

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«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 = Ca, Pb, La и др.; B = Al, Mn, 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 = Ca, Sr, 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.

3. Испытание образцов в реакции окисления метана, с последующим изучением методами РФА и ПЭМВР. Сопоставление данных, полученных для испытаний в различных газовых средах, позволит изучить влияние парциального давления кислорода на структуру и микроструктуру серии образцов.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований).

1. Этап исследования образцов в среде с высоким парциальным давлением кислорода. Серия образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезированная по методу полимерно-солевых композиций (метод Pechini) с дальнейшим прокаливанием при 800°C , будет исследоваться **in situ** в высокотемпературной рентгеновской камере на станции «Прецизионная дифрактометрия» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ). В ходе эксперимента будет проводиться нагревание образца и запись соответствующей рентгенограммы. При видимых изменениях, происходящих на рентгенограммах, а также в ходе окончания высокотемпературных экспериментов образец будет исследован методом ПЭМВР.

2. Этап исследования образцов в среде с низким парциальным давлением кислорода. Серию экспериментов предполагается провести по той же методике, что и предложенная выше. Однако предполагается провести эксперимент «нагрев-охлаждение» в вакууме.

3. 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.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование.

Из анализа рентгенограмм серии образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, полученных методом полимерно-солевых композиций, установлено, что по фазовому составу эти образцы при соответствуют перовскитной структуре. Образец стехиометрического состава LaFeO_3 относится к ромбической модификации перовскита, что соответствует известным литературным данным. К этой же структурной модификации относятся все образцы состава $x \leq 0,4$. Однако в составах $x=0,6$ и $0,8$ присутствуют нехарактерные для ромбической модификации перовскита дифракционные пики, что позволяет отнести эти образцы к моноклинной и ромбоэдрической модификации соответственно. Для состава $x=1,0$ наблюдается формирование орторомбической фазы со структурой перовскита. Серия $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, также была охарактеризована методом ПЭМВР. Согласно полученным результатам, образцы являлись хорошо окристаллизованными твердыми растворами со структурой перовскита, преимущественно состоящие из округлых частиц с размерами 100 – 500 нм. По данным EDX отклонений в катионном составе замечено не было.

Исследования изменений фазового состава образцов с температурой на воздухе и в условиях вакуума ($\sim 10^{-3}$ мБар) предполагается проводить на станции «Прецизионная дифрактометрия» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК2000 и позиционно-чувствительного безпаралаксного детектора ОД-3М (производство ИЯФ СО РАН). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводятся на приборе JEM - 2010 с разрешением по линиям 1.4 Å. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводится с использованием энерго-дисперсионного спектрометра EDX с Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ.

Также для более детального изучения структуры твердых растворов планируется привлечение других физических методов исследования, в частности, РФЭС и термогравиметрии.