

Физико-химические свойства индивидуальных фаз в системе Sm – Sr – Fe – O

Л.В. Зубаткина*, Н.Е. Волкова, В.А. Черепанов

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, г. Екатеринбург, пр. Мира 19 тел. +79826303854, lada.zubatkina@yandex.ru

Определены области гомогенности твердых растворов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.50$ и $0.85 \leq x \leq 1.0$), $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 0.8$) и $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.30$) на воздухе и изучена их кристаллическая структура. Построены зависимости параметров элементарных ячеек от состава. Методами высокотемпературной термогравиметрии и йодометрического титрования определены значения содержания кислорода в сложных оксидах $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($x=0-0.5$) и $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ ($y=0.8$) в широком интервале температур на воздухе. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) твердых растворов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) при $P_{O_2} = 0.21$ атм. Исследована химическая совместимость оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($x=0-0.5$) и $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ ($y=0.8$) с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) при $800 \leq T, ^\circ C \leq 1100$.

Введение

Сложные оксиды на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов с перовскитоподобной структурой привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для использования в различных электрохимических устройствах.

Широкое применение указанных соединений обусловлено высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет проводить допирование катионами в А- и/или В-позициях решетки с минимальным изменением структуры и варьировать состав по кислороду в широких пределах.

Для эксплуатации этих соединений необходимо знать условия их получения, границы существования, кристаллическую структуру, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому целью настоящей работы явилось исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в системе Sm-Sr-Fe-O.

Экспериментальная часть

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной

технологии. Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксид самария Sm_2O_3 , и карбонат стронция $SrCO_3$, предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, оксалат железа $FeC_2O_4 \times 2H_2O$, 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 статическом и динамическом режимах. В статическом режиме образец (навеска 1–2 г), предварительно взвешенный в платиновом тигле, нагревали до температуры начала измерений, выдерживали в течение 10 часов до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Исследуемый интервал температур 300–1100°C на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 50°. В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 1°/мин от

комнатной температуры до 1100°C на воздухе.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли метордами прямого восстановления образцов в токе водорода и йодометрического титрования. Для этого образцы были медленно охлаждены до комнатной температуры.

Измерение линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамических материалов необходимо для определения возможности получения прочного контакта составляющих высокотемпературного электрохимического устройства (такowymi составляющими являются электролиты, электроды, токопроводы, герметики и др.).

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25-1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 5°/мин.

Результаты и обсуждение

Образцы из системы Sm-Sr-Fe-O были синтезированы по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100°C в течение 120-240 часов на воздухе, с последующей закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры в зависимости от поставленных задач. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически.

Sr-Fe-O

В квазибинарной системе Sr-Fe-O в условиях эксперимента подтверждено существование следующих сложных оксидов: SrFe₁₂O₁₉, Sr₄Fe₆O₁₃, SrFeO_{3-δ} и Sr₃Fe₂O₇.

Соединение состава SrFe₁₂O₁₉ кристаллизуется в гексагональной ячейке (пр. гр. *P63/mmm*), Sr₄Fe₆O₁₃ – тетрагональной ячейке (пр. гр. *I4/mmm*), Sr₃Fe₂O₇ – орторомбической ячейке (пр. гр. *Iba2*).

Кристаллическая структура ортоферрита стронция SrFeO_{3-δ} существенно зависит от величины

содержания кислорода¹⁻⁴, а, следовательно, от способа его получения.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма феррита стронция SrFeO_{3-δ}, закаленного на комнатной температуре, была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки пр. гр. *I4/mmm*.

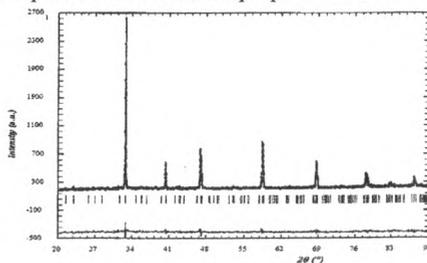


Рис. 1. Рентгенограмма SrFeO_{3-δ}, полученного на воздухе, обработанная по методу Ритвелда

Sm-Fe-O

В системе Sm-Fe-O при 1100°C на воздухе подтверждено образование двух бинарных соединений SmFeO_{3-δ} и Sm₃Fe₅O₁₂.

Ортоферрит самария SmFeO_{3-δ} был синтезирован по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Полученный оксид имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями с параметрами элементарной ячейки: *a*=5.400(1) Å, *b*=5.593(1) Å и *c*=7.708(1) Å.

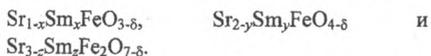
Образец Sm₃Fe₅O₁₂ методом твердофазного синтеза при отжиге в течение 360 часов при 1100°C, однофазным получен не был. Однофазный оксид со структурой феррограната Sm₃Fe₅O₁₂ был получен по глицерин-нитратной технологии. Кристаллическая структура полученного оксида была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр.гр. *Ia3d*) с параметром *a*=12.526(1) Å.

Sm-Sr-O

В системе Sm-Sr-O подтверждено образование единственного соединения состава Sm₂SrO₄, кристаллизующегося в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pnma*).

Sm-Sr-Fe-O

Согласно результатам РФА в системе Sm-Sr-Fe-O на воздухе установлено образование трех типов твердых растворов:



По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 0.50$ и $0.85 \leq x \leq 1.00$. Рентгенограммы твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.50$) удовлетворительно описываются в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*).

Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.85 \leq x \leq 1.0$) кристаллизуются в орторомбической ячейке пр. гр. *Pbnt* и являются изоструктурными ферриту самария $\text{SmFeO}_{3-\delta}$.

По данным РФА образцы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.8$ являются многофазными и в равновесии содержат граничные твердые растворы составов $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{1.15}\text{Sm}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}$.

При увеличении концентрации ионов самария наблюдается незначительное уменьшение параметров и объема элементарных ячеек для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.50$), что связано с меньшим радиусом иона самария по сравнению с ионом стронция ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.58 \text{ \AA}$, к.ч. 12).

Была предпринята попытка получения твердых растворов на основе $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$. С этой целью были синтезированы образцы состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ с $0.6 \leq y \leq 1.6$. По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ существуют в интервале составов $0.7 \leq y \leq 0.8$.

Сложные оксиды $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ были получены однофазными в интервале составов $0 \leq z \leq 0.3$. $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.3$) кристаллизуются в тетрагональной ячейке пространственной группы *14/mmm*.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.50$) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25–1100°C) на воздухе.

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами полного восстановления медленно охлажденного

образца в токе водорода непосредственно в ТГ установке и йодометрического титрования.

На рисунке 2 представлены концентрационные зависимости содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($T=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=0.21 \text{ атм}$).

Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на Sm^{3+} препятствует образованию вакансий кислорода. Поэтому при увеличении содержания самария в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ величина δ уменьшается.

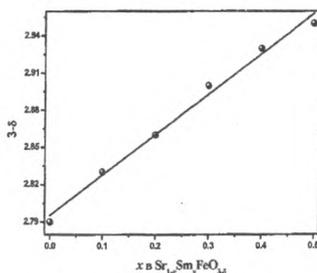


Рис. 2. Зависимость содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от состава твердого раствора ($T=25^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=0.21 \text{ атм}$)

Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.4, 0.5$) с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения $2^\circ/\text{мин}$.

Измерения проводили на спрессованных под давлением 60–80 атм и спеченных при 1250°C брусках. Плотность спеченных слоистых перовскитов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ составляет не менее 85% от теоретической.

Зависимости относительного линейного расширения $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от температуры в интервале 25–1100°C на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают. В качестве примера на рисунке 3 представлены зависимости относительного линейного расширения $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.4, 0.5$) от температуры на воздухе.

$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.4, 0.5$) в широком интервале температур на воздухе;

4. Исследована химическая совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.5$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$).

5. Предложен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Sm-Sr-Fe-O при 1100°C на воздухе.

Библиографический список

1. M. Ghaffaria, P.Tana, M. Oruc, O. Tana, M. Tsea, M. Shannon. *Catalysis Today*, **2011**, *161*, 70.
2. A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano. *Phys. Rev.*, **1992**, *45*, 1561.
3. H. Taguchi. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1983, *2*, 665.
4. L. Fournes, Y. Potin, J.C. Grenier, G. Demazeau, M. Pouchard. *Solid State Commun.*, **1987**, *62*, 239.