

Е. Ю. Герасимов<sup>1,2</sup>, В. И. Зайковский<sup>1,2</sup>, Л. И. Исупова<sup>1</sup>, С. В. Цыбуля<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: gerasimov@catalysis.ru

## МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАНГАНИТА КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ РАЗНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА \*

Методами просвечивающей электронной микроскопии и высокотемпературного рентгенофазового анализа исследовано влияние различных газовых сред на микроструктуру перовскитоподобных оксидов  $\text{CaMnO}_3$ , синтезированных по методу полимерно-солевых композиций. Обнаружено формирование вакансионно-упорядоченных структур в направлении [101] в образце, участвовавшем в каталитической реакции окисления  $\text{CH}_4$ . Зафиксирован частичный распад твердого раствора при нагреве образца в вакууме до 1 100 °С.

*Ключевые слова:* Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМВР), порошковый рентгенофазовый анализ, перовскиты, микроструктура, планарные дефекты.

Особенностью сложных оксидов со структурой перовскита, содержащих катионы переходных металлов, в частности марганец, является возможность значительного варьирования в них содержания кислорода [1; 2]. При этом химические и физические свойства этих оксидов, например электронные и магнитные, напрямую зависят от кислородной стехиометрии. Не в последнюю очередь это обусловлено структурными перестройками, происходящими вследствие локального или периодического упорядочения вакансий. Характер и условия упорядочения кислородных вакансий в структуре перовскитоподобных оксидов являются предметом исследований в связи с проблемой их стабильности при высоких температурах в различных газовых средах.

Оксид  $\text{CaMnO}_3$  был выбран нами для исследования как крайний представитель некоторых рядов гетеровалентных твердых растворов, например  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , вызывающих интерес с точки зрения их каталитической активности.

$\text{CaMnO}_3$  кристаллизуется в ромбически искаженной, по сравнению с идеальной кубической структурой перовскита, структурной модификации. Нестехиометрический

$\text{CaMnO}_{3-\delta}$  также имеет заметно искаженную структуру перовскита или перестраивается в родственные перовскиту фазы с упорядоченным расположением кислородных вакансий. Кристаллическая структура частично восстановленной формы  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  впервые была определена Роеппелмейер и соавторами [3]. По данным рентгеновской и нейтронной дифракции, кислородные вакансии формируют упорядоченные ряды в отличие от других восстановленных оксидов. Например, металлические оксиды  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{VO}_x$  и  $\text{WO}_x$  образуют кристаллографически сдвинутые плоскости, которые могут быть описаны как удаление кислородных вакансий с соответствующим сдвигом определенных плоскостей, что влияет на координацию катионов в решетке. Дифракционные эксперименты показали, что в  $\text{CaMnO}_3$  катионы марганца занимают октаэдрические позиции, а в восстановленном до  $\text{Mn}^{3+}$  состоянии катионы частично находятся в тетраэдрических позициях [4].

Важен и сам способ приготовления этих оксидов. В работе проводилось исследование  $\text{CaMnO}_3$ , синтезированного методом полимерно-солевых композиций [5]. Литературные данные [6–8] показывают, что в

\* Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)», проект № 2.1.1/729.

зависимости от метода синтеза получают различные по структуре соединения вследствие различного содержания кислорода. Сравнительно давно указывалось на то, что в перовскитах с дефицитом кислорода возможно явление упорядочения кислородных вакансий. При малых значениях параметра  $\delta$  кислородные вакансии должны располагаться в кристаллической решетке в случайных позициях. Однако по мере роста  $\delta$  возникает взаимодействие между вакансиями, и энергетически выгодным становится упорядочение этих дефектов в решетке [9].

В настоящей работе было исследовано изменение микроструктуры данных соединений в зависимости от влияния газовых сред и температур методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и рентгенофазового анализа (РФА).

### Экспериментальная часть

Синтез образцов  $\text{CaMnO}_3$  был проведен путем растворения в воде соответствующих азотнокислых солей, смешением их в необходимом соотношении, добавлением лимонной кислоты и этиленгликоля с последующим упариванием раствора при 70–80 °С до образования резиноподобного полимера (полимерно-солевой композиции). После окислительной деструкции полимера образующийся продукт прокаливали при 1 100 °С в течение 4 ч.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 Bruker (Германия) с использованием  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучения. Рентгенограммы сканировали с шагом 0,02° по  $2\theta$  и временем накопления 5 с в каждой точке.

Далее образцы были прокалены в высокотемпературной рентгеновской камере Anton Paar (Австрия) до 1 100 °С в вакууме ( $10^{-3}$  торр) и на воздухе, скорость нагрева / охлаждения составляла 10 °С/мин. Съемка рентгенограмм в ходе эксперимента нагрев-охлаждение проводилась *in situ* при 300, 600, 900, 1 100 °С.

Данные электронной микроскопии высокого разрешения были получены на приборе JEM-2010 (Япония) с разрешением 1,4 Å. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводился с использованием энергодисперсионного спектрометра EDX с Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ.

Каталитическую активность образцов в зависимости от состава и температуры прокаливания определяли в проточной установке, оборудованной хроматографическим методом анализа при температурах 350–600 °С. Навеску 1 г фракции катализатора 0,25–0,5 мм помещали в трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 4,5 мм, скорость подачи реакционной смеси (0,9 %  $\text{CH}_4$  + 9 %  $\text{O}_2$  + 90,1 %  $\text{N}_2$ ) – 2,4 л/ч, время контакта – 1,5 с. Перед измерением образец выдерживали в реакционной смеси в течение ~ 30 мин. В отдельных случаях катализатор выдерживали при 600 °С в течение 1–4 ч.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенограммы  $\text{CaMnO}_3$  в исходном состоянии, а также после прокаливания до 1 100 °С на воздухе и в вакууме и после участия в каталитической реакции окисления метана. По данным РФА, образец в исходном состоянии имеет орторомбическую структуру и принадлежит к симметрии  $\text{Pnma}$ , при дальнейшем прокаливании на воздухе, а также после каталитической реакции, симметрия образца не меняется, однако изменяются параметры элементарной ячейки (см. табл. ниже), что можно связать с незначительным выделением-поглощением кислорода.

Однако при прокаливании в вакууме фазовый состав образца претерпевает существенные изменения: происходит практически полный распад твердого раствора до фаз  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  и остатка фазы перовскита, что также можно связать с активным удалением кислорода из структуры образца.

По результатам ПЭМВР, образец  $\text{CaMnO}_3$  в исходном состоянии представляет собой однофазный твердый раствор, состоящий из частиц порядка микрона (рис. 2, а). По данным EDX, отклонений от стехиометрии в образце не замечено. Частицы образца хорошо окристаллизованы и состоят из кристаллических блоков порядка 0,1 микрона (рис 2, б). В случае прокаливания образца на воздухе до 1 100 °С существенных изменений в микроструктуре образца не происходит.

По данным ПЭМВР, в результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих в ходе каталитической реакции в образце, кислородные вакансии сегреги-

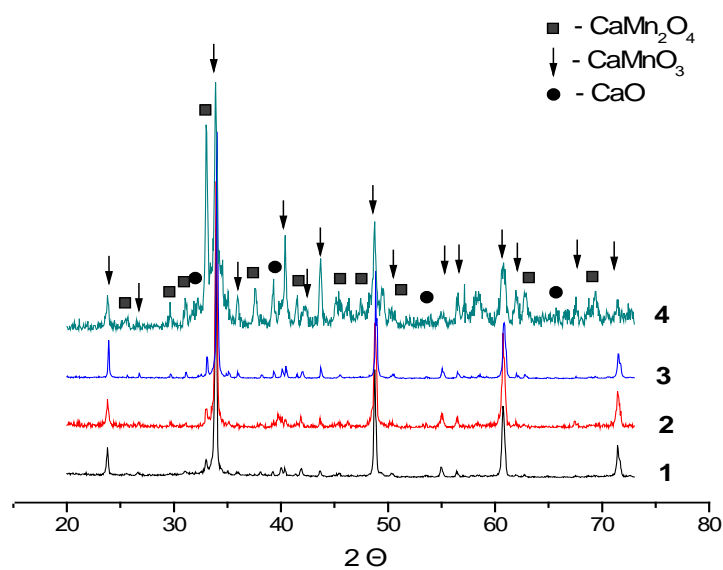


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{CaMnO}_3$ :  
 1 – исходный образец; 2 – после прокаливания на воздухе; 3 – после участия в реакции окисления метана; 4 – после прокаливания в вакууме

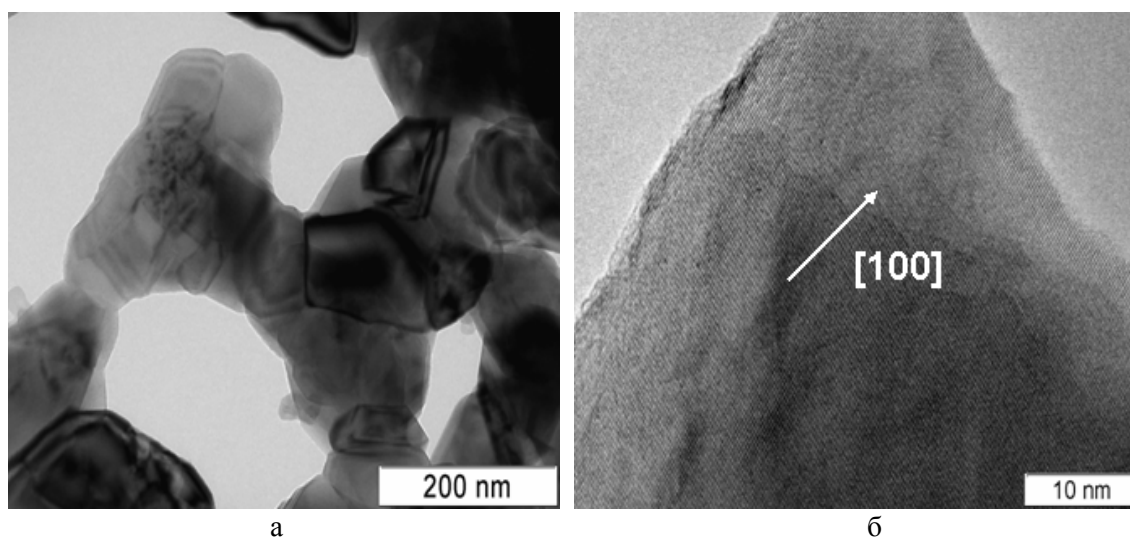


Рис. 2. ПЭМВР снимки  $\text{CaMnO}_3$ : а – морфология образца, б – микроструктура образца

Параметры элементарной ячейки  $\text{CaMnO}_3$ , в зависимости от применяемых обработок

Состояние	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Исходный	Pnma	5,281(1)	7,464(4)	5,279(3)	208,08
Воздух	Pnma	5,280(1)	7,470(2)	5,277(3)	208,13
Реакционная среда	Pnma	5,276(1)	7,455(9)	5,275(1)	207,53
Вакуум	Pnma	5,280(3)	7,468(5)	5,289(10)	208,55
	$\text{CaMn}_2\text{O}_4$ (Pbca)	6,425(3)	9,899(4)	9,627(5)	612,29

ровались и частично упорядочились, но процесс произошел не полностью, что видно из данных РФА (см. рис. 1), так как ширина рефлексов практически не увеличилась. Однако на микроснимках ПЭМВР видны области с множественными планарными дефектами (рис. 3) в плоскостях (101). Следует отметить, что, по данным EDX, в «дефектных» областях содержание катионов Mn меньше примерно на 20 %, чем в областях, не содержащих дефекты такого рода.

С целью более детального изучения данных дефектов проводилось моделирование дифракционных картин, полученных в ходе эксперимента. Так, для области, представленной на рис. 4, а, соответствующая расчетная дифракционная картина приведена на рис. 4, б. В данном случае модель была составлена из 8 400 атомов с 30 % удалением катионов Mn из позиций плоскостей (010), что в нашем случае позволило наиболее адекватно описать данный эффект.

По данным ПЭМВР, после прокалывания в вакууме до 1 100 °С образец не является однофазным и содержит фазы перовскита,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ , CaO и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Частицы  $\text{CaMnO}_3$  имеют размеры порядка 50–500 нм и содержат планарные дефекты в направлении [101] (рис 5, а). Следует заметить, что количество таких дефектов на частицах невелико. Фазу  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (рис. 5, б) составляют крупные

частицы с размером порядка 500 нм. По данным EDX, соотношение катионов в таких частицах следующее: Ca – 70 %, Mn – 30 %, что практически соответствует стехиометрическому составу.

Фазы CaO (рис. 6, а) и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (рис. 6, б), состоящие из микроблочных частиц 50–100 нм с размером блоков 10–20 нм, находятся преимущественно на поверхности и составляют, по-видимому, продукты распада перовскита.

В результате проведенных исследований на образцах  $\text{CaMnO}_3$ , синтезированных методом полимерно-солевых композиций, было показано, что в исходном состоянии образуется рентгенографически однофазный твердый раствор со структурой перовскита. С точки зрения ПЭМВР, образец также однофазен и не содержит протяженных дефектов.

В результате участия образца в каталитической реакции окисления метана, в структуре образца образуются протяженные планарные дефекты в плоскостях (101), которые в дальнейшем сегрегируются в упорядоченные структуры. Содержание катионов Mn в данных областях существенно понижено, что говорит о частичном расслоении твердого раствора в результате окислительно-восстановительных процессов в ходе реакции.

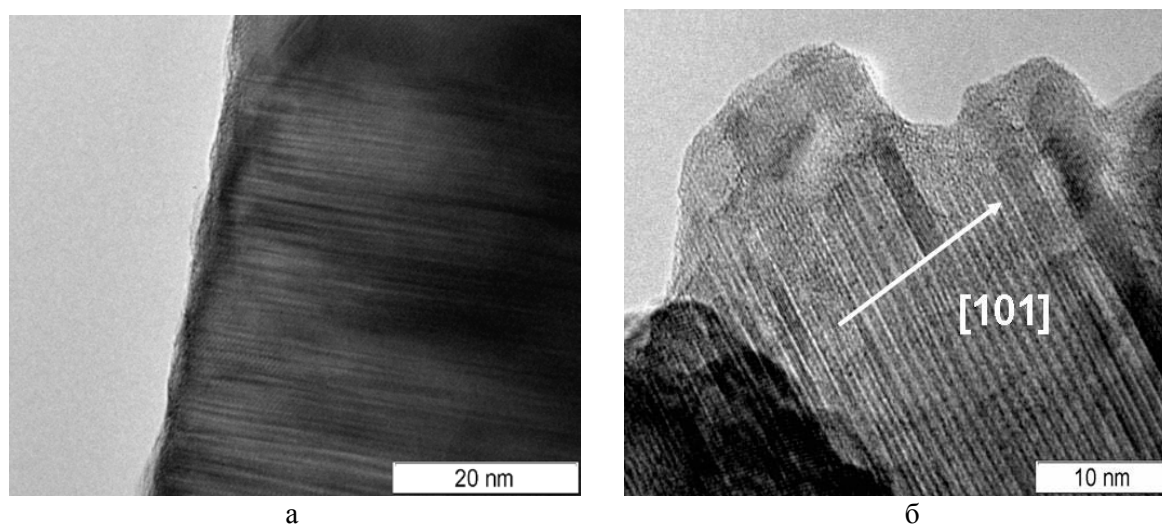


Рис. 3. ПЭМВР снимки  $\text{CaMnO}_3$ : а – частица, содержащая сегрегированные планарные дефекты; б – упорядочение планарных дефектов в наборе плоскостей (101)

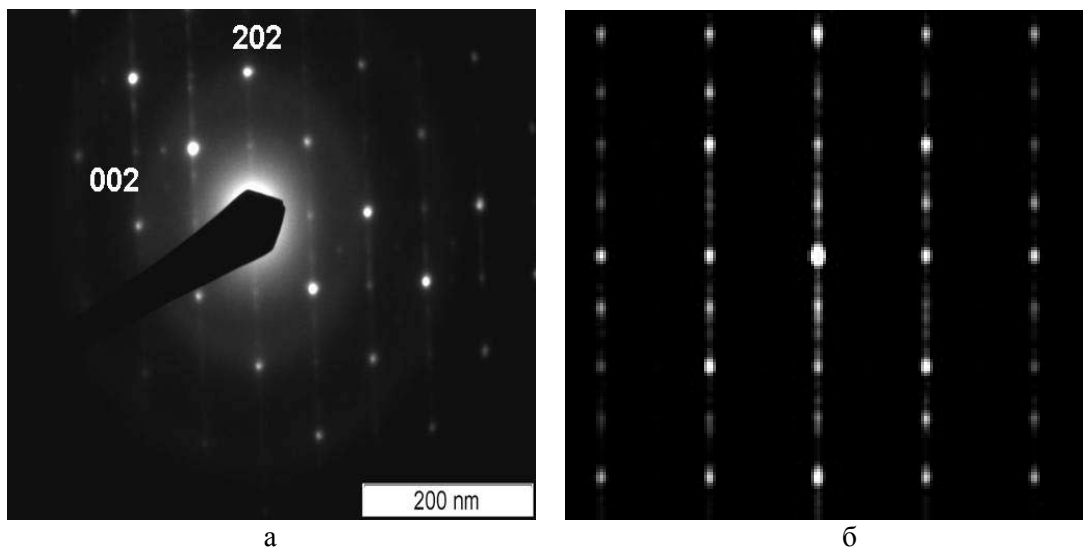


Рис. 4. Микродифракционный снимок  $\text{CaMnO}_3$  после реакции: *а* – микродифракция протяженных дефектов в направлении плоскостей (101), *б* – моделирование дифракции

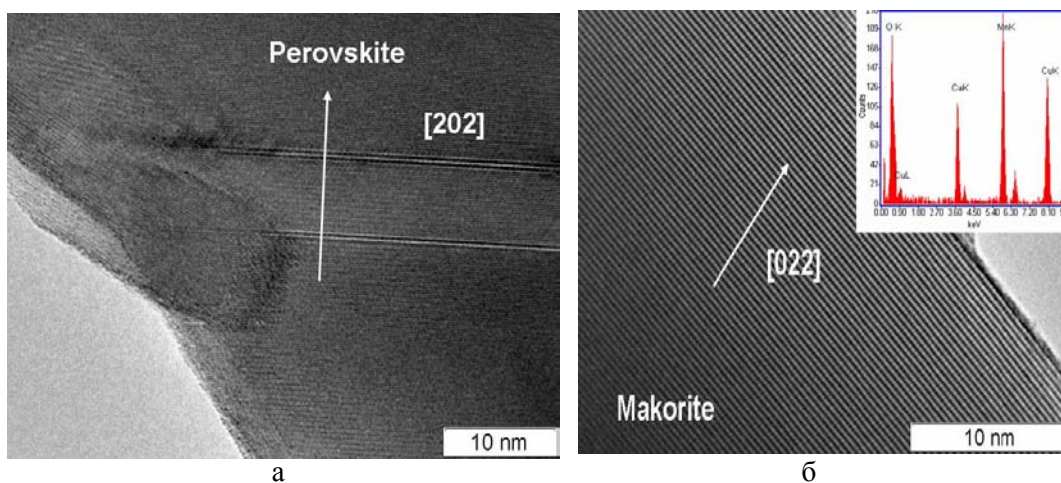


Рис. 5. ПЭМВР снимки: *а* – дефектная структура  $\text{CaMnO}_3$ ; *б* – микроструктура  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$

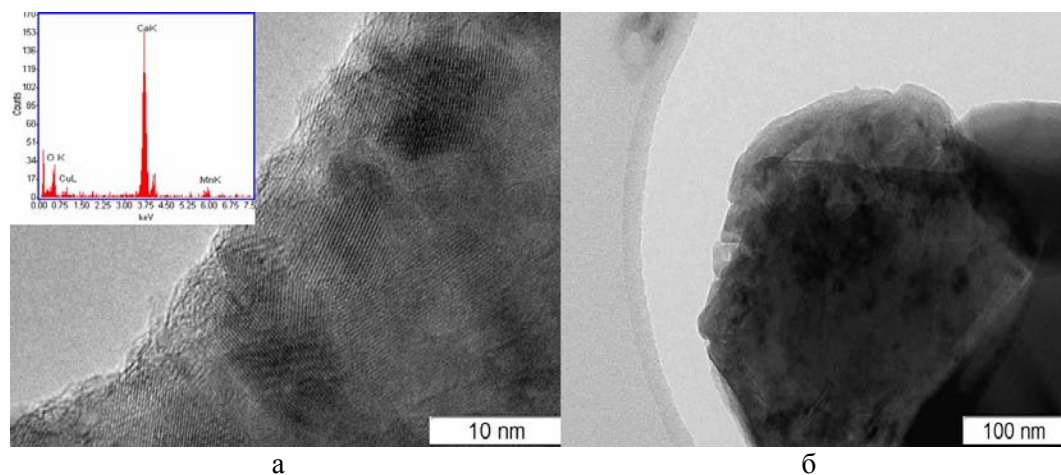


Рис. 6. ПЭМВР снимки: *а* – микроструктура  $\text{CaO}$ ; *б* – частица, содержащая микроблоки  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

Таким образом, можно сделать вывод, что частичное удаление кислорода из структуры  $\text{CaMnO}_3$  приводит к образованию кислородных вакансий, их упорядочению или даже к распаду структуры, по-видимому, в зависимости от количества удаленного кислорода. Если обычный нагрев на воздухе вплоть до  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  не приводит к фазовому и структурному изменению, то нагрев в вакууме приводит к разрушению структуры. Нахождение оксида в реакционной смеси при  $400\text{--}600\ ^\circ\text{C}$  (парциальное давление кислорода ниже, чем на воздухе) приводит к сегрегации точечных дефектов и образованию планарных дефектов определенного типа.

### Список литературы

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многочастицеобразные фазы, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Mori S., Chen C. H., Cheong S. W. Pairing of Charge-Ordered Stripes in  $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$  // *Nature*. 1998. Vol. 392. P. 473.
3. Poeppelmeier K. R., Leonowicz M. E., Scanlon J. C. et al. Structure Determination of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{CaMnO}_{2.5}$  by X-ray and Neutron Methods // *Journal of Solid State Chemistry*. 1982. Vol. 45. Is. 1. P. 71–79.
4. Petrov A. V., Parker S. C., Reller A. Computer Simulation of the Oxygen Mobility in  $\text{CaMnO}_{3-x}$  // *Phase Transitions*. 1995. Vol. 55. P. 229–244.
5. Pechini M. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor // U.S. Patent no. 3.330.697 (1967).
6. Zhou Q., Kennedy B. Thermal Expansion and Structure of Orthorhombic  $\text{CaMnO}_3$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. No. 67. P. 1595.
7. Poeppelmeier K. R., Leonowicz M. E., Longo J.  $\text{CaMnO}_{2.5}$  and  $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ : New Oxygen-Defect Perovskite-Type Oxides // *Journal of Solid State Chemistry*. 1982. Vol. 44. Is. 1. P. 89–98.
8. Александров К. С., Безносиков Б. В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (обзор) // *Физика твердого тела*. 1997. Т. 39, № 5. С. 796.
9. Дубинин С. Ф., Лошкарева Н. Н., Теплоухов С. Г. и др. Упорядочение кислородных вакансий в монокристалле перовскита  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47, № 7. С. 1226.

Материал поступил в редколлегию 17.07.2009

E. Yu. Gerasimov, V. I. Zajkovskij, L. I. Isupova, S. V. Tsybulya

### MICROSTRUCTURE FEATURES OF THE CALCIUM MANGANITE IN THE CASE OF DIFFERENT PARTIAL OXYGEN PRESSURE

By the transmission electronic microscopy and X-ray powder diffraction influence of various gas environments on the perovskite – like oxides  $\text{CaMnO}_3$  microstructure synthesized by polymer-salt method was researched. Formation of the vacancy-ordered structures in the [101] direction in the samples participated in catalytic reaction of  $\text{CH}_4$  oxidation was revealed. Partial disintegration of the solid solutions was fixed at heating the sample in vacuum up to  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ .

*Keywords:* HRTEM, X-Ray powder diffraction, perovskite, microstructure, planar defect.