

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta} - \text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$

Емельянова И.И., Махнач Л.В., Паньков В.В.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9

Никелаты, относящиеся к твердым растворам системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$, широко исследуются как перспективные материалы для изготовления резисторов, кислородопроницаемых мембран, электродов к твердоокисным топливным элементам. До настоящего времени получены химически стабильные составы этой системы со структурой типа K_2NiF_4 в диапазоне концентраций стронция $0 \leq x \leq 1,4$, из них хорошо изучены электропроводящие свойства оксидов с $0 \leq x \leq 1,0$. При этом было показано, что $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0$) при температуре $\sim 370^\circ\text{C}$ имеет переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому. С увеличением замещения лантана на стронций температура этого перехода в твердых растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) смещается в область более низких температур, а составы с $x \geq 1,2$ ведут себя как металлы во всем исследованном температурном интервале – от температуры кипения жидкого азота до температур синтеза. Однако, как было установлено нами ранее [1, 2], образцы с $1,0 \leq x \leq 1,4$ имеют сложную температурную зависимость удельного электросопротивления ($\rho(T)$) при $T > 500-700^\circ\text{C}$, что связано с процессом активного обмена образцов кислородом с окружающей атмосферой в указанной температурной области (при нагревании образец выделяет некоторое количество кислорода, при охлаждении – поглощает). К тому же такие образцы изначально получают дефицитными по кислороду. Более кислорододефицитный никелат идентичной структуры $\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$ показал еще более сложную зависимость $\rho(T)$ [3].

В данной работе изучались электропроводящие свойства образцов непрерывного ряда твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta} - x\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$ (со структурой типа K_2NiF_4) с увеличением их дефицита по кислороду. Твердые растворы получали из водных растворов азотнокислых солей лантана, стронция, церия и никеля по известной нитратной технологии [1-3]. Синтез проводился при температурах $1100-1200^\circ\text{C}$ в токе O_2 в течение 16-20 часов. Однофазность образцов установлена с помощью РФА. Кислородный индекс составов уточняли методом иодометрического титрования. По результатам иодометрического анализа составлена таблица, из которой видно, что дефицит по кислороду в полученных твердых растворах увеличивался от 0,04 моль ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{3,96}$) до 0,09 моль ($\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{3,91}$).

На рисунке приведены кривые температурной зависимости удельного электросопротивления твердых растворов ряда $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta} - x\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$, записанные на воздухе со скоростью изменения температуры $2,6^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $20^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$. Сравнивая эти кривые между собой, отметим следующие моменты:

- при изменении состава от $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ до $\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$ удельное сопротивление твердых растворов при 20°C изменялось от $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Ом·см до $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Ом·см;
- кривые охлаждения не совпадают (идут ниже) с кривыми нагревания, последние имеют 2 максимума;
- аномалии на кривых $\rho(T)$ проявляются заметнее у составов с большим дефицитом по кислороду;

– первый максимум зафиксирован в области невысоких температур, при которых заметный кислородообмен образцов с окружающей атмосферой еще не происходит.

Таблица – Значения кислородных индексов твердых растворов ряда $(1-x) \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta} - x \text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$ по результатам иодометрического титрования.

Теоретическая формула	Уточненная формула	Дефицит по кислороду ($-\delta$, моль)
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_4$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{3,96}$	0,04
$\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{1,5}\text{NiO}_4$	$\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{1,5}\text{NiO}_{3,94}$	0,06
$\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,15}\text{Sr}_{1,55}\text{NiO}_4$	$\text{La}_{0,3}\text{Ce}_{0,15}\text{Sr}_{1,55}\text{NiO}_{3,93}$	0,07
$\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,25}\text{Sr}_{1,65}\text{NiO}_4$	$\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,25}\text{Sr}_{1,65}\text{NiO}_{3,92}$	0,08
$\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_4$	$\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{3,91}$	0,09

Примечание: анализ проведен с точностью $\pm 0,004$ моль, для каждого состава сделаны 3 пробы, из которых выводилось среднее значение.

При нагревании и охлаждении образцов высокотемпературный РФА не зафиксировал заметных структурных изменений, выходящих за рамки тетрагональной структуры.

Электропроводность никелатов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,4$), как известно, сильно зависит от содержания кислорода. Потери части подвижного кислорода с нагреванием приводят к дополнительному увеличению их электросопротивления. У кислорододефицитных составов на электропроводящие свойства заметнее начинает влиять, по всей видимости, и явление упорядочения-разупорядочения кислородных вакансий. Металлоподобный ход кривых нагревания $\rho(T)$ образцов $(1-x) \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta} - x \text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$ нарушается при 200-300°C. Возможно, при этих температурах происходит структурное упорядочение имеющихся в керамике кислородных вакансий, что приводит к некоторому уменьшению электросопротивления. С дальнейшим нагреванием свыше 400-500°C образцы частично теряют кислород, вследствие чего растет концентрация вакансий, и при температурах 720-830°C величина этой концентрации достигает таких значений, при которых происходит очередное структурное упорядочение. При охлаждении образцов сложившийся порядок разрушается постепенно, поэтому кривые $\rho(T)$ охлаждения не совпадают с кривыми нагревания.

Литература.

1. Л.В.Махнач, С.П.Толочко, И.Ф.Кононюк и др. Нестехиометрия и электрические свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 12. – С. 1678-1682.
2. V.V.Vashook, I.I.Yushkevich, L.V.Kokhanovsky, L.V.Makhnach et al. Composition and conductivity of some nickelates // Solid State Ionics. – 1999. – V. 119. – P. 23-30.
3. Л.В.Махнач, С.П.Толочко, В.В.Вашук и др. Синтез и некоторые физико-химические свойства твердых растворов системы La–Ce–Ni–O и Sr–Ce–Ni–O // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 12. – С. 1479-1484.

$\rho \cdot 10^3, \text{ Ом} \cdot \text{см}$

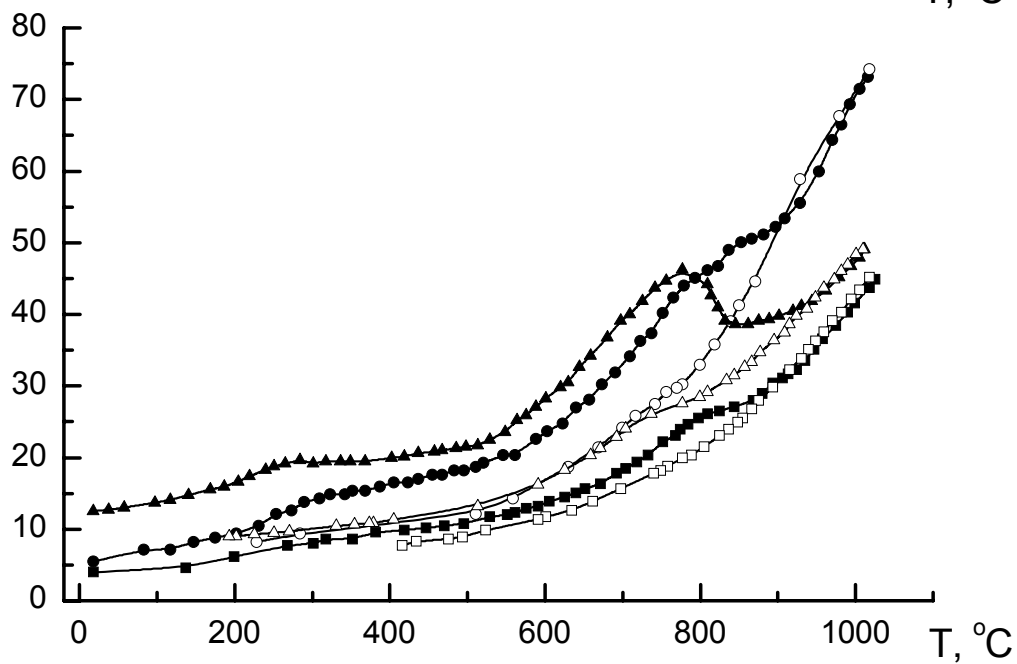
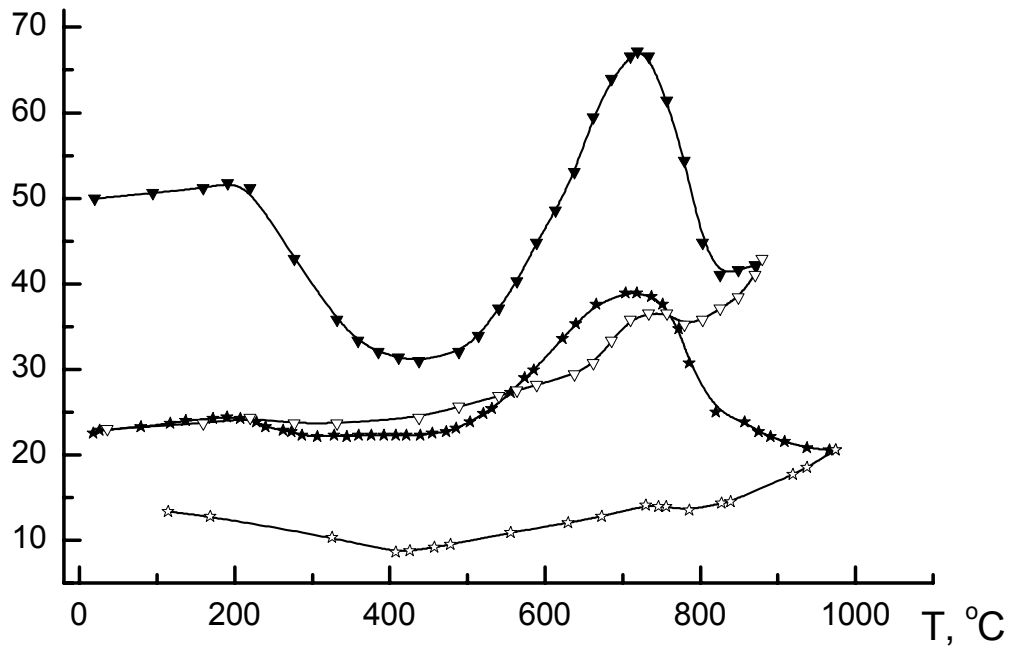


Рисунок – Температурные зависимости удельного сопротивления образцов составов:
 ■ □ – $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, ● ○ – $\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{1,5}\text{NiO}_{4-\delta}$, ▲ △ – $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$,
 ★ ☆ – $\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,25}\text{Sr}_{1,65}\text{NiO}_{4-\delta}$, ▼ ▽ – $\text{Ce}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{NiO}_{4-\delta}$
 ■ ● ▲ ▼ ★ – нагрев образца, □ ○ △ ▽ ☆ – охлаждение образца.