

УДК 546.42'431'5'682

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ ІНДАТИВ $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) ІЗ СИСТЕМ СПІЛЬНОЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ НІТРАТИВ

Визначено особливості багатостадійних механізмів утворення одно- та двошарових індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$), $BaLa_2In_2O_7$ із систем спільнозакристалізованих нітратів, які включають стадії утворення та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. Показано зв'язок будови шаруватих сполук $A^{II}La_nB_n^{III}O_{3n+1}$ із механізмами їх утворення.

Сполуки Руддлсдена–Поппера типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) володіють рядом цінних фізико-хімічних властивостей, який включає фотокаталіз, іонообмінні властивості, надпровідність та інші [1–3]. Підвищений інтерес до шаруватих індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ обумовлений наявністю у них іонопровідних властивостей [4, 5] та перспективою їх застосування в якості твердих електролітів.

На сьогодні одержані наступні шаруваті індати $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$ із ШПС: $SrLnInO_4$ ($Ln = La, Pr$), $BaLaInO_4$, $BaLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd$) [4, 6–8], однак механізми утворення цих сполук досі не досліджені, що суттєво ускладнює розробку технологій одержання нових оксидних матеріалів на основі шаруватих індатів $A^{II}Ln_nIn_nO_{3n+1}$.

Мета даної роботи — дослідження послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) та $BaLa_2In_2O_7$ із систем спільнозакристалізованих нітратів (СЗН) та співставлення особливостей механізмів утворення шаруватих сполук $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$.

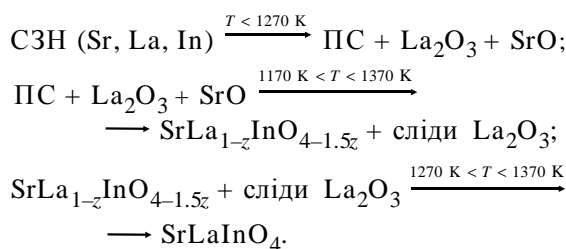
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Визначення послідовності фазових перетворень при одержанні індатів $A^{II}La_nIn_nO_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) проводили шляхом спільної кристалізації (упарювання при інтенсивному перемішуванні) суміші водних розчинів нітратів A^{II} , La та In ($A^{II}:La:In = 1:n:n$) з наступною термообробкою одержаної шихти СЗН на газовому пальнику для видалення основної маси оксидів азоту. Отримані таким чином продукти запресовувалися в диски і піддавалися послідовному ізотермічному (крок 100 К, $\tau = 2$ год) прожарюванню з перетиранням та перепресовкою зразків після кожної стадії термообробки. За вихідні у роботі використані нітрати

Sr, Ba, La та In марок х.ч. Рентгенографічне дослідження зразків проводилося на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр, швидкість зйомки 1 град/хв).

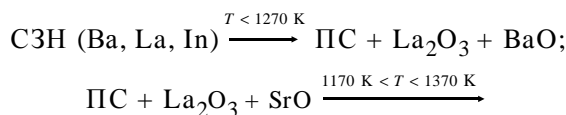
Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870–1570 К зразків СЗН Ba, Sr, La і In наведені в таблиці. Враховуючи дуже слабку ($b_p/c_p < 1.006$) орторомбічну деформацію ШПС $A^{II}LaInO_4$ [4, 6], індексування відбиттів індивідуальних сполук $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) проведено нами у тетрагональній сингонії з $a_T = (b_p + c_p)/2$ та $c_T = a_p$.

На підставі даних таблиці, а також враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті та особливості заповнення кристалічних позицій у структурах перовськіту та ШПС, визначено послідовності утворення $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) та $BaLa_2In_2O_7$ із шихти СЗН, які наведені на схемах 1–3.

Послідовність утворення $SrLaInO_4$ із СЗН зі співвідношенням $Sr : La : In = 1:1:1$ (схема 1):



Послідовність утворення $BaLaInO_4$ із СЗН зі співвідношенням $Ba : La : In = 1:1:1$ (схема 2):



© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, 2011

зків шихти СЗН із співвідношенням $A^{II} : La : In = 1:1:1$ ($A^{II} = Sr, Ba$), що пройшли послідовну ізотермічну (крок 100 К, $\tau = 2$ год) термообробку в інтервалі температур 870—1570 К (таблиця) показали, що первинний продукт термообробки шихти СЗН складається з основної фази зі структурою дефектного перовськіту на основі ромбічного $LaInO_3$ та La_2O_3 і $A^{II}CO_3$. Враховуючи наперед задане співвідношення елементів у шихті СЗН та особливості заповнення кристалографічних позицій у структурі перовськіту, склад цієї перовськітної фази відповідає формулі $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$. Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів вказує на статистичний розподіл атомів La, Sr або Ba та вакансій у відповідних позиціях її перовськітної структури, а також свідчить про відсутність впорядкування деформацій її кисневооктаедричного каркасу. Досить велика кількість дефектів по Шотткі викликає напруженість дефектної перовськітної структури фази складу $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$ і обумовлює її термічну нестійкість і високу реакційну здатність при $T > 1170$ К (таблиця).

Утворення первинної фази не із ШПС, а зі структурою перовськіту при одержанні найпростіших одношарових індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) викликано, очевидно, труднощами безпосереднього формування при $T < 1270$ К складної високоупорядкованої ШПС із СЗН з початковим статистичним розподілом атомів A^{II} (Sr, Ba) та In.

Спосіб формування одношарової ШПС індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) не залежить від типу атома A^{II} і виявився аналогічним такому для скандату $SrLaScO_4$ [9]. Так, при термообробці первинних кристалічних продуктів відбувається входження оксидів $A^{II}O$ і La_2O_3 у структуру дефектного перовськіту $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$, що призводить до впорядкування дефектів і розбивці структури перовськіту $(La_xA_y^{II})InO_{3-\delta}$ на одношарові перовськітоподібні блоки з утворенням фази $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ з слабкодефектною ШПС (за даними рентгенофазового аналізу оціночна величина $z < 0.1$) (таблиця, схеми 1, 2). Утворення бездефектних $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$) відбувається в інтервалі температур 1270—1370 К при твердофазній взаємодії $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ із слідовими кількостями непрореагованого La_2O_3 шляхом заповнення атомами лантану та кисню відповідно катіонних та аніонних вакансій у дефектній одношаровій ШПС $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ (схеми 1, 2). Слід відзначити, що хоча утворення $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ і $SrLa_{1-z}ScO_{4-1.5z}$ [9] відбувається в одному температурному інтерва-

лі ($1170 \text{ K} < T < 1270 \text{ K}$), температури завершення синтезу одношарових $A^{II}LaInO_4$ значно нижчі (на ~ 200 К), ніж такі для $SrLaScO_4$. Це вказує на більшу реакційну здатність $A^{II}La_{1-z}InO_{4-1.5z}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) у порівнянні з $SrLa_{1-z}ScO_{4-1.5z}$.

Якісний склад первинних кристалічних продуктів термообробки зразків шихти СЗН із співвідношенням $Ba : La : In = 1:2:2$ (фаза зі структурою ПС + La_2O_3) (таблиця) є аналогічним такому при синтезі із СЗН двошарового $BaLa_2Sc_2O_7$ [10].

Виходячи з результатів рентгенофазового аналізу та зі співвідношення елементів у шихті СЗН, можна зробити висновок, що структура первинної перовськітної кристалічної фази є аніондефіцитною, а її склад відповідає загальній формулі $(La_xBa_y)InO_{3-\delta}$. Відсутність у складі первинних продуктів термообробки СЗН неперовськітних барій- та індіймісних фаз вказує на те, що значення індексу $y = 0.5$, тоді склад первинної перовськітної фази буде близький до $(Ba_{0.5}La_{0.5})InO_{2.75}$. Її термостабільність є невисокою і вже при $T > 1170$ К вона реагує з La_2O_3 з утворенням фази на основі $BaLa_2In_2O_7$ з двошаровою ШПС (таблиця, схема 3). Проте повністю позбутися слідових кількостей перовськітної фази в кінцевому продукті при використанні послідовного режиму термообробки шихти СЗН нам не вдалося. Вирішення цієї проблеми знайдено шляхом використання “ударного” режиму термообробки шихти СЗН (прокалка шихти СЗН одразу при 1570 К), при якому відбувається одночасне протікання процесів утворення та трансформації первинної перовськітної фази $(La_xBa_y)InO_{3-\delta}$, що дозволяє синтезувати однофазний $BaLa_2In_2O_7$ вже після двох годин термообробки при 1570 К (таблиця).

Співставлення результатів рентгенографічного дослідження послідовностей утворення із шихти СЗН двошарових сполук Руддлессена–Поппера $BaLa_2In_2O_7$, $BaLa_2Sc_2O_7$ [10], $SrEu_2Sc_2O_7$ та $SrNd_2Sc_2O_7$ [11] з особливостями будови їх ШПС показало подібність структурно-хімічних механізмів формування їх ШПС.

Перші три сполуки характеризуються повністю впорядкованим способом розподілу катіонів типу А в двошаровій ШПС із локалізацією катіонів РЗЕ виключно у міжблочних поліедрах LnO_9 , а ступінь заповнення катіонами неодиму позицій у міжблочних поліедрах MeO_9 двошарової ШПС $SrNd_2Sc_2O_7$ складає 0.9 [10]. В той же час безпосереднє утворення ШПС вищенаведених двошарових сполук відбувається в результаті твердофазної взаємодії Ln_2O_3 із аніондефіцитним перовськітом

$(Ln_x A_y^{II})B^{III}O_{3-\delta}$ (таблиця, [10, 11]). Це дає підстави для висновку, що формування двошарової ШПС $BaLa_2In_2O_7$, $BaLa_2Sc_2O_7$, $SrEu_2Sc_2O_7$ та $SrNd_2Sc_2O_7$ відбувається шляхом входження Ln_2O_3 між кожними двома шарами октаедрів BO_6 в структурі перовськіту та його наступної локалізації між новоутвореними перовськітоподібними блоками у вигляді поліедрів LnO_9 .

Слід відзначити, що механізм утворення $BaLa_2In_2O_7$, $BaLa_2Sc_2O_7$ [10], $SrEu_2Sc_2O_7$ та $SrNd_2Sc_2O_7$ [11] відрізняється від механізму утворення двошарових лантанвмісних сполук ($B^{III} = Al, Fe, Sc$), який включає формування на початковому етапі більш простої одношарової ШПС $SrLaB^{III}O_4$ та наступне “дорощування” перовськітом $LaB^{III}O_3$ другого шару октаедрів $B^{III}O_6$ в одношаровій ШПС $SrLaB^{III}O_4$ [9, 12, 13]. Вірогідною причиною цієї відмінності може бути різниця у будові ШПС сполук $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$, зокрема наблизений до статистичного розподіл катіонів A^{2+} та La^{3+} по поліедрам MeO_9 і MeO_{12} у двошаровій ШПС $SrLa_2B_2^{III}O_7$ ($B^{III} = Al, Fe, Sc$), який близький до повністю статистичного розподілу катіонів A^{2+} та Ln^{3+} в одношаровій ШПС $SrLnB^{III}O_4$.

Таким чином, одержані в цій роботі результати вперше дозволили встановити послідовність фазових перетворень при синтезі одно- і двошарових індатів $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$), $BaLa_2In_2O_7$ із систем спільнозакристалізованих нітратів. Співставлення одержаних в цій роботі та раніше відомих даних свідчить про вплив особливостей будови ШПС сполук типу $A^{II}Ln_nB_n^{III}O_{3n+1}$ ($A^{II} = Sr, Ba$; $B^{III} = Al, Fe, Sc, In$) на механізм їх утворення.

РЕЗЮМЕ. Определены особенности многостадийных механизмов образования одно- и двухслойных индатов $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$), $BaLa_2In_2O_7$ из систем совместнозакристаллизованных нитратов, включающих

стадии образования и твердофазного взаимодействия промежуточных кристаллических продуктов. Показано наличие связи строения слоистых соединений с механизмами их образования.

SUMMARY. The peculiarities of multi-stage mechanism formation of mono- and two-layered indates $A^{II}LaInO_4$ ($A^{II} = Sr, Ba$), $BaLa_2In_2O_7$ from the systems of co-crystallized nitrates, including stages of formation and solid-phase interaction of intermediate crystalline product, have been determined. Existence of connection between structure of layered compounds and mechanisms of their formation is shown.

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.
3. Rao C.N.R., Raveau B. Transition metal oxides: structure, properties and synthesis of ceramic oxides. -New York, Chichester, Wemheim, Brisbane, Singapore, Toronto: Villey-VCH, 1998.
4. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // Solid State Ionics. -2002. -149, № 1—2. -P. 53—57.
5. Zhen Y.S., Goodenough J.B. // Materials Res. Bull. -1990. -25, № 6. -P. 785—790.
6. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 10. -С. 160—166.
7. Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al. // J. Materials Chem. -2002. -12, № 3. -P. 473—476.
8. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2010. -№ 1. -С. 148—154.
9. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 9. -С. 34—39.
10. Краєвська Я.А. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2010.
11. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Краєвська Я.А., Чумак В.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 5. -С. 11—16.
12. Зверева И.А. Дис. ... докт. хим. наук. -СПб., 2005.
13. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. -2007. -77, № 6. -С. 887—889.