

УДК 544.016.5:544.012:544.022.22

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x < 0,1$) ПЕРОВСКИТОВ**Е.В. Артимонова¹, О.А. Савинская¹, И.В. Беленькая¹, А.П. Немудрый^{1,2}**¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 30 сентября 2014 г.

С доработки — 7 ноября 2014 г.

В работе исследовано частичное замещение кобальта на вольфрам в структуре нестехиометрического перовскита $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) со смешанной кислород-электронной проводимостью. Показано, что в образцах состава $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW) при $x \geq 0,03$ происходит эндотаксиальное фазовое расслоение с образованием наноразмерных доменов со структурой упорядоченного двойного перовскита Sr_2CoWO_6 , распределенных в матрице нестехиометрического $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ перовскита. Для материалов с $0,02 < x < 0,1$ понижение кислородной стехиометрии сопровождается наноструктурированием матрицы — образованием наноразмерных доменов, в которых происходит упорядочение кислородных вакансий с образованием браунмиллерито-подобной структуры.

DOI: 10.15372/JSC20150613

Ключевые слова: нестехиометрические перовскиты, наноструктурирование, керамические мембраны.**ВВЕДЕНИЕ**

Нестехиометрические оксиды, обладающие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, находят широкое применение в качестве кислород-проницаемых мембран, используемых для сепарации кислорода и получения синтез газа, кислородных сорбентов, необходимых для хранения и транспортировки кислорода, очистки газов от примесей кислорода, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Согласно литературным данным, наибольшими уровнями кислородной проводимости обладают кобальтиты и ферриты со структурой перовскита, среди которых наиболее активными являются перовскиты состава $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Однако эти материалы обладают недостатками: наличие фазовых превращений в области рабочих температур, что снижает их механическую прочность, низкая химическая стабильность при пониженном парциальном давлении кислорода, а также их деградация в присутствии CO_2 [2]. Для модификации функциональных свойств мембранных материалов ранее нами предложено частично замещать В-катионы (Co/Fe) на высокозарядные катионы Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) [3—6]. В работе [7] было показано, что новые нестехиометрические $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW) оксиды являются перспективными материалами для создания кислород-проницаемых мембран и катодов для ТОТЭ. Замещение катионов кобальта в структуре SCF катионами W^{6+} приводит к возможности снижения рабочей температуры мембранных материалов в результате подавления структурного

перехода "перовскит—браунмиллерит" и увеличения термомеханической стабильности при $T < 700$ °С и $p_{O_2} < 0,06$ атм. Введение в структуру SCF катионов W^{6+} приводит к значительному увеличению кислородных потоков через SCFW мембраны в атмосфере, содержащей CO_2 . Данная работа посвящена детальным исследованиям влияния замещения катионов кобальта высокозарядными катионами W^{6+} в структуре $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (SCF) на строение новых нестехиометрических SCFW перовскитов, что является необходимым этапом при разработке мембранных материалов и регулирования их функциональных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемых соединений SCFW проводили керамическим методом по методике, подробно описанной в работе [8]. На последней стадии таблетки отжигали на воздухе при $T = 1300$ — 1430 °С в течение 6 ч. Для изменения кислородной стехиометрии образцов использовали различную обработку: медленное охлаждение в печи, отжиг образцов при 950 °С в динамическом вакууме ($p_{O_2} \sim 10^{-5}$ атм.) с последующей закалкой образцов до комнатной температуры.

Для определения фазового состава SCFW перовскитов использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_{α}), используя высокоскоростной детектор Lynx Eye. Фазовый анализ проводили с помощью порошковой базы данных ICDD PDF-4+ (2011).

Для изучения микроструктуры исследуемых соединений использовали просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Исследование образцов методом ПЭМВР проводили на электронном микроскопе JEM-2010 — ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1,4 Å. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энерго-дисперсионного EDAX спектрометра "Phoenix" с Si(Li) детектором и разрешением по энергии не более 130 эВ. Обработку полученных данных проводили с помощью программы Digital micrograph.

Для изучения структуры ближнего порядка, степени окисления ионов железа, координации атомов железа в исследуемых соединениях использовали Мессбауэровскую спектроскопию. Значения химического сдвига определяли относительно α -Fe. Процентное содержание железа с различной степенью окисления и координацией рассчитывали из соотношения площадей пиков в спектрах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы SCFW образцов, медленно охлажденных на воздухе. Согласно полученным данным, синтез приводит к образованию двухфазной системы при

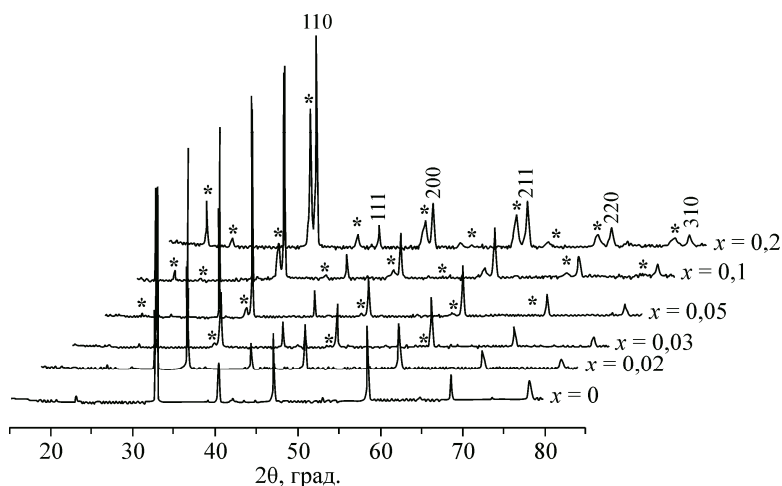


Рис. 1. Дифрактограммы медленно охлажденных на воздухе SCFW образцов (фаза двойного перовскита Sr_2CoWO_6 отмечена *)

Рис. 2. Зависимость параметров элементарных ячеек для медленно охлажденных на воздухе SCFW образцов от содержания допанта (индексы относятся к фазам кубического перовскита "р" и двойного перовскита "дп")

$x \geq 0,03$, состоящей из нестехиометрического оксида $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ с кубической ($Pm\bar{3}m$) структурой ($\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, номер PDF 01-075-7788) и упорядоченного двойного перовскита Sr_2CoWO_6 с тетрагональной $I4/m$ структурой (номер PDF 04-014-6275). При содержании допанта $x < 0,03$ происходит монотонное смещение дифракционных максимумов в область малых углов и соответствующее увеличение параметров элементарных ячеек фазы нестехиометрического $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ оксида (рис. 2). Это свидетельствует о том, что ионы вольфрама изоморфно замещают ионы кобальта в кристаллической структуре перовскита, в то время как выход кривой на плато при $x \geq 0,03$ означает достижение предела растворимости ионов вольфрама в исходной матрице. Увеличение структурных параметров фазы $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ с ростом содержания вольфрама ($0 < x < 0,03$) связано с тем, что компенсация избыточного положительного заряда допанта происходит путем понижения степени окисления B (Co/Fe) катионов ($B^{4+} \rightarrow B^{3+}$) и увеличением их радиуса [8]. Увеличение содержания допанта в SCFW образцах ($x \geq 0,03$) сопровождается увеличением интенсивности рефлексов, характеризующих фазу двойного перовскита Sr_2CoWO_6 .

Формирование гетерогенной системы наглядно продемонстрировано с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 3). Согласно представленным

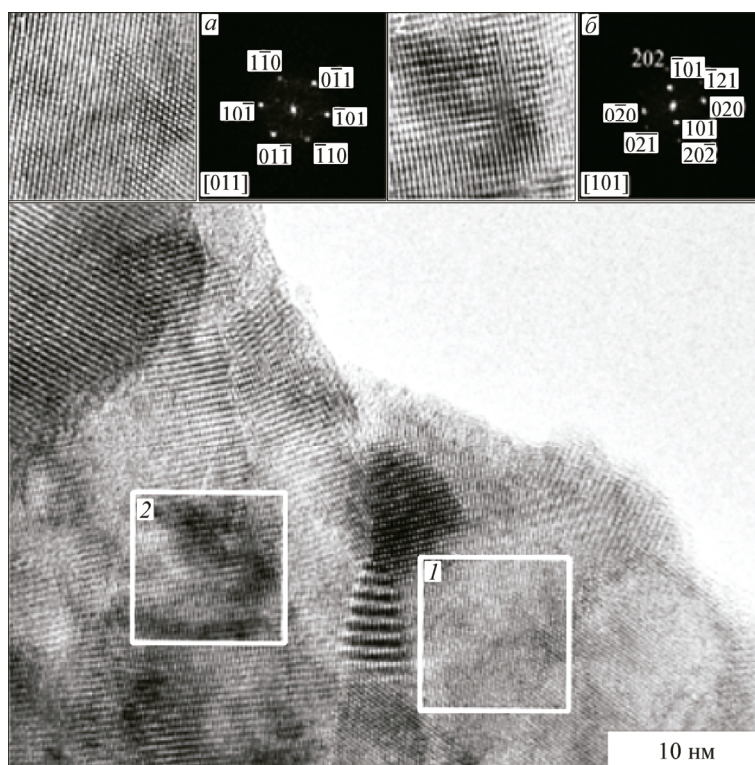
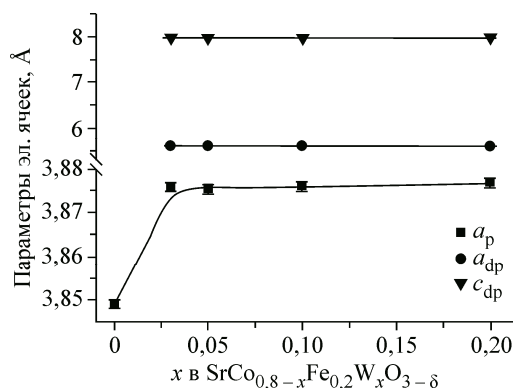


Рис. 3. Данные просвечивающей электронной микроскопии для SCFW ($x = 0,05$) и соответствующие дифракционные картины (а) и (б), полученные преобразованием Фурье выделенных областей (1) и (2)

на рис. 3 данным, образец валового состава $\text{SrCo}_{0,75}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ обладает сложной микроструктурой: содержит наноразмерные домены с периодичностью $d \sim 4,5 \text{ \AA}$, распределенные в матрице, имеющей межплоскостные расстояния $d \sim 3,8 \text{ \AA}$. Согласно данным локального анализа элементного состава, область (2) обогащена катионами вольфрама, и соотношение между катионами Sr, Co, W составляет около 2:1:1 соответственно. Основываясь на соотношении катионов, рассчитанном из данных элементного анализа, область (1) соответствует нестехиометрическому оксиду SCFW с содержанием вольфрама около 2 %. Дифракционная картина на рис. 3, а, полученная преобразованием Фурье области (1), соответствует [011] проекции кубической структуры перовскита $Pm\bar{3}m$. Дифракционная картина, соответствующая области (2), после индирования с использованием базы данных ICDD PDF-4+ (2011) была отнесена к упорядоченному двойному перовскиту, имеющему моноклинную структуру $P2_1/n$ (номер PDF 04-014-7598). Согласно данным электронной микроскопии, характерные размеры доменов состава $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ и Sr_2CoWO_6 составляют >100 и 20 нм соответственно. Оценка размеров доменов двойного перовскита из дифракционных данных затруднена из-за малой интенсивности рефлексов и перекрытия дифракционных максимумов тетрагональной структуры $I4/m$. Согласно анализу ширины рефлексов матрицы на основе $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ перовскита, размеры доменов имеют значения >100 нм, что согласуется с микроскопическими данными.

Несоответствие данных рентгеновской дифракции и электронной микроскопии при характеристике структуры двойного перовскита возможно связано с тем, что соединение Sr_2CoWO_6 является смесью моноклинной и тетрагональной кристаллических структур. Литературные данные, описывающие структуру двойного перовскита, достаточно противоречивы. В работе [9] двойной перовскит Sr_2CoWO_6 был отнесен к тетрагональной структуре. В более поздней работе [10] детальные структурные исследования Sr_2CoWO_6 с помощью дифракции с использованием синхротронного излучения и дифракции нейтронов показали, что при комнатной температуре структуру данного соединения можно представить как смесь моноклинной ($P2_1/n$) и тетрагональной ($I4/m$) кристаллических структур. При этом общим для различных предложенных кристаллических структур является упорядоченное чередование катионов Co и W в октаэдрических положениях, а изменение симметрии связаны с поворотами октаэдров [10].

Таким образом, синтез SCFW ($x \geq 0,03$) оксидов керамическим методом приводит к эндотаксиальному росту наноразмерных доменов упорядоченного двойного перовскита, распределенных в матрице нестехиометрического кубического перовскита. Формирование эндотаксиального композита при замещении катионов кобальта катионами Mo^{6+} в $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ранее продемонстрировано в работе [11]. Авторами показано, что расслоение системы с образованием доменов на основе нестехиометрического и двойного перовскита и сочетание отдельных свойств этих фаз приводят к повышению стабильности и увеличению транспортных характеристик катодных материалов [11].

Для того чтобы получить представление о состоянии материала мембраны со стороны низкого парциального давления кислорода, нами были сняты дифрактограммы закаленных в вакууме SCFW оксидов (рис. 4). Согласно литературным данным [12], отжиг и закалка в вакууме SCF перовскита, приводит к структурному переходу и образованию вакансионно-упорядоченной ромбической структуры браунмиллерита (номер PDF 01-082-2446).

Согласно структурному анализу с помощью метода Ритвельда, рост содержания допанта приводит к трансформации ромбической структуры браунмиллерита $Ibmm$ в структуру кубического перовскита $Pm\bar{3}m$. Следует отметить, что трансформация структуры ($Ibmm \rightarrow Pm\bar{3}m$) проходит через образование специфической дифракционной картины для образцов с $x = 0,05$ и $0,1$; рентгенограммы характеризуются наличием интенсивных основных рефлексов, индексируемых в кубической ячейке перовскита, и дополнительными диффузными максимумами. При этом все рефлексы могут быть проиндексированы в ромбической ячейке с параметрами $a_b = c_b = \sqrt{2}a_c$ и $b_b = 4a_c$. Увеличение содержания вольфрама приводит к уменьшению интенсивности диффузных максимумов вплоть до полного размытия в фоне ($x = 0,2$). Подобные дифракционные явления наблюдались для ряда нестехиометрических перовскитов на основе феррита и ко-

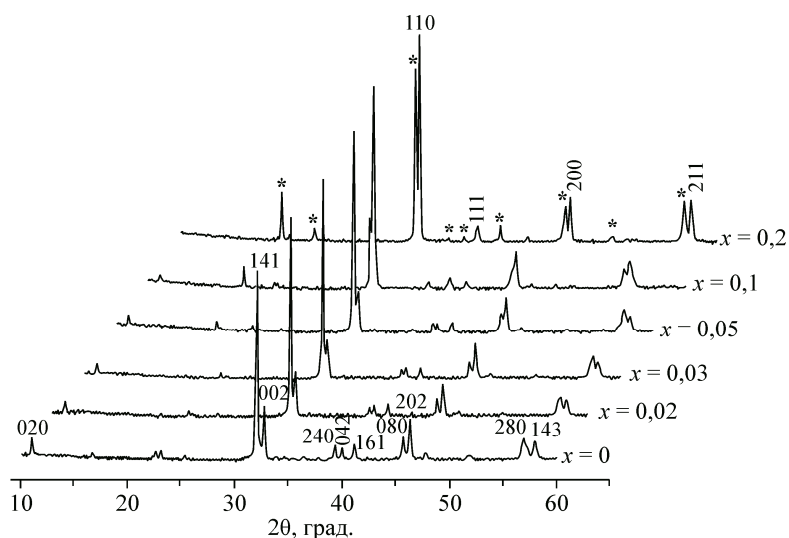


Рис. 4. Дифрактограммы закаленных в вакууме SCFW образцов (дополнительная фаза двойного перовскита Sr_2CoWO_6 отмечена *)

бальтита стронция и, как было показано ранее, связаны с образованием наноразмерных 90° доменов со структурой браунмиллерита [5, 13—15].

Повышение концентрации допанта приводит к снижению размеров доменов/двойников (с 100 до 55 нм), о чем в нашем случае свидетельствует уширение рефлексов, например рефлекса (020), вплоть до их полного размытия в фоне ($x = 0,2$). Поскольку домены сочленены когерентно, это приводит к сближению структурных параметров (рис. 5) вблизи интерфейсов. В результате при высокой плотности доменных границ ромбические искажения снимаются, и для образца с $x = 0,2$ в доменах образуется браунмиллеритная структура с параметрами $a_b/\sqrt{2} = b_b/4 = c_b/\sqrt{2}$.

Для подтверждения гипотезы о формировании специфической микроструктуры, состоящей из браунмиллеритного типа доменов, были изучены структура ближнего порядка, степени окисления ионов железа и координация атомов железа в исследуемых соединениях с помощью мессбауэровской спектроскопии. Согласно полученным данным (см. таблицу), спектры образцов состоят из двух магнитоупорядоченных секстетов, которые относятся к ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях (в соотношении 1:1), характерных для структуры браунмиллерита. Увеличение содержания допанта в SCFW приводит к повышению координации атомов железа для компенсации избыточного положительного заряда, что отражается в уширении линий и изменении соотношения компонент в спектрах (см. таблицу).

ВЫВОДЫ

Частичное замещение катионов кобальта в структуре SCF высокозарядными катионами W^{6+} ($x \geq 0,03$) при медленном охлаждении на воздухе приводит к эндотаксиальному росту наноразмерных доменов упорядоченного двойного перовскита Sr_2CoWO_6 , распределенных в матрице нестехиометрического $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ перовскита. Понижение кислородной стехиометрии сопровождается наноструктурированием

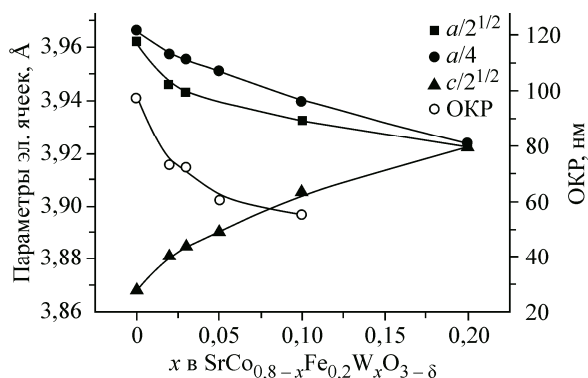


Рис. 5. Зависимость приведенных параметров элементарных ячеек и ОКР для закаленных в вакууме SCFW образцов от содержания допанта

Мессбауэровские параметры для закаленных в вакууме SCFW образцов

x в SCFW	N	Заряд и координация железа	δ , мм/с	ε , мм/с	H , Т	Содержание, %
$x = 0$	1	Fe^{3+} (O)	0,35	-0,34	47,57	51
	2	Fe^{3+} (T)	0,16	0,16	43,33	49
$x = 0,02$	1	Fe^{3+} (O)	0,34	-0,34	47,42	48
	2	Fe^{3+} (T)	0,16	0,18	41,67	52
$x = 0,03$	1	Fe^{3+} (O)	0,34	-0,33	47,60	50
	2	Fe^{3+} (T)	0,17	0,18	41,68	50
$x = 0,05$	1	Fe^{3+} (O)	0,32	-0,25	47,42	55
	2	Fe^{3+} (T)	0,18	0,16	42,28	45
$x = 0,1$	1	Fe^{3+} (O)	0,34	-0,25	48,56	57
	2	Fe^{3+} (T)	0,20	0,16	42,56	40
	3	Fe^{4+} (Π)	0,16			3

Примечания. δ , ε , H — химический сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитное поле соответственно. Символы O, T, Π соответствуют ионам железа с координационными числами 6 (октаэдр), 4 (тетраэдр), 5 (тетрагональная пирамида) соответственно.

ем матрицы — образованием доменов размерами ~50 нм, в которых происходит упорядочение кислородных вакансий, характерное для браунмиллерито-подобной структуры.

Формирование микрогетерогенной системы, как показано нами ранее [15], может являться причиной улучшения транспортных и термомеханических свойств мембранных и электродных материалов. Условия существования микродоменной текстуры SCFW материалов при высоких температурах и различных p_{O_2} будут рассмотрены в последующих работах.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-31240).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sunarso J., Baumann S., Serra J.M. et al. // J. Membr. Sci. – 2008. – **320**. – P. 13.
2. Shao Z., Xiong G., Tong J. et al. // Sep. Purif. Technol. – 2001. – **25**. – P. 419.
3. Starkov I.A., Kozhemyachenko A.S., Bychkov S.F. et al. // Bull. Russ. Academy Sci.: Physics. – 2010. – **74**. – P. 1059.
4. Zhogin I.L., Nemudry A.P., Glyanenko P.V. et al. // Catalys. Today. – 2006. – **118**. – P. 151.
5. Savinskaya O., Nemudry A. // J. Solid State Electrochem. – 2011. – **15**. – P. 269.
6. Popov M.P., Starkov I.A., Bychkov S.F. et al. // J. Membr. Sci. – 2014. – **469**. – P. 88.
7. Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П. // Сб. тез. Школы-конф. молодых ученых "Неорган. соед. и функц. матер." – 2013. – С. 48.
8. Savinskaya O.A., Nemudry A.P., Nadeev A.N. et al. // Solid State Ionics. – 2008. – **179**. – P. 1076.
9. Viola M.C., Martinez Lope M.J., Alonso J.A. et al. // Chem. Mater. – 2003. – **15**. – P. 1655.
10. Zhou Q., Kennedy B.J., Elcombe M.M. // J. Solid State Chem. – 2007. – **180**. – P. 541.
11. Demont A., Sayers R., Tsiantsouri M.A. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – **135**. – P. 10114.
12. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., Doorn R.H.E. et al. // Solid State Ionics. – 1993. – **63-65**. – P. 816.
13. Nakayama N., Takano M., Inamura S. et al. // J. Solid State Chem. – 1987. – **71**. – P. 403.
14. Lindberg F., Svensson G., Istomin S.Ya. et al. // J. Solid State Chem. – 2004. – **177**. – P. 1592.
15. Markov A.A., Savinskaya O.A., Patrakeev M.V. et al. // Solid State Chem. – 2009. – **182**. – P. 799.