

УДК 546.42'654'74

О. Дзязько, канд. хім. наук
dziazko@univ.kiev.ua;
С. Неділько, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;
В. Куліченко, ст. викл.,
Київський національний університет будівництва та архітектури, Київ

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ В СИСТЕМІ $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

Досліджено вплив гетеровалентного ізоморфного заміщення в фазах Руддлсдена-Поппера (ФРП) загального складу $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ де $0 \leq x \leq 2$. Показано, що при заміщенні La^{3+} на Ba^{2+} в ФРП з $n=3$ ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) відбувається перехід до ФРП $n=1$ (La_2NiO_4) та виділення NiO і кисню. Вперше досліджено резистивні властивості одержаних складнооксидних сполук в низькотемпературній ділянці, визначена киснева нестехіометрія, досліджено фазовий склад системи $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Ключові слова: фази Руддлсдена-Поппера (ФРП), киснева нестехіометрія, резистивні властивості.

Вступ. Важливе значення для сучасної науки та техніки має пошук нових оксидних матеріалів, які мають задані фізико-хімічні характеристики. Серед таких матеріалів особливе місце займають оксидні сполуки на основі нікелатів рідкісноземельних елементів, що обумовлено їх потенційним застосуванням як магнітних, резистивних, та електродних матеріалів, а також притаманному їм комплексу корисних властивостей: висока термічна стабільність, електронна провідність металевого типу до 1000°C , вузька область гомогенності за киснем [1–4]. Тому для успішної експлуатації подібних сполук актуальним є знаходження умов синтезу, стабільності фаз, що утворюються, детального дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Відповідно до літературних джерел найменш дослідженими є межі стійкості та властивості складних нікелатів, що відносяться до фаз Руддлсдена-Поппера (ФРП) [5–7]. Це пов'язано з тим, що утворення складних оксидів у цій системі суттєво залежить від методу синтезу, атмосфери та температурного режиму прожарювання, а наявність катіонів нікелю з різним ступенем окиснення зумовлює стійкість цих сполук у досить вузькому стехіометричному інтервалі.

Загальну формулу ФРП можна уявити у вигляді $\text{A}_n\text{B}_2\text{C}_n\text{O}_{3n+1}$ де А, В, С – катіони, n – кількість октаедричних шарів в перовскітоподібній структурі. Катіони А мають кубооктаедричне аніонне оточення з координаційним числом $\text{KЧ}=12$ та входять до складу перовскітоподібного блоку. Катіони В з $\text{KЧ}=9$ розміщені на межах блоку з прошарком. Катіони С знаходяться всередині аніонних октаєдрів, пірамід чи квадратів [8].

У системі La-Ni-O відомі складні оксиди для цього ряду з $n=1, 2$ і 3 . Детально досліджено лише ФРП і їх заміщені сполуки з $n=1$, та частково з $n=2$.

Систематичні дослідження ізоморфного заміщення для системи $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ не проводилися. В літературі відомо декілька робіт щодо дослідження ізоморфного заміщення в позиціях лантану та нікелю. Зокрема досліджено вплив заміщення в системі $\text{La}_{4-x}\text{M}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на резистивні властивості в інтервалі температур $273\text{--}1273\text{ K}$, і у системі $\text{La}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ в інтервалі температур $78\text{--}1273\text{ K}$ [9, 10].

Для ФРП з $n=3$ досліджено ізоморфне заміщення катіонів лантану в системі $\text{La}_{4-x}\text{M}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), зразки якої було синтезовано твердофазним методом з використанням розкладу суміші нітратів лантану і нікелю з добавками карбонатів кальцію, стронцію та нітрату барію відповідно [9].

Авторами [10] було досліджено заміщення лантану на магній в системі $\text{La}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$, для синтезу якої як вихідні сполуки було використано суміш нітратів лантану і нікелю з добавками ацетату магнію. В роботі [11] узагальнено відомості про термічну стабільність твердих розчинів $\text{La}_{4-x}\text{M}_x\text{Ni}_3\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Для ФРП з $n=3$ досліджено заміщення нікелю на кобальт у системі $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10+\delta}$ [12], мідь і залізо $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{B}_x\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{B}=\text{Cu}, \text{Fe}$) [13] одержаних за золь-гель технологією по методу Печіні [14].

Беручи до уваги, що метод синтезу суттєво впливає на температуру одержання та властивості кінцевих сполук, метою нашої роботи було встановлення фазового та хімічного складу зразків при термічній обробці їх на повітрі, дослідження спектроскопічних характеристик, а також виявлення впливу кисневої нестехіометрії на резистивні властивості в низькотемпературному інтервалі ($273\text{--}78\text{K}$) для системи $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, де $0 \leq x \leq 2$ з інтервалом заміщення $0,25$.

Методика експерименту. Оксидні композиції загального складу $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ де $0 \leq x \leq 2$ з інтервалом заміщення $0,25$ були синтезовані методом сумісного осадження компонентів (СОК) з наступним відпалом одержаної шихти.

Як вихідні речовини використовували розчини нітратів лантану, барію та нікелю кваліфікації "ч.д.а.". Аналіз розчинів проводили трилонометрично з індикаторами: ксиленоловим оранжевим (лантан), мурексидом (нікель) та еріохромом-чорним-Т (барій) [15]. У попередніх дослідженнях по знаходженню оптимальних умов одержання нікелатів лантану [16] було показано, що повне осадження іонів металів розчином K_2CO_3 досягається при мольному співвідношенні суми іонів металів, що осаджуються, до осаджувача $n=1,75$ в інтервалі $\text{pH}=10\text{--}10,2$. Як осаджувач використовували $0,25\text{ M}$ розчин K_2CO_3 (кваліфікації "х.ч."). Після осадження та старіння осадів впродовж трьох діб маточний розчин аналізували на повноту осадження іонів La^{3+} , Ba^{2+} та Ni^{2+} за стандартними методиками [17]. Потім осади відфільтровували, промивали дистильованою водою, водно-спиртовою сумішшю (1:1), чистим етанолом та сушили на повітрі.

Для виявлення процесів, які відбуваються при термічному розкладі сумісноосадженої шихти, було проведено термогравіметричні дослідження на дериватографі Q-1500 фірми "MOM" (Угорщина). Для дослідження відбирали наважки шихти вагою $0,2\text{--}0,4\text{ г}$. Швидкість нагріву зразків складала 10 K/хв .

Рентгенографічні дослідження одержаних композицій для визначення фазового складу та знаходження параметрів елементарної комірки проводили за методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання, $\lambda=1,54178\text{ \AA}$, Ni-фільтр).

ІЧ спектри зразків досліджували на приладі UR-10 в таблетованому вигляді в твердому розчині з KBr в інтервалі частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Електропровідність зразків в низькотемпературному інтервалі ($273\text{--}78\text{K}$) визначали чотиризондовим методом на таблетках $12 \times 2\text{ мм}$ з нанесеними In-Ga контактами на приладі АСТН-R (Автоматична система тестування надпровідників – R).

Хімічний аналіз на вміст надлишкового кисню проводили методом іодометричного титрування за методикою [18].

Результати та їх обговорення. На всіх спектрах повітряно-сухої шихти проявляються смуги поглинання, що відповідають внутрішнім коливанням CO_3^{2-} угруповань: дві вузькі смуги при $720\text{--}760\text{ см}^{-1}$, а також широка смуга в області $1300\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. В області валентних коливань ОН-груп при $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ спостерігається широка інтенсивна смуга. Деформаційні коливання молекул води проявляються при 1640 см^{-1} .

Дані термогравіметричних досліджень дозволили встановити, що розклад сумісно осадженої шихти відбувається в три стадії.

На першій стадії відбувається відщеплення гідрокскарбонатних груп, що супроводжується видаленням адсорбованої та координаційної води при $420\text{--}430\text{ К}$. Це підтверджується даними ІЧ спектрів, зокрема зменшенням валентних коливань ОН-груп в інтервалі частот $3000\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ і деформаційних коливань молекул води при 1640 см^{-1} , коливань що не змінюються в області 1460 см^{-1} . На другій стадії в інтервалі $720\text{--}730\text{ К}$ спостерігається остаточне виділення води та початок елімінації карбонатних груп: при цьому зникають валентні коливання ОН-груп в області валентних та деформаційних коливань, а також спостерігається незначне зменшення інтенсивності коливань CO_3^{2-} -груп при 1460 см^{-1} . Остання стадія характеризується остаточним видаленням карбонатних груп та утворенням складних оксидних сполук в інтервалі $1130\text{--}1160\text{ К}$, що підтверджується відсутністю валентних та деформаційних коливань CO_3^{2-} -груп.

Грунтуючись на проведених термогравіметричних дослідженнях було вибрано температуру синтезу зразків у системі $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ $T=1220\text{ К}$ впродовж 100 годин на повітрі з проміжними перетираннями.

За даними рентгенофазового аналізу в системі La-Ba-Ni-O при заміщенні іонів лантану з різними координаційними числами (XII та IX відповідно взятих з роботи [19]) $r_{\text{La}^{3+}}^{\text{XII}} = 0,1369\text{ нм}$ і $r_{\text{La}^{3+}}^{\text{IX}} = 0,1216\text{ нм}$ більшими за розміром іонами барію $r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{XII}} = 0,161\text{ нм}$ і $r_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{IX}} = 0,147\text{ нм}$ в інтервалі заміщень $0 < x \leq 0,5$ утворюються тверді розчини ромбічної сингонії (табл. 1) з просторовою групою Fm $\bar{3}$ m. При цьому відбувається зменшення середнього

ступеню окиснення нікелю (рис. 1) з +2,68 до 2,29 та одночасним збільшенням об'єму кристалічної ґратки.

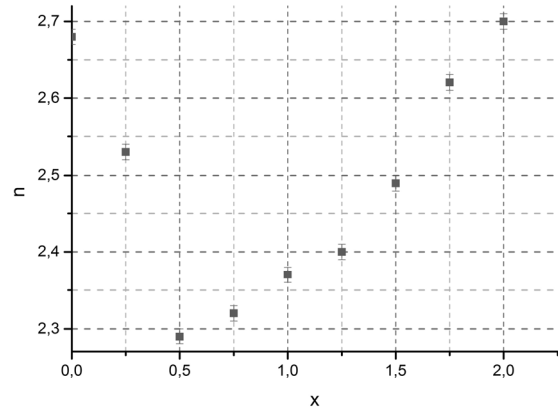
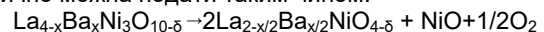


Рис. 1. Середній ступінь окиснення нікелю в системі $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 < x \leq 2$)

За даними рентгенофазового аналізу продуктів синтезу (табл. 1) знайдено, що утворюється обмежений твердий розчин $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ зі структурою ФРП з $n=3$ в інтервалі заміщень $0 < x \leq 0,5$. Збільшення кількості барію призводить до появи на рентгенограмах рефлексів твердого розчину $\text{La}_{2-x/2}\text{Ba}_{x/2}\text{NiO}_{4-\delta}$, (де δ – нестехіометричний коефіцієнт кисню) та NiO. В однофазній області заміщення спостерігається незначне зростання параметра c в аксіальній площині кристалічної ґратки, яке досягає межі при кількості замісника в 12,5 мольних відсотків від кількості лантану. При цьому вигогідно заміщення лантану на барій відбувається в позиціях 4e (00z).

При заміщенні лантану барієм з $x > 0,5$ відбувається структурний перехід орторомбічної комірки в тетрагональну. Цей перехід пов'язаний з утворенням твердих розчинів $\text{La}_{2-x/2}\text{Ba}_{x/2}\text{NiO}_{4-\delta}$, (де δ – нестехіометричний коефіцієнт кисню) та виділенням NiO і кисню. При цьому спостерігається зростання середнього ступеня окиснення нікелю з +2,32 до +2,70.

Загальний вигляд перетворень при заміщенні ФРП з $n=2$ лантану на барій в межах заміщень $0,5 \leq x \leq 2,0$ схематично можна подати таким чином:



Це не протирічить роботам [11, 20].

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу для досліджених композицій $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Загальний склад	Фазовий склад	Параметри ґратки				Середній ступінь окиснення Ni
		a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02(2)}$	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02(2)}$	0,540(6)	0,546(2)	2,78(6)	0,822(6)	2,68
$\text{La}_{3,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,67(2)}$	$\text{La}_{3,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Ni}_3\text{O}_{9,67(2)}$	0,539(0)	0,546(1)	2,79(8)	0,823(6)	2,53
$\text{La}_{3,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,19(2)}$	$\text{La}_{3,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Ni}_3\text{O}_{9,19(2)}$	0,540(0)	0,546(5)	2,80(2)	0,827(1)	2,29
$\text{La}_{3,25}\text{Ba}_{0,75}\text{Ni}_3\text{O}_{9,11(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(6)*	–	1,27(9)	0,188(1)	2,32
$\text{La}_3\text{BaNi}_3\text{O}_{9,05(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(5)*	–	1,27(9)	0,188(1)	2,37
$\text{La}_{2,75}\text{Ba}_{1,25}\text{Ni}_3\text{O}_{8,98(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(7)*	–	1,28(2)	0,188(7)	2,40
$\text{La}_{2,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Ni}_3\text{O}_{8,98(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,384(4)*	–	1,28(2)	0,189(4)	2,49
$\text{La}_{2,25}\text{Ba}_{1,75}\text{Ni}_3\text{O}_{9,05(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,383(4)*	–	1,28(2)	0,189(4)	2,62
$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Ni}_3\text{O}_{9,05(2)}$	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4-y} + \text{NiO}$	0,384(6)*	–	1,283	0,189(8)	2,70

*Параметри кристалічної ґратки та об'єм елементарної комірки наведено для тетрагональної сингонії просторової групи I4/mmm

Розгляд динаміки зміни ІЧ спектрів продуктів синтезу для системи $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ від кількості замісника показує, що коливання октаедричних груп для нікелатів лантану лежать в області $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Наявність двох смуг поглинання в вищенаведеній ділянці є наслідком коливань двох кристалографічно нееквівалентних октаєдрів $[\text{NiO}_6]$: $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^9]$ і $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10}]$. Беручи до уваги залежність частоти коливання від заряду центрального катіону октаєдра можна виділити коливання в інтервалі $490\text{--}550\text{ см}^{-1}$ до коливань октаедричних угруповань

$[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6^{10}]$, а коливання в інтервалі $650\text{--}700\text{ см}^{-1}$ до коливань $[\text{Ni}^{3+}\text{O}_6^9]$ октаедричних угруповань. При цьому в інтервалі заміщень $0 \leq x \leq 0,5$ спостерігається зменшення частот коливання октаедричних угруповань з 520 до 500 см^{-1} при збільшенні частоти коливань в інтервалі $650\text{--}665\text{ см}^{-1}$. Співвідношення між інтенсивністю коливань двох груп октаєдрів в однофазній області змінюється симбантно до середнього ступеня окиснення нікелю в синтезованих ФРП.

Статистичному розподілу компонентів твердих розчинів зазвичай в багатьох випадках відповідають більш розмиті ІЧ спектри на яких спостерігається уширення смуг та зменшення їх інтенсивності порівняно зі спектрами чистих компонентів. Більша невпорядкованість кристалічної ґратки завжди призводить до менш чітко вираженого спектру.

ІЧ спектроскопічні дослідження складних оксидних композицій проводилися як для контролю вмісту карбонатних груп, так і дослідження еволюції частоти коливань $-\text{NiO}_6-$ октаєдрів при ізоморфному заміщенні. На рис. 2 зображено ІЧ спектри отриманих композицій в області $700-400 \text{ cm}^{-1}$.

Відповідно з дослідженнями авторів [21] коливання октаєдричних груп для нікелатів лантану лежать в області $400-650 \text{ cm}^{-1}$. Як видно з наведеного рисунку, частоти коливань $-\text{NiO}_6-$ октаєдрів в однофазних зразках зменшуються з 520 cm^{-1} ($x=0$) до 500 cm^{-1} ($x=0,5$), що може бути непрямим доказом заміщення лантану барієм.

Для аналізу впливу кисневої нестехіометрії на провідні властивості були досліджені оксидні композиції в однофазній області $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-5}$ з $x=0; 0,25; 0,5$.

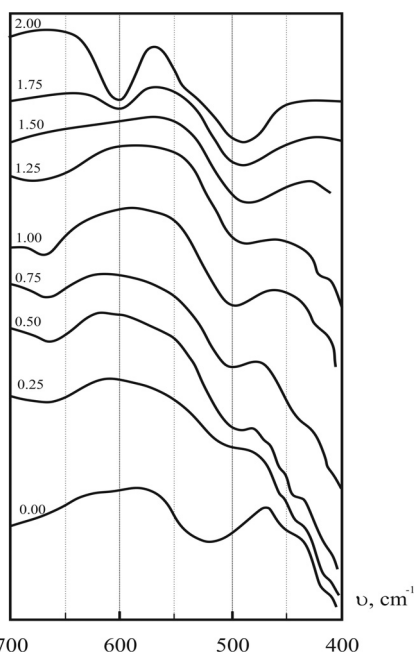


Рис. 2. ІЧ спектри $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+5}$ при різному значенні x

Як видно з рис. 3 при збільшенні кількості замісника відбувається перехід від металевий провідності ($x=0, 0,25$) до напівпровідної ($x=0,5$). Металевий тип провідності для перших двох досліджених зразків пов'язаний з наявністю в зразках тривалентного нікелю (68 та 53% відповідно). На резистивній кривій для зразка з вмістом барію 6,25 атомних відсотків спостерігається фазовий перехід в інтервалі температур $240-210 \text{ K}$, подібний до того, який спостерігали автори роботи [1]. Така тенденція зміни провідності вірогідно пов'язана з заміною лантану, який має f -електронну оболонку, на барій (з більшим іонним радіусом), який є r -елементом, та зменшенням середнього ступеня окиснення нікелю із збільшенням кількості замісника.

Таким чином електропровідність оксидних композицій в системі La-Ba-Ni-O з структурою ФРП суттєво залежить від концентрації електронів провідності в елементарній комірниці. Зміна залежності провідності може бути пов'язана також з дефектністю утворених ФРП, та заміщенню в них більш провідних шарів лантан-кисень на менш провідні шари барій-кисень.

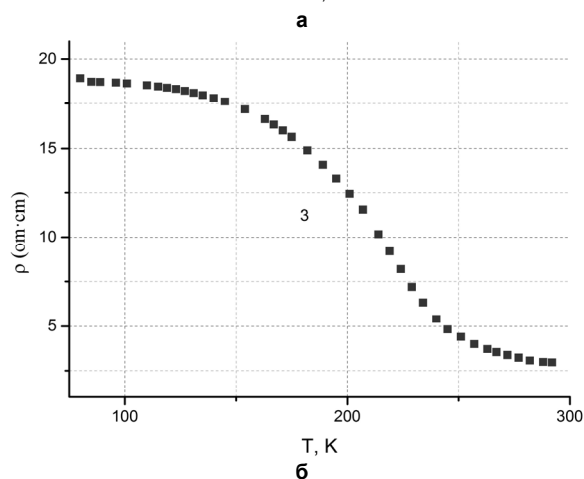
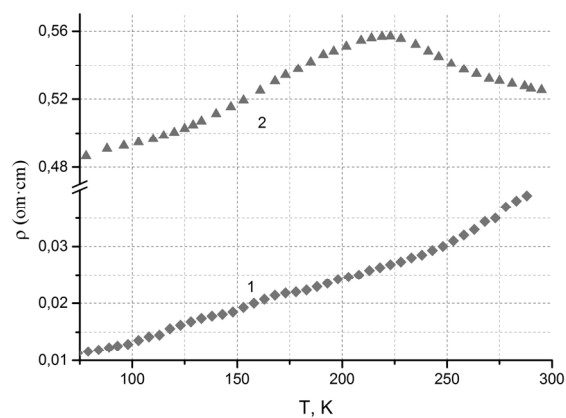


Рис. 3. Резистивні характеристики ізоморфно заміщених твердих розчинів загального складу $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-5}$ з різним ступенем заміщення: а) 1 – $x=0$; 2 – $x=0,25$; б) 3 – $x=0,5$

Висновки. Одержано нестехіометричні композиції в системі La-Ba-Ni-O . Показано, що при заміщенні La^{3+} на Ba^{2+} в фазі Руддлсдена-Поппера (ФРП) $\text{La}_{n-1}\text{La}_2\text{Ni}_p\text{O}_{3n+1}$ $n=3$ ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) відбувається перехід до більш термодинамічно стійкої ФРП $n=1$ та виділенням NiO . Знайдено, що збільшення концентрації барію призводить до погіршення провідних властивостей в системі La-Ba-Ni-O .

В той же час кількість нестехіометричного кисню зменшується із збільшенням кількості замісника. Максимальну провідність серед одержаних сполук має зразок $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,02}$. Досліджено вплив кисневої нестехіометрії на резистивні властивості складних оксидних композицій. Показано, що в ФРП провідність корелює з ступенем окиснення нікелю, або з іншого боку з концентрацією нестехіометричного кисню та наявністю кисневих вакансій та заміщенню в них більш провідних шарів лантан-кисень на менш провідні шари барій-кисень. Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Список використаних джерел

1. Cruz M.M., Carvalho M.D., Wattiaux A., Bassat J.M., Casaca A., Bonfait G., Costa F.M.A., Godinho M. Physica B, 2000, 284, 1477–1478.
2. Terashima M., Takada N., Saga H., Kohn K. Phase Transitions, 1993, 41, 123–128.
3. Liu B.S., Au C.T. Appl. Catal., A, 2003, 244, 181–195.
4. Zhu J., Thomas A. Appl. Catal., B, 2009, 92, 225–233.
5. Ruddlesden S.N., Popper P. Acta Crystallogr., 1958, 11(1), 54–55.
6. Ruddlesden S.N., Popper P. Acta Crystallogr., 1957, 10(8), 538–539.
7. Greenblatt M. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 1997, 2(2), 174–183.
8. Безносиков Б.В., Александров К.С. Перовскитоподобные кристаллы ряда Руддлсдена-Поппера. Препринт Ин-та им. Л.В. Керенского СО РАН, Красноярск, 1998, 48 с.

Beznosikov B.V., Aleksandrov K.S. Ruddlesden-Popper type perovskite-like crystals. Preprint In-ta im. L.V. Kerenskogo SO RAN, Krasnojarsk, 1998, 48 s.

9. Вашук В.В., Ольшевская О.П., Савченко В.Ф., Пучкаева Е.Я. Неорг. матер., 1994, 30(11), 1454–1456.
 Vashuk V.V., Ol'shevskaja O.P., Savchenko V.F., Puchkaeva E.Ja. Neorg. Mater., 1994, 30(11), 1454–1456.
10. Вашук В., Ольшевская О.П., Продан С.А., Зонов Ю.Г., Толочко С.П. Неорг. матер., 1994, 30, 972–975.
 Vashuk V., Ol'shevskaja O.P., Prodan S.A., Zonov Ju.G., Tolochko S.P. Neorg. Mater., 1994, 30, 972–975.
11. Вашук В., Ольшевская О.П., Продан С.А. Неорг. матер., 1996, 32, 488–491.
 Vashuk V., Ol'shevskaja O.P., Prodan S.A. Neorg. Mater., 1996, 32, 488–491.
12. Amow G., Au J., Davidson I. Solid State Ionics, 2006, 177, 1837–1841.
13. Amow G., Parisien A., Chan, J. Abstracts of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne (Switzerland), 2008, p. A0614.
14. Pechini M. Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Forma Capacitor U.S. Patent № 3330697, July 11, 1967.
15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.

- Shvarcenbah G., Flashka G. Trilonometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p.
16. Nedilko S.A., Kulichenko V.A., Dziuzko A.G. J. Alloys Compd., 2004, 7(1–2), 251–254.
17. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Т. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975, 531 с.
- Umland F., Jansen A., Tiring D., Vjunsh T. Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of using. Moscow, Mir, 1975, 531 p.
18. Куличенко В.А., Неділько С.А., Дзязько О.Г. Вісник Київського університету. Хімія, 1996, 33, 130–132.
 Kulichenko V.A., Nedil'ko S.A., Dzijaz'ko O.G. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Khimii, 1996, 33, 130–132.
19. Shannon R.D. Acta Crystallogr. 1976, A32(5), 751–767.
20. Zinkevich M., Solak N., Nitsche H., Ahrens M., Aldinger F. J. Alloys Compd., 2007, 438(1–2), 92–99.
21. Nazri G.A., Rougier A., Kia K.F. Materials Research Society Symposium. Proceedings, 1997, 453, 635–646.

Надійшла до редколегії 28.06.16

А. Дзязько, канд. хим. наук

dziuzko@univ.kiev.ua,

С. Неділько, д-р хим. наук,

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

В. Куличенко, ст. преподаватель,

Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

Исследовано влияние гетеровалентного изоморфного замещения в фазах Руддлессдена-Поппера (ФРП) общего состава $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, где $0 \leq x \leq 2$. Показано, что при замещении La^{3+} на Ba^{2+} в ФРП с $n=3$ ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) происходит переход к ФРП $n=1$ (La_2NiO_4) и выделение NiO и кислорода. Впервые исследованы резистивные свойства полученных сложнокислотных соединений в низкотемпературной области, определена кислородная нестехиометрия, исследован фазовый состав системы $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$).

Ключевые слова: фазы Руддлессдена-Поппера (ФРП), кислородная нестехиометрия, резистивные свойства.

O. Dzyazko, PhD

dziuzko@univ.kiev.ua,

S. Nedilko, Dr Sci.,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

V. Kulichenko, Senior lecturer,

Kyiv National University of Building and Architecture, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOLID SOLUTIONS IN THE SYSTEM $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$

Oxide samples with chemical composition $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, where $0 \leq x \leq 2$, related to Ruddlesden-Popper phases were synthesized by coprecipitation method of components from nitrates solutions by 0.25 M K_2CO_3 solution with following calcination of obtained blend by 950°C during 100 hours. X-ray phase analysis of the obtained samples show that the substitution of lanthanum on barium with $0 < x \leq 0.5$ leads to formation of orthorhombic solid solutions, space group Fmmm. At this range of substitution the mean nickel oxidation degree reduces from +2.68 to 2.29. It was shown that when La^{3+} is substituted by Ba^{2+} in RPP with $n=3$ ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) transition to RPP $n=1$ (La_2NiO_4) takes place with separation of NiO and oxygen. For the first time a research of resistive properties of the obtained complex oxide compounds in low-temperature areas took place; oxygenic nonstoichiometry was determined; analyzed phase composition of the system $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$). Study of electrical conductivity shows that the increasing of barium content changes the conduction type from metal ($x=0$) to semiconductor ($x=0.25$, $x=0.5$). This trend of conductivity change can be explained by substitution of lanthanum that has f-electron shell on barium (with bigger ionic radius), which is p-element and the decreasing of the mean nickel oxidation degree by the increasing of substitution degree. Therefore electrical conductivity of mixed oxides in La-Ba-Ni-O system with Ruddlesden-Popper phase structure depends on the Ni^{3+} content and essentially depends on the conductivity electron concentration in the unit cell. The change of conductivity may be caused by the cationic vacancy formation in obtained Ruddlesden-Popper phases and the replacing of more conducting lanthanum-oxygen layers on less conducting barium-oxygen.

Keywords: ruddlesden popper phases, oxygen nonstoichiometry, electrical properties.

УДК 546.43'56'64+538.945

А. Пилипенко, асп.

pilipenko.anastasiya@yandex.ua;

С. Неділько, д-р хим. наук;

О. Дзязько, канд. хим. наук;

І. Фесич, канд. хим. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАДПРОВІДНОГО КУПРАТУ $\text{Y}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15,7}$

Методом твердофазного синтезу одержано надпровідну сполуку $\text{Y}_2\text{Ba}_5\text{Cu}_7\text{O}_{15,7}$. Синтез контролювали ІЧ-спектроскопічним аналізом. Фазовий склад сполуки визначали методом рентгенівської порошкової дифракції. Індексуювання рентгенограм, визначення просторової групи та кристалографічних параметрів проводили за допомогою програм INDEX та X-Ray. Розраховано критерій орторомбічності зразка. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали іодометричним титруванням. Питомий електричний опір полікристалічного купрату вимірювали чотириконтатним методом. Знайдено характеристики надпровідного переходу: початкову та кінцеву критичні температури та ширину надпровідного переходу.

Ключові слова: надпровідний купрат, твердофазний синтез, ІЧ-спектроскопія, рентгенівська дифракція, надпровідні властивості.

Вступ. З моменту відкриття високотемпературних надпровідників в перовскітних оксидних сполуках на основі міді численні зусилля дослідників було спрямо-

вано на пошук нових сполук з більш високими температурами переходу у надпровідний стан (T_c). Чим вища