

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

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**© 2007 А.Н. Надеев<sup>1\*</sup>, С.В. Цыбуля<sup>1,2</sup>, А.Н. Шмаков<sup>1</sup>, Г.Н. Крюкова<sup>3</sup>, И.С. Яковлева<sup>1</sup>,  
Л.А. Исупова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет<sup>3</sup>GNF e.V., Berlin-Adlershof, Германия

Статья поступила 7 февраля 2007 г.

Методом высокотемпературной рентгенографии с использованием синхротронного излучения исследована серия образцов La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>, имеющих структуру перовскита. В данной серии наблюдается морфотропный фазовый переход ( $0,3 \leq x \leq 0,4$ ) из ромбической ( $0 \leq x < 0,3$ ) модификации в кубическую ( $0,4 < x \leq 0,75$ ). Образцы из области морфотропного перехода (ОМП) при комнатной температуре имеют сильно разупорядоченную микроблочную структуру, связанную с их фазовой гетерогенностью, что, согласно данным высокотемпературной рентгенографии, является результатом частичного расслоения в процессе охлаждения высокотемпературного гомогенного твердого раствора, формирующегося при температуре синтеза (1200 °С).

**Ключевые слова:** перовскит, морфотропный фазовый переход, синхротронное излучение.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время твердые растворы со структурой перовскита ABO<sub>3</sub> вызывают повышенный интерес в связи с аномалиями физических и химических свойств, в том числе в связи с исследованиями таких важных явлений, как высокотемпературная сверхпроводимость [ 1, 2 ], эффект колоссального магнитосопротивления [ 3, 4 ], кислородно-ионная электрическая проводимость [ 5 ]. Твердые растворы со структурой перовскита La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (где A = Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) на основе феррита лантана могут использоваться в качестве кислородпроницаемых мембран, а также как катализаторы в реакциях дегидрирования, частичного и полного окисления [ 6—8 ], благодаря стабильности в реакционных средах в широком диапазоне температур.

Замещение La<sup>3+</sup> на катионы с более низкой степенью окисления приводит к различным структурной точки зрения результатам в зависимости от природы катиона. В случае Ca<sup>2+</sup> гомогенные твердые растворы образуются только в ограниченной области составов — до  $x \leq 0,17$  [ 9 ]. При больших значениях  $x$  кислородные вакансии, возникающие за счет гетеровалентного замещения, упорядочиваются: при  $x = 0,66$  формируется структура LaCa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [ 10 ], а в области средних составов  $0,3 < x < 0,6$  возможно формирование протяженных планарных дефектов или 1D наноструктурированных состояний [ 9 ]. Для системы La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>, напротив, показана возможность образования широкого ряда твердых растворов — рентгенографически однофазных образцов для  $0 \leq x \leq 0,8$  [ 11 ].

Фазовый состав и структуру образцов в системе La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> исследовали в ряде работ, в частности, [ 12—14 ], но имеющиеся в литературе данные противоречивы. В работе [ 12 ] от-

\* E-mail: nadeev@catalysis.ru

мечается, что при синтезе по методу Пекини образцы серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) являются однофазными со структурой перовскита, однако нет данных для составов  $x > 0,6$ . В работе [ 13 ] по результатам исследования серии образцов, синтезированных керамическим методом на воздухе, утверждается, что при  $0,2 < x < 0,3$  имеет место морфотропный фазовый переход от ромбической модификации перовскита к ромбоэдрической, при этом непосредственно для состава  $x = 0,3$  образец представляет собой смесь двух фаз. Двухфазными по [ 13 ] являются также образцы при  $x \geq 0,6$  (смесь ромбоэдрической и кубической фаз). В работе [ 14 ] также не удалось синтезировать однофазные твердые соединения состава  $0,5 \leq x \leq 0,9$ . В работе [ 15 ] показано, что, используя механохимический метод синтеза, можно получить рентгенографически однофазные твердые растворы в широком ряду составов до  $x = 0,75$  включительно, однако при этом имеет место морфотропный фазовый переход из ромбической модификации в кубическую при  $0,3 \leq x \leq 0,4$ . Отмечено, что образцы из области морфотропного фазового перехода обладают максимальной каталитической активностью.

Исходя из анализа приведенных литературных данных по фазовому составу образцов различного приготовления [ 12—14 ], а также данных работы [ 12 ], в которой методом ДТА показано изменение содержания кислорода в образцах при нагревании и охлаждении, можно предположить, что одним из основных факторов, влияющих на структуру образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , является содержание в них кислорода, что, в свою очередь, определяется температурой, парциальным давлением кислорода и условиями охлаждения при синтезе. Это также означает возможность структурных изменений образцов при нагревании и охлаждении, связанных с изменением содержания в них кислорода.

Данная статья посвящена изучению структурных особенностей гетеровалентных твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,75$ ), синтезированных механохимическим методом, при высоких температурах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  составов  $0 \leq x \leq 0,75$  были синтезированы механохимическим методом, заключающимся в предварительной механической обработке смеси исходных реагентов соответствующих соединений в шаровой мельнице и последующем прокаливании при высоких температурах. Образцы были синтезированы при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 10 ч из предварительно мехактивированной (в течение 3 мин в шаровой центробежно-планетарной мельнице АПФ-5) смеси простых оксидов [ 15 ]. 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 [ 16 ].

Эксперименты по рентгеновской дифракции проводили в центре синхротронных исследований ИЯФ СО РАН. Рентгенограммы были получены на станции синхротронного излучения на четвертом канале с длиной волны излучения  $0,368 \text{ \AA}$ . Эта станция оборудована высокотемпературной камерой, позволяющей вести нагрев в атмосфере воздуха до  $1100^\circ\text{C}$ , и двухкоординатным детектором Image Plate Mar345 (Германия), обеспечивающим быструю регистрацию дифракционной картины. Благодаря наличию двухкоординатного детектора время съемки одной рентгенограммы в широком интервале углов составляет около 1 мин.

Так как разрешение дифракционных пиков при использовании длины волны излучения  $0,368 \text{ \AA}$  оказалось в ряде случаев недостаточным, были проведены также дополнительные исследования образцов из области морфотропного перехода на станции высокого разрешения [ 17 ] на втором канале с длиной волны  $1,5406 \text{ \AA}$  (при комнатной температуре).

Значения полуширины, интегральные интенсивности 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 [ 18 ], используя 8—10 пи-

ков. Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронном микроскопе JEM-1020 (Япония) (ускоряющее напряжение 200 кВ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограмм с использованием коротковолнового излучения ( $\lambda = 0,368 \text{ \AA}$ ) серии образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  показал, что при комнатной температуре фазовый состав образцов, соответствующий структуре перовскита (рис. 1), хорошо согласуется с данными, полученными нами ранее методом РФА [15] на этих же образцах. Для образцов состава  $x < 0,3$  наблюдается ромбическая модификация перовскита (см. таблицу), при  $x > 0,4$  дифракционные картины соответствуют фазе перовскита кубической модификации, и нами не обнаружено каких-либо признаков ромбоэдрического искажения кубической ячейки, в отличие от данных работы [13]. Рентгенограммы образцов состава  $x = 0,3$  и  $0,4$ , относящихся к ОМП (см. таблицу), характеризуются заметным уширением пиков (см. рис. 1). Однако это уширение связано, главным образом, не с микроструктурой образцов, а с перекрытием дифракционных пиков двух фаз твердых растворов с близкими параметрами решетки. Об этом свидетельствует эксперимент, выполненный на станции высокого разрешения: все дифракционные пики расщепляются, как это показано на примере дифракционного пика 200 (индексы кубической фазы) (рис. 2) для образца с  $x = 0,4$ . Таким образом, образцы в области морфотропного перехода представляют собой

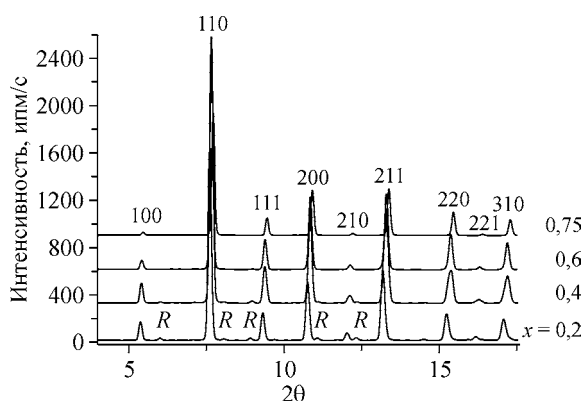


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , полученные с использованием коротковолнового излучения ( $\lambda = 0,368 \text{ \AA}$ ).

Индексы приведены в кубической установке. R — дополнительные дифракционные пики, появляющиеся вследствие ромбического искажения ячейки

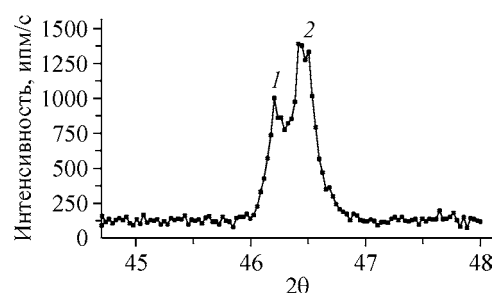


Рис. 2. Участок рентгенограммы высокого разрешения для образца  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$  из области морфотропного фазового перехода (1 — ромбическая фаза, 2 — кубическая фаза), полученный с использованием излучения  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

Параметры решетки образцов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

x	Ромбическая фаза, группа симметрии $Pnma$ ( $Z = 4$ )					Кубическая фаза, $Pm\bar{3}m$ ( $Z = 1$ )	
	a, $\text{\AA}$	b, $\text{\AA}$	c, $\text{\AA}$	V, $\text{\AA}^3$	(V/Z), $\text{\AA}$	a, $\text{\AA}$	(V/Z), $\text{\AA}$
0	5,565(2)	7,853(4)	5,559(2)	242,95	60,74	—	—
0,2	5,551(4)	7,865(9)	5,544(3)	242,03	60,51	—	—
0,3	5,545(7)	7,860(1)	5,540(5)	241,38	60,35	3,892(2)	58,95
0,4	5,604(4)	7,991(8)	5,374(6)	240,66	60,17	3,889(2)	58,82
0,6	—	—	—	—	—	3,878(1)	58,32
0,7	—	—	—	—	—	3,874(1)	58,14
0,75	—	—	—	—	—	3,869(1)	57,92

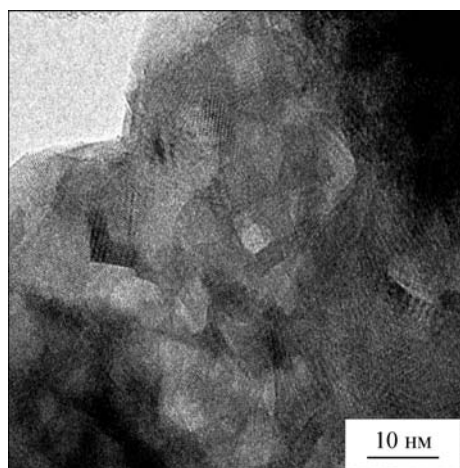
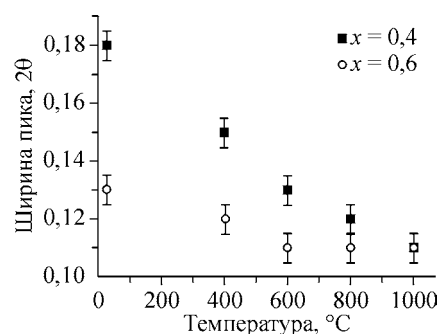


Рис. 3. Микроструктура образца  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$

Рис. 4. Зависимость интегральной ширины пика 211 от температуры образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,4$  и  $x = 0,6$ )



смесь как минимум двух фаз — твердых растворов на основе структуры перовскита кубической и ромбической модификации (на присутствие последней указывает наличие некоторых очень слабых рефлексов, характерных для ромбической фазы, см. рис. 1).

Параметры решетки исследованных твердых растворов (см. таблицу), хорошо согласуются с ранее опубликованными [15]. С увеличением содержания катионов стронция в образцах наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки (в расчете на одну формульную единицу), несмотря на то, что эффективные радиусы катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , согласно [19], примерно одной величины. При переходе от ромбической модификации перовскита к кубической объем элементарной ячейки меняется скачком (см. таблицу).

Из данных электронной просвечивающей микроскопии следует, что размеры частиц в образцах всей серии составляют 0,5—2 мкм. Вследствие этого снимки высокого разрешения можно получить только с относительно тонких (не более 500 Å) краевых участков частиц. Для образца  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$  наблюдается сильно разупорядоченная микроблочная структура (рис. 3). Размер блоков в приповерхностных слоях частиц составляет около 100 Å. Однако размер областей когерентного рассеяния (ОКР), определяемый из уширения рентгеновских дифракционных пиков по методу Вильямсона—Холла, составляет в среднем около 900 Å. Эти существенные различия, очевидно, связаны с тем, что данные рентгеновской дифракции являются усредненными по всему объему образца, в то время как данные электронной микроскопии высокого разрешения относятся к тонкой приповерхностной области частиц, просвечиваемой пучком электронов. Можно полагать, что "ядро" частицы имеет большие размеры по сравнению с наноструктурированной "корочкой".

Проведенные высокотемпературные эксперименты на четвертом канале станции синхротронного излучения показали, что при нагревании образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,4, 0,6$ ) на воздухе до определенной температуры быстро (через 5 мин) устанавливалось состояние, при котором дифракционная картина не меняется.

Для образца  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$  из ОМП с увеличением температуры наблюдали исчезновение дифракционных пиков ромбической модификации, а также сужение дифракционных пиков. Для пика 211 образца с  $x = 0,6$  и из ОМП с  $x = 0,4$  были построены графики зависимости интегральной ширины от температуры (рис. 4). Для образца с  $x = 0,4$  интегральная ширина значительно уменьшается при увеличении температуры, для образца с  $x = 0,6$  ширина меняется мало. При температуре 1000 °C значения интегральной ширины пиков обоих образцов сравниваются и выходят на инструментальный уровень. С учетом фазовой неоднородности образца  $x = 0,4$  можно сделать вывод, что при его нагревании такая фазовая неоднородность исчезает. Рентгенограмма образца состава  $x = 0,4$  в области температур выше 600 °C представляет собой дифракционную картину, характерную для гомогенного твердого раствора со структурой кубического перовскита. Таким образом, наблюдаемые при комнатной температуре две фазы твердых растворов (кубической и ромбической модификаций перовскита) являются следствием расщепления высокотемпературной фазы при ее охлаждении на воздухе.

Следует отметить, что подобные явления, по-видимому, характерны для образцов твердых растворов со структурой перовскита в ОМП. Так, в работе [20] микроблочная структура частиц была зафиксирована в образце состава  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  из ОМП. В нем также наблюдали наличие двух фаз (ромбоэдрической и кубической), сосуществующих в виде кристаллических блоков нанометровых размеров в объеме каждой отдельно взятой частицы образца с размерами 1,5—2 мкм. Не исключено, что такая микроструктура также сформировалась в результате расслоения высокотемпературного гомогенного твердого раствора при охлаждении.

Роль кислорода в процессах структурной перестройки требует дальнейшего уточнения. Согласно ранее полученным данным о термопрограммированном восстановлении, при комнатной температуре значение  $\delta$  близко к нулю [7] практически для всех образцов исследуемой нами серии вследствие увеличения степени окисления железа. Однако предварительные данные термогравиметрических измерений показывают, что при нагреве на воздухе образца состава  $x = 0,4$  до  $1000^\circ\text{C}$  содержание кислорода уменьшается на  $\delta \approx 0,1$  (при охлаждении на воздухе кислород снова поглощается). Для уточнения роли слабосвязанного кислорода в процессах структурных и микроструктурных изменений при нагреве и охлаждении образцов, описанных в настоящей работе, мы намерены в дальнейшем выполнить сравнительные высокотемпературные эксперименты на воздухе и в вакууме в сопоставлении с данными термического анализа.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что фазы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,75$ ), полученные по механохимической технологии, соответствуют ромбической и кубической модификации перовскита. Образцы номинальных составов с  $x = 0,3$  и  $0,4$  являются двухфазными при комнатной температуре и могут быть отнесены к области морфотропного фазового перехода. Обе фазы формируются в процессе частичного распада гомогенного твердого раствора, существующего при температурах выше  $600^\circ\text{C}$ . Таким образом, в области температур каталитических реакций ( $600\text{—}900^\circ\text{C}$ ) для образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0,3$  и  $0,4$  наблюдаются существенные изменения структуры; возможно, что именно они и определяют высокую каталитическую активность.

Авторы благодарят А.И. Анчарова за содействие в проведении высокотемпературных исследований на четвертом канале станции синхротронного излучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоликов Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. // Журн. неорган. химии. – 1989. – **34**, № 10. – С. 2451 – 2468.
2. Теплых А.Е., Пирогов А.Н., Меньшиков А.З., Базуев Г.В. // Физика твердого тела. – 2000. – **42**, № 12. – С. 2175 – 2182.
3. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. – 2000. – **26**, № 3. – С. 231 – 261.
4. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. // Успехи физ. наук. – 2001. – **171**, № 2. – С. 121 – 148.
5. Пальгуйев С.Ф. // Журн. прикладн. химии. – 2000. – **73**, вып.11. – С. 1745 – 1755.
6. Isupova L.A., Yakovleva I.S., Gainutdinov I.I. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2004. – **81**, N 2. – P. 373 – 382.
7. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Аликина Г.М. и др. // Кинетика и катализ. – 2005. – **46**. – С. 773 – 779.
8. Исупова Л.А., Яковлева И.С., Рогов В.А. и др. // Там же. – 2004. – **45**. – С. 473 – 780.
9. Исупова Л.А., Садыков В.А. // Катализ в промышленности. – 2003. – № 4. – С. 3 – 16.
10. Grenier J.-C., Pouchard M., Hagenmuller P., Komornicky S. // Mat. Res. Bull. – 1982. – **17**. – P. 55 – 61.
11. Исупова Л.А., Надеев А.Н., Яковлева И.С., Цыбуля С.В. // Кинетика и катализ. – 2008. – **49**, № 1 (в печати).
12. Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi S., Fueki K. // J. Solid State Chem. – 1985. – **58**. – P. 257 – 266.
13. Dann S.E., Currie D.B., Weller M.T. // Ibid. – 1994. – **109**. – P. 134 – 144.
14. Yue Wu, Tao Yu, Bo-sheng et al. // J. Catal. – 1989. – **120**. – P. 88 – 107.
15. Yakovleva I.S., Isupova L.A., Tsybulya S.V. et al. // J. Mater. Sci. – 2004. – **39**. – P. 5517 – 5521.
16. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986.
17. Шмаков А.Н., Мьтниченко С.В., Цыбуля С.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**. – С. 85 – 87.
18. Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П. // Там же. – 1996. – **37**, № 2. – С. 379 – 382.
19. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, N 5. – P. 751 – 767.
20. Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Исупова Л.А. и др. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 1. – С. 92 – 97.