

Промежуточный отчет по проекту : «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 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 Ca^{2+} повышает подвижность анионов 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.

Цель работы.

Целью настоящей работы является комплексный анализ изменений структуры и микроструктуры твердых растворов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в зависимости от изменения газовых сред и температурного диапазона, что, несомненно, важно для изучения изменений микроструктуры в результате происходящих в высокотемпературных окислительных процессах, а также в изучении вопросах стабильности и активности материалов.

Основные задачи.

1. Исследование стабильности твердых растворов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в широком температурном диапазоне в среде с высоким парциальным давлением O_2 , методом **in situ** рентгенографии. Изучение изменения микроструктуры образцов методом ПЭМВР, после проведенных экспериментов.

2. Изучение температурного влияния низкого парциального давления кислорода на структуру образцов в ходе **in situ** экспериментов методом высокотемпературного РФА, анализ изменения микроструктуры по данным ПЭМВР.

Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта;

На данном этапе основными методами исследования являлись РФА, ПЭМВР, *in situ* РФА с использованием синхротронного излучения. Методы и подходы подробно описаны в аннотации к данному проекту и в промежуточном отчете для краткости приводиться не будут.

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 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. По данным ПЭМВР 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.

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

№	a, Å	b, Å	c, Å	Sym
x=0.2	5.522	5.522	13.332	R-3c
x=0.4	5.502	7.774	5.521	Pnma
x=0.6	5.523	7.819	5.530	Pnma
x=0.8	5.537	7.843	5.548	Pnma

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°C .

По данным РФА при проведении нагрева $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ до 900°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°C.

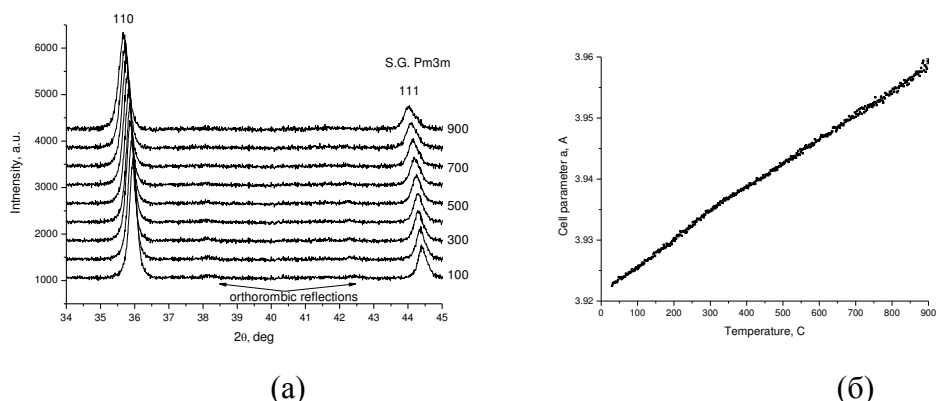


Рис. 1(а) - Рентгенограммы ряда твердых растворов $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ при нагреве в вакууме в диапазоне температур 100° – 900 ° С. (б) - Параметры элементарной ячейки для $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ при нагреве в вакууме в диапазоне температур 100° – 900° С, рассчитанные в псевдокубическом приближении.

На рис. 1а) представлены фрагменты рентгенограмм $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, полученных *in situ* нагревом до 900°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 °С перешел в ромбоэдрическую сингонию (менее выраженную). Как видно из рис. 1(б) параметр элементарной ячейки возрастает практически линейно в зависимости от температуры прокалывания, что свидетельствует о термической стабильности данного соединения. Обработка проводилась в пр.гр. Pm3m поскольку все искажения незначительны.

Практически аналогичные изменения 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.

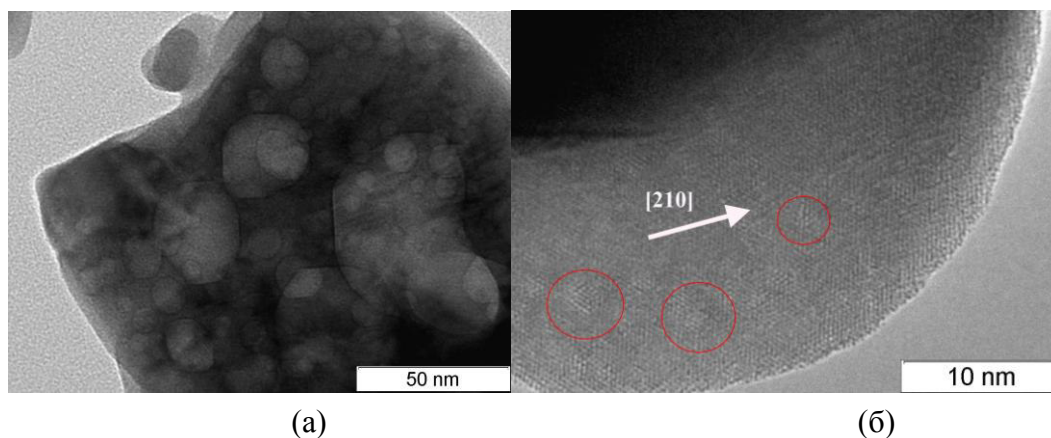


Рис. 2 Снимки ПЭМВР образца $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. после прокалывания в вакууме (а) – Морфология образца, иллюстрирующая наличие пор на поверхности частицы. (б) – Микроструктура образца, кружками показаны области локального упорядочения.

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. 2 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 агломератов имеющих межплоскостные расстояния характерные для ромбоэдрической симметрии (Рис. 2 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.

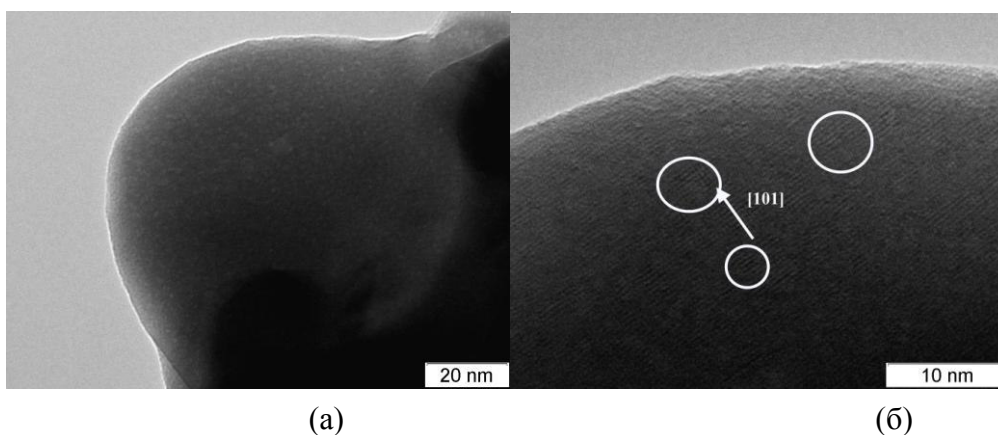


Рис. 3. Снимки ПЭМВР образца $\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$. (а) – Морфология образца, иллюстрирующая наличие пор на поверхности частицы. (б) – Микроструктура образца, кружками показаны области локального упорядочения.

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. 3 а) представленные в виде областей с переменным контрастом. Кроме того, на поверхности частиц зафиксировано локальное упорядочение кристаллической структуры образца (Рис. 3 б), заключающейся в формировании областей размерами 2-4 нм с удвоенным межплоскостным расстоянием в направлении плоскостей (101).

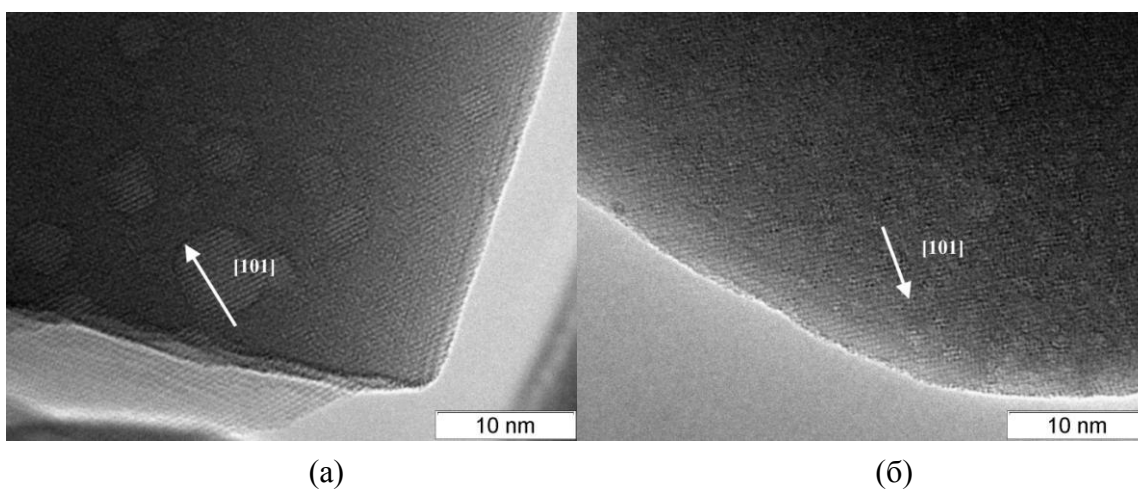


Рис. 4 Снимки ПЭМВР образца $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. после прокаливания в вакууме (а) – Микроструктура образца, иллюстрирующая наличие пор на поверхности частицы. (б) – Микроструктура образца с микроискажениями.

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. 4 а), размер пор варьируется в диапазоне 1 – 50 нм. Методом ПЭМВР зафиксировано наличие областей с различным количеством микроискажений, например, на рис. 4(а) видна хорошо окристаллизованная микроструктура, а на рис. 4(б) кристаллический порядок значительно нарушается.

Заключение.

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°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.

Степень выполнения поставленных задач;

Поставленные задачи выполнены в полном объеме.

Программа исследований на следующие 3 месяца.

1. Проведение исследования изменения структуры и микроструктуры образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, участвовавших в реакции окисления метана. Для уточнения фазового состава, а также учета возможных сверхструктурных рефлексов, предполагается запись обзорных рентгенограмм в широком интервале углов. В дальнейшем образцы будут исследоваться методом ПЭМВР с применением рентгеновского микроанализа (EDX) элементного состава для более детального изучения неоднородностей по составу и образования новых микрофаз.

2. Исследование образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ методом XPS до и после реакции. Данный вид экспериментов позволит уточнить процесс миграции катионов на поверхность в ходе реакции, а также оценить их валентное состояние.

3. Анализ и сравнение изменения микроструктуры и фазового состава в различных средах по полученным данным.

РЕЦЕНЗИЯ

на промежуточный 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»

Работа посвящена исследованию влияния катионного замещения на фазовый состав и микроструктуру сложных оксидов переходных металлов с перовскитоподобной структурой $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с целью: определить условия их стабильности в широком интервале температур и в различных газовых средах (воздух, вакуум) и установить закономерности между изменением микроструктуры оксида под действием реакционной среды и каталитическими свойствами в реакции полного окисления метана. Выбранный класс объектов – твердые растворы на основе манганитов и ферритов лантана давно привлекают внимания исследователей как катализаторы высокотемпературных реакций окисления, так и как катоды в топливных элементах. Катионное замещение создает перспективы создания новых материалов с высокой каталитической активностью, вместе с тем вопросы, связанные с пониманием того, какие структурные изменения могут приводить к модифицированию функциональных свойств сложных оксидов остаются малоизученными. Все это определяет актуальность данной работы.

Новизна работы заключается в комплексном и систематическом характере исследования не только взаимосвязи между стехиометрическим составом и микроструктурой, но и влияния микроструктуры и поверхностных дефектов на каталитические свойства.

На первом этапе выполнения проекта были поставлены задачи: 1) исследовать стабильность твердых растворов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в широком температурном диапазоне в среде как с высоким, так и низким парциальным давлением O_2 , методом *in situ* рентгенографии и 2) изучить изменения микроструктуры образцов методом ПЭМВР после этих экспериментов. Работы были выполнены в полном объеме. Среди основных результатов стоит отметить определение границ области морфотропного фазового перехода (степень замещения $0.2 < x < 0.4$) и выявление локального упорядочения кристаллической структуры на поверхности перовскитной фазы. Однако по тексту отчета возникают некоторые вопросы и замечания:

- 1) Автор отмечает, что с увеличением содержания Fe наблюдается морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической в орторомбическую сингонию, но не

рассматривает его причины, а именно, увеличение количества слабосвязанного решеточного кислорода или изменение зарядового состояния катионов Fe и Mn.

- 2) Из текста отчета неясно, чем может быть обусловлено локальное упорядочение – упорядочением кислородных или катионных вакансий или атомов замещающего катиона?
- 3) В тексте отчета не обсуждаются условия формирования локальных упорядочений кристаллической структуры, а именно, они возникают в результате удаления слабосвязанного решеточного кислорода и восстановления катионов Fe и Mn в результате предобработок или формируются уже на стадии приготовления?

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке выполненной работы. Предложенная программа исследования на последующие 3 месяца является обоснованной и позволяет надеяться на успешное выполнение всего проекта и достижения поставленных целей.

Иванов Д.В.

Рецензия на промежуточный 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»

Соответствие полученных результатов объявленным в заявке целям и задачам

Полученные результаты соответствуют объявленным в заявке целям и задачам.

Степень новизны полученных результатов

Новизна полученных результатов обеспечивается двумя факторами:

- 1) тем, что твердые растворы $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ мало изучены со структурной точки зрения. В частности, в структурной базе ICSD отсутствуют данные по этим соединениям;
- 2) 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.

Степень выполнения объявленных в проекте задач

Задачи первого этапа, а именно, рентгеновские исследования *in situ* на воздухе и с низким парциальным давлением кислорода, а также, микроструктурные исследования с применением ПЭМ высокого разрешения в основном выполнены.

Обоснованность программы исследований на срок до окончания проекта

Программа исследований на срок до окончания проекта в целом обоснована.

Рецензент хотел бы высказать некоторые замечания и рекомендовать внести соответствующие коррективы в программу дальнейших исследований.

1. В финальном отчете необходимо к описательной части добавить аналитическую: сравнить полученные структурные данные для исходных твердых растворов с имеющимися хоть и в малом количестве в литературе. Также имеет смысл уточнить координаты атомов и в будущем опубликовать. Есть вероятность, что эти данные будут внесены в структурную базу ICSD, т.к. она строится на литературных данных.
2. Образцы, прошедшую высокотемпературную обработку при низком парциальном давлении кислорода (в вакууме), имеют некоторые микроструктурные особенности. Далее идут цитаты из промежуточного отчета для разных составов: «На поверхности $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ после прокаливания в вакууме появляется локальное упорядочение структуры с образованием неких агломератов (*термин неуместен, т.к. «агломерат» означает скопление частиц*) имеющих межплоскостные расстояния характерные для ромбоэдрической симметрии», «...на поверхности частиц ($\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$)

зафиксировано локальное упорядочение кристаллической структуры образца, заключающейся в формировании областей размерами 2-4 нм с удвоенным межплоскостным расстоянием в направлении плоскостей (101)». «Методом ПЭМВР (для $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) зафиксировано наличие областей с различным количеством микроискажений, например, на рис. 4(а) видна хорошо окристаллизованная микроструктура, а на рис. 4(б) кристаллический порядок значительно нарушается». Из данного текста непонятно, а) одинаковые или разные микроструктурные особенности у образцов различного состава? б) если речь идет об одинаковом упорядочении, то влияет ли степень замещения на размеры или концентрацию этих областей, в) в чем состоит локальное упорядочение? Упорядочение разных катионов? Упорядочение кислородных вакансий? Или еще что-то? В финальном отчете требуется уточнить или сделать какие-то предположения по данным вопросам. Также хотелось бы понять, происходит ли это упорядочение только на поверхности или это объемные изменения.

3. По всей видимости, описанные выше микроструктурные особенности связаны именно с высокотемпературной обработкой в вакууме и появлением кислородных вакансий, которые упорядочиваются при переходе «беспорядок»-«порядок» при охлаждении. Вероятно, время выдержки в вакууме при 900°C будет влиять на количество вакансий (и на выраженность описанных выше эффектов). Это можно проверить методом термогравиметрии, который Герасимов Е.Ю., видимо, забыл упомянуть в плане на второй этап.
4. Цитирую: «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». Действительно, РФА (рентгенофазовый анализ), может «пропустить» какие-то тонкие особенности структуры. В данном случае требуется проводить РСА (рентгеноструктурный анализ) и на образцах, полученных после охлаждения при низком парциальном давлении кислорода, рентгенограммы которых не были представлены в отчете. Хотелось бы, чтобы такие рентгенограммы были приведены в сравнении с рентгенограммами исходных образцов и проанализированы детально в финальном отчете методом Ритвельда. Возможно, что удастся заметить какие-то особенности, связанные с отклонениями от 3D упорядоченной структуры. Рентгенограммы (полный профиль)

можно будет получить на дифрактометре Bruker для образцов, полученных после термогравиметрии.

В целом, рецензент положительно оценивает проделанную Герасимовым Е.Ю. работу на первом этапе и его промежуточный отчет. Замечания носят рекомендательный характер по дальнейшей работе с целью получения более полной информации о системе.