

Научная статья
УДК 544.34
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.013

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ РАДДЛЕСДЕНА — ПОППЕРА НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ

**Сергей Николаевич Верещагин¹, Вячеслав Анатольевич Дудников²,
Евгений Владимирович Рабчевский³, Леонид Александрович Соловьев⁴**

^{1,3,4}Институт химии и химической технологии Федерального исследовательского центра
«Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН),
г. Красноярск, Россия

²Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

¹snv@icct.ru

²slad63@yandex.ru

³rabchev@mail.ru

⁴leosol@icct.ru

Аннотация

В работе с использованием доступных в литературе термодинамических данных исследована зависимость величины $\Delta G^0_{n,f}$ (стандартной свободной энергии Гиббса образования фаз Раддлесдена — Поппера RP_n) от значения параметра n в ряду $AO \cdot (ABO_3)_n$, где $A = Ca, Sr, Ba, La$; $B = Co, Ni, Ti, Zr, Hf$. Обнаружено, что величина $\Delta G^0_{1/n,f}$ фаз RP_n для всех изученных систем линейно зависит от $1/n$. Проанализированы следствия существования линейной зависимости с позиций проведения синтеза фаз RP_n . На примере стронций-редкоземельных кобальтитов состава $(Sr_xLn_{1-x})_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ ($Ln = Sm, Gd, Dy$; $n = 2, \infty$) продемонстрирована возможность получения фаз RP_n с различным характером распределения катионов Sr/Ln по А-позициям кристаллической решетки, приведены условия стабилизации новых метастабильных фаз $(Sr_xLn_{1-x})_3Co_2O_{7-8}$, отсутствующих на фазовых диаграммах.

Ключевые слова:

фазы Раддлесдена — Поппера, перовскит, кобальтит, оксиды редкоземельных элементов

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН № 0287-2021-00-13 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Для цитирования:

Особенности формирования перовскитоподобных фаз Раддлесдена — Поппера на основе редкоземельных оксидов / С. Н. Верещагин, В. А. Дудников, Е. В. Рабчевский, Л. А. Соловьев // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 3 С. 76–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.013.

Original article

PECULIARITIES OF FORMATION OF PEROVSKITE-LIKE RUDDLESSEN — POPPER PHASES BASED ON RARE-EARTH OXIDES

Sergey N. Vereshchagin¹, Vyacheslav A. Dudnikov², Evgeny V. Rabchevsky³, Leonid A. Solovyov⁴

^{1,3,4}Institute of Chemistry and Chemical Technology of the FRS “Krasnoyarsk Science Centre of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences” (FRC KCS SB RAS), Krasnoyarsk, Russia

²Kirensky Institute of Physics of the FRC KCS SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

¹snv@icct.ru

²slad63@yandex.ru

³rabchev@mail.ru

⁴leosol@icct.ru

Abstract

The dependence of the value of $\Delta G^0_{n,f}$ (the standard Gibbs free energy of Ruddlesden-Popper RP_n phase formation) on the n -value in the series $AO \cdot (ABO_3)_n$ (where $A = Ca, Sr, Ba, La$; $B = Co, Ni, Ti, Zr, Hf$) was analyzed using the thermodynamic data available in the literature. It is found that the value of $\Delta G^0_{1/n,f}$ for all analyzed systems depends linearly on $1/n$. The consequences of the existence of the linear dependence are analyzed from the point of view of carrying out the synthesis of the RP_n phases. On the example of strontium-rare-earth cobaltites of the composition $(Sr_xLn_{1-x})_{n+1}Co_nO_{3n+1}$ ($Ln = Sm, Gd, Dy$; $n = 2, \infty$), the possibility of obtaining RP_n phases with

a different character of the distribution of Sr/Ln cations over the A-positions of the crystalline lattice, stabilization conditions for new metastable phases $(\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$, which are absent in the phase diagrams in air, are given.

Keywords:

Ruddlesden — Popper phases, perovskite, cobaltite, rare earth oxides

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Institute of Chemistry and Chemical Technology of FRC KCS SB RAS No. 0287-2021-00-13, with the use of equipment of the Krasnoyarsk regional centre for collective use of FRC KCS SB RAS.

For citation:

Peculiarities of formation of perovskite-like Ruddlesden — Popper phases based on rare-earth oxides / S. N. Vereshchagin, V. A. Dudnikov, E. V. Rabchevsky, L. A. Solovyov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 76–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.013.

Введение

Соединения со структурой перовскита ABO_3 , комплексных перовскитов AA'BB'O_3 и перовскитоподобных фаз Раддлсдена — Поппера (РП) являются одними из самых привлекательных и интересных смешанных оксидов в связи с их выдающимися функциональными свойствами, такими как сегнетоэлектричество, высокотемпературная сверхпроводимость, эффекты колоссального и гигантского магнетосопротивления, суперионная проводимость, кислородная и водородная проницаемость, каталитическая активность и др. [1]. Особый интерес в последнее десятилетие привлекают фазы РП на основе редкоземельных оксидов и переходных металлов Mn, Fe, Co как функциональные материалы для твердотопливных элементов [2], кислород-проницаемых материалов [3], электрокатализаторов [4].

Порожденные структурой перовскита ABO_3 фазы РП представляют собой гомологический ряд чередующихся слоев АО со структурой каменной соли, разделенных n слоями ABO_3 со структурой перовскита (рис. 1а). Стехиометрия таких фаз может быть записана как $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$ или $(\text{AO})_{1/n}\text{ABO}_3$ ($n = 1 \dots \infty$). Таким образом, крайними членами ряда являются соединения A_2BO_4 ($n = 1$) и чистый перовскит ABO_3 ($n = \infty$). Не для всех комбинаций А-В экспериментально получены фазы РП. Так, в серии $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ описаны соединения с n до трех (эпитаксиально синтезированы с $n = 10$) [5], тогда как для системы $(\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x})_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) на фазовой диаграмме на воздухе присутствуют только фазы с $n = \infty$ и $n = 1$, содержащие одновременно Ln-Sr-Co и единственная фаза с $n = 2$ $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ [6–8]. Хотя теоретически показано, что при $n > 3$ фазы РП становятся нестабильными [9], в настоящее время имеется только приблизительное понимание природы факторов, обеспечивающих стабилизацию фаз РП и термодинамических критериев их формирования.

Цель работы состоит в разработке способов получения и стабилизации метастабильных перовскитоподобных фаз РП $\text{Ln}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) в области составов, не описанных до настоящего времени, и изучении возможностей создания отличного от термодинамически равновесного распределения катионов по А-позициям решетки.

Результаты исследований.

Термодинамика формирования фаз Раддлсдена — Поппера

Представим, что мы формируем новую фазу $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$ путем последовательного «наслаивания» слоя АО на n слоев перовскита; на правомерность такого «аддитивного» подхода в ряду фаз РП указывалось ранее [5]. Если допустить, что работа по созданию слоистой структуры не зависит от количества вставляемых слоев, то величина ΔG_n^0 (стандартная свободная энергия Гиббса образования фазы с $n = 1, 2 \dots \infty$) может быть выражена как сумма двух членов — уравнения (1), (2). Из приведенных соотношений следует, что и при сделанных допущениях $\Delta G_{1/n,f}^0$ есть линейная функция $1/n$, причем очевидно, что в этих соотношениях ΔG_P^0 — стандартная свободная энергия Гиббса образования фазы перовскита ABO_3 ($n = \infty$).

$$\Delta G_{n,f}^0 = \Delta G_{RS}^0 + n\Delta G_P^0 \text{ для фазы } \text{AO}(\text{ABO}_3)_n, \quad (1)$$

$$\Delta G_{1/n,f}^0 = 1/n \Delta G_{RS}^0 + \Delta G_P^0 \text{ или } \Delta G_{1/n,f}^0 / \Delta G_P^0 = 1/n \Delta G_{RS}^0 / \Delta G_P^0 + 1 \text{ для } (\text{AO})_{1/n}\text{ABO}_3 \quad (2)$$

где ΔG_{RS}^0 , ΔG_P^0 — инкременты добавления слоя АО и перовскита соответственно.

Для проверки справедливости соотношения (2) были использованы доступные в литературе экспериментальные данные [10–14] по стандартным свободным энергиям Гиббса образования фаз РП $(AO)_{1/n}ABO_3$ ($n = 1, 2, 3, \infty$) для $A = Ca, Sr, Ba, La$; $B = Co, Ni, Ti, Zr, Hf$, некоторые из которых представлены на рис. 1b в зависимости от значения параметра $1/n$.

Как следует из данных рис. 1b, для всех приведенных систем наблюдались линейные зависимости величины $\Delta G^0_{1/n,f}/\Delta G^0_P$ от значения параметра $1/n$ с коэффициентами корреляции $R > 0,999$. Легко показать, что при наличии зависимости (1)/(2) изменение энергии Гиббса в ходе реакции диспропорционирования фаз РП для любого n равно нулю (3). Фактически это означает взаимную нестабильность фаз РП, но стабилизацию фазы с определенным значением n могут обеспечивать дополнительные факторы (нестехиометрия по кислороду δ , характер распределения по узлам кристаллической решетки примесных и допирующих катионов и др.), влияние которых на термодинамические параметры $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ зависит от n , δ , давления кислорода P_{O_2} (4)

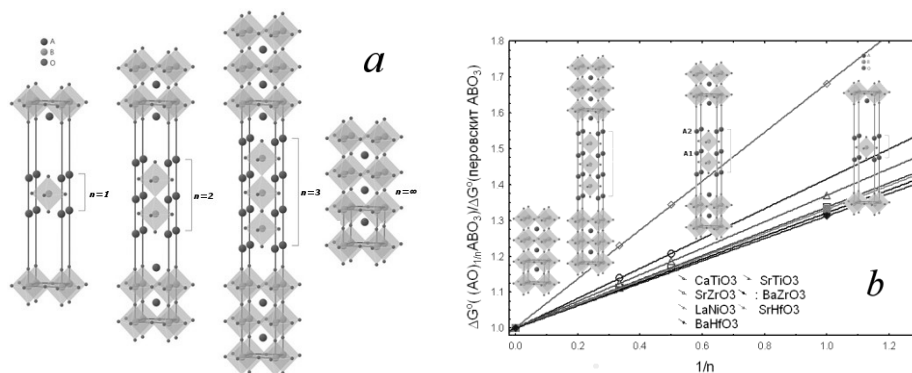
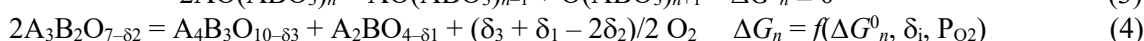
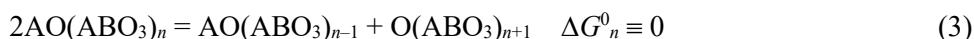
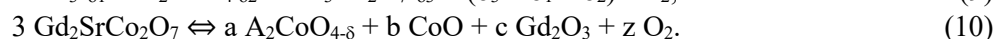
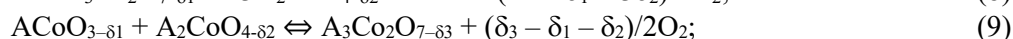
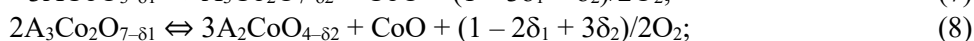
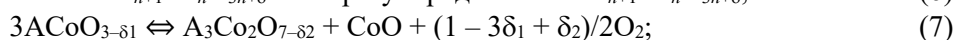
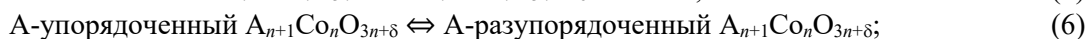
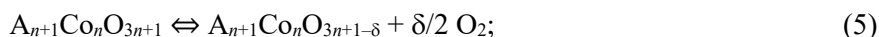


Рис. 1. Схематическое изображение структуры фаз Раддлсдена — Поппера $AO \cdot (ABO_3)_n$ для $n = 1, 2, 3, \infty$ (a); Зависимость экспериментальной величины стандартной свободной энергии Гиббса образования фазы $(AO)_{1/n}ABO_3$ от стехиометрического коэффициента $1/n$ (b)

Синтез метастабильных фаз РП $Ln_{1-x}Sr_xCo_2O_{7-\delta}$ ($Ln = Sm, Gd, Dy$)

Образцы синтезировались по стандартной керамической технологии исходя из Co_3O_4 , Ln_2O_3 и $SrCO_3$ с промежуточным перетиранием — прессованием — прокалкой при 1100 °C в атмосфере с контролируемым содержанием кислорода. Уточнение кристаллической структуры проводилось по полному профилю дифрактограммы с применением метода Ритвельда и минимизации производной разности, термическое поведение исследовано методом СТА (ТГ-ДСК-MS). Для создания различного распределения Ln/Sr по А-позициям решетки использовались процедуры закалки образцов от высоких температур в жидкий азот в атмосфере с контролируемым P_{O_2} .

Фазовый состав продуктов термической обработки на воздухе систем $Ln_2O_3-CoO-SrO$ соответствовал опубликованным данным [7, 8]. При нагреве синтезированных образцов в атмосфере Ar ($P_{O_2} \sim 20$ Па) на кривых ТГ-ДСК проявлялись эффекты, которые были отнесены к изменению кислородной нестехиометрии (5), разупорядочению по А-подрешетке (6), реакциям кон- и диспропорционирования образованных фаз (7–10) ($A = Sr_{1-x}Ln_x$, $Ln = Sm, Gd, Dy$; $n = 1, 2, \infty$):



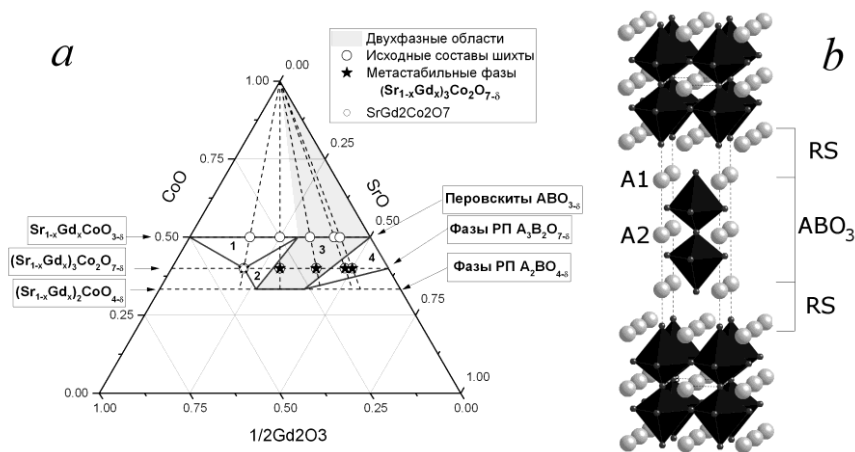


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ при температуре 1100°C на воздухе [8] (a), маркером $\star$ обозначены синтезированные впервые фазы $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$. Схематическое изображение структуры фазы РР $\text{Sr}_{2.4}\text{Ln}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ (b). Светлые сферы — позиции A1 и A2 катионов Sr/Ln, октаэдры — положение Co

Термическая обработка шихты стехиометрического состава в атмосфере Ar при температуре $1100\text{--}1260^\circ\text{C}$ с охлаждением без доступа O_2 привела к формированию отсутствующих на фазовой диаграмме на воздухе ранее не описанных метастабильных фаз $\text{A}_3\text{Co}_2\text{O}_7$ (рис. 2a). Закаливание последних от температуры синтеза в жидкий азот позволило получить фазы $\text{Sr}_{2.4}\text{Ln}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ с неравновесным распределением катионов Sr/Ln по A1, A2 позициям (рис. 2b, табл.).

Параметры структуры и заселенность позиций А-катионов в фазах $\text{Sr}_{2.4}\text{Ln}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = Sm, Gd, Dy) в отожженном и закаленном состоянии

Ln, обработка	Параметры элементарной ячейки		Заселенность позиций			
			A1		A2	
	a, Å	c, Å	Sr	Ln	Sr	Ln
Sm, отжиг*	3,810136(14)	19,98398(10)	0,446(8)	0,554(8)	0,977(6)	0,023(6)
Gd, отжиг	3,807730(16)	19,94161(9)	0,414(8)	0,586(8)	0,993(5)	0,007(5)
Gd, закалка**	3,807229(15)	19,94708(10)	0,454(7)	0,546(7)	0,973(5)	0,027(5)
Dy, отжиг	3,80714(2)	19,91434(12)	0,399(7)	0,601(7)	1,000(5)	0,000(5)
Dy, закалка	3,805979(18)	19,92085(14)	0,439(6)	0,561(6)	0,980(6)	0,020(6)
***			0,400	0,600	1,000	0,000

*Отжиг: охлаждение $2^\circ/\text{мин}$ в атмосфере аргона от 1250°C .

**Закалка: резкое охлаждение от 1250°C в атмосфере аргона в жидкий азот.

***Частично разупорядоченный по А-позициям $\text{Sr}_{2.4}\text{Ln}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_7$.

Выводы

На основании анализа термодинамики образования фаз РП сформулирован способ стабилизации метастабильных кобальтитов со структурой фаз РП, $n = 2$, и проведен синтез новых фаз $\text{Ln}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = Sm, Gd, Dy) в области составов, не описанных до настоящего времени с отличным от термодинамически равновесного распределением катионов Ln/Sr по узлам решетки.

Список источников

1. Tilley R. Perovskites. Structure — Property Relationships. 2016. 315 p.
2. Applications and recent advances of rare earth in solid oxide fuel cells / Q. Wang [et al.] // J. Rare Earths. 2022. Vol. 40. P. 1668–1681.
3. Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons / Han N. [et al.] // Sci. Total Environment. 2022. Vol. 806. P. 151213.

4. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices / M. Zhang [et al.] // *Materials Today*. 2021. Vol. 49. P. 351–377.
5. Glasser L. Systematic Thermodynamics of Layered Perovskites: Ruddlesden — Popper Phases // *Inorg. Chem*. 2017. Vol. 56. P. 8920–8925.
6. Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ system / T. V. Aksenova [et al.] // *J. Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 248. P. 183–191.
7. Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ System / N. E. Volkova [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2017, No. 26. P. 3285–3292.
8. Oxygen content in oxides and subsolidus phase diagram of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ system / A. V. Maklakova [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 883. P. 160794–160800.
9. Noguera C. Theoretical investigation of the Ruddlesden — Popper compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1\text{--}3$) // *Philos. Mag. Lett.* 2000. Vol. 80. P. 173.
10. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{M} = \text{Co, Ni, Cu}$) system / A. N. Petrov [et al.] // *J. Solid State Chemistry*. 1988. Vol. 77. P. 1–14.
11. Standard molar Gibbs energies of formation of the ternary compounds in the La-Co-O system using solid oxide galvanic cell method / S. C. Parida [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 285. P. 7–11.
12. Jacob K. T., Rajitha G. Thermodynamic properties of strontium titanates: Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and SrTiO_3 // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. Vol. 43. P. 51–57.
13. Thermodynamic Stability of Perovskites and Related Compounds in some Alkaline Earth-Transition Metal-Oxygen Systems / H. Yokokawa [et al.] // *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 106. P. 94–120.
14. Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates / M. Zinkevich [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 438. P. 92–99.

References

1. Tilley R. Perovskites. Structure — Property Relationships. 2016, 315 p.
2. Wang Qi, Fan Hui, Xiao Yanfei, Zhang Yihe. Applications and recent advances of rare earth in solid oxide fuel cells. *Journal of Rare Earths*, 2022, Vol. 40, pp. 1668–1681.
3. Ning Han, Zhangfeng Shen, Xiaolin Zhao, Ruofei Chen, Vijay Kumar Thakur. Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons. *Science of the Total Environment*, 2022, Vol. 806, pp. 151213.
4. Mengfei Zhang, Georgina Jeerh, Peimiao Zou, Rong Lan, Mingtai Wang, Huanting Wang, Shanwen Tao. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices. *Materials Today*, 2021, Vol. 49, pp. 351–377.
5. Glasser L. Systematic Thermodynamics of Layered Perovskites: Ruddlesden — Popper Phases. *Inorganic Chemistry*, 2017, Vol. 56, pp. 8920–8925.
6. Aksenova T. V., Efimova T. G., Lebedev O. I., Elkalashy Sh. I., Urusova A. S., Cherepanov V. A. Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, Vol. 248, pp. 183–191.
7. Volkova N. E., Maklakova A. V., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ System. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, No. 26, pp. 3285–3292.
8. Maklakova A. V., Vlasova M. A., Volkova N. E., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Oxygen content in oxides and subsolidus phase diagram of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 883, pp. 160794–160800.
9. Noguera C. Theoretical investigation of the Ruddlesden — Popper compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1\text{--}3$). *Philosophical Magazine Letters*, 2000, Vol. 80, pp. 173.
10. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{M} = \text{Co, Ni, Cu}$) system. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, Vol. 77, pp. 1–14.
11. Parida S. C., Singh Z., Dash S., Prasad R., Venugopal V. Standard molar Gibbs energies of formation of the ternary compounds in the La-Co-O system using solid oxide galvanic cell method. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, Vol. 285, pp. 7–11.
12. Jacob K. T., Rajitha G. Thermodynamic properties of strontium titanates: Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, and SrTiO_3 . *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011, Vol. 43, pp. 51–57.
13. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiya M. Thermodynamic Stability of Perovskites and Related Compounds in some Alkaline Earth-Transition Metal-Oxygen Systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, Vol. 106, pp. 94–120.
14. Zinkevich M., Solak N., Nitsche H., Ahrens M., Aldinger F. Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, Vol. 438, pp. 92–99.

Информация об авторах

С. Н. Верещагин — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
В. А. Дудников — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;
Е. В. Рабчевский — ведущий технолог;
Л. А. Соловьев — старший научный сотрудник.

Information about the authors

S. N. Vereshchagin — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
V. A. Dudnikov — PhD (Physical and Mathematical), Senior Researcher;
E. V. Rabchevsky — Leading Technologist;
L. A. Solovyov — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.