

УДК 546.657'74+54-31

УТВОРЕННЯ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ОКСИДІВ У СИСТЕМІ Nd-Ni-O

С.А. Неділько*, доктор хімічних наук

О.Г. Дзязько*, кандидат хімічних наук

В.А. Куліченко**, старший викладач

В.А. Голубцов*, студент

І.В. Фесич*, Л.М. Абарбарчук***, кандидати хімічних наук

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Київський національний університет будівництва і архітектури

***Національний університет біоресурсів і природокористування України

Методом сумісного осадження компонентів одержано композиції складу $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$ з $x = 0; 0,1...0,5$. Показано, що при різному мольному співвідношенні в умовах експерименту утворюється орторомбічний нікелат Nd_2NiO_4 (перший представник фаз Руддлсдена-Поппера (ФРП) загального вигляду $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$) та нестехіометричні фази $\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{3,866(5)}$ і $\text{Nd}_{1,8}\text{NiO}_{3,720(5)}$. Зразки загального складу $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$ з $0,2 < x \leq 0,5$ поліфазні й складаються з Nd_2NiO_4 , NiO та Nd_2O_3 .

Актуальність і сучасний стан проблеми. Актуальною проблемою сьогодення є пошук нових оксидних сполук з поліфункціональними властивостями на основі нікелатів РЗЕ (рідкісноземельних елементів) та їх заміщених аналогів для сучасної науки та техніки. Вищезгадані оксидні композиції перспективні для використання в мікроелектроніці, каталізі та сенсорній техніці [1–7].

Огляд публікацій по вищезгаданім сполукам показує, що найменш систематично дослідженою серед них є система Nd-Ni-O. 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 неодиму та нікелю, зумовлює стійкість цих сполук у досить вузькому стехіометричному інтервалі. Систематичні дослідження фазоутво-

рення для цієї системи не проводилися, а одержано лише деякі нікелати неодиму, які вивчалися в залежності від їх практичного призначення. Достовірно відомим є існування нікелатів неодиму такого складу: NdNiO_3 , Nd_2NiO_4 та $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [7] та відновлених фаз NdNiO_{2+x} [8] і $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ [9]. На відміну від системи La-Ni-O, поки що не встановлено утворення $\text{Nd}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, що, ймовірно, пов'язане з вузьким температурним інтервалом існування цієї сполуки. Таким чином, з'ясування типу сполук, що утворюються в системі Nd-Ni-O та меж їх стійкості є важливою проблемою як з наукової, так і з прикладної точок зору.

Метою даної роботи було дослідження системи $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4-3x/2+\delta}$ за різних співвідношень неодиму до нікелю з метою встановлення фазового та хімічного складу зразків при термічній обробці їх на повітрі.



Методика експерименту. Приймаючи до уваги переваги низькотемпературних методів синтезу оксидних матеріалів, для дослідження фазоутворення в системі Nd-Ni-O нами використано метод сумісного осадження компонентів з наступним відпалом одержаної шихти.

В якості вихідних сполук використовували розчини нітратів неодиму (III) та нікелю (II) з кваліфікацією «ч.д.а.». Аналіз розчинів проводили трилонометрично з індикаторами ксиленоловим оранжевим (неодим) і мурексидом (нікель) [10–11]. У попередніх дослідженнях було показано, що повне осадження йонів металів розчином K_2CO_3 досягається при мольному співвідношенні суми осаджуваних йонів до осаджувача $n=1,75$ в інтервалі $pH=10-10,2$ [12].

Як осаджувач використовували 0,25 М розчин K_2CO_3 (кваліфікації "х.ч."). Для одержання шихти розчини нітратів металів у мольних співвідношеннях 2:1, 1.9:1...1:1.5 змішувалися в хімічному стакані на магнітній мішалці. При ретельному перемішуванні до розчину швидко додавалась необхідна кількість осаджувача і вся суміш перемішувалась 2 год.

Після осадження та старіння осадів упродовж трьох діб маточний розчин аналізували на повноту осадження йонів Nd^{3+} і Ni^{2+} за стандартними методиками [10–11]. Осади сумісно осадженої шихти відфільтровували на воронці Бюхнера та промивали бідистильованою водою до від'ємної проби на йони K^+ (якісна реакція з $Na_3[Co(NO_2)_6]$) у промивних водах [13], водно-ацетоновою сумішшю (1:1), потім чистим ацетоном та сушили на повітрі. Повітряно-суху шихту прожарювали в муфельній печі на повітрі за температури 900 С упродовж 10 год.

Вивчення закономірностей термічної обробки на шихту здійснювали методом неізотермічного аналізу на синхронному термічному аналізаторі «STA 449 F1 Jupiter» німецької фірми «Netzsch»,

Рентгенографічні дослідження одержаних композицій проводили по методу порошку на приладі ДРОН-3 (CuK α випромінювання, Ni-фільтр). Вміст надлишкового кисню визначали за методом йодометричного титрування [14–15].

Результати та їх обговорення. Термограму шихти сумісно осаджених гідроксокарбонатів можна умовно поділити на 4 температурні проміжки (рис. 1).

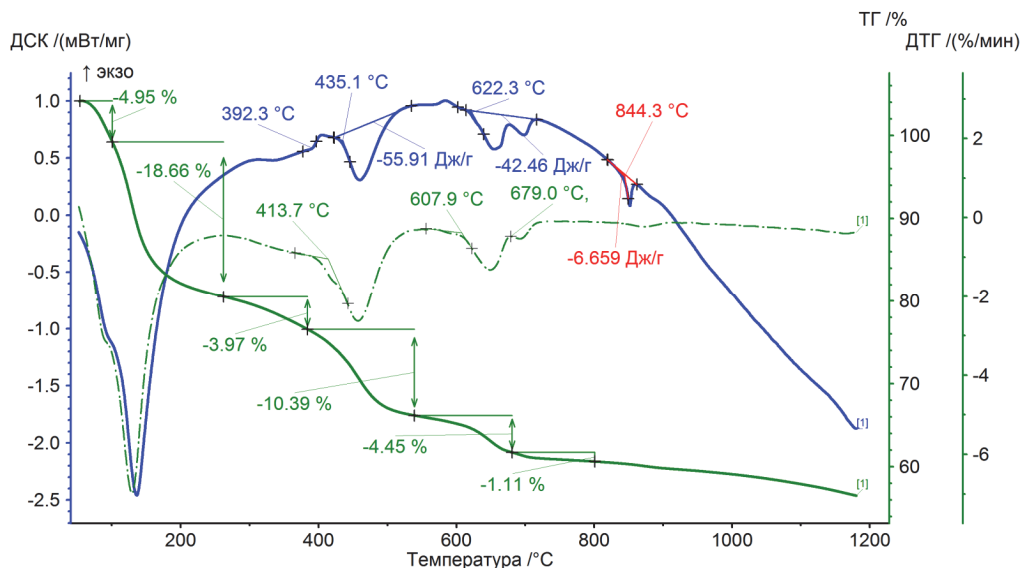
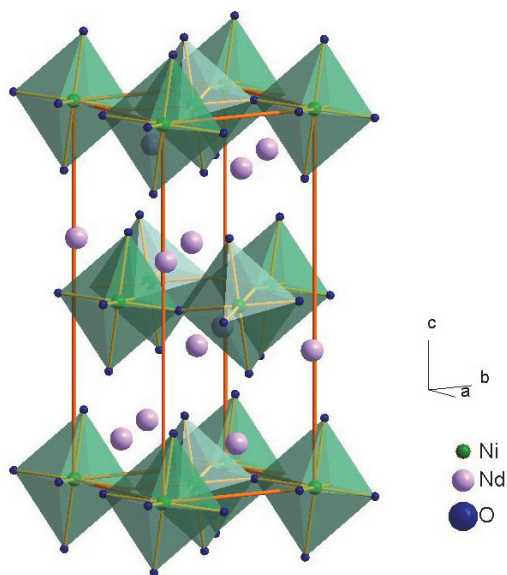
Перший температурний інтервал (25–392°C), на якому спостерігається досить значний ендо-ефект (загальна втрата маси на цій ділянці становить 23,61%), відповідає видаленню адсорбованої, кристалізаційної, хімічно незв'язаної води. Ендо-ефект, який можна побачити на другій ділянці (392–520°C), супроводжується також значною втратою маси на кривій ТГ ($\Delta m = 14,8\%$). Це може свідчити про розклад гідроксо-груп і перетворенню останніх на оксо-форми.

Третій температурний інтервал (622–720°C), з незначною втратою маси (близько 4%) відповідає розкладу карбонатів з перетворенням останніх на оксо-форми. На четвертій ділянці спостерігається незначний ендо-ефект, який майже не супроводжується втратою маси, що свідчить про остаточне видалення карбонатних груп. Загальна втрата маси складає 43,35%.

Згідно даним рентгенофазового аналізу зразки $Nd_2NiO_{4.022(5)}$ є орторомбічною фазою нікелату неодиму з параметрами елементарної комірки – $a=0,545(0)$ нм, $b=0,536(8)$ нм, $c=1,23(3)$ нм, просторова група Bmab [16–18].

Зразки $Nd_{1.9}NiO_{3.866(5)}$ і $Nd_{1.8}NiO_{3.720(5)}$ складаються з нестехіометричних фаз типу $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ з дефіцитом йонів у неодимовій підгратці. На рис. 2 зображено ймовірну структуру нестехіометричних фаз типу $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Параметри орторомбічної елементарної комірки $Nd_{1.9}NiO_{3.866(5)}$ становлять:


Рис. 1. ДСК/ТГ сумісноосадженої карбонатної шихти з співвідношенням Nd:Ni=2

Рис. 2. Структурне упорядкування октаедрів NiO₆ в ромбічних фазах Nd_{2-x}NiO_{4-δ} (0 ≤ x ≤ 0,2)

$a=0,541(9)$ нм, $b=0,535(4)$ нм, $c=1,23(2)$ нм, а для Nd_{1,8}NiO_{3,720(5)} – $a=0,541(5)$ нм, $b=0,535(4)$ нм, $c=1,23(2)$ нм. Стабілізація нестехіометричних фаз нікелату неодиму ймовірно відбувається за рахунок катіонних вакансій. Середній ступінь окиснення нікелю для нестехіометричних фаз типу Nd_{2-x}NiO_{4-δ} складає 2,04 (0 ≤ x ≤ 0,2). Структурні деформації $((b-a)/(b+a))$ ромбічної кристалічної решітки при зниженні вмісту неодиму зменшуються з 0,008 (x=0) до 0,006 (x=0.2), що є наслідком їх залежності від кисневої стехіометрії.

Подальше зменшення відношення Nd/Ni в інтервалі 0,2 < x ≤ 0,5 призводить до появи крім основної фази Nd₂NiO₄ додаткових рефлексів NiO та Nd₂O₃. Фаза Nd₃Ni₂O₇ в умовах експерименту не утворюється.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 11БФ037-01.



Література

- Greniera A new anode material for solid oxide electrolyser: The neodymium nickelate Nd_2NiO_4 / F. Chauveau, J. Mouginb, J.M. Bassata et al. // J. of Power Sources. – 2010. – **195**. – P. 744–749.
- $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ Oxides / J.C. Greniera, F. Mauvya, C. Lalannea. Flexible Materials for Solid Oxide Cells // ECS Trans. – 2009. – **25**, №2. – P. – 2537–2546.
- Ferri D., Forni L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides // Applied Catalysis B. Environmental. – 2000. – **16**, № 2. – P. 119–126.
- On the correlation of Ni oxidation states and electronic conductivity of (R,A) $\text{NiO}_{3-\delta}$ (R = lanthanides, A = alkaline earths, Th) perovskites with catalytic activity for H_2O_2 decomposition // Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Falcon H. et al. / Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – **1**, № 12. – P. 3025–3030.
- Reduction of the perovskite-type LnNiO_3 (Ln=Pr, Nd) to $\text{Ln}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ with monovalent nickel ions Solid State Ionics / T. Moriga, O. Usaka, I. Nakabayashi et al. – 1994. – **74**, № 3–4. – P. 211–217.
- Yamada A., Saka K., Uehara M. Anisotropic catalytic activity of the orientation controlled $\text{Nd}_2\text{NiO}_4 + \delta$ /YSZ hetero-epitaxial system for SOFC cathode Electrochemistry Communications. – 2010. – **12**, №12. – P.1690–1693.
- Greenblatt M. Ruddlesden-Popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties // Current Opinion in Solid State & Materials Science. – 1997. – P. 174–183.
- Hayward M.A., Rosseinsky M.J. Synthesis of the infinite layer Ni(I) phase NdNiO_{2+x} by low temperature reduction of NdNiO_3 with sodium hydride // Solid State Sciences. – 2003. – **5**. – 839–850.
- Retoux R., Rodriguez-Carvajal J., Lacorre P. Neutron Diffraction and TEM Studies of the Crystal Structure and Defects of $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ // J. of Solid State Chemistry. – 1998. – **140**. – P. 307–315.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
- Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения // Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Т. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
- Oxygen nonstoichiometry and properties of lanthanum nickelates $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) / S.A. Nedilko, V.A. Kulichenko, A.G. Dziakoe et al. // J. of Alloys and Compounds. – 2004. – **367**, № 1-2. – P. 251–254.
- Мусакин А.П. Таблицы и схемы аналитической химии. – Л.: Химия, 1975. – 136 с.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
- Куліченко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю та кобальту // Вісник Київського університету. Хімія. – К.: Либідь. – Вип. 33. – 1996. – С.130–132.
- Wilier B.,Daire M. Sur les combinaisons de l'oxyde de nickel avec les sesquioxydes de praséodyme et de néodyme // C. r. Acad. sci. – 1968. – **267**, № 22. – P. 1482–1484.
- Неорганические материалы. Голуб А.М., Сидорик Л.С., Неділько С.А. и др. // Известия АН СССР. – 1978. – **14**, №10. – P. 1866–1868.
- Saez-Puche R, Fernandez E, Glaunsinger W.S. Reactivity: Phase transitions and magnetic properties of rare earth nickel oxides. 10th Intern. Symp. Reactivity of Solids. – Dijon, 1984. – P. 489–490.

АННОТАЦІЯ

Неділько С.А., Дзязько А.Г., Куліченко В.А., Голубцов В.А., Фесич І.В., Абарбарчук Л.М. Образование нестехиометрических оксидов в системе Nd-Ni-O // Биоресурсы и природопользование. – 2014. – **6**, №5–6. – С.46–49.

Методом совместного осаждения компонентов получены композиции состава $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4.3x/2+\delta}$ ($x = 0; 0,1...0,5$). Показано, что при разном молярном соотношении в условиях эксперимента образуется орторомбический никелат Nd_2NiO_4 (первый представитель фаз Руддлесдена-Поппера (ФРП) общесостава $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$) и нестехиометрические фазы $\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{3,866(5)}$ и $\text{Nd}_{1,8}\text{NiO}_{3,720(5)}$. Образцы общесостава $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4.3x/2+\delta}$ ($0,2 < x \leq 0,5$) полифазны и состоят из Nd_2NiO_4 , NiO и Nd_2O_3 .

SUMMARY

S. Nedilko, O. Dzyazko, V. Kulychenko, V. Golubtsov, I. Fesych, L. Abarbarchuk. Nonstoichiometric oxide formation in system Nd-Ni-O // Biological Resources and Nature Management. – 2014. – **6**, №5–6. – P.46–49.

The non-stoichiometric compositions $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4.3x/2+\delta}$ ($x = 0; 0,1...0,5$) were obtained using coprecipitation method followed by calcination of the obtained blend. The orthorhombic nickelate Nd_2NiO_4 (first member of Ruddlesden-Popper phases $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$) and non-stoichiometric phases $\text{Nd}_{1,9}\text{NiO}_{3,866(5)}$ and $\text{Nd}_{1,8}\text{NiO}_{3,720(5)}$ form at different molar ratio it was shown. $\text{Nd}_{2-x}\text{NiO}_{4.3x/2+\delta}$ samples with $0,2 < x \leq 0,5$ are polyphase and contain Nd_2NiO_4 , NiO and Nd_2O_3 .