

05;11;12

## Влияние механоактивации на структурное состояние перовскита

© Л.А. Алешина,<sup>1</sup> А.М. Калинин,<sup>2</sup> Д.В. Лобов,<sup>1</sup> Р.Н. Осауленко,<sup>1</sup> А.Д. Фофанов<sup>1</sup><sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет,  
185000 Петрозаводск, Россия<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского Научного центра РАН,  
184200 Апатиты, Россия  
e-mail: ldenis@psu.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2009 г.)

С помощью рентгеноструктурных методов исследована кристаллическая структура ромбической модификации перовскита до и после механоактивации на воздухе и в углекислом газе. Показано, что среда, в которой производится измельчение, влияет на степень аморфизации перовскита, но не показывает влияния ни на размеры упорядоченных областей, ни на степень искажения координационных многогранников титана и кальция. Установлено, что скорость измельчения перовскита меньше, чем скорость помола псевдодоластонита в тех же условиях.

### Введение

Механоактивация — процесс образования химически активного вещества путем механического измельчения. Уникальность этого метода заключается в том, что с его помощью легко достигается предельная степень измельчения кристаллитов. Кроме того, изменяя режимы и среду механоактивации, можно изменять характеристики материалов, получать новые материалы и фазы, в том числе неравновесные и аморфные. Метод механоактивации считается одним из наиболее простых для получения нанокристаллического состояния в твердых телах [1,2].

### Методика

Объектами исследования были порошковые образцы перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ), исходные и молотые в течение 30 min в воздухе и в среде углекислого газа. Кристаллы перовскита были получены в институте химии (ИХТРЭМС) Кольского научного центра РАН выращиванием в лабораторных условиях [3,4]. Образцы перовскита измельчались в атмосфере воздуха и углекислого газа при атмосферном давлении в модифицированном виброистирателе 75Т-ДРМ в течение 30 min. При механоактивации образцов в атмосфере  $\text{CO}_2$  барабаны мельницы периодически заполняли углекислым газом из баллона, вытесняя воздух, плотность которого в 1.5 раза меньше плотности  $\text{CO}_2$ . Содержание углекислого газа в образцах измерялось газобъемным методом с помощью анализатора АН-7529. Результаты химического анализа образцов после измельчения в различных условиях показали, что в образце, молотом в воздухе, массовая доля  $\text{CO}_2$  составляла 2.19%, в углекислом газе — 11.57%.

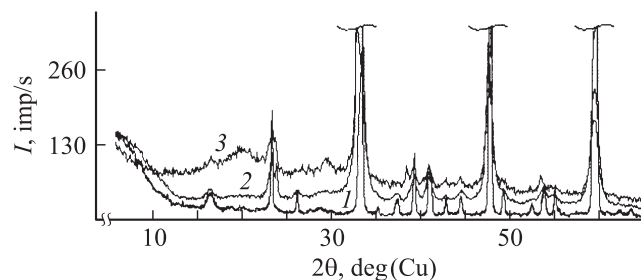
Рентгенографирование проводилось на автоматизированных установках ДРОН-3 и ДРОН-4 с использованием монохроматического излучения  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\text{FeK}\alpha$  и  $\text{MoK}\alpha$ .

Монохроматорами во всех случаях служили кристаллы пиролитического графита. Стабильность первичного пучка рентгеновских лучей контролировалась путем регистрации интенсивности рассеяния плавным кварцем до и после рентгенографирования образцов. Регистрация рассеянного образцом излучения осуществлялась в геометрии „на отражение“. Интенсивность рассеяния измерялась в интервале углов  $2\theta$  от 2 до  $140\text{--}150^\circ$ . Дифракционная картина для каждого образца регистрировалась не менее 5 раз методом сканирования по точкам с шагом по  $2\theta$  от  $0.02$  до  $0.2^\circ$ . Время экспозиции в каждой точке составляло 30 с.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы трех исследованных образцов перовскита, полученные на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Следует отметить, что на всех рентгенограммах преобладают отражения от кристаллической фазы. Анализ рентгенограммы исходного образца показал, что он относится к ромбической сингонии, пространственная группа симметрии  $\text{Pbnm}$ .

Отличие дифракционных кривых, полученных для механоактивированных образцов, проявляется в воз-



**Рис. 1.** Рентгенограммы кристаллического перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ) — 1, молотого в воздушной среде — 2 и перовскита, молотого в среде углекислого газа — 3 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Пики на кривых ограничены по интенсивности.

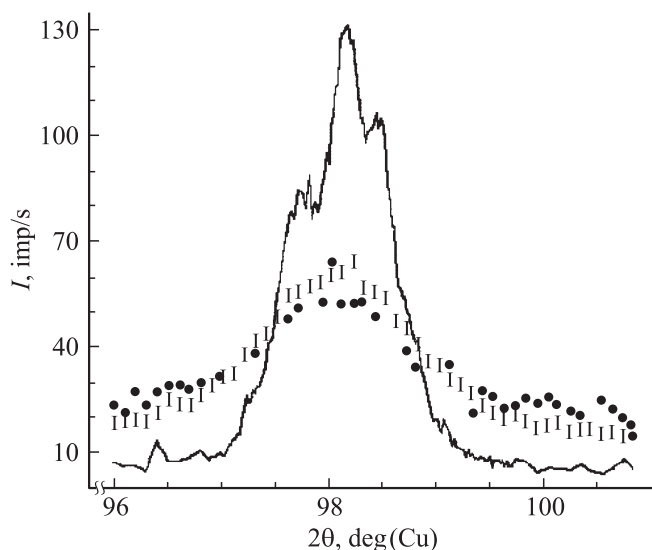
росшем уровне диффузного рассеяния по сравнению с рассеянием исходным кристаллическим перовскитом. При этом для образца, измельченного в атмосфере углекислого газа, наблюдается не только общий подъем фона, но и появляется четко выраженный диффузный максимум в области угла рассеяния  $2\theta_{Cu} \sim 20^\circ$ . Появление диффузного максимума свидетельствует о частичной аморфизации материала.

Таким образом, при механоактивации в среде углекислого газа перовскит сильнее аморфизируется, чем при измельчении в воздушной среде. Кроме того, на рентгенограммах молотых образцов отражения кристаллической составляющей размываются (рис. 2). Величина размыва не зависит от атмосферы, в которой происходит помол.

Ранее при исследовании влияния механоактивации на структурные характеристики диоксида [5] и псевдололастонита [6] было показано, что большая диффузная составляющая рассеяния наблюдается в случае их измельчения в воздушной атмосфере. Следовательно, атмосфера углекислого газа в случае размола перовскита приводит к ускорению процесса механоактивации, тогда как при измельчении диоксида [5] и псевдололастонита [6] скорость этого процесса в атмосфере  $CO_2$  ниже, чем в воздухе. Более того, если после помола в течение 30 min псевдололастонит практически полностью аморфизируется [6], то перовскит в основном остается кристаллическим, хотя ширина отражений увеличивается более чем вдвое (рис. 2).

Методом полнопрофильного анализа были рассчитаны кристаллографические и структурные характеристики исследованных образцов. Использовалась программа Rietveld программного комплекса PDWin [7].

Исходные значения координат атомов и тепловых параметров (табл. 1) соответствовали данным работы [8], полученным для природного перовскита (Южный



**Рис. 2.** Дифракционный максимум для образцов перовскита ( $CaTiO_3$ ): — кристаллический образец; • — образец, молотый в воздушной среде; I — образец, молотый в среде углекислого газа.

**Таблица 1.** Периоды элементарных ячеек

| Периоды          | $a, \text{Å}$     | $b, \text{Å}$     | $c, \text{Å}$     |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| [8]              | 5.378(1)          | 5.444(1)          | 7.637(3)          |
| Исходный образец | $5.385 \pm 0.002$ | $5.435 \pm 0.002$ | $7.641 \pm 0.002$ |
| Помол в воздухе  | $5.379 \pm 0.003$ | $5.445 \pm 0.004$ | $7.644 \pm 0.003$ |
| Помол в $CO_2$   | $5.376 \pm 0.005$ | $5.443 \pm 0.004$ | $7.640 \pm 0.005$ |

**Таблица 2.** Базис элементарной ячейки\* и тепловые факторы

| Ячейка                | [8]       | Исходный | Воздух   | $CO_2$   |
|-----------------------|-----------|----------|----------|----------|
| $V_T, \text{Å}^2$     | 0.88(1)   | 1.79(3)  | 1.02(3)  | 1.04(4)  |
| $x_{Ca}$              | 0.4930(1) | 0.495(6) | 0.475(8) | 0.476(9) |
| $y_{Ca}$              | 0.9634(1) | 0.974(0) | 0.963(4) | 0.961(8) |
| $V_{Ca}, \text{Å}^2$  | 1.05(1)   | 1.82(3)  | 1.21(3)  | 1.36(1)  |
| $x_{O_1}$             | 0.5726(4) | 0.577(4) | 0.565(8) | 0.548(1) |
| $y_{O_1}$             | 0.5168(4) | 0.531(3) | 0.518(9) | 0.520(2) |
| $V_{O_1}, \text{Å}^2$ | 1.17(2)   | 0.28(2)  | 1.24(1)  | 1.44(2)  |
| $x_{O_2}$             | 0.2898(2) | 0.283(8) | 0.313(1) | 0.295(4) |
| $y_{O_2}$             | 0.2111(2) | 0.212(2) | 0.221(7) | 0.210(8) |
| $z_{O_2}$             | 0.0378(2) | 0.038(5) | 0.025(1) | 0.041(2) |
| $V_{O_2}, \text{Å}^2$ | 1.11(1)   | 1.76(2)  | 1.01(1)  | 1.02(2)  |
| $R_{wp}, \%$          |           | 8.83     | 7.18     | 9.48     |
| $R_p, \%$             |           | 8.14     | 8.55     | 7.02     |
| $R_e, \%$             | 4.4       | 9.27     | 7.81     | 6.26     |

\* Начало координат элементарной ячейки находится в атоме титана. Фиксированные симметрией координаты  $z_{Ca}$ ,  $z_{O_1}$  равны 0.25.

Урал). Результаты в сопоставлении с литературными данными [8] приведены в табл. 1, 2.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что значения периодов элементарной ячейки  $a$  и  $c$  исходного образца ниже, чем для образца, исследованного в [8]. После механоактивации период решетки  $a$  уменьшается,  $b$  — увеличивается, а  $c$  остается практически неизменным.

В табл. 3, 4 представлены рассчитанные значения межатомных расстояний и соответствующие им коор-

**Таблица 3.** Межатомные расстояния в координационном многограннике Ca

| [8]           |        | Исходный      |        | Воздух        |        | $CO_2$        |        |
|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| $R, \text{Å}$ | №, at. | $R, \text{Å}$ | №, at. | $R, \text{Å}$ | №, at. | $R, \text{Å}$ | №, at. |
| Куб           |        |               |        |               |        |               |        |
| 2.3542        | 1      | 2.320         | 1      | 2.387         | 2      | 2.386         | 2      |
| 2.3741        | 2      | 2.386         | 2      | 2.468         | 1      | 2.467         | 1      |
| 2.4669        | 1      | 2.446         | 1      | 2.484         | 1      | 2.483         | 1      |
| 2.6121        | 2      | 2.627         | 2      | 2.594         | 2      | 2.592         | 2      |
| 2.6639        | 2      | 2.701         | 2      | 2.665         | 2      | 2.664         | 2      |
| Квадрат       |        |               |        |               |        |               |        |
| 3.0408        | 1      | 3.061         | 1      | 2.929         | 1      | 2.927         | 1      |
| 3.0556        | 1      | 3.101         | 1      | 3.064         | 1      | 3.062         | 1      |
| 3.2426        | 2      | 3.190         | 2      | 3.264         | 2      | 3.262         | 2      |

**Таблица 4.** Межатомные расстояния в координационном многограннике (октаэдр) Ti

| [8]    |                      | Исходный |                      | Воздух |                      | CO <sub>2</sub> |                      |
|--------|----------------------|----------|----------------------|--------|----------------------|-----------------|----------------------|
| R, Å   | N <sub>0</sub> , at. | R, Å     | N <sub>0</sub> , at. | R, Å   | N <sub>0</sub> , at. | R, Å            | N <sub>0</sub> , at. |
| 1.9508 | 2                    | 1.937    | 2                    | 1.946  | 2                    | 1.945           | 2                    |
| 1.957  | 2                    | 1.963    | 2                    | 1.829  | 2                    | 1.828           | 2                    |
| 1.958  | 2                    | 1.972    | 2                    | 2.081  | 2                    | 2.08            | 2                    |

динационные числа в координационных многогранниках кальция и титана. Из данных табл. 3 видно, что относительные координаты  $x$  и  $y$  атомов Ca и O<sub>1</sub> в образце исходного перовскита несколько больше, чем соответствующие координаты, полученные в работе [8]. Для второго базисного атома кислорода наблюдается увеличение относительных координат  $y$  и  $z$  и уменьшение  $x$ .

Кроме того, заметно различие в тепловых факторах двух рассматриваемых образцов. Для атомов титана, кальция и второго базисного атома кислорода оно выражается в существенном росте тепловых факторов, тогда как для атома O<sub>1</sub> он значительно меньше соответствующего значения в образце [8]. Указанные различия могут быть связаны с большей степенью искаженности структуры исследуемого в работе перовскита по сравнению с образцом, данные о котором [8] были приняты за исходные для уточнения.

Координаты  $x$  и  $y$  атомов кальция и координаты атома кислорода O<sub>1</sub> в обоих молотых образцах уменьшаются по сравнению с соответствующими координатами для исходного кристалла. Для атома кислорода O<sub>2</sub> наблюдается небольшой рост значений координат. Изотропные тепловые факторы молотых в различных средах образцов приближаются к значениям, приведенным в работе [8].

В ромбической структуре перовскита атомы кислорода образуют искаженный куб около атома кальция. На расстоянии  $\sim 3$  Å находятся еще 4 атома, образующие искаженный квадрат. Исходный синтетический перовскит по степени искаженности координационных многогранников кальция практически не отличается от природного (табл. 3). В механоактивированных образцах разброс расстояний Ca–O в кубе уменьшается за счет возрастания первых трех расстояний, т.е. искажения данного координационного многогранника уменьшаются. В квадрате, наоборот, искажения возрастают за счет уменьшения первого расстояния Ca–O до 2,93 Å.

Координационный многогранник атома титана — искаженный октаэдр (табл. 4). Расстояния Ti–O в исходном образце свидетельствуют о том, что октаэдр в исследуемом перовските искажен сильнее, чем в природном [8]. После измельчения разброс расстояний Ti–O резко увеличивается (табл. 4), причем одинаково для образцов, молотых в различных атмосферах.

## Заключение

Таким образом, показано, что процесс механоактивации перовскита приводит к существенному росту диффузного рассеяния на кривых  $I(2\theta)$ , что может быть связано с нарушением ближнего порядка в расположении атомов как на поверхности, так и в объеме кристаллитов. Механоактивация в атмосфере углекислого газа вызывает более выраженную аморфизацию минерала, чем в воздухе, что, видимо, связано с более высокой поверхностной активностью частиц перовскита по отношению к атомам углерода, чем к атомам газов, преобладающих в воздухе. Об этом говорят и результаты исследования процесса механоактивации диоксида, проведенного ранее авторами работы [9]. Вместе с тем атмосфера, в которой проводилось измельчение, в целом не оказывает существенного влияния на кристаллографические характеристики и атомную структуру кристаллической составляющей. Скорость аморфизации перовскита существенно ниже, чем исследованных ранее псевдодоластонита и диоксида. Установлено, что синтезированный для исследований перовскит обладает более искаженной кристаллической решеткой, чем природный образец, рассматриваемый в работе [8].

Анализ угловой зависимости ширины линий показал, что размеры областей когерентного рассеяния уменьшаются примерно в 2 раза. При этом не наблюдается роста микроискажений кристаллической решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ — проект РФФИ Север 08-02-98800-р\_север\_а.

## Список литературы

- [1] Душнев С.В., Иванова В.Б. // Строит. материалы. 2007. № 11 (635). С. 29–31.
- [2] Ломаева С.Ф., Иванов Н.В., Елсуков Е.П., Гильмутдинов Ф.З. // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. С. 163–171.
- [3] Kalinkina E.V. // Changes of Ca and Mg Silicate Minerals Infused by Grinding and Interaction with Water. Department of Chemical and Metallurgical Engineering Division of Inorganic Chemistry. 1999. P. 1–47.
- [4] Avvakumov E.G. Mechanical Methods of Chemical Processes Activation. Novosibirsk: Nauka, 1986.
- [5] Лобов Д.В., Фофанов А.Д., Осауленко Р.Н., Калинин А.М. // Исследовано в России. 2005. С. 889–907. <<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/085.pdf>>.
- [6] Алешина Л.А., Сидорова О.В., Осауленко Р.Н., Фофанов А.Д., Калинин А.М. // Исследовано в России. 2009. С. 297–306. <<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/030.pdf>>.
- [7] Программа „Rietveld“. СПб: Научно-производственное предприятие „Буревестник“, 2006.
- [8] Аракчеева А.В., Пушаровский Д.Ю., Гекимянц В.М., Попов В.А., Лубман Г.У. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 54–64.
- [9] Калинин А.М., Политов А.А., Болдырев В.В., Калинин Е.В., Макаров В.Н., Калинин В.Т. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 215–220.