

УДК 548.734.34:53.096

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ EX SITU РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ
ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СТРОНЦИЕВЫХ КОБАЛЬТИТОВ**© 2010 М.Г. Иванов^{1,2*}, А.Н. Шмаков^{1,2}, О.Ю. Подъячева¹, З.Р. Исмагилов¹¹ Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск² Новосибирский государственный университет

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 22 марта 2010 г.

С помощью прецизионной рентгеновской дифракции на синхротронном излучении обнаружено расслоение перовскитоподобных оксидов $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ ($x = 0,2$ и $0,3$) на две фазы с одинаковой структурой, совпадающей с исходной структурой перовскита, но различными параметрами элементарной ячейки и предположительно различным дефицитом по кислороду. Структурное превращение сопровождается выходом кислорода из структуры. Исследованы процессы внедрения атомов кислорода из воздуха в кислород-дефицитную структуру, обнаружено, что описанные изменения в структуре обратимы — нагревание до $400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе возвращает образцы в исходное состояние.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, синхротронное излучение, кислородная стехиометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что перовскитоподобные оксиды с общей химической формулой ABO_3 могут обладать свойством смешанной электронно-ионной проводимости, позволяющим применять их в качестве кислородпроницаемых мембран для сепарации чистого кислорода из воздуха [1—4]. Для обеспечения эффективной работы мембраны необходимо как наличие высоких значений ионной и электронной проводимости, так и выполнение условий фазовой стабильности и механической стойкости [5]. С точки зрения кислородной проводимости как наиболее предпочтительные материалы могут рассматриваться кобальтиты стронция с различными допантами [6], однако в данных оксидах зачастую наблюдаются фазовые переходы в родственные перовскиту структуры, например, браунмиллерит [7, 8], что негативно сказывается как на кислородной проводимости, так и на механической прочности мембран [9]. Зачастую поиск компромисса между высокой кислородной проводимостью и структурной стабильностью ведется методом проб и ошибок [6]. В связи с этим необходимо более детальное понимание фундаментальных особенностей кислородной проводимости в перовскитоподобных оксидах. Существует общепринятое мнение, что в оксидах со структурой перовскита транспорт кислорода осуществляется по прыжковому механизму между хаотически разориентированными вакансионными позициями в анионной подрешетке. Однако в данной работе продемонстрированы факты, показывающие, что механизм транспорта кислорода может носить несколько более сложный характер. В качестве объекта исследования выбраны оксиды $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$, которые, благодаря допированию ниобием, обладают стабильной структурой перовскита во всем интересующем интервале температур $20\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе и в вакууме (10^{-6} бар), согласно высокотемпературной рентгенографии *in situ* [10].

* E-mail: mr.ivanov@ngs.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ *in situ* проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном зеркалом Гебеля, позволяющим проводить эксперимент в геометрии параллельного пучка. Такая схема исключает смещение рефлексов ввиду возможного вздутия образца или смещения держателя образца из отражающего положения при высоких температурах. Нагрев образца при низких давлениях осуществляли в высокотемпературной вакуумной камере Anton Paar НТК-16. В данной работе исследуемые образцы нагревали в вакууме ($P \sim 10^{-6}$ бар) до температуры T , затем после получасовой выдержки проводили съемку дифракционной картины. После этого образец охлаждали от температуры T до комнатной с последующей регистрацией рентгенограммы. Описанную процедуру повторяли последовательно для $T = 100 \dots 1000$ °С с шагом 100 °С.

Дифрактограммы высокого разрешения с использованием СИ были получены в Сибирском центре синхротронного излучения (Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск) на накопителе ВЭПП-3, станция "Аномальное рассеяние" [11]. Дифракционные картины образцов были получены *ex situ*, т.е. предварительно подготовленные образцы исследовали при комнатной температуре на воздухе в геометрии $\theta-2\theta$. Использование рентгенографии *ex situ* обусловлено несколькими факторами: во-первых, съемки всех дифрактограмм при комнатной температуре позволяют исключить влияние температурного фактора на параметр элементарной ячейки; во-вторых, относительно низкие (по сравнению с температурой синтеза и работы материала) температуры ведут к уменьшению фактора Дебая—Уоллера, вызывающего снижение интенсивностей рефлексов.

Приготовление образцов для *ex situ* исследований. Исходные образцы были синтезированы керамическим методом с использованием в качестве прекурсоров оксидов SrCO_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 и Nb_2O_5 в стехиометрическом соотношении [10, 12]. Известно, что при повышении температуры ($T > 400$ °С) в рассматриваемых перовскитоподобных оксидах наблюдается выход объемного кислорода из структуры, согласно данным термогравиметрии [13]. Обоснованность применения метода *ex situ* базируется на следующих экспериментально проверенных утверждениях.

1. Выдержка при высокой температуре T в условиях низкого парциального давления кислорода (вакуум, P_{O_2}) в течение определенного времени приводит к установлению равновесия потоков кислорода наружу из структуры и внедрения обратно в структуру, давая в результате стехиометрию по кислороду $z < z_0$. При охлаждении в вакууме до комнатной температуры кислородная стехиометрия z сохраняется неизменной, вакансии в структуре оказываются "замороженными".

2. При извлечении образца из вакуумной камеры стехиометрия по кислороду z по-прежнему имеет значение, характерное для максимальной температуры прогрева T и парциального давления кислорода P_{O_2} , поскольку при низких температурах процесс проникновения кислорода из воздуха обратно в структуру имеет очень низкую скорость.

Таким образом, исследуемые образцы нагревали в вакууме ($P \sim 10^{-4}$ мбар) до температуры $T = 400-750$ °С со скоростью 15 град./мин и выдерживали при заданной температуре в течение 2 ч. Затем образцы охлаждали с той же скоростью, что и нагревали. После этого образцы извлекали и исследовали на дифрактометре высокого разрешения. Использование дифрактометра высокого разрешения обусловлено необходимостью минимизировать инструментальный вклад в уширение рефлексов и уменьшить их перекрывание с целью повышения точности определения параметров элементарных ячеек фаз, образующихся в образце при прокаливании. Представленный метод позволяет исследовать при комнатной температуре перовскитоподобный оксид с дефицитом по кислороду, характерным для указанной температуры и давления. Съемку дифрактограмм осуществляли на излучении с длиной волны 0,15396 нм в интервале углов $10-80^\circ$ по 2θ с шагом $0,01^\circ$ и временем накопления в точке 5 с.

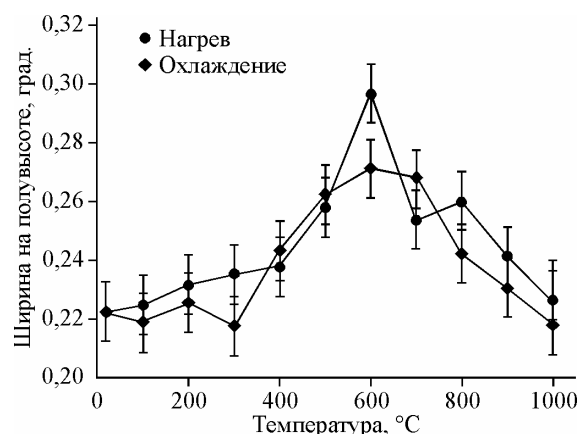


Рис. 1. Зависимость ширины рефлекса 110 образца $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-z}$ от температуры при нагреве и охлаждении (дифрактометр Bruker D8 Advance)

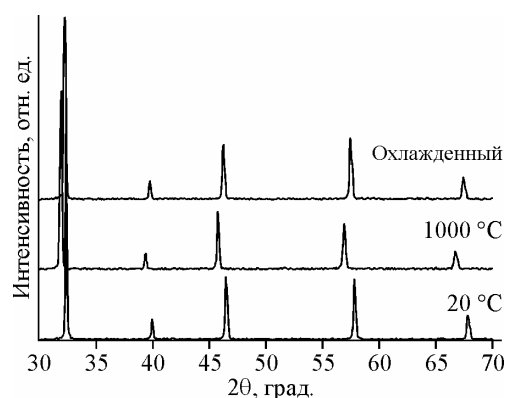
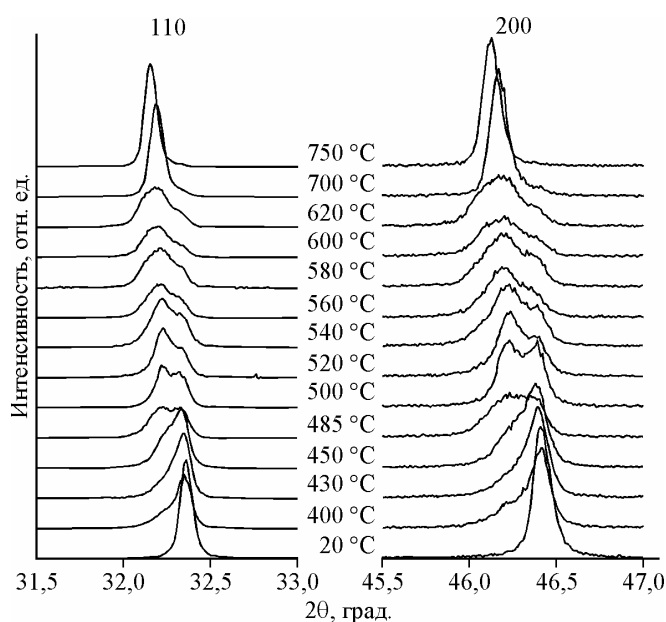


Рис. 2. Дифракционные картины образцов $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-z}$ начального, нагретого до 1000 °C и охлажденного в вакууме. После охлаждения параметр элементарной ячейки оказывается увеличенным по сравнению с начальным

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двухфазная система перовскита. На дифрактограммах, полученных *in situ* в вакууме, в интервале температур 400—800 °C наблюдали уширение всех дифракционных пиков. На рис. 1 показано изменение ширины рефлекса 110 в зависимости от температуры прогрева в вакууме. Видно, что в пределах оцениваемых погрешностей наблюдаемое уширение сохранялось после охлаждения образца в вакууме, что дает основание отнести его к структурным изменениям, происходящим с рассматриваемым оксидом при выходе кислорода из структуры. После охлаждения нагретого в вакууме до 1000 °C образца до комнатной температуры наблюдается существенное увеличение параметра элементарной ячейки a по сравнению с исходным, порядка 0,03 Å, что соизмеримо с вкладом исключительно термического расширения на константу решетки [13, 14] (рис. 2). Следовательно, оказалось предпочтительным отслеживать изменения в параметрах элементарной ячейки, вызванные выходом объемного кислорода из структуры или внедрения обратно в структуру при постоянной температуре *ex situ*. Следует заметить, что дифракционные картины образца, изначально прогретого в вакууме, снятые при комнатной температуре в вакууме и на воздухе, совпадают с высокой точностью. Это говорит в пользу

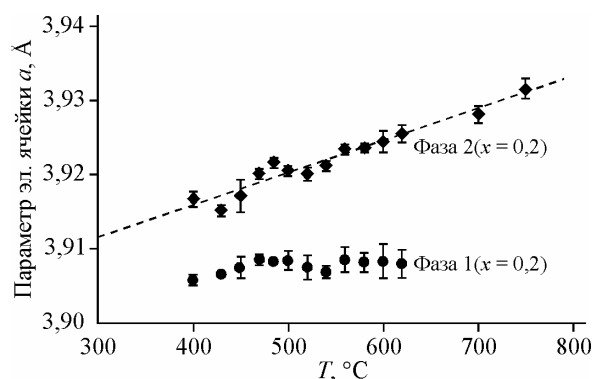


предположения, что после извлечения образца, обладающего дефицитом по кислороду, на воздух содержание кислорода в нем сохранится тем же, что было у образца, охлажденного в вакууме.

Дифракция высокого разрешения выявила, что наблюдаемое уширение пиков на самом деле есть результат расщепления всех наблюдаемых рефлексов, относящихся к фазе перовскита, которое появляется в интервале температур 400—750 °C. Причем на дифракционных картинах не обнаружены новые рефлексы, относящиеся к каким-либо другим фазам

Рис. 3. Часть дифракционной картины, полученной на прецизионном дифрактометре (рефлексы 110 и 200)

Рис. 4. Поведение параметров элементарной ячейки a при комнатной температуре двух перовскитоподобных фаз в зависимости от температуры прогрева в вакууме



или связанные с изменением симметрии исследуемого образца. При температуре прокаливания в вакууме $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ становится заметным появление второй фазы, при повышении температур соотношения фаз перераспределяются, а при $T > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ присутствует только вторая фаза (рис. 3). Рефлексы обеих фаз имеют одинаковые значения ширины. Обе фазы, как и исходный монофазный образец, могут быть проиндексированы в пространственной группе $Pm3m$. На рис. 4 представлены зависимости параметров элементарной ячейки двух фаз образца с содержанием ниобия $x = 0,2$ (подобная картина наблюдается и для образца с $x = 0,3$), а ниже приведены их значения для исходного образца и для образца, прокаленного при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда в образцах присутствует только одна фаза (1 и 2 соответственно). Параметр элементарной ячейки a первой фазы остается практически неизменным независимо от температуры прогрева, в то время как для второй фазы наблюдается постоянный рост с увеличением температуры прогрева. Поскольку с повышением температуры прогрева уменьшается содержание кислорода в структуре, а регистрация дифракционных картин происходит при комнатной температуре, то изменения параметра элементарной ячейки a могут быть обусловлены только изменением кислородной стехиометрии. Следовательно, можно сделать предположение, что вторая фаза обладает дефицитом по кислороду, изменяющимся при различных температурах; что касается первой фазы, то она если и обладает некоторой нестехиометрией по кислороду, то, по крайней мере, слабо меняющейся в зависимости от температуры прогрева, — изменение находится за пределами чувствительности прибора. Более того, расслоение образца на две фазы начинается при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, что совпадает с температурой начала выхода кислорода из структуры [13]. В то же время результаты термогравиметрии в вакууме показывают, что выход кислорода также продолжается при $T = 750\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда присутствует лишь вторая фаза при полном отсутствии первой.

Фаза	$a, \text{ \AA}$	$d_a, \text{ \AA}$
1, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	3,9050	0,0002
2, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$	3,9288	0,0004

При комнатной температуре дифракционные картины образцов, прогретых в вакууме, остаются неизменными в течение как минимум трех месяцев. Таким образом, процесс проникновения кислорода в структуру имеет характерное время, существенно превышающее время регистрации рентгенограммы, и может не учитываться при температуре, близкой к комнатной.

Исследование процессов проникновения кислорода в структуру. Тем не менее, если кислород-дефицитный оксид нагреть на воздухе, можно ожидать внедрение кислорода в структуру, причем чем выше температура, тем больше будет поток кислорода внутрь образца и тем меньше кислородный дефицит в нем. В данном исследовании процессов релаксации кислорода были использованы образцы $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-z}$, прогретые изначально в вакууме (10^{-4} мбар) в течение 2 ч до $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем кислород-дефицитные образцы подвергали нагреву на воздухе в интервале температур $160\text{—}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение от 15 мин до 67 ч в зависимости от температуры прогрева. После этого проводили регистрацию рентгенограмм *ex situ*. Температуру прогрева в вакууме ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) выбирали такой, что именно при этой температуре прогрева наблюдали наибольшее расщепление рефлексов на дифракционных картинах (см. рис. 3).

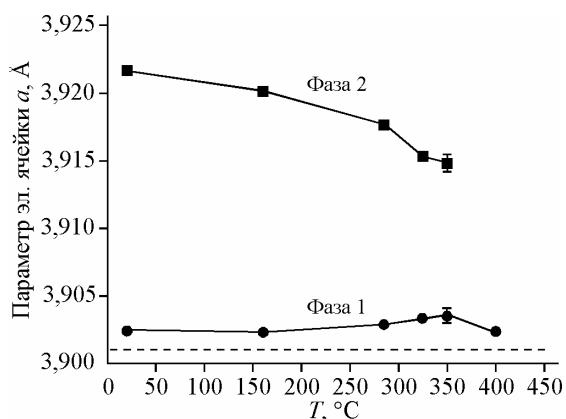


Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки a двух фаз кислород-дефицитного образца $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-z}$ от температуры прогрева на воздухе после прогрева в вакууме

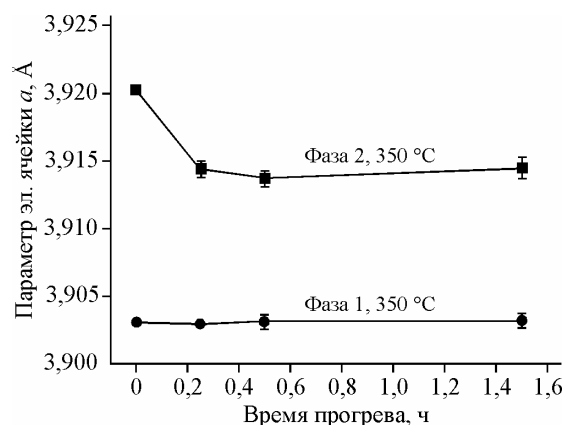
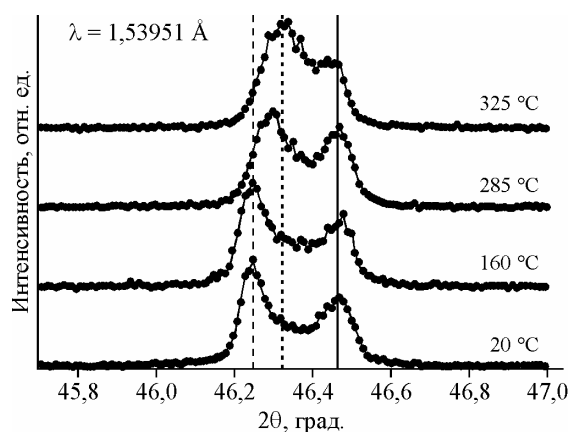


Рис. 6. Изменения параметров элементарной ячейки a кислород-дефицитного образца $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-z}$ в зависимости от времени прогрева на воздухе. Характерное время релаксации ~ 15 мин

В результате такого исследования обнаружено (рис. 5), что при температуре прогрева 160°C и ниже за время порядка суток не происходит значительных изменений в параметрах элементарной ячейки обеих фаз. При повышении температуры прогрева на воздухе наблюдается заметное уменьшение параметра элементарной ячейки второй фазы при относительном постоянстве параметра первой фазы в пределах оцениваемых погрешностей. Следовательно, внедрение кислорода в структуру сказывается на изменении структуры лишь второй фазы. Это может косвенно подтверждать предположение о том, что вторая фаза обладает большим дефицитом по кислороду по сравнению с первой. Кинетика процесса релаксации достаточно быстрая, характерное время составляет около 30 мин, таким образом, выдержка в течение 2 ч в вакууме, использованная при получении двухфазного кислород-дефицитного образца, оказывается вполне достаточной для установления равновесия между потоками из образца и внутрь. На рис. 6 продемонстрирована временная зависимость параметров элементарной ячейки обеих фаз при температуре прогрева на воздухе 350°C .

На рис. 7 показаны дифракционные картины профиля линии 200 в зависимости от температуры прогрева $T < 400^\circ\text{C}$. Следует обратить внимание, что при изменении температуры прогрева не изменяются относительные интенсивности рефлексов, относящихся к разным фазам, а наблюдается лишь смещение рефлекса второй фазы в область больших углов. Поэтому внедрение кислорода в структуру не ведет к изменению соотношения содержания обеих фаз в образце, а только оказывает влияние на кислородную стехиометрию второй фазы. Однако после прогрева на воздухе при температуре 400°C в течение 30 мин наблюдаются лишь рефлексы,



относящиеся к первой фазе, о чем убедительно свидетельствуют рентгенограммы, полученные на синхротронном излучении с высоким пространственным разрешением. Это позволяет сделать предположение о том, что температура 400°C является характерной температурой структурного перехода между двумя фазами, поскольку именно при этой температуре была об-

Рис. 7. Дифракционные картины профиля линии 200 кислород-дефицитного образца $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-z}$ при различных температурах прогрева на воздухе

наружена примесь второй фазы при прогреве образцов в вакууме. Таким образом, судя по всему, именно вторая фаза обеспечивает кислородный транспорт в рассматриваемых соединениях, что отличается от общепринятого предположения, что кислородная проводимость осуществляется в однофазной разупорядоченной структуре перовскита.

ВЫВОДЫ

Благодаря рентгеновской дифракции высокого разрешения на СИ обнаружено расслоение перовскитоподобных оксидов $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$ ($x = 0,2$ и $0,3$) на две фазы с идентичной структурой перовскита в интервале температур $400\text{--}750$ °С. Расслоение сопровождается выходом кислорода из структуры. Процесс расслоения обратим: после прогрева двухфазных образцов на воздухе до температуры 400 °С в течение 30 мин образцы становятся вновь однофазными. Вторую фазу перовскита можно отнести к кислород-дефицитной, поскольку именно в ней происходят структурные изменения, коррелирующие с выходом или внедрением кислорода в структуру. Приведенные факты говорят в пользу того, что именно вторая фаза ответственна за кислородную проводимость в исследованных оксидах.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН, Междисциплинарный интеграционный проект СО РАН № 82 и при поддержке программы "Развитие научного потенциала Высшей школы" Министерства образования и науки РФ (грант № 2.1.1/729).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sammells A.F., Schwartz M., Mackay R.A. et al.* // Catal. Today. – 2000. – **56**. – P. 325.
2. *Bouwmeester H.J.M.* // Catal. Today. – 2003. – **82**. – P. 141.
3. *Gopalan S.* // JOM-US. – 2002. – P. 26.
4. *Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M. et al.* // Catal. Today. – 2000. – **56**. – P. 283.
5. *Tietz F., Mai A., Stöver D.* // Solid State Ion. – 2008. – **179**. – P. 1509.
6. *Sunarso J., Baumann S., Serra J.M. et al.* // J. Membr. Sci. – 2008. – **320**. – P. 13.
7. *McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G. et al.* // Sol. State Ion. – 2006. – **177**. – P. 1737.
8. *McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G. et al.* // Sol. State Ion. – 2006. – **177**. – P. 833.
9. *Pei S., Kleefish M.S., Kobylinski T.P. et al.* // Catal. Lett. – 1995. – **30**. – P. 201.
10. *Podyacheva O.Y., Ismagilov Z.R., Shmakov A.N. et al.* // Catal. Today. – 2009. – **147**. – P. 270.
11. *Шмаков А.Н., Мытниченко С.В., Цыбуля С.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, № 2. – С. 85 – 91.
12. *Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Ismagilov Z.R. et al.* // Phys. Scripta. – 2005. – **115**. – P. 740.
13. *Ivanov M.G., Shmakov A.N., Drebuschak V.A. et al.* // J. Thermal Anal. Calor. – 2010. – **100**. – P. 79 – 82.
14. *Juste E., Julian A., Etchegoyen C. et al.* // J. Membr. Sci. – 2008. – **319**. – P. 185.