

УДК 544.228 + 537.9

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕР-
ДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{1,8}Co_{0,2}O_4$**

^{1,2}Ю.А. Деева, ²Т.И. Чупахина, ¹Н.В. Мельникова, ¹А.А. Мирзорахимов,
¹В.В. Горин

¹Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина

²Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии
наук
г. Екатеринбург

Сложные оксиды $La_{2-x}A_xNiO_4$ типа K_2NiF_4 , ($A = Ca, Sr, Ba$), имеющие тетрагональную структуру (пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139)) обладают комплексом функциональных свойств, обуславливающих их применение в различных областях науки и техники. La_2NiO_4 и твердые растворы на его основе являются первым гомологом структурного ряда Раддлесдена-Поппера $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ и широко исследуются как возможные катодные материалы для твердотельных топливных элементов, поскольку обладают смешанной электронно-ионной проводимостью [1-3].

Настоящая работа посвящена синтезу твердых растворов $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Co_{0,2}O_4$ по прекурсорной методике и получению керамических образцов на их основе, а также определению их кристаллохимических параметров и исследованию их свойств методом импеданс-спектроскопии.

Исходными реагентами для синтеза $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Co_{0,2}O_4$ служили стехиометрические количества нитрата лантана, карбоната кальция и оксидов никеля и кобальта квалификации не ниже «осч». Нитраты растворяли в воде, оксиды – в небольшом избытке концентрированной азотной кислоты, после чего растворы смешивали. В полученный раствор добавляли трехкратный избыток органической добавки – цитрат аммония 2-замещенный. Процесс пиролиза осуществляли при 200 °С. Тонкодисперсный продукт, полученный после сгорания органической составляющей, выдерживали при 700 °С в течение 4 ч, затем при 950 °С в течение 6 ч, далее прессовали и прокаливали при 1200 °С.

При использовании в качестве органической добавки веществ, содержащих азот (степень окисления -3) процесс протекает в соответствии с реакцией $NH_4NO_3 + \text{“CH”} \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2$. Параллельно под действием Ni^{2+} протекает реакция каталитического декарбонирования металл - цитратных комплексов. Происходит воспламенение реакционной массы, продуктом реакции является ультрадисперсный порошок. РЭМ-снимки порошков, полученных пиролизом композиций с применением двузамещенного цитрата аммония, приведены на рисунке 1.

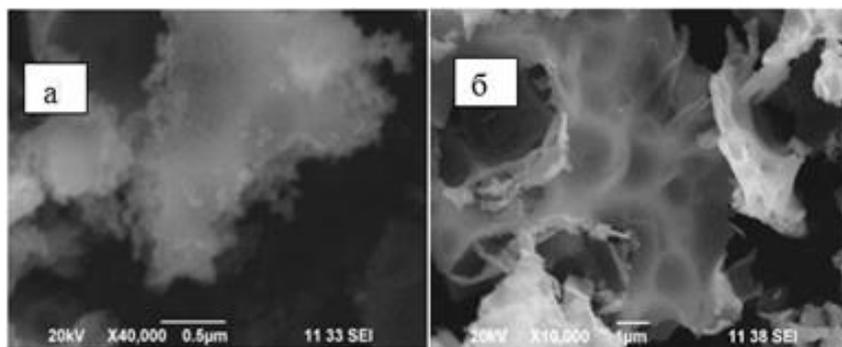


Рис. 1. РЭМ-снимки продуктов разложения нитратно-карбоксилатных смесей а - смесь с цитратом аммония после пиролиза; б - смесь с цитратом аммония после обработки при 700°C

На рисунке 2 представлена дифрактограмма порошка композиции (б), обработанного при 700°C.

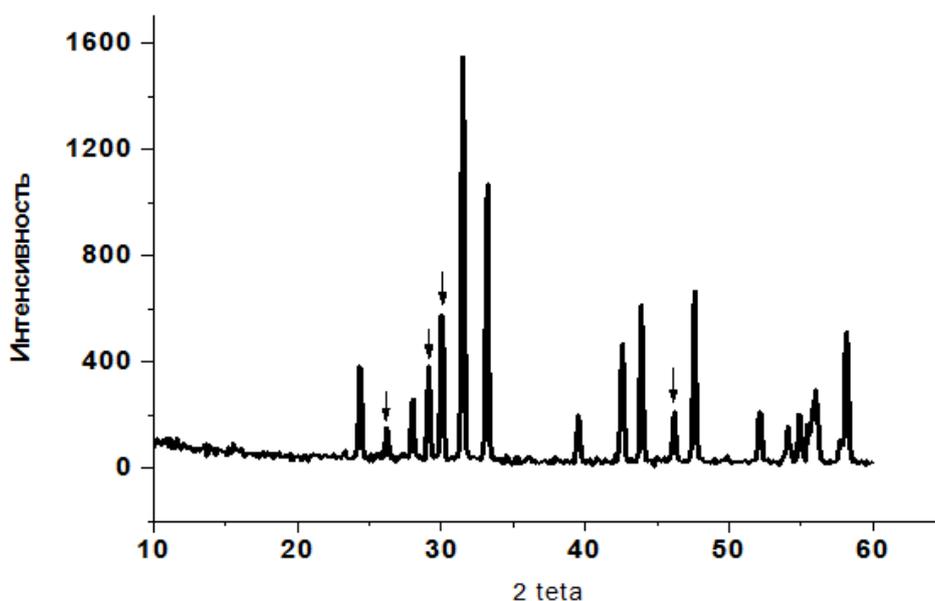


Рис. 2. Дифрактограмма продукта термического разложения реакционной смеси состава $1,8\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 0,8\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,2\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с цитратом аммония после обработки при 950°C. Стрелками отмечен непрореагировавший La_2O_3 .

Очевидно, что при 700°C идет интенсивное формирование твердого раствора состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$, о чем свидетельствует наличие на дифрактограмме всех рефлексов основной фазы. Следовательно, использование цитрата аммония для синтеза $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ подтверждает тот факт, что нитратно-карбоксилатный синтез является универсальной методикой.

Процесс фазообразования завершается при температуре 950-1000°C в течение 4-6 час. Состав полученных образцов контролировали при помощи автодифрактометра марки Shimadzu XRD-7000 S с выдержкой 5 секунд в точке. Полученные дифрактограммы обрабатывали по методу Ритвельда в

программной среде в программной среде Fullprof 2016. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы оксида $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ приведены на рисунке 3.

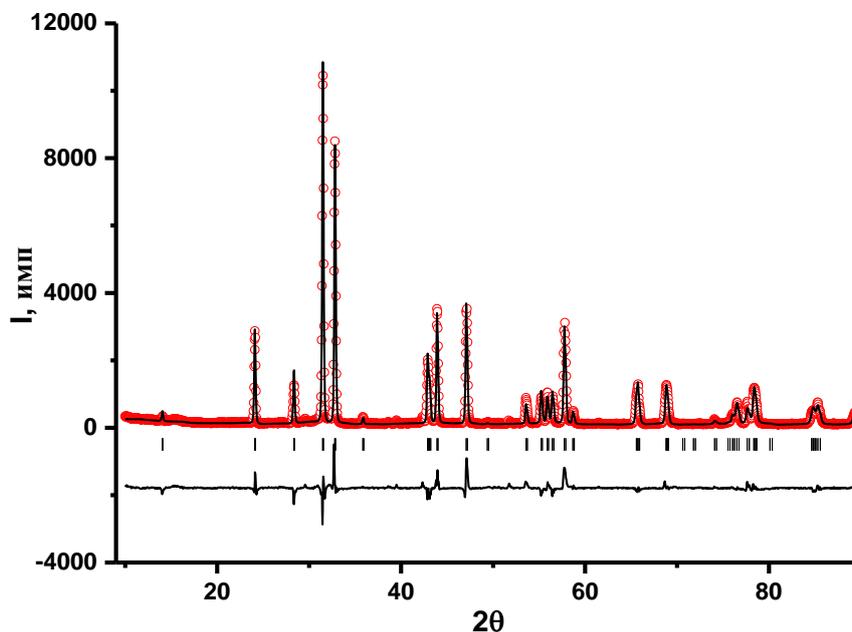


Рис. 3. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$

На дифрактограмме порошка $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$, (рисунок 3) присутствуют только рефлексы основной фазы, примеси не обнаружены, что свидетельствует о завершении процесса фазообразования.

Кристаллохимические параметры сложного оксида $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Кристаллохимические параметры твердого раствора
 $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$

<u>Образец</u>	$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$
<u>Параметры ячейки</u>	
$a = b$, (Å)	3.82242
c , (Å)	12.71501
V , (Å ³)	185.777
<u>Межатомные расстояния</u>	
Ni/Co-O1(x4)	1.91121(8)
Ni/Co-O2(x2)	2.291(17)
La/Ca-O1(x4)	2.6021(17)
La/Ca -O2a(x4)	2.7534(32)

La/Ca -O2b(x1)	2.3004(167)
t	0.98
GII	0.3909

В работе [4] показано, что фазообразование твердых растворов на основе никелата лантана завершается при 1000°C. В температурном интервале 950-1100°C замещающий катион входит в структуру оксида, а спекание при 1200°C приводит к получению образца, в котором отсутствуют магистральные поры.

Рисунок 4 (I) представляет собой РЭМ-снимок поверхности таблетки образца $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{1,8}Co_{0,2}O_4$, отожженной при 950°C. Образец содержит магистральные поры. При 1200°C имеет место интенсивный процесс спекания. Диаметр таблетки резко уменьшается (с 20 мм до 15 мм), а РЭМ-снимок образца (II) свидетельствует об отсутствии магистральных пор.

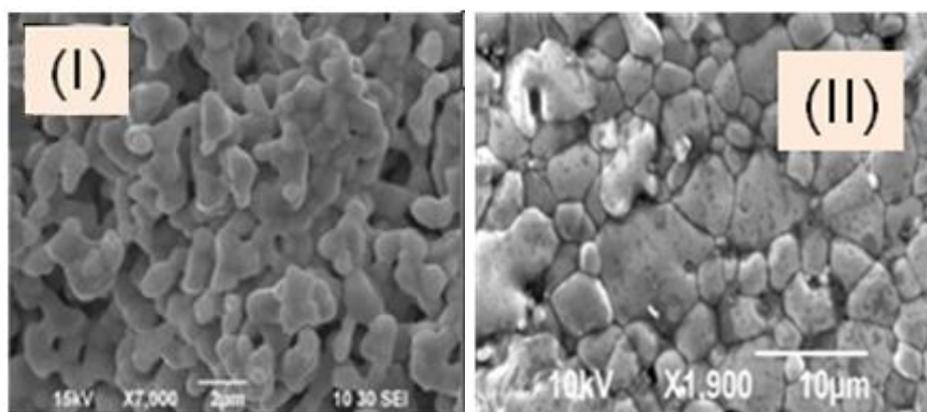


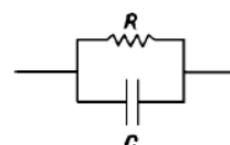
Рис. 4. Поверхность керамических образцов $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{1,8}Co_{0,2}O_4$
I - Поверхность образца, полученного по прекурсорной технологии, обработанного при 950°C; II - Поверхность образца, полученного по прекурсорной технологии, обработанного при 1200°C;

Образец, полученный при 1200°C (рисунок 4 (II)) является однофазным и не содержит магистральных пор. Поверхность таблетки равномерная, представляет собой спеченные агломераты плотноупакованных кристаллов. Размер зерна колеблется в пределах 5 до 20 мкм.

Проанализированы результаты влияния частоты электрического поля на диэлектрические свойства материалов (рисунок 5).

Годограф импеданса ячейки с образцом представляет собой реальный диэлектрик с утечкой, т.е. емкость представляет емкость диэлектрика (геометрическую), а R - сопротивление «утечки».

На рисунке 6 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамики $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{1,8}Co_{0,2}O_4$.



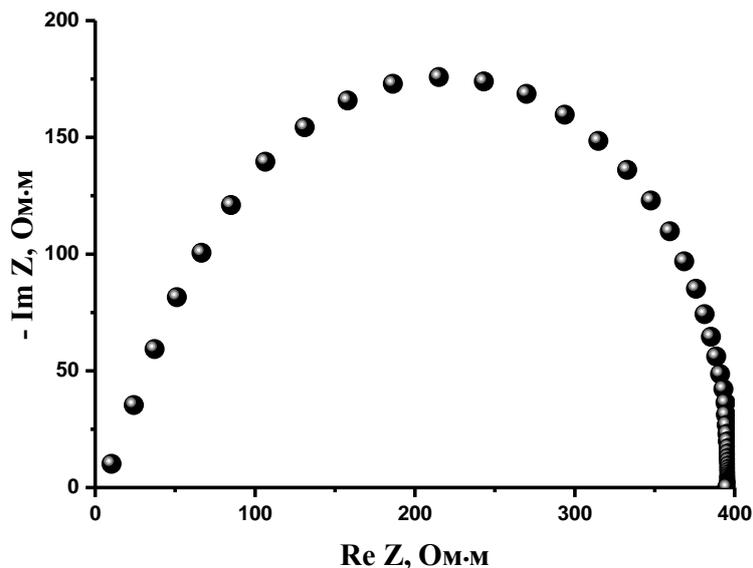


Рис. 5. Годограф импеданса ячейки с образцом $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$

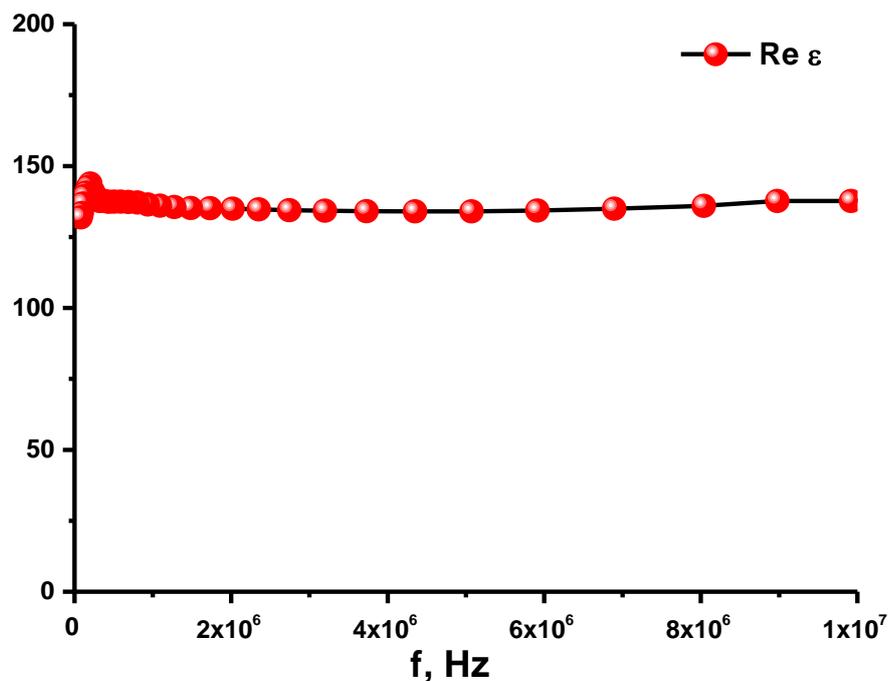


Рис. 6. Спектры диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$

Керамика $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ характеризуется значением вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости $\text{Re } \epsilon \sim 140$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \sim 0-40$, почти не зависящим от частоты электрического поля в интервале от 10^3 до 10^7 Гц.

Таким образом, можно сделать вывод, что был получен газоплотный образец, состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$, Данная керамика представляет собой реальный диэлектрик с утечкой. Значение диэлектрической проницаемости имеет довольно высокое значение порядка 10^2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного плана ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810209-5).

Список литературы:

1. *Krohns S.* Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature / Lunkenheimer P., Kant Ch. et.al. – Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – P. 122903 (1-3)
2. *Sippel P.* Dielectric signature of charge order in lanthanum nickelates / Krohns S., Thoms E., et al. – Eur. Phys. J. B. – 2012. – V. 85. – P. 235-243.
3. *Chen-Yang Shi* Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) / Zhong-Bo Hu, Yong-Mei Hao. – Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 1333-1337.
4. *Chupakhina T. I.* New Ways to Synthesize Multifunctional Ceramics $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ / Gyrdasova O. I., Vladimirova E. V., Samigullina R. F. – ЖХХ. – 2015. – Т. 60. – № 10. – С. 1299–1307.
5. *Chupakhina T.I.* Synthesis, structural characteristics and dielectric properties of a new K_2NiF_4 -type phase $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ / Melnikova N.V., Gyrdasova O.I. – J. Alloys Compd. – 2016. – V.670. – P. 105-112.