

Твердые растворы в системах Sm-M-Cu-Fe-O (M=Sr, Ba): кристаллическая структура и физико-химические свойства

К.М. Дерябина, Н.Е. Волкова, Л.Я. Гаврилова

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620000, г. Екатеринбург, пр. Мира 19 тел. +791203282204, deryabina.ksenia@yandex.ru

Установлены области гомогенности твердых растворов, образующихся в системах Sm – M – Cu – Fe – O (M=Sr, Ba) на воздухе, и изучена их кристаллическая структура. Методами высокотемпературной термогравиметрии и йодометрического титрования определены значения содержания кислорода в сложных оксидах $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ ($x = -0.2; 0; 0.2$) в широком интервале температур на воздухе. Получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложного оксида $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что коэффициент Зеебека положителен во всем интервале измерений. Рассчитан коэффициент термического расширения (КТР) сложного оксида $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ при $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. Исследована химическая совместимость оксидов $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) при $800 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1050$.

Введение

Соединения с перовскитоподобной структурой на основе частично-замещенных сложных оксидов общего состава $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ или $\text{LnMMe}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металл) обладают уникальным комплексом физико-химических свойств.

Высокая подвижность ионов кислорода, наряду с большими значениями электронной проводимости, устойчивость в окислительных атмосферах¹⁻⁴, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве электродов ТОТЭ, мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров и др¹⁻⁴.

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Ln-M-Me-Me'-O (M = Ca, Sr, Ba; Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu), существенно зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой, в свою очередь, заметное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому целью настоящей работы является оптимизация условий синтеза, определение кристаллической структуры и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов,

образующихся в системах Sm-M-Cu-Fe-O (M=Sr, Ba).

Экспериментальная часть

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксид самария Sm_2O_3 , карбонат бария BaCO_3 и оксид меди CuO , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также азотную кислоту HNO_3 (квалификация ч.д.а.) и глицерин (квалификация ч.д.а.).

Термогравиметрические исследования проводили на термовесах STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH., позволяющих фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Измерения проводили в динамическом режиме: непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ от комнатной температуры до 1000°C на воздухе.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом йодометрического титрования. Для этого образцы были медленно охлаждены до комнатной температуры.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в

температурном интервале 25–1000°C со скоростью нагрева и охлаждения 5°/мин.

Электротранспортные свойства изучали с помощью 4-контактного метода в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода, их точную в реакторе проводили автоматически, используя многофункциональный регулятор Zirconia 318.

Химическую совместимость образца с материалами электролита топливного элемента, в качестве которых были выбраны стабилизированные оксиды церия и циркония изучали методом контактных отжигов при температурах от 800 до 1050С.

Результаты и обсуждение

Твердые растворы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_{3-\delta}$:

Сложные оксиды состава $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_{3-\delta}$ с $y = 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 0.9$ и 1.0 были синтезированы по глицерин-нитратной технологии.

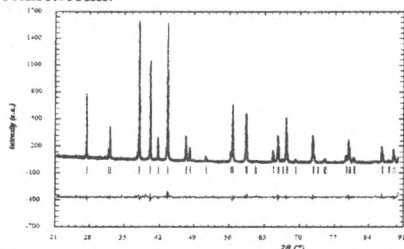


Рис.1. Рентгенограмма для $\text{SrCuO}_{2-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда. Точки - данные эксперимента; сплошная верхняя линия - теоретический спектр; сплошная нижняя линия - разность между экспериментальными данными и теоретической

По данным РФА установлено, что в данной системе только образец состава $\text{SrCuO}_{2-\delta}$ является однофазным. Кристаллическая структура купрата строения хорошо описывается в рамках орторомбической элементарной ячейки с параметрами $a = 3.570(1) \text{ \AA}$, $b = 16.317(1) \text{ \AA}$, $c = 3.910(1) \text{ \AA}$, пр. гр. $Cmcm$. На рисунке 1 представлена рентгенограмма сложного оксида $\text{SrCuO}_{2-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда.

Образцы с содержанием $y \geq 0.1$ в условиях эксперимента не были получены однофазными.

Твердые растворы $\text{Sm}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_{4-\delta}$

Твердые растворы состава $\text{Sm}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_{4-\delta}$, где $0 \leq z \leq 0.8$ с шагом 0.2 были синтезированы по глицерин-нитратной технологии.

Согласно рентгенографическим данным в системе $\text{Sm}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_{4-\delta}$ существует единственное соединение – купрат самария $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ($z=0$), рентгенограмма которого была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.913(1) \text{ \AA}$, $c = 11.970(1) \text{ \AA}$ (рис. 2).

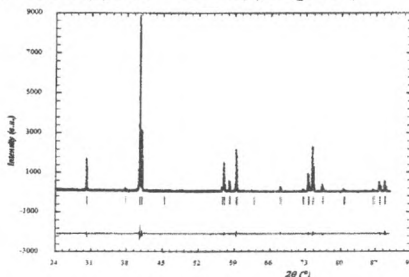


Рис. 2. Рентгеновские данные, обработанные по методу Ритвелда для $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-\delta}$

Сложные оксиды $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$

Твердые растворы состава $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$, где $-0.5 \leq x \leq 0.5$ с шагом 0.1 были синтезированы по глицерин-нитратной технологии при температуре 1000°C на воздухе.

Согласно данным РФА твердые растворы $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ с $-0.3 \leq x \leq 0.3$ являются однофазными. Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $P4/mmm$. Пример рентгенограммы твердого раствора состава $\text{SmBaCu}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5\pm\delta}$, обработанной по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, приведен на рисунке 3.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки, а также для $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ координаты атомов.

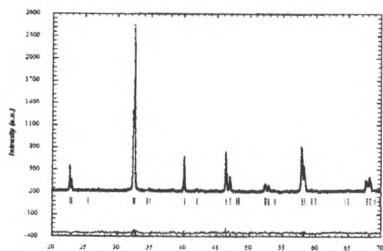


Рис. 3. Данные РФА для $\text{SmBaCu}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5\pm\delta}$, обработанные по методу Ритвелда

Кислородную нестехиометрию (δ) сложного оксида $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ при $x = -0.2, 0, 0.2$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА), как функцию температуры на воздухе в интервале температур 25–1000°C

Абсолютное значение содержания кислорода для образцов $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{5.5}$ определяли методом йодометрического титрования, для чего образцы были медленно охлаждены до комнатной температуры (скорость охлаждения $100^\circ/\text{час}$).

Средние значения содержания кислорода и средняя степень окисления 3d металла в оксидах $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm 6}$, при температуре 25°C представлены в таблице 1.

Табл. 1. Значения содержания кислорода и средняя степень окисления 3d металла в $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$, приведенные к комнатной температуре

x	$5\pm\delta$	n_{Me}	n_{Fe}
-0.2	4.80 ± 0.05	2.30	2.75
0	4.90 ± 0.05	2.40	2.80
0.2	5.00 ± 0.05	2.50	2.83

где n_{Me} - средняя степень окисления 3d металла, n_{Fe} - степень окисления железа, при условии, что вся медь находится в степени окисления +2.

Основываясь на результатах йодометрического титрования, были рассчитаны значения содержания кислорода ($5\pm\delta$) для образцов $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ во всем исследованном интервале температур на воздухе. На

рисунке 4 представлены зависимости содержания кислорода для сложных оксидов $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5\pm\delta}$.

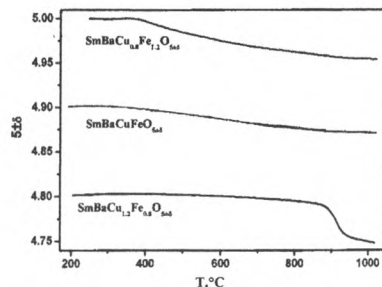


Рис. 4. Температурные зависимости содержания кислорода в образцах состава $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$, ($x = -0.2, 0, 0.2$)

При внедрении меди в подрешетку железа наблюдается понижение величины содержания кислорода. Это связано с тем, что медь становится полностью или частично акцептором электронов (Si_{Co}') ($\text{ЭО}_{Cu}=1.75$) и способствует возникновению кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Общую электрическую проводимость сложного оксида $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ измеряли 4-х контактным методом в интервале температур 25-1000°C и парциальных давлений кислорода $0.21 \cdot 10^{-5} \text{ атм.}$

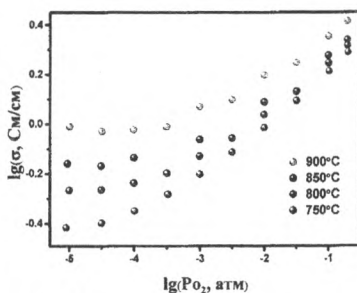


Рис. 5. Барическая зависимость общей электропроводности оксида $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$

Барическая зависимость
электропроводности в логарифмических
координатах для $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ при

различных температурах приведена на рисунке 5.

Видно, что общая электропроводность образца $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ растет с увеличением парциального давления кислорода и температуры, что свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости.

Зависимость коэффициента Зеебека при разных температурах от парциального давления кислорода для $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ приведена на рисунке 6.

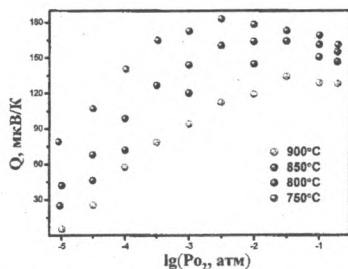


Рис. 6. Зависимость коэффициента термо-ЭДС для $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ при различных температурах

Видно, что коэффициент термо-ЭДС принимает положительные значения во всем исследуемом интервале температур и парциальных давлений кислорода, что свидетельствует о преимущественном дырочном типе проводимости.

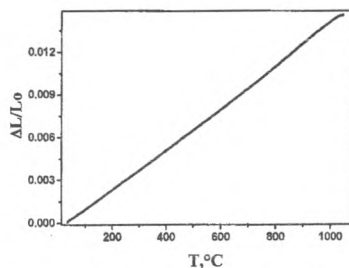


Рис. 7. Зависимость относительного линейного расширения $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ от температуры на воздухе

Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе. Зависимости

относительного линейного расширения $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ от температуры в интервале 25–1000°C на воздухе, полученные в режиме нагрева и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 7.

Изобарическая зависимость $\Delta L/L=f(T)$ была статистически обработана линейным уравнением. Монотонный характер dilatометрической зависимости для сложного оксида $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ подтверждает отсутствие фазовых переходов.

Значение среднего коэффициента термического расширения (КТР), рассчитанного из dilatометрических данных для $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$, составило $14.5 \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$.

Химическую совместимость сложного оксида $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ с материалом твердого электролита ($\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) топливного элемента изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 800–1050°C.

Установлено, что электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ индифферентен по отношению к $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ вплоть до температуры 900°C. По данным РФА установлено, что при отжиге образца $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ уже при температуре 800°C на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к цирконату бария, купратам и ферритам самария и иттрия.

Выводы

1. В системе $\text{Sm} - \text{Sr} - \text{Cu} - \text{O}$ в условиях эксперимента были получены сложные оксиды $\text{SrCuO}_{2-\delta}$ и $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-\delta}$. Кристаллическая структура купрата стронция $\text{SrCuO}_{2-\delta}$ описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. Cmcm). Купрат самария кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/mmm$).

2. Установлено, что область гомогенности твердых растворов $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ составляет $-0.3 \leq x \leq 0.3$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов описана в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $P4/mmm$).

3. Показано, что постепенное увеличение температуры и концентрации ионов меди в $\text{SmBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ приводит

к уменьшению содержания кислорода ($5\pm\delta$).

4. Получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложного оксида $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что коэффициент Зеебека положителен во всем интервале измерений.

5. Значение коэффициента термического расширения сложного оксида $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ в интервале $25-1000^\circ\text{C}$ составляет 14.5×10^{-6} , K^{-1} .

6. Определено, что на воздухе оксид $\text{SmBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ взаимодействует со стабилизированными оксидами циркония и

церия ($\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) при температурах выше 800°C и 900°C соответственно.

Библиографический список

1. P. S. Anderson, C. A. Kirk, J. Knudsen, I. M. Reaney, A. R. West. *J. Solid State Scien.*, **2005**, 7, 1149-1156.
2. M. Dokiya. *Solid State Ionics*, **2002**, 152-153, 383-392.
3. A. Atkinson, T. Ramos. *J. Power Sources*, **2004**, 130, 129-135.
4. K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Lio. *Acta Mater.*, **2008**, 56, 4876-4889.