. O., Hellstrom E. E.* // Physica C: Superconductivity. 2011. Vol. 357–360. P. 1081–1090.

E. S. KRAVCHENKO, L. V. MAKHNACH, J.-M. BASSAT, A. E. USENKA, V. V. PANKOV

SYNTHESIS OF PEROVSKYTE-TYPE OXIDES IN Sr–Ni–Ta–O SYSTEM

Summary

The effect of strontium excess on formation of single-phase nickelates in $\text{Sr}_{3+z}\text{Ni}_y\text{Ta}_{2-y}\text{O}_x$ ($3 \leq 3+z \leq 4$; $1 \leq y \leq 1,75$) system has been established by XRD and electron microprobe techniques. It has been found that single-phase products of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ structural type were formed when strontium ($3+z$) and nickel (y) content is close to 4 and 2, respectively. Crystallization of two predominant phases, i. e. $\text{Sr}_2(\text{Ni,Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$ and $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni,Ta})_2\text{O}_x$ of K_2NiF_4 and $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ structural types, has been shown to occur with strontium content of $3 \leq 3+z < 4$ and nickel of $1 \leq y < 1,75$, at 1300 °C. Intergrowth phases have been found to appear for $\text{Sr}_2(\text{Ni,Ta})\text{O}_{4\pm\delta}$ and $\text{Sr}_{3+z}(\text{Ni,Ta})_2\text{O}_x$.