

На правах рукописи

Бахтеева Юлия Анатольевна

**ФЕРРАТЫ СТРОНЦИЯ:
ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ,
НЕСТЕХИОМЕТРИЮ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бахтеева

Екатеринбург 2003

Работа выполнена в Институте химии твердого тела Уральского
отделения Российской Академии Наук.

Научные руководители — доктор химических наук
Кожевников Виктор Леонидович
кандидат химических наук
Леонидов Илья Аркадьевич

Официальные оппоненты — доктор химических наук
Слободин Борис Владимирович
кандидат химических наук
Крашанинин Владимир Александрович

Ведущая организация — Уральский Государственный Университет
им. А.М. Горького

Защита состоится "19" декабря 2003 г. в 14 часов на заседании
Диссертационного совета Д 004.004.01 в Институте химии твердого тела
УрО РАН по адресу: 620219 г. Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская,
91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Уральского отделения РАН.

Автореферат разослан "17" ноября 2003 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



Штин А.П.

2003-A
18995

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Керамические мембраны с высоким уровнем кислородно-ионной и электронной компонент проводимости представляют значительный интерес для развития экономичных, экологически чистых и высокоэффективных технологий выделения кислорода из воздуха или других газовых смесей. Типичные условия функционирования кислородных мембран соответствуют температурам до 1000°C и парциальным давлениям кислорода в газовой фазе до 10^{-20} атм. Разработка мембранных материалов с достаточно высоким уровнем долговременной стабильности и параметров кислородно-электронного переноса открывает колоссальные возможности их использования во многих сегментах рынка производства кислорода. Потенциал приложений включает как аппаратуру для производства кислорода в малых масштабах, например источников кислорода для медицинских целей, так и крупномасштабные применения в процессах горения.

Надо заметить, что кислород является одним из наиболее крупнотоннажных химикатов, производимых промышленностью. Именно поэтому мембранная технология имеет ясные перспективы развития за счет сокращения доли рынка кислорода, производимого более традиционными методами. Безусловно, данный метод является наиболее конкурентным при малом и среднем масштабе реализации процесса, когда гибкость производства является дополнительным важным преимуществом. Тем не менее, не исключено, что в случае успешной разработки соответствующих материалов, мембранная технология составит серьезную конкуренцию и таким широко применяемым индустриальным методам, как криогенное разделение воздуха и адсорбция.

Другим важным направлением использования мембран со смешанной проводимостью является химическая переработка легких углеводородов, т.е. природного газа и биогаза, а также утилизация и обезвреживание вредных промышленных газов, содержащих кислород. Практическое использование мембранной технологии лимитируется отсутствием материалов, обладающих одновременно высокой кислородно-ионной проницаемостью и достаточной стабильностью.

Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических, термодинамических и транспортных свойств ряда перовскитоподобных твердых растворов на основе феррата стронция SrFeO_3 . Электронные и магнитные характеристики феррата стронция изучаются уже около 40 лет в связи с проблемой формирования свойств систем с сильными электронными корреляциями. Высокая ионная проводимость в этом соединении обнаружена сравнительно недавно. В настоящее время известны отдельные работы, где, в основном, рассматривается

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 09 2003

влияние допирования на транспортные свойства при низких температурах. Однако вопросы, касающиеся взаимосвязи свойств допанта, локальной дефектной структуры и параметров высокотемпературного ионно-электронного переноса, а также возможности расширения диапазонов термодинамической стабильности при сохранении высокого уровня амбиполярной проводимости, изучены до сих пор недостаточно. Это обуславливает необходимость и актуальность систематического исследования взаимосвязи кристаллохимического строения, высокотемпературной термодинамики и ионно-электронного переноса в ферратах.

Цели и задачи работы.

Целью работы являлось получение новых соединений со смешанным типом проводимости, исследование их физико-химических свойств и изучение основных закономерностей кислородно-ионного и электронного переноса в данных материалах.

Научная новизна.

● Впервые определены концентрационные области существования твердых растворов $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$, $La_xSr_{1-x}Fe_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ и $LaSr_2Fe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$, исследована кристаллическая структура полученных твердых растворов, выполнены измерения равновесного давления кислорода, электропроводности и термоэдс в диапазоне температур 650-950°C и интервале парциальных давлений кислорода 10^{-23} -0.5 атм;

● Впервые установлена возможность стабилизации кубической структуры ферратов в широком диапазоне изменения концентрации кислородных вакансий;

● Впервые показано, что твердые растворы на основе феррата стронция имеют высокую ионную проводимость при низких давлениях кислорода. Установлено, что основным механизмом, поддерживающим высокую ионную проводимость, является анти-Френкелевское разупорядочение структурных вакансий и ионов кислорода в регулярных позициях;

● Показано, что особенности высокотемпературного электронного переноса в ферратах могут быть достаточно полно интерпретированы в модели узкозонного полуметалла, где соответствующие носители являются поляронами малого радиуса.

Практическая значимость работы.

Получен обширный справочный материал по структурным особенностям, высокотемпературным термодинамическим и электрическим свойствам допированных производных феррата

стронция. Определены температурно-барические границы стабильности твердых растворов $Sr(Fe,Ga)O_3$, $(Sr,La)FeO_3$ и $(Sr,La)(Fe,Cr)O_3$. Предложены материалы керамических мембран для выделения кислорода из воздуха и парциального окисления углеводородов, обладающие более оптимальными характеристиками по сравнению с ранее известными мембранными материалами.

На защиту выносятся:

- Структурные особенности твердых растворов $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $La_xSr_{1-x}Fe_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$), $LaSr_2Fe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$);
- Закономерности электронного и ионного транспорта в ферратах стронция;
- Механизмы разупорядочения ферратов и электронно-ионного переноса при нагревании и допировании.

Апробация работы.

Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, докладывались на международной конференции “New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage” (Sozopol, Bulgaria, 2000), объединенном научном семинаре «Термодинамика и неорганические материалы» Сибирского и Уральского отделений РАН (Новосибирск, 2001), VI Всероссийской конференции по химии силикатов и оксидов (С.-Петербург, 2002), международной конференции “Ionics and Mixed Conductors: Methods and Processes” (Aveiro, Portugal, 2003).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в российских и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов международных и российских конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы; содержит 134 страницы печатного текста, в том числе 14 таблиц и 57 иллюстраций; список литературы включает 102 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследования. Показаны научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе обобщены литературные данные о кристаллической структуре, электрических и термодинамических свойствах феррата стронция $SrFeO_{3-\delta}$ и некоторых его допированных производных. Отмечено, что в литературе не представлены систематические исследования, касающиеся кристаллического строения твердых растворов в системах $Sr(La)Fe(Me)O_{3-\delta}$. Практически не решенными являются важнейшие вопросы, связанные с влиянием природы допирующих катионов на структуру и границы области гомогенности твердых растворов. Показано, что сведения, касающиеся влияния допирующих катионов на термодинамическую стабильность и ионно - электронный транспорт твердых растворов $Sr(La)Fe(Me)O_{3-\delta}$, являются неполными и в ряде случаев противоречивыми. В главе также конкретизированы цели и задачи исследования.

Во второй главе приведены методы получения и исследования изучаемых оксидов.

Синтез образцов проводили по стандартной твердофазной методике на воздухе. В качестве исходных реактивов использовали карбонат стронция $SrCO_3$ (о.с.ч.), оксиды Fe_2O_3 (ч), Ga_2O_3 (о.с.ч.), La_2O_3 (х.ч), Cr_2O_3 (ч.д.а.). Оксид лантана вследствие большой его гигроскопичности подвергали дополнительному анализу на содержание воды методом термогравиметрии. Количество содержащейся воды в дальнейшем учитывалось при расчете массы навесок La_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (монохроматическое излучение $Cu_{K\alpha}$). Съемку проводили в диапазоне углов $2\Theta = 5 \div 80^\circ$. Идентификация фаз осуществлялась по данным, опубликованным в оригинальных статьях. Уточнение структурных параметров выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программ FULLPROF-2000 и RIETAN-94.

Определение содержания кислорода в исходных образцах проводили методом термогравиметрии при помощи термоанализатора TG - DTA-92 (Setaram), восстанавливая образец в газовой смеси $5\%H_2/95\%He$ при температурах $700-1000^\circ C$. Дополнительно, в качестве независимой методики, для определения содержания кислорода в синтезированных оксидах использовали метод йодометрического титрования.

Измерение кислородной нестехиометрии в оксидах в зависимости от температуры и парциального давления кислорода над образцом проводили методом кулонометрического титрования в изотермическом режиме в интервале температур 650 - 950°C и давлений 10^{-19} -0.5 атм, используя электрохимическую ячейку из стабилизированного диоксида циркония с кислородным насосом и датчиком, которую для снижения неконтролируемого массопереноса кислорода, помещали в дополнительную изолирующую электрохимическую ячейку. Критерием установления равновесия в измерительной ячейке являлось изменение потенциала датчика менее чем на 0.01 мкВ/мин.

Измерение электропроводности и термоэдс проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в изотермическом режиме в интервале температур 650 - 950°C. Парциальное давление кислорода варьировалось в пределах 10^{-23} -0.5 атм. Образец устанавливался внутри ячейки из твердого электролита $ZrO_2(Y_2O_3)$, содержащей электрохимические кислородный насос и датчик кислорода. О достижении равновесия в системе "образец-газовая фаза" при $T = \text{const}$, $p_{O_2} = \text{const}$ судили по постоянству значений измеряемых величин термоэдс и проводимости. Процесс управления температурным режимом, регулировки парциального давления кислорода, измерения параметров эксперимента был полностью автоматизирован на базе персонального компьютера. Все измерения проводились вольтметром Solartron 7081. В качестве управляемого источника тока использовался электрохимический интерфейс Solartron 1286. Для измерения температур использовали термопары Pt-Pt(Rh10%).

В третьей главе содержатся результаты исследования электрических свойств феррата стронция $SrFeO_{3-\delta}$. На рис. 1 представлены данные по электропроводности и термо-ЭДС $SrFeO_{3-\delta}$. При повышенных давлениях кислорода доминирующими носителями заряда в феррате являются электронные дырки. Величина σ увеличивается, а термо-ЭДС уменьшается с ростом парциального давления кислорода, что связано с ростом концентрации дырок. При пониженных давлениях кислорода на изотермах проводимости наблюдается минимум. В этой области в проводимость вносят вклад как электронная, так и дырочная составляющие. Кроме того, большое отрицательное значение термо-ЭДС вблизи минимума проводимости может быть интерпретировано как указание на наличие значительного вклада ионной составляющей в общую проводимость. Используя экспериментальные данные, полученные в окрестности этой точки, можно разделить парциальные вклады носителей заряда

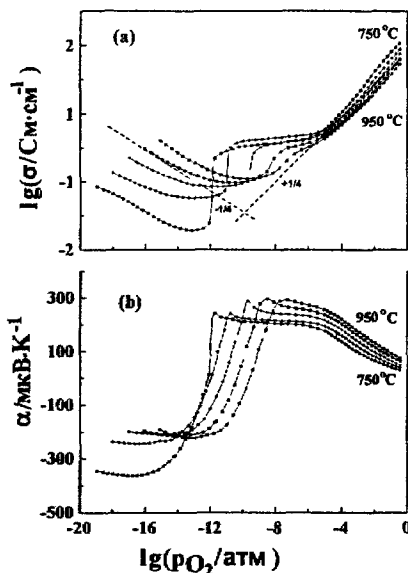


Рис. 1. Изотермические зависимости логарифма проводимости (а) и термоЭДС (б) от логарифма парциального давления кислорода. Температурный интервал между изотермами составляет 50°C.

дырок в соответствии с реакцией $1/2O_2 = O^{2-} + 2h^+$. Появление электронов проводимости можно объяснить потерей кислорода из кристаллической решетки при низких давлениях кислорода по реакции: $O^{2-} = 1/2O_2 + 2e^-$.

Структурный переход металлоподобного кислород - дефицитного перовскита $SrFeO_{3-\delta}$ в полупроводник $SrFeO_{2.5+\delta}$ ($\delta \leq 0.01$) со структурой браунмиллерита отражается на изменении хода изотерм проводимости при 650-700°C и $p_{O_2} = 10^{-4}-10^{-3}$ атм (рис. 2). Величина кислородной проводимости в браунмиллеритной форме феррата достигает 0.1 См/см при 850 - 900°C, что сравнимо с ионной проводимостью электролитов на основе YSZ [1] и $LaGaO_3$ [2]. Однако величина кислородной проводимости для перовскитной фазы $SrFeO_{3-\delta}$ достигает еще большего значения, чем для браунмиллеритной и составляет 0.35 См/см [3]. Причиной этого являются структурные различия перовскитной и браунмиллеритной фаз. Именно, упорядоченное расположение кислородных вакансий в браунмиллерите приводит к уменьшению уровня ионной проводимости.

В суммарную проводимость, так как они имеют разную зависимость от парциального давления кислорода. Таким образом, экспериментальные результаты при каждой температуре в окрестности минимума проводимости аппроксимировали выражением:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_n^0 \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} + \sigma_p^0 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (1)$$

где σ_i - ионная проводимость, не зависящая от парциального давления кислорода, σ_n^0 и σ_p^0 - электронная и дырочная проводимости, экстраполированные к парциальному давлению кислорода 1 атм. Рост p_{O_2} правее σ_{min} приводит

к увеличению количества

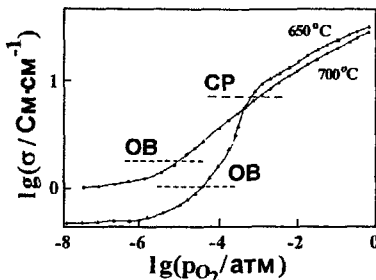


Рис. 2. Зависимости логарифма проводимости от логарифма парциального давления кислорода. Штриховыми линиями указаны нижние границы существования перовскитной фазы $SrFeO_{3-\delta}$ (CP) и верхние границы существования браунмиллерита $SrFeO_{2.5+\delta}$ (OB).

Анализ ионного транспорта с учетом длины возможных ионных прыжков и геометрии ионного окружения показывает, что в структуре браунмиллерита движение ионов кислорода преимущественно идет в слоях октаэдров по вакансиям, образующимся в результате анти-френкелевского разупорядочения ионов кислорода в октаэдрическом окружении d-металла, и структурных вакансий, находящихся в слоях железо – кислородных тетраэдров:

$O_{oct}^{2-} + V_{tet} \leftrightarrow V_{oct} + O_{tet}^{2-}$. Следствием этого процесса является возникновение статистически распределенных кислородных вакансий в слоях октаэдров, что и открывает обычный, как в структуре перовскита, канал ионной миграции. Данный вывод, впервые полученный при анализе экспериментальных данных, был позже подтвержден результатами ЛМТО - расчетов энергий связи ионов кислорода в $SrFeO_{2.5}$ [4].

Анализ зависимости термо-ЭДС от состава по кислороду в феррате $SrFeO_{3-\delta}$ позволяет сделать предположение о том, что при содержании кислорода ~ 2.5 , когда феррат находится в браунмиллеритной форме, число состояний, доступных для подвижных дырок, неизменно остается равным 0.5 и практически не зависит от количества сверхстехиометрического кислорода, способного внедриться в структуру браунмиллерита. Таким образом, половина от общего количества ионов железа (наиболее вероятно – ионов железа, находящихся в кислородных тетраэдрах структуры браунмиллерита) не принимает существенного участия в электронном транспорте.

При содержании кислорода $3-\delta \approx 2.5$ феррат находится в состоянии собственного электронно-дырочного разупорядочения, т.е. концентрация электронных носителей определяется шириной запрещенной щели. Рост давления кислорода, т.е. увеличение концентрации кислорода в структурных вакансиях, приводит к переходу электронной проводимости в примесно - контролируемый режим. Иными словами, введение некоторого количества сверхстехиометрического кислорода в структуру браунмиллерита $SrFeO_{2.5+\delta}$ приводит к появлению

примесных состояний у потолка валентной зоны, некоторому уменьшению запрещенной щели и, в итоге, к достаточно значительной электронной проводимости. Дальнейший рост содержания кислорода приводит к переходу феррата в структуру перовскита $SrFeO_{3-\delta}$, однако изменения проводимости являются незначительными, что свидетельствует о том, что примесно - контролируемый режим сохраняется в перовскитной структуре $SrFeO_{3-\delta}$ вплоть до $\delta = 0$.

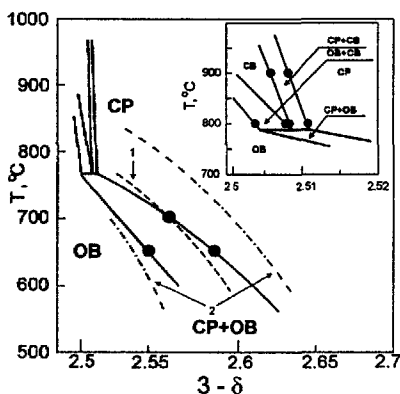


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы $SrFeO_{3-\delta}$, где $0.35 \leq \delta \leq 0.5$. На врезке приведена часть фазовой диаграммы в области температур выше 750°C . 1 и 2 - данные работ [5] и [6], соответственно.

Область гомогенности кубической браунмиллеритной - фазы $Sr_2Fe_2O_{5+\delta}$ (CB) с ростом температуры увеличивается. Температура невариантного равновесия в системе $SrFeO_{3-\delta}$ ($0.35 \leq \delta \leq 0.5$) соответствует $\sim 780^\circ\text{C}$.

В четвертой главе представлены результаты изучения структурных особенностей и транспортных характеристик твердых растворов $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$). Показано, что данные твердые растворы на воздухе обладают перовскитоподобной структурой с ромбоэдрическими искажениями (пр.гр. $R\bar{3}c$), а понижение давления кислорода в газовой фазе приводит к образованию упорядоченных фаз со структурой браунмиллерита $Sr_2(Fe, Ga)_2O_5$.

Установлено, что оксиды $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ обладают смешанной кислородно - электронной проводимостью в интервале давлений

с использованием данных электропроводности и кулонометрического титрования, построена высокотемпературная фазовая диаграмма системы $SrFeO_{3-\delta}$, где $0.35 \leq \delta \leq 0.5$ (рис. 3). Показано, что с ростом температуры область гомогенности перовскитной фазы $SrFeO_{3-\delta}$ расширяется, а браунмиллеритной фазы $Sr_2Fe_2O_{5+\delta}$ ($\delta \leq 0.1$) - становится заметно уже, что приводит к значительному сужению двухфазной области (кубический перовскит (CP) + орторомбический браунмиллерит (OB)).

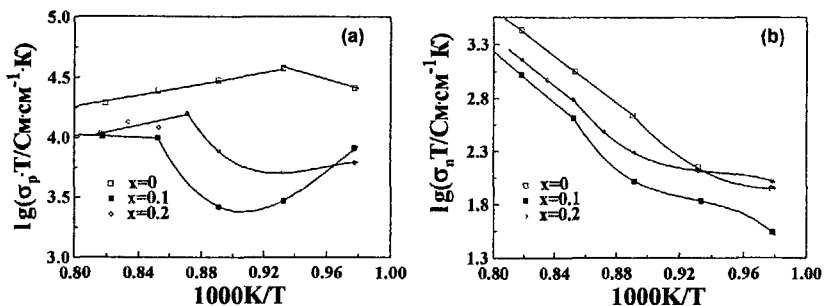


Рис. 4. Аррениусовские зависимости дырочной (а) и электронной (б) проводимостей в образцах $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ при $p(O_2) < 10^{-8}$ атм.

кислорода 10^{-16} - 0.5 атм и температур 650-950°C.

Падение электронной и дырочной проводимостей в образцах при низких давлениях кислорода (рис. 4) связано с уменьшением числа мест, доступных для миграции электронных носителей заряда. Некоторый рост дырочной проводимости с понижением температуры отражает интеркаляцию кислорода в структуру оксида $Sr_2(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_{5+\delta}$ ($\delta \leq 0.1$) и увеличение количества дырок. С ростом температуры дырочная проводимость возрастает, что можно объяснить увеличением подвижности дырок в высокотемпературных кубических фазах $Sr_2(Fe, Ga)_2O_5$.

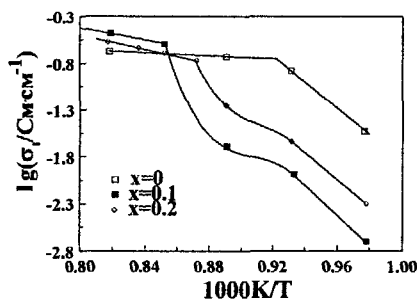


Рис. 5. Аррениусовские зависимости ионной проводимости в образцах $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$.

Зависимости кислородной проводимости ферратов $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) в координатах Аррениуса показаны на рис. 5. При низких температурах величины ионной проводимости в недопированном феррате принимают более высокие значения, по сравнению с ее величиной в образцах с галлием. Это связано с тем, что браунмиллеритная структура недопированного феррата стронция сильно

разупорядочена. При $T < 850^\circ\text{C}$ за счет антифренкелевского разупорядочения октаэдрические слои содержат вакансии кислорода, а тетраэдрические слои – "междоузельные" ионы кислорода. Введение галлия, более склонного к тетраэдрической координации, заметно уменьшает σ_i . При добавках галлия количество вакансий и

междоузельных ионов кислорода в тетраэдрических слоях уменьшается, вследствие чего разупорядочение браунмиллеритной структуры $Sr_2(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_5$ намного меньше, чем для недопированного феррата, что и приводит к падению кислородной проводимости.

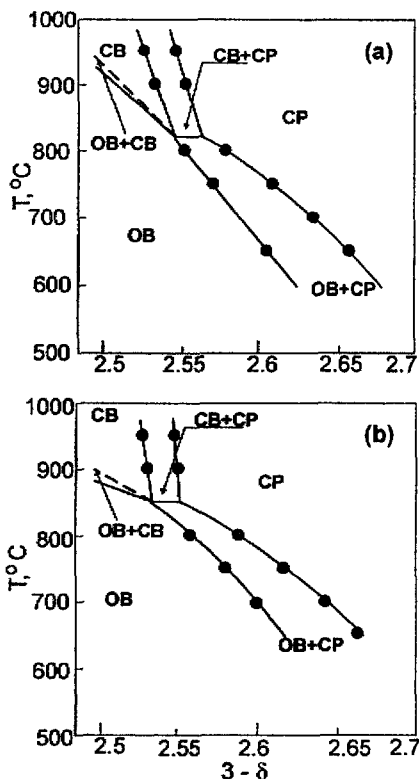


Рис. 6. Фрагмент фазовой диаграммы системы:

$SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($0.35 \leq \delta \leq 0.5$):

a - $x=0.1$; b - $x=0.2$.

орторомбической структурой $Sr_2(Fe, Ga)_2O_{5+\delta}$ в исследованном интервале температур заметно шире, чем в феррате $Sr_2Fe_2O_{5+\delta}$. Температуры фазовых переходов $OB \rightarrow CB$ найдены для составов $SrFe_{1-x}Ga_xO_{2.5+\delta}$ с $x=0.1$ и 0.2 из аррениусовских зависимостей ионной проводимости и составляют $900^\circ C$ и $875^\circ C$, соответственно. Нижние границы стабильности перовскитных фаз с кубической структурой

Известно, что при высоких температурах в недопированном феррате наблюдается фазовый переход, сопровождающийся изменением орторомбической структуры браунмиллерита и переходом ее в кубическую. При высоких температурах на кривых $\lg \sigma_i - 1/T$ для $Sr_2(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_5$ четко виден фазовый переход — орторомбический браунмиллерит (OB) $\leftrightarrow$ кубический браунмиллерит (CB). Переход к кубической структуре сопровождается закономерным ростом кислородной проводимости.

Данные электропроводности и кулонометрического титрования позволили построить

высокотемпературную фазовую диаграмму системы $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($0.35 \leq \delta \leq 0.5$, $x=0.1, 0.2$) (рис. 6). Можно отметить, что область

гомогенности браунмиллеритной фазы с

практически не изменяются с содержанием галлия. За счет более узкой двухфазной области (CP + ОВ) для состава $SrFe_{0.8}Ga_{0.2}O_{2.5+\delta}$ расширяется область существования орторомбической браунмиллеритной структуры. Температура невариантного равновесия несколько увеличивается с ростом содержания галлия. Таким образом, введение галлия способствует стабилизации СВ-фазы в более широком интервале Т и δ .

В пятой главе представлены результаты исследования структурных и транспортных характеристик оксидов $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($x=0.2, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9$). При пониженных давлениях кислорода образования вакансионно-упорядоченных структур не наблюдалось для ферратов $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ с x меньше 0.5. При высоких концентрациях стронция (составы с $x = 0.7$ и 0.9) образуются фазы с упорядоченными кислородными вакансиями по типу фазы $Sr_2LaFe_3O_8$ и браунмиллерита $Sr_2Fe_2O_5$.

Показано, что оксиды $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ обладают смешанной кислородно-электронной проводимостью в интервале давлений кислорода 10^{-18} -0.5 атм и температур 750-950°C.

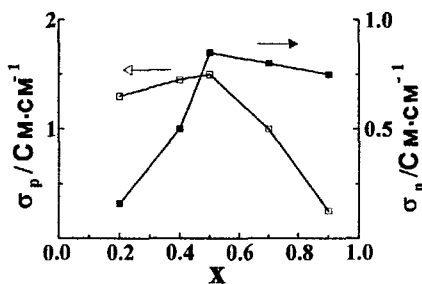
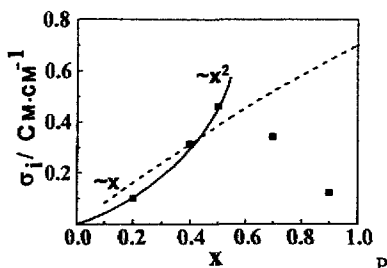


Рис. 7. Зависимости дырочной и электронной проводимости от содержания стронция в твердых растворах $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ при $p(O_2) < 10^{-8}$ атм.

Дырочная проводимость в области низких давлений незначительно увеличивается при $x \leq 0.5$, что связано с влиянием двух факторов: увеличением подвижности дырок с x вследствие уменьшения кулоновского взаимодействия и уменьшением числа цепочек $\dots \rightarrow Fe^{4+} \rightarrow O^{2-} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow \dots$, по которым осуществляется перенос дырок. Уменьшение σ_p при низких p_{O_2} (рис. 7)

при $x > 0.5$ можно связать с образованием вакансионно - упорядоченных структур типа $Sr_2LaFe_3O_8$ и $Sr_2Fe_2O_5$, поскольку электронный транспорт осуществляется преимущественно в октаэдрических слоях, а число таких слоев в упорядоченных структурах уменьшается с ростом содержания стронция, σ_p монотонно падает.



ис. 8. Зависимость ионной проводимости от содержания стронция в твердых растворах $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ при 950°C.

Приведенная на рис. 8 концентрационная зависимость ионной проводимости для ферратов $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ показывает общий рост σ_i с ростом содержания стронция при $0 < x < 0.5$, что хорошо объясняется увеличением концентрации кислородных вакансий в $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ при низких p_{O_2} . Уменьшение

кислородной проводимости в образцах с x равными 0.7 и 0.9 связано с тем, что большая часть анионных вакансий в структуре этих фаз упорядочена и не принимает заметного участия в ионном переносе. Это подтверждает заключение о пути преимущественного ионного переноса в ферратах со структурно-упорядоченными кислородными вакансиями, согласно которому, перенос кислорода идет по слоям октаэдров, а не по слоям тетраэдров, в которых эти вакансии сосредоточены.

Ионная проводимость нелинейно увеличивается с ростом содержания стронция в $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. На рис. 8 пунктиром проведена

кривая $\sigma_{теор} \approx \sigma_{950}^0 \left(3 - \frac{x}{2}\right) \frac{x}{2}$, отражающая изменения ионной проводимости

с концентрацией акцептора в перовскитной решетке, в которой имеется $\left(\frac{x}{2}\right)$ рандомизованных вакансий и $\left(3 - \frac{x}{2}\right)$ ионов кислорода на

элементарную ячейку. Из данной зависимости можно ожидать, что $\sigma_i \sim x$ при небольших x . Однако, как видно из рис. 8, экспериментально наблюдаемая зависимость ионной проводимости скорее близка к $\sigma_i \sim x^2$.

Для понимания причины такого отклонения следует заметить, что величина σ_i кроме количества мигрирующих ионов $\left(3 - \frac{x}{2}\right)$ и числа

вакансий $\left(\frac{x}{2}\right)$, доступных для ионного прыжка, зависит также и от

вероятности перескока иона. Последняя величина определяется в свою очередь размерами свободного пространства ("узкого места"), которое должен преодолеть ион при прыжке из регулярного узла в вакансию. В перовскитах ABO_3 "узкое место" образуют катион B - типа и два катиона A - типа. Для твердых растворов $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ соответствующее "узкое место" ограничено катионами $Fe^{3+} - La^{3+}(Sr^{2+}) - La^{3+}(Sr^{2+})$.

Здесь можно заметить, что образование кислородных вакансий при допировании стронцием приводит к уменьшению координационного числа для катионов $La^{3+}, Sr^{2+}, Fe^{3+}$ и, следовательно, к уменьшению среднего радиуса иона. В результате средний размер "узкого места" увеличивается с концентрацией вакансий, т.е. с уровнем допирования. Вследствие этого, вероятность перескока иона должна увеличиваться пропорционально росту концентрации стронция, что и объясняет примерно параболическую зависимость ионной проводимости от x при умеренном допировании.

Данные по общей и ионной проводимости были использованы для оценки кислородной проницаемости J_{O_2} в зависимости от градиента давления кислорода с разных сторон мембран на основе оксидов $La_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$. Для расчета J_{O_2} применяли формулу Вагнера:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{p_{O_2}'}^{p_{O_2}''} \frac{\sigma_i(\sigma_n + \sigma_p)}{\sigma_i + \sigma_n + \sigma_p} d \ln p_{O_2} \quad (2)$$

Здесь J_{O_2} - кислородный поток ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{См}^{-1}$), p_{O_2}' и p_{O_2}'' - парциальные давления кислорода на противоположных сторонах мембраны с толщиной L .

В шестой главе представлены результаты исследования структурных и транспортных характеристик ферратов $Sr_xLaFe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$ ($x=0.3, 0.6, 1.0$). Установлена стабилизация ромбоэдрической структуры оксидов при низких давлениях кислорода, что связано с уменьшением числа тетраэдров FeO_4 вследствие введения хрома, склонного к октаэдрической координации.

Показано, что ферраты стронция, допированные хромом и лантаном, обладают смешанной кислородно-электронной

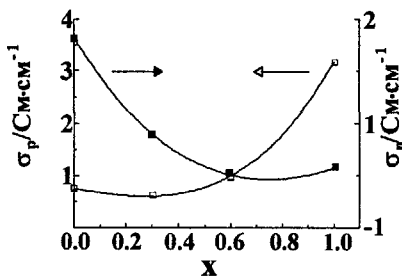


Рис. 9. Зависимости дырочной и электронной проводимости от содержания хрома при $p(O_2) < 10^{-8}$ атм для $Sr_xLaFe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$.

проводимостью в широком интервале давлений кислорода и температур. На рис. 9 приведены зависимости дырочной проводимости от концентрации хрома для изучаемых твердых растворов при низких парциальных давлениях кислорода. Можно предположить, что рост содержания хрома приводит к увеличению дырочной проводимости по цепочкам

$Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{4+}$. Кроме того, при пониженных давлениях кислорода ионы Cr^{3+} также могут сами участвовать в переносе $Cr^{3+} - O^{2-} - Fe^{4+}$, что вносит дополнительный вклад в величину σ_p с ростом x . Наоборот, с ростом содержания хрома электронная проводимость изученных твердых растворов уменьшается (рис. 9). Данное поведение можно понять, принимая во внимание то, что энергетические уровни Cr^{3+} лежат по энергии выше уровней Fe^{3+} и, таким образом, попадают в запрещенную зону $Sr_2LaFe_{3-x}Cr_xO_8$ [7]. При этом перескок электронов из валентной зоны (2p-уровни кислорода) на 3d-уровни Cr^{3+} является затрудненным. Таким образом, можно ожидать, что рост концентрации хрома (уменьшение содержания Fe^{3+}) должен приводить к падению электронной проводимости. Однако, с другой стороны, частота перескоков электронов должна расти из-за увеличения числа цепочек $Fe^{4+} - O^{2-} - Fe^{3+}$, вследствие уменьшения количества тетраэдров FeO_2 и увеличения числа структурных пирамид $FeO_{2.5}$ (см. ниже). Поэтому падение σ_n с ростом x замедляется.

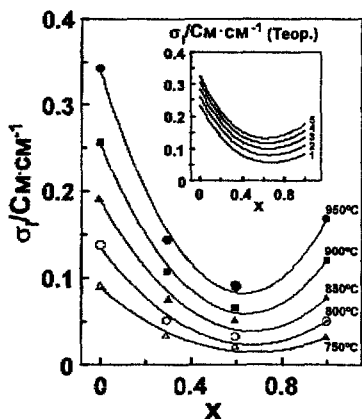
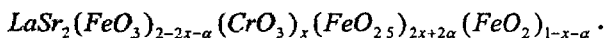


Рис. 10. Зависимость ионной проводимости от содержания хрома в твердых растворах $Sr_2LaFe_{3-x}Cr_xO_8$. На врезке представлены кривые, рассчитанные по уравнению (6).

Ионная проводимость ферратов $Sr_2LaFe_{3-x}Cr_xO_8$ ($x=0.3, 0.6, 1.0$) в зависимости от содержания хрома при различных температурах показана на рис. 10. Допирование хромом в интервале концентраций до 0.6 приводит к падению ионной проводимости, а затем, при $x > 0.6$, наблюдается рост σ_i . Введение хрома, склонного к октаэдрической координации, приводит к перераспределению кислорода в слоях октаэдров и тетраэдров и появлению в структуре пирамид $FeO_{2.5}$. Обозначив равновесное количество перераспределенного кислорода как α , как

запишем формулу твердого раствора как



Предполагая применимость закона действия масс для реакции, параметр α можно найти из константы равновесия

$$\frac{2.5(2x + 2\alpha)^2}{3(2 - 2x - \alpha) \cdot 2(1 - x - \alpha)} = K(T). \quad (3)$$

$$K(T) = K^0 \exp(-\Delta H / kT), \quad (4)$$

где $K^0 = \text{const}$, ΔH - энтальпия разупорядочения, k - константа Больцмана. Считая, что в ионном транспорте в изучаемых ферратах участвуют только ионы кислорода и вакансии октаэдров и пирамид, FeO_3 и $FeO_{2.5}$, а кислород октаэдров CrO_3 и тетраэдров FeO_2 не принимает участия в ионном транспорте, можно определить величину ионной проводимости в зависимости от уровня допирования в соответствии с выражением

$$\sigma_i \sim (2 - 2x - \alpha)(2x + 2\alpha) \quad (5)$$

Однако проводимость, рассчитанная по формулам (3) и (5), монотонно уменьшается с x , что не согласуется с экспериментальными данными при больших концентрациях хрома, рис. 10. Объяснение этого расхождения, вероятно, заключается в том, что исходное предположение о полном исключении ионов кислорода, координированных вокруг хрома, является слишком жестким. Предположение о частичном участии этих ионов в процессе переноса означает, что коэффициент перед x в множителе $(2 - 2x - \alpha)$ является функцией x и уменьшается с ростом содержания хрома. Таким образом, для дальнейших расчетов использовали модифицированное соотношение

$$\sigma_i \sim (2 - f(x) \cdot x - \alpha)(2x + 2\alpha), \quad (6)$$

где использовано простейшее предположение о виде $f(x) = 2 - x$. На рис. 10 (вставка) приведены кривые, рассчитанные по уравнению (6). Видно, что согласие экспериментальных и расчетных данных является вполне удовлетворительным. Таким образом, в ионный транспорт вносят вклад ионы кислорода полиэдров FeO_3 и $FeO_{2.5}$, а также часть ионов кислорода, принадлежащих октаэдрам CrO_3 .

Выполнена оценка кислородной проницаемости J_{O_2} в зависимости от градиента давления кислорода с разных сторон мембран ($L = 0.1$ см) на основе оксидов $LaSr_xFe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$. Показано, что использование данных материалов в качестве керамических мембран позволяет получить $\sim 20\text{--}25$ мл/(мин·см²) синтезгаза при парциальном окислении метана.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что твердые растворы $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$), полученные на воздухе, имеют ромбоэдрическую структуру. При давлениях кислорода ниже 10^{-8} атм данные оксиды кристаллизуются в структуре браунмиллерита. Ферраты $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ стабильны вплоть до давлений кислорода 10^{-16} атм. Построены высокотемпературные фазовые диаграммы систем $SrFeO_{3-\delta}$ ($0.35 \leq \delta \leq 0.5$) и $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($0.35 \leq \delta \leq 0.5$, $x=0.1, 0.2$). Показано, что область гомогенности высокотемпературной кубической фазы $SrFeO_{2.5+\delta}$ увеличивается с ростом температуры. Введение галлия также способствует стабилизации кубической браунмиллеритной фазы в более широком интервале T и δ .

2. Показано, что ферраты $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($x \leq 0.5$) обладают разупорядоченной перовскитной структурой и стабильны в интервале давлений кислорода 1 атм- 10^{-20} атм. Установлено существование твердых растворов $La_xSr_{1-x}Fe_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) и $LaSr_2Fe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) с перовскитоподобной структурой. При давлениях кислорода ниже 10^{-8} атм данные оксиды обладают кубической и ромбоэдрической структурой, соответственно. Оксиды $LaSr_2Fe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) стабильны до $p(O_2) = 10^{-23}$ атм.

3. Установлено, что феррат $Sr_2Fe_2O_5$ с браунмиллеритной структурой при температурах 700-950°C и в интервале давлений 10^{-18} - 10^{-3} атм является смешанным электронно-ионным проводником. Миграция кислорода в структуре браунмиллерита $Sr_2Fe_2O_5$ преимущественно идет в слоях октаэдров по вакансиям, образующимся в результате анти-френкелевского разупорядочения ионов кислорода из октаэдрического окружения d-металла, и структурных вакансий в тетраэдрах.

4. Величина ионной проводимости оксидов $SrFe_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$), уменьшается в 4-5 раз по сравнению с недопированным ферратом стронция вследствие уменьшения количества вакансий и междоузельных ионов кислорода в тетраэдрических слоях. Величина дырочной проводимости ферратов, допированных галлием, при давлениях кислорода ниже 10^{-8} атм уменьшается в 7 раз, а электронная проводимость - в 2.5 раза, что связано с сокращением числа мест, доступных для миграции электронных носителей заряда.

5. Ионная и электронная проводимости ферратов $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ при давлениях кислорода ниже 10^{-8} атм увеличиваются с ростом содержания стронция и достигают максимального значения

для состава $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ ($\sigma_i = 0.5$ См/см, $\sigma_p = 1.5$ См/см, $\sigma_n = 0.8$ См/см при $T=950^\circ\text{C}$ и $p(\text{O}_2) = 10^{-18}$ атм).

6. Ионная проводимость ферратов $LaSr_2Fe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$ при $x \leq 0.6$ уменьшается в 4 раза, дальнейшее замещение железа на хром до $x = 1$ приводит к некоторому росту ионной проводимости, что объясняется дополнительным вкладом в транспорт ионов кислорода, принадлежащих октаэдрам CrO_3 . Суммарная электронная проводимость оксидов $LaSr_2Fe_{3-x}Cr_xO_{8+\delta}$ при давлениях кислорода ниже 10^{-8} атм уменьшается в 2 раза по сравнению с оксидом $Sr_2LaFe_3O_{8+\delta}$.

7. Предложен новый материал мембраны реакторов парциального окисления метана на основе оксида $Sr_2LaFe_2CrO_{8+\delta}$ с более оптимальными характеристиками по сравнению с ранее известными. Область фазовой стабильности данного материала расширена до давлений кислорода 10^{-23} атм, тогда как феррат стронция $SrFeO_{3-\delta}$ стабилен до $p(\text{O}_2) = 10^{-18}$ атм, а оксид $Sr_2LaFe_3O_{8+\delta}$ - до $p(\text{O}_2) = 10^{-20}$ атм. Вследствие стабилизации ромбоэдрической структуры оксида $Sr_2LaFe_2CrO_{8+\delta}$ в интервале давлений кислорода 1 атм- 10^{-23} атм и температур $750-950^\circ\text{C}$ в данном материале сохраняется высокий уровень смешанной проводимости ($\sigma = 0.15$ См/см при $T=950^\circ\text{C}$ и $p(\text{O}_2) = 10^{-18}$ атм).

Список литературы

- 1 Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
- 2 T.Ishihara, H.Matsuda, Y.Takita. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of $LaGaO_3$ -based perovskite type oxide// Solid State Ionics. – 1995. – v.79. – p.147-151.
- 3 Y.Teraoka, H.-M. Zhang, S.Furukawa, N.Yamazoe. Oxygen permeation through perovskite-type oxides// Chem.Lett. – 1985. – p.1743-1746.
- 4 В.М. Зайнуллина, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников. Особенности образования кислородных дефектов в феррате $SrFeO_{2.5}$ со структурой браунмиллерита// Физика твердого тела – 2002. – т.44. - №11. - с.1970-1973.

5. Y.Takeda, K.Kanno, T.Takado, O.Yamamoto, M.Takano, N.Nakayama, Y.Bando. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system $SrFeO_x$ ($2.5 \leq x \leq 3.0$)// J.Sol.State Chem. – 1986. – v.63. – p.237-249.

6. J. Mizusaki, M. Okayasu, S.Yamauchi, K.Fueki. Nonstoichiometry and phase relationship of the $SrFeO_{2.5}$ – $SrFeO_3$ system at high temperature// J.Sol.State Chem. – 1992. – v.99. – p.166-172.

7. Tsuda N.; Nasu K.; Yanase A.; Siratori. K. Electronic Conduction in Oxides; Springer-Verlag, 1992.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. J.A.Bahteeva, M.V.Patrakeev, E.B.Mitberg, I.A.Leonidov, V.L.Kozhevnikov. Oxygen intercalation in strontium ferrite: evolution of thermodynamic and electron transport properties// "New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage", (Eds. C.Julien, J.P.Pereira-Ramos, A.Momchilov). Kluwer Academic Publishers. – 2002. – p.565-572.

2. J.A.Bahteeva, M.V.Patrakeev, E.B.Mitberg, I.A.Leonidov, V.L.Kozhevnikov, K.R.Poeppelmeier. Order-Disorder enhanced oxygen conductivity and electron transport in Ruddlesden-Popper ferrite-titanate $Sr_3Fe_{2-x}Ti_xO_{6+\delta}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – v.168. – p.275-283.

3. М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, А.А.Лахтин, Ю.А.Шилова, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Термодинамические и электрические свойства феррата стронция// Журнал физической химии. – 2003. – т.77. – №1 – с.13-20.

4. M.V.Patrakeev, J.A.Bahteeva, E.B.Mitberg, I.A.Leonidov, V.L.Kozhevnikov, K.R.Poeppelmeier. Electron/hole and ion transport in $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – v.172. – p.219-231.

5. J.A.Bahteeva, M.V.Patrakeev, E.B.Mitberg, I.A.Leonidov, V.L.Kozhevnikov, K.R.Poeppelmeier. Oxygen intercalation in strontium ferrite: evolution of thermodynamic and electron transport properties// NATO ASI school meeting "New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage", Sozopol, Bulgaria. Sept.21-Oct.2, 2001.

6. Ю.А.Шилова, М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Кислородный и электронный транспорт в перовскитоподобных оксидах $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ // Тезисы докладов научного семинара «Термодинамика и неорганические материалы» СО и УрО РАН. Новосибирск. 2001, с.133.

7. Ю.А.Бахтеева, М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Кислород-ионный и электронный транспорт в перовскитоподобных оксидах на основе ферратов лантана и стронция// Тезисы докладов научного семинара «Термодинамика и неорганические материалы» СО и УрО РАН. Екатеринбург. 2002, с.130.

8. Ю.А.Бахтеева, М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Разупорядочение и электроперенос в фазах Раддлсдена-Поппера $Sr_3Fe_{2-x}Ti_xO_{6+\delta}$ // Там же, с.106.

9. Ю.А.Бахтеева, М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Термодинамические и транспортные свойства феррата $SrFeO_{2.5+\delta}$ // Там же, с.19.

10. Ю.А.Бахтеева, М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Электронная и ионная кислородная проводимость в фазах Раддлсдена-Поппера $Sr_3Fe_{2-x}Ti_xO_{6+\delta}$ // Тезисы докладов VIII Всероссийского совещания «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». С.-Петербург. 19-21 ноября, 2002г, с.85.

11. Ю.А.Бахтеева, М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Термодинамика мобильного кислорода и

высокотемпературный транспорт в $SrFeO_{2.5+\delta}$ // Там же, с.102.

12. Ю.А.Бахтеева, М.В.Патракеев, Э.Б.Митберг, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников. Материалы со смешанной проводимостью для керамических мембран реакторов парциального окисления углеводородов// Там же, с.206.

Подписано в печать 12.11.2003

Формат 20×30 1/16

Бумага офсетная

Усл. печ. л. 1,00

Уч.-изд.л. 0,97

Тираж 100.

Заказ №10

ООО «Территориальное межхозяйственное Объединение
«ИТАЛЛ», 620014, г.Екатеринбург, ул.Чернышевского, 4а.

EX-18995

2003-A

18995