

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $R_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\Delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$)

© 2004 О.С. Петрова *, Е.В. Якубович **, Г.П. Муравьева *, В.А. Кецко **,
Н.Н. Олейников *

* – Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

** – Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

Поступила в редакцию 11.10.07

Предложена методика синтеза однофазных образцов твердых растворов состава $R_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$), в качестве исходных реагентов, для приготовления которых были использованы нитраты и карбонаты соответствующих металлов, которая позволяет снизить температуру синтеза на $200^{\circ}C$, а его продолжительность до трех часов.

На основе данных, полученных методами рентгенофазового и микроструктурного анализа, а также исследований процессов деградации и каталитических свойств, установлен оптимальный состав твердых растворов замещенных кобальтитов, а также условия получения высокоплотной керамики с целью использования ее в качестве кислород-проводящих мембранных материалов с улучшенными функциональными свойствами.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время заметный интерес проявляется к твердым растворам кобальтитов, имеющих кубическую структуру перовскита $A^{3+}B^{3+}O_3$ (как правило, в качестве ионов А в структуре выступают ионы РЗЭ, а ионов В – ионы 3d-переходных металлов, занимающие додекаэдрическую позицию в центре куба и октаэдрическую – в его вершинах соответственно). Указанный интерес к твердым растворам кобальтитов объясняется относительной простотой получения на их основе перовскита высокодефектных структур с высокой концентрацией анионных вакансий. Простейший путь создания аниондефицитных перовскитов – частичное гетеровалентное замещение ионов А на ионы щелочноземельных металлов $M = Ba, Sr, Ca$. Последующий дизайн проводящих и каталитических свойств указанных материалов обеспечивается подбором химического состава ионов в В-подрешетке.

В связи с этим, твердые растворы замещения состава $R_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ могут оказаться перспективными кислородпроводящими мембранами для переработки природного газа в различные продукты органического синтеза. Необходимо отметить, что в качестве редкоземельного иона в структуре перовскита для получения удовлетворительных

каталитических и проводящих свойств обычно используется ион лантана (согласно литературным данным), а наиболее часто обсуждаемый состав твердого раствора – $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. В тоже время, работы, в которых кобальтиты были бы синтезированы с использованием ионов других редкоземельных элементов, практически отсутствуют. Настоящая работа посвящена синтезу твердых растворов состава $R_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (где $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$), а также изучению ряда физико-химических свойств синтезированных оксидных порошков кобальтитов при комнатных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердых растворов состава $R_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (где $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$) были синтезированы с использованием комбинированного метода синтеза, сочетающего простоту керамического и эффективность химических методов гомогенизации. В качестве исходных веществ использовали смесь оксидов и нитратов, а также карбонат стронция. Для всех исходных веществ был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на термоанализаторе TGD 7000 (фирмы ULVAK SINKU-RIKO, Япония) с целью установления содержания основного вещества (оксида металла) в используемых реагентах. Далее смесь растворяли в разбавленной

азотной кислоте. Таким образом, получали гомогенный раствор, который впоследствии упаривали в фарфоровой чашке на газовой горелке с постоянным перемешиванием. После прекращения выделения газа, твердый остаток прокаливали в тигле на газовой горелке. Разложение нитратов проходило без макроплавления шихты. Полученный прекурсор отжигали при 850°C (1 час) и дважды подвергали помолу в планетарной мельнице (фирмы FRITSCHE, Германия) в течение 30 минут до и после отжига.

Окончательный синтез образцов проводили в виде таблеток ($\varnothing=8$ мм, $m=0.3$ г) в муфельной печи (КПС -11 Россия) медленным нагревом и выдержкой при 1100°C с последующим охлаждением до комнатной температуры.

РФА поликристаллических образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М. Для проведения фазового анализа образцов использовали базу данных JCPDS-PDF2. Микроструктуру исследуемых образцов изучали с помощью электронного микроскопа JEOL JEM-2000FX(II) (Япония) и LEO SUPRA 50DV (Германия).

Изучение процессов деградации замещенных кобальтитов стронция в водной среде проводили методом потенциометрического титрования. Ионметрию растворов (измерения pH) проводили с использованием иономера Эконикс-001 (НПО "Эконикс-эксперт", Россия). Полученные данные регистрировали с использованием ЭВМ (дискрет набора сигнала 1с).

Каталитическую активность замещенных кобальтитов стронция изучали на примере модельной реакции разложения пероксида водорода с использованием кобальтитов, полученных в качестве катализатора при разных температурах спекания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) образцы твердых растворов состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$ (где R= La, Pr, Nd, Sm) являлись однофазными. Необходимо отметить, что лишь в европийсодержащем образце содержалось небольшое количество примесных фаз (до 3-5%).

Из анализа микрофотографий образцов, полученных при разных температурах спекания видно, что по мере повышения температуры спекания процесс ведет к последовательному монотонному уплотнению структуры и к повышению плотности образцов, а также к увеличению размеров кристаллитов. При этом необходимо отметить,

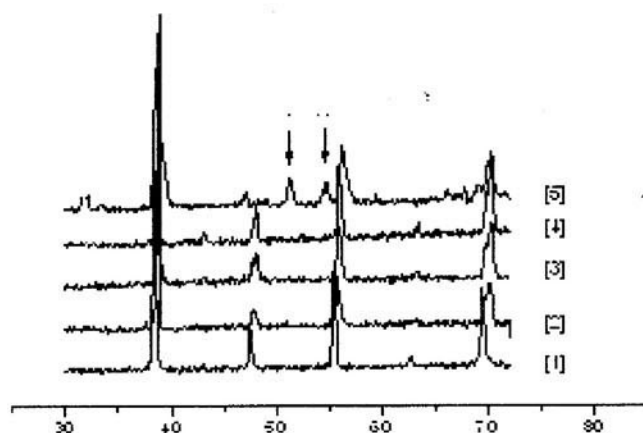


Рис. 1. Дифрактограммы образцов составов: [1] $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$; [2] $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$; [3] $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$; [4] $Sm_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$; [5] $Eu_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$; * ; ** – примесные фазы; полученные спеканием при 1100°C с последующим охлаждением до комнатной температуры.

что механизм спекания, по-видимому, слабо изменяется в интервале температур 1100°C – 1150°C. Для образцов, полученных в результате спекания в этом температурном интервале, формируется идентичная, достаточно пористая микроструктура. Заметное изменение последней начинается при $T = 1175^\circ\text{C}$, когда для всех рассматриваемых случаев микроструктура становится весьма своеобразной. На микрофотографиях образцов, полученных при этой температуре спекания, наблюдается формирование достаточно плотной керамической структуры с минимальной открытой пористостью, однако поверхность формирующихся при этом кристаллитов весьма несовершенна.

На микрофотографиях образцов, полученных при температуре спекания $T=1200^\circ\text{C}$, наряду с высокоплотной керамической структурой наблюдается уже и достаточно высокое совершенство поверхности кристаллов полученной керамики (см. рис.2).

При использовании замещенных кобальтитов стронция в качестве мембран для конверсии природного газа в различные продукты органического синтеза следует обратить внимание на реакции, протекающие на рабочей поверхности мембраны:

$$CH_4 + 3O_x \rightarrow CO + 2H_2O + 3V_o'' + 6e^-$$

$$CH_4 + 2O_x \rightarrow HCON + H_2O + 2V_o'' + 4e^-$$

Таким образом, в результате приведенных реакций выделяется вода, способная разрушать поверхность мембраны, например по схеме:

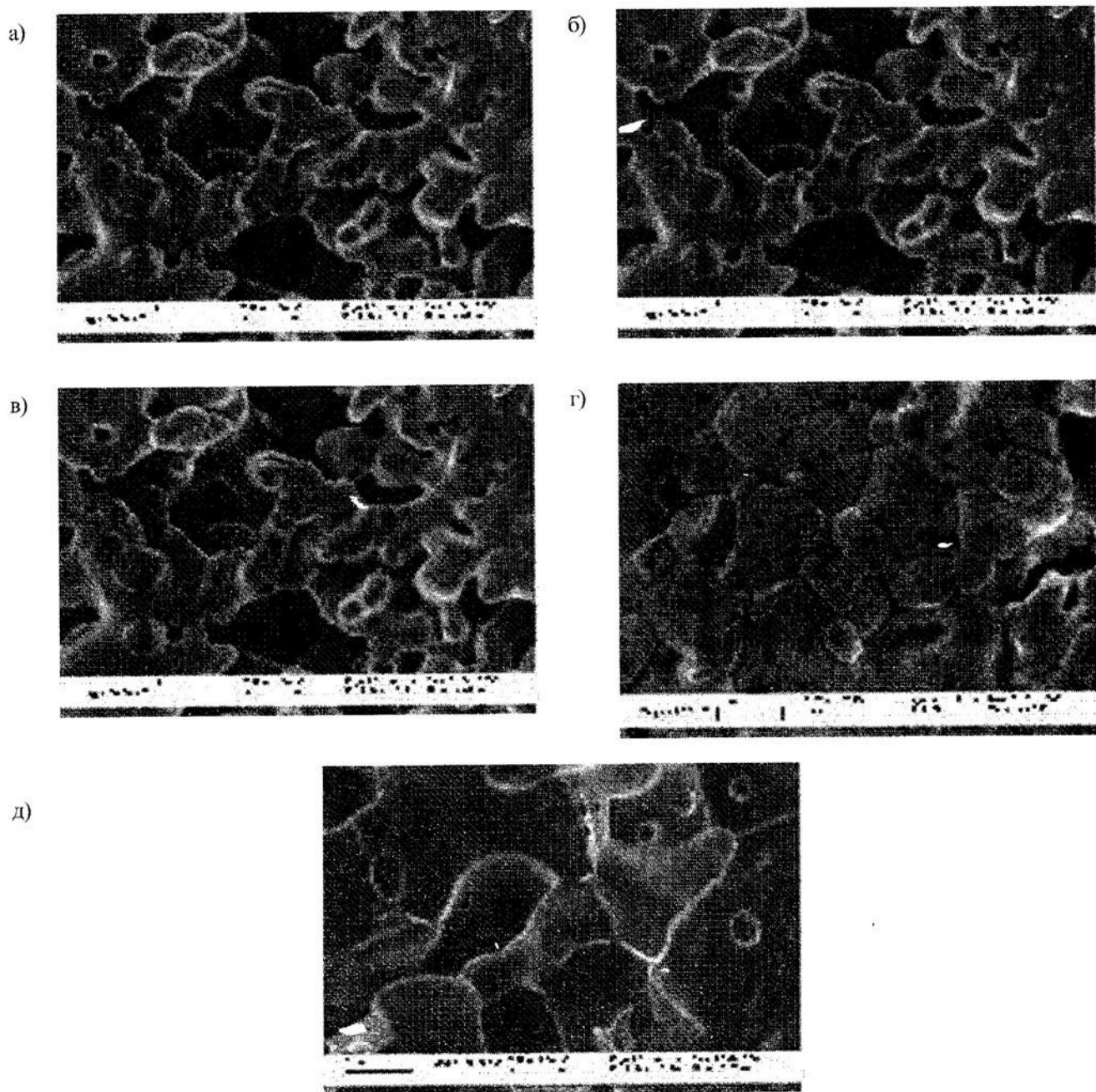
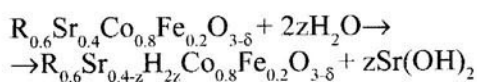


Рис. 2. Микрофотографии образца состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $T_{\text{снск.}} = 1100, 1125, 1150, 1175$ и 1200°C .



В связи с этим, была проведена серия экспериментов по изучению процессов деградации замещенных кобальтитов стронция методом потенциометрического титрования в водной среде при комнатной температуре. Эти эксперименты носили оценочный характер степени деградации в зависимости от редкоземельного иона, входящего в состав материала.

В результате эксперимента был получен ряд зависимостей $\text{pH} = f(\tau)$ для образцов, синтезированных при различных температурных режимах отжига и последующего охлаждения. Аппроксимация зависимостей $\text{pH} = f(\tau)$ ($\tau \rightarrow \infty$) позволила определить максимальное значение pH для каждого образца, то есть дать для всех образцов долю ионов Sr^{2+} , необратимо уходящих в раствор.

Зависимости $\text{pH}_{\text{max}} = f(N(R))$, где R – редкоземель-

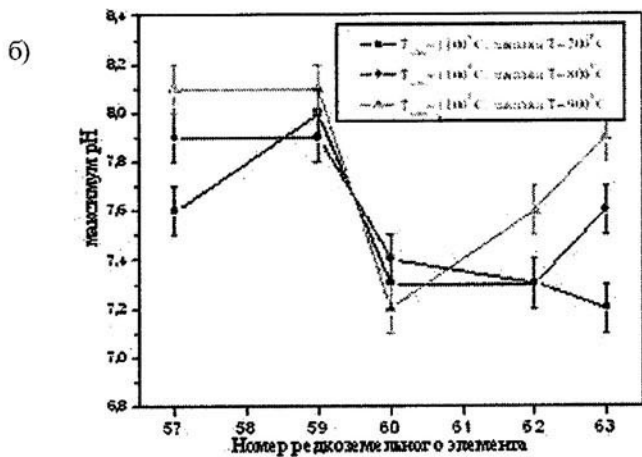
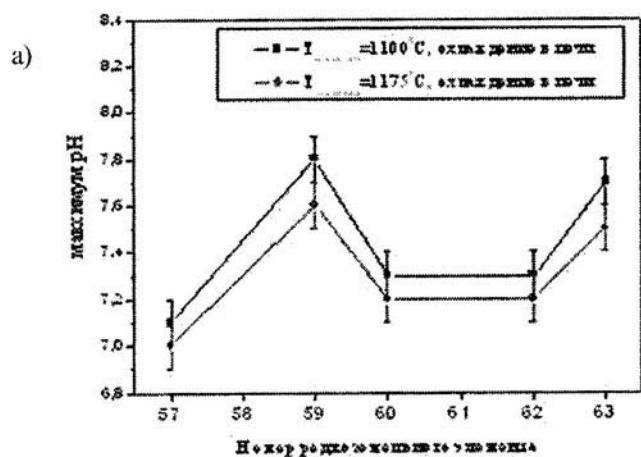


Рис.3. Зависимости $pH_{max}=f(N(R))$, где R – редкоземельный элемент в составе $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

ный элемент в составе замещенного кобальтита стронция $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, представлены на рис.3.

Каталитическая активность замещенных кобальтитов стронция была оценена с помощью экспериментов по измерению скорости модельной реакции разложения пероксида водорода с использованием замещенных кобальтитов стронция в качестве катализатора. Аппроксимация полученных зависимостей $a=f(\tau)$ ($\tau \rightarrow 0$) позволила определить величину начальной скорости разложения перекиси водорода.

Зависимости скорости каталитического разложения пероксида водорода $da/d\tau=f(N(R))$, где R – редкоземельный элемент в составе замещенного кобальтита стронция $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, представлены на рис.4.

ВЫВОДЫ

Разработана методика синтеза однофазных образцов твердых растворов замещения состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$), позволяющая снизить температуру синтеза на $200^\circ C$, а его продолжительность до трех часов.

Проведены эксперименты по изучению процессов деградации. Полученные результаты показывают, что наиболее устойчивым являются составы $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$, где $R = Sm > La > Nd$.

Проведены эксперименты по измерению скорости каталитического разложения пероксида водорода. Из анализа скорости процесса разложения видно, что наиболее каталитически активным является состав $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$, где $R = Pr$.

Исходя из данных, полученных из экспериментов по изучению деградации и каталитических

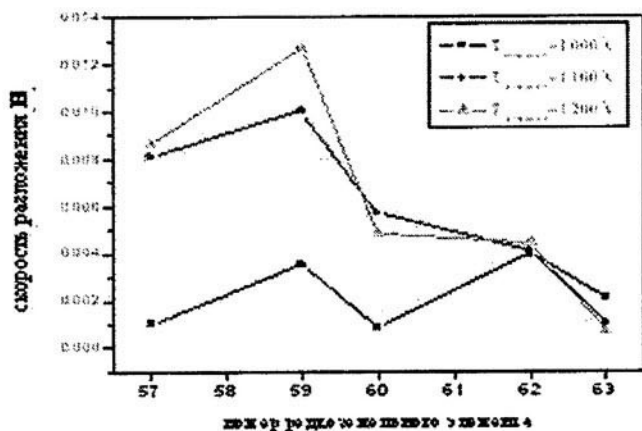


Рис.4. Зависимости скорости каталитического разложения пероксида водорода $d(d/d\tau)=f(N(R))$, где R – редкоземельный элемент в составе замещенного кобальтита стронция $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

свойств, можно ожидать, что оптимальными составами являются составы $R'_{0.6-x}R''_xSr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\Delta}$, где $R' = Sm, La, Nd$; $R'' = Pr$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.N.Petrov, V.A.Cherepanov, A.Yu.Zuyev, V.M.Zhukovsky: Thermodynamic Stability of Ternary Oxides in Ln-M-O (Ln = La, Pr, Nd; M = Co, Ni, Cu) Systems // J. of Solid State Chemistry. 1988. № 77. P. 1-14.
2. A.N.Petrov, V.A.Cherepanov, O.F.Kononchuk and L.Ya.Gavrilova. Oxygen Nonstoichiometry of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-z}$ ($0 < x < 0.6$) // J. of Solid State Chemistry. 1989. № 87. P. 69-76.
3. С.Ф.Пальгужев. Кислородный транспорт в перовскитных оксидах с высокой электронной про-

водимостью// Журн. прикладной химии/ 2000. Т. 73. № 11. С. 1745-1755.

4. R.H.E. van Doorn, A.J.Burggraaf. Structural aspects of the ionic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-z}$. // J. Solid State Ionics. 2000. № 128. P. 65 -78.

5. В.А.Кецко, Н.Н.Олейников, Е.В.Кругляков, Н.Т.Кузнецов. Особенности процессов кислородного обмена в твердых растворах состава $\text{R}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 8. С.1237-1247.

6. A.N.Petrov, O.F. Kononchuk, A.V.Andreev, V.A.Cherepanov, P.Kofstad. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ // J. Solid State Ionics. 1995. № 80. P.189 -199.

7. V.V.Kharton, F.M.Figueiredo, A.V.Kovalevsky, A.P.Viskup, E.N.Naumovich, A.A.Yaremchenko, I.A.Bashmakov, F.M.B.Marques. Processing, microstructure and properties of LaCoO_{3-z} ceramics // J. of the European Ceramic Society // 2001. № 21. P. 2301-2309.