

УДК 548.326:548.736.442.6:542.973:546.42'654'722-31:539.89

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ
 $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**© 2009 А.Н. Надеев^{1*}, С.В. Цыбуля^{1,2}, Е.Ю. Герасимов¹, Л.А. Исупова¹¹Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 30 апреля 2008 г.

Методом высокотемпературной рентгенографии исследованы фазовые превращения в образце из серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ состава $x = 0,75$, имеющем кубическую симметрию и относящемся к структурному типу перовскита. На воздухе твердый раствор стабилен вплоть до температуры синтеза (1200 °С), несмотря на потерю части кислорода. Нагрев в вакууме приводит к появлению двухфазного состояния при температуре 900 °С (при добавлении в образец небольшого количества пальмитиновой кислоты — уже при 600 °С), при этом параметр элементарной ячейки меняется скачком. Количество новой фазы увеличивается с повышением температуры, и при 1000 °С образец является однофазным перовскитом с кубической симметрией, так же как и исходная фаза, т.е. происходит изосимметрический фазовый переход, сопровождающийся скачком объема элементарной ячейки. Охлаждение в вакууме до температуры около 800 °С приводит к упорядочению кислородных вакансий и формированию структуры типа фазы Гринье. При повторном нагреве образца в вакууме наблюдается обратимый фазовый переход из структуры типа фазы Гринье в структуру перовскита также при температуре около 800 °С.

Ключевые слова: перовскит, высокотемпературная рентгенография, фазовый переход.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы на основе феррита лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ благодаря высокой ионно-электронной электрической проводимости являются перспективными материалами для создания кислородпроницаемых мембран, газовых сенсоров и электродов твердооксидных топливных элементов [1—3]. Возможность широкого применения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ обусловлена наличием слабосвязанной формы кислорода, количество которого возрастает с увеличением содержания стронция в образцах [4]. С наличием этой формы кислорода часто связывают каталитическую активность оксидов-перовскитов в различных окислительных процессах, в том числе в мембранных [5].

Согласно результатам, полученным с использованием высокотемпературной рентгенографии, слабосвязанный кислород серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ локализован в регулярной кристаллической структуре [4]. При повышенных температурах часть слабосвязанного кислорода удаляется, и его потеря может приводить к существенным структурным перестройкам: увеличению параметра элементарной ячейки вследствие образования вакансий или их упорядочения, к формированию вакансионно-упорядоченных фаз с общей формулой гомологического ряда $(\text{A}^1\text{A}^2)_n\text{B}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2 - \infty$), что определяется как температурой, так и количеством кислородных вакансий. Так, в работе [6] было показано, что при нагревании в вакууме образца $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, от-

* E-mail: nadeev@catalysis.ru

носящегося к структурному типу браунмиллерита ($n = 2$), при температуре около $850\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается переход в высокотемпературную фазу кубического перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0,5$) с разупорядоченным распределением кислородных вакансий. Все процессы в твердых растворах со структурой перовскита серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, связанные с потерей кислорода, являются обратимыми, реокисление приводит к восстановлению исходных структурных параметров [4].

Изменения структуры вследствие процессов образования и упорядочения вакансий могут приводить к существенным изменениям функциональных свойств материала.

В ряду синтезированных ранее рентгенографически однофазных образцов твердых растворов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [7, 8] образец состава $x = 0,75$ имеет высокое содержание подвижной (слабосвязанной) формы кислорода, при удалении которой в определенном интервале температур возможно образование вакансионно-упорядоченной фазы с $n = 3$ (фаза Гринье). Настоящая статья посвящена исследованию фазовых превращений в данном образце при потере слабосвязанного кислорода за счет повышения температуры в условиях, характеризующихся различным парциальным давлением кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердый раствор $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$, являющийся одним из образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,75$), исследованный при комнатной температуре в работах [7, 8], был синтезирован по механохимической технологии. В качестве исходных реагентов использовали La_2O_3 , полученный прокаливанием при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4—5 ч из $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), SrCO_3 (х.ч) и Fe_2O_3 (х.ч.). Механическую обработку проводили в шаровой центробежно-планетарной мельнице АПФ-5 с водным охлаждением при ускорении 40 g в течение 3 мин, соотношение веса активируемого порошка и веса стальных мелющих шаров составляло 1:8. Активированную смесь прокаливали при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Преимуществом этого метода является тщательное перемешивание реагентов и их частичное взаимодействие непосредственно в процессе механического воздействия, что дает возможность значительно уменьшить время, необходимое для проведения высокотемпературной стадии [9].

Рентгенограммы образца были получены на дифрактометре Bruker D8 (Германия), на излучении CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$), сканированием по точкам с интервалом $0,05^\circ$ по 2θ и временем накопления сигнала в каждой точке 5 с. Высокотемпературные исследования проводились с использованием рентгеновской камеры НТК-16 (Anton Paar, Австрия). Дифрактометр также оборудован зеркалом Гебеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок, дифрагированное излучение попадает в систему щелей Соллера, а затем в пропорциональный детектор. Параллельная геометрия позволяет устранить смещение дифракционных пиков, связанное с отклонениями положения образца от оси гониометра, в том числе аберрации, обусловленные шероховатостью поверхности образца, возникающей при его нанесении на нагреватель камеры.

Для проведения высокотемпературных исследований как на воздухе, так и в вакууме образец помещался на платиновый нагреватель в высокотемпературной камере. Величина вакуума в ходе всего эксперимента составляла $5\text{—}8 \cdot 10^{-6}$ бар.

Полуширина, интегральная интенсивность пиков и межплоскостные расстояния были определены с использованием программы Eva 10.0, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра Bruker D8. Уточнение параметров решетки проводили методом наименьших квадратов с помощью программы ПОЛИКРИСТАЛЛ [10], используя 8—10 пиков.

Термогравиметрический анализ образца проводили с использованием дериватографа STA-449C Jupiter (NETZSCH, Германия). Навеска образца составляла 70 мг, скорость нагрева—охлаждения 10 град./мин . Нагрев проводили от комнатной температуры ($20\text{ }^\circ\text{C}$) до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, затем охлаждали до $30\text{ }^\circ\text{C}$, нагрев и охлаждение проводили в токе гелия.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) (ускоряющее напряжение 200 кВ) с разрешением по линиям $1,4\text{ \AA}$.

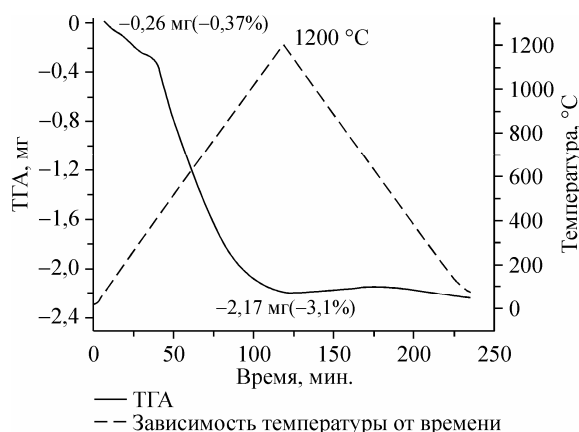


Рис. 1. Термогравиметрия образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ в токе гелия

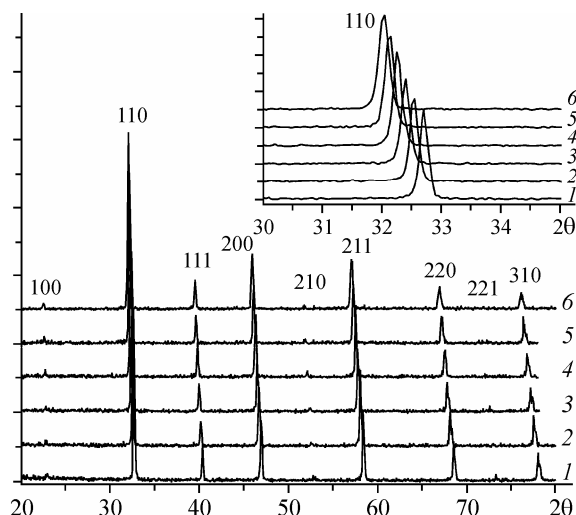


Рис. 2. Рентгенограммы образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ при нагревании в высокотемпературной камере на воздухе: 1 — 30 °С (исходный образец), 2 — 400, 3 — 600, 4 — 800, 5 — 1000, 6 — 1200 °С

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем приступить к рассмотрению структурных превращений, которые происходят с твердым раствором $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ при нагреве на воздухе и в вакууме, приведем данные, которые позволяют оценить содержание кислорода в исследуемом образце при комнатной температуре и величину потерь кислорода при нагреве образца. Согласно результатам ранее выполненного нами масс-спектрометрического исследования образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, при их нагреве наблюдается выделение адсорбированных молекул H_2O и CO_2 (в области температур до 350—400 °С) и кислорода (основная доля выделяется выше 400 °С) [4]. На рис. 1 приведены данные термогравиметрического анализа образца в токе гелия, согласно которым потеря веса в данном образце достигает величины 3,1 % при нагреве до 1200 °С. При этом к адсорбированным молекулам можно отнести не более 0,37 % от веса образца — их потере, согласно результатам работы [4], соответствует начальный участок кривой на рис. 1, заканчивающийся изломом при 400 °С. С учетом необратимых потерь, обусловленных преимущественно адсорбированными газами, количество выделившегося из образца кислорода соответствует $\delta \cong 0,35$. Эта величина близка к максимально возможной величине числа кислородных вакансий в образце данного состава ($\delta = 0,375$), которую можно рассчитать из условия электронейтральности, полагая, что все катионы железа находятся в степени окисления 3+. Таким образом, можно утверждать, что исходный образец $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ является практически полностью реокисленным ($\delta \cong 0 - 0,025$), т.е. содержит так называемый слабосвязанный кислород, потеря которого происходит при нагреве образца до 1200 °С в бескислородной атмосфере. Полученный результат согласуется с ранее опубликованными данными термопрограммированного восстановления, согласно которым образцы серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ являются полностью реокисленными, и в исходном состоянии при комнатной температуре $\delta \cong 0$ [11].

Анализ рентгенограмм образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 2) показал, что при последовательном нагреве на воздухе от комнатной температуры и вплоть до температуры синтеза (1200 °С) структура перовскита с кубической симметрией сохраняется. Рентгенограммы исходного образца и охлажденного на воздухе практически одинаковы, параметры решетки совпадают в пределах погрешности (см. таблицу).

При нагреве образца в условиях необратимой потери кислорода, в вакууме, структура перовскита также сохраняется до 1200 °С (рис. 3). Тем не менее, при температуре 800 °С наблю-

Параметры решетки образца состава $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ при нагревании на воздухе, в вакууме и в вакууме с добавлением жирной кислоты

Температура, °C	Кубическая фаза $Pm\bar{3}m$ ($Z = 1$)									
	Нагрев на воздухе		Нагрев в вакууме				Нагрев в вакууме с жирной кислотой			
	$a, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}$	Фаза 1		Фаза 2		Фаза 1		Фаза 2	
			$a, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}$
30	3,872(1)	58,05	3,872(1)	58,05	—	—	3,872(1)	58,05	—	—
400	3,892(1)	58,95	3,892(1)	58,95	—	—	3,892(1)	58,95	—	—
600	3,909(1)	59,73	3,900(1)	59,32	—	—	3,902(1)	59,41	3,952(2)	61,72
800	3,924(1)	60,42	3,922(1)	60,33	—	—	3,917(1)	60,10	3,955(2)	61,86
900	3,936(1)	61,02	3,928(2)	60,61	3,946(2)	61,43	3,928(2)	60,61	3,955(1)	61,86
1000	3,941(1)	61,21	—	—	3,953(1)	61,77	—	—	3,955(1)	61,86
1200	3,950(1)	61,63	—	—	3,966(1)	62,38	—	—	3,968(1)	62,48
30, после охлаждения	3,873(1)	58,10	—	—	5,691(1)*	184,30	—	—	5,691(1)*	184,30

* Параметр $a = (V/Z)^{1/3}$, для фазы $\text{Sr}_{2,25}\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{O}_8$ $Z = 2$ (группа симметрии $Pmma$).

дается асимметрия дифракционных пиков в область меньших углов, при температуре 1000 °C пики асимметричны уже в области больших углов (см. рис. 3). При температуре 900 °C наблюдается заметное уширение и слабое расщепление дифракционных пиков, которое мы связываем с неоднородностью образца при данной температуре. Так как отсутствуют слабые дифракционные пики, характерные для искаженных по отношению к кубической элементарных ячеек, можно считать, что наблюдается переход исходной кубической фазы, имеющей слабосвязанный кислород, в высокотемпературную кубическую фазу с высокой концентрацией кислородных вакансий. Известно, что появление кислородных вакансий в структуре перовскита, например для образца $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$, приводит к существенному увеличению параметра элементарной ячейки [4]. Поэтому частичное расщепление пиков при промежуточной температуре 900 °C мы связываем с присутствием двух кубических фаз с различной концентрацией кислородных вакансий, их параметры решетки приведены в таблице.

Температуру перехода можно значительно понизить, добавляя в пробу органические соединения, которые при разложении могут выступать в качестве дополнительного фактора, способствующего процессу восстановления. Анализ рентгенограмм с добавлением около 5 % пальмитиновой кислоты (х.ч.) к образцу $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 4) показал, что при последовательном нагревании в вакууме уже при 600 °C наблюдается двухфазное состояние, связанное с появлением второй, вакансионной фазы с кубической элементарной ячейкой перовскита. При этом за время эксперимента количество вакансионной фазы не меняется (около 3 ч), увеличение наблюдается только с ростом температуры (см. рис. 4). Параметр вакансионной фазы остается постоянным в пределах погрешности измерений (см. таблицу) до температуры 1000 °C, т.е. эта фаза характеризуется незначительным коэффициентом термического расширения. Количество исходной фазы уменьшается с увеличением температуры (см. рис. 4), и при этом наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки как за счет термического расширения, так и, очевидно, за счет частичной потери кислорода. При 1200 °C, согласно рентгенографическим данным в вакууме, образец является однофазным. Важно отметить, что добавление к образцу того же количества пальмитиновой кислоты при нагревании на воздухе не приводит к формированию двухфазного состояния вплоть до температуры 1200 °C.

После охлаждения в вакууме ниже 800 °C как в эксперименте с введением жирной кислоты, так и для чистого образца наблюдается упорядочение кислородных вакансий и формирование структуры типа фазы Гринье $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$, хотя соотношение катионов стронция и лантана

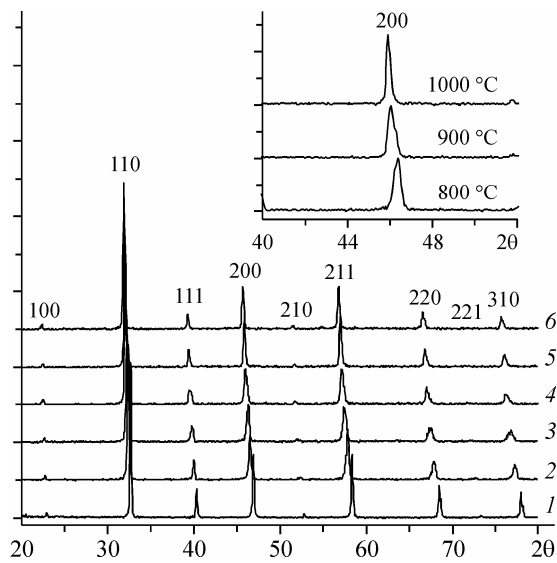


Рис. 3. Рентгенограммы образца $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ при нагревании в высокотемпературной камере в вакууме: 1 — 30 °C (исходный образец), 2 — 600, 3 — 800, 4 — 900, 5 — 1000, 6 — 1200 °C

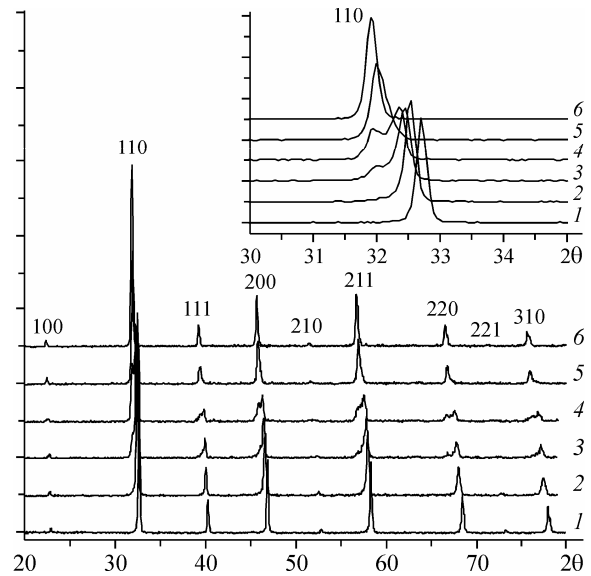


Рис. 4. Рентгенограммы образца $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ при нагревании в высокотемпературной камере в вакууме: 1 — 30 °C (исходный образец с добавлением около 5 % от массы пальмитиновой кислоты), 2 — 400, 3 — 600, 4 — 800, 5 — 1000, 6 — 1200 °C

в нашем образце составляет 3:1. Полагая, что потери кислорода в вакууме, как и в атмосфере гелия, составляют $\delta \cong 0,35$, химическую формулу для нашего образца после охлаждения в вакууме можно записать как $\text{Sr}_{2,25}\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{O}_{7,95}$, т.е. содержание кислорода близко к стехиометрическому, характерному для фазы типа $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_8$. При этом часть катионов стронция, очевидно, занимает позиции лантана.

При повторном нагреве образца в вакууме, в условиях, когда стехиометрия по кислороду не меняется, объем элементарной ячейки, приходящийся на одну формульную единицу, практически не изменяется ($V/Z = 184,30 \text{ \AA}^3$, см. таблицу), но наблюдается исчезновение пиков, характерных для фазы Гринье, и формирование структуры кубического перовскита. При температуре 800 °C образец является кубическим перовскитом (рис. 5) с параметром элементарной ячейки $3,955(1) \text{ \AA}$ ($V/Z = 61,86 \text{ \AA}^3$, см. таблицу). Охлаждение образца в вакууме приводит к возвращению в исходное вакансионно-упорядоченное состояние, температура фазового перехода составляет около 800 °C.

Таким образом, в условиях, когда невозможны процессы, связанные с присоединением и потерей кислорода, наблюдается обратимый температурный фазовый переход с изменением симметрии структуры из ромбической ($Pm\bar{m}a$) в кубическую ($Pm\bar{3}m$).

Для выяснения микроструктуры образца в условиях, когда наблюдается его двухфазное состояние, исходный образец $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ с добавлением около 5 % пальмитиновой кислоты был нагрет в вакууме до температуры 600 °C и выдерживался при этой температуре в течение 3 ч. После охлаждения в вакууме рентгенограмма образца практически не изменилась и по виду соответствовала рентгенограмме при 600 °C (см. рис. 4, кривая 3), наблюдалось лишь смещение дифракционных пиков в область больших углов, что обусловлено различным термическим расширением. Согласно данным микроскопии высокого разрешения, в частицах образца одновременно присутствуют когерентно сросшиеся блоки фазы перовскита и упорядоченной фазы типа фазы Гринье (рис. 6) (идентификацию фаз проводили по наличию характерных межплоскостных расстояний и из картин электронной дифракции), в то время как на рентгенограмме дифракционные пики, характерные для вакансионно-упорядоченной фазы, отсутствуют. Этот интересный результат показывает, что упорядочение в твердых растворах со структурой перов-

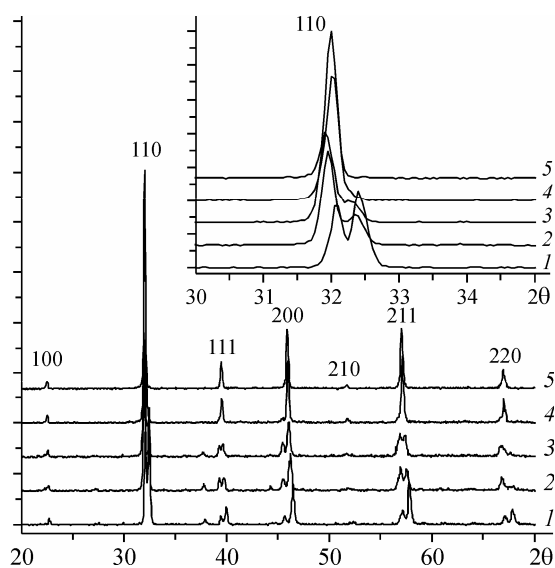


Рис. 5. Повторный нагрев образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ в вакууме: 1 — 30 °C (после прогрева при 1200 °C в вакууме), 2 — 400, 3 — 600, 4 — 800, 5 — 1000 °C

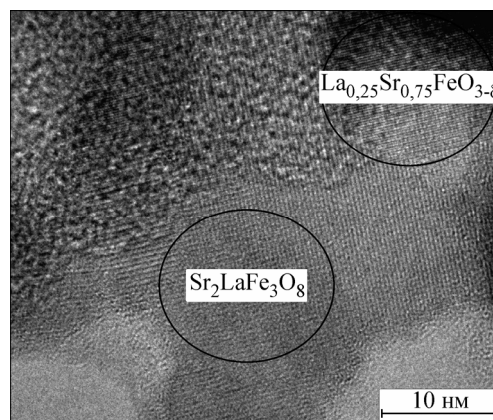


Рис. 6. Микроскопия высокого разрешения образца $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ (исходный образец с добавлением около 5 % от массы пальмитиновой кислоты) прогретого при температуре 600 °C в течение 3 ч

скита не всегда проявляется на рентгеновских дифракционных картинах в виде характерного расщепления или появления новых пиков. Появление вакансионно-упорядоченной фазы с поверхности частиц образца не в виде отдельных блоков, а с образованием "корочковой" структуры может приводить к существенному понижению коэффициента диффузии кислорода из внутреннего объема частиц. В свою очередь, такое изменение структуры частиц образца может объяснять тот факт, что выдерживание в течение около 3 ч при постоянной температуре не приводит к увеличению содержания фазы с большим количеством кислородных вакансий за счет медленной потери слабосвязанного кислорода.

Установление механизмов изосимметрического фазового перехода, его выявления для других образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ требует проведения дополнительных исследований и разработки структурных моделей, которые одновременно удовлетворяли бы рентгеновским дифракционным и электронно-микроскопическим данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что твердый раствор $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ стабилен при нагревании на воздухе до температуры синтеза (1200 °C). При нагревании в вакууме при температуре около 900 °C наблюдается изосимметрический фазовый переход, характеризующийся наличием двухфазной области — двух кубических фаз, относящихся к структурному типу перовскита, но с различными объемами элементарных ячеек. Добавление в исследуемый образец жирных кислот приводит к понижению температуры фазового перехода, который происходит только в условиях вакуума. При температуре 1200 °C образец является однофазным, и набор дифракционных максимумов соответствует фазе кубической модификации перовскита, несмотря на значительные потери кислорода ($\delta \sim 0,35$). Последующее охлаждение в вакууме ведет к формированию структуры типа фазы Гринье с упорядоченным распределением кислородных вакансий. Напротив, нагрев фазы Гринье в условиях вакуума приводит к переходу этой фазы в высокотемпературную фазу перовскита.

Авторы благодарят И.А. Яковлеву за содействие в приготовлении образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mizuzaki J., Sasamoto T., Cannon W.R., Bowen H.K. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – **66**, N 4. – P. 247 – 252.
2. Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // Solid State Ionics. – 1995. – **81**. – P. 97 – 109.
3. Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // Ibid. – 1996. – **89**. – P. 81 – 92.
4. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Беляев В.Д. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **48**, № 6. – С. 1115 – 1122.
5. Perez-Ramirez J., Vigeland B. // Catal. Today. – 2005. – **105**. – P. 436 – 442.
6. Grenier J.C., Ea N., Pouchard M., Hagenmuller P. // J. Solid State Chem. – 1985. – **58**. – P. 243 – 252.
7. Yakovleva I.S., Isupova L.A., Tsybulya S.V. et al. // J. Mater. Sci. – 2004. – **39**. – P. 5517 – 5521.
8. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Шмаков А.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1170 – 1174.
9. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986.
10. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 382.
11. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Аликина Г.М. и др. // Кинетика и катализ. – 2005. – **46**. – С. 773 – 779.