

УДК 541.124.16+541.182.8

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ- И МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

© 2009 г. М. И. Ивановская*, Д. А. Котиков*, В. В. Паньков*, В. В. Зырянов**

*Учреждение Белорусского государственного университета

“Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”, Минск,

e-mail: ivanovskaya@bsu.by

**Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, Новосибирск

Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Методами РФА, СЭМ, РФЭС и ЯГР-спектроскопии исследованы термостимулируемые структурно-фазовые превращения в сложнооксидных наноконпозиатах на основе перовскита $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с дополнительно введенным высокодисперсным оксидом железа. Наноконпозиаты синтезированы золь–гель- и механохимическим методами. Показано, что добавление к ксерогелю $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ оксида железа (III) в виде золя увеличивает термическую стабильность кубической перовскитной структуры. Эффект стабилизации обусловлен частичным экранированием поверхности перовскита тонким слоем Fe_2O_3 , затрудняющим выход кобальта на поверхность с образованием Co_3O_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды на основе $\text{SrCo}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$, имеющие структуру перовскита, являются перспективными материалами для кислородных мембран, предназначенных для использования в высокотемпературных электрохимических устройствах [1]. Легирование кобальтита стронция ионами Fe^{3+} уменьшает кислородную нестехиометрию и стабилизирует перовскитную кристаллическую решетку. При этом наблюдается рост концентрации электронных носителей заряда, преимущественно кислородных вакансий. Одновременно возможна стабилизация ионов в степенях окисления Co^{4+} и Fe^{4+} [2]. Наряду со стабилизирующим воздействием на структуру перовскита присутствие ионов железа в кристаллической решетке может приводить к ухудшению некоторых свойств материала. С целью стабилизации перовскитной структуры без ухудшения каталитических свойств и повышения газонепроницаемости керамики предложено добавление оксида железа к $\text{SrCo}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ при механохимической активации [3].

Одним из эффективных путей совершенствования микроструктуры высокотемпературной керамики является использование методик синтеза и различных высокоактивных воздействий, обеспечивающих получение композитов в наноразмерном состоянии. Таким методикам в последние годы уделяется большое внимание [4–6]. В данной работе изучены структурные особенности композитов состава $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_x + \frac{1}{8}\text{Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных золь–гель- и механохимическим методами. Эти методики

активно используются для синтеза оксидных материалов различного назначения, но пока недостаточно изучены их возможности при синтезе перовскитных структур, предназначенных для изготовления высокотемпературных мембран. Важно отметить, что золь–гель-методика синтеза оксидных систем позволяет вводить оксид железа в систему в виде золя, что благоприятствует гомогенному распределению активной фазы перовскита и вводимой добавки Fe_2O_3 в композите.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золь–гель-метод. Образец 1 получали совместным осаждением гидроксидов кобальта и железа из нитратных солей Co^{2+} и Fe^{3+} с последующим промыванием осадка и переводом его в золь. К золю гидроксидов кобальта и железа добавляли раствор нитрата стронция и высушивали до получения ксерогеля. К ксерогелю добавляли коллоидный раствор гидроксида железа (III), полученный золь–гель-методом [7]. Образец высушивали и прокаливали на воздухе при 850°C , 2 ч.

Метод механохимической активации (МХА). Образец 2 получали трехкратным активированием смеси SrCO_3 , Fe_2O_3 и CoO в мельнице со стальными шарами в течение 5 мин и прокаливанием при 1050°C . К полученному продукту добавляли порошок Fe_2O_3 и смесь активировали в мельнице в течение 10 мин и прокаливали на воздухе при 850°C , 2 ч.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре *HZG-4A* с использованием $\text{Co } K_\alpha$ -излучения (MnO_2 -фильтр).

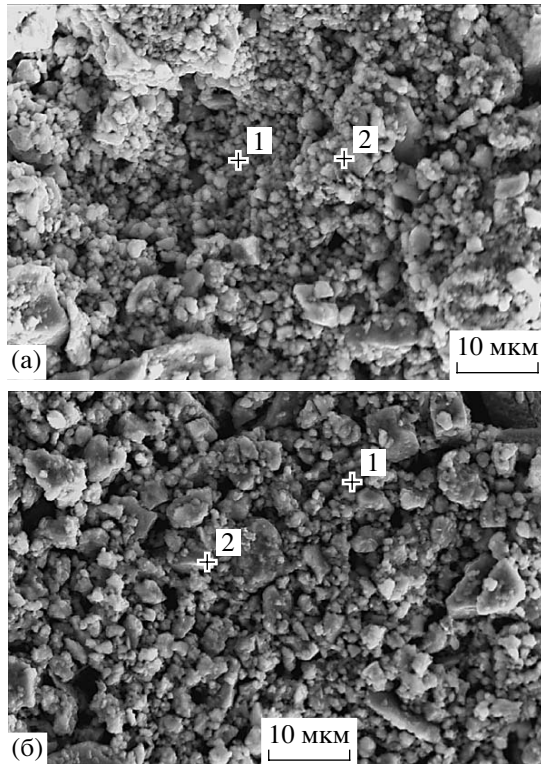


Рис. 1. Снимки СЭМ: а – образец 1, б – образец 2.

РФЭС записывали на спектрометре ЕС 2401 с использованием Mg K_{α} -излучения после очистки поверхности ионами Ag^+ в течение 3 мин. Для калибровки спектров использовали линию C 1s (284.6 эВ).

Сканирование поверхности образцов и рентгеновский микроанализ (РМА) проводили на электронном микроскопе LEO 1420.

ЯГР-спектры записывали на спектрометре SM 2201 с использованием источника $^{57}Co(Rh)$ мощностью 15 мКюри при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образец 1, полученный золь–гель-методом, после прокаливания при 850°C состоит из фазы перовскита с небольшой примесью Co_3O_4 . Параметр элементарной ячейки перовскитной фазы $a = 3.866 \text{ \AA}$, а ОКР 35 нм. Газонепроницаемая керамика из такого образца формируется в процессе прокаливания при 1200°C, при этом наблюдается увеличение ОКР до 50 нм, уменьшение содержания примеси Co_3O_4 и, по-видимому, появление в следовых количествах CoO . Образование Co^{2+} может происходить в результате реакции диспропорционирования: $2 Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Co^{4+}$, ионы Co^{4+} сохраняются в структуре перовскита, а Co^{2+} образуют отдельную фазу, регистрируемую методом РФА. Образование CoO является нежелательным, по-

скольку может снижать электропроводность композита.

Образец 2 после МХА наряду с фазой перовскита содержит в виде примесей $SrCO_3$ и $\gamma-Fe_2O_3$. МХА, способствуя частичному восстановлению оксидов, стимулирует образование структуры $\gamma-Fe_2O_3$ из введенного аморфного оксида железа. После прокаливания при 850°C образец состоит из фазы перовскита (ОКР 30–35 нм) и примеси Co_3O_4 . В образце 2 выше содержание Co_3O_4 и несколько увеличен параметр элементарной ячейки перовскитной фазы ($a = 3.8938 \text{ \AA}$) относительно образца 1. К увеличению объема элементарной ячейки приводят локальные искажения октаэдров в окружении ионов Fe^{3+} , которые могут быть вызваны частичным восстановлением оксидов при МХА.

Выход кобальта из кристаллической решетки перовскита с образованием фазы Co_3O_4 приводит к уменьшению в ней концентрации электронных носителей заряда, что ухудшает электропроводящие свойства образца 2. Ранее показано [8], что электропроводность образцов перовскитов, полученных МХА, ниже, чем образца, синтезированного золь–гель-методом.

В образце 1 появление кристаллического Fe_2O_3 не обнаружено. По-видимому, оксид железа, введенный в сложнооксидную систему в виде высокодисперсного аморфного гидрозольа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, наряду с диффузией в кристаллическую решетку перовскита, закрепляется на поверхности зерен этой фазы в виде тонкого оксидного слоя. Это предположение подтверждается данными РФЭС и РМА.

Из данных СЭМ следует, что образцы 1 и 2 практически не различаются по морфологии и дисперсности частиц (рис. 1). Однако результаты РМА указывают на неоднородность химического состава отдельных частиц и его несоответствие введенному количеству компонентов. Для образцов 1 и 2 эти различия неодинаковы. Из данных РМА можно сделать некоторое заключение об относительном распределении входящих в состав композита металлов между объемом и поверхностью зерен. Так, на поверхности крупных частиц и блоков образца 2 концентрация стронция выше введенного в ≈ 1.5 раза. Поверхность мелких частиц по содержанию металлов (Co, Fe, Sr) близка к введенному количеству. Содержание стронция на поверхности образца 1 ниже, чем образца 2; при этом, содержание стронция выше относительно введенного на поверхности мелких частиц, а не крупных, как в образце 2. Крупные блоки в образце 1 по соотношению металлов соответствуют их введенному количеству.

Соотношение железа и кобальта относительно введенного количества ($Fe/Co = 1.25$) неодинаково: на поверхности образца 1 выше содержание железа ($Fe/Co = 1.70$), а на поверхности образца 2 – кобальта ($Fe/Co = 1.22$). Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами РФА и подтверждают

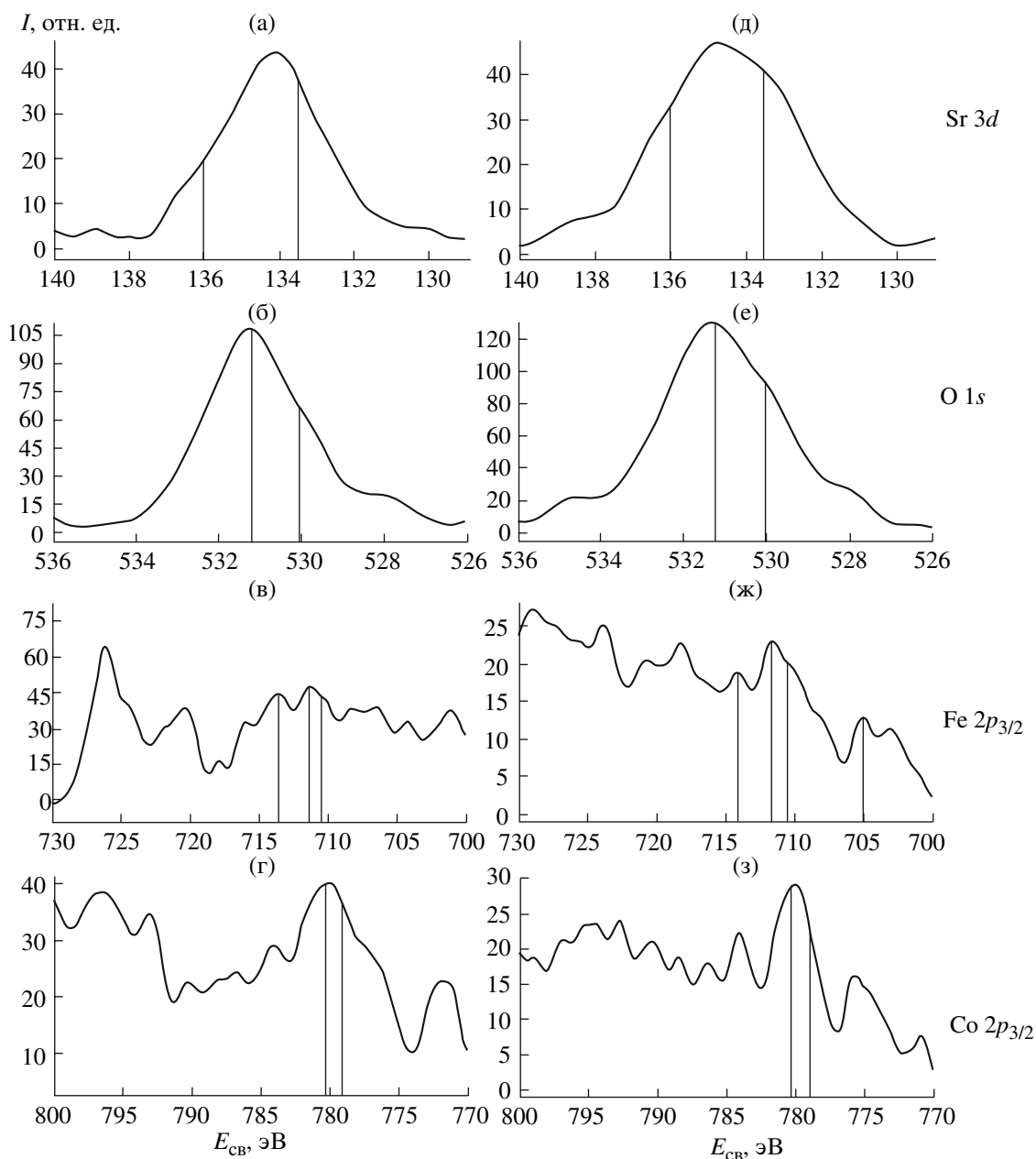


Рис. 2. Спектры РФЭС: а–г – образец 1, д–з – образец 2.

высказанное предположение о преимущественно поверхностном расположении Fe_2O_3 (без образования отдельной фазы) в случае образца, синтезированного золь–гель-методом.

Из полученных данных следует, что в образце 1 крупные блоки и объединения частиц по соотношению компонентов соответствуют перовскиту. Это может быть следствием лучшей спеченности частиц этой фазы в указанном образце, что важно для получения газонепроницаемых мембран. Спеканию частиц перовскита в образце 2 может препятствовать образование Co_3O_4 и SrCO_3 . Для предотвращения образования карбонатов на хими-

чески активной поверхности образца необходимо формирование газонепроницаемой мембраны сразу же после их МХА.

Спектры РФЭС, представленные на рис. 2, отражают неоднородность состояний всех элементов на поверхности зерен синтезированных образцов, что вполне ожидаемо в случае высокодисперсных материалов.

Так, присутствие в спектре $\text{C } 1s$ наряду с основной линией свободного углерода (284.6 эВ) малоинтенсивных линий с $E_{\text{св}} \approx 288\text{--}289$ эВ подтверждает образование карбонатов на поверхности образцов.

Линии Sr 3d в спектрах обоих образцов имеют максимум интенсивности при $E_{\text{св}}$, несколько большей (134.0–134.8 эВ), чем обычно наблюдается в перовскитах разных составов, описанных в литературе (~133 эВ), синтезированных методом Печини [9]. Профиль линий и большая их ширина (полуширина на половине высоты) (образец 1: ПШПВ 2.95 эВ, образец 2: ПШПВ 4.1 эВ) позволяют выделить два состояния Sr^{2+} , одно из которых с $E_{\text{св}} = 133.5$ эВ относится к перовскитной структуре, а другое – к карбонатам (≈ 136 эВ). Данные РФЭС подтверждают сказанное ранее о том, что более эффективно CO_2 взаимодействует с поверхностью перовскита, полученного МХА, чем перовскита, синтезированного золь-гель-методом.

Широкие линии O 1s в спектрах исследованных образцов могут быть обусловлены как их высокой дисперсностью, так и неоднородностью энергетических состояний кислорода вследствие присутствия на поверхности зерен основной фазы перовскита примесных фаз оксидов кобальта, железа и карбоната стронция.

Спектры O 1s являются мало информативными при изучении особенностей структуры рассматриваемых образцов, поскольку значения $E_{\text{св}}$ O 1s в индивидуальных оксидах кобальта и железа и в перовскитах имеют близкие значения (530.0–530.5 эВ). В спектрах O 1s можно выделить две основные линии с $E_{\text{св}} \approx 530$ и 531 эВ, характерными для $\text{O}_{\text{реш}}^{2-}$ как в перовскитах, так и в оксидах (см. рис. 2). Спектр O 1s образца 1 уже (ПШПВ 2.65 эВ), чем образца 2 (ПШПВ 3.0 эВ). Уширение линии O 1s в спектре образца 2 в сторону больших значений $E_{\text{св}}$ (532.0–532.5 эВ) может быть следствием присутствия карбонат-ионов. Небольшое плечо в области $E_{\text{св}} = 528$ эВ может указывать на присутствие в поверхностном слое образца 2 частично восстановленных оксидов, в частности CoO.

Спектры Co 2p и Fe 2p исследованных образцов имеют сложный вид, что затрудняет выявление состояний, различающихся степенью окисления и координационным окружением. Как известно, для 2p-уровней 3d-элементов характерна весьма сложная сателлитная структура спектров. Общие подходы к интерпретации сателлитов пока не найдены, что усложняет анализ спектров и получение достоверной и однозначной информации о возможных состояниях железа и кобальта. Кроме сателлитной структуры анализ РФЭС Co 2p и Fe 2p затрудняют: во-первых, малая величина химического сдвига при изменении степени окисления ионов кобальта и железа на единицу; во-вторых, наличие отрицательного химического сдвига при переходе $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ в оксидных фазах; в-третьих, неодинаковая величина мультиплетного расщепления 2p-уровней и $E_{\text{св}}$ сателлитов у разных состояний железа и кобальта.

С учетом сказанного возможна только качественная сравнительная оценка состояний железа и кобальта в исследованных образцах РФЭС (см. рис. 2). Так, широкий пик с максимумом при 780.1 эВ в спектре Co 2p может свидетельствовать о присутствии в образцах различных состояний кобальта – CoO, Co_3O_4 , $\text{SrCo}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$. Как известно, в случае CoO $E_{\text{св}} \text{Co } 2p_{3/2} = 780.2$ эВ, а в случае $\text{Co}_2\text{O}_3 - 779.1$ эВ. Нет данных о том, на какую величину будет изменяться $E_{\text{св}} \text{Co } 2p$ при переходе $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$. Наличие у основной линии Co 2p низко- и высокоэнергетических сателлитов свидетельствует о присутствии парамагнитных состояний кобальта с разной степенью делокализации заряда.

В спектре Fe 2p можно различить два состояния Fe^{3+} , одно из которых с $E_{\text{св}} = 711.5$ эВ может быть отнесено к Fe_2O_3 , а другое с 710.5 эВ – к Fe^{3+} в перовскитной структуре, поскольку возможно уменьшение ионности связи Fe–O в случае Sr–O–Fe в перовскитах по сравнению с Fe–O–Fe в оксиде железа.

В спектре Fe 2p_{3/2} образца 2 присутствует сигнал небольшой интенсивности с $E_{\text{св}} = 705.2$ эВ, который может быть отнесен к Fe^0 . Присутствие Fe^0 в образце, полученном МХА, можно объяснить внесением примесей железа от стальных шаров мельницы. Повышенная концентрация ионов железа на поверхности образца 1 по сравнению с введенным количеством, отсутствие кристаллических фаз Fe_2O_3 , а также плохо разрешенный РФЭС Fe 2p позволяют предположить расположение Fe_2O_3 в этом образце в виде тонкой пленки, взаимодействующей с поверхностью перовскита.

В [10] методом ЯГР установлена возможность стабилизации состояния Fe^{4+} в механохимически активированных перовскитных структурах SrFeO_3 . Однако наблюдаемая в спектрах Fe 2p_{3/2} обоих образцов линия с $E_{\text{св}} = 713.5\text{--}714$ эВ не может быть отнесена к Fe^{4+} , так как она присутствует и в спектрах образцов, которые были прогреты в водороде (600 °C), присутствие Fe^{4+} в которых вряд ли возможно. Наиболее вероятно принадлежность этой линии к сателлитам, которые характерны для высокоспиновых состояний железа.

Поскольку содержание Fe^{4+} может быть недостаточным для регистрации методом РФЭС, было проведено исследование методом ЯГР образца 2 до и после термообработки в водороде при 600 °C (1 ч).

При комнатной температуре спектр ЯГР образца, прокаленного на воздухе, представляет собой уширенный дублет (рис. 3а). Уширение спектра и отсутствие магнитной структуры могут быть обусловлены не только высокой дисперсностью образца, но и дефектностью его структуры. Полученная величина химического сдвига ($\delta = 0.36$ мм/с) характерна для высокоспинового состояния Fe^{3+} в оксидных системах. Большая величина квадрупольного расщепления свидетель-

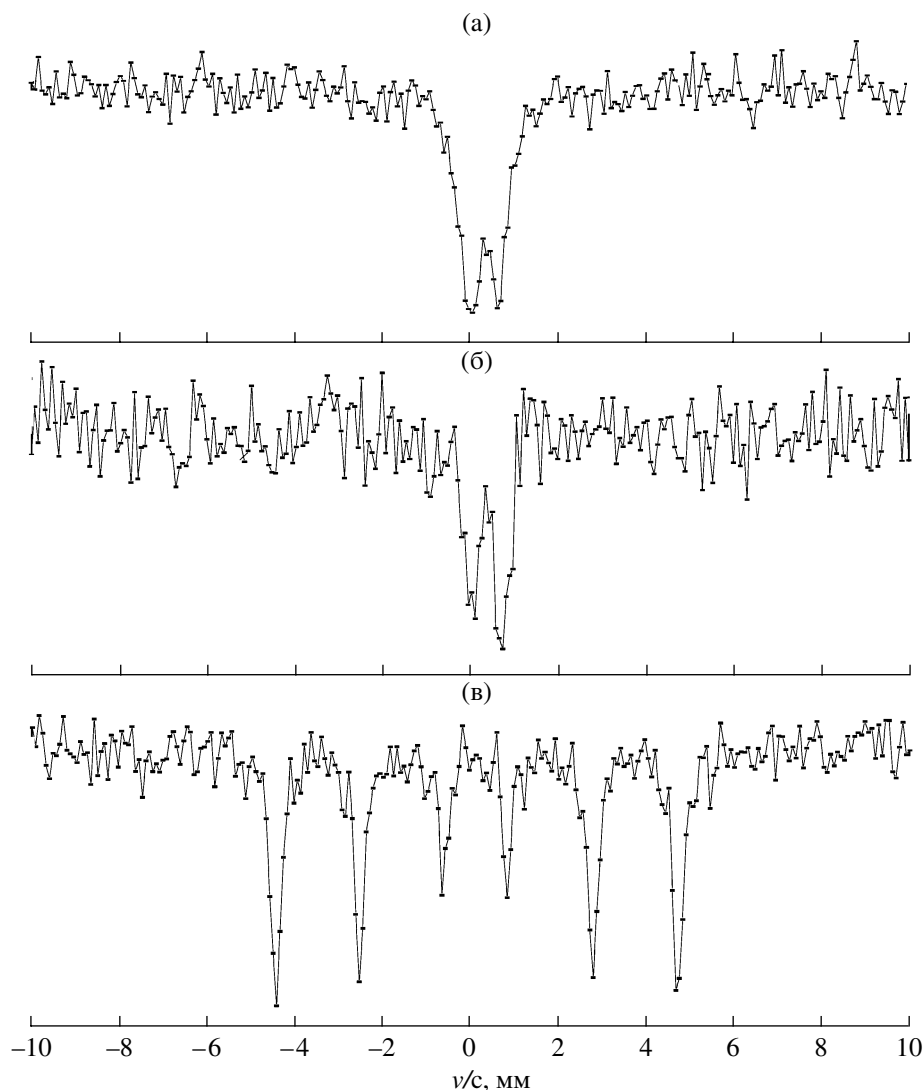


Рис. 3. Спектры ЯГР ^{57}Fe : а – исходный образец 2, б – образец 2, прогретый в водороде (600°C , 1 ч); в – стандарт Fe.

стует о неодинаковой симметрии координационного окружения ионов Fe^{3+} в кристаллической решетке перовскита и в композите в целом. Слабый ферромагнетизм, который проявляется при записи спектров ЭПР таких образцов в виде широкой полосы резонанса, свидетельствует не только о присутствии ионов Fe^{3+} в узлах кристаллической решетки, но и об образовании кластеров типа $(\text{FeO}_5)_x$ [8]. Присутствие состояния Fe^{4+} , а также Fe^{2+} в таком образце методом ЯГР не обнаружено.

Наблюдаемые небольшие изменения в спектре ЯГР образца (рис. 3б) после термообработки в H_2 соответствуют структурным превращениям, регистрируемым рентгенографически. По данным РФА, в восстановленном образце наряду с кубической фазой перовскита присутствуют тетрагональная фаза типа $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-x}$, обогащенная стронцием, и метал-

лическое железо. Параметры спектра ЯГР ($\delta = 0.43$ мм/с, $\Delta E = 0.86$ мм/с) указывают на повышение искажений локальной симметрии координационного окружения Fe^{3+} . На образование Fe^0 указывает появление линий секстета с параметрами, соответствующими металлическому железу (рис. 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных данных следует, что перовскитные структуры в наноразмерном состоянии могут быть получены как МХА смеси порошков солей и оксидов, так и золь-гель-методом с использованием неорганических прекурсоров для получения зольей. Добавление к ксерогелю $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_x$ оксида железа (III) в виде золя увеличивает термическую стабильность кубической перовскитной структуры. Данные РФА, РМА и РФЭС позволяют предположить, что эффект стабилизации обусловлен ча-

стичным экранированием поверхности перовскита тонким слоем Fe_2O_3 , затрудняющим выход кобальта на поверхность с образованием дополнительного количества фазы Co_3O_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта МНТЦ № 3234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qui L., Lee T.H., Lie L.M. et al. Oxygen Permeation Studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 1995. V. 76. P. 321–329.
2. Raccach P., Goodenough J. A Localized-Electron to Collective-Electron Transition in the System $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. No 1. P. 1209–1210.
3. Ivanovskaya M., Ivashkevich L., Lyakhov A. et al. Nanocrystalline Perovskite-like Sr–Ba–Fe–Co Oxides: Stability under Reducing Conditions Physics. Chemistry and Application of Nanostructures. Danvers: World Scientific Publisher, 2003. P. 411–414.
4. Kharton V., Figueiredo F., Kovalevsky A. Processing, Microstructure and Properties of $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 2301–2309.
5. Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Токий В.В. и др. Синтез оксидных нанопорошков для топливных элементов // Междун. науч. конф. “Наноструктурные материалы – 2008. Беларусь. Россия. Украина”. (22–25 апреля 2008 г.) Минск: Беларус. наука, 2008. С. 209.
6. Липилин А.С., Иванов В.В., Котов Ю.А. и др. Суперионные проводники и нанотехнологии в институте электрофизики УрО РАН // Тр. 9-го совещ. с междунар. участием “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. (24–27 июня 2008 г.) Черногоровка: ИПХФ РАН, 2008. С. 92.
7. Котиков Д.А., Ивановская М.И. Использование золь–гель-метода для синтеза различных структурных модификаций оксида железа (III) в наноразмерном состоянии // Вестн. Беларус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География. 2005. № 2. С. 11–15.
8. Ивановская М.И., Котиков Д.А., Ивашикевич Л.С., Зырянов В.В. Структурные особенности перовскитных систем Sr–Fe–Co–O, синтезированных золь–гель- и механохимическим методами // Физико-химические процессы в неорганических материалах. Сб. ст. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004. С. 147–151.
9. Kozhukharov V., Machkova M., Brashkova N., Trapalis Ch. Sol-Gel Route and Characterization of Supported Perovskites for Membrane Application // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2003. V. 26. P. 753–757.
10. Павлюхин Ю.Т., Хайновский Н.Г., Рыков А.И., Медиков Я.Я. Механохимический синтез сверхпроводящих оксидов // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 17. С. 107–113.