

О.Г. Дрючко, канд. хім. наук, доцент
Д.О. Стороженко, канд. хім. наук, доцент
Н.В. Бунякіна, канд. хім. наук, доцент
І.О. Іваницька, канд. хім. наук, доцент
Полтавський національний технічний
університет імені Юрія Кондратюка

ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ПЕРЕХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І ЛІТІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ЇХ НІТРАТНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМ

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів вивчено природу й закономірності хімічної взаємодії структурних компонентів, гетерогенних рівноваг (25 – 100°С) у потрібних водно-сольових системах нітратів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) і літію. Виявлено низку особливостей і закономірностей у їх сукупній поведінці.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, літій, нітрати, комплексоутворення, водно-сольові системи, властивості.

Вступ. Підвищена увага до складних оксидів зі структурою дефектного перовськіту ((La,Li)TiO₃, (La_(2/3-x)Li_{3x}V_(4/3-2x))M₂O₆ (V – вакансія; M – Nb, Ta)) [1 – 5] і на основі гранату Li₅La₃M₂O₁₂ (M – Nb, Ta) [6, 7] зумовлена особливістю А-дефіцитної кристалічної решітки: наявністю у базових структурах достатньої кількості вакансій, що забезпечують вільну міграцію носіїв заряду – іонів літію, і каналів провідності, по яких здійснюється іонне транспортування. Ці особливості структур відкривають широкі можливості модифікування властивостей складних оксидів, заснованих на катіонних заміщеннях і формуванні вакансій у катіонній чи аніонній підрешітках, з метою досягнення високої іонної провідності й швидкого іонного транспортування.

Дослідженнями також встановлено, що частковими гетеровалентними заміщеннями у підрешітці рідкісноземельних елементів можна впливати на фононний спектр [1]. Це дозволяє в межах однієї структури і близького хімічного складу змінювати властивості матеріалів від іонних провідників до ультрависокочастотних (УВЧ) діелектриків і сегнетоелектриків-напівпровідників [8].

Реалізація вказаного підходу дозволяє створити літій-провідні матеріали з високою провідністю при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3}$ См / см), використання подібних систем як твердих електролітних мембран, електродів у літійових акумуляторах, що перезаряджаються, й електрохромних пристроях, в електрохімічних сенсорах [5], а також розроблення на їх основі матеріалів [8], що характеризуються відносно високими значеннями діелектричної проникності, електричної добротності, термостабільності електрофізичних властивостей у НВЧ-діапазоні, для елементів і приладових структур сучасних систем телекомунікації. Літій-провідні складні оксиди мають складну структуру, а синтез таких нанокристалічних матеріалів є складною науково-технологічною проблемою.

Нині для запобігання літійовим втратам і відтворення монофазних зразків з регульованою впорядкованістю катіонів і вакансій у кристалографічних позиціях структур перовськітів розробляють низькотемпературні методи «м'якої хімії» з використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем [9, 10]. Механізм формування наночастинок у таких умовах із фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати процеси, що протікають паралельно: гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких маловивчені.

Наявні відомості щодо стану і можливих напрямів удосконалення технологій створення оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів, способів активації

процесів; існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей ініціювали проведення нашого дослідження.

Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури, та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні й твердофазні системи, заснованих на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

Постановка завдання. Для оцінювання можливості керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів потрібно:

а) вивчити хімічну взаємодію, фазові рівноваги у модельних водно-солевих системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) в інтервалі $25 - 100^\circ\text{C}$;

б) побудувати політермічні діаграми розчинності систем; визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених комплексних сполук;

в) з'ясувати оптимальні умови росту й провести синтез координаційних нітратів рідкісноземельних елементів і літію, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей координаційних нітратів, що утворюються у досліджуваних системах, від природи іона Ln^{3+} -комплексоутворювача, умов утворення.

Експериментальна частина. Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів і фазових рівноваг у досліджуваних водно-солевих системах – прекурсорах багатокомпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно в температурному діапазоні існування розчинів у повних концентраційних співвідношеннях використано метод розчинності та методику, описану в роботі [11].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Ln^{3+} й азоту. Кількість лантаноїду визначали трилометрично за наявності ксиленолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, азоту – методом відгонки і по сухому залишку. Уміст солі літію розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили на діаграми розчинності.

Ідентифікацію подвійних солей, виявлених у системах, здійснювали за методом Скрейнмакерса, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ-спектроскопічним, рентгенофазовим і рентгеноструктурним методами.

Результати та їх обговорення. Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в таблиці 1а, 1б та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження (див. рисунок 1).

В інтервалі $25 - 100^\circ\text{C}$ між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових аніонних координаційних сполук лантаноїдів. Вивчено їх кількість (чотири), склад, можливі види сполук, концентраційні межі кристалізації фаз, що співіснують у конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності. Концентраційним межам насичених розчинів, із яких виділяються координаційні нітрати Ln , відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Підтверджено їх індивідуальність та системно вивчено низку їх властивостей.

Таблиця 1а – Умови утворення літєвих подвійних нітратів лантаноїдів церієвої підгрупи у системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$) при 25 – 100°C

t, °C	Системи			Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %				
	Точки ізотерм			La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	A ₁	Розчинність LiNO_3 , мас. %	47,66					
	B ₁ ¹	Фігуративна (евтонічна) точка	LiNO_3	31,92	31,09	35,84	35,45	31,94
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	31,86	32,03	26,65	28,07	30,07
	B ₁ ¹	Фігуративна точка	LiNO_3	19,54	20,49	24,13	28,28	–
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			47,96	47,08	41,69	37,63		
C ₁	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %		58,92	59,05	59,01	58,89	59,22	
50	A ₂	Розчинність LiNO_3 , мас. %	63,80					
	B ₂	Евтонічна точка	LiNO_3	23,29	22,87	21,93	21,48	24,90
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,61	53,89	54,28	54,35	46,96
C ₂	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %		65,79	66,62	66,64	66,16	65,59	
100	A ₃	Розчинність LiNO_3 , мас. %	67,28					
	D ₁	Перехідна (евтонічна) точка	LiNO_3	27,11	26,84	24,09	24,03	17,56
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,35	54,35	54,66	54,68	67,31
	Сполука F ₁	Співвідношення компонентів *		3:2:3	3:2:3	3:2:3	3:2:3	–
		Характер розчинності		конгр.	конгр.	конгр.	конгр.	–
G	Евтонічна точка	LiNO_3	9,92	9,76	8,73	9,68	–	
		$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	71,03	71,45	72,20	72,51	–	

* Перша цифра вказує кількість молекул нітрату літію, друга – кількість молекул нітрату рідкісноземельного елемента, третя – кількість молекул води

Таблиця 1б – Дані з вивчення фазових рівноваг у системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{Gd} - \text{Lu}$) при 25, 50, 100°C

t, °C	Системи			Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %								
	Точки ізотерм			Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
25	A ₁	Розчинність LiNO_3 , мас. %	47,7									
	B ₁	Евтонічна точка	LiNO_3	31,4	32,7	31,8	31,9	31,3	31,4	25,9	19,2	18,8
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	30,6	30,5	32,5	33,5	34,4	34,5	41,4	51,6	53,2
C ₁	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ і його гідратність у твердій фазі, мас. %		59,2	59,5	60,2	62,4	65,2	66,1	68,2	70,1	71,7	
50	A ₂	Розчинність LiNO_3 , мас. %	63,8									
	B ₂	Евтонічна точка	LiNO_3	31,2	38,1	33,6	34,5	33,8	32,3	21,6	22,4	22,6
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	40,7	37,3	38,4	39,5	43,3	45,2	53,7	56,5	56,9

	C ₂	Розчинність Ln(NO ₃) ₃ і його гідратність у твердій фазі, мас. %	63,9	65,7	66,4	67,7	69,0	70,4	73,0	75,2	76,3	
100	A ₃	Розчинність LiNO ₃ , мас. %	67,3									
	B ₃	Евтонічна точка	LiNO ₃	16,8	15,9	16,2	16,3	16,2	16,5	16,2	15,3	15,0
			Ln(NO ₃) ₃	64,5	67,9	68,3	68,9	68,5	67,0	67,5	68,9	69,0
C ₃	Розчинність Ln(NO ₃) ₃ і його гідратність у твердій фазі, мас. %	–	–	–	74,8	75,9	75,3	76,1	81,3	81,6		
			–	–	–	4	4	4	4	4	3	

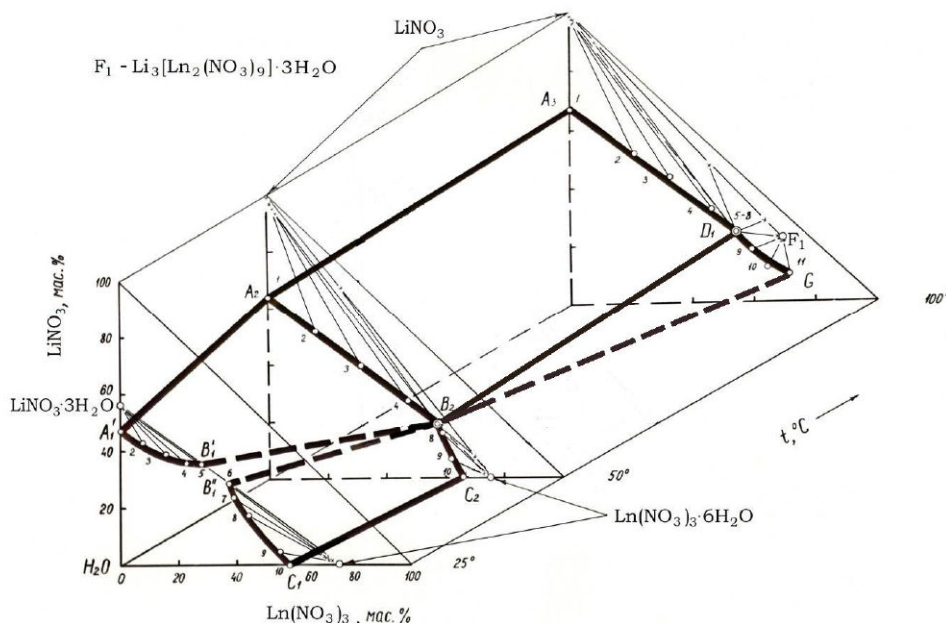


Рис. 1. Політерма розчинності системи $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$)

У досліджених водно-солевих системах нітратів літію і рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи виявлені поля кристалізації:

– вихідних нітратів:

- літію (кристалогідрату $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $t \sim 30^\circ\text{C}$, безводного LiNO_3 при $t > 30^\circ\text{C}$);
- лантанію (гексагідрату $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $t < 68^\circ\text{C}$, при вищих температурах кристалогідратні форми вказаних лантанію не стійкі й перебувають у рідкому стані);

– виявленого вперше координаційного нітрату $\text{Li}_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$, конгурентно розчинного у воді), що виділяється із розчинів при $t > 65^\circ\text{C}$. (Вірогідно, що область існування такої ж сполуки у самарієвій системі в ізотермічному перерізі 100°C дуже вузька.)

Для РЗЕ ітрієвої підгрупи характерне існування полів кристалізації тільки вихідних речовин з різною гідратною стійкістю; системи $\text{Y}, \text{Gd} - \text{Lu}$ є системами евтонічного типу.

Розрив $\text{B}_1^{\text{I}} - \text{B}_1^{\text{II}}$ у середній частині ізотерм розчинності (25°C) потрійних систем $\text{La} - \text{Sm}$ демонструє знаходження об'єктів дослідження у цій області концентраційних співвідношень компонентів у рідкому стані за рахунок виділення сумішшю гідратованих нітратів літію й лантанію кристалізаційної води у кількості, достатній для розчинення «твердого залишку».

Висновки. У водно-сольових системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) у температурному інтервалі існування розчинів ($25 - 100^\circ\text{C}$) встановлені складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямі утворення аніонних комплексів Ln^{3+} . Механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні Ln^{3+} на NO_3^- -групи та впливу на ці процеси природи центрального атома Ln^{3+} -комплексоутворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів Li^+ , концентрації та характеру теплового руху структурних елементів. У системах виявлено відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед РЗЕ всередині першої підгрупи; значний вплив теплового фактора на вказані процеси, існування енергетичного бар'єру та необхідність певної енергії активації для здійснення таких перетворень, їх стадійність, існування низки проміжних фаз; з'ясовано, що з нагріванням лабільність заміщень «вода – NO_3^- -аніон» в оточенні Ln^{3+} збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворюваних ними нових фаз зростає.

Література

1. Белоус А.Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14.
2. Zhang Q. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte / [Q. Zhang, N. Schmidt, J. Lan et al.] // Chem. Com. – 2014. – Vol. 50. – P. 5593 – 5596.
3. Гавриленко О.М. Літійпровідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості / О.М. Гавриленко // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 31 – 34.
4. Гавриленко О.М. Кристалохімічні особливості та властивості Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану із структурою дефектного перовскіту / О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77.
5. Фортальнова Е.А. Литийпроводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства / [Е.А. Фортальнова, О.Н. Гавриленко, А.Г. Белоус и др.] // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 43 – 51.
6. Chu W-F. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise / W-F. Chu, V. Thangadural, W. Weppner // Ionics. – 2006. – No. 12. – P. 1 – 6.
7. Ramzy A. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes / A. Ramzy, V. Thangadural // A. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 2., No. 2. – P. 385 – 390.
8. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21.
9. Jena H. Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site / Hrudananda Jena, K.V. Govindan Kutty // J. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 40. – P. 4737 – 4748.
10. Дрючко О.Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 58 – 63.
11. Стороженко Д.О. Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у $\text{MA} - \text{GdA} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{A} - \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) / [Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59. – С. 121 – 126.