

УДК 544.015

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗЫ 2P/RS В АЛЮМОНИКЕЛАТАХ $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$)

И. М. ХАРЛАМОВА¹), Л. В. МАХНАЧ²), А. Е. УСЕНКО²),
Е. В. КОРОБКО¹), В. В. ПАНЬКОВ²)

¹)Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

²)Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Изучены особенности формирования кристаллической структуры фазы 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли) и определены оптимальные условия синтеза этой фазы в твердых растворах $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$). Показана роль промежуточных оксидных соединений, образующихся на стадии, предшествующей получению указанных твердых растворов. В интервале температур 900–1100 °С в качестве промежуточных соединений были обнаружены следующие двойные оксиды и твердые растворы на их основе: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$). Оксидные соединения $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) на воздухе разлагаются при температуре 1030 °С, в токе кислорода – при температуре 1120 °С. Использование промежуточных соединений в качестве прекурсоров позволяет оптимизировать процесс формирования структуры 2P/RS: температуру синтеза образцов снизить на 30–40 °С, а время синтеза уменьшить на 8–10 ч.

Ключевые слова: алюмоникелаты стронция; прекурсоры; твердые растворы; фазы Раддлесдена – Поппера.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Беларуси и Министерства образования Республики Беларусь, а также государственной программы научных исследований «Энергетические и ядерные процессы и технологии» на 2021–2025 гг. (№ гос. регистрации 20212391).

Образец цитирования:

Харламова ИМ, Махнач ЛВ, Усенко АЕ, Коробко ЕВ, Паньков ВВ. Изучение особенностей формирования фазы 2P/RS в алюмоникелатах $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$). *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023; 2:22–28.

EDN: LICEQL

For citation:

Kharlamova IM, Makhnach LV, Usenka AE, Korobko EV, Pankov VV. Investigation of the formation features of the 2P/RS phase in aluminickelates $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 0.75$). *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:22–28. Russian.

EDN: LICEQL

Авторы:

Инга Михайловна Харламова – научный сотрудник лаборатории реофизики и макрокинетики.

Леонид Викторович Махнач – кандидат химических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физической химии конденсированных сред кафедры физической химии химического факультета.

Александра Евгеньевна Усенко – кандидат химических наук, доцент; заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

Евгения Викторовна Коробко – доктор технических наук, профессор; заведующий лабораторией реофизики и макрокинетики.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук; профессор кафедры физической химии химического факультета.

Authors:

Inga M. Kharlamova, researcher at the laboratory of rheophysics and macrokinetics.

gri-inga@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8601-8636>

Leonid V. Makhnach, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of physical chemistry of condensed systems, department of physical chemistry, faculty of chemistry.

alexandrausenka@mail.ru

Alexandra E. Usenka, PhD (chemistry), docent; head of the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

alexandrausenka@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2251-6193>

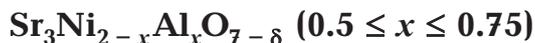
Evguenia V. Korobko, doctor of science (engineering), full professor; head of the laboratory of rheophysics and macrokinetics.

evkorobko@gmail.com

Vladimir V. Pankov, doctor of science (chemistry); professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

pankov@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>

INVESTIGATION OF THE FORMATION FEATURES
OF THE 2P/RS PHASE IN ALUMONICKELATESI. M. KHARLAMOVA^a, L. V. MAKHNACH^b, A. E. USENKA^b,
E. V. KOROBKO^a, V. V. PANKOV^b^aA. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Browki Street, Minsk 220072, Belarus^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: I. M. Kharlamova (gri-inga@yandex.ru)

In the present work the formation features of the crystal structure of the 2P/RS phase (P is a layer of perovskite, RS is a layer of rock salt) were investigated and the optimal conditions for the synthesis of the phase in $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 0.75$) solid solutions were established. The role of intermediate oxide compounds formed at the stage preceding the formation of these solid solutions was demonstrated. The following binary oxides and solid solutions derived from them were found as intermediate compounds in the temperature range 900–1100 °C: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0.2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0.1$). Oxide compounds $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0.2$) decomposed at 1030 °C in air and at 1120 °C in an oxygen flow. The use of intermediate compounds as precursors made it possible to optimise the process of formation of the 2P/RS phase, i. e. to decrease the synthesis temperature by 30–40 °C and to reduce the synthesis duration by 8–10 h.

Keywords: strontium aluminickelates; precursors; solid solutions; Ruddlesden – Popper phases.

Acknowledgements. This work was supported by the National Academy of Sciences of Belarus and the Ministry of Education of the Republic of Belarus, as well as state programme of scientific research «Energy and nuclear processes and technologies» (state registration No. 20212391).

Введение

Среди многообразия оксидных соединений выделяются слоистые оксиды перовскитного типа с кристаллической структурой 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли), относящиеся к ряду Раддлесдена – Поппера.

В работе [1] изложены результаты исследований, направленных на получение твердых растворов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$) с такой структурой и изучение их физико-химических свойств. Синтез алюмоникелатов проводился вначале при 1300–1320 °C в течение 30–40 ч. Было установлено, что улучшить процесс синтеза позволяет промежуточный обжиг образцов в токе кислорода при 1100–1150 °C.

Цель настоящей работы – изучить фазообразование на стадии промежуточного обжига, выяснить влияние промежуточных фаз на синтез твердых растворов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$), выявить прекурсоры и определить оптимальные условия их образования, что в конечном итоге позволит оптимизировать процесс получения алюмоникелатов.

Материалы и методы исследования

Оксидные соединения получали методом твердофазного синтеза из водных растворов нитратов. Для приготовления растворов использовали следующие соли марки «ч. д. а.»: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Растворы упаривали, полученные смеси перетирали, после чего разлагали на воздухе при 750–800 °C и снова перетирали. Далее из порошков прессовали образцы, которые обжигали либо на воздухе при температуре 900–950 °C, либо в токе кислорода при температуре 1000–1100 °C.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционную картину порошкообразных образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α-излучение, $\lambda = 0,179\ 026$ нм) (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) в режиме сканирования по точкам (шаг 0,1 град, длительность шага 15 с). Индексирование дифрактограмм выполнено с использованием программы *TREOR90* и уточнением по методу Ритвельда [2; 3].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 для сравнения приведены дифрактограммы образцов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7$, синтезированных путем обжига в токе кислорода при 1270 °C в течение 10 ч с промежуточным обжигом в токе кислорода при 1100 °C в течение 5 ч (см. рис. 1, а) и без него (см. рис. 1, б). Как видно из рис. 1, у обоих образцов доминирует фаза 2P/RS, однако образец, дифрактограмма которого представлена на рис. 1, б, содержит большое количество непрореагировавшего SrO и немного NiO, в то время как образец, дифрактограмма которого представлена на рис. 1, а, почти монофазный. Таким образом, эти дифрактограммы подтверждают положительную роль промежуточного обжига в формировании фазы 2P/RS.

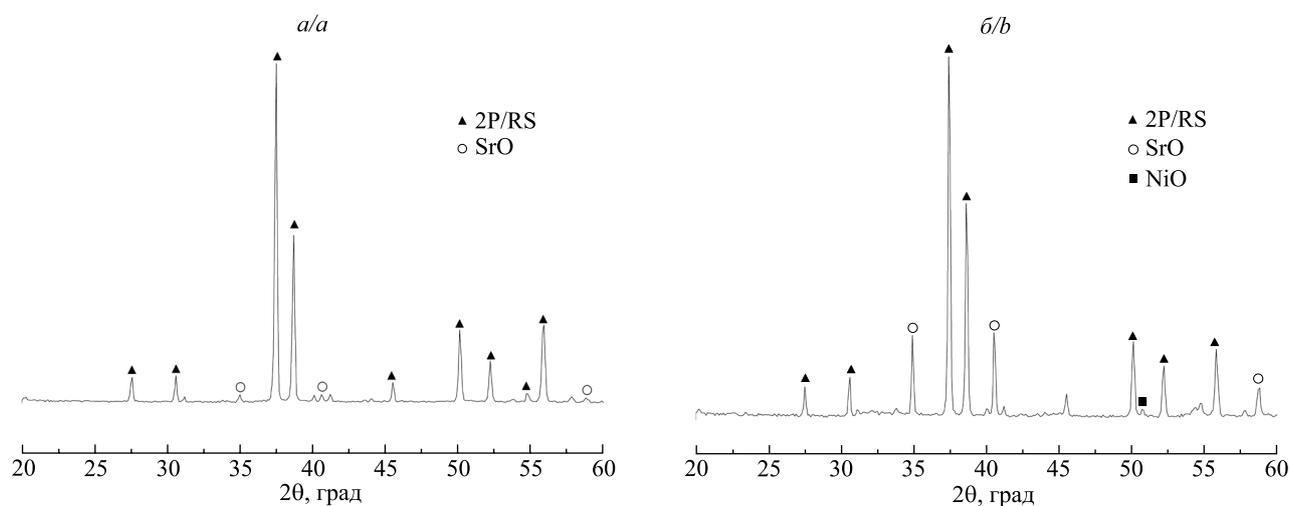


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7$, полученных путем обжига в токе кислорода при 1270°C в течение 10 ч: а – с промежуточным обжигом в токе кислорода при 1100°C в течение 5 ч; б – без промежуточного обжига (CoK_α -излучение)

Fig. 1. XRD powder patterns of the samples $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7$ annealed in oxygen flow at 1270°C for 10 h: а – with intermediate annealing in oxygen flow at 1100°C for 5 h; б – without intermediate annealing (CoK_α -radiation)

В ходе проведенных экспериментов на промежуточной стадии обжига в образцах системы $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$) были обнаружены следующие двойные оксидные соединения и твердые растворы на их основе: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$). На рис. 2 приведена дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, полученного путем обжига на воздухе при 950°C в течение 25 ч. Эта дифрактограмма идентична дифрактограмме, представленной в работе [4]. На рис. 3 приведена дифрактограмма образца того же состава, но синтезированного в токе кислорода.

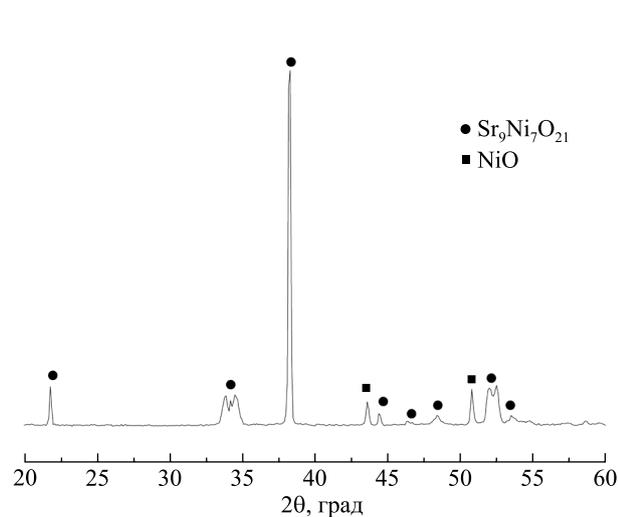


Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, полученного путем обжига на воздухе при 950°C в течение 25 ч (CoK_α -излучение)

Fig. 2. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ annealed in air flow at 950°C for 25 h (CoK_α -radiation)

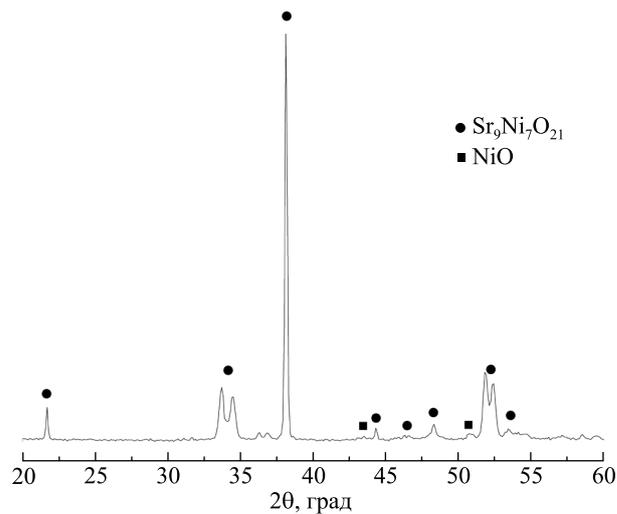


Рис. 3. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, полученного путем обжига в токе кислорода при 1030°C в течение 25 ч (CoK_α -излучение)

Fig. 3. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ annealed in oxygen flow at 1030°C for 25 h (CoK_α -radiation)

При сравнении рис. 2 и 3 можно заметить существенное уменьшение интенсивности линий примеси NiO на рис. 3 (РФА зафиксировал практически только следы NiO). Таким образом, на воздухе реакция между SrO и NiO с образованием $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ идет не до конца, часть NiO остается непрореагировавшей, что, скорее всего, связано со следующим фактом. В стехиометричном никелате стронция $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ суммарная степень окисления никеля должна составлять примерно +3,4 ($\text{Sr}_9^{2+}\text{Ni}_7^{3,4+}\text{O}_{21}^{2-}$). При обжиге на воздухе такая степень окисления не достигается, поэтому часть оксида NiO, в которой присутствуют, например, ионы Ni^{2+} , не взаимодействует с SrO и проявляется в виде рефлексов на дифрактограмме (см. рис. 3). Такой NiO более

инертен при образовании затем фазы 2P/RS. На воздухе никелат $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ разлагается при температуре 1030°C на простые оксиды по реакции, приведенной в работе [4]. В кислороде же он устойчив примерно до 1130°C , с дальнейшим повышением температуры фаза перовскитного типа $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, взаимодействуя с перовскитным алюминатом $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, плавно перестраивается в родственную фазу 2P/RS.

На рис. 4 показана дифрактограмма алюмината стронция, синтезированного на воздухе при тех же условиях, что и никелат стронция.

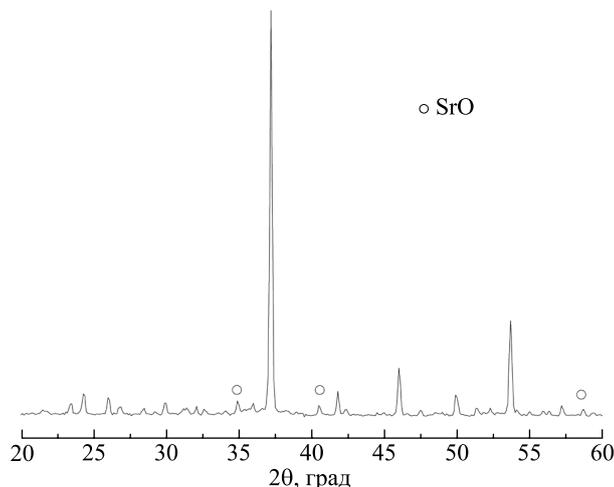


Рис. 4. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, полученного путем обжига на воздухе при 950°C в течение 25 ч (CoK_α -излучение)

Fig. 4. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ annealed in air flow at 950°C for 25 h (CoK_α -radiation)

В образце, полученном в токе кислорода, РФА выявил те же линии, что и в образце, синтезированном на воздухе. Это объясняется тем, что в отличие от никеля ион алюминия Al^{3+} не меняет свою степень окисления при изменении окислительной атмосферы. Алюминат $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ устойчив вплоть до температур формирования фазы 2P/RS. На дифрактограмме $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, кроме основных рефлексов, проявляются линии слабой интенсивности примеси SrO. Видимо, для получения монофазного алюмината следует увеличить время обжига образца при данной температуре.

Примесные линии SrO почти исчезают в алюминате $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ при частичном замещении алюминия на никель, как свидетельствует рис. 5, где представлена дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_6$. Однако в этом случае появляется новая примесь в очень малых количествах – $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$. Образец $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_6$ с хорошим приближением можно считать монофазным, что подтверждает рис. 6, где линии вышеотмеченных примесей не обнаруживаются. Отсюда следует, что твердые растворы $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ существуют в области малых концентраций никеля ($0 < x \leq 0,1$).

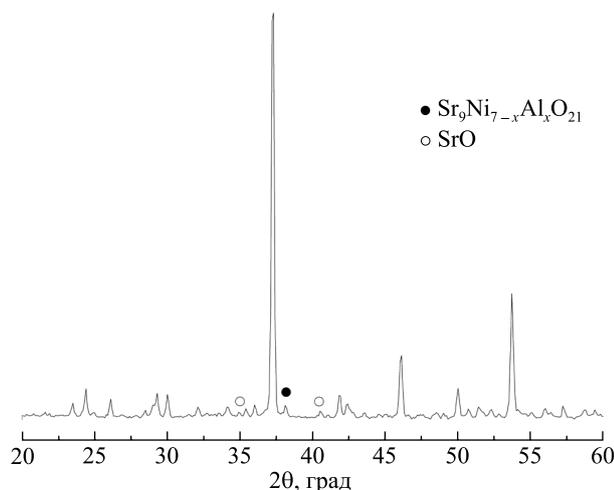


Рис. 5. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_6$ (CoK_α -излучение)

Fig. 5. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_6$ (CoK_α -radiation)

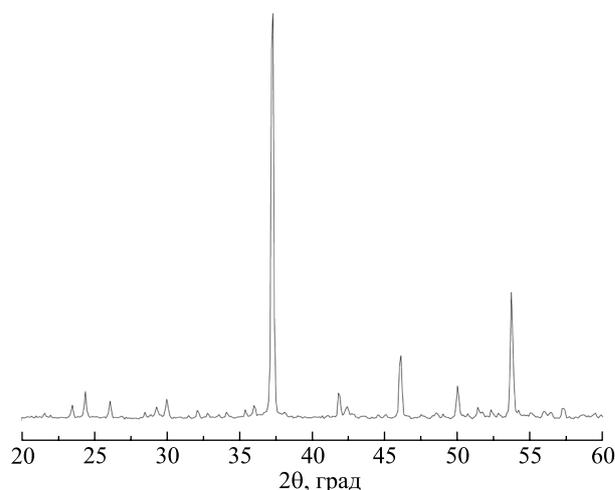


Рис. 6. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_6$ (CoK_α -излучение)

Fig. 6. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_6$ (CoK_α -radiation)

При частичном замещении никеля на алюминий в $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ были получены твердые растворы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$. Для выяснения границ их существования синтезирован ряд оксидов этой системы с шагом замещения $\Delta x = 0,1$. На рис. 7–9 приведены дифрактограммы образцов $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ и $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ соответственно, синтезированных путем обжига в токе кислорода при 1050°C в течение 10 ч. Исходя из рис. 7–9, монофазным можно считать первый из этих образцов. На дифрактограмме образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ начинает проявляться слабоинтенсивная примесная линия твердого раствора $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$), на дифрактограмме образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ эта линия становится более заметной. Отсюда можно приблизительно оценить границы существования твердых растворов $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$).

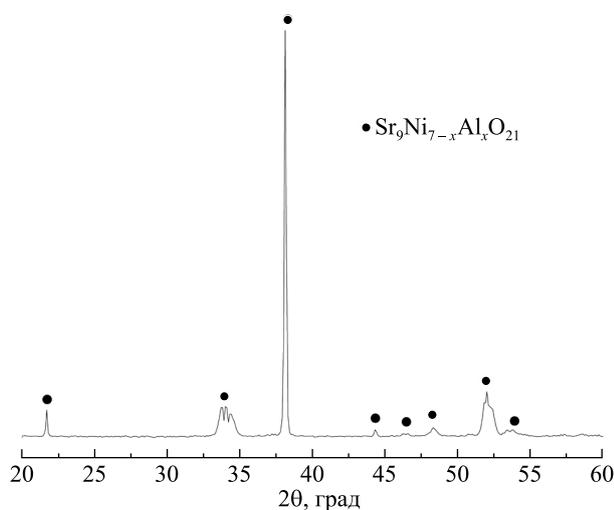


Рис. 7. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{21}$ (CoK_α -излучение)

Fig. 7. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{21}$ (CoK_α -radiation)

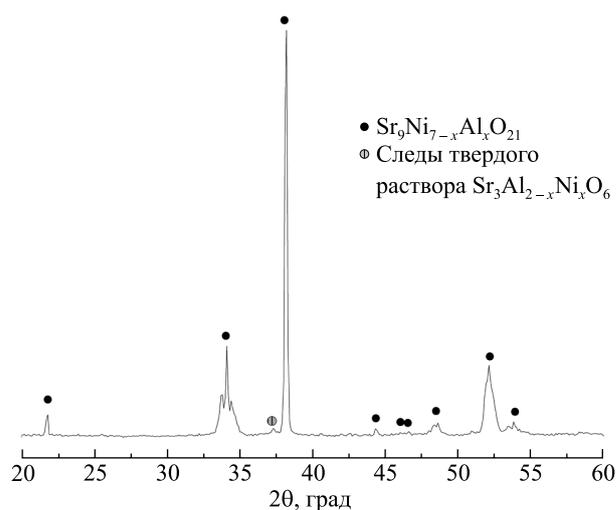


Рис. 8. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ (CoK_α -излучение)

Fig. 8. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ (CoK_α -radiation)

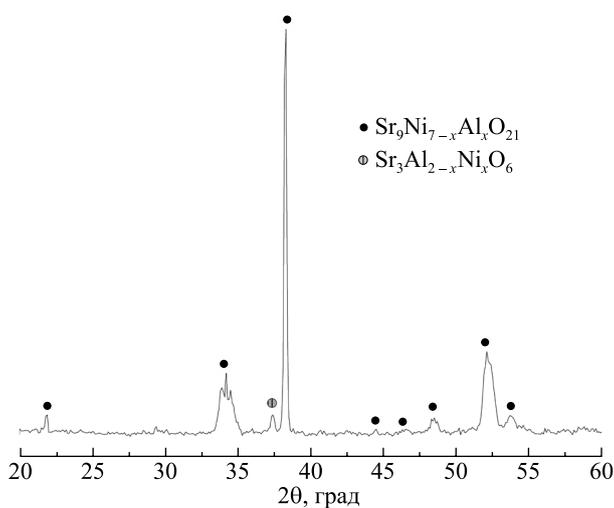


Рис. 9. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ (CoK_α -излучение)

Fig. 9. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ (CoK_α -radiation)

Часто при образовании твердых растворов наблюдается смещение рентгенографических рефлексов относительно рефлексов основного оксида. У вновь полученных твердых растворов такого заметного смещения не обнаружено, что следует из сравнения дифрактограмм, представленных на рис. 2–6, и дифрактограмм, представленных на рис. 7–9. Однако стоит отметить, что смещение рефлексов происходит, когда размеры ионов заместителя и замещаемых металлов заметно различаются. В рассматриваемом же случае размеры ионов Ni^{3+} и Al^{3+} весьма близки [5].

С целью пронаблюдать образование промежуточных фаз, а затем кристаллизацию из них фазы 2P/RS были приготовлены образцы $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$. На рис. 10 приведена дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, полученного путем обжига в токе кислорода при 1070°C в течение 10 ч. Здесь присутствуют две главные промежуточные фазы (твердые растворы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) и $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$)) и в небольших количествах примесь (SrO и NiO). Затем этот же образец подвергнулся обжигу в токе кислорода при 1240°C в течение 5 ч, его дифрактограмма приведена на рис. 11. Из рис. 11 видно, что при таких условиях обжига часть твердого раствора $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ прореагировала с твердым раствором $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$, в результате чего образовалась фаза 2P/RS, часть разложилась на оксиды SrO и NiO и совсем немного фазы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ осталось в первоначальном виде. Обратим внимание на то, что рефлексы твердого раствора $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$) на рис. 11 отсутствуют, а рефлексы фазы 2P/RS доминируют. Очевидно, завершение образования фазы 2P/RS лимитирует взаимодействие между оксидами SrO и NiO.

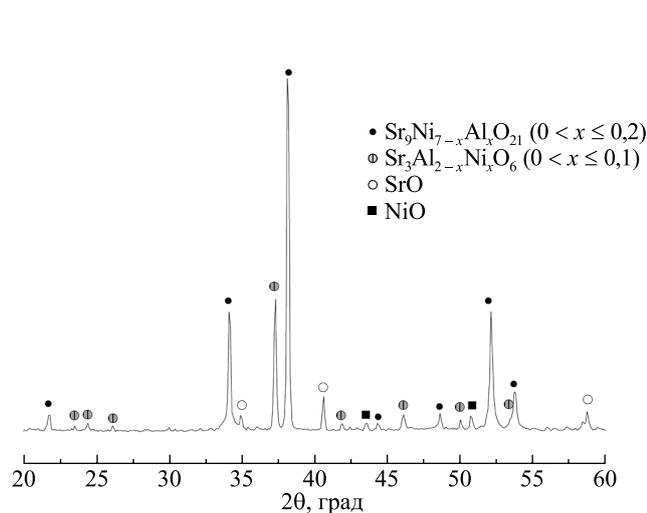


Рис. 10. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, обожженного при 1070°C в токе кислорода в течение 10 ч

Fig. 10. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ annealed in oxygen flow at 1070°C for 10 h

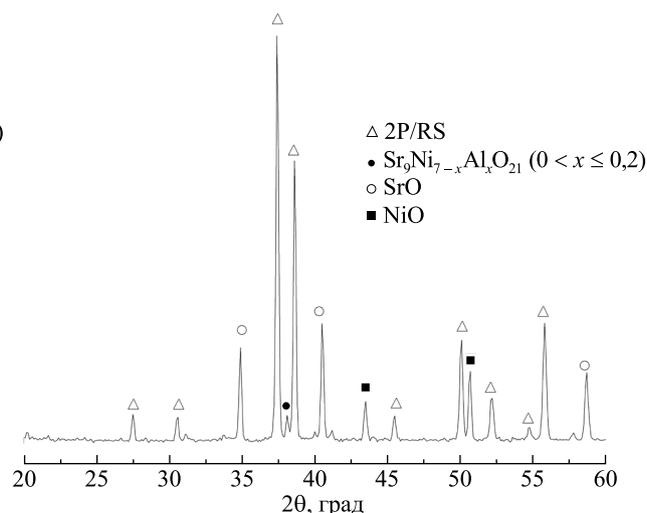


Рис. 11. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, обожженного при 1240°C в токе кислорода в течение 5 ч

Fig. 11. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ annealed in oxygen flow at 1240°C for 5 h

Следовательно, кристаллизация фазы 2P/RS при реакции взаимодействия твердых растворов $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) и $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$) происходит относительно быстро (не более чем за 5 ч в случае обжига в токе кислорода при 1240°C). Отметим, что после термической обработки образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7$ в том же режиме, что и обработка образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_7$, интенсивность рефлексов SrO и NiO, зафиксированных на дифрактограмме (см. рис. 1), заметно меньшая, чем на рис. 11.

Заключение

Изучены особенности формирования фазы 2P/RS в процессе синтеза системы Sr – Ni – Al – O. Показана роль промежуточного обжига образцов на стадии, предшествующей синтезу твердых растворов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-8}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$). В интервале температур $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ в качестве промежуточных соединений были обнаружены следующие двойные оксиды и твердые растворы на их основе: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$). Твердые растворы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) на воздухе разлагаются при температуре 1030°C , в токе кислорода – при температуре 1120°C . Использование промежуточных соединений в качестве прекурсоров позволяет оптимизировать процесс формирования структуры 2P/RS: температуру синтеза снизить на $30\text{--}40^\circ\text{C}$, а время синтеза уменьшить на $8\text{--}10$ ч. На примере образца состава $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, подвергнутого предварительному обжигу в токе кислорода при 1070°C в течение 10 ч, показано, что при температуре синтеза фаза 2P/RS образуется вначале (за время не более 5 ч) за счет реакции взаимодействия твердого раствора $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ с частью твердого раствора $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$. Оставшаяся часть твердого раствора $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ разлагается на простые оксиды NiO и SrO, которые и лимитируют дальнейший ход реакции по образованию фазы 2P/RS.

Библиографические ссылки

1. Kharlamova IM, Makhnach LV, Usenka AE, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Pankov VV. Ruddlesden – Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties. *Solid State Ionics*. 2018; 324:241–246. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.07.016.
2. Werner P-E, Eriksson L, Westdahl M. *TREOR*, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography*. 1985;18(5):367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
3. Dollase WA. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*. 1986;19(4):267–272. DOI: 10.1107/S0021889886089458.
4. Zinkevich M. Constitution of the Sr – Ni – O system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178(9):2818–2824. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.035.
5. Бугаенко ЛТ, Рябых СМ, Бугаенко АЛ. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации. *Вестник Московского университета. Серия 2, Химия*. 2008;49(6):363–384.

References

1. Kharlamova IM, Makhnach LV, Usenka AE, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Pankov VV. Ruddlesden – Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties. *Solid State Ionics*. 2018; 324:241–246. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.07.016.
2. Werner P-E, Eriksson L, Westdahl M. *TREOR*, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography*. 1985;18(5):367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
3. Dollase WA. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*. 1986;19(4):267–272. DOI: 10.1107/S0021889886089458.
4. Zinkevich M. Constitution of the Sr – Ni – O system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178(9):2818–2824. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.035.
5. Bugaenko LT, Ryabykh SM, Bugaenko AL. A near total system of the average ionic crystallo-graphic radius and their usage for ionization potentials determination. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2, Khimiya*. 2008;49(6):363–384. Russian.

Получена 03.05.2023 / исправлена 10.07.2023 / принята 14.07.2023.
Received 03.05.2023 / revised 10.07.2023 / accepted 14.07.2023.