

*Московский Государственный университет
Имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах*

**Отчет по десятинедельному практикуму:
«Получение твердых растворов
состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и сравнение
методик их получения»**

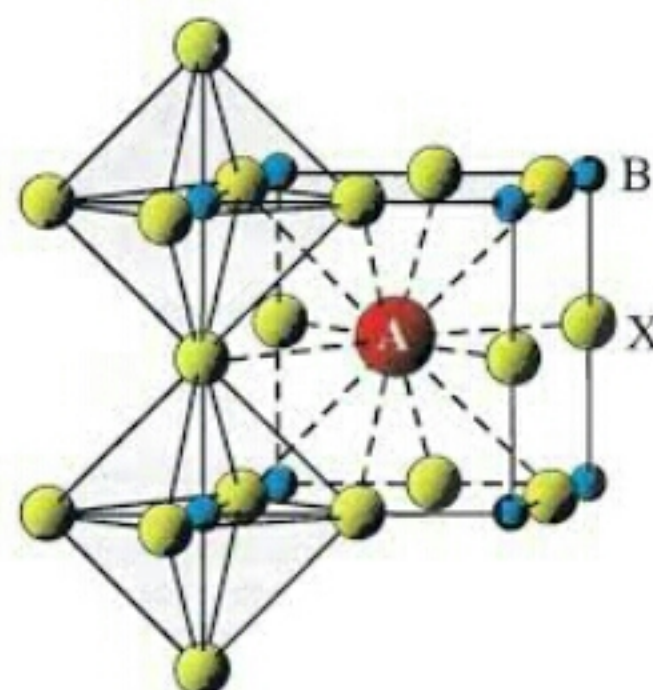
Выполнили: Окатенко В.
Сухоруков Г.
Руководители: Жиров А.И.,
Брылев О.А.,
Трусов Л.А.,
Григорьева А.В.

Москва, 2013/2014 учебный год

Введение:

Структурный тип перовскита

Кристаллическая решетка перовскита CaTiO_3 свойственна многим соединениям состава ABX_3 , в особенности оксидам. В перовските ионы Ca^{2+} , располагаясь в объемном центре куба, находятся в окружении 12 ионов O^{2-} , ионы Ti^{4+} , в свою очередь, располагаются в вершинах граней, в октаэдрическом окружении ионов O^{2-} . Структурный тип перовскита встречается у многих оксидов, у которых размеры двух катионов сильно различаются, в частности, у исследуемого нами феррита лантана. В таких соединениях катион большего размера занимает место Ca^{2+} , то есть располагается в большой по размеру пустоте и координируется с большим количеством атомов кислорода, а катион меньшего размера занимает положение Ti^{4+} и координируется с шестью атомами кислорода. Соединения, относящиеся к структурному типу перовскита нередко обладают интересными физическими свойствами: ферромагнетизмом, могут являться сегнетоэлектриками, пьезоэлектриками. Все эти разнообразные свойства могут быть вызваны огромным количеством разнообразных искажений, часто встречающихся у соединений структурного типа перовскита.



Краткая характеристика твердых растворов состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Соединения типа LaBO_3 (В-переходный) обладают многими выдающимися свойствами. В частности, они стабильны в окислительной и восстановительной среде, обладают большой термоустойчивостью, являются полупроводником с высоким значением диэлектрической постоянной, могут быть сегнето- и пьезоэлектриками. Такой набор свойств делает соединения типа LaBO_3 , в частности LaFeO_3 , чрезвычайно перспективными материалами. Например, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ является очень эффективным катализатором

риформинга жидких углеводородов; сочетание высокой термоустойчивости и каталитической активности этого феррита наряду с его доступностью делают его возможным претендентом на роль катализатора риформинга вместо благородных металлов. Легированный LaFeO_3 обладает проводимостью по ионам O^{2-} , что позволяет использовать его в качестве твердого электролита в твердооксидных топливных элементах, применяется для изготовления кислородопроницаемых мембран, используется в каталитическом сгорании метана. Ко всему прочему феррит лантана является катализатором окисления кислорода, что используется при изготовлении каталитических воздушных катодов.

Цели работы.

Главной целью 10-недельного практикума можно считать необходимость научиться работать в научном коллективе, хотя бы отчасти самостоятельно ставить перед собой научные задачи. Также важной частью практикума является изучение и освоение методов синтеза некоторых соединений. Кроме того, в процессе работы над 10-недельным практикумом осваиваются базовые техники обработки данных, полученных методом рентгенофазового анализа.

Задачи же перед нами стояли следующие:

- 1) Освоить различные методики синтеза Sr-замещенного LaFeO_3 и выявить наиболее эффективную с точки зрения чистоты конечного продукта, удобства проведения синтеза и затраченного на него времени
- 2) Научиться анализировать данные, полученные посредством РФА
- 3) Освоить базовые навыки работы в лаборатории, в команде; научиться оптимизировать свое время.

Методика проведения синтезов.

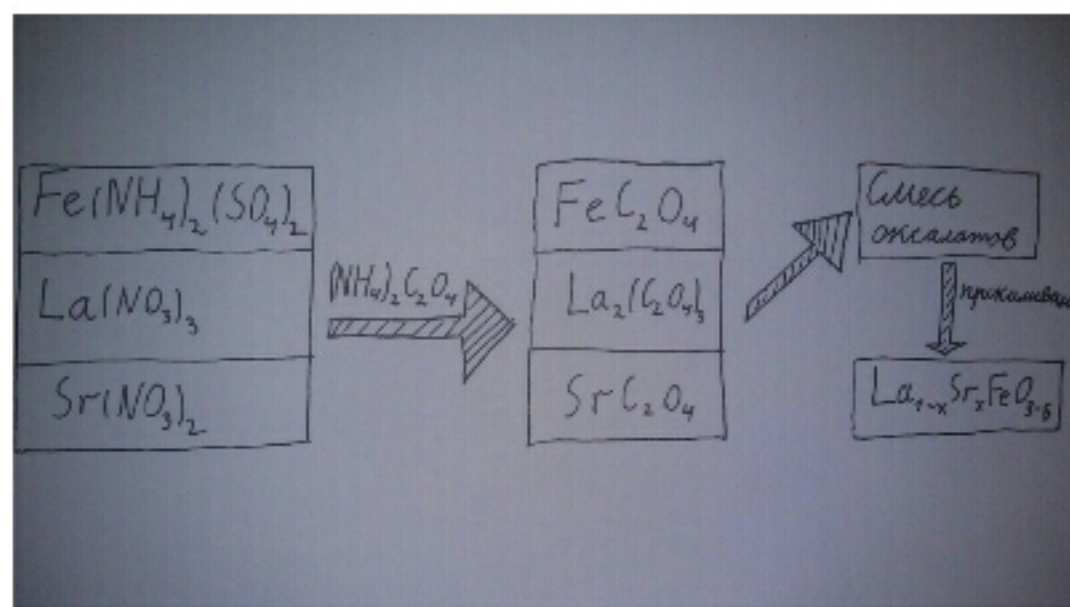
Как уже говорилось выше, мы обнаружили несколько методов синтеза соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Для синтеза мы выбрали следующие методы: оксалатное осаждение, соосаждение гидрокарбонатов, получение через комплексные соединения цианид- (только LaFeO_3) и цитрат-ионов.

Мы поставили себе целью сравнить методы синтеза, в первую очередь, с точки зрения чистоты получаемых образцов, а также выхода продуктов, удобства, скорости. Все образцы отдавалась на

рентгенофазный анализ после прокаливания при 900°C и при 1200°C. Таким образом мы получали данные о структуре и чистоте веществ, на основе которых затем делались соответствующие выводы.

Метод оксалатного осаждения

Суть данного метода заключается в следующем: сначала необходимо приготовить оксалаты La, Fe и Sr, затем смесь твердых оксалатов спекается при 900°C и 1200°C (в обоих случаях по 2 часа) (рис. 1 - без учета состава кристаллогидратов). Для получения оксалата железа (II) готовились растворы соли Мора и оксалата аммония* (по отдельности), затем растворы сливались в единый стакан; наблюдалось выпадение желтого осадка оксалата железа (II).



Полученная реакционная смесь затем фильтровалась на стеклянном фильтре; полученное в итоге кристаллическое вещество представляло собой $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Аналогично мы получали $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Следующей стадией было получение конечных продуктов. Для этого стехиометрические количества оксалатов лантана, стронция и железа (II) помещались в ступку и перетирались до состояния однородного порошка. Затем смеси последовательно прокаливались при 900°C и при 1200°C. Некоторая часть каждого образца подвергалась рентгенофазовому анализу как после 900°C, так и после 1200°C.

Соосаждение гидрокарбонатов

Данный метод заключается в растворах растворимых солей лантана, железа и стронция (мы использовали для этой цели нитраты лантана, железа (III) и стронция), а также раствор гидрокарбоната аммония. Затем растворы, необходимые для синтеза, сливаются в единый стакан, причем аммиак находится в некотором избытке по отношению к солям. В результате из раствора выпадает осадок, который затем фильтруется на бумажной воронке, прокаливается некоторое время на газовой горелке и помещается в печь при 900°C и 1200°C . Как и в случае с оксалатным методом, некоторая часть каждого образца была отправлена на рентгенофазовый анализ как после 900°C , так и после 1200°C .

следующем: сначала готовятся



Получение через $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -комплекс

Данный метод заинтересовал нас в наибольшей степени, так как согласно первоисточнику этот метод позволяет получить LaFeO_3 высокой степени чистоты. К сожалению, этот метод неприменим для получения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, где x не равен нулю, что связано с несовпадением заряда ионов La^{3+} и Sr^{2+} . Для получения LaFeO_3 необходимо сначала приготовить насыщенные растворы красной кровяной соли и растворимой соли лантана (мы использовали $\text{La}(\text{NO}_3)_3$). Затем необходимые количества этих растворов сливаются, в

результате выпадает ярко-красный осадок (рис. 2). Затем осадок отфильтровывали и прокаливали сначала на газовой горелке, а потом в печи при 900°C и 1200°C . Части образца были отправлены на рентгенофазовый анализ после прокаливания на газовой горелке, 900°C и 1200°C .



Получение через образование комплекса с лимонной кислотой

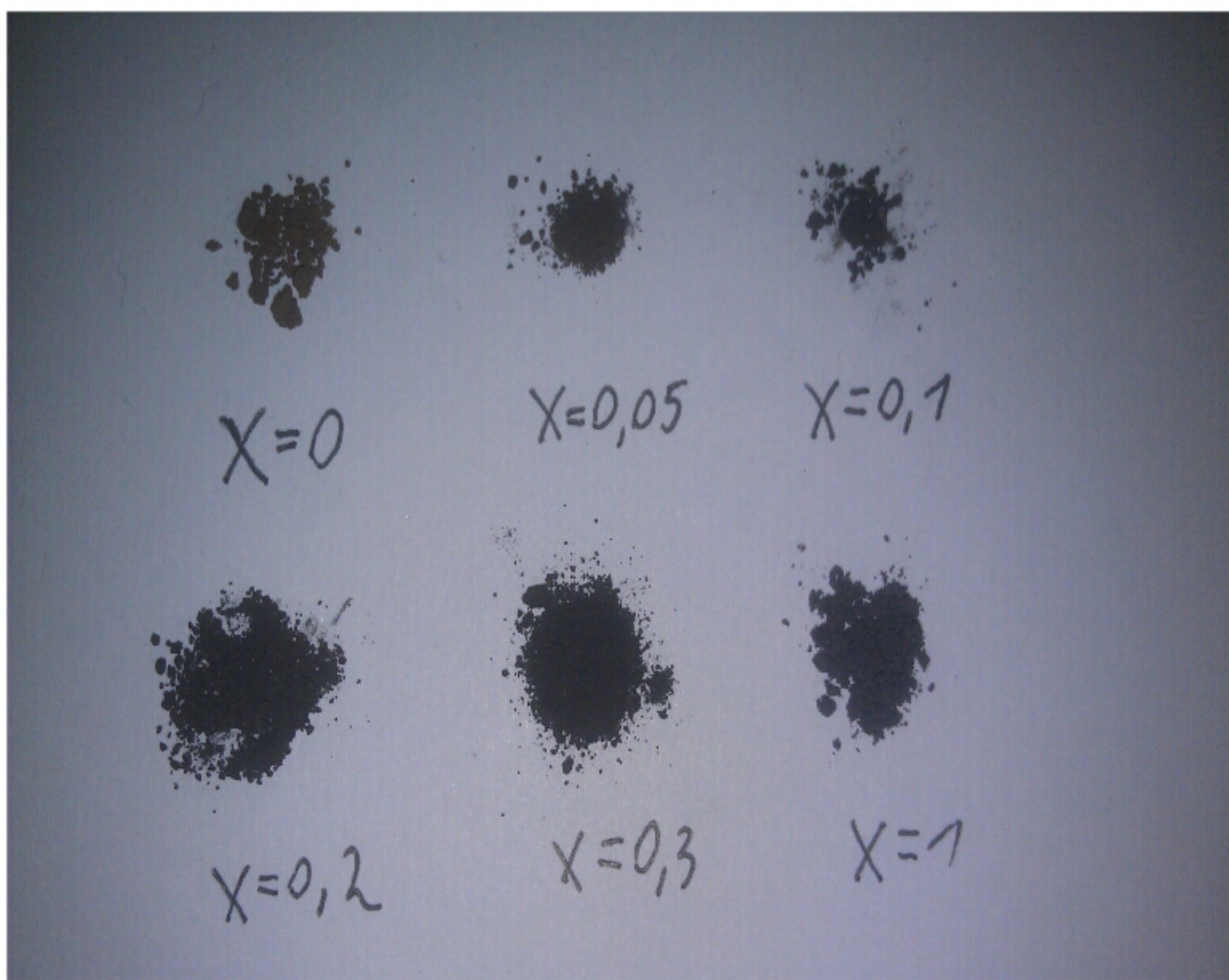
Данный метод заключается в следующем: готовятся растворы солей (нитратов) лантана, стронция и железа (III), а также раствор лимонной кислоты. Затем растворы, необходимые для синтеза, сливаются в единую емкость и помещаются на несколько часов в песчаную баню. В начале реакции объем реакционной смеси постепенно уменьшается: происходит испарение некоторой части воды. Затем наблюдается резкое увеличение объема: образуется характерная пористая масса. Получившийся в результате реакции твердый продукт измельчается до состояния порошка и, как и в предыдущих методах синтеза,

прокаливается в печи, и некоторая часть каждого образца отправляется на рентгенофазовый анализ после 900°C и после 1200°C.

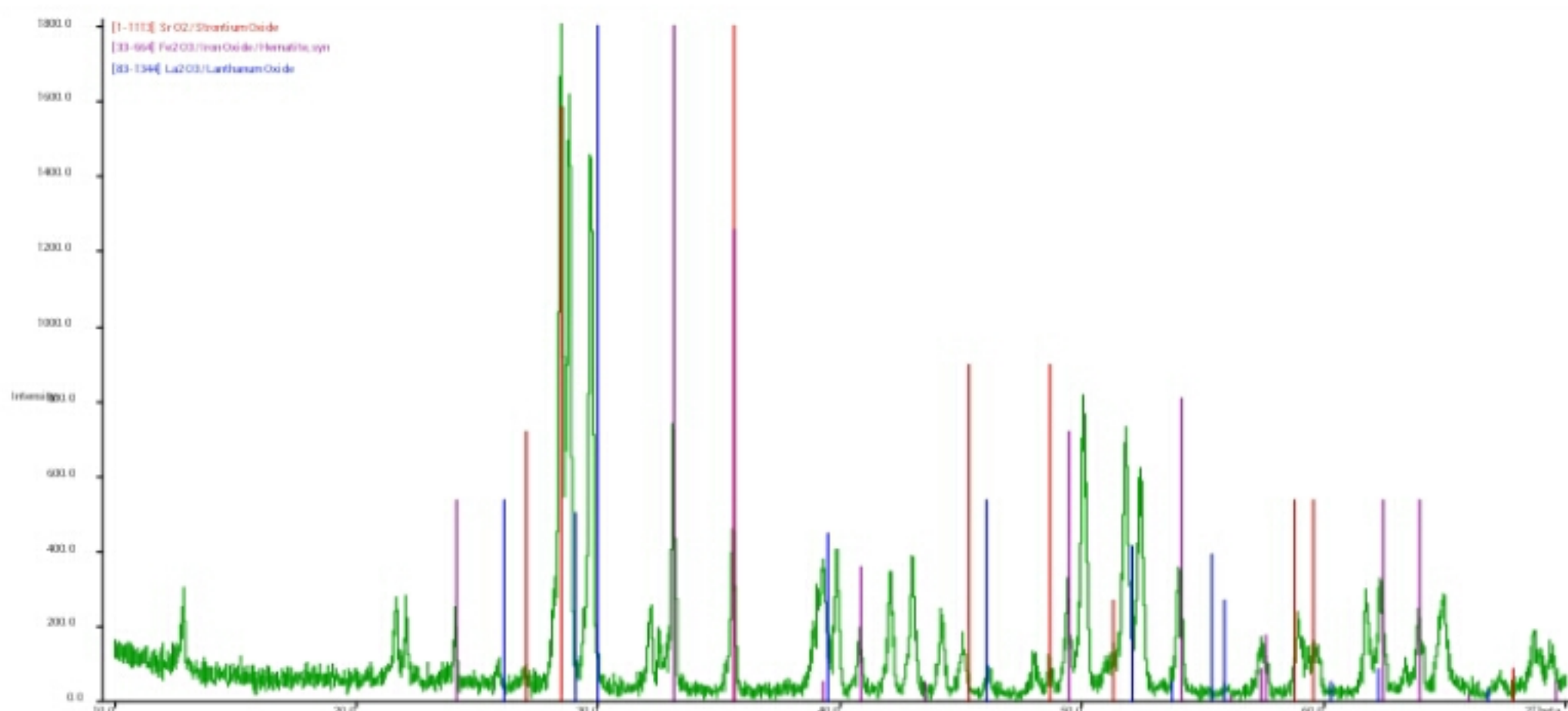
Анализ полученных данных

Во-первых, стоит отметить характеристику, которая не зависит от метода синтеза: это цвет образцов. Цвет LaFeO_3 желтовато-коричневый, по мере увеличения степени замещения лантана на стронций соединение резко темнеет до черного уже при $x=0,2$, при этом коричневый оттенок постепенно исчезает. Дальнейшее изменение цвета заметить довольно сложно.

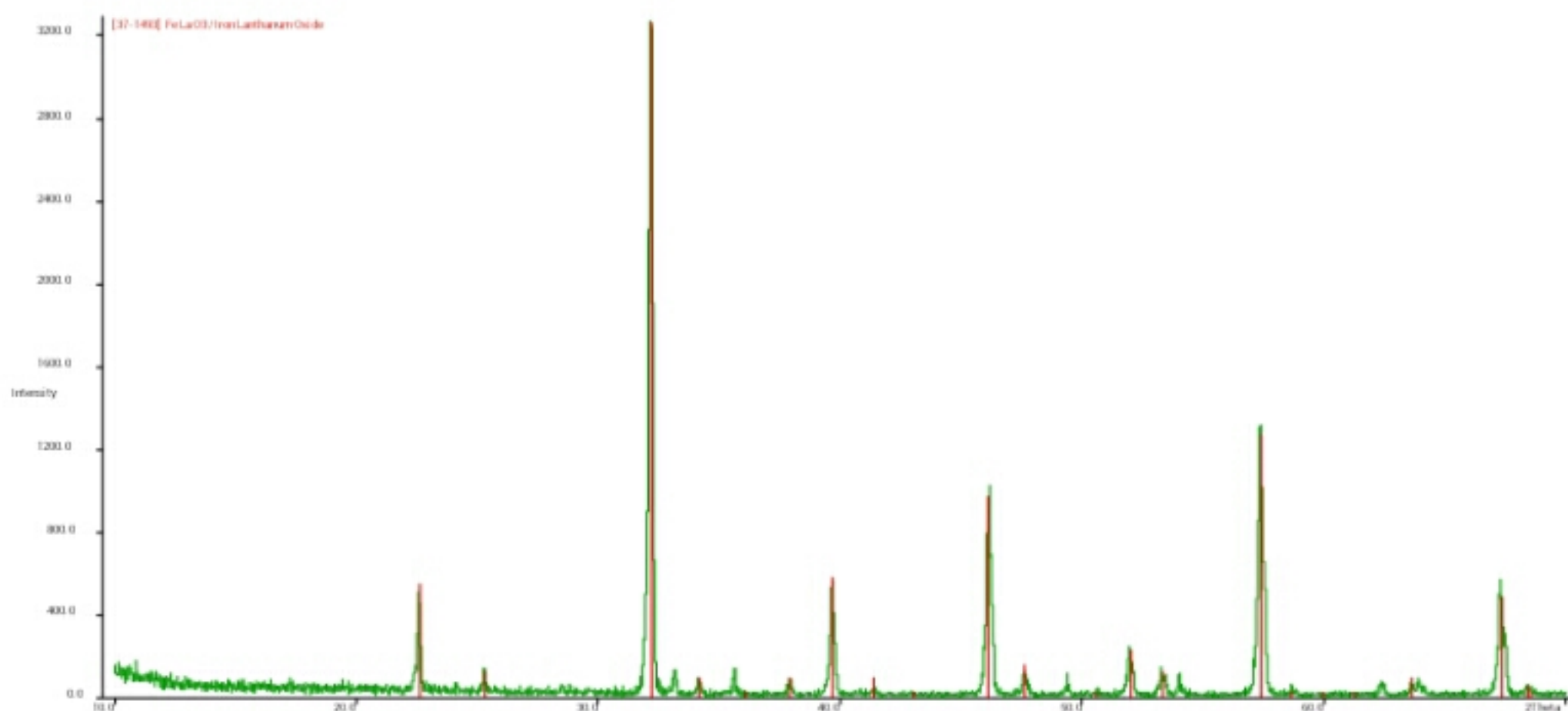
Метод оксалатного осаждения



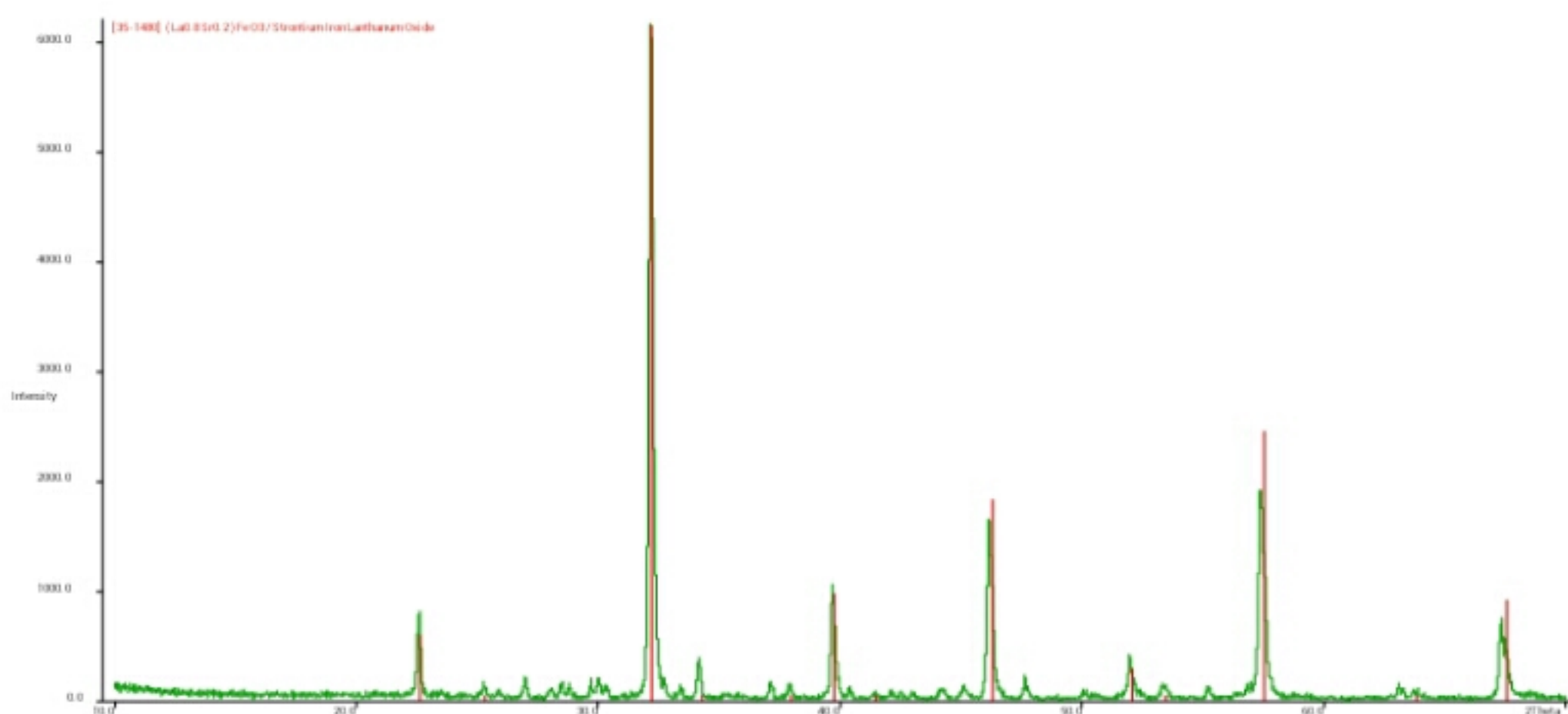
Рентгенограммы - основной источник сведений о веществах в нашей работе. Некоторые рентгенограммы для образцов, полученных через оксалатное осаждение, представлены на рисунке ниже:



РФА $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$, полученного "оксалатным" методом после отжига при 900°C



РФА LaFeO_3 , полученного "оксалатным" методом после отжига при 1200°C



РФА $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$, полученного "оксалатным" методом после отжига при 1200°C

Из данных рентгенограмм можно сделать следующие выводы:

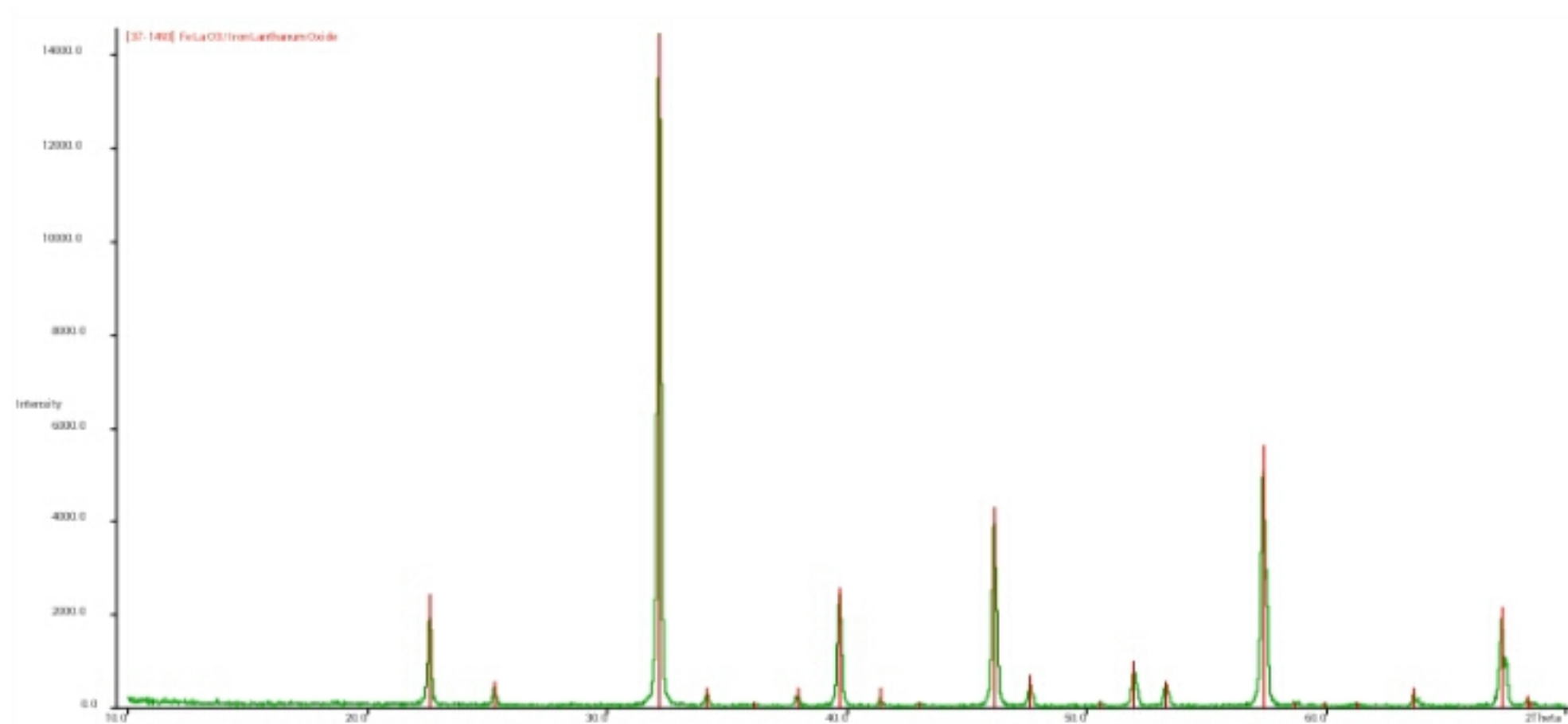
Двух часов в печи при 900°C недостаточно для получения требуемого продукта в случае метода оксалатного осаждения: в смеси содержится достаточно большое количество примесей, точнее, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ практически не образуется. После прокаливании при 1200°C количество примесей очень мало; требуемый продукт получается с достаточно высокой степенью чистоты.

Кроме того, получить SrFeO_3 нам не удалось, что вполне объяснимо с точки зрения несоответствия степеней окисления/валентностей La^{3+} и Sr^{2+} . Если бы структура перовскита сохранялась, при замещении лантана на стронций накоплялось бы очень большое количество дефектов, и соединение было бы заряжено отрицательно.

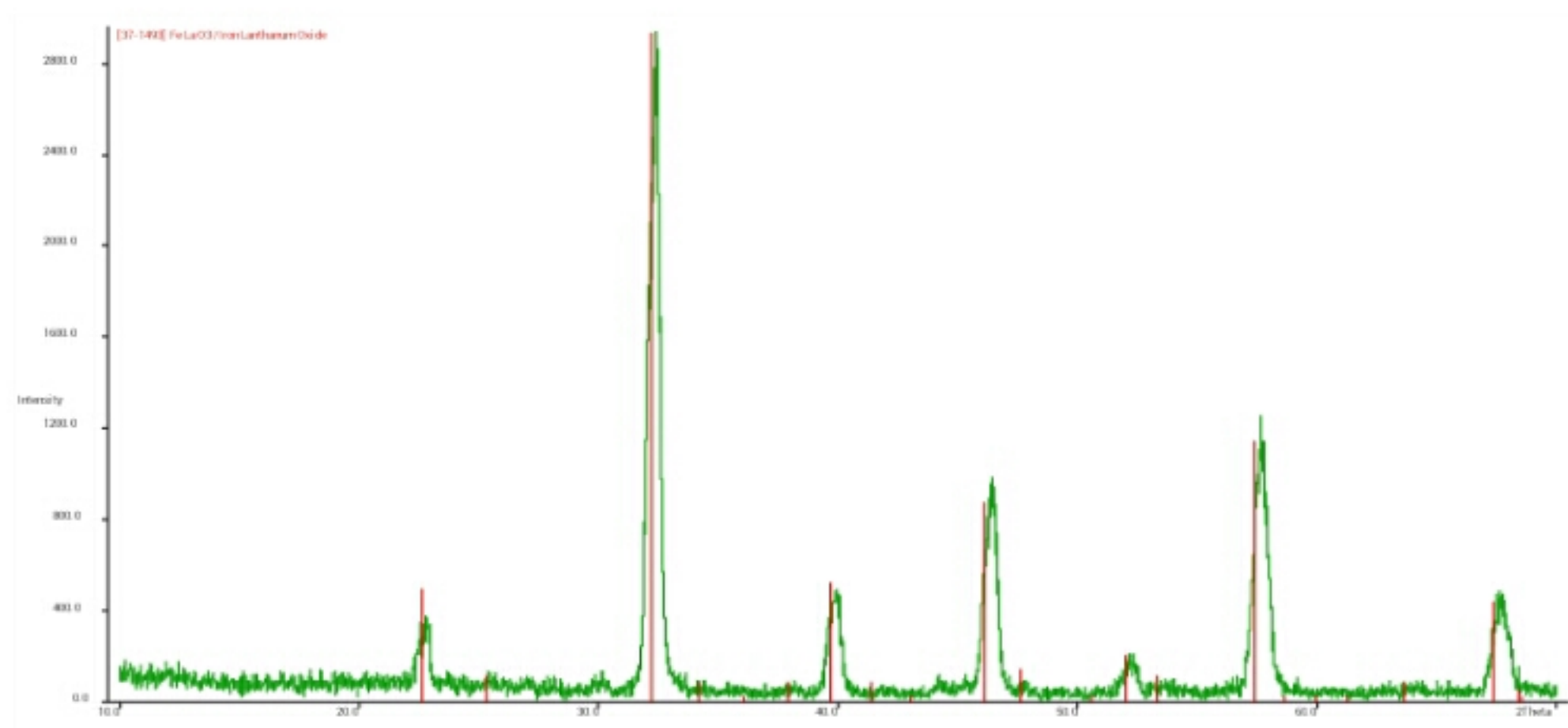
Метод получения через Fe^{3+} -комплекс цитрат-иона



Полученные нами в результате данного метода образцы уже после обжига при 900°C практически не содержат примесей и представляют собой образец высокой степени чистоты, который и было необходимо синтезировать:

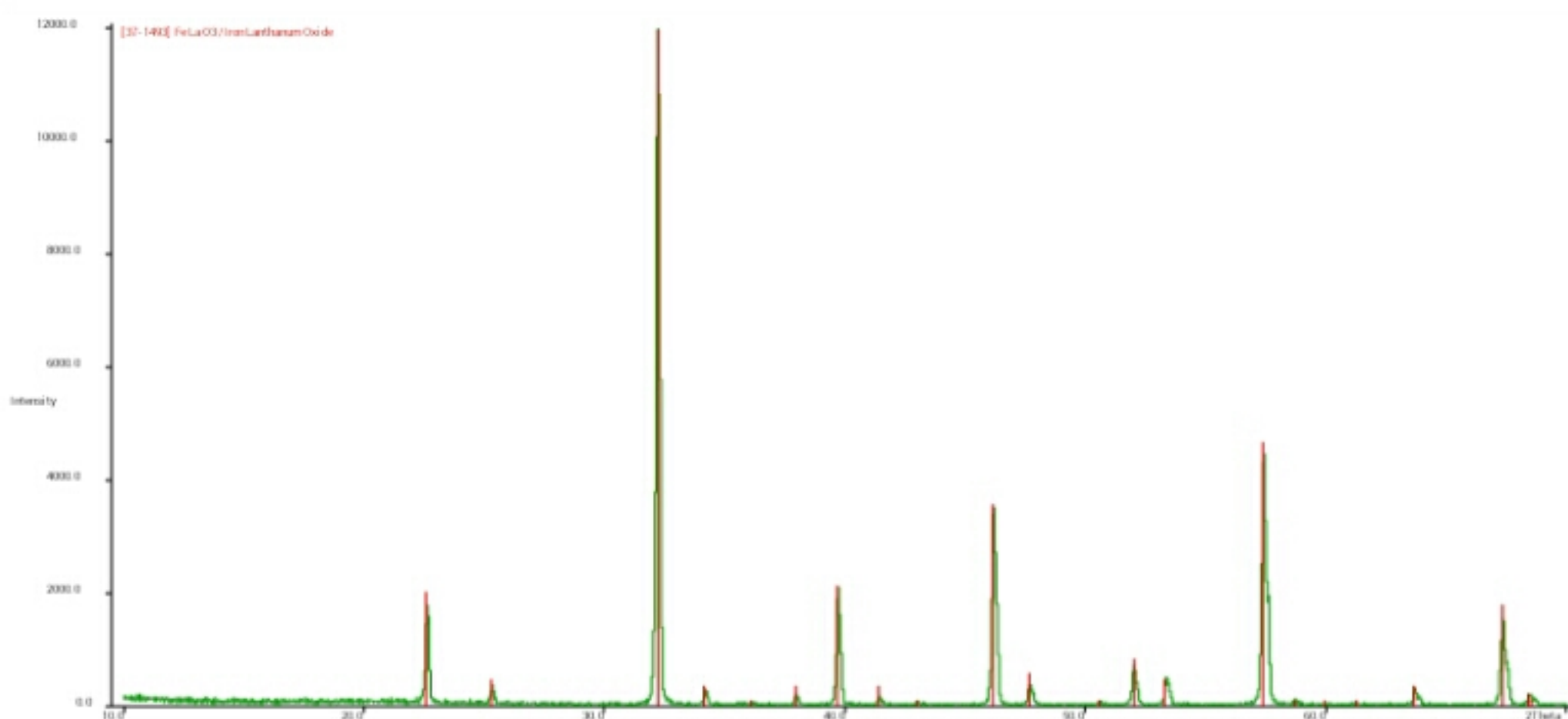


РФА LaFeO_3 , полученного "цитратным" методом после отжига при 900°C



РФА $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$, полученного "цитратным" методом после отжига при 900°C

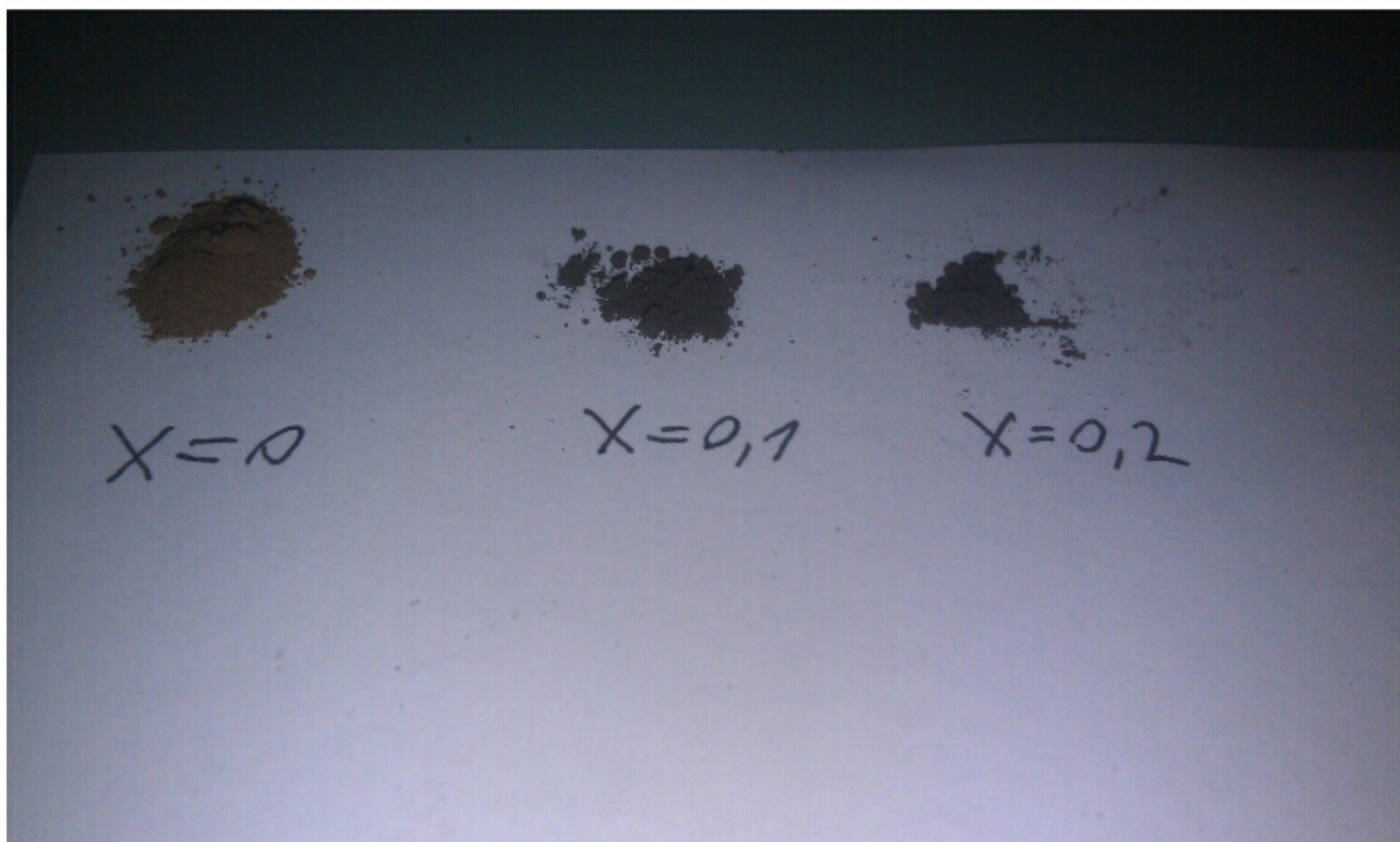
После обжига при 1200°C примеси вовсе не обнаруживаются:



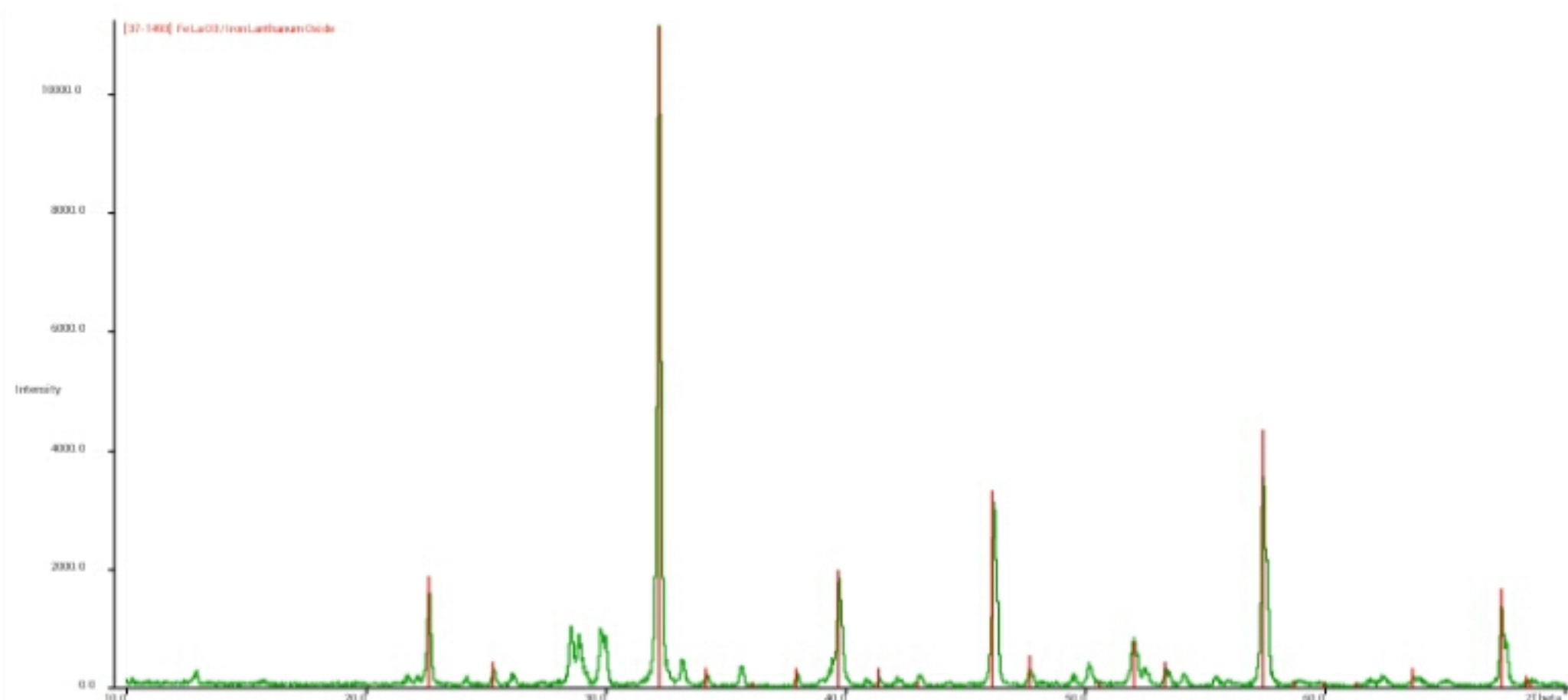
РФА LaFeO_3 , полученного «цитратным» методом после отжига при 1200°C

Таким образом, данный метод синтеза позволяет получить достаточно чистый образец уже после 900°C; после обжига при 1200°C примеси не обнаруживаются.

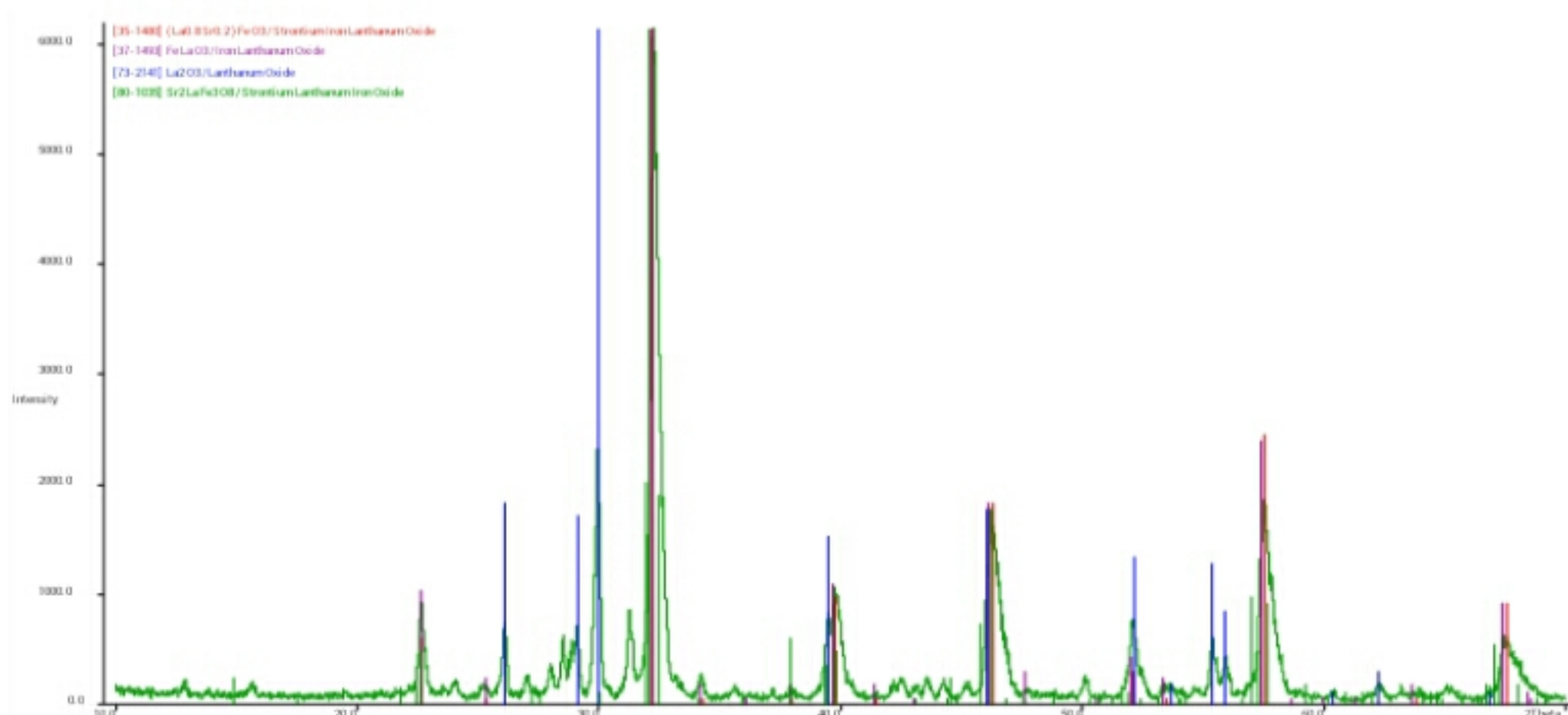
Метод соосаждения гидрокарбонатов



После обжига при 900°C данные РФА свидетельствуют о том, что образец LaFeO_3 , то есть без замещения на стронций, относительно чист; по мере увеличения доли стронция количество примесей значительно возрастает:

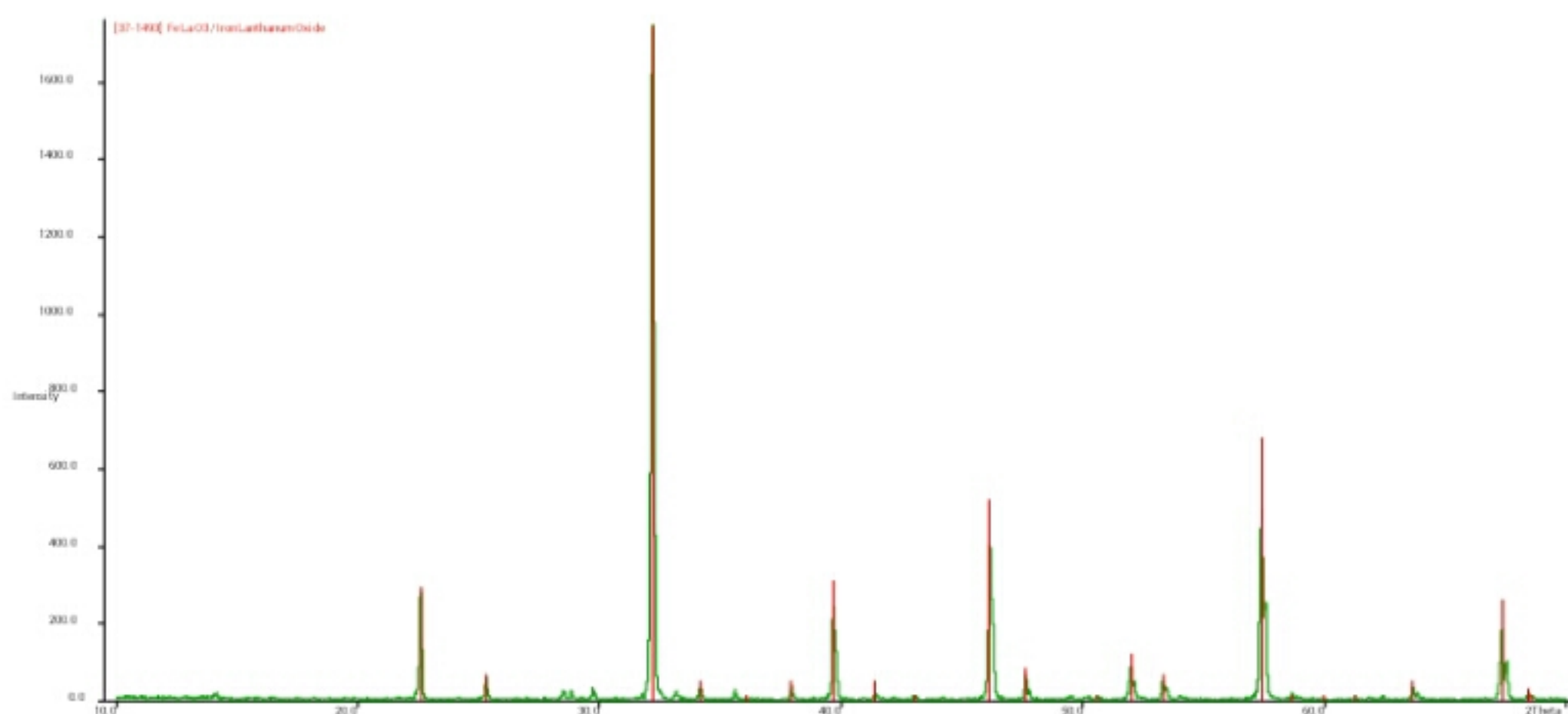


РФА LaFeO_3 , полученного "гидрокарбонатным" методом после отжига при 900°C



РФА $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$, полученного "гидрокарбонатным" методом после отжига при 900°C

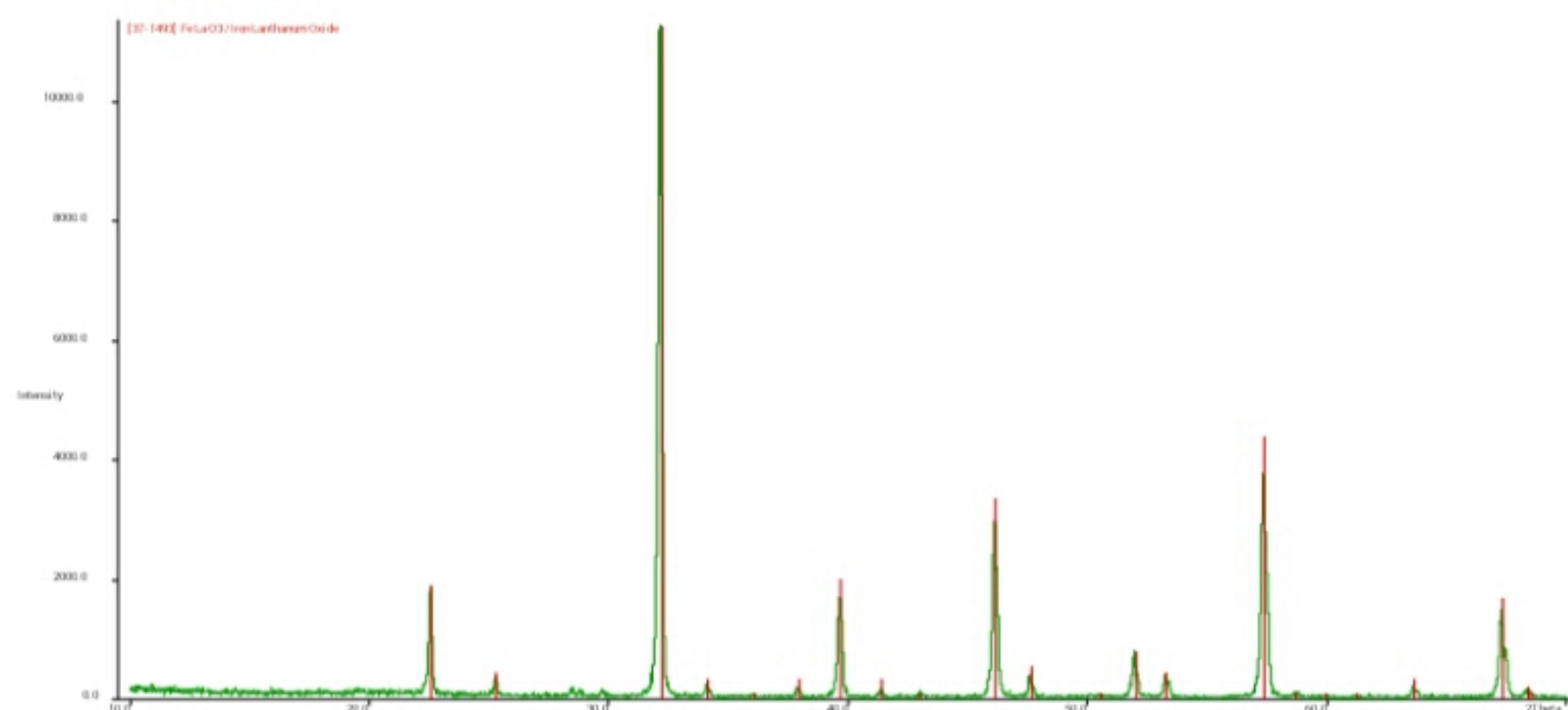
Как и в случае других методов синтеза, после обжига при 1200°C образцы не содержат значимого количества примесей:



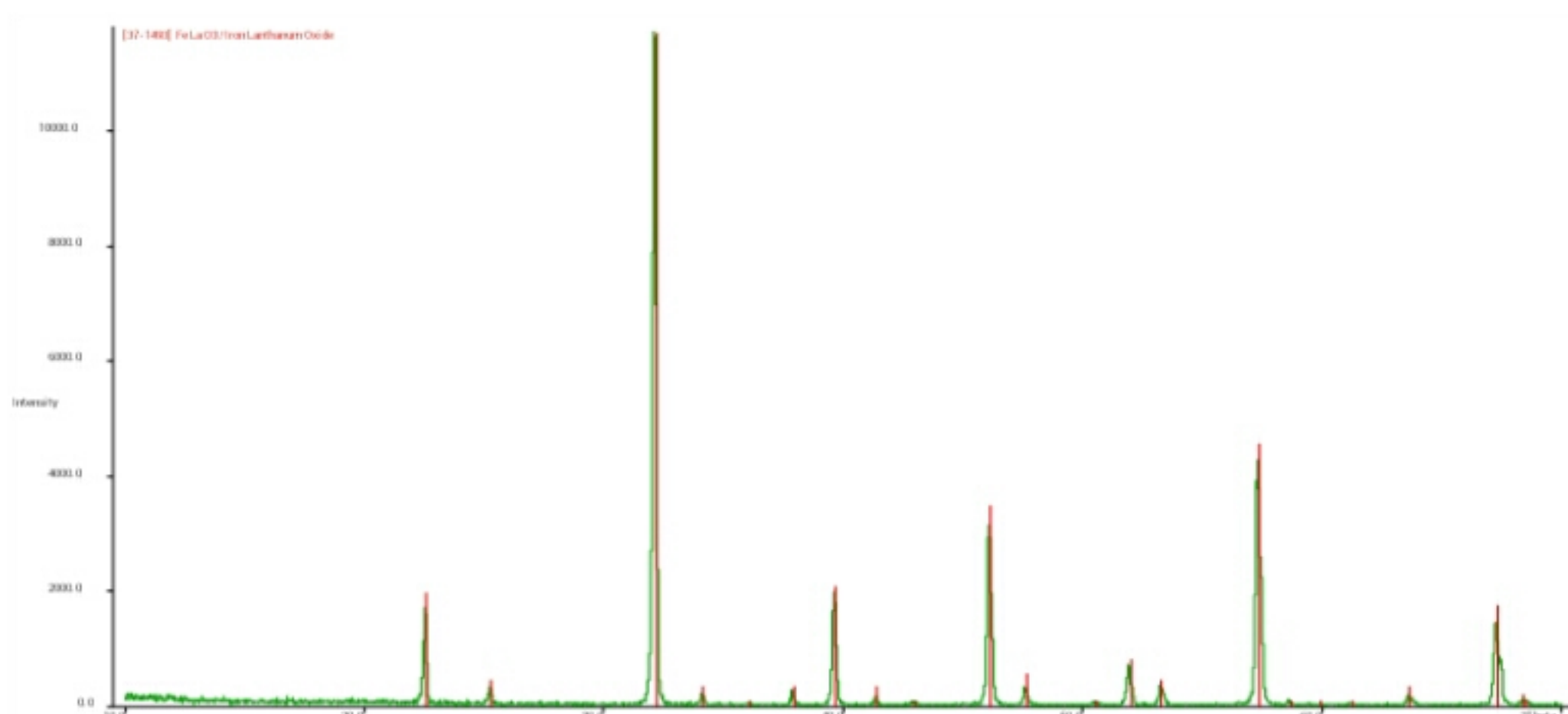
РФА LaFeO_3 , полученного карбонатным методом после отжига при 1200°C

Метод получения через $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -комплекс

При получении образцов данным методом уже после 900°C в смеси присутствует только конечный продукт. Такая высокая степень гомогенизации достигается благодаря тому, что точное стехиометрическое соотношение $\text{La}:\text{Fe}=1:1$ уже заложено в составе соединения $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Данные РФА представлены ниже:



РФА LaFeO_3 , полученного через $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ комплекс после отжига при 900°C



РФА LaFeO_3 , полученного через $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -комплекс после отжига при 1200°C

Выводы

Метод	Чистота образцов	Удобство синтеза	Достоинства	Недостатки
Оксалатное осаждение	-После 900°C – низкая -После 1200°C – высокая степень чистоты	Достаточно трудоемкий по сравнению с другими исследованными методами синтез. Тем не менее, стадии синтеза достаточно просты.	-В случае, если необходимые оксалаты имеются в наличии, получить требуемый продукт довольно не трудно.	-Невозможность получения идеальной стехиометрии, так как оксалаты получаются по отдельности, а затем смешиваются -Некоторая громоздкость получения оксалатов
Гидрокарбонатное соосаждение	-После 900°C – относительно высокая степень чистоты для незамещенного LaFeO_3 , для частично замещенного на Sr – заметно более низкая -После 1200°C – высокая степень чистоты, но немного ниже, чем в случае других методик	Синтез проводится достаточно быстро, его стадии также не являются сложными в осуществлении.	Метод прост в осуществлении	-Возможность некоторой неидеальности стехиометрии, из чего следует чуть меньшая по сравнению с приведенными ниже методиками чистота конечного продукта
Получение через цианид-ионные комплексы	-Высокая уже после обжига при 900°C, после 1200°C – крайне высокая	Синтез прост в осуществлении, самый важный момент – аккуратно и точно приготовить насыщенные или близкие к ним растворы красной кровяной соли и нитрата лантана.	-Очень высокая степень чистоты продукта синтеза -Простота и скорость осуществления синтеза	-Нельзя синтезировать незамещенный LaFeO_3
Получение через цитрат-ионные	-Высокая степень чистоты	Синтез довольно длителен, но не	-Очень высокая	-В особых случаях резкое изменение

комплексы	после 900°C, после обжига при 1200°C – очень высокая	требует большого контроля за собой, поэтому является очень удобным.	степень чистоты продукта синтеза, том числе – стронций-зам ещенных образцов -Простота осуществлени я синтеза	объема в ходе реакции между лимонной кислотой и нитратами может быть нежелательно
-----------	---	--	--	---

Таким образом, самым эффективным из исследованных нами методов получения, на наш взгляд, является метод получения через цитрат-ионный комплекс: он прост в осуществлении, не имеет ограничений по составу продукта и обеспечивает очень высокую степень чистоты конечного соединения. Также очень удобным для проведения синтеза LaFeO_3 является метод получения через $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ -комплекс.

Использованная литература:

- 1) S. NAKAYAMA, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 36 (2001) 5643– 5648
- 2) G. KARLSSON, Electrochimica Acta, Vol 30, No 11, pp. 1555-1561, 1985.
- 3) Brian CH Steele, Current Opinion in Solid State & Materials Science 1996, pp. 664-691
- 4) G.C. Mondragon, Y. Gönüllü and B. Saruhan "Fuel-reforming performance of micro-channel coated perovskite based catalysts"
- 5) A.T. Aschcroft and others, Nature, vol. 345, pp. 319-321, 1990
- 6) S. M. Khetre^{a*}, H. V. Jadhav^b, P. N. Jagadale^b, S. R. Kulal^b and S. R. Bamane^b
Advances in Applied Science Research, 2011, 2 (4):503-511