

# Влияние реакционной среды на структурные изменения в твердых растворах $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , синтезированных методом Pechini.

*Герасимов Евгений Юрьевич*

## **Введение**

Твердые растворы на основе перовскита с общей формулой  $\text{ABO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{La}$  и др.;  $B = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}$  и др.) привлекают повышенный интерес исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Например, материалы на основе  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) при высоких температурах имеют смешанную – ионную и электронную проводимость и могут использоваться в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как газовые датчики, кислород проницаемые мембраны и электроды твердотельных топливных элементов.

Твердые растворы  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  могут использоваться в качестве катализаторов для процессов газоочистки, в том числе, в реакциях полного окисления. В большинстве работ, посвященных манганитам лантана, прежде всего, уделяется внимание изучению магнитных и других физико-химических свойств, без учета особенностей структуры и микроструктуры твердых растворов. Каталитические свойства этих растворов зависят от методов синтеза и степени замещения катионов. Например, увеличение содержания катионов  $\text{Ca}^{2+}$  повышает подвижность анионов  $\text{O}^{2-}$  в системе, что положительно влияет на каталитическую активность образцов, но снижает их термическую и структурную стабильность. В случае же замещенных манганитов лантана ( $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ), информация о кристаллической структуре, каталитических свойствах и влиянии различных сред на структуру практически отсутствует.

Такие вопросы, как формы кислорода, условия стабильности при высоких температурах и в различных газовых средах, очень слабо освещены в литературе. Как правило, кристаллическую структуру системы  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  исследуют только методом РФА, однако данный подход не учитывает микрофазы и образование дефектов различного типа, которые могут образоваться в ходе высокотемпературных окислительных процессов и фактически являться основными центрами, участвующими в реакциях, оставаясь практически “прозрачными” для анализа методами РФА в силу размерных эффектов.

Одним из основных методов в изучении данных вопросов является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), позволяющая отслеживать и идентифицировать появление и дальнейшее изменение микрофаз, дефектов и пр.

### ***Методы исследования.***

Данные электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на приборе JEM-2010 (Япония) с разрешением 1.4 Å. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводился с использованием энерго-дисперсионного спектрометра EDX с Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ.

Исследования изменений фазового состава образцов с температурой на воздухе и в условиях вакуума ( $\sim 10^{-3}$  мБар) проводились на станции «Прецизионная дифрактометри» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ).

Рентгенограммы исследуемых образцов снимались на дифрактометре HZG 4-C (Freiberger Präzisionsmechanik, Germany) с использованием монохроматизированного (плоский графитовый монохроматор на дифрагированном пучке)  $\text{Cu-K}\alpha$  излучение в интервале углов  $10^\circ - 75^\circ$  ( $2\theta$ ) методом сканирования по точкам. Шаг сканирования –  $0,05^\circ$ , время накопления в точке – 3 сек.

Исследование химического состава поверхности катализаторов было проведено на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение  $\text{Al K}\alpha$  ( $h\nu = 1486.74$  эВ).

*Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение;*

В исходном состоянии образцы серии  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  представляли собой рентгенографически однофазные твердые растворы со структурой перовскита, параметры элементарных ячеек представлены в таблице. По данным РФА (Табл. 1) внутри серии  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  наблюдается морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической в орторомбическую сингонию, что, по-видимому, связано с увеличением содержания катионов Fe в подрешетке Mn. Так, например, для образца  $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  характерно сосуществование двух фаз со структурой перовскита (орторомбической и ромбоэдрической). В случае  $\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$  ромбоэдрическая модификация перовскита не наблюдается. Из анализа микроискажений рассчитанной по формуле Вильямсона – Холла видно, что количество микроискажений в структуре возрастает с увеличением катионов Fe в подрешетке Mn.

Табл. 1 Параметры элементарных ячеек для твердых растворов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$

образец	Пр. группа	Параметры элементарной ячейки	Объем элементарной ячейки $V/Z$ ( $\text{Å}^3$ )	$D$ ( $\text{Å}$ )	$\Delta d/d$
<b>исходные</b>					
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	R-3c	$a=b=5.514(1)$ $c=13.310(1)$	58.41		
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	P n m a	$a=5.486(1)$ $b=7.769(1)$ $c=5.524(1)$	58.86	950	$1.8 \cdot 10^{-4}$
	R-3c	$a=b=5.521(1)$ $c=13.352(4)$	58.74	-	-
$\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	P n m a	$a=5.512(1)$ $b=7.805(1)$ $c=5.536(1)$	59.54	920	$7.4 \cdot 10^{-4}$
$\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	P n m a	$a=5.543(1)$ $b=7.832(1)$ $c=5.556(1)$	60.30	750	$1.1 \cdot 10^{-3}$

По данным ПЭМВР (рис. 1) образцы также являлись однофазными твердыми растворами со структурой перовскита. Особенностью данной серии образцов является наличие пор на поверхности, образовавшихся в ходе удаления функциональных групп с поверхности материала. Частицы перовскита имели округло – пластинчатую форму с размерами частиц 100 нм – 1 микрон, составляющими дендритоподобные агломераты с размерами порядка нескольких микрон.

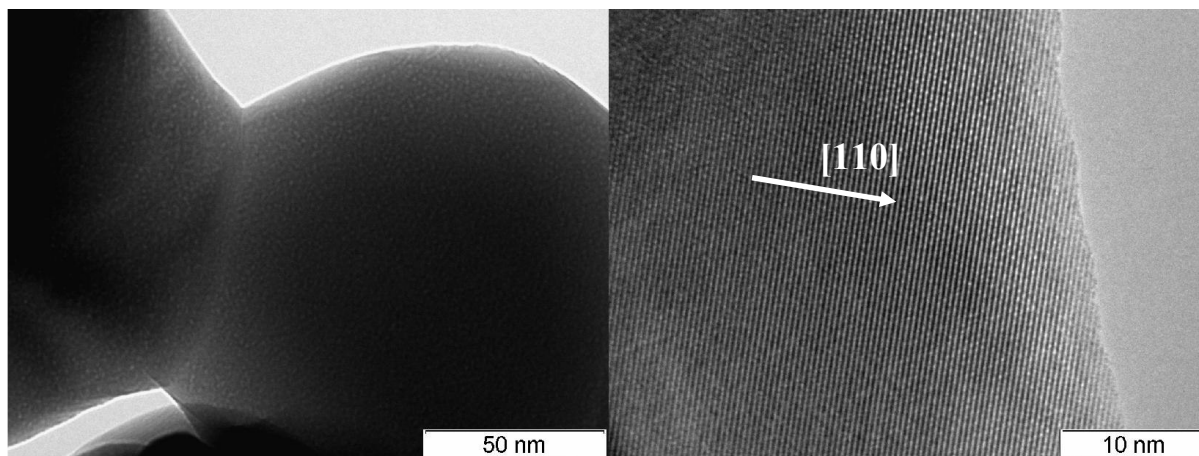


Рис. 1 Снимки ПЭМВР (а) - морфологии  $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ , иллюстрирующее наличие микропор на поверхности. (б) – кристаллической решетки образца  $\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$

Методом XPS был исследован состав поверхности серии образцов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ . Относительные концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое катализаторов, определенные на основании данных РФЭС, представлены в таблице 2. Значения энергий связи  $\text{Mn}2p_{3/2}$ ,  $\text{Fe}2p_{3/2}$ ,  $\text{La}3d_{5/2}$  и  $\text{O}1s$  – приведены в таблице 3. В соответствии с данными РФЭС для исследованных катализаторов атомное соотношение

[Fe]/[La] и [Mn]/[La] ниже стехиометрического соотношения. Атомное соотношение [Fe]/[Mn] также ниже стехиометрического.

**Таблица 2.** Атомные отношения элементов в приповерхностном слое катализаторов.

№	Образец	[Fe]/[La]		[Mn]/[La]		[Fe]/[Mn]		[O]/[La]	[C]/[La]
		синтез	XPS	синтез	XPS	синтез	XPS		
1	x=0.2	0.2	0.06	0.8	0.51	0.25	0.13	3.11	1.53
2	x=0.4	0.4	0.14	0.6	0.39	0.67	0.35	2.92	1.33
3	x=0.6	0.6	0.17	0.4	0.28	1.5	0.62	3.14	3.13
4	x=0.8	0.8	0.23	0.2	0.15	4	1.51	3.20	3.12

**Таблица 3.** Значения энергий связи  $Mn2p_{3/2}$ ,  $Fe2p_{3/2}$ ,  $La3d_{5/2}$  и  $O1s$  (эВ). Для калибровки шкалы энергий связи использована линия  $C1s$  ( $E_{св} = 284.80$  эВ).

№	Образец	$Mn2p_{3/2}$	$Fe2p_{3/2}$	$La3d_{5/2}$	$O1s$
1	x=0.2	642.29	710.95	834.26	529.51
					531.27
					533.33
2	x=0.4	642.30	710.91	834.29	529.57
					531.56
					533.62
3	x=0.6	642.31	710.85	834.48	529.96
					532.15
					533.92
4	x=0.8	642.35	710.79	834.37	529.85
					532.07
					533.75

По данным XPS в исследованных катализаторах лантан находится в состоянии  $La^{3+}$  в составе перовскита и, частично, в составе карбоната лантана  $La_2(CO_3)_3$ . Катионы железа присутствуют в состоянии  $Fe^{3+}$  в тетраэдрическом кислородном окружении. Катионы

марганца в исследованных катализаторах находятся в состоянии  $Mn^{4+}$ , т.к. значения энергии связи для  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  близки нельзя исключать присутствие марганца в состоянии  $Mn^{3+}$ . Кроме того, можно сделать вывод, что поверхность образцов довольно сильно обогащена  $La_2(CO_3)_3$ , а соотношение  $Mn/Fe$  не соответствует заданной стехиометрии, что предположительно связано с более высокой подвижностью катионов  $Mn$ .

В процессе каталитической реакции на структуру и микроструктуру образца воздействуют изменения температуры и среда с пониженным парциальным давлением кислорода. Поэтому, чтобы отдельно рассмотреть влияние этих факторов, образцы подвергались прокаливанию в вакууме и воздушной среде до температур  $1100^{\circ}C$ .

По данным РФА при проведении нагрева  $LaMn_{1-x}Fe_xO_{3\pm\delta}$  до  $900^{\circ}C$  на воздухе не происходит существенных перемен в составе образцов: смещение пиков происходит в силу температурного расширения, появления или исчезновения новых пиков не зафиксировано. Вследствие этого можно говорить о стабильности образцов в данном температурном диапазоне.

Поскольку при прокаливании на воздухе со структурой и микроструктурой образцов не происходило видимых изменений, в дальнейших экспериментах проводилось прокалывание образцов в вакууме до температур  $900^{\circ}C$ .

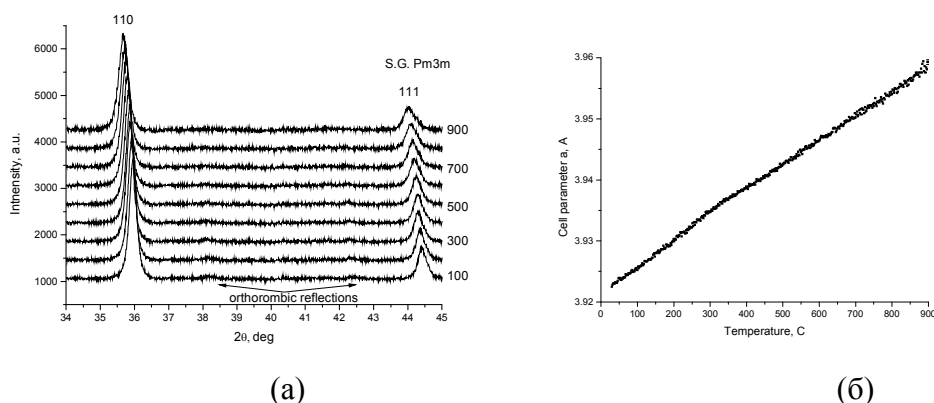


Рис. 2(а) - Рентгенограммы ряда твердых растворов  $LaMn_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  при нагреве в вакууме в диапазоне температур  $100^{\circ} - 900^{\circ}C$ . (б) - Параметры элементарной ячейки для  $LaMn_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  при нагреве в вакууме в диапазоне температур  $100^{\circ} - 900^{\circ}C$ , рассчитанные в псевдокубическом приближении.

На рис. 2а) представлены фрагменты рентгенограмм  $LaMn_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ , полученных *in situ* нагревом до  $900^{\circ}C$ . Как видно из приведенных рисунков образец являлся рентгенографически однофазным твердым раствором со структурой перовскита и имел незначительное орторомбическое искажение кубической ячейки, после нагрева при температуре порядка  $700^{\circ}C$  перешел в ромбоэдрическую сингонию (менее выраженную). Как видно из рис. 2(б) параметр элементарной ячейки возрастает практически линейно в зависимости от температуры прокалывания, что свидетельствует о термической

стабильности данного соединения. Обработка проводилась в пр.гр. Рm3m поскольку все искажения незначительны.

Практически аналогичные изменения проходили структуры образцов происходили и для других образцов из серии  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ , поэтому для краткости РФА остальных образцов приводиться не будут.

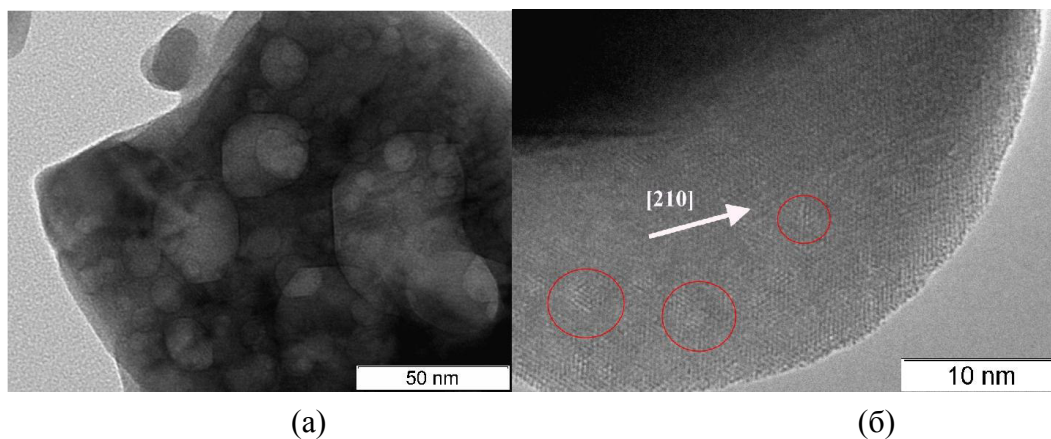


Рис. 3 Снимки ПЭМВР образца  $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ . после прокаливания в вакууме (а) – Морфология образца, иллюстрирующая наличие пор на поверхности частицы. (б) – Микроструктура образца, кружками показаны области локального упорядочения.

По данным ПЭМВР  $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  также являлся однофазным твердым раствором со структурой перовскита. Морфологически образец состоял из пластинчатых частиц с размерами 100 – 500 нм (Рис. 3 а). На поверхности  $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  после прокаливания в вакууме появляется локальное упорядочение структуры с образованием неких областей имеющих межплоскостные расстояния характерные для ромбоэдрической симметрии (Рис. 3 б). На микроснимках данные структуры видны, либо в виде квадратов несимметрично вставленных в кристаллическую структуру, либо в виде округлых областей с повышенным контрастом на микроснимках.

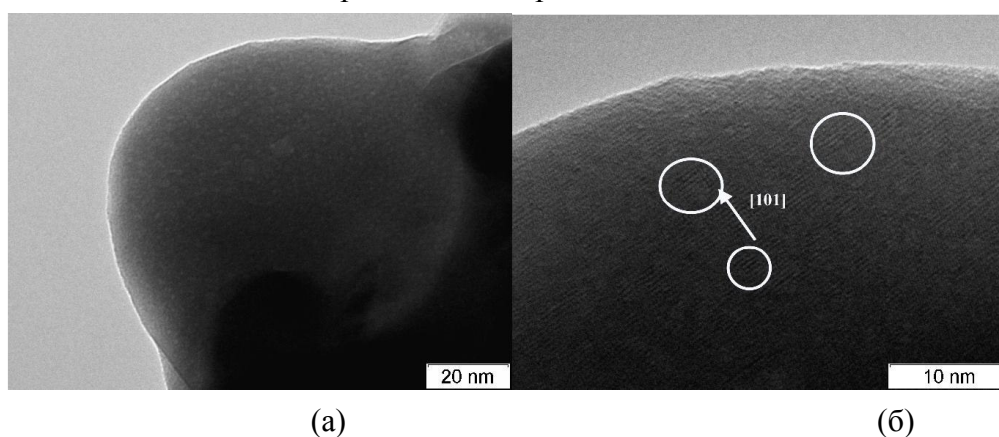


Рис. 4. Снимки ПЭМВР образца  $\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ . (а) – Морфология образца, иллюстрирующая наличие пор на поверхности частицы. (б) – Микроструктура образца, кружками показаны области локального упорядочения.

По данным ПЭМВР  $\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$  является однофазным твердым раствором со структурой перовскита, состоящим из пластинчатых частиц с размерами от 100 до 500 нм. Как и в предыдущем образце, на поверхности частиц зафиксированы микропоры и

мезопоры, на снимках ПЭМВР (Рис. 4 а) представленные в виде областей с переменным контрастом. Кроме того, на поверхности частиц зафиксировано локальное упорядочение кристаллической структуры образца (Рис. 4 б), заключающейся в формировании областей размерами 2-4 нм с удвоенным межплоскостным расстоянием в направлении плоскостей (101).

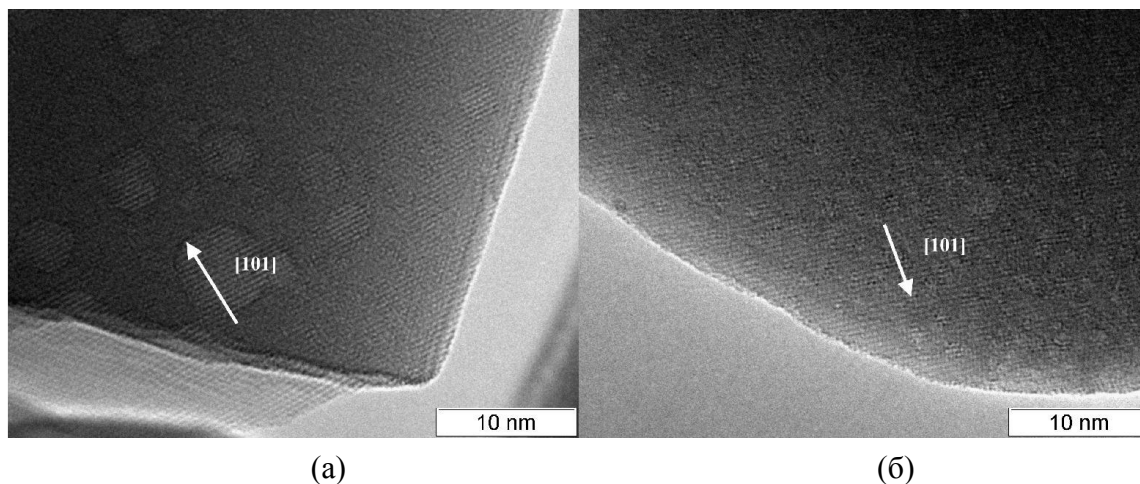


Рис. 5 Снимки ПЭМВР образца  $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ . после прокаливания в вакууме (а) – Микроструктура образца, иллюстрирующая наличие пор на поверхности частицы. (б) – Микроструктура образца с микроискажениями.

По данным ПЭМВР  $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  и  $\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  являются однофазными твердым раствором со структурой перовскита, состоящими из пластинчатых частиц с размерами 100 – 500 нм. Для данных образцов характерно наличие пор на поверхности (Рис. 5 а), размер пор варьируется в диапазоне 1 – 50 нм. Методом ПЭМВР зафиксировано наличие областей с различным количеством микроискажений, например, на рис. 5(а) видна хорошо окристаллизованная микроструктура, а на рис. 5(б) кристаллический порядок значительно нарушается.

#### *Участие образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в реакции окисления $\text{CH}_4$ .*

Окисление метана проводилось в проточном режиме в U – образном реакторе из кварцевого стекла при температурах 350-600°C. Условия испытания: фракция катализатора - 0,25 - 0,5мм; масса катализатора- 1г, состав смеси-  $\text{CH}_4$  - 0.9%,  $\text{O}_2$  - 9%,  $\text{N}_2$  - 90.1%;

По данным РФА (рис. 6) образцы из серии  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  синтезированные методом Pechini однофазны в диапазоне  $x = 0.2, 0.6, 0.8$ . Для  $\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  наблюдается наличие двух модификаций перовскита с орторомбической и ромбоэдрической симметрией. После участия образцов в реакции не происходит изменение фазового состава, однако происходят незначительные изменения параметров элементарных ячеек (табл. 4). Кроме того, для образцов с  $x=0.4$  и  $0.6$  наблюдается увеличения параметра микроискажений.

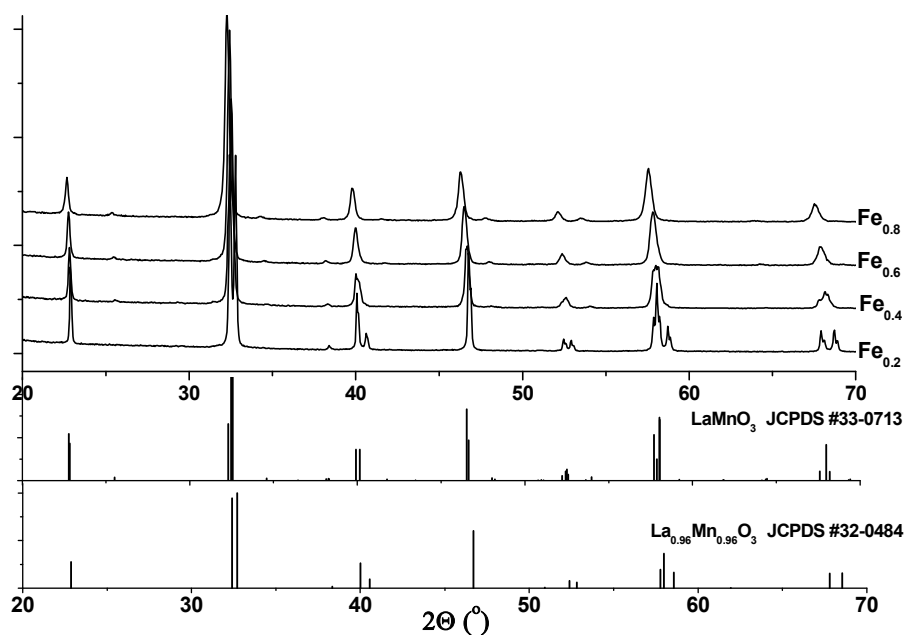


Рис. 6 Рентгенограммы серии  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  после участия в реакции окисления  $\text{CH}_4$ .

Табл. 4 Параметры эл. ячеек для образцов серии  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

образец	Пр. группа	Параметры элементарной ячейки	Объем элементарной ячейки $V/Z$ ( $\text{\AA}^3$ )	$D$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta d/d$
после участия в реакции					
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	R-3c	$a=b=5.513(1)$ $c=13.307(1)$	58.37	>1000	-
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	P n m a	$a=5.486(1)$ $b=7.771(1)$ $c=5.525(1)$	58.88	860	$5.9 \cdot 10^{-4}$
	R-3c	$a=b=5.517(1)$ $c=13.310(2)$	58.47	-	-
$\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	P n m a	$a=5.502(1)$ $b=7.812(1)$ $c=5.530(1)$	59.42	920	$1.1 \cdot 10^{-3}$
$\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	P n m a	$a=5.540(1)$ $b=7.829(1)$ $c=5.554(1)$	60.22	650	$1.1 \cdot 10^{-3}$

По данным ПЭМВР образцы представляют собой хорошо окристаллизованные твердые растворы со структурой перовскита. Морфологически образцы состоят из дендритоподобных агломератов, состоящих из пластинчато – округлых частиц с размерами от 100 нм до 1 микрона. На поверхности частиц зафиксировано наличие пор с широким диапазоном размеров (от 1 до 100 нм). Поскольку образцы участвовали в реакции окисления метана, на поверхности частиц наблюдается наличие аморфного углерода (рис. 7).



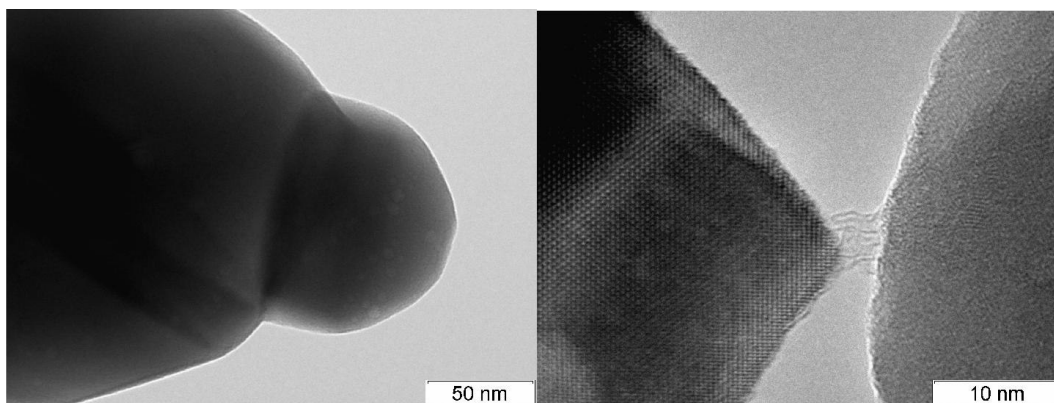


Рис. 7 ПЭМВР – снимки морфологии и микроструктуры твердого раствора  $\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$

Как и в случае прокаливания образцов в вакууме до  $900^\circ\text{C}$  на некоторых частицах в образце зафиксировано наличие локальных упорядочений (рис. 8), заключающееся в удвоении периода элементарной ячейки в направлениях плоскостей (100) и (101), по-видимому, возникающих в результате локального упорядочения катионов Fe и Mn (рис. ). Видимых изменений структуры, наличия примесей кроме вышеописанных, методом ПЭМВР не зафиксировано.

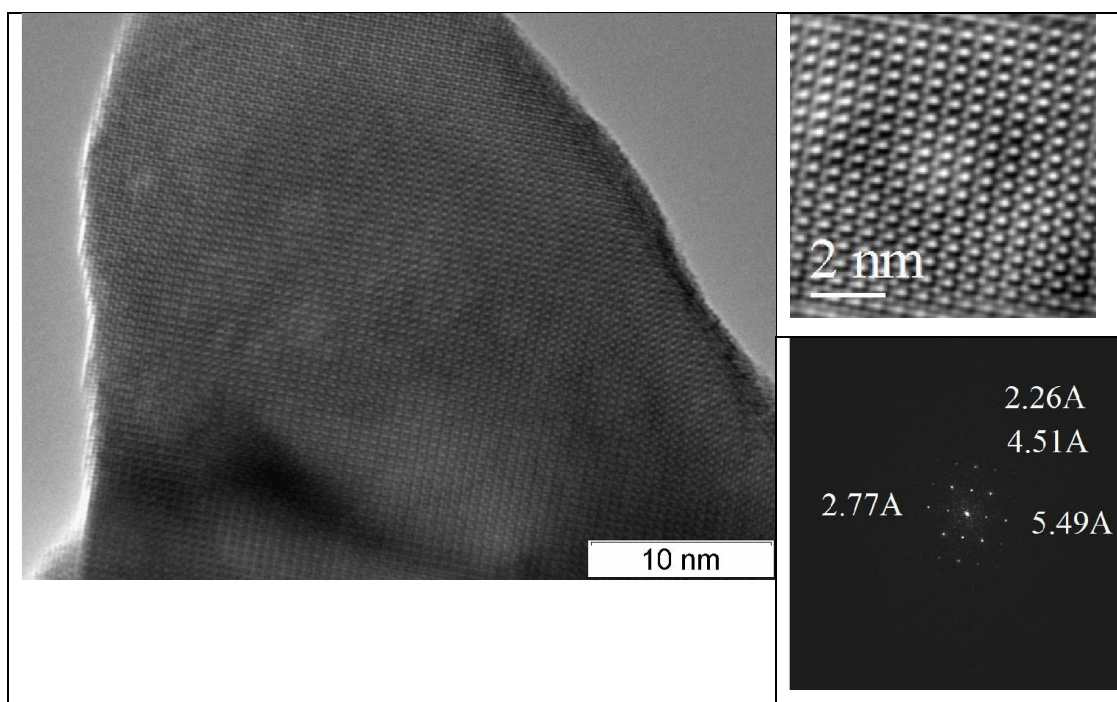


Рис. 8 ПЭМВР – снимок микроструктуры  $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , также представлено FFT-изображение иллюстрирующее наличие удвоения периода в направлениях плоскостей (100) и (101).

### *Заключение.*

Комплексом физико-химических методов был исследован ряд твердых растворов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  синтезированных методом полимерно-солевых композиций (метод Pechini). Показано, что твердые растворы являются однофазными объектами для  $x = 0.2, 0.6, 0.8$ , в случае  $x=0.4$  присутствует как орторомбическая, так и ромбоэдрическая модификации. Методом XPS показано, что поверхность данных перовскитов обогащена карбонатом лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , а соотношение катионов Fe/Mn на поверхности не соответствует стехиометрическому (количество катионов Mn на поверхности заметно выше).

Проведено исследование термостабильности структуры образцов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  методами высокотемпературной рентгенографии и ПЭМВР в вакууме и воздушной среде. Показано, что структура образцов стабильна до  $900^\circ\text{C}$ , как в воздушной среде, так и в вакууме. Все фазовые переходы, происходящие вследствие нагрева образцов, являются обратимыми. Методом ПЭМВР показано формирование локального упорядочения кристаллической структуры на поверхности перовскитной фазы. Зафиксированные в образцах с  $x = 0.6, 0.8$  локальные упорядочения в виде включения ромбоэдрической модификации в орторомбическую матрицу, вероятно, являются областями с повышенным содержанием кислорода (по типу “фазы - зародыша”). Возможность формирования таких областей вполне обусловлена сегрегацией катионов Mn (эффект Яна-Теллера), однако данное предположение необходимо проверить с помощью квантово-химических методов.

Участие в реакции окисления метана не приводит к существенным изменениям структуры и микроструктуры по данным РФА. Стоит отметить, что ромбоэдрическая модификация перовскита в образце с  $x = 0.4$  сохраняется, что говорит о ее стабильности в окислительно-восстановительных условиях. По данным ПЭМВР в образцах после реакции наблюдается частичное упорядочение микроструктуры, заключающееся в формировании сверхпериодов в направлении плоскостей (100) и (101). Кроме того, как и в случае прокаливании образцов в вакууме, наблюдаются локальные упорядочения, имеющие размеры порядка 10 нм. Возможно, данные процессы связаны с перераспределением/упорядочением катионов Mn на поверхности перовскита, поскольку на рентгенограммах не зафиксированы соответствующие рефлекссы.

## РЕЦЕНЗИЯ

на итоговый отчет по молодежному поисковому проекту

*Герасимова Евгения Юрьевича:*

### **«Влияние реакционной среды на структурные изменения в твердых растворах $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , синтезированных методом Pechini»**

Представленная работа посвящена систематическому исследованию микроструктуры пероскитоподобных сложных оксидов в различных реакционных средах и высоких температурах с целью более детально понять природу каталитических свойств подобных материалов и изучить их стабильность в различных условиях.

Актуальность работы обусловлена необходимым с практической точки зрения поиском активных катализаторов высокотемпературных реакций окисления углеводородов, разложения закиси азота и др. Кроме того, представляет практический интерес использование изученных материалов в качестве катодов твердооксидных топливных элементов.

В проекте были поставлены следующие задачи:

- определить какие изменения происходят в кристаллической структуре и микроструктуре твердых растворов на основе замещенных манганитов/ферритов лантана под воздействием реакционных сред и высоких температур и
- выявить основные факторы, определяющие стабильность этих материалов в высокотемпературных окислительных процессах.

Работы были выполнены в полном объеме. В работе были впервые определены параметры структуры и микроструктуры твердых растворов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.2-0.8$ ), установлены закономерности формирования их фазового и поверхностного состава, изучена стабильность при высокой температуре в окислительных и восстановительных условиях. Представляет интерес и обнаруженный эффект локального упорядочения катионов Fe и Mn после того, как образцы были испытаны в реакции полного окисления метана.

Однако по тексту отчета возникают некоторые вопросы и замечания:

- 1) В тексте отчета не приводятся и не обсуждаются результаты каталитических испытаний. Неясно, существует ли какая-либо зависимость каталитической активности от степени замещения Mn на Fe. Особенно интересно сравнить, наблюдается ли обнаруженная в работах Яковлевой И.С. и Надеева А.С. более высокая каталитическая активность ферритов лантана из области морфотропного фазового перехода.

- 2) Чем может быть обусловлено увеличение отношения поверхностных концентраций  $[C]/[La]$  от 1.3 до 3.1 при переходе от  $x = 0.4$  к  $x = 0.6$  (Таблица 2) по данным XPS?
- 3) Имеет ли локальное упорядочение катионов Fe и Mn, обнаруженное после каталитических испытаний образцов в реакции окисления метана, систематический характер? В отчете представлены данные только для двух образцов –  $x = 0.6$  и  $0.8$ .

Приведенные замечания и вопросы не влияют на значение работы. В большинстве случаев они являются дискуссионными или носят рекомендательный характер и, возможно, обусловлены краткостью изложения материала.

Иванов Д.В.

## **Рецензия на финальный отчет Герасимова Евгения Юрьевича по проекту «Влияние реакционной среды на структурные изменения в твердых растворах $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , синтезированных методом Pechini»**

Автор использовал несколько методов, а именно, РФА, ПЭМВР, РФЭС для описания фазового состава, микроструктуры и поверхности в системе  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  в разных условиях, а именно, после температурной обработки до  $T=900^\circ\text{C}$  на воздухе, в среде с низким парциальным давлением кислорода и после реакции окисления метана (окислительно-восстановительная среда,  $T=600^\circ\text{C}$ ).

Рентгеновская дифракция, проведенная *in situ*, показала термоустойчивость образцов на воздухе и в среде с низким парциальным давлением кислорода. Также было показано, что фазовый состав после температурных обработок в различных средах является одинаковым с незначительным изменением параметров решетки.

Согласно данным ПЭМВР обнаружено, что после обработки в кислороде с образцом ничего не происходит. Образцы после обработки при низком парциальном давлении кислорода и после реакции окисления метана имеют некоторые сходные изменения микроструктуры поверхности образцов. Автором обнаружено формирование двух типов неоднородностей:

1. областей (2-4 нм) с образованием сверхструктуры с удвоенным периодом, что автор предположительно связывает с упорядочением катионов Fe и Mn.
2. областей (~10 нм) ромбоэдрической модификации, свойственной перовскитам с высоким содержанием ионов Mn, в матрице орторомбической модификации, свойственной перовскитам с высоким содержанием ионов Fe (для составов с содержанием Fe  $x=0.6, 0.8$ ).

Рецензент хотел бы высказать некоторые замечания.

1. Отчет написан не слишком четко. Возможно, это связано с ограничением по объему.
2. Хотелось бы, чтобы автор провел сравнение полученных структурных данных для твердых растворов с имеющимися хоть и в малом количестве в литературе.
3. Хотелось бы, чтобы автор провел сравнение данных ПЭМВР с данными РФЭС, полученными для образцов после температурной обработки при низком парциальном давлении кислорода, т.к. после реакции образцы являются слишком зауглероженными.

В целом, рецензент положительно оценивает проделанную Герасимовым Е.Ю. работу. Полученные результаты соответствуют объявленным в заявке целям и задачам.

Новизна полученных результатов обеспечивается тем, что твердые растворы  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  мало изучены со структурной точки зрения и тем, что данное исследование проводится с использованием современных методов исследования, таких как рентгеновская дифракция *in situ* с применением синхротронного излучения и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Задачи проекта в целом выполнены.