

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 546.72.451:538.245

Е. С. КРАВЧЕНКО, В. В. ПАНЬКОВ, Л. В. МАХНАЧ

ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ЭЛЕКТРОН-ИОННЫХ
ПРОВОДНИКОВ $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Me}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ (Me – Mo, Ta, Nb)

Белорусский государственный университет

(Поступила в редакцию 08.04.2014)

Введение. При получении новых и малоизученных соединений, термодинамические характеристики которых еще не определены, первым шагом в разработке технологии их синтеза является экспериментальное определение механизма твердофазных реакций. Именно поэтому изучение механизма формирования сложного соединения имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение.

Перспективным классом керамических материалов являются материалы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов со структурой прорастания, принадлежащие серии Руддлсдена–Поппера [1] и имеющие общую формулу $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$ с $n = 1, 2$ и 3 . Структуры прорастания серии Руддлсдена–Поппера (R–P) содержат слой каменной соли (RS) AO, чередующийся вдоль оси c с одним ($n = 1$), двумя ($n = 2$) или тремя ($n = 3$) слоями перовскита (P) ABO_3 [2, 3]. Перовскитные блоки в таких структурах обеспечивают высокую электронную проводимость, а блоки каменной соли, содержащие анионные вакансии, обеспечивают высокую кислород-ионную проводимость [4]. Варьируя катионный состав в слоистых фазах $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$, можно целенаправленно влиять на такие важные свойства материалов, как электронная и кислород-ионная проводимость.

Среди различных составов, исследованных в R–P системах (A – лантаноид или щелочноземельный элемент, B – Mn, Fe, Co, Ni и Cu), соединение $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$ вызвало наибольший интерес из-за наличия в нем высокой скорости кислородной диффузии и низкого значения коэффициента термического расширения [5, 6]. В работе [7] отмечалось, что гетеровалентное замещение ионов La^{3+} катионами Sr^{2+} в $\text{La}_{2-t}\text{Sr}_t\text{NiO}_{4+d}$ ($0 \leq t \leq 1,6$) приводило к увеличению концентрации носителей заряда и, таким образом, к увеличению электропроводности оксидов. Однако из-за неустойчивости высшей степени окисления никеля (+4) [8] получение еще более замещенных стронцием ($t > 1,6$) никелатов лантана приводило к появлению гетерофазности [7, 9]. Замещение катионов никеля другими d -элементами приводит к стабилизации перовскитоподобной структуры [2, 10]. На сегодняшний день во всех существующих прототипах катодных материалов содержатся редкоземельные элементы, получение же материалов, не содержащих дорогостоящих редкоземельных элементов, является актуальной задачей. Ранее нами были получены соединения $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Me}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ (Me – Mo, Ta, Nb), относящиеся к фазам Руддлсдена–Поппера. Было установлено, что вместо ожидаемой кристаллической структуры типа K_2NiF_4 (P/RS) его структурный тип оказался $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2P/RS).

Цель работы – изучение механизма синтеза соединений $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Me}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ (Me – Mo, Ta, Nb) для установления факторов, влияющих на процессы формирования указанных многокомпонентных оксидов.

Экспериментальная часть. Однофазные продукты $Sr_4Ni_{1,8}Me_{0,1}Ti_{0,1}O_x$ (Me – Mo, Ta, Nb) получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали азотно-кислые соли $Sr(NO_3)_2$ «ч.д.а.», $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ «х.ч.», оксиды молибдена (VI), тантала (V), ниобия (V) и титана (IV) – все «х.ч.». Указанные соли, взятые в необходимом соотношении, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, затем не растворимые в воде оксиды молибдена (VI), тантала (V), ниобия (V) и титана (IV) добавляли в приготовленные растворы также в стехиометрическом количестве. Полученные суспензии упаривали в сушильном шкафу при медленном повышении температуры от 50 до 300 °С. Далее порошкообразные смеси перетирали и подвергали обжигу при температурах 750 и 900 °С на воздухе, а также 1100 и 1200 °С в кислороде. Заключительной стадией при синтезе данных соединений был обжиг при температуре 1300 °С в атмосфере кислорода. Температуру опыта в зоне реакции и продолжительность выдержки контролировали прецизионным программным терморегулятором РИФ-101 ($\pm 1^\circ$). Скорости нагревания и охлаждения образцов составляли 5 °С/мин. Время и атмосфера отжига образцов приведены в таблице.

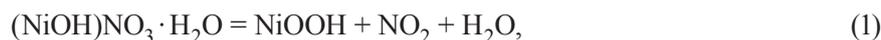
Фазовый состав после термообработки исходной смеси, отвечающей по химическому составу стехиометрии соединения $Sr_4Ni_{1,8}Mo_{0,1}Ti_{0,1}O_x$

Режим термообработки			Фазовый состав реакционной смеси
T, °С	время отжига, ч	атмосфера отжига	
750	6	Воздух	$Sr_9Ni_{7-p}(Mo, Ti)_pO_{21}$, $Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$ (P/RS)
900	6	Воздух	$Sr_9Ni_7O_{21}$, SrO, $Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$ (P/RS)
1100	30	Кислород	$Sr_9Ni_7O_{21}$, SrO, $Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$ (P/RS), $Sr_{4-z}(Ti, Mo)_kNi_{2-k}O$ (2P/RS)
1200	15	Кислород	SrO, NiO, $Sr_9Ni_7O_{21}$, $Sr_{4-z}(Ti, Mo)_kNi_{2-k}O_x$ (2P/RS)
1300	25	Кислород	$Sr_4Ni_{1,8}Mo_{0,1}Ti_{0,1}O_x$ (2P/RS)

Последовательность фазовых превращений изучали методом изотермического «отжига-закалки» с последующим рентгенофазовым анализом, который был выполнен на дифрактометре ДРОН-3М при использовании CoK_α излучения (никелевый фильтр) при комнатной температуре с шагом $0,04^\circ$ при времени счета в точке 15 с. Расшифровку полученных фаз проводили с помощью базы данных PCPDFWINversion 2.1 (2000). Термические исследования (фиксировали эффекты термогравиметрического, дифференциально-термического анализом) проводили на приборе STA 409 PC/PG марки NETZSCH (Германия) со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Результаты и их обсуждение. Для проведения термогравиметрического анализа использовали прекурсор, который получен путем обжига суспензии стехиометрического состава при 250 °С, соответствующего соединению $Sr_4Ni_{1,8}Mo_{0,1}Ti_{0,1}O_x$.

Термический анализ прекурсора при нагреве до 900 °С (рис. 1) показал наличие двух эндотермических эффектов в областях 500–620 и 630–720 °С и соответствующих им потерь массы 6,84 и 32,24 %. Также небольшие потери массы наблюдались в широком температурном интервале 200–500 °С. Процессы, происходящие в температурном интервале 630–750 °С, соответствуют разложению нитрата стронция до его оксида, что подтверждается сведениями о температуре разложения нитрата стронция [11]. В интервале температур 200–620 °С происходило разложение частично гидролизованного нитрата никеля (II) до оксида никеля (II). Установленная формула прогидратированного нитрата никеля по данным потери массы образца отвечает составу $(NiOH)NO_3 \cdot H_2O$, а реакции, ведущие к образованию оксида никеля, имеют следующий вид:



Реакция (2), согласно [12], протекает при температуре 560 °С. При дальнейшем нагревании прекурсора до 900 °С на дериватограмме не наблюдается больше никаких эффектов, однако, как видно из результатов рентгенофазового анализа (рис. 2, а), образец после термообработки при 750 °С содержит соединения стронция с никелем, молибденом и титаном. Отмеченное обстоятельство предполагает, что формирование соединений систем Sr–Ni–O, Sr–Ni–Ti–Mo–O происходило в момент разложения нитрата стронция.

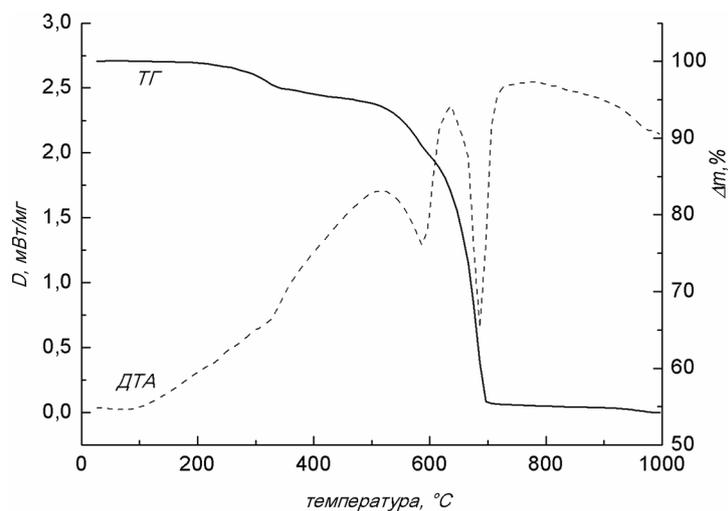


Рис 1. Результаты термического анализа (ТГ/ДТА) прекурсора $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1.8}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_x$

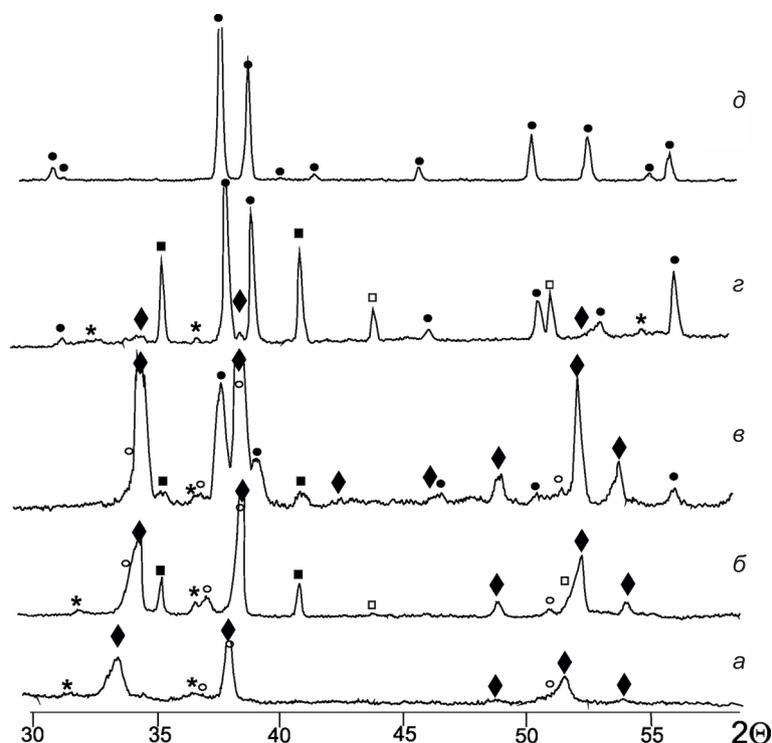
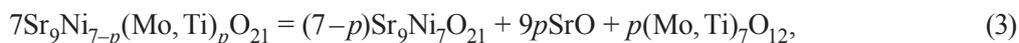


Рис 2. Фрагменты рентгенограмм образцов с соотношением элементов, отвечающих по составу соединению $\text{Sr}_4\text{Ti}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{Ni}_{1.8}\text{O}_x$, для разных температур обжига: *a* – термообработка при 750 °C, *б* – 900, *в* – 1100, *г* – 1200, *д* – термообработка при 1300 °C (♦ – $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, ■ – SrO , □ – NiO , ○ – $\text{Sr}_2(\text{Ti}, \text{Mo})_m\text{Ni}_{1-m}\text{O}_y$ со структурным типом P/RS, ● – фазы $\text{Sr}_{4-z}(\text{Ti}, \text{Mo})_k\text{Ni}_{2-k}\text{O}_x$ со структурным типом 2P/RS, ★ – неидентифицированные рефлексы)

Результаты по исследованию фазовых превращений в температурном диапазоне 750–1300 °C приведены на рис. 2, а также в таблице. Из рис. 2 следует, что рентгенограммы образца после термообработки при 750 и 900 °C похожи между собой, однако между ними есть некоторые различия. В качестве главной фазы на обеих рентгенограммах (рис. 2, *a*, *б*) выступает твердый раствор на основе $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ со структурой перовскита, который после термообработки при 900 °C (рис. 2, *б*) представляет собой соединение $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ (PDF 86-1217). В случае же термообработки при 750 °C (рис. 2, *a*) рефлексы данной фазы смещены в сторону меньших углов, что указывает на замещение атомов никеля в соединении $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ атомами с большим ионным радиусом, например атомами титана и молибдена. Согласно данным, приведенным в работе [13], оксид $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$

является наиболее термодинамически стабильным соединением системы Sr–Ni–O при парциальном давлении кислорода 0,21 атм. и температурах выше 800 °С. В целом же при переходе от термообработки при 750 к 900 °С наблюдается рост рефлексов фаз со структурами перовскита и K_2NiF_4 (P/RS), а также дополнительно появляются рефлексы фазы SrO. Появление оксида стронция на рентгенограмме можно описать следующим уравнением, имеющим место при обжиге образца до 900 °С:



где образующийся оксид титана-молибдена принимает участие в формировании фазы $Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$ со структурным типом P/RS и не регистрируется рентгенографически.

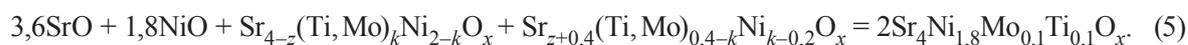
В работах [14–16], посвященных изучению механизма образования сложных оксидов Ln_2SrMeO_7 ($Ln - La, Gd, Nd$; $Me - Fe, Al$), кристаллизующихся в структурном типе $Sr_3Ti_2O_7$ (2P/RS), отмечалось, что реакция протекает согласно схеме $ABO_3 + A_2BO_4 = A_3B_2O_7$, например $LaAlO_3 + LnSrAlO_4 = La_2SrAl_2O_7$ [15]. Согласно рентгенографическим данным, при переходе от термообработки при 900 °С (рис. 2, б) к 1100 °С (рис. 2, в) наблюдается появление фазы $Sr_{4-z}(Ti, Mo)_kNi_{2-k}O_x$ со структурным типом 2P/RS, а также уменьшение количества фаз SrO и $Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$ со структурным типом P/RS. Таким образом, в нашем случае при синтезе соединения $Sr_4Ti_{0,1}Mo_{0,1}Ni_{1,8}O_x$ со структурным типом 2P/RS, помимо участия соединений со структурами перовскита ($Sr_9Ni_7O_{21}$) и типа K_2NiF_4 ($Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$), также принимает участие фаза оксида стронция. Данный процесс можно представить уравнением вида:



Следует отметить, что рефлексы фазы $Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$ со структурным типом P/RS практически не регистрируются рентгенографически (рис. 2, а–в). С одной стороны, это можно объяснить быстротой взаимодействия данных фаз в соответствии с реакцией (4), в результате чего образуется фаза $Sr_{4-z}(Ti, Mo)_kNi_{2-k}O_x$ со структурным типом 2P/RS, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при синтезе $Gd_2SrFe_2O_7$ [16], где фазы со структурой P/RS также практически не наблюдались на рентгенограммах. С другой стороны, такое малое количество фазы $Sr_2(Ti, Mo)_mNi_{1-m}O_y$ также объясняется тем, что кристаллизация данного соединения в структурном типе K_2NiF_4 (P/RS) с большим преобладанием атомов никеля в В-подрешетке затруднительна.

Образовавшееся соединение со структурой перовскита $Sr_9Ni_7O_{21}$ является устойчивым до 1030 °С [13] при парциальном давлении кислорода $p(O_2) = 0,21$ атм. При дальнейшем повышении температуры оно разлагается на NiO и SrO. В нашем случае парциальное давление кислорода, используемое при синтезе $Sr_4Ni_{1,8}Ti_{0,1}Mo_{0,1}O_x$, составляло 1 атм. (таблица) и, как следствие, такая окислительная атмосфера стабилизировала ионы никеля в высокой степени окисления в соединении $Sr_9Ni_7O_{21}$, поэтому твердый раствор на основе $Sr_9Ni_7O_{21}$ является преобладающей фазой вплоть до 1100 °С (рис. 2). После дальнейшего обжига образца происходит разложение соединения $Sr_9Ni_7O_{21}$ на оксиды стронция и никеля, что отражается на рентгенограмме, представленной рис. 2, з. После термообработки при 1200 °С на рис. 2, з почти не наблюдается рефлексов соединения $Sr_9Ni_7O_{21}$, а оксид $Sr_{4-z}(Ti, Mo)_kNi_{2-k}O_x$ со структурным типом 2P/RS становится преобладающей фазой при данной температуре синтеза.

После термообработки при 1300 °С происходит формирование однофазного продукта $Sr_4Ni_{1,8}Mo_{0,1}Ti_{0,1}O_x$ со структурным типом 2P/RS (рис. 2, д). Из рис. 2, з следует, что на конечном этапе синтеза формирование структуры типа $Sr_3Ti_2O_7$ происходит без участия соединения, кристаллизующегося в структурном типе K_2NiF_4 , образование фазы $Sr_4Ni_{1,8}Mo_{0,1}Ti_{0,1}O_x$ происходит главным образом из простых оксидов стронция и никеля, которые реагируют в соотношении 2:1, что может быть представлено уравнением:



Соединение $Sr_{z+0,4}(Ti, Mo)_{0,4-k}Ni_{k-0,2}O_x$ кристаллизуется в неуставленном структурном типе и его рефлексы на рентгенограммах (рис. 2, а–з) отмечены символом «★».

Для соединения $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ также были рассчитаны параметры решетки. Заметим, что в таком соединении отношение количества атомов стронция к атомам никеля составляет 2 : 1, в то время как у соединения $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ данное отношение к атомам титана следующее: 1,5 : 1 и, таким образом, ожидалось, что параметры решеток соединений $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ и $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ будут очень различаться. Однако оказалось, что их параметры отличаются незначительно. Параметры решетки никелата $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ оказались равными: $a = 0,382$ нм и $c = 2,024$ нм, в то время как аналогичные величины для соединения $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [17] составляют 0,390 и 2,037 нм соответственно. Заметим, что ионные радиусы ионов Ni^{4+} и Ti^{4+} отличаются незначительно [18]: $R(\text{Ni}^{4+}) = 0,051$ нм, $R(\text{Ti}^{4+}) = 0,062$ нм, в то время как ионный радиус ионов стронция Sr^{2+} превышает величину радиуса ионов никеля более чем в 2 раза и составляет 0,116 нм.

Механизм образования твердых растворов $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ и $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ включал в себя ту же последовательность промежуточных реакций, которая наблюдалась при синтезе $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$. Соответствие состава многокомпонентных оксидов по катионам их заданному исходному соотношению $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Me}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ (Me – Mo, Ta, Nb) определялось методом количественного рентгеноспектрального анализа. Было установлено совпадение весовых соотношений катионов образцов, прошедших термообработки при синтезе, тем соотношениям, которые приводятся в описании составов с точностью до 2 мас.%. Рентгеноспектральный анализ как локальный, так и интегральный по протяженным участкам поверхности образцов и их сколам не выявил присутствия включений каких-либо дополнительных промежуточных или исходных фаз.

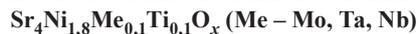
Заключение. При исследовании механизма образования твердого раствора $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$, кристаллизующегося в структурном типе $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2P/RS), установлено, что фаза $\text{Sr}_{4-z}(\text{Ti}, \text{Mo})_k\text{Ni}_{2-k}\text{O}_x$ со структурным типом 2P/RS начинает образовываться после термообработки при 1100 °С в атмосфере кислорода из фаз $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ (структурный тип перовскита), $\text{Sr}_2(\text{Ti}, \text{Mo})_m\text{Ni}_{1-m}\text{O}_y$ (структурный тип K_2NiF_4) и SrO. При температуре выше 1200 °С происходит разложение фаз $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ и $\text{Sr}_2(\text{Ti}, \text{Mo})_m\text{Ni}_{1-m}\text{O}_y$ с образованием однофазного $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$. Установлено, что синтез твердых растворов $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Ta}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ и $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ включает ту же последовательность промежуточных реакций, происходящих в температурной области 750–1300 °С.

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

Литература

1. Ruddlesden S. N., Popper P. // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 465–468.
2. Kilner J. A., Shaw C. K. M. // Solid State Ionics. 2002. Vol. 154–155. P. 523–527.
3. Prado F., Moggi L., Cuellar G. J., Caneiro A. // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178. P. 77–82.
4. Истомин С. Я., Антюхов Е. В. // Успехи химии. 2013. № 82. С. 686–700.
5. Kharton V. V., Tsipis E. V., Naumovich E. N., Thursfield A., Patrakeev M. V., Kolotygin V. A., Waerenborgh J. C., Metcalfe I. S. // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 1425–1433.
6. Aguadero A., Alonso J. A., Escudero M. J., Daza L. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 393–400.
7. Takeda Y., Kanno R., Sakano M., Yamamoto O. // Mat. Res. Bull. 1990. Vol. 25. P. 293–306.
8. Takeda Y., Hashino T., Miyamoto H., Kanamaru F., Kume S., Koizumi M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34. P. 1599–1601.
9. James M., Atfield J. P. // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. P. 57–62.
10. Kharton V. V., Viskup A. P., Naumovich E. N., Marques F. M. B. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 2623.
11. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б. П. и др. – 3-е изд., испр. Л.: Химия, 1971. Т. 2. С. 1168.
12. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б. П. и др. – 2-е изд., испр. М.-Л.: Химия, 1966. Т. 1. С. 1072.
13. Zinkevich M. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178, N9. P. 2818–2824.
14. Тугова Е. А., Попова В. Ф., Зверева И. А., Гусаров В. В. // ЖОХ. 2007. Т. 77, вып. 6. С. 887–889.
15. Зверева И. А., Попова В. Ф., Миссюль А. Б., Тойка А. М., Гусаров В. В. // ЖОХ. 2003. Т. 73, вып. 5. С. 724–728.
16. Зверева И. А., Отрепина И. В., Семенов В. Г., Тугова Е. А., Попова В. Ф., Гусаров В. В. // ЖОХ. 2007. Т. 77, вып. 6. С. 881–886.
17. Blasse G. // Chemical Physics Letters. 1975. Vol. 33. P. 616–618.
18. Бугаенко Л. Т., Рябых С. М., Бугаенко А. Л. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49, № 6. С. 363–384.

PHASE FORMATION PROCESSES IN THE SYNTHESIS OF ELECTRON-ION CONDUCTORS



Summary

The formation mechanism of perovskite-like layered compounds $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Me}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ (Me – Mo, Ta, Nb) crystallizing in the $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ -type of structure has been investigated. It has been found that the limiting step is interaction of phases with the perovskite-type structure ($\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$), K_2NiF_4 ($\text{Sr}_2(\text{Ti, Me})_m\text{Ni}_{1-m}\text{O}_y$) and SrO. Instability of oxides $\text{Sr}_2(\text{Ti, Me})_m\text{Ni}_{1-m}\text{O}_y$ (Me – Mo, Ta, Nb) at synthesis temperatures determines the specific features of the mechanism and limiting stages, thereby opening the possibility for controlling the multistep solid state process.