

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$

*Захаров М. Д., Колесникова С. А., Волкова Н. Е.*

Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.

Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

[zaharovmfrk20011@gmail.com](mailto:zaharovmfrk20011@gmail.com), [sofakolesnikova02@gmail.com](mailto:sofakolesnikova02@gmail.com)

**Аннотация:** Сложные оксиды, образующиеся в системах  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  синтезированы по глицерин-нитратной технологии. По результатам РФА закаленных образцов определено, что в системе Sr–Ho–Fe–O при 1100°C на воздухе образуется единственный тип твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ). Температурные зависимости общей электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и термического расширения  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  были изучены в интервале температур 25–1100°C и  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм. Показано, что исследуемые образцы обладают полупроводниковым характером проводимости. По результатам РФА построены изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  при 1100 °C на воздухе.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, сложные оксиды, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, общая электропроводность, термическое расширение.

## PHASE EQUILIBRIUM AND PROPERTIES OF INDIVIDUAL PHASES IN $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$ SYSTEMS

*Zakharov M., Kolesnikova S., Volkova N.*

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Abstract:** Complex oxides formed in  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  systems were synthesized using the glycerol-nitrate technology. According to the results of XRD of quenched samples, it was determined that in the Sr–Ho–Fe–O system at 1100°C in air, the only type of solid solutions  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) is formed. The temperature dependences of the total electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermal expansion of  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  were studied in the temperature range 25–1100°C and  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  atm. It is shown that the  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  have a semiconductor character of conductivity. Based on the XRD results, isobaric-isothermal sections of the phase diagram of the  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  system at 1100°C in air were plotted.

**Key words:** phase equilibria, complex oxides, crystal structure, oxygen nonstoichiometric, general electrical conductivity, thermal expansion.

## Введение

Одной из важнейших задач современной химии является поиск и разработка новых возобновляемых источников энергии. В качестве таких источников наиболее перспективны топливные элементы. Сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов со структурой перовскита могут использоваться как кислородные мембраны, электроды топливных элементов и т.д. [1]. Они проявляют структурную стабильность при рабочей температуре ТОТЭ, благодаря их высокой электропроводности, сравнительно небольшим коэффициентам термического расширения и совместимости с материалами применяемых электролитов [2, 3, 4]. Для успешного внедрения новых материалов необходимо проводить комплексное исследование условий их получения, структуры и свойств. Поэтому целью данной работы является изучение области гомогенности, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системах  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--CoO--Fe}_2\text{O}_3$ .

## Экспериментальная часть

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксид гольмия  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (99.99%), карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  (квалификация ос.ч.), оксалат железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (квалификация ч.д.а.), азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  (квалификация ч.д.а.) и глицерин (квалификация ч.д.а.) Заключительный отжиг проводили при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Фазовый состав отожженных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах Equinox-3000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ , с шагом  $0.012^\circ$ ) при  $25^\circ\text{C}$  на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета "Freak" (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы "Fullprof 2008". Содержание кислорода в твердых растворах  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) определяли как функцию от температуры методами высокотемпературной термогравиметрии, йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 - (Netzsch GmbH) на воздухе в температурном интервале  $25\text{--}1100^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева и охлаждения  $2^\circ/\text{мин}$  на на спрессованных под давлением 60–80 атм и спеченных при  $1300^\circ\text{C}$  брусках. Полученная плотность спеченных слоистых перовскитов составляет не менее 90% от теоретической.

Общую электропроводность образцов измеряли 4-х электродным методом на постоянном токе.

### Обсуждение результатов

Для исследования фазовых равновесий в системе  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  было синтезировано 36 образцов с различным соотношением металлических компонентов. Согласно результатам РФА в системе при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  установлено образование единственного типа твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , область существования которых лежит в интервале составов  $0.1 \leq x \leq 0.2$ . Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки, пр.гр.  $Pm\text{-}3m$ . На рисунке 1 представлены рентгеновские данные образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ , обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

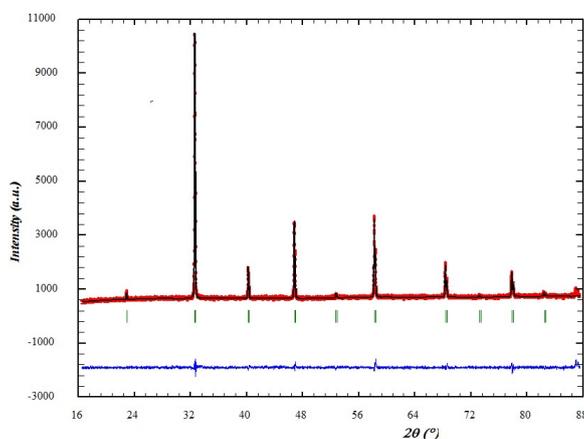


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда

Параметры элементарных ячеек однофазных образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  были рассчитаны из рентгенографических данных и составили  $a = 3.871(1) \text{ \AA}$  и  $3.878(1) \text{ \AA}$  при  $x = 0.1$  и  $0.2$  соответственно.

Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления ионов железа в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) изображены на рис. 2.

Видно, что кислородная нестехиомерия ( $\delta$ ) и степень обмена кислородом образца с газовой фазой уменьшается при увеличении концентрации ионов гольмия в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Данный факт можно объяснить с точки зрения большей энергии связи Ho-O по сравнению с Sr-O [5].

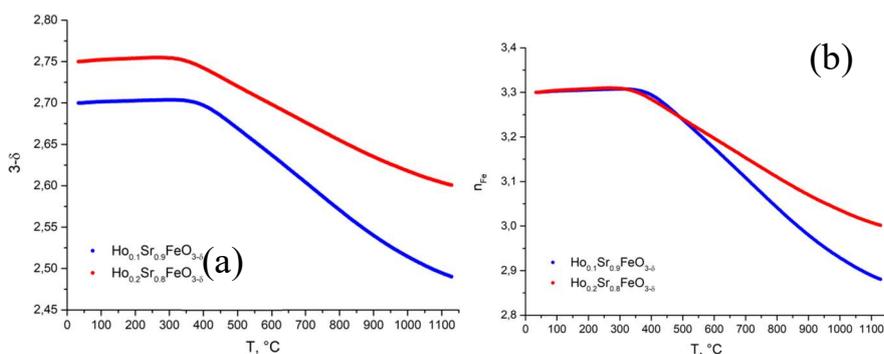


Рисунок 2 - Температурные зависимости содержания кислорода (а) и средней степени окисления ионов железа (b) для образцов составов  $Sr_{1-x}Ho_xFeO_{3-\delta}$  ( $x=0.1; 0.2$ )

Зависимости относительного линейного расширения керамических материалов  $SrFeO_{3-\delta}$  [6] и  $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$  от температуры в интервале 25–1100°C на воздухе, полученные в режиме охлаждения, представлены на рисунке 3.

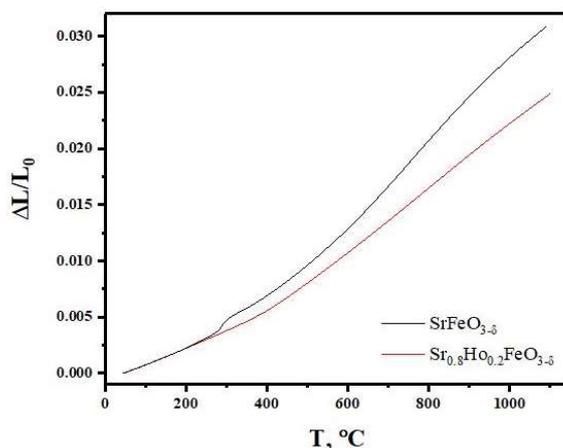


Рисунок 3 – Зависимость относительного линейного расширения для образцов  $SrFeO_{3-\delta}$  [6] и  $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$  от температуры на воздухе

Изобарическая зависимость  $\Delta L/L=f(T)$  была статистически обработана линейными уравнениями в двух температурных интервалах. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанные из дилатометрических данных для  $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$  в температурных интервалах 25–400°C и 400–1100°C, составили  $15.1 \times 10^{-6} K^{-1}$  и  $28.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ , соответственно.

На рисунке 4 представлены зависимости общей электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (b) образца  $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$  от температуры на воздухе.

По рисунку 4 (b) видно, что коэффициент термо-ЭДС принимает положительные значения во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости. Температурная зависимость электропроводности для образца  $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$  имеет экстремальный характер. Увеличение общей электропроводности вплоть до

400°C связано как с ростом подвижности носителей заряда (электронных дырок, локализованных на атоме железа), так и со смещением равновесия реакции диспропорционирования 3d-металла ( $Fe_{Fe}^x \leftrightarrow Fe_{Fe}^{\bullet} + Fe_{Fe}^{\prime}$ ) в сторону образования дополнительного количества носителей заряда.

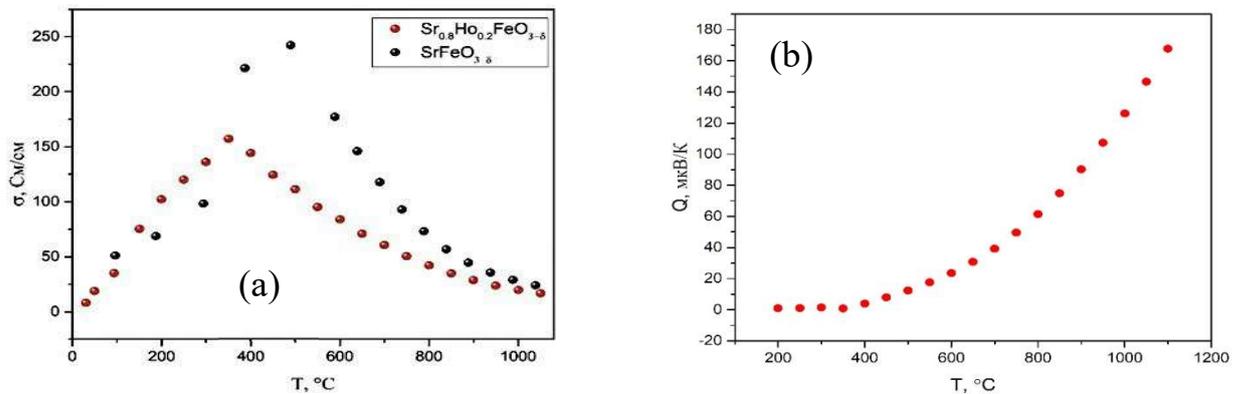


Рисунок 4 – Зависимости общей электропроводности (a) и коэффициента термо-ЭДС (b) образца  $Sr_{0.8}Ho_{0.2}FeO_{3-\delta}$  от температуры на воздухе

Дальнейшее увеличение температуры образца сопровождается уменьшением общей проводимости, связанное с выходом кислорода в газовую фазу (см. рис. 2), и, как следствие, с ростом концентрации кислородных вакансий  $V_O^{\bullet\bullet}$ , подавляющих образование основных носителей заряда ( $Fe_{Fe}^{\bullet}$ ).

По результатам рентгенофазового анализа всех исследованных образцов, закаленных с 1100°C на комнатную температуру, изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Sr–Ho–Fe–O на воздухе был разделен на 12 фазовых полей (рисунок 5).

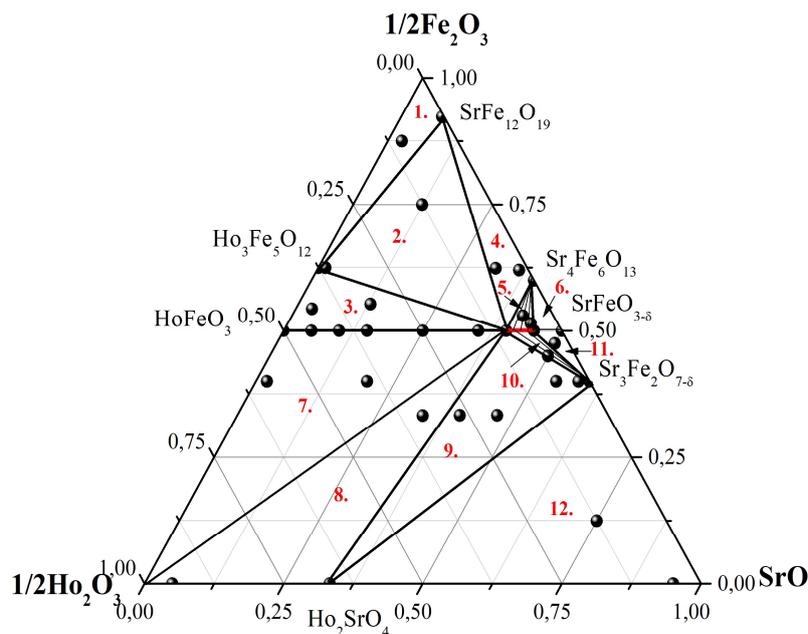


Рисунок 5 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Sr–Ho–Fe–O при 1100°C на воздухе

## Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы: Установлено, что в системе  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  образуется один тип твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ). Кристаллическая структура образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) была описана в кубической элементарной ячейке (пр. гр. *Rm-3m*). Индекс кислородной нестехиометрии  $\delta$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) уменьшается с ростом содержания ионов гольмия и увеличивается с повышением температуры. Рассчитанные значения ЛКТР для  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  в температурных интервалах 25–400°C и 400–1100°C составили  $15.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $28.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , соответственно. Температурная зависимость общей электропроводности для образца  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  имеет экстремальный характер и достигает максимального значения ( $\sim 157 \text{ См/см}$ ) вблизи 400°C. Построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  при 1100°C на воздухе.

## Библиографический список

1. Zhu X., Zhai L., Zhang L. Palygorskite mixed with Ho-based perovskite as a promising cathode material for solid oxide fuel cell // *Applied Clay Science* – 2018. – V. 166. – P. 200–206.
2. Yao C., Zhang H., Dong Y. Characterization of Ta/W co-doped  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  perovskite as cathode for solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds* – 2019. – V. 35. – P. 205-212.
3. Dos Santos-Gomez L., Compana J. M., Losilla E. R. Symmetric electrodes for solid oxide fuel cells based on Zr-doped  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  // *Journal of Power Sources* – 2015. – V. 279. – P. 419–427.
4. Ikeda H., Nikata S., Hirakawa E. Oxygen sorption/desorption behavior and crystal structural change for  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  // *Chemical Engineering Science* – 2016. – V. 147. – P. 166–172.
5. Dean J.A., Lange N.A. *Lange's Handbook of Chemistry* // McGraw-Hill – 1999. – V. 15.
6. Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya. [et al.] Phase equilibria and oxygen content of intermediate phases in the  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--Fe}_2\text{O}_3$  system // *Journal of the European Ceramic Society* – 2021. – V. 41. – P. 4199-4205.