

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НОВЫХ Mg/Si-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ СТРОНЦИЯ

Д.С. Филимонов, К.В. Похолок, М.Г. Розова, О.А. Тябликов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
химический факультет МГУ,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
dfilin@gmail.com

CATION ORDERING IN NEW Mg/Si-SUBSTITUTED STRONTIUM FERRITES

D.S. Filimonov, K.V. Pokholok, M.G. Rozova, O.A. Tyablikov

Federal State Budget-Funded Educational Institution of Higher Education
“Moscow State University n.a. M.V. Lomonosov”, Department of chemistry,
1 Leninskiye Gory, b.3, Official Municipal Post-1, Moscow, 119991 Russia
dfilin@gmail.com

Впервые были получены и исследованы методами РФА и мессбауэровской спектроскопии новые перовскитоподобные твердые растворы $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{3-\gamma}$ ($0 < x \leq 0.15$) на основе феррита стронция, полученные при гетеровалентном замещении Fe^{3+} на Mg^{2+} и Si^{4+} . Было показано, что все полученные в восстановительной атмосфере твердые растворы имеют структуру браунмиллерита ($\gamma=0.5$). При этом катионы Mg^{2+} , имеющие предпочтение к октаэдрической координации, замещают катионы Fe^{3+} в октаэдрических слоях структуры браунмиллерита, а имеющие исключительное предпочтение к тетраэдрической координации катионы Si^{4+} - в тетраэдрических. Полученные браунмиллериты обратимо топотактически окисляются на воздухе при повышенных температурах.

The new perovskite-like strontium ferrite based solid solutions $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{3-\gamma}$, ($0 < x \leq 0.15$), were synthesized via heterovalent substitution of Fe^{3+} by Mg^{2+} and Si^{4+} for the first time and analyzed by XRD and Mossbauer spectroscopy. It was shown that at reducing conditions all the compounds obtained have brownmillerite crystal structures ($\gamma=0.5$). In all the samples obtained, cations Mg^{2+} , having strong preference to octahedral coordination, substitute Fe^{3+} cations in the octahedral layers of the brownmillerite structure, while Si^{4+} cations with their exclusive preference to tetrahedral coordination - in the tetrahedral layers. The brownmillerites obtained are reversibly topotactically oxidized in air at elevated temperatures.

Материалы на основе ABO_{3-z} перовскитоподобных соединений имеют широкое применение в качестве катализаторов, электродных материалов, электрокатализаторов и др. [1]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных этим материалам, поиск новых перовскитоподобных соединений, в особенности не содержащих в своем составе редкоземельных элементов, и их исследование, является актуальной задачей. В настоящей работе представлены результаты исследования нового ряда Mg/Si- замещенных твердых растворов

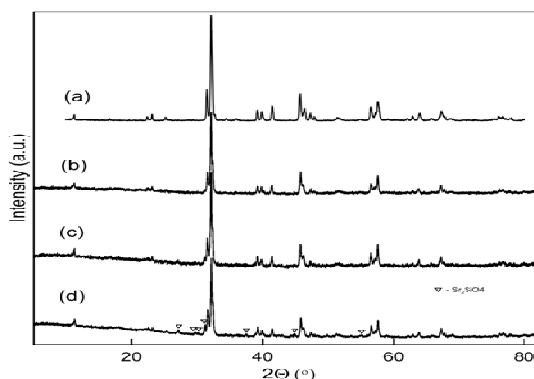


Рис.1 - Дифрактограммы восстановленных образцов $\text{Sr}[\text{Fe}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x]\text{O}_{2.5}$ с $x =$ (a) 0 (b) 0.05 (c) 0.1 (d) 0.15 со структурой браунмиллерита

Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{3-γ} на основе феррита стронция с различными значениями кислородных индексов. Образцы твердых растворов Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{3-γ} (x=0.0; 0.05; 0.1; 0.15) были получены по разработанной нами золь-гель методике из водных растворов нитратов. В качестве источника Si был использован TEOS. Методика включает многостадийные отжиги прекурсоров в окислительной (кислород воздуха) и восстановительной (Ar, 10%H₂/Ar) атмосферах при температурах не превышающих 1000°C. Верхняя температурная граница определяется наличием Si в составе образцов, чей оксид образует относительно низкотемпературные эвтектики с оксидами присутствующих в составах металлов. Для получения браунмиллеритных твердых растворов, образцы отжигались в смеси 10%H₂/Ar при температурах 400-700°C.

Твердые растворы Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} с кислородными индексами ~2.5 исследовались в интервале x≤0.15. Согласно данным РФА, основные фазы всех полученных соединений имели структуру браунмиллерита (Рис. 1). Параметры кристаллических решеток Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} браунмиллеритов приведены в Тал. 1. Как следует из таблицы, начиная с первого образца с x=0.05 наблюдается незначительное увеличение параметра b элементарной ячейки по сравнению с незамещенным SrFeO_{2.5}, при этом параметры a и c остаются почти без изменений. При дальнейшем замещении до x=0.15 все параметры остаются практически без изменений. С учетом соотношений связывающих параметры решеток ромбической структуры браунмиллерита и кубической структуры перовскита (a_{cp}), а именно a_{br}= a_p√2; b_{br}= a_p4; c_{br}= a_p√2 [2], видно что такое замещение незначительно уменьшило ромбические искажения браунмиллеритных структур полученных твердых растворов. Следует отметить, что рентгенограмма образца с x=0.15 содержит дополнительные рефлексы низкой интенсивности, отвечающие примесной фазе Sr₂SiO₄, то есть образец является не однофазным. Отметим, что других примесных фаз в рентгенограммах не наблюдается.

Мессбауэровские спектры полученных твердых растворов, измеренные при температуре 78К, показаны на Рис. 2. Как и в исследованных ранее, в том числе и нами, похожих замещенных ферритах Sr, замещение Fe на

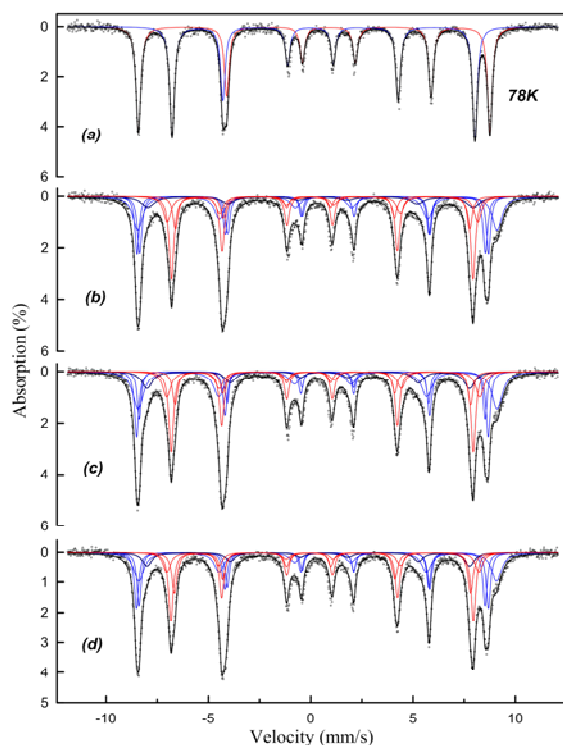


Рис.2 - Мессбауэровские спектры восстановленных тв. растворов Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} при x= (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.15; T= 78K

Таблица 1:
Параметры элементарных ячеек Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5} (Ibm2)

xMg/Si	a, Å	b, Å	c, Å
0	5.658(1)	15.588(1)	5.520(1)
0.05	5.655(1)	15.672(2)	5.527(1)
0.1	5.656(1)	15.653(1)	5.525(1)
0.15	5.653(1)	15.656(1)	5.525(1)

диамагнитные Mg и Si приводит к значительному усложнению мессбауэровских спектров за счет появления множества зеемановских компонент с уширенными линиями. Спектры были описаны как суперпозиция нескольких уширенных подспектров, со значениями изомерных сдвигов (ISs) лежащими в интервале ~0.3- 0.51 мм/с, что соответствует исключительно катионам Fe³⁺ в различной координации (Рис. 2b-d). Подспектры Fe³⁺ с IS ~0.3 мм/с, значениями сверхтонких магнитных полей HF_s ~<44Т-47.5Т> и отрицательными значениями констант квадрупольных взаимодействий eV_{zz}Q<0 и с IS ~0.5 мм/с, HF_s ~<51Т-55Т> и eV_{zz}Q>0, относящиеся к тетраэдрическим и октаэдрическим катионным подрешеткам в структуре браунмиллерита соответственно, достаточно хорошо разрешены друг относительно друга как при 78К, так и при 300К. Уширения линий подспектров, относящихся к катионам Fe³⁺ с одинаковой координацией, вызваны неоднородностью их ближайшего катионного окружения из-за присутствия диамагнитных катионов Mg²⁺ и Si⁴⁺, обрывающих цепочки косвенных обменных взаимодействий Fe-O-Fe. С другой

стороны, ионные радиусы катионов Mg^{2+} значительно больше, чем у Fe^{3+} , а Si^{4+} - наоборот меньше, что приводит к изменению угловых параметров обменных взаимодействий за счет

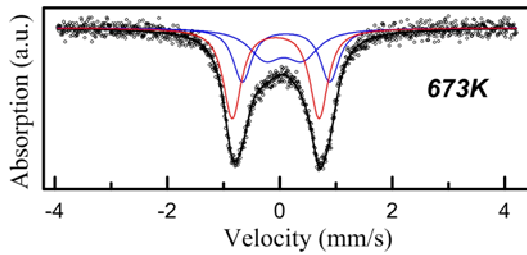


Рис.3 - In-situ мессбауэровский спектр $Sr[Fe_{0.8}Mg_{0.1}Si_{0.1}]O_{2.5}$, измеренный при $T=673K$

локальных искажений кристаллических структур. Отметим, что помимо двух подспектров, соответствующих двум типам координации Fe в структуре браунмиллерита, в мессбауэровских спектрах присутствует малая компонента (ее вклад $\sim 10\%$), по своим сверхтонким параметрам ($IS \sim 0.32$; $HF \sim 48.5T$; $eV_{zz}Q > 0$), относящаяся к катионам Fe^{3+} в пятикоординационном кислородном окружении (маджента на Рис. 2). Это указывает на небольшое нарушение в послыном упорядочении анионов O^{2-} . По виду и значениям параметров разложений, спектры замещенных ферритов очень близки для всех $x = 0.05-0.15$. Спектральные вклады подспектров, соответствующих Fe^{3+} в тетраэдрической и октаэдрической координации, приблизительно одинаковы для всех замещенных ферритов и составляют $\sim 42\%$ и $\sim 47\%$ соответственно, что говорит о почти равномерном распределении катионов Fe^{3+} по подрешеткам. Учитывая все приведенные выше данные, и принимая во внимание исключительно сильное предпочтение катионов Si^{4+} к тетраэдрической координации, и сильное предпочтение катионов Mg^{2+} к октаэдрической [3], можно заключить о занятии ими соответствующих позиций в слоистой структуре браунмиллерита, т.е. образовании практически полностью упорядоченных твердых растворов. Отметим, что образование полностью упорядоченных твердых растворов не наблюдалось в полученных нами ранее в аналогичных условиях $Sr_{1-x}La_x[Fe_{1-x}Mg_x]O_{2.5}$ (практически полностью разупорядочены) и $Sr[Fe_{1-2x}Zn_xSi_x]O_{2.5}$ (Si^{4+} - послыно упорядочены, Zn^{2+} - разупорядочены).

Замещение парамагнитных Fe^{3+} на диамагнитные Mg^{2+} и Si^{4+} несколько понижает температуры Нееля полученных ферритов, например T_N для $x=0.1 \sim 660K$ (против $692K$ для $SrFeO_{2.5}$). Мессбауэровский спектр образца с $x=0.1$, измеренный в парамагнитной области при $673K$ в атмосфере $10\%H_2/Ar$ (Рис. 3), был описан тремя дублетами: один для тетраэдрических

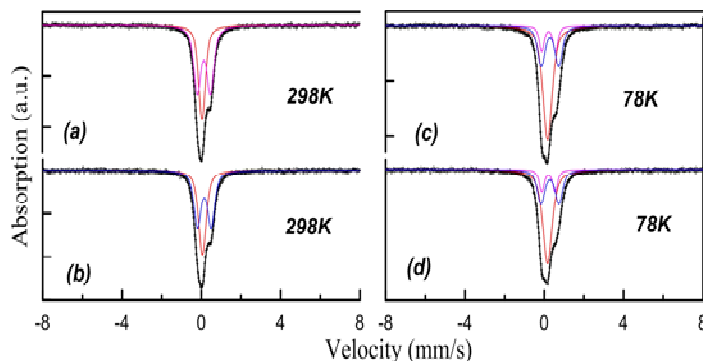


Рис.5 - Мессбауэровские спектры окисленных $Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5+\gamma}$, измеренные при $T=298K$ (a, b) и $78K$ (c, d) при $x =$ (a, c) 0.05 (b, d) 0.1

тетрагональных решеток (s.g. $I4/mmm$), как и в случае их восстановленных форм, близки между собой, например $a = 10.942 \text{ \AA}$; $c = 7.716 \text{ \AA}$ при $x=0.1$, и являются несколько большими чем для незамещенного $SrFeO_{2.5}$ [2]. Дифрактограмма окисленного образца с $x=0.15$, также как и

дифрактограммы образцов $Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5+\gamma}$ с $x =$ (a) 0.05 (b) 0.1 (c) 0.15, окисленных при $700C$, $pO_2 = 0.21 \text{ атм}$

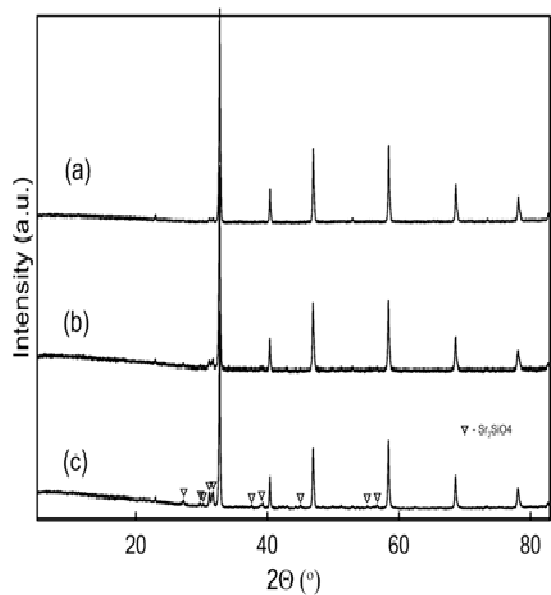


Рис.4 - Дифрактограммы образцов $Sr[Fe_{1-2x}Mg_xSi_x]O_{2.5+\gamma}$ с $x =$ (a) 0.05 (b) 0.1 (c) 0.15, окисленных при $700C$, $pO_2 = 0.21 \text{ атм}$

катионов Fe^{3+} и два - для октаэдрических. Появление дополнительной октаэдрической компоненты связано в присутствии в ближайшей катионном окружении Fe^{3+} катионов Mg^{2+} и Si^{4+} , сильно отличающихся по размерам.

Mg/Si - замещенные браунмиллериты легко (и обратимо) топотактически окисляются при $pO_2 = 0.21 \text{ атм}$ при повышенных температурах с образованием перовскитоподобных фаз со структурами, близкими к кубическим (Рис. 4). Параметры их

восстановленного, содержит слабые линии, соответствующие примесной фазе Sr_2SiO_4 , при этом рефлексов других примесных фаз не наблюдается. Мессбауэровские спектры Mg/Si-замещенных окисленных образцов, измеренные при комнатной температуре, парамагнитны и хорошо описываются суперпозицией двух дублетов, которые, в соответствии с их химическими сдвигами, можно отнести к катионам Fe^{4+} и $\text{Fe}^{(3+\delta)+}$, например при $x=0.1$ IS~ 0.05 мм/с; вклад 45% и IS~ 0.15 мм/с; вклад 55% соответственно. Как по параметрам свехтонких взаимодействий, так и по спектральным вкладам, спектры всех замещенных образцов близки между собой. При 78К спектры окисленных образцов остаются парамагнитными (Рис. 4с, d) даже в случае малого замещения при $x=0.05$, но при этом несколько уширяются. Этим они сильно отличаются от $\text{SrFeO}_{2.875}$, в спектрах которого при 78К наблюдаются сильно уширенные магниторасщепленные компоненты, соответствующие Fe^{3+} и Fe^{4+} , которые появляются как результат прекращения быстрого электронного обмена $\text{Fe}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Отсутствие магниторасщепленных компонент в 78К спектрах полученных образцах свидетельствует о существенных изменениях их электронных структур. Эти спектры были описаны с введением третьей дублетной компоненты, при этом значения их ISs и спектральных вкладов, например при $x=0.1$ составляющие 0.17 мм/с, 55%; 0.21 мм/с, 13%; 0.29 мм/с, 31% соответственно, указывают на зарядовое упорядочение по типу $2\text{Fe}^{(3+\delta)+} \rightarrow \text{Fe}^{(3+\delta-y)+} + \text{Fe}^{(3+\delta+y)+}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 16-03-00326.

Список использованных источников:

1. Hwang J., Rao R.R., Giordano L., Katayama Y., Yu Y., Shao-Horn Y. //Science, 2017. V. 358. P. 751-756
2. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W. //J. Solid State Chemistry, 2000. V.151. P. 190-209
3. Кеслер Я.А., Филлимонов Д.С. //Неорганические материалы, 2001. Т. 37. С. 886-893