

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Государственное учебно-научное учреждение Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова (Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова)

УДК 544.653.3

«УТВЕРЖДАЮ»

№ госрегистрации 01201177419

От 01.11.2011

Инв. №

Декан

Академик РАН, д.х.н.

_____ В.В.Луни

«___» _____ г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по Государственному контракту от «12» октября 2011 г. № 14.740.12.1358

в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

по теме

**«НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОКСИДНОГО
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА»**

Наименование этапа: «Подготовительный этап»

(промежуточный, этап № 1)

Зам.декана по научной работе _____

Анисимов А.В.

Руководитель темы _____

Зав. Кафедрой электрохимии _____

Антипов Е.В.

Москва 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание.....	2
Список исполнителей	4
Реферат	9
Нормативные ссылки	12
Обозначения и сокращения	13
Введение	14
Основная часть	15
1. Анализ литературных данных по катодным материалам ТОТЭ.	15
1.1 Общая и кислород-ионная проводимость перовскитоподобных оксидов переходных металлов.	19
1.2 Зависимость коэффициента термического расширения (КТР) перовскитоподобных оксидов от катионного состава и кристаллической структуры (степени искажения структуры перовскита). Способы воздействия на КТР путем модификации химического состава материала.	23
2. Отработка методик исследования перовскитоподобных оксидов со смешанным типом проводимости на примере слоистых купратов, а также кобальтитов.	32
2.1 Синтез и исследование свойств, важных для практического использования в качестве компонентов высокотемпературных электрохимических устройств, сложных перовскитоподобные купратов.	32
2.1.1 Синтез, изучение КТР и высокотемпературной электропроводности перовскитоподобного купрата Pr_2CuO_4 .	32
2.1.2 Определение параметров диффузии кислорода и кислород-ионной проводимости в Pr_2CuO_4 методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS).	55
2.2. Исследование диффузии ионов кислорода в кобальтите $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ методом изотопного обмена и вторичной ионной масс-спектрометрии.	61
Исследование симметричных ячеек $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ методом спектроскопии импеданса.	71
3. Разработка методов синтеза кобальт-содержащих перовскитоподобных оксидов.	71
3.1 Синтез, кристаллическая структура и свойства кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$, а также А-дефицитных перовскитов La_{1-}	

$z/3\text{Co}_{1-z}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{O}_3$.	71
3.1.1 Синтез, кристаллическая структура и свойства кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0 \leq x \leq 0.6$ и $0 \leq z < 0.9$.	73
3.1.1.1 Фазовый состав образцов.	76
3.1.1.2 Электронная дифракция $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$.	77
3.1.1.3 Кристаллическая структура полученных фаз на основании рентгено- и нейтронографических данных.	90
3.1.1.4. Дилатометрические свойства образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$ $0 \leq x \leq 0.5$, $z = 0$ и $x = 0.5$, $0 \leq z \leq 0.6$.	92
3.2 Синтез, кристаллическая структура и свойства А-дефицитных кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_{1-z/3}\text{Co}_{1-z}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{O}_3$	98
4. Использование полученных результатов в образовательном процессе.	100
Заключение.....	103
Список использованных источников	110
ПРИЛОЖЕНИЕ А Информационный массив по КТР и высокотемпературной электропроводности оксидов переходных металлов.....	

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

Заведующий кафедрой
электрохимии, профессор,
Химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова, доктор
химических наук

подпись, дата

Антипов Е.В.
(введение, разделы 1-4)

Исполнители темы:

Декан Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
академик РАН, профессор, д.х.н.

подпись, дата

Лунин В.В. (введение,
раздел 4, заключение)

Доцент Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.

подпись, дата

Истомин С.Я.
(введение, разделы 1-4,)

Профессор Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова, д.х.н.

подпись, дата

Шевельков А.В. (раздел
4, заключение)

Старший научный сотрудник,
Химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова, к.х.н., с.н.с

подпись, дата

Великодный Ю.А.
(разделы 2-3)

Доцент Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.,
доцент

подпись, дата

Мазо Г.Н. (разделы 2,4,
заключение)

Старший научный сотрудник
Химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова, к.х.н.

подпись, дата

Казаков С.М. (разделы
2-3)

Старший научный сотрудник
Химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова,
кандидат физ.-мат. наук

подпись, дата

Бендовский Е.Б.
(раздел 2)

Старший научный сотрудник Институт проблем физики РАН, к.х.н.	_____	Лысков Н.В. (раздел 2)
	подпись, дата	
Научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.	_____	Дрожжин О.А. (разделы 1-2)
	подпись, дата	
Научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.	_____	Филатов А.Ю. (раздел 2)
	подпись, дата	
Ассистент, Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.	_____	Алексеева А.М. (разделы 2, 4)
	подпись, дата	
Ассистент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова к.х.н.	_____	Калюжная А.С. (разделы 2, 4)
	подпись, дата	
Ассистент, Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.	_____	Панин Р.В. (разделы 2, 4)
	подпись, дата	
Аспирант Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Напольский Ф.С. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Аспирант Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Калужских М.С. (разделы 1-2)
	подпись, дата	
Аспирант Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Вишнякова В.В. (раздел 3)
	подпись, дата	
Научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Шлыкова Ю.В. (введение, разделы 2-4, заключение)
	подпись, дата	
Доцент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.	_____	Розова М.Г. (разделы 3- 4)
	подпись, дата	
Студент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Федотов С.С. (раздел 3)
	подпись, дата	

Студент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Тябликов О.А. (раздел 3)
	подпись, дата	
Старший научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н.	_____	Хасанова Н.Р. (разделы 1-2)
	подпись, дата	
Инженер Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Куликова З.Я. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Нормоконтроллер	_____	Дьякова И.Ф.
	подпись, дата	
Инженер Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Тябликов А.С. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Студент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Колчина Л.М. (раздел 3)
	подпись, дата	
Научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Лобанов М.В. (раздел 2)
	подпись, дата	
Аспирант Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Корнейчик О.Е. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Студент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Жидаль В.С. (раздел 3)
	подпись, дата	
Студент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Григорьев В.В. (раздел 3)
	подпись, дата	
Студент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Стогов К.И. (раздел 3)
	подпись, дата	
Студент Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова	_____	Блощинский А.Ю. (раздел 2)
	подпись, дата	

Директор ИФТТ РАН, Чл.-корр. РАН	_____	Кведер В.В. (разделы 2-3)
Профессор, доктор физ.-мат. наук	подпись, дата	
Зам. Директора ИФТТ РАН, доктор физ.-мат. наук	_____	Бредихин С.И. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Старший научный сотрудник ИФТТ РАН, кандидат физ.-мат. наук	_____	Хасанов С.С. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Старший научный сотрудник ИФТТ РАН, доцент, кандидат физ.-мат. наук	_____	Синицын В.В. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Старший научный сотрудник ИФТТ РАН кандидат физ.-мат. наук	_____	Матвеев Д.В. (разделы 2-3)
	подпись, дата	
Научный сотрудник ИФТТ РАН кандидат физ.-мат. наук	_____	Бурмистров И.Н. (раздел 3)
	подпись, дата	
Научный сотрудник ИФТТ РАН кандидат физ.-мат. наук	_____	Кудренко Е.А. (раздел 3)
	подпись, дата	
Младший научный сотрудник ИФТТ РАН	_____	Бредихин И.С. (раздел 3)
	подпись, дата	
Младший научный сотрудник ИФТТ РАН	_____	Курицына И.Е. (раздел 2)
	подпись, дата	
Младший научный сотрудник ИФТТ РАН	_____	Ледуховская Н.В. (раздел 2)
	подпись, дата	
Стажер-исследователь ИФТТ РАН	_____	Иванов А.И. (раздел 3)
	подпись, дата	
Аспирант ИФТТ РАН	_____	Федотов Ю.С. (раздел 3)
	подпись, дата	

Бакалавр МФТИ

Агарков Д.А. (раздел 2)

подпись, дата

Студент факультета

фундаментальной физико-
химической инженерии МГУ имени

Мельников А.П.
(раздел 2)

М.В.Ломоносова

подпись, дата

Реферат

Отчет 223 с., 2 ч., 42 рис., 42 табл., 71 источн., 1 прил.
Твердооксидный топливный элемент, перовскитоподобные оксиды, водородная энергетика, катодные материалы, кислород-ионная проводимость

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 1 этапу Государственного контракта № 14.740.12.1358 по направлению «Новые катодные материалы для топливных элементов на твердых оксидах» с участием научно-исследовательских и научно-образовательных организаций Германии в рамках реализации программы CLIENT» по теме: «Новые катодные материалы для твердооксидного топливного элемента» (шифр заявки «2011-1.1-133-007-002»)

В ходе выполнения первого этапа был проведен анализ литературных данных по высокотемпературной электропроводности и коэффициентах термического расширения (КТР) перовскитоподобных оксидов переходных металлов. По результатам этой работы был создан не имеющий аналогов информационный массив, содержащий сведения о кристаллической структуре, высокотемпературной электропроводности и КТР более 1400 различных перовскитоподобных соединений, содержащих переходные металлы. На основании анализа литературных данных рассмотрены основные закономерности, проявляющиеся в изменении высокотемпературной электропроводности и КТР различных перовскитоподобных фаз, а также предложены методы целенаправленного воздействия на эти свойства путем модификации катионного состава соединений. Также сформулированы основные требования, предъявляемые к катодным материалам ТОТЭ. Показано, что с точки зрения поиска новых катодных материалов для ТОТЭ наибольший интерес представляют кобальт-содержащие перовскиты с общей формулой $R_{1-x}(Sr, Ca)(Co, V)O_{3-y}$, R – редкоземельный катион, V – катион переходного металла. Предложена методология исследования перовскитоподобных оксидов, которые могут быть использованы в качестве катодов ТОТЭ.

На примерах слоистых перовскитоподобных купратов R_2CuO_4 , R=Pr, Nd и Sm и кобальтита $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{2.62}$, отработаны основные методики исследования перовскитоподобных оксидов, обладающих смешанным типом проводимости. На основании данных высокотемпературной рентгеновской дифракции впервые установлена кристаллическая структура R_2CuO_4 , R=Pr, Nd и Sm и определены зависимости параметров элементарных ячеек, а также основных межатомных расстояний от температуры. С помощью четырехконтактного метода определена зависимость общей проводимости Pr_2CuO_4 от

температуры при различных парциальных давлениях кислорода. Изучено химическое взаимодействие при высоких температурах между Pr_2CuO_4 и наиболее популярными материалами электролита – GDC и YSZ и показана его инертность по отношению к GDC при $t < 1000^\circ\text{C}$. Оработаны методики нанесения слоя Pr_2CuO_4 на газоплотный электролит GDC и созданы двухслойные композиции $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{GDC}/\text{Pr}_2\text{CuO}_4$. С применением импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии проведены электрохимические измерения этих композиций и определены величины поляризационного сопротивления границы катодный материал – электролит. С привлечением данных вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) определены параметры диффузии кислорода (коэффициент объемной диффузии (D_T) и поверхностного обмена (k)), а также кислород-ионной проводимости в Pr_2CuO_4 . Установлено, что значения коэффициента объемной диффузии D_T для купрата празеодима ($1,1 \cdot 10^{-11}$ cm^2/c при 800°C) на несколько порядков выше, чем для наиболее популярного катодного материала на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\sim 10^{-14}$ - 10^{-15} cm^2/c при 800°C), но ниже, чем для кобальтитов ($2 \cdot 10^{-8}$ cm^2/c при 800°C для $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$). Установлены структурные причины такого поведения Pr_2CuO_4 .

Для кислород-дефицитного кобальтита $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{CoO}_{2,62}$ с использованием вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) впервые установлены коэффициент объемной диффузии (D_T) и поверхностного обмена (k) кислорода. Полученные величины D_T ($1,03 \cdot 10^{-8}$ cm^2/c) для $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{CoO}_{2,62}$ сравнимы с величинами для LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-x}$). С целью определения возможности использования $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{CoO}_{2,62}$ в качестве катодного материала, были приготовлены методом трафаретной печати симметричные ячейки $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{CoO}_{2,62}/\text{GDC}/\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{CoO}_{2,62}$. Методом спектроскопии импеданса проведены электрохимические измерения этих композиций и определены величины поляризационного сопротивления границы катодный материал – электролит.

Впервые синтезированы и исследованы новые перовскиты, содержащих в В-подрешетке, помимо кобальта, катионы Mg^{2+} и Ti^{4+} : $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_6$. С применением комплекса современных дифракционных методов исследования (рентгенография, нейтронография и электронная дифракция) установлена их кристаллическая структура и показана ее эволюция с изменением содержания Co^{3+} . Показано отсутствие кислородных вакансий в полученных фазах, а также неизменность их кислородного содержания с изменением температуры. Установлено, что полученные фазы являются уникальными объектами исследования взаимосвязи между степенью окисления кобальта и таким важным для практического использования в качестве катодного материала ТОТЭ свойством как КТР.

Впервые синтезированы А-дефицитные кобальт-содержащие перовскиты $\text{La}_{1-z/3}\text{Co}_{1-z}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{O}_3$. Начата работа по уточнению их кристаллической структуры и области гомогенности.

По результатам выполнения проекта в 2011 году было опубликовано 3 статьи в ведущих научных международных журналах *Journal of Solid State Chemistry* и *Solid State Ionics*, а также представлена к защите одна кандидатская диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Нормативные ссылки

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе

ГОСТ 7.1-2003 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления

ГОСТ 7.05-2008 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

К – градус Кельвина;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ЩЗМ – щелочноземельный металл;

Å – ангстрем;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ТЭ - топливный элемент;

ТОТЭ - твердооксидный топливный элемент;

КТР - коэффициент термического расширения;

YSZ - диоксид циркония, допированный иттрием ($Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$);

GDC - диоксид церия, допированный гадолинием ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$);

LSGM - $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-z}$;

LSM - $La_{1-x}Sr_xMnO_3$;

LSCF - $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-x}$;

SSC - $Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO_{3-x}$;

PCO - Pr_2CuO_4 ;

О.с.ч. – особо чистый;

Х.ч. – химически чистый;

Ч.д.а. – чистый для анализа;

Ч. – чистый;

R_{Bragg} – фактор недостоверности (Брэгговский);

R_{wp} – фактор недостоверности (профильный средневзвешенный);

GOF или χ^2 – Goodness of Fit (качество подгонки);

См/см - удельная электропроводность в сименсах;

ppm – part per million (одна миллионная часть);

D_T - коэффициент объемной диффузии;

k - коэффициент поверхностного обмена;

ЛРСА – локальный рентгеноспектральный анализ;

SEM - Scanning Electron Microscopy (Сканирующая электронная микроскопия);

ED – Electron Diffraction (Электронная дифракция);

SIMS - вторично-ионная масс-спектрометрия;

FWHM - ширина на половине высоты;

ТГА - термогравиметрический анализ;

MD - молекулярная динамика;

эВ - электронвольт;

пр. гр. - пространственная группа;

ЭЭС - эквивалентная электрическая схема;

SPS - искровое плазменное спекание;

Введение

В соответствии с календарным планом проекта основными задачами первого этапа работы был сбор и анализ литературных данных по катодным материалам для ТОТЭ, а также создание информационного массива, содержащего сведения о кристаллической структуре, высокотемпературной электропроводности и КТР различных перовскитоподобных соединений, содержащих переходные металлы. На основании полученных сведений, а также результатов всестороннего анализа литературы по факторам, влияющим на такие важные для использования в качестве катодного материала ТОТЭ свойства, как электропроводность и КТР, сформулирован катионный состав катодного материала. Показано, что перовскитоподобные кобальтиты являются наиболее перспективными объектами поиска новых катодных материалов ТОТЭ, и предложена методология исследования материалов со смешанным типом проводимости, которая была опробирована при исследовании слоистых перовскитоподобных купратов, а так же перспективного катодного материала для ТОТЭ на основе кобальтита $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$.

Другой задачей первого этапа проекта являлся синтез и исследование свойств новых кобальт-содержащих перовскитов. Синтезированы, исследованы кристаллическая структура и КТР перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ и показано, что они демонстрируют прямую взаимосвязь между КТР и степенью окисления кобальта. Впервые получены новые перовскиты $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$, представляющие собой уникальный пример А-дефицитных кобальт-содержащих перовскитов. Эти соединения представляют значительный интерес в плане поиска взаимосвязи между дефицитом в А-подрешетке перовскита и его кислород-ионной проводимостью.

Основная часть

1. Анализ литературных данных по катодным материалам ТОТЭ.

На основании проведенного на первом этапе выполнения работ по проекту анализа литературных данных из открытых источников информации был создан информационный массив данных по высокотемпературной электропроводности, КТР, а также кристаллической структуре широкого ряда различных перовскитоподобных оксидов, содержащих катионы переходных металлов (см. файл Информационный массив.xls). Нами были сформулированы основные характеристики, которыми должны обладать материалы высокоэффективных катодов ТОТЭ, а также сделан вывод о выборе химического состава такого катодного материала.

На основании изученных литературных данных можно сформулировать следующие основные свойства, которыми должен обладать катод ТОТЭ:

- высокую электронную (>10 См/см) и кислород-ионную ($>10^{-2}$ См/см) проводимость при рабочих температурах ТОТЭ;
- КТР, сопоставимый с КТР электролита. Допустимая величина отклонения КТР катода составляет, как правило, 20%;
- высокую химическую стабильность по отношению к материалу электролита.

В Таблице 1 приведены химические составы, кристаллическая структура, КТР и величины общей высокотемпературной электропроводности некоторых распространенных материалов катода ТОТЭ.

Таблица 1 - Химический состав, кристаллическая структура, а также КТР и величины высокотемпературной электропроводности некоторых распространенных материалов катода ТОТЭ.

Состав	Структура	Электропроводность, См/см	КТР, ppm*K ⁻¹
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) [1-6]			
x = 0.1	стр. тип GdFeO ₃	н/д	10
x = 0.2	Ромбоэдрический перовскит	93 при 800°C	10.75

Состав	Структура	Электропроводность, См/см	КТР, ppm*K ⁻¹
x = 0.3	Ромбоэдрический перовскит	110 при 800°C	11.7
x = 0.4	Ромбоэдрический перовскит	200 при 727°C	11.7
x = 0.5	Тетрагональный перовскит	140 при 727°C	12.3
La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSC) [7-11]			
x = 0.1	Ромбоэдрический перовскит	1100 при 800°C	20.1
x = 0.2	Ромбоэдрический перовскит	1300 при 800°C	18.3
x = 0.3	Ромбоэдрический перовскит	1650 при 800°C	17.7
x = 0.4	Ромбоэдрический перовскит	1200 при 800°C	18.9
x = 0.5	Ромбоэдрический перовскит	1150 при 800°C	22.4
La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO₃ (LSCF) [12]			
x = 0.1	Ромбоэдрический перовскит	1075 при 800°C	20.1
x = 0.2	Ромбоэдрический перовскит	1000 при 800°C	20.7
x = 0.3	Ромбоэдрический перовскит	750 при 800°C	20.3
x = 0.4	Ромбоэдрический перовскит	450 при 800°C	20.0
x = 0.5	Ромбоэдрический	325 при 800°C	18.7

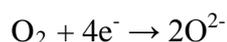
Состав	Структура	Электропроводность, См/см	КТР, ppm*K ⁻¹
	перовскит		
x = 0.6	Ромбоэдрический перовскит	300 при 800°C	17.6
x = 0.7	Ромбоэдрический перовскит	210 при 800°C	16.5
x = 0.8	стр. тип GdFeO ₃	150 при 800°C	15.4
x = 0.9	стр. тип GdFeO ₃	125 при 800°C	14.5
La _{0.3} Sr _{0.7} Co _{1-x} Fe _x O ₃ (LSCF) [13]			
x = 0.1	Кубический перовскит	837 при 800°C	19.2
x = 0.2	Кубический перовскит	388 при 800°C	21.0
x = 0.3	Кубический перовскит	217 при 800°C	24.7
x = 0.4	Кубический перовскит	129 при 800°C	24.1
x = 0.5	Кубический перовскит	124 при 800°C	23.5
x = 0.6	Кубический перовскит	83 при 800°C	23.9
x = 0.7	Кубический перовскит	54 при 800°C	27.1
x = 0.8	Кубический перовскит	46 при 800°C	27.1
x = 0.9	Кубический перовскит	61 при 800°C	24.8
LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ (LNF) [14-17]			

Состав	Структура	Электропроводность, См/см	КТР, ppm*K ⁻¹
x = 0.4	Ромбоэдрический перовскит	520 при 800°C	11.4
x = 0.5	Ромбоэдрический перовскит + стр. тип GdFeO ₃	150 при 800°C	11.9
x = 0.6	стр. тип GdFeO ₃	100 при 800°C	10.6
x = 0.7	стр. тип GdFeO ₃	50 при 800°C	10.1
x = 0.8	стр. тип GdFeO ₃	20 при 800°C	8.9
x = 0.9	стр. тип GdFeO ₃	5 при 800°C	9.7

Хорошо видно, что ряд материалов имеют высокую электропроводность и КТР, близкие к КТР наиболее распространенных электролитов (10.5 ppm*K⁻¹ в случае YSZ, 12.5 ppm*K⁻¹ в случае GDC, 10.4-12.3 ppm*K⁻¹, в зависимости от состава, в случае LSGM). В двух последующих разделах приводятся основные закономерности, проявляющиеся в изменении общей, кислород-ионной проводимости и КТР перовскитоподобных оксидов, с целью сформулировать возможные способы оказания воздействия на эти свойства путем модификации химического состава.

1.1 Общая и кислород-ионная проводимость перовскитоподобных оксидов переходных металлов.

На катоде твердооксидного топливного элемента протекает процесс восстановления молекулярного кислорода с образованием ионов кислорода в соответствии со следующей общей схемой:



Образовавшиеся ионы кислорода транспортируются через электролит к аноду, где происходит реакция окисления топлива. В реальности процесс восстановления кислорода на катоде протекает несколько сложнее. В зависимости от природы катодного материала реакция восстановления кислорода может протекать по двум различным направлениям [18]. В случае, если катодный материал обладает только электронным типом проводимости,

реакция восстановления кислорода протекает исключительно на трехфазной границе катод - электролит - газовая фаза (левая часть Рисунка 1). К материалам, обладающим исключительно электронным типом проводимости, относятся допированные катионами ЩЗМ манганиты редкоземельных металлов, например, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM). Для соединений, обладающих как высокой электронной, так и кислород-ионной проводимостью, восстановление кислорода протекает на поверхности частиц самого катодного материала (правая часть Рисунка 1). В этом случае диффузия ионов кислорода к электролиту возможна непосредственно через объем самого катодного материала. К материалам, обладающим высокой электронной и кислород-ионной проводимостью, относятся перовскитоподобные оксиды железа, кобальта, никеля и меди. В качестве примера подобного типа материалов можно привести кобальтит лантана и стронция $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$. В случае реализации механизма восстановления кислорода непосредственно на поверхности частиц катодного материала происходит снижение сопротивления границы катод-электролит, что находит отражение в существенном выигрыше в мощности ТОТЭ.

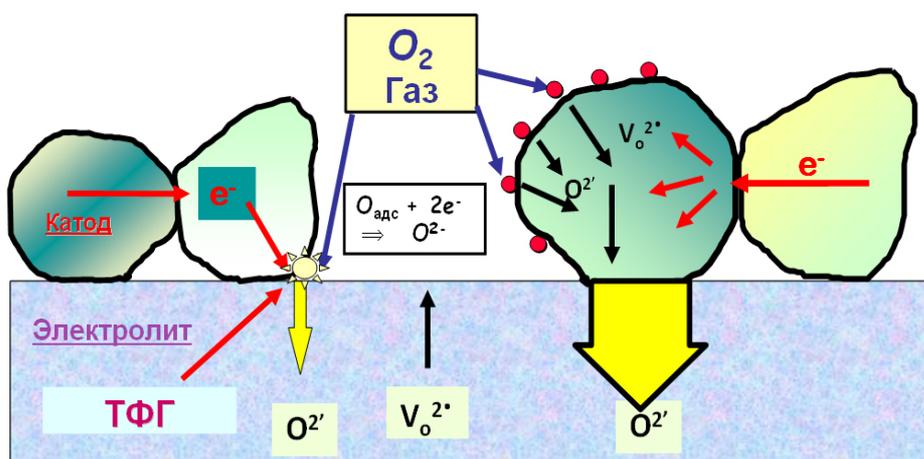


Рисунок 1 - Схематическое изображение процессов, происходящих на катоде ТОТЭ. В левой части рисунка показан механизм восстановления кислорода с участием трехфазной границы электролит-катод-газовая среда на катоде, являющимся электронным проводником. В правой части рисунка представлен механизм восстановления кислорода на катоде, являющимся смешанным (электронным и кислород-ионным проводником).

Таким образом, такие характеристики материала, как электронная и кислород-ионная проводимость, должны быть учтены при отборе наиболее перспективных катодных материалов. Из анализа литературных данных (см. Информационный массив.xls) следует, что наибольшую электропроводность при высоких температурах имеют перовскиты, содержащие

в своем составе такие В-катионы первого ряда переходных металлов, как кобальт (Co^{3-4+}), никель (Ni^{3+}) и медь (Cu^{2-3+}). Так, общая электропроводность LaMO_3 , $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ при 700°C на воздухе сначала падает от 80 См/см для LaMnO_3 до 8 См/см для LaFeO_3 , потом растет, достигая 1000 См/см (800°C), и снижается до 400 См/см для LaNiO_3 . Таким образом, среди лантан-содержащих перовскитов трехвалентных катионов первого ряда переходных металлов наивысшая общая электропроводность достигается для элементов конца ряда - LaCoO_3 и LaNiO_3 . Из имеющихся в литературе данных по кислород-ионной проводимости перовскитоподобных оксидов, содержащих катионы переходных металлов, следует, что наибольшую кислород-ионную составляющую в общую электропроводность имеют кобальт- и железо-содержащие перовскиты. Так, кислород-ионная проводимость $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-y}$ составляет 0.22 См/см при 800°C [19] и растет с увеличением содержания стронция до 0.76 См/см для $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-y}$ [20]. Кислород-ионная проводимость традиционных для высокотемпературных ТОТЭ катодных материалов на основе манганитов лантана-стронция меньше на несколько порядков и составляет, например, для $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ $1.7 \cdot 10^{-4}$ См/см [20]. Не намного более высокие величины демонстрируют железо-содержащие перовскиты, например, для $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-y}$ кислород-ионная проводимость составляет $5.6 \cdot 10^{-3}$ См/см [20]. Необходимо отметить, что кислород-ионная проводимость кобальтитов, в которых часть кобальта замещено на катионы железа, никеля или меди, например, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ [21], демонстрируют величины кислород-ионной проводимости, составляющие 1-2 См/см при 800°C . На Рисунке 2 представлена температурная зависимость кислород-ионной проводимости для различных перовскитов, содержащих в своем составе катионы марганца, железа. Из данных следует, что именно кобальт-содержащие перовскиты демонстрируют наиболее высокие величины кислород-ионной проводимости, тогда как электропроводность марганец-содержащих оксидов существенно ниже.

Необходимо отметить, что на электронную проводимость перовскитоподобных оксидов, содержащих один и тот же В-катион можно воздействовать, варьируя степень искажения каркаса, образованного связанными по вершинам октаэдрами VO_6 путем изменения размера А-катиона. Несмотря на то, что электронная проводимость в перовскитах переходных металлов зависит от множества факторов, в частности от наличия магнитных взаимодействий, хорошо известна простая схема зонной структуры соединений со структурой перовскита, которая часто помогает сделать выводы о взаимосвязи между степенью искажения структуры перовскита и электропроводностью [22] (Рисунок 3).

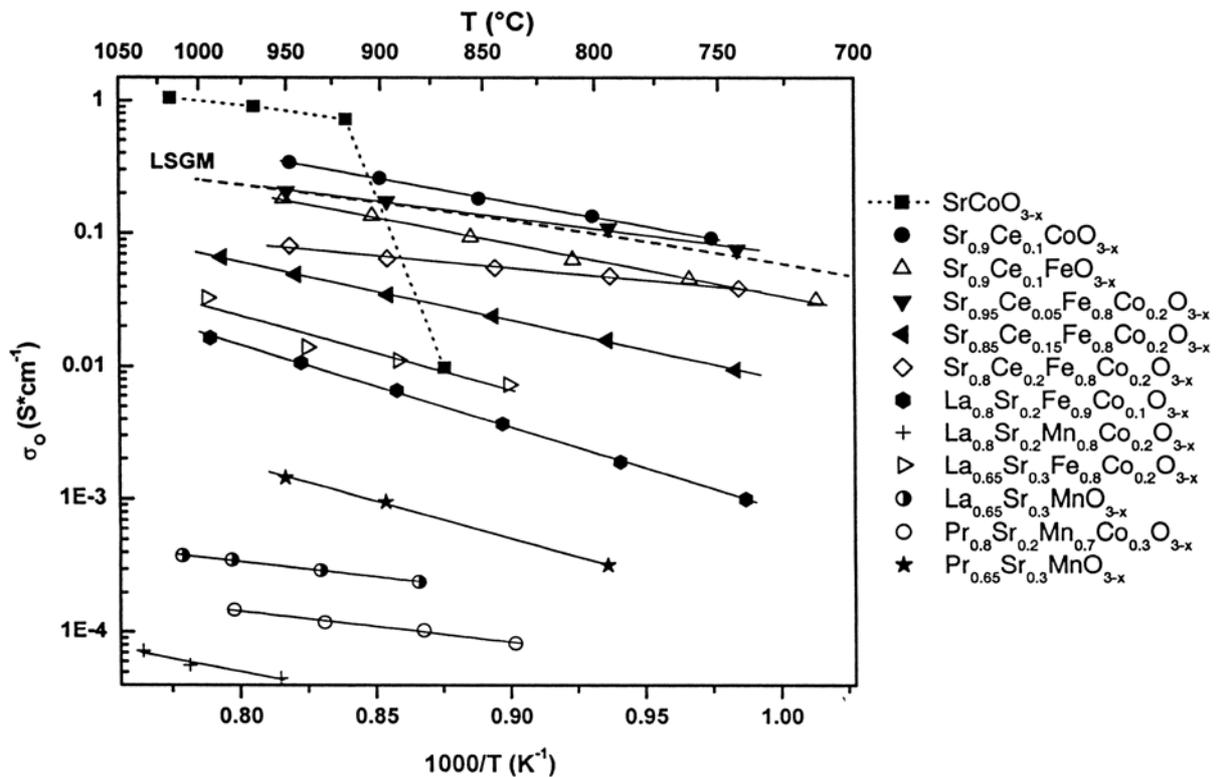


Рисунок 2 - Температурная зависимость кислород-ионной проводимости для различных перовскитов, содержащих в своем составе катионы Mn, Fe и Co [20].

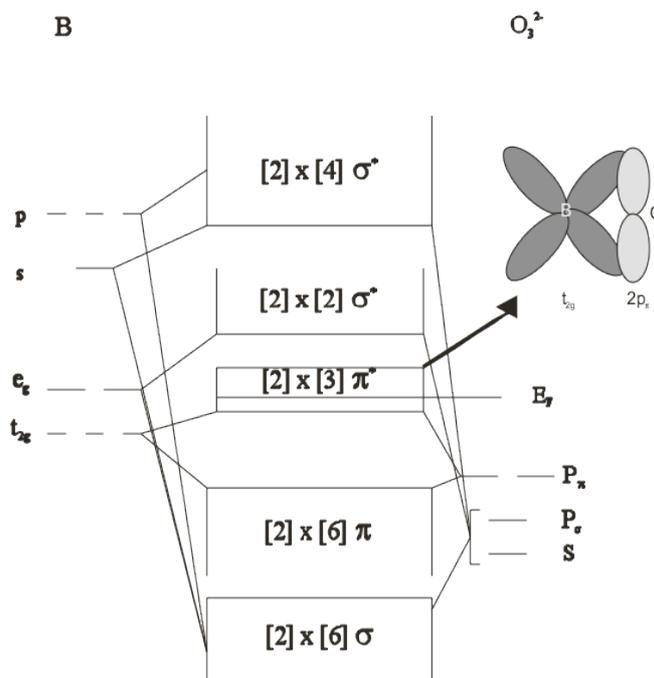


Рисунок 3 - Модель зонной структуры перовскита ABO_3 . В правом верхнем углу показано перекрывание t_{2g} орбиталей В-катиона и $2p_{\pi}$ орбиталей кислорода при образовании π^* -зоны [22].

В соответствии с этой моделью зона проводимости в перовските, содержащем катион переходного металла, образуется за счет перекрывания t_{2g} орбиталей В-металла и кислорода (π^* зона на Рисунке 3). Наиболее эффективное перекрывание достигается в случае кубического перовскита, тогда как для перовскита с искаженной за счет вращения октаэдров структурой наблюдается уменьшение степени перекрывания орбиталей и локализация электронных состояний. Наиболее яркой иллюстрацией влияния степени искажения структуры на электропроводность служит зависимость температуры перехода металл-полупроводник в перовскитах $RNiO_3$ от радиуса катиона РЗЭ - с уменьшением размера РЗЭ катиона, и, соответственно, с увеличением степени искажения структуры перовскита, наблюдается увеличение температуры перехода в металлическое состояние [23].

1.2 Зависимость коэффициента термического расширения (КТР) перовскитоподобных оксидов от катионного состава и кристаллической структуры (степени искажения структуры перовскита). Способы воздействия на КТР путем модификации химического состава материала.

Другой важной характеристикой, которую необходимо учитывать при выборе катодного материала для ТОТЭ, является его коэффициент термического расширения (КТР). Это связано с тем, что ТОТЭ функционирует при высоких температурах и, следовательно, необходимо, чтобы величины КТР непосредственно соприкасающихся материалов были бы близки друг к другу. Проблемы, связанные с сильным отличием КТР материалов компонентов ТОТЭ, проявляются как при выводе его на рабочий режим, так и в процессе формирования функциональных слоев ТОТЭ. Для целенаправленного воздействия на КТР материалов необходимо знание основных факторов, влияющих на КТР кристаллических веществ. Ниже приводятся основные закономерности, проявляющиеся в изменении КТР различных соединений.

Хорошо известно, что расширение твердых тел при нагревании связано с асимметрией или ангармонизмом межатомного потенциала (Рисунок 4). С ростом температуры ($T_2 > T_1$) происходит увеличение среднего межатомного расстояния в силу того, что межатомный потенциал не является гармоническим.

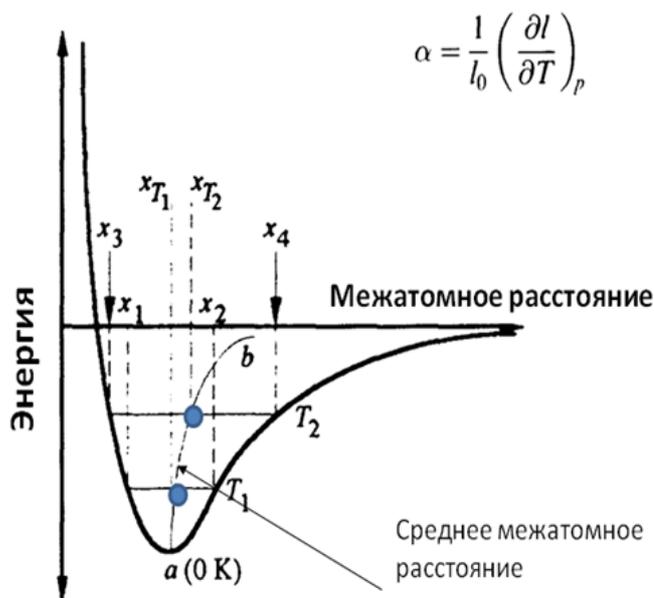


Рисунок 4 - Зависимость энергии взаимодействия от расстояния между атомами.

В литературе имеются данные об успешном использовании различных моделей описания межатомного потенциала для определения КТР различных неорганических соединений. В частности, в начале 80-х А.Р. Ruffa [24] использовал потенциал Морзе для определения КТР некоторых высокосимметричных бинарных оксидов. Недавно R.E. Williford et al. [25], используя различные типы межатомных потенциалов, провели расчет КТР $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$, $x=0.2$ и 0.3 для оценки влияния образования О-вакансий и снижения степени окисления хрома на термомеханические свойства материала. Однако точность таких расчетов невелика в силу, как отмечают авторы, “или слишком большой сложности материалов, или плохого базиса для исходных параметров межатомных потенциалов”. Поэтому часто проще использовать простые “химические” и структурные закономерности в оценке влияния того или иного замещения на КТР перовскитных материалов. Ниже приводится ряд закономерностей, которые прослеживаются в литературе и которые надо учитывать при оценке влияния того или иного катионного замещения на КТР.

“Глубина” межатомного потенциала (или энергия диссоциации, Рисунок 4) зависит от силы межатомных взаимодействий. Чем сильнее связь между атомами, тем глубже “потенциальная яма”, тем в более широком интервале температур для ее описания подходит гармоническое приближение и, соответственно, тем меньше КТР. Из этого следует, что: а) КТР зависит от исследуемого температурного интервала: чем ниже температура, тем ниже КТР. б) Поскольку сила межатомных взаимодействий коррелирует с температурой плавления

соединения, то часто, сравнивая температуры плавления, можно оценить тенденцию в изменении КТР. Из этого также следует, что в оксидах, имеющих кислородные вакансии (а, значит, в которых прочность связей М-О невелика), КТР будет больше, чем в стехиометрических оксидах. В качестве примера можно привести данные по перовскитам, в которых кислородная нестехиометрия задается степенью гетеровалентного замещения в А- или В-подрешетке – $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-z}$ (LSGM), Рисунок 5 [26].

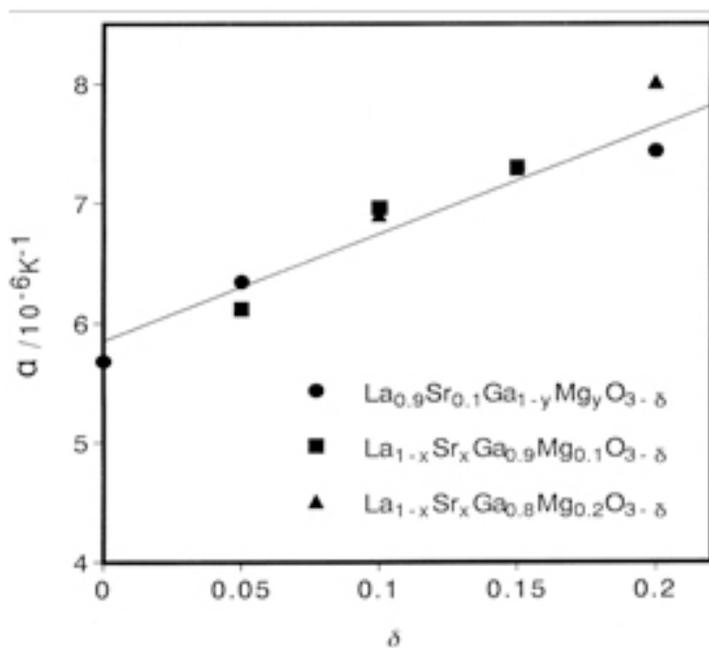


Рисунок 5 - Зависимость КТР твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ от индекса кислородной нестехиометрии (δ) [26].

Из приведенных данных следует, что КТР растет с увеличением концентрации кислородных вакансий. Более того, для ряда перовскитов может наблюдаться рост КТР с увеличением температуры, связанный с потерей фазами кислорода. Этот эффект может оказывать существенное влияние на КТР кобальт- и железо-содержащих перовскитов [27].

Из вышесказанного следует следующая закономерность: соединения, проявляющие высокую кислород-ионную проводимость, имеют также и высокие КТР. В качестве иллюстрации можно привести данные авторов работы [20], которыми была показана прямая зависимость между КТР и величинами кислород-ионной проводимости (Рисунок 6). В этой работе была выведена эмпирическая зависимость между КТР перовскитов и их кислород-ионной проводимостью:

$$\log \sigma_o = -7.08 + 2.9 \cdot 10^{-1} \text{ КТР},$$

где σ_o (кислород-ионная проводимость) измеряется в См/см, а КТР - в ppm*К⁻¹.

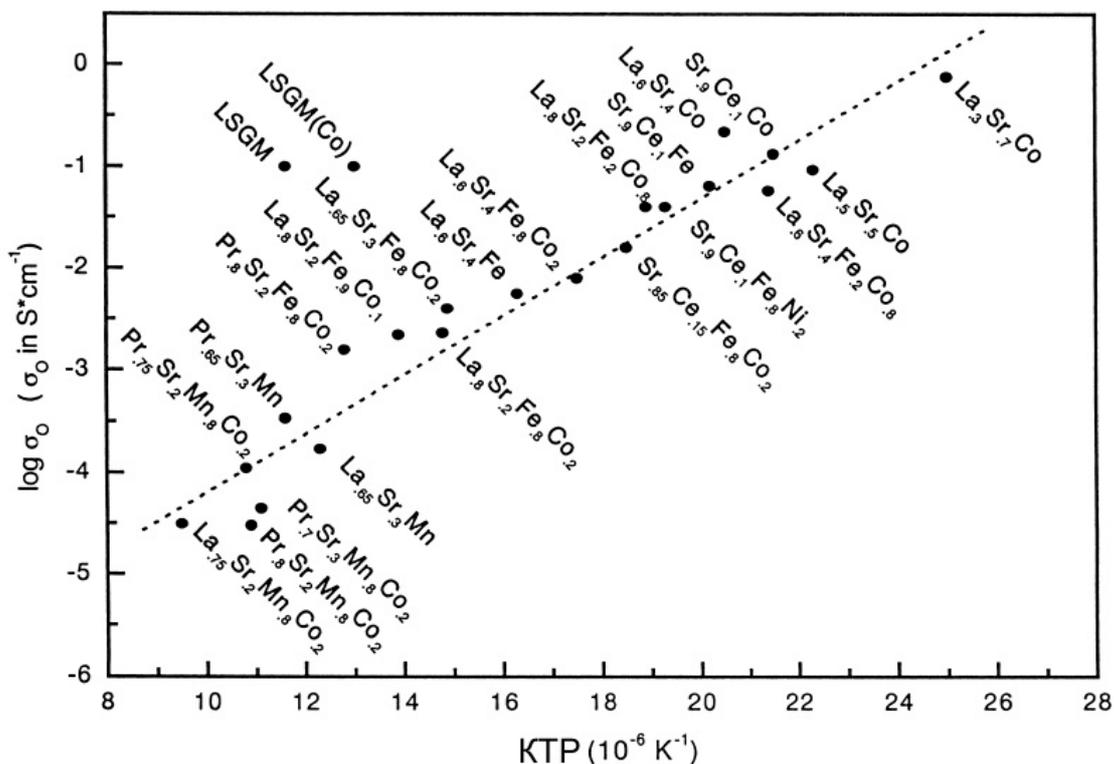


Рисунок 6 - Корреляция между кислород-ионной проводимостью и KTP некоторых перовскитоподобных оксидов; на рисунке указаны их катионные составы [20].

KTP может зависеть от спинового состояния В-катиона в перовските. При оценке KTP необходимо учитывать наличие в составе перовскита катиона, легко изменяющего свое спиновое состояние. Самым важным примером такого влияния служат перовскиты, содержащие Co^{3+} , высокие KTP которых, как считается, связаны с наличием спиновых переходов между низко-(промежуточно-) и высокоспиновым состояниями [9]. Действительно, в структуре перовскита низко- (НС) ($t_{2g}^6 e_g^0$) и высокоспиновое (ВС) ($t_{2g}^4 e_g^2$) состояние Co^{3+} разделяет лишь узкая энергетическая щель шириной в 0.1эВ. Поэтому с ростом температуры может происходить термическая активация высокоспинового состояния Co^{3+} . Ионные радиусы НС и ВС Co^{3+} отличаются на $\sim 0.1 \text{ \AA}$ ($r_{\text{НС}} = 0.525$; $r_{\text{ВС}} = 0.61 \text{ \AA}$), в связи с чем переход части Co^{3+} в высокоспиновое состояние вызывает значительный рост средней длины связи Co-O. Именно наличие перехода между спиновыми состояниями Co^{3+} вызывают аномально высокие KTP кобальтитов. Так LaCoO_3 имеет самый высокий KTP среди перовскитов LaMO_3 , содержащих катионы трехвалентных 3d-металлов: $\text{KTP LaMnO}_3 = 10.7 \text{ ppm K}^{-1}$; $\text{LaFeO}_3 = 9.5 \text{ ppm K}^{-1}$; $\text{LaCoO}_3 = 21 \text{ ppm K}^{-1}$; $\text{LaNiO}_3 = 13.2 \text{ ppm K}^{-1}$ (см Информационный массив.xls).

KTP перовскитоподобных оксидов может зависеть от степени искажения структуры

(угла поворота октаэдров). Хорошо известно, что различные виды искажения кубической структуры перовскита можно представить как результат вращения октаэдров BO_6 [28]. На Рисунке 7 представлен ромбически-искаженный вариант структуры перовскита (структурный тип GdFeO_3) как результат вращения октаэдров вдоль различных кристаллографических направлений. Объем структуры перовскита зависит от величины угла вращения вдоль объемной диагонали ($[111]$) структуры.

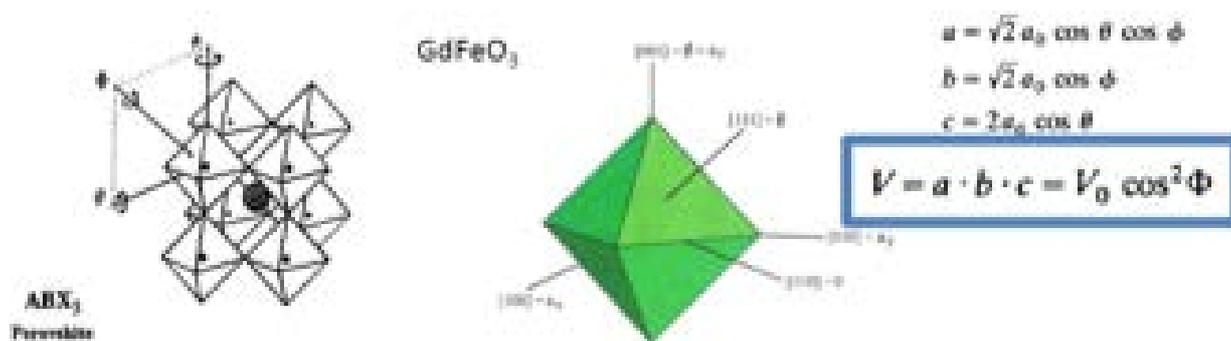


Рисунок 7 - Кристаллическая структура ромбически искаженного перовскита (GdFeO_3) как результат вращения октаэдров.

С ростом температуры наблюдаются фазовые переходы с повышением симметрии кристаллической структуры, связанные с вращением октаэдров. Таким образом, КТР перовскитов можно представить в виде двух составляющих: 1) удлинение связей М-О в структуре с ростом температуры (α_{V_0}), 2) Вращение октаэдров, связанное с увеличением угла В-О-В до 180° в структуре кубического перовскита ($\alpha_{\text{V}\Phi}$):

$$\alpha_v = \alpha_{v_0} + \alpha_{v\Phi} = \frac{3}{(B-X)} \frac{\partial(B-X)}{\partial T} + \frac{2}{\cos \Phi} \frac{\partial \cos \Phi}{\partial T}$$

Предполагая, что составляющая КТР α_{V_0} , связанная с удлинением длин связей В-Х, не зависит от угла вращения октаэдров в структуре, можно сделать вывод, что КТР фаз с искаженной структурой всегда будет выше, чем для кубического перовскита. Это связано с тем, что с ростом температуры слагаемое $\alpha_{\text{V}\Phi}$, как видно из формулы, всегда больше нуля. Однако это утверждение находится в противоречии с рядом экспериментальных результатов. В Таблице 2 приведены КТР перовскитов, имеющие различные структурные модификации.

Таблица 2 - Средний объемный КТР некоторых перовскитов.

Соединение	Симметрия структуры	КТР, $\alpha \times 10^5$ (K ⁻¹)	T, K
KNbO ₃	Ромбическая	1.6	298-473
	Тетрагональная	2.1	493-683
	Кубическая	3.4	698-783
SmAlO ₃	Ромбическая	1.8	298-1073
	Ромбоэдрическая	3.7	1073-1823
PbHfO ₃	Ромбическая	2.0	298-431
	Кубическая	2.7	488-573
PbZrO ₃	Тетрагональная	2.7	298-503
	Кубическая	3.3	>503
SrZrO ₃	Ромбическая (Pnma)	2.98	273-973
	Ромбическая (Cmcm)	3.24	973-1123
	Тетрагональная	3.75	1123-1443
NaMgF ₃	Ромбическая	8.80	298-873
	Кубическая	9.49	1038-1173

Как видно из Таблицы 4, КТР фаз с высокой симметрией оказывается выше, чем для низкосимметричных. Было высказано предположение [29], что это связано с тем, что удлинение связей В-Х все же зависит от угла поворота октаэдров. Так, с ростом температуры изменение длин связей В-Х в высокосимметричной фазе оказывается больше, чем в низкосимметричной. С “химической” точки зрения это можно объяснить следующим образом: в перовскитоподобных фазах с низкой симметрией координационное число А-катиона за счет поворотов октаэдров ВХ₆ ниже 12, характерного для идеальной структуры перовскита (например, оно равно 8 в структуре ромбически искаженного перовскита, структурный тип GdFeO₃). При фазовом переходе с ростом температуры КЧ А-катиона повышается, и при этом часть валентных усилий атома Х, ранее приходившейся на связь В-Х, теперь перераспределяется в пользу связи А-Х. Таким образом, происходит ослабление

связей В-Х и рост КТР.

Эти закономерности можно использовать в качестве инструмента, позволяющего воздействовать на КТР перовскитов за счет варьирования искажения кислородного каркаса при помощи изовалентного замещения А-катионов (например, Sr^{2+} на Ca^{2+} или La^{3+} на меньший по размеру катион РЗЭ). При этом не затрагивается состав В-подрешетки, который в большей степени определяет электронные и каталитические свойства перовскитного материала.

Таким образом, из проведенного анализа литературных данных можно сделать следующие выводы о наиболее перспективных катодных материалах ТОТЭ, а также о планируемой методологии их исследования.

Перовскитоподобные оксиды, содержащие в своем составе кобальт, являются наиболее перспективными объектами поиска новых катодных материалов для ТОТЭ. Это связано, в первую очередь, с их высокой общей и кислород-ионной проводимостью. Основными недостатками кобальтитов как катодных материалов ТОТЭ является, во-первых, их высокий КТР, связанный как со спиновыми переходами между низко- и высокоспиновыми состояниями Co^{3+} , так и с потерей ими кислорода при высокой температуре. Во-вторых, кобальтиты, особенно содержащие в своем составе щелочноземельные металлы, проявляют высокую реакционную способность по отношению к материалам электролита ТОТЭ. Проблема высокого КТР кобальтитов может быть решена путем частичного замещения катионов Co^{3+} на катионы других переходных металлов. Принимая во внимание особенности электропроводности перовскитов, содержащих катионы переходных металлов, можно сделать выводы о том, что в качестве замещающего катиона нужно использовать катионы 3d-переходных металлов, таких как Mn, Fe, Ni и Cu. Однако необходимо учитывать, что железо-содержащие перовскиты проявляют низкую электропроводность, а для никеля и меди степени окисления +3 не являются устойчивыми. Поэтому можно ожидать низкую термодинамическую устойчивость таких никель- и медь-содержащих перовскитов как в рабочих условиях высокотемпературных ТОТЭ, так и по отношению к химической реакции взаимодействия с наиболее популярными электролитами - YSZ и GDC. Поэтому, на наш взгляд, наиболее перспективными будут являться кобальт- и марганец-содержащие перовскиты. Учитывая высокую реакционную способность перовскитов, содержащих катионы щелочноземельных металлов, а также крупных РЗЭ (таких как лантан) по отношению к химическому взаимодействию с материалами электролита, представляющими собой кислотные оксиды, необходимо, чтобы в качестве А-катионов в таких перовскитах присутствовали либо мелкие по размеру катионы (самарий, гадолиний и т.д.), либо, по

возможности, отсутствовали катионы щелочноземельных металлов.

Необходимо отметить, что при замещениях катионов (например, лантан на меньший по размеру РЗЭ) следует учитывать, что одновременно происходит увеличение степени искажения структуры перовскита и, следовательно, уменьшение как электронной, так и ионной составляющей электропроводности. Поэтому должен существовать оптимальный состав – $R_{1-x}(Sr, Ca)(Co, B)O_{3-y}$ – который обеспечивал бы приемлемую электропроводность при низкой химической активности. Кроме того, сильное снижение реакционной способности исходных материалов может негативно сказаться при получении высокодисперсных порошков химическими методами для нанесения катодного покрытия с высокоразвитой поверхностью.

На Рисунке 8 приведена зависимость между КТР и электропроводностью перовскитных фаз, иллюстрирующая приведенные выше корреляции между составом, КТР и электропроводностью.

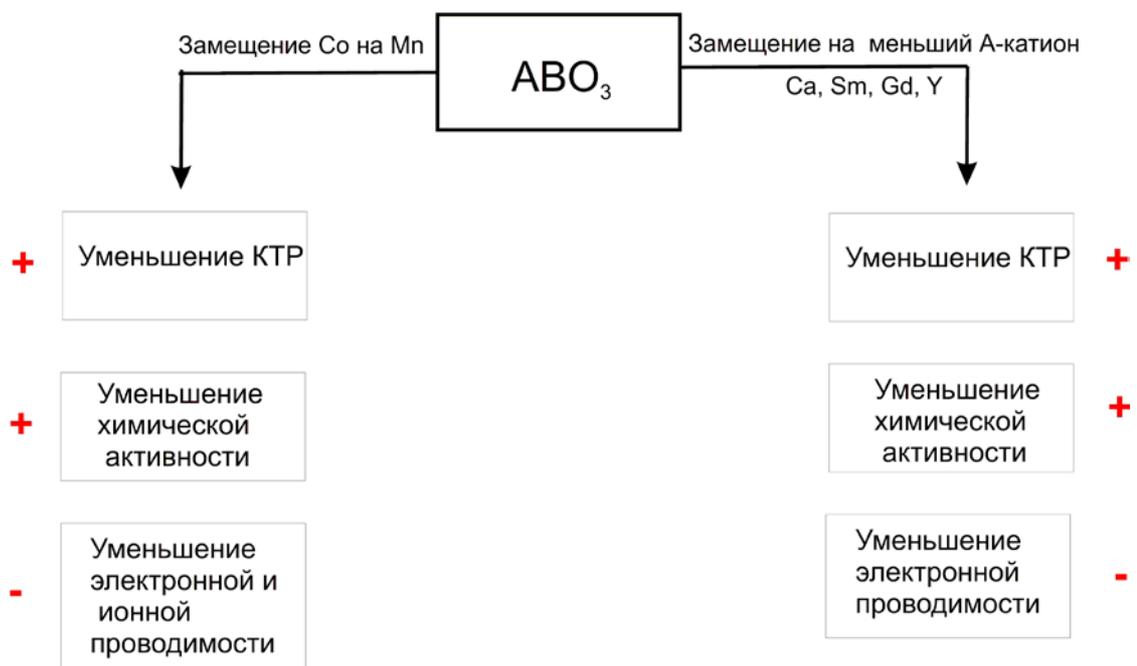


Рисунок 8 - Схематическое изображение влияния катионных замещений на значимые характеристики катодных материалов с перовскитоподобной структурой. Плюс означает положительно.

Таким образом можно предложить следующую схему исследования перовскитоподобных оксидов, которые могут быть использованы в качестве катодов ТОТЭ:

1. синтез однофазных образцов перовскитов и изучение их кристаллической структуры с использованием данных порошковой дифракции;
2. их исследование при помощи дилатометрии (КТР), а также термогравиметрии;
3. исследование их высокотемпературной структуры с использованием данных высокотемпературной рентгенографии;
4. исследование общей высокотемпературной электропроводности при варьируемом парциальном давлении кислорода;
5. исследование кислород-ионной проводимости с использованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS);
6. изучение реакционной способности полученных соединений с материалами электролита;
7. изучение сопротивления границы катодный материал-электролит;
8. изготовление модельных ТОТЭ с использованием новых материалов и изучение их вольтамперных характеристик;
9. модификация катионного состава материала с целью улучшения его характеристик в соответствии с вышеизложенными закономерностями взаимосвязи между составом, электропроводностью и КТР перовскитоподобных оксидов.

В ходе выполнения работы в 2011 году нами было проведено исследование купратов РЗЭ с целью отработки приведенной выше общей методологии исследования оксидных проводников со смешанным типом проводимости (Глава 2).

2. Отработка методик исследования перовскитоподобных оксидов со смешанным типом проводимости на примере слоистых купратов, а также кобальтитов.

2.1 Синтез и исследование свойств, важных для практического использования в качестве компонентов высокотемпературных электрохимических устройств, сложных перовскитоподобных купратов.

2.1.1 Синтез, изучение КТР и высокотемпературной электропроводности перовскитоподобного купрата Pr_2CuO_4 .

В последнее время в области поиска потенциальных катодных материалов ТОТЭ, работающих при промежуточных температурах, значительное внимание уделяется исследованию новых смешанных электронно-ионных проводников со слоистой структурой, среди которых наибольший практический интерес представляют семейства никелатов и купратов редкоземельных элементов (РЗЭ) [30-46]. Было показано, что представители данных классов оксидных соединений демонстрируют высокие скорости проницаемости, объемной диффузии и поверхностного обмена кислорода [32, 33, 36, 38, 39, 41, 43, 45]. Исследование электрохимического поведения катодных материалов, в частности на основе никелатов La, Pr, Nd, показало, что они обладают низким поляризационным сопротивлением и могут быть перспективны для практического использования [30, 31, 41, 44]. Изучение транспортных и электродных свойств никелатов и купратов РЗЭ показало [30-33, 35, 39, 41, 42, 44], что однозначной корреляции транспортных свойств в зависимости от природы РЗЭ не наблюдается. Важно отметить, что соединения празеодима представляют особый интерес, поскольку характеризуются более высокой электрохимической активностью в реакциях с участием газообразного кислорода [41, 43, 44, 46], несмотря на их меньшую термодинамическую устойчивость в окислительной атмосфере (при $P_{\text{O}_2} = 100$ кПа) по сравнению с оксидными фазами лантана и неодима [46]. Данные по исследованию термического расширения никелатов и купратов празеодима [41-45] свидетельствуют в пользу совместимости с твердым электролитом на основе диоксида церия [47]. Следует отметить, что величины КТР Pr_2CuO_4 , полученные в работе Хартона методом дилатометрии ($10.21(7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [33], несколько ниже по сравнению с величинами в работе [42], полученными тем же методом ($11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и данных высокотемпературной рентгеновской дифракции ($11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Однако, если электрохимическое поведение электродных материалов на основе Pr_2NiO_4 достаточно подробно исследовано в ряде работ [30, 41, 44], то систематического исследования электродов на основе Pr_2CuO_4 не проводилось. Целью данной части работы являлся синтез и характеристика образцов Pr_2CuO_4 и исследование электрокаталитического поведения пористого электрода на основе Pr_2CuO_4 , нанесенного

методом трафаретной печати на поверхность твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Pr_2CuO_4 (PCO) был синтезирован твердофазным методом. Исходными реагентами являлись Pr_6O_{11} (“ч.д.а.”) и CuO , полученный разложением $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ при температуре 300°C . Смесь эквимольных количеств оксидов празеодима и меди гомогенизировали в планетарной мельнице с добавлением гептана в течение 1 часа. Далее смесь обжигали на воздухе при 1000°C в течение 20 часов. Контроль фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Huber G670 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, интервал $2\Theta - 20\div 80^\circ$). Для идентификации полученного соединения использовали рентгенографическую базу данных JCPDS PDF-2. Стехиометрию образца по кислороду определяли методом иодометрического титрования. Распределение частиц порошка по размерам измеряли методом динамического светорассеяния на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette 22 «Fritsch» (Германия).

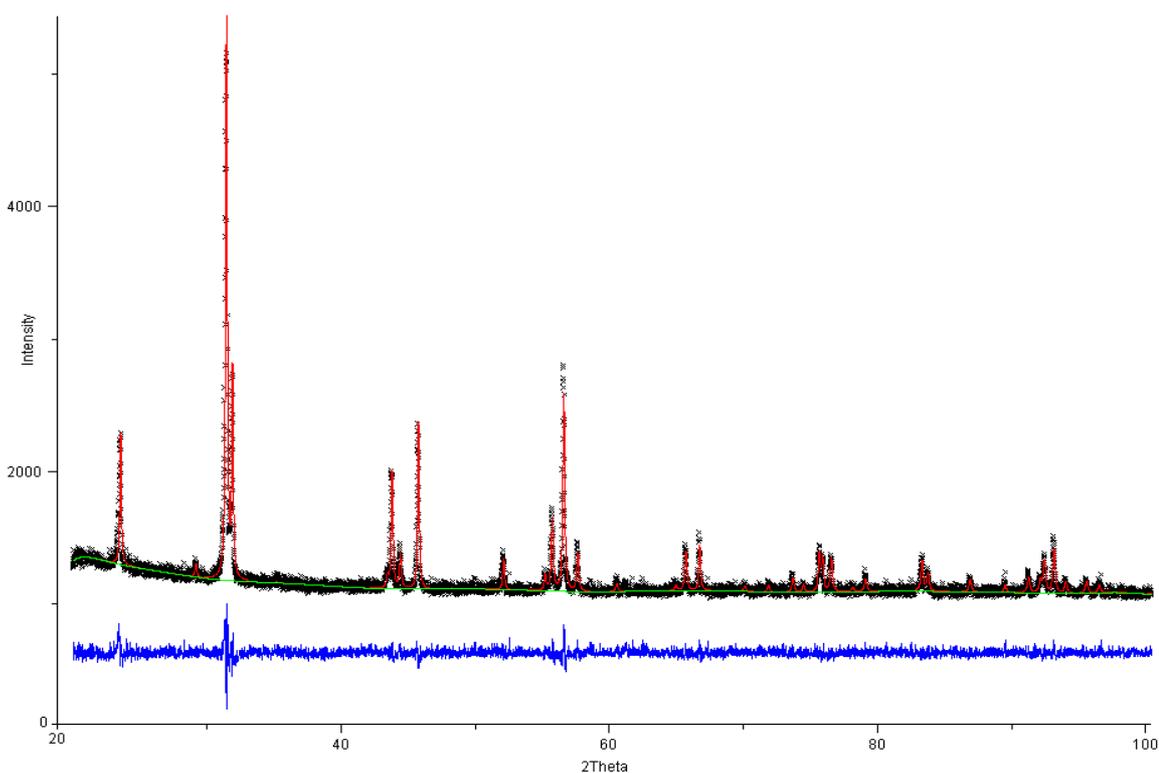


Рисунок 9 - Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы для Pr_2CuO_4 .

На Рисунке 9 представлена рентгенограмма, соответствующая монофазному образцу PCO. Рентгенограмма индицируется в тетрагональной сингонии с объемноцентрированной элементарной ячейкой (группа симметрии $I4/mmm$) с параметрами: $a = 3.9577(3) \text{ \AA}$, $c = 12.2095(13) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными литературы [33, 40]. Структура PCO

(Рисунок 10 б) представляет собой так называемую T' -структуру, родственную тетрагональной структуре типа K_2NiF_4 (T -фаза) [40]. Структуру соединения Pr_2CuO_4 можно рассматривать как сочетание слоя CuO_2 и флюоритного блока Pr_2O_2 . При этом полиэдром атома меди является квадрат (длина связи $Cu-O$ 1,98 Å), атомы празеодима имеют координационное окружение в виде куба (Рисунок 10 б), в то время как в T -фазе ион Cu^{2+} имеет октаэдрическое окружение кислородом (Рисунок 10 а).

Содержание кислорода в полученном образце, определенное методом йодометрического титрования, соответствует стехиометрическому составу.

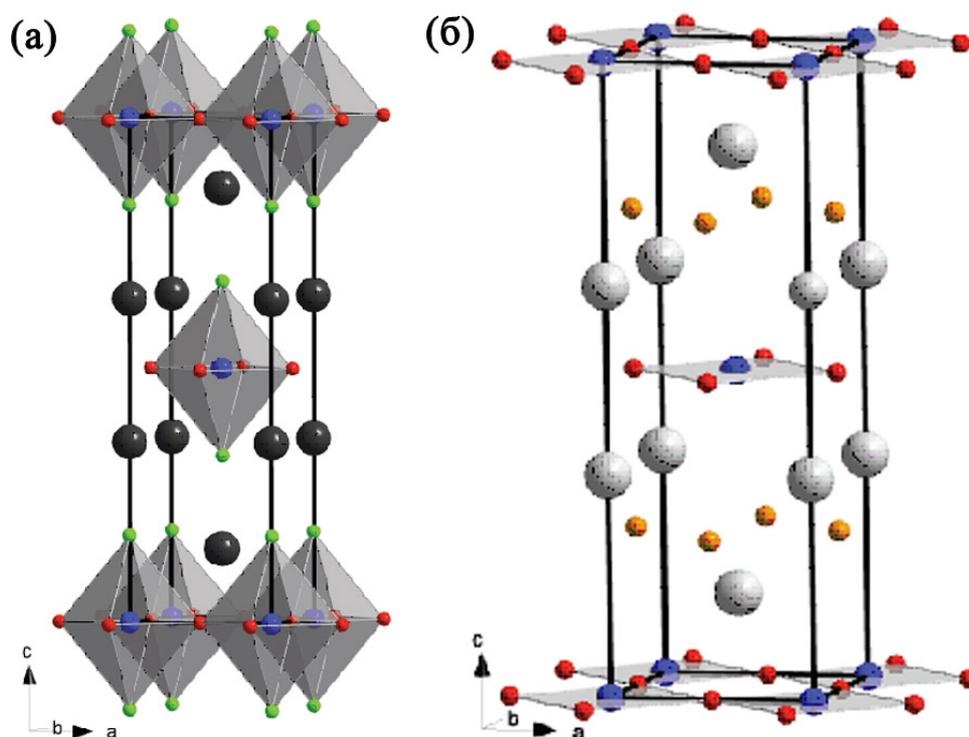


Рисунок 10 - Кристаллическая структура фаз T (K_2NiF_4) (а) и T' (Pr_2CuO_4) (б).

Для определения распределения частиц синтезированного образца по размерам и определения среднего диаметра частиц использовали метод динамического светорассеяния. Измерения проводились на лазерном дифракционном микроанализаторе Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus. Образцы перед исследованием подвергали ультразвуковой обработке в водной среде (установка УЗДН-2Т, частота 22 кГц, интенсивность 7 Вт/см², продолжительность 10 мин) с добавлением нескольких капель ПАВ во избежание обратной агрегации частиц по

окончании ультразвукового воздействия. На Рисунке 11 приведено распределение частиц РСО по размерам.

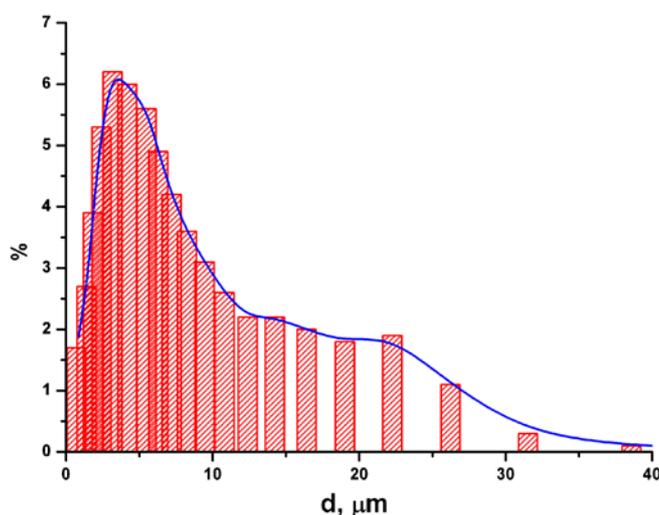


Рисунок 11 - Распределение частиц по размерам порошка РСО.

Максимум распределения приходится на размер частиц от 3 до 7 мкм, при этом также наблюдается агрегация мелких частиц в более крупные агломераты от 10 до 23 мкм.

Важной характеристикой катодных материалов, используемых в твердооксидных топливных элементах, является значение коэффициента термического расширения (КТР), величина которого должна быть близка к величинам КТР твердых электролитов. Так, для YSZ (ZrO_2 , содержащий 8 мол.% Y_2O_3) коэффициент термического расширения равен $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, а для GDC ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$) - $12,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Коэффициент термического расширения рассчитывали с помощью метода дилатометрии и из данных высокотемпературного рентгеноструктурного анализа. Термомеханические свойства изучали на дилатометре Netzsch TMA 402С, измерения проводились на воздухе в диапазоне температур от 30 до 1000 °С со скоростью нагрева 5°С/мин. Для проведения дилатометрических измерений прессовали цилиндрический образец толщиной $5,0 \pm 0,5$ мм и диаметром 6-8 мм, который затем отжигали. Этот образец помещали в дилатометр и определяли его относительное удлинение вдоль оси цилиндра в зависимости от температуры.

Коэффициент термического расширения РСО, рассчитанный по тангенсу угла наклона зависимости, полученной методом дилатометрии, составил $11,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (100 – 1000 °С). Для более детального исследования изменения кристаллической структуры соединений при нагревании был проведен высокотемпературный рентгеноструктурный анализ.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для Pr_2CuO_4 со структурой T' , определенные из данных высокотемпературного структурного анализа, приведены на Рисунке 12. Значения относительного удлинения параметров a и c тетрагональной элементарной ячейки приведены в Таблице 3. Значения коэффициентов термического расширения, вычисленные из температурных зависимостей объемов элементарной ячейки, хорошо согласуются с аналогичными величинами, полученными термомеханическим методом; разница составляет менее 5%.

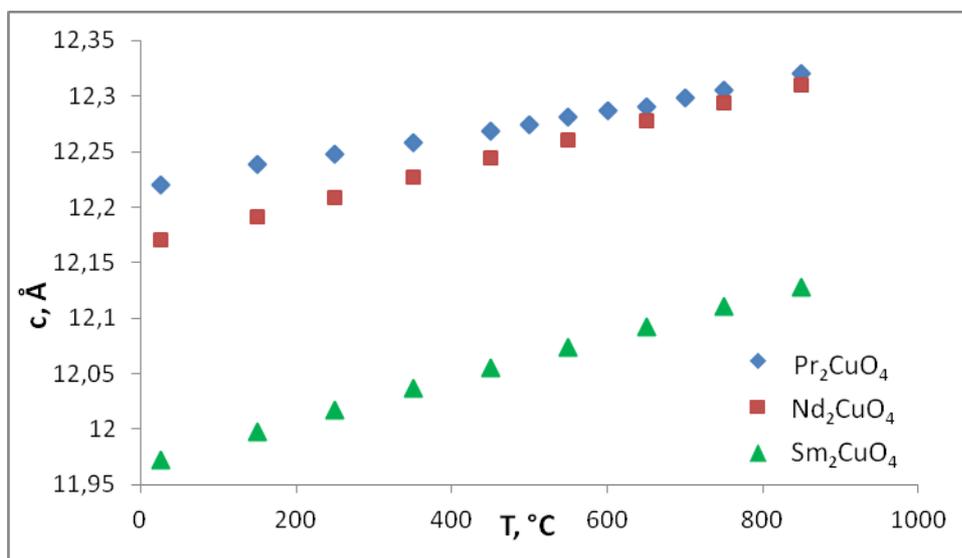
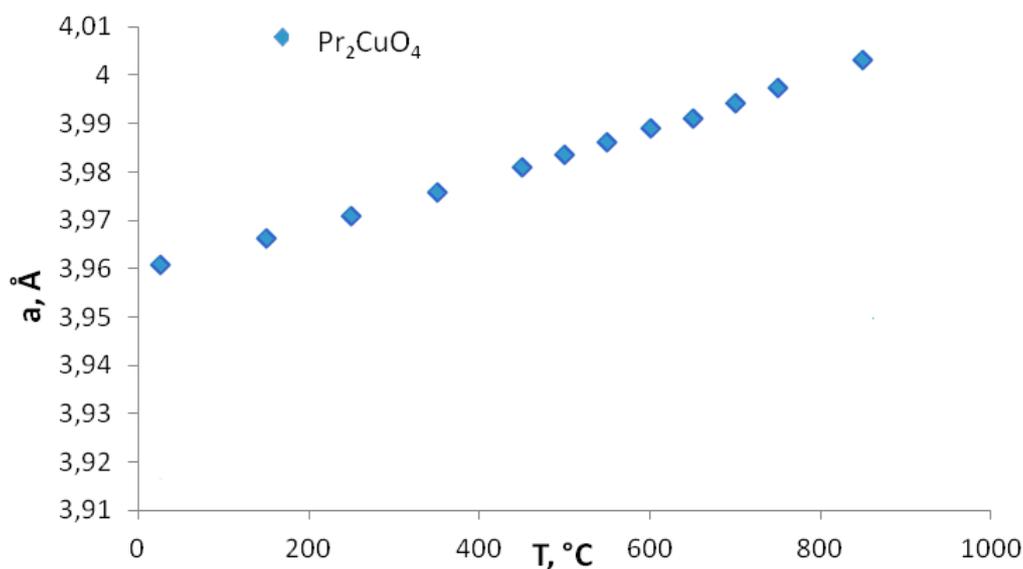


Рисунок 12 - Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для купратов Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Таблица 3- Коэффициенты термического расширения для Pr₂CuO₄

КТР (V ^{1/3}) · 10 ⁶ , К ⁻¹	11,9
КТР (a) · 10 ⁶ , К ⁻¹	13,0
КТР (с) · 10 ⁶ , К ⁻¹	9,5

Измерение проводимости образцов проводили четырехконтактным методом с помощью потенциостата PS-7 (ООО «Элинс», Россия) в режиме циклической развертки потенциала в интервале от -50 мВ до 50 мВ со скоростью 5 мВ/с в интервале температур 100-900°С при парциальных давлений кислорода 10⁻⁴-0.21 атм. Образец для исследований готовили по следующей методике. Сначала порошок исследуемого вещества прессовали в виде бруска с размерами 26x8x3 мм³ при давлении 4000 кг/см². Затем для лучшего уплотнения поликристаллического образца и контактов его отжигали при температуре 1000°С в течение 24 часов. Относительная объемная усадка составила 13.2%. Для создания токовых контактов на торцевые поверхности таблетки наносили платиновую пасту. После этого образец сушили при 100°С в течение 2 часов и отжигали при 900°С в течение 3 часов до полного удаления органических составляющих пасты. Удельное сопротивление образца (ρ) рассчитывали в соответствии с законом Ома по тангенсу угла наклона вольтамперных кривых, измеренных при заданной температуре и парциальном давлении кислорода:

$$\rho = \frac{\partial U}{\partial I} * \frac{S}{l} \quad (1)$$

где $\frac{\partial U}{\partial I}$ - тангенс угла наклона вольтамперной кривой; S - площадь сечения образца; l - расстояние между потенциальными электродами.

На Рисунке 13 представлена зависимость общей проводимости Pr₂CuO₄ от температуры при различных парциальных давлениях кислорода (P_{O_2}). На всех графиках наблюдается переход от активационного участка к более плавной зависимости при температуре около 400°С. Выше 400°С наблюдается переходная область (400-750°С), в которой термоактивационный аррениусовский характер проводимости постепенно нивелируется (Рисунок 13 б). В результате проводимость в интервале 750-900°С становится слабо зависящей от температуры. В Таблице 4 представлены величины кажущейся энергии активации, рассчитанной в низкотемпературном интервале (100-400 °С). С понижением P_{O_2} наблюдается незначительное увеличение энергии активации от 0.30 до 0.35 эВ. С

повышением температуры (750-900°C) величина E_a значительно уменьшается и практически не зависит от P_{O_2} (средняя величина E_a составляет 0.03 ± 0.01 эВ). Полученные результаты по проводимости и энергии активации Pr_2CuO_4 на воздухе сопоставимы с литературными данными [35, 42]. Наблюдаемое незначительное отличие величин проводимости может быть обусловлено разницей в морфологии исследованных образцов, а разница в энергии активации – различием выбранных температурных интервалов при ее расчете.

Таблица 4 - Кажущиеся энергии активации (E_a) Pr_2CuO_4 в зависимости от интервала температур и парциального давления кислорода (P_{O_2}).

Температурный интервал, °C	P_{O_2} , атм	$E_a(\pm 0.01)$, эВ
100-400	2.1×10^{-1}	0.30
	5.1×10^{-2}	0.31
	9.2×10^{-3}	0.33
	2.1×10^{-3}	0.34
	1.8×10^{-4}	0.35

В зависимости от парциального давления кислорода на кривых проводимости можно условно выделить низко- (ниже 400°C) и высокотемпературную (выше 400°C) области (Рисунок 13). Проводимость в низкотемпературной области с повышением парциального давления кислорода увеличивается (Рисунок 13 (в)). При этом в интервале 350-400°C наблюдается «инверсия» проводимости, таким образом, при температурах выше 400°C с повышением P_{O_2} проводимость уменьшается (Рисунок 13 (б)).

На Рисунке 14 приведены изотермы проводимости в зависимости от парциального давления кислорода. Изотермы до 400°C имеют слабо выраженный наклон, отвечающий проводимости p -типа, при этом угол наклона изотерм уменьшается с ростом температуры (Таблица 5). Выше 400°C проводимость практически не зависит от P_{O_2} . Тем не менее, при рассмотрении высокотемпературных изотерм (выше 400°C) в увеличенном масштабе (Рисунок 14 (б)) наблюдается слабый наклон кривых, соответствующий проводимости n -типа. Очевидно данная температурная область отвечает соизмеримому вкладу p - и n - типов в общую электропроводность.

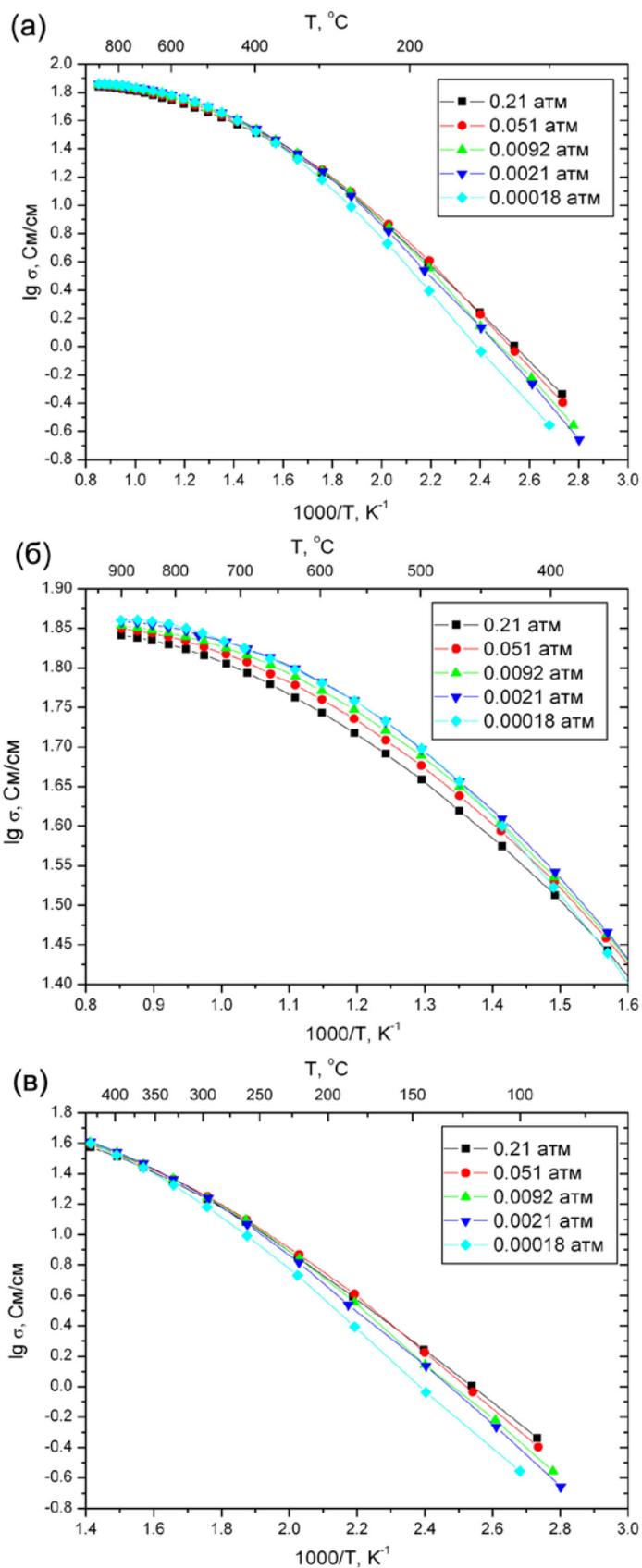


Рисунок 13 - Температурная зависимость проводимости Pr_2CuO_4 при различном парциальном давлении кислорода: (а) – общий вид; (б) и (в) – высокотемпературная и низкотемпературная области, соответственно.

Угол наклона высокотемпературных изотерм с повышением температуры от 400 до 530°C увеличивается, достигая максимального значения в районе 530°C (Таблица 5), а затем при дальнейшем повышении температуры уменьшается. Средняя величина тангенса наклона изотерм в высокотемпературном интервале составляет (-0.010 ± 0.004) .

Сохранение тенденции повышения общей проводимости с ростом температуры в высокотемпературном интервале, вероятно, обусловлено существенным вкладом кислород-ионной проводимости в общую электропроводность.

Проверка воспроизводимости данных на воздухе после проведения экспериментов в атмосфере с различным содержанием кислорода показала, что электропроводность исследуемого образца не изменялась в течение проведения эксперимента (Рисунок 15). Разброс экспериментальных данных находился в пределах ошибки эксперимента и составил не более 3%.

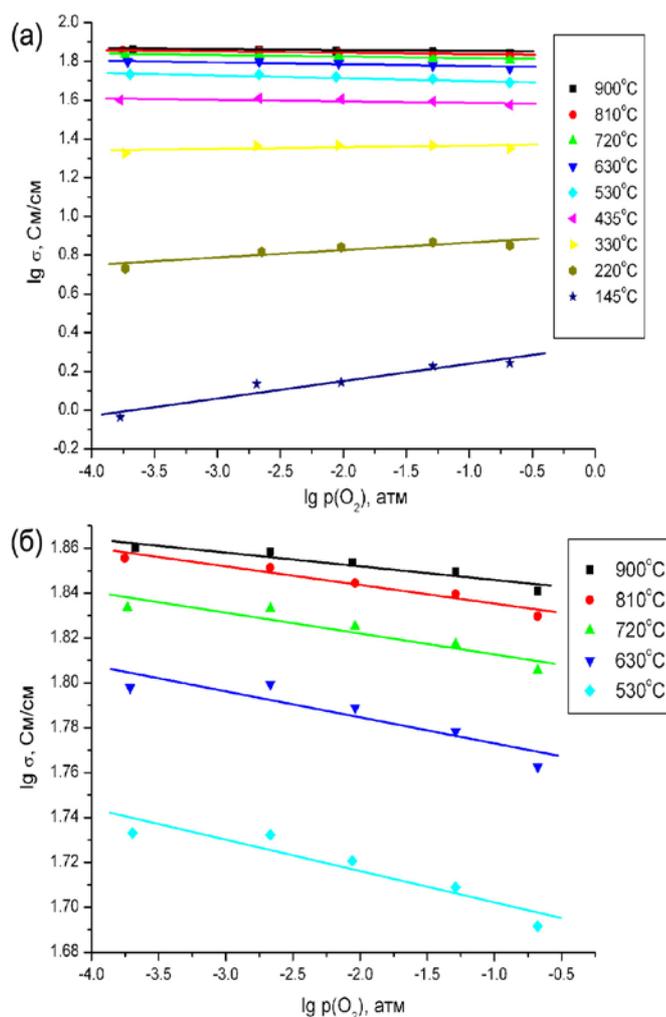


Рисунок 14 - Изотермы проводимости Pr_2CuO_4 в зависимости от парциального давления кислорода: (а) – общий вид зависимостей в исследуемом температурном интервале; (б) – вид зависимостей в высокотемпературном интервале.

Сравнение величин проводимости для Pr_2CuO_4 с литературными данными для других материалов со смешанной электрон-ионной проводимостью показывает, что полученные величины сопоставимы с проводимостью манганитов и на порядок величины уступают проводимости кобальтитов лантана, допированных стронцием [34]. Среди купратов РЗЭ Pr_2CuO_4 демонстрирует самые высокие величины проводимости [42].

Таблица 5 - Тангенс угла наклона изотерм проводимости ($\text{tg } \alpha$) от P_{O_2} .

Температура, °C	$\text{tg } \alpha$
145	0.089
220	0.041
330	0.008
435	-0.008
530	-0.014
630	-0.012
720	-0.009
810	-0.008
900	-0.006

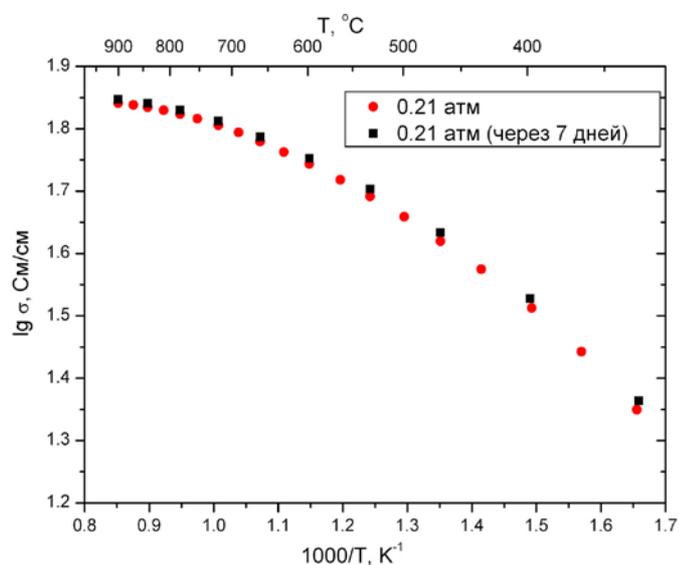


Рисунок 15 - Температурная зависимость проводимости Pr_2CuO_4 на воздухе (проверка воспроизводимости результатов).

Для проверки химической инертности электродного материала по отношению к твердому электролиту была приготовлена смесь порошков PCO и GDC в массовом соотношении 1:1. Отжиг смеси проводили при 900°C и 1000°C в течение 100 часов на воздухе, соответственно. Рентгенограммы смеси PCO-GDC после термической обработки представлены на Рисунке 16. После отжига на 900°C образования новых фаз не наблюдается. Однако при термической обработке смеси при 1000°C на рентгенограмме появляются рефлексы, отвечающие фазе CuO. В связи с этим смесь Pr₂CuO₄ с GDC была исследована более детально. Для этого были определены параметры решетки исходных соединений в полученной смеси и её количественный состав до и после отжига при 1000°C в течение 1000 часов. Полученные данные приведены в Таблице 6.

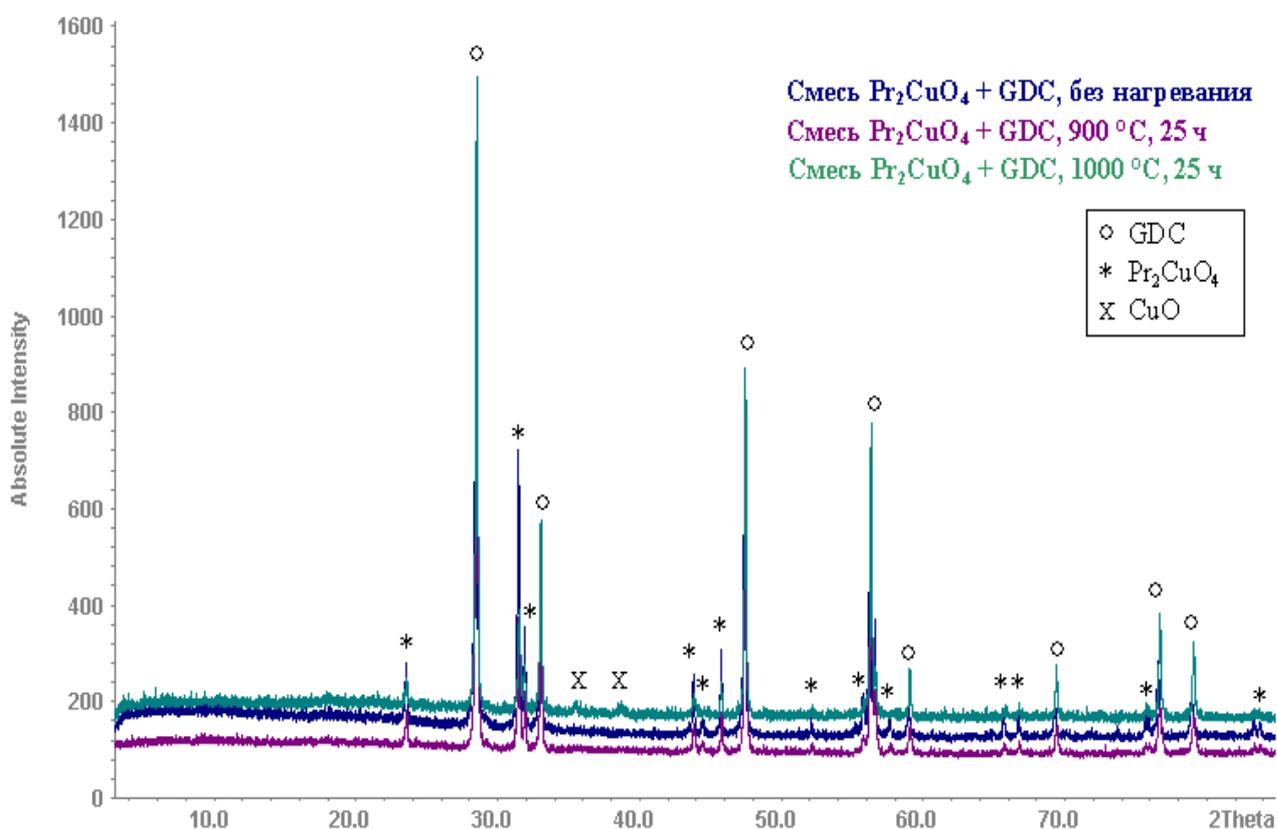


Рисунок 16 - Дифрактограммы смеси Pr₂CuO₄ + GDC после отжига при различных температурах.

Таблица 6 - Параметры элементарных ячеек и состав смеси Pr_2CuO_4 + GDC.

	Параметр ячейки до термической обработки, Å	Состав смеси (ω, %)	Параметр ячейки после термической обработки при 1000°C в течение 1000 ч, Å	Состав смеси (ω, %)
Pr_2CuO_4	a = 3.9597(4) c = 12.215(2)	37.5	a = 3.9605(3) c = 12.164(3)	16.9 (+ 4.7% CuO + 24.2% Pr_6O_{11})
GDC	a = 5.4178(3)	62.5	a = 5.4120(1)	54.2

Данные Таблицы 6 указывают на то, что после выдержки полученных образцов при 1000 °С в течение 1000 часов параметры элементарной ячейки изменяются незначительно. Вероятно, такое поведение может быть обусловлено обменными процессами, связанными с диффузией празеодима в GDC и/или гадолиния в Pr_2CuO_4 . В случае диффузии гадолиния в Pr_2CuO_4 , часть празеодима замещается на гадолиний, и мы наблюдаем уменьшение параметра *c* элементарной ячейки вследствие меньшего радиуса гадолиния. В тоже время параметр элементарной ячейки GDC слегка увеличивается, что может быть обусловлено заменой гадолиния на празеодим, который обладает бóльшим радиусом по сравнению с гадолинием.

Состав смеси, определенный с помощью полнопрофильного метода Ритвельда (программный пакет GSAS), также приведен в Таблице 6. Согласно этим данным после отжига при 1000 °С в течение 1000 часов образуется незначительное (около 5% по массе) количество CuO и около 24% оксида празеодима Pr_6O_{11} ($M = 1021.46$ г/моль). Несмотря на то, что в чистом виде Pr_2CuO_4 устойчив на воздухе вплоть до 1100 °С, в случае двухфазной смеси Pr_2CuO_4 и GDC мы наблюдаем уменьшение температуры распада фазы купрата празеодима.

Таким образом, поскольку при контакте Pr_2CuO_4 с GDC при температурах ниже 1000°C диффузия катионов редкоземельных элементов выражена слабо и образование новых непроводящих фаз не происходит, то купрат празеодима может рассматриваться в качестве материала для катода для ТОТЭ в температурном интервале 500-900°C.

На Рисунке 17 представлено изображение электродного слоя PCO, нанесенного методом трафаретной печати на поверхность твердого электролита CGO, после проведения

электрофизических измерений. Анализ микроструктуры электродного материала и границы электрод/электролит проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (LEO Supra 50VP, Германия). Катионный состав электродного материала и границы электрод/электролит исследовали с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), который проводили на многоканальном энергодисперсионном спектрометре INCA x-SIGHT (Oxford Inst., Великобритания). Электродный слой является пористым с однородным распределением частиц по размеру и равномерным по толщине. Согласно элементному анализу образца состав электрода и электролита соответствуют их номинальному составу (Таблица 7). Таким образом, в пределах чувствительности метода РСМА признаков взаимодействия GDC с электродным материалом не обнаружено, что свидетельствует в пользу химической стабильности границы электрод/электролит.

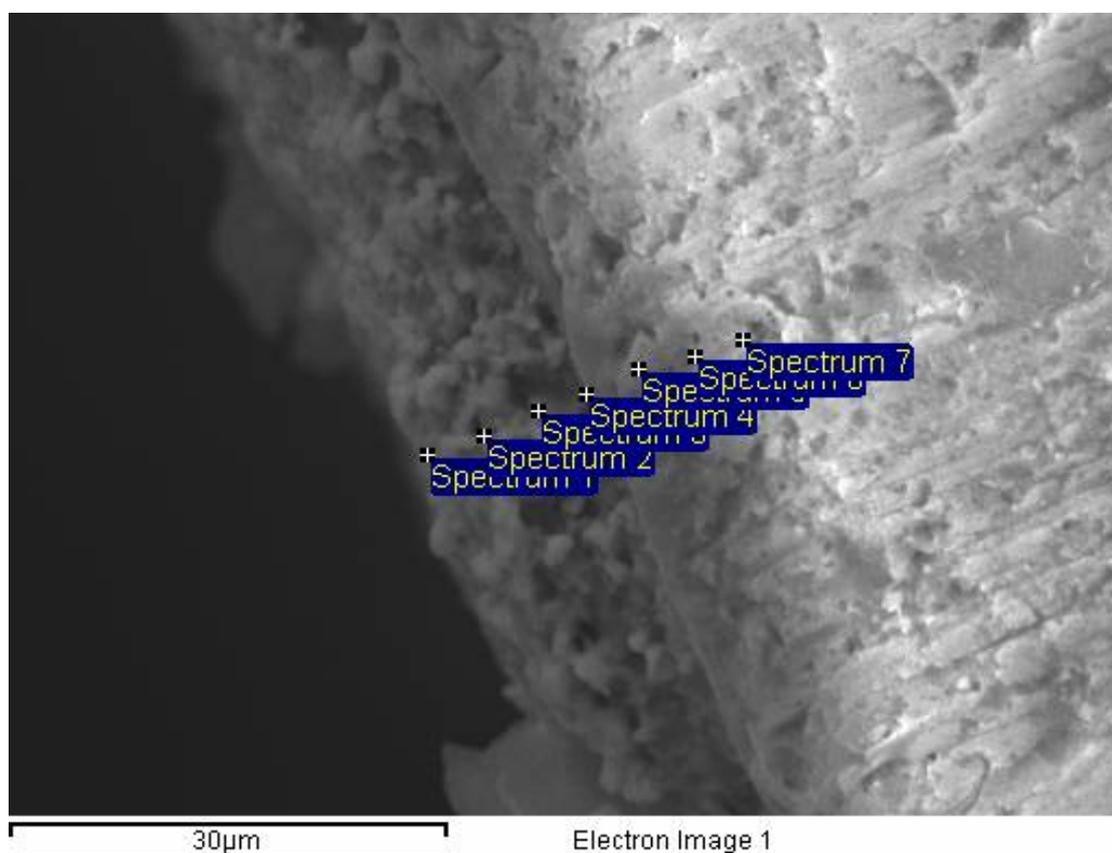


Рисунок 17 - Микроструктура границы PCO/GDC (скол).

Таблица 7 - Результаты исследования катионного состава компонентов системы Pr_2CuO_4 / GDC.

	Pr ат. % / Cu ат. %	Ce ат. % / Gd ат. %
Spectrum 1	2,17:1	-
Spectrum 2	2,19:1	-
Spectrum 3	1,87:1	-
Spectrum 4	2,15:1	8,84:1
Spectrum 5	-	8,89:1
Spectrum 6	-	9,93:1
Spectrum 7	-	9,92:1
Расчёт	2:1	9:1

Исследование электрохимического поведения PCO, нанесенного на $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) методом трафаретной печати, проводили на симметричной ячейке PCO/GDC/PCO. Процесс формирования электрохимической ячейки включал несколько стадий. На первой стадии получали газоплотные таблетки GDC из коммерческого реактива (Tosoh[®], Япония). Средняя плотность полученных образцов составила 94% от рентгенографической. Затем на отшлифованные поверхности спеченных таблеток GDC наносили электродные слои. Для этого готовили суспензию, состоящую из порошка PCO, смешанного со специальным органическим связующим (Heraeus[®], Германия) в массовом соотношении 1:1. Суспензию наносили методом трафаретной печати, используя тканевые сетки VS-Monoprint PES HT PW 100/40. Полученную ячейку подвергали сушке при 150°C в течение 1 ч и двухстадийному отжигу при 450°C в течение 1 ч и при 950°C в течение 4 ч.

Электрохимические измерения осуществляли по двухэлектродной схеме подключения, используя методы импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА), в интервале температур 500-900°C и парциальных давлений кислорода $10^{-4} \div 1$ атм.

Импедансные измерения проводили с использованием импедансметра Z-500P (ООО «Элинс», Россия) в диапазоне частот от 0.014 до 5×10^5 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ. Съемку циклических вольтамперных кривых осуществляли с использованием потенциостата PS-7 (ООО «Элинс», Россия) при скоростях развертки потенциала 20 и 400 мВ/с в интервале напряжений от -800 до 800 мВ. Температура образца контролировалась с помощью Pt-Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца. Парциальное давление кислорода определялось потенциометрическим сенсором на основе стабилизированного диоксида циркония.

На Рисунке 18 представлены импедансные спектры ячейки PCO/GDC/PCO, исследованной в интервале температур 500-900°C в зависимости от парциального давления кислорода (P_{O_2}). В приведенных спектрах проведена компенсация сопротивления электролита, определяемого по величине высокочастотной отсечки, поскольку она не изменяется при варьировании парциального давления кислорода. Вид приведенных спектров свидетельствует об изменении вклада лимитирующих стадий кислородного обмена в общий электродный процесс с повышением температуры (Рисунок 18 (а, б)), а также уменьшением концентрации кислорода (Рисунок 18 (б)).

Для описания частотных зависимостей импеданса была использована общая эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) (Рисунок 18 (в)), состоящая из двух цепочек параллельно соединенных резисторов и элементов постоянного сдвига фаз (R_1 - CPE_1 , R_2 - CPE_2). Импеданс элемента постоянного сдвига фаз можно выразить как

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A \times (j\omega)^P} \quad (2)$$

где A – фактор пропорциональности, P – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение [48]. В Таблице 8 представлены расчетные величины элементов импеданса границы PCO|GDC, полученные с использованием эквивалентной электрической схемы, представленной на Рисунке 18 (а).

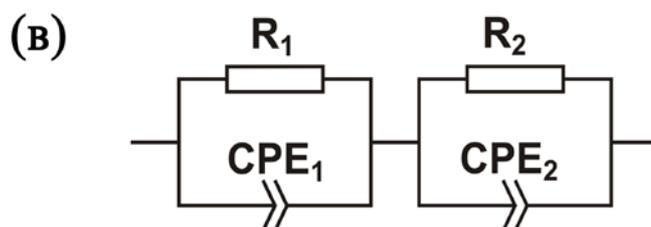
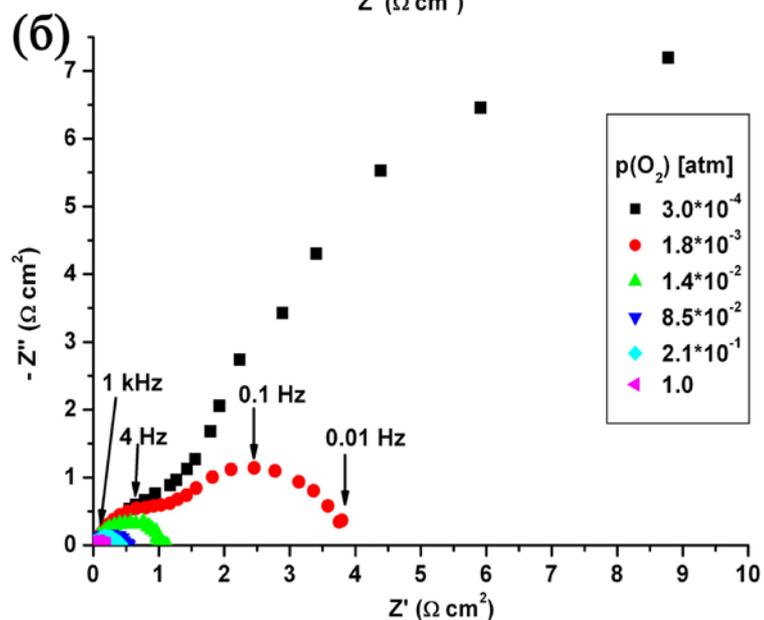
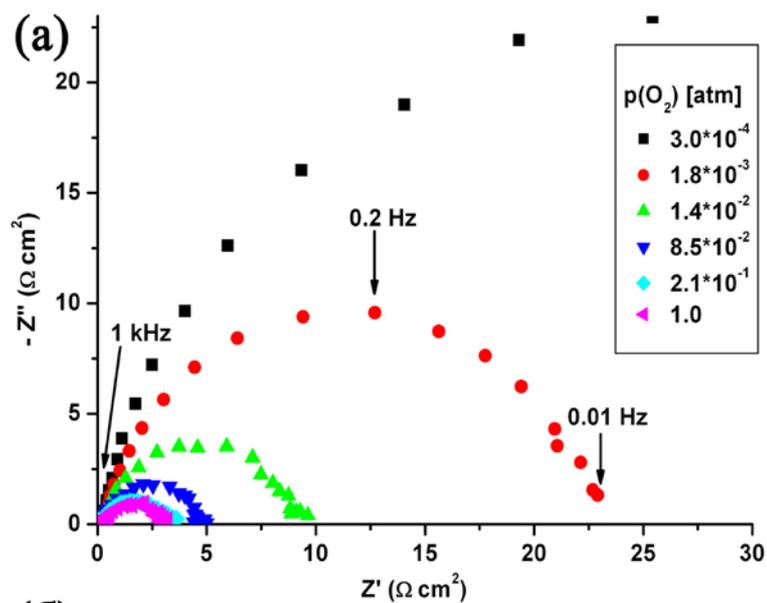


Рисунок 18 - Общий вид годографов импеданса симметричной ячейки PCO|GDC|PCO при температурах 660°C (а) и 815°C (б) в зависимости от парциального давления кислорода; (в) - эквивалентная электрическая схема, использованная для их описания.

Таблица 8 - Расчетные величины элементов импеданса границы PCO|GDC, полученные из анализа эквивалентной электрической схемы, представленной на Рисунке 18 (в) (ошибка расчета $\pm 5\%$)*.

T, °C	p_{O_2} , атм	R_1 , Ом	A_1	P_1	R_2 , Ом	A_2	P_2	R_η , Ом
660	1.0	14.6	0.0142	0.75	-	-	-	14.6
	2.1×10^{-1}	16.5	0.0098	0.80	-	-	-	16.5
	8.5×10^{-2}	23.8	0.0080	0.84	-	-	-	23.8
	1.4×10^{-2}	46.9	0.0058	0.86	-	-	-	46.9
	1.8×10^{-3}	117.1	0.0053	0.90	-	-	-	117.1
	3.0×10^{-4}	280.9	0.0064	0.91	-	-	-	280.9
815	1.0	0.7	0.0138	0.62	-	-	-	0.7
	2.1×10^{-1}	1.9	0.0118	0.70	-	-	-	1.9
	8.5×10^{-2}	2.3	0.0116	0.74	-	-	-	2.3
	1.4×10^{-2}	4.0	0.0097	0.78	1.3	0.0507	1	5.3
	1.8×10^{-3}	7.0	0.0133	0.77	12.3	0.1139	0.95	19.3
	3.0×10^{-4}	10.5	0.0226	0.66	77.4	0.0750	0.98	87.9

* приведенные в таблице числовые данные не нормированы по отношению к рабочей площади электрода.

Из анализа вида годографов импеданса (см. Рисунки 18 (а, б)) следует, что для большинства случаев возможно использование более простой ЭЭС, состоящей из одной R - CPE цепи. В случае появления двух четко различимых стадий электродного процесса (см. Рисунок 18 (б)), что наблюдается при температурах выше 750°C при парциальных давлениях кислорода ниже 10^{-2} атм, использовали ЭЭС, состоящую из двух R - CPE цепочек.

Ниже 750°C годографы электродного импеданса (Рисунок 18 (а)) состоят из дуги окружности близкой к RC -цепочке. Как видно из Таблицы 8, величина экспоненциального показателя P_1 близка к 1, и величина кажущейся емкости A_1 незначительно увеличивается при повышенных концентрациях кислорода. Величина сопротивления R_1 , определенная низкочастотной аппроксимацией дуги окружности на действительную ось и равная в данном

случае величине полного поляризационного сопротивления границы электрод/электролит, увеличивается с понижением P_{O_2} .

Выше 750°C при концентрациях кислорода до 10^{-2} атм наблюдаются такие же тенденции, как и в случае более низких температур. При дальнейшем понижении содержания кислорода годограф электродного импеданса включает в себя две дуги окружности (средне- (1 Гц – 1 кГц) и низкочастотную (0.01 – 1 Гц)), что свидетельствует о присутствии, по крайней мере, двух различных лимитирующих стадий кислородного обмена (Рисунок 18(б)). Среднечастотная дуга была незначительно просажена относительно действительной оси сопротивлений, при этом величина экспоненциального показателя P_1 близка к 0.7, что говорит о наличии транспортных (диффузионных) затруднений. Величина фактора пропорциональности A_1 практически остается постоянной и незначительно увеличивается при очень низких концентрациях кислорода. Низкочастотная дуга импедансного спектра, проявляющаяся при парциальных давлениях ниже 10^{-2} атм, описывается RC-цепочкой (величина экспоненциального показателя P_2 близка к 1 (Таблица 8). Величина кажущейся емкости A_2 не имеет явной зависимости от P_{O_2} . С уменьшением парциального давления кислорода величины сопротивлений R_1 и R_2 , соответствующие средне- и низкочастотным дугам окружности импедансного спектра, соответственно, увеличиваются. При этом сопротивление R_2 повышается на 2 порядка при уменьшении P_{O_2} от 10^{-2} до 10^{-4} атм, что связано, по-видимому, с дефицитом кислорода, доставляемого к поверхности электрода.

Для понимания процессов, имеющих место на границе электрод/электролит, и определения лимитирующих стадий кислородного обмена была проанализирована зависимость величины удельного поляризационного сопротивления (R_{η}), определяемого как

$$R_{\eta} = \frac{(R_1 + R_2)}{2} S_A \quad (3)$$

где S_A – величина площади поверхности электрода, от парциального давления кислорода и температуры.

На Рисунке 19 приведены зависимости логарифма обратной величины R_{η} от логарифма парциального давления кислорода при различных температурах. Зависимости имеют линейный вид, при этом величина логарифма обратного сопротивления растет с повышением парциального давления кислорода согласно соотношению:

$$1/R \propto P_{O_2}^n \quad (4)$$

где n – величина, определяющая порядок реакции, соответствующей лимитирующей стадии в суммарном электродном процессе [30, 49-53].

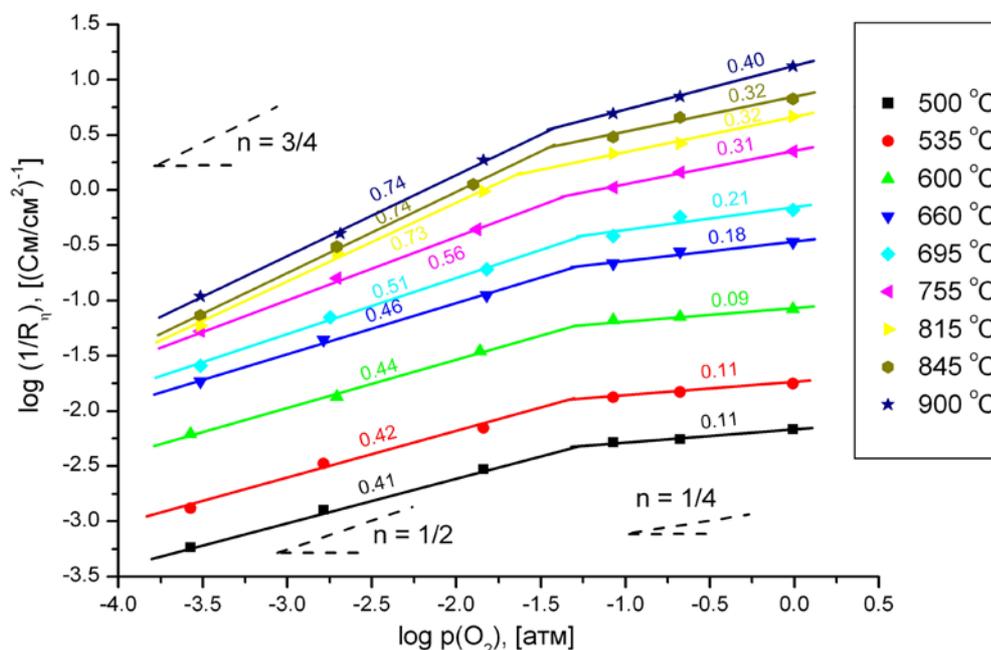
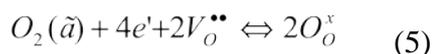


Рисунок 19 - Зависимость логарифма величин, обратных R_η , от логарифма парциального давления кислорода при различных температурах.

Суммарный процесс восстановления кислорода на катоде можно записать в виде следующей квазихимической реакции:



где $V_O^{\bullet\bullet}$ – кислородная вакансия, O_O^x – ион кислорода в регулярной позиции кристаллической решетки. Реакцию (5) можно условно разделить на три основных элементарных стадии, каждой из которых соответствует определенная величина порядка реакции (n):



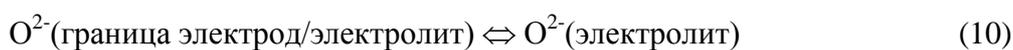
и



где $O_{2,ad}$ и O_{ad} – адсорбированные молекула и атом кислорода, соответственно. Эти стадии также включают в себя следующие процессы: диффузия молекул O_2 из газовой фазы на активные реакционные центры, адсорбция молекул O_2 на поверхность электрода (Уравнение (6)), диссоциация молекулярного кислорода на атомарные частицы (Уравнение (7)), поверхностная диффузия молекулярного или атомарного кислорода, перенос заряда к частицам кислорода до или после диссоциации и встраивание ионов кислорода в позиции вакансий кристаллической решетки материала электрода (ур. (8)), объемный перенос ионов O^{2-} через электрод к границе электрод/электролит и перенос ионов O^{2-} через границу электрод/электролит [49-51].

Из представленных на Рисунке 19 зависимостей удельного поляризационного сопротивления R_η от P_{O_2} следует, что в интервале парциальных давлений кислорода от 10^{-1} до 10^{-2} атм они претерпевают излом, при котором меняется угол наклона прямых. Такое поведение обусловлено сменой скоростьопределяющих стадий кислородного обмена. Кроме того, при температурах выше 750°C наблюдается тенденция увеличения порядка реакции с повышением температуры, что может быть обусловлено влиянием нескольких скоростьопределяющих стадий кислородного обмена на суммарный электродный процесс.

Анализ зависимости логарифма обратных величин R_η от логарифма парциального давления кислорода при различных температурах начнем с области концентраций кислорода от 10^{-2} до 1 атм. До 600°C наклон кривых R_η был выражен слабо и составлял ~ 0.1 . Такое поведение может быть связано с тем, что лимитирующими стадиями электродного процесса могут являться перенос заряда, ассоциированный со встраиванием ионов кислорода в позиции вакансий кристаллической решетки материала электрода ($n = 1/4$, ур. (8)), и транспорт ионов кислорода через объем электродного материала к границе электрод/электролит и их перенос через эту границу:



(в этом случае $n = 0$, подобное поведение наблюдалось для перовскитного катода $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, где величина поляризационного сопротивления не зависела от концентрации кислорода [51]). В интервале температур от 600°C до 750°C наклон кривых R_η становится сопоставимым с величиной $n = 1/4$. Это указывает на то, что перенос заряда является основным скоростьопределяющим процессом (ур. (8)). При дальнейшем повышении температуры величина n принимает значение между $1/4$ и $1/2$. В этом случае, по-видимому, в скоростьопределяющий процесс вносят основной вклад диссоциация адсорбированного

молекулярного кислорода на атомарный (Уравнение (7), $n = 1/2$) и его последующий разряд со встраиванием в позиции кислородных вакансий (ур. (8)). Таким образом, в области концентраций кислорода от 10^{-2} до 1 атм при температурах ниже 600°C в качестве скорость определяющих стадий могут выступать как объемные (транспорт ионов кислорода через объем электродного материала к границе электрод/электролит и их перенос через эту границу), так и поверхностные процессы (разряд адсорбированного кислорода на поверхности электрода). Выше 600°C основными являются поверхностные скоростьопределяющие процессы: диссоциация адсорбированного молекулярного кислорода с образованием атомарного кислорода и его последующий разряд со встраиванием в позиции кислородных вакансий.

В интервале концентраций кислорода от 10^{-4} до 10^{-2} атм до 750°C наклон кривых R_{η} был сопоставимым с величиной $n = 1/2$. Поэтому в качестве основной скоростьопределяющей стадии суммарного электродного процесса, по-видимому, можно считать диссоциацию молекулярного кислорода на атомарные частицы (Уравнение (7)). Выше 750°C порядок реакции скачкообразно увеличивается до величины $n \sim 3/4$. Поскольку при этих условиях среднечастотная дуга годографа импеданса была незначительно просажена относительно действительной оси сопротивлений ($P_1 \sim 0.7$), в нашем случае имели место диффузионные затруднения, связанные с диффузией молекул O_2 из газовой фазы на активные реакционные центры. В этом случае, по-видимому, в скоростьопределяющий процесс вносят вклад диффузия молекул O_2 из газовой фазы, их адсорбция на поверхности электрода (ур (6), $n = 1$) и диссоциация с образованием атомарного кислорода (ур. (7), $n = 1/2$). Аналогичное поведение было отмечено в случае электродов на основе ферритов, манганитов и купратов [49, 53]. Таким образом, во всем исследованном интервале температур R_{η} , по-видимому, может быть отнесено к поверхностным скоростьопределяющим процессам: ниже 750°C - к диссоциации адсорбированного молекулярного кислорода с образованием атомарного кислорода, выше 750°C - к диффузии молекул O_2 из газовой фазы на активные реакционные центры, их адсорбции на поверхности электрода с последующей диссоциацией с образованием атомарного кислорода.

Правильность наших выводов об изменении скоростьопределяющего процесса подтверждает плавное изменение наклона температурных зависимостей кривых R_{η} при температуре $\sim 750^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 20). Более явно это явление прослеживается при низких P_{O_2} . В Таблице 9 приведены расчетные величины кажущихся энергий активации (E_a) температурных зависимостей обратных величин R_{η} при различных парциальных давлениях кислорода.

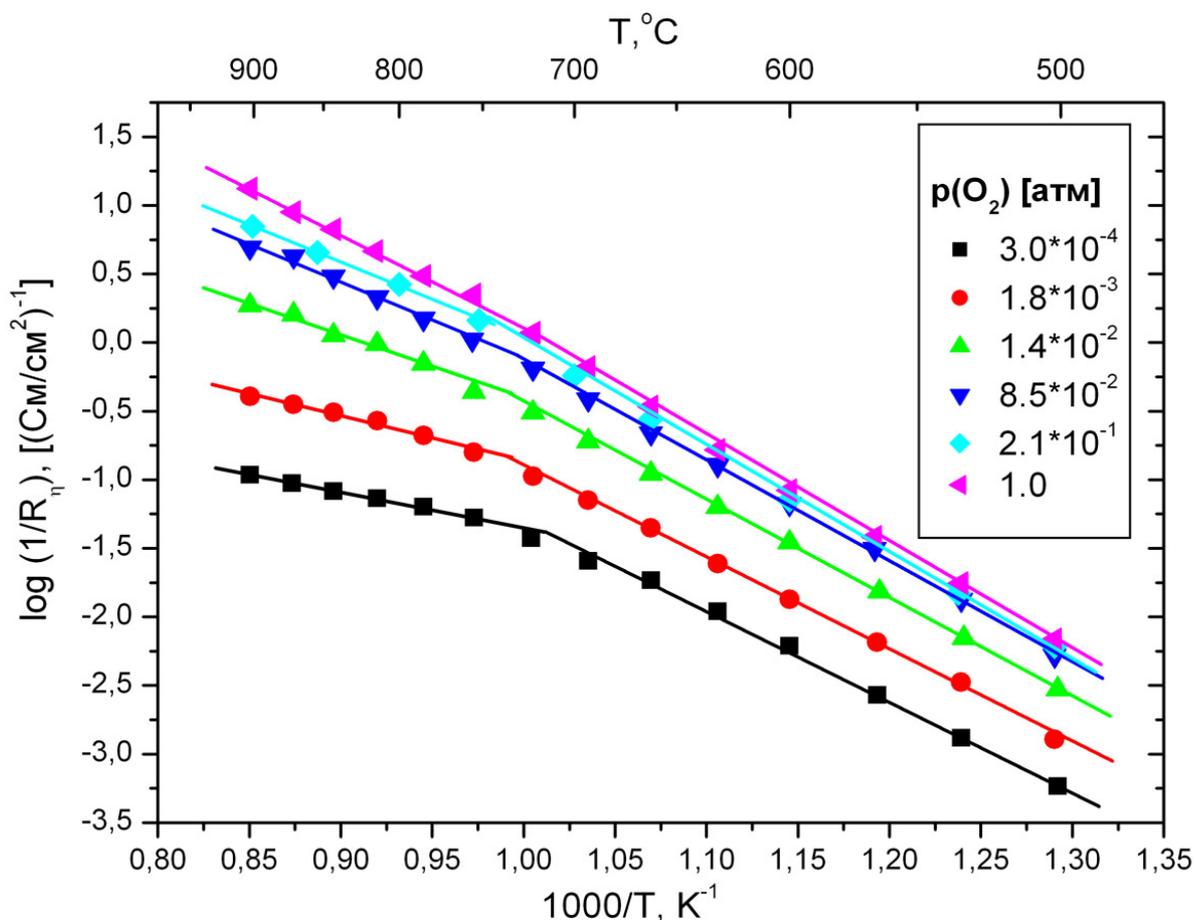


Рисунок 20 - Температурная зависимость логарифма $(1/R_\eta)$ при различных парциальных давлениях кислорода.

В интервале температур $500-750^\circ\text{C}$ величины E_a при парциальных давлениях кислорода до 10^{-2} атм довольно близки и практически не зависят от p_{O_2} (E_a (средн.) = 1.48 ± 0.02 эВ), что обусловлено вкладом объемных (транспорт ионов кислорода через объем электродного материала к границе электрод/электролит и их перенос через эту границу) и поверхностных процессов (разряд адсорбированного кислорода на поверхности электрода) в скоростьопределяющую стадию общего электродного процесса. Дальнейшее незначительное уменьшение E_a до 1.36 эВ при снижении концентрации кислорода от 10^{-2} до 10^{-4} атм связано с нивелированием влияния объемных процессов на основную лимитирующую стадию. В температурном интервале $750-900^\circ\text{C}$ с понижением парциального давления кислорода E_a уменьшается более чем в 2 раза от 1.32 эВ до 0.50 эВ. Такое изменение энергии активации также наблюдалось в случае купрата лантана, допированного стронцием [53], и подтверждает, что суммарный электродный процесс определяется совокупностью различных

скоростьюопределяющих стадий. При этом с понижением P_{O_2} влияние процессов адсорбции молекулярного кислорода (Уравнение (6)) и его диссоциации с образованием атомарного кислорода (Уравнение (7)) становится наиболее значимым, поскольку непосредственно зависит от концентрации кислорода, участвующего в обменном взаимодействии. Следует отметить, что полученные величины согласуются с литературными данными для катодных материалов на основе перовскитов [49-51].

В Таблице 10 представлены величины R_η , рассчитанные из данных ЦВА в интервале малых поляризаций и импедансных измерений на воздухе. Поскольку измерения проводились 2-х электродным методом, то расчеты проводили только при высоких парциальных давлениях кислорода, т.е. в отсутствие существенных диффузионных затруднений. Полученные величины достаточно хорошо согласуются между собой.

Таблица 9 - Кажущиеся энергии активации (E_a) обратных величин удельного поляризационного сопротивления ($1/R_\eta$) в зависимости от интервала температур и парциального давления кислорода (P_{O_2}).

Температурный интервал, °С	P_{O_2} , Па	$E_a (1/R_\eta)^*$, эВ
500-750	1.0	1.50
	$2.1 \cdot 10^{-1}$	1.49
	$8.5 \cdot 10^{-2}$	1.46
	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1.42
	$1.8 \cdot 10^{-3}$	1.36
	$3.0 \cdot 10^{-4}$	1.36
750-900	1.0	1.32
	$2.1 \cdot 10^{-1}$	1.09
	$8.5 \cdot 10^{-2}$	1.13
	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.90
	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.58
	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.50

* ошибка расчета $\pm(3\div 5)\%$.

Таблица 10 - Сравнение расчетных величин R_η , полученных из данных ЦВА в интервале малых поляризаций (скорость развертки напряжения 20 мВ/с) и импедансных измерений на воздухе.

Температура, °С	$(\partial\eta / \partial i)_{\text{ЦВА}}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_{\eta \text{имп}}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
845	0.20	0.22
755	0.63	0.69
660	3.58	3.62
535	65.8	67.2

2.1.2 Определение параметров диффузии кислорода и кислород-ионной проводимости в Pr_2CuO_4 методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS).

Важным свойством катодного материала является значение его кислород-ионной проводимости, которая напрямую зависит от диффузии кислорода в образце. Для плотных керамических образцов Pr_2CuO_4 были определены коэффициент объёмной диффузии D_T и коэффициент поверхностного обмена k из зависимостей распределения концентрации изотопа ^{18}O по глубине образца, полученных с использованием метода вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) после изотопного обмена ^{16}O на ^{18}O .

Плотные керамические образцы Pr_2CuO_4 были получены с использованием метода искрового плазменного спекания (SPS) (Рисунок 21). Поскольку в процессе приготовления использовался графит для передачи давления на образец, красный цвет поверхности полученных образцов после синтеза свидетельствовал о частичном восстановлении меди. После очистки поверхности таблеток рентгеновская дифракция показала отсутствие каких-либо примесей. Плотность керамических образцов Pr_2CuO_4 , определенная методом гидростатического взвешивания, составила более 99,5 % от теоретической.

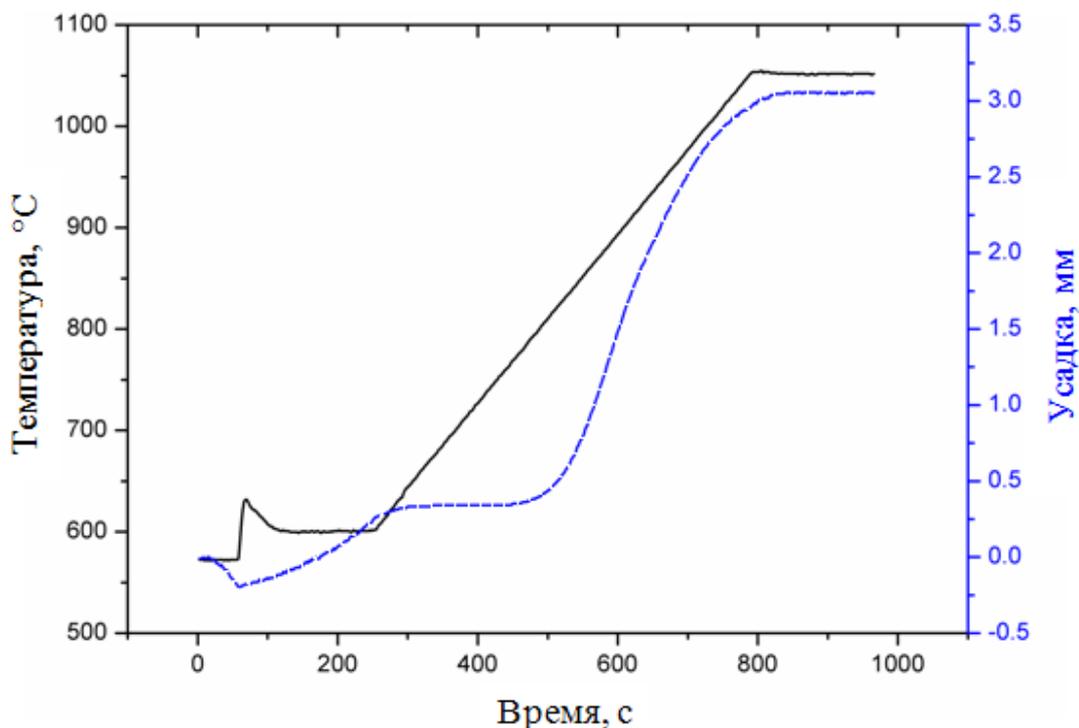


Рисунок 21 - Зависимость температуры (сплошная линия) и усадки (штриховая линия) от времени при приготовлении газоплотного образца Pr_2CuO_4 методом искрового плазменного спекания (SPS) при $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

Перед отжигом в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O , газоплотные образцы предварительно выдерживались при температурах $700, 800, 850$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе с природным содержанием изотопов в течение времени примерно на порядок большим, чем последующее время отжига в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O . Это было сделано для того, чтобы быть уверенным в том, что материал находится в химическом равновесии с газовой фазой при заданной температуре и парциальном давлении кислорода (в нашем исследовании все отжиги проводились при стандартном давлении кислорода в 0.21 атм). Воздух затем удалялся, и меченый кислород (на 95% обогащенный изотопом ^{18}O) вводился в систему. Время отжига составляло $10 - 12$ минут для образцов, изучаемых при температурах $800, 850$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$, и 9 часов - для образца при $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Во время отжига степень изотопного обмена через границу газ / поверхность твердого тела, как предполагается, прямо пропорциональна разнице концентраций изотопа в газе и в твердом теле. Это приводит к следующему граничному условию:

$$-D_T \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = k(C_S - C_g) \quad (11)$$

где D_T это коэффициент диффузии кислорода в объёме, k - это коэффициент поверхностного обмена, и величины C_g и C_s отвечают концентрациям изотопа ^{18}O в газовой фазе и на поверхности твердого тела соответственно. Содержание изотопа ^{18}O в образце с учетом вышеуказанного граничного условия и предположения, что концентрация изотопа в газовой фазе постоянна, согласно Кранку [54] описывается следующим уравнением:

$$C'(x, t) = \frac{C(x, t) - C_{bg}}{C_g - C_{bg}} = \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_T t}}\right] - \exp(hx + h^2 D_T t) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_T t}} + h\sqrt{D_T t}\right) \quad (12)$$

где $C'(x, t)$ - приведенное содержание изотопа ^{18}O , $C(x)$ - содержание изотопа как функция от глубины x , которая определяется из измерений методом SIMS, C_{bg} - естественный фоновый уровень содержания изотопа ^{18}O в образце на небольшом расстоянии от его поверхности (0.20%). Параметр h задается как $h = k/D_T$. Параметры D_T и k определены с помощью нелинейного метода наименьших квадратов при описании экспериментальной кривой в соответствие с вышеприведенным уравнением, добиваясь максимального совпадения расчетного содержания с экспериментальными данными.

Определение зависимости распределения изотопа ^{18}O по глубине проводилось на масс-спектрометре TOF-SIMS 5. Энергия первичного пучка Vi^+ составляла 25 кэВ, угол наклона 45° . Поверхность образца и глубина кратера, полученного в результате анализа методом вторичной ионной масс-спектрометрии, была исследована на профилометре Talystep (Taylor Hobson Ltd., Великобритания).

На Рисунке 22 приведен пример распределения концентрации (доли) изотопа ^{18}O по глубине для состава Pr_2CuO_4 , отожженного при 800°C в течение 10 минут в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O . Величины коэффициентов диффузии и коэффициентов поверхностного обмена, вычисленные при различных температурах из аналогичных распределений концентрации изотопа с использованием уравнения, предложенного Кранком для решения второго закона Фика для диффузии в твёрдом теле (ур. (12)), приведены в Таблице 11, их зависимости от обратной температуры представлены на Рисунке 23.

По полученным значениям коэффициентов объемной диффузии кислорода мы можем оценить кислород-ионную составляющую проводимости Pr_2CuO_4 . Поскольку электропроводность пропорциональна концентрации носителей заряда n , величине заряда Ze , переносимого одним носителем, и подвижности носителей μ : $\sigma = nZe\mu$; а подвижность

носителей связана с коэффициентом диффузии согласно уравнению Нернста – Эйнштейна: $\mu = ZeD/kT$; то ионная проводимость может быть выражена следующим образом: $\sigma = nZ^2e^2D/kT$. Полученные оценочные значения кислород-ионной проводимости σ_O (с учетом того, что приблизительное количество ионов O^{2-} в $1 \text{ см}^3 \text{ Pr}_2\text{CuO}_4$ ($\rho = 7,07 \text{ г/см}^3$, $M = 409,36 \text{ г/моль}$) составляет 0,07 моль) приведены в Таблице 11. Таким образом, при 900°C вклад кислород-ионной составляющей в общую проводимость купрата празеодима достаточно существенен.

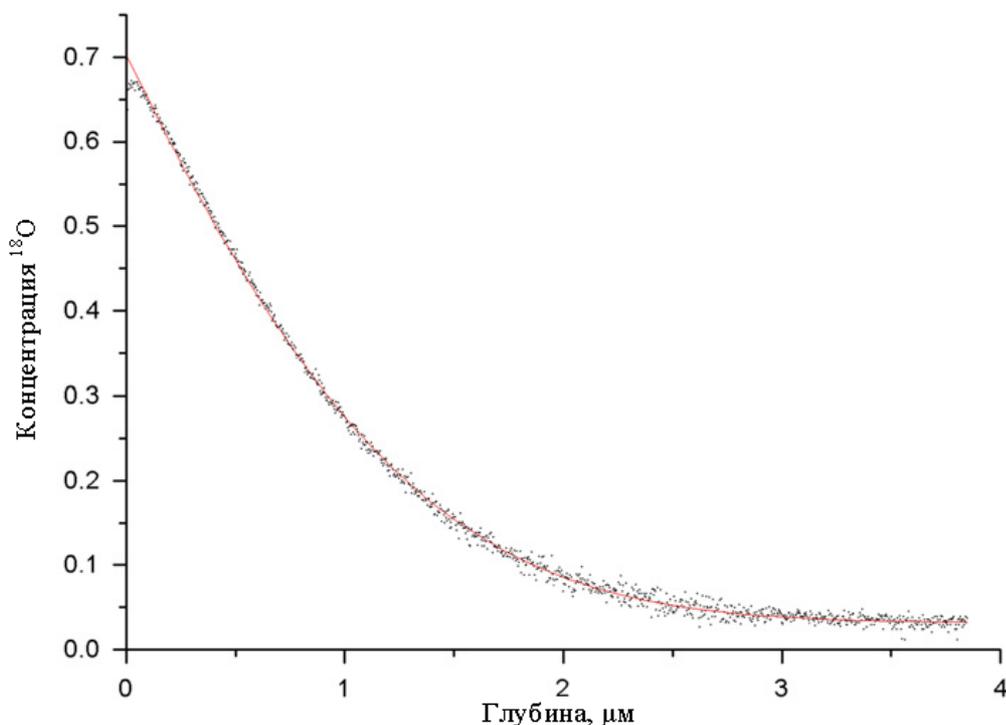


Рисунок 22 - Распределение концентрации (доли) изотопа ^{18}O по глубине для состава Pr_2CuO_4 , отожженного при 800°C в течение 10 минут в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O . Точки отвечают экспериментальным данным, а линия – теоретическому расчёту.

Таблица 11 - Вычисленные значения D_T и k и оценка значений кислород-ионной проводимости для Pr_2CuO_4 при различных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$	$D_T, \text{см}^2/\text{с}$	$k, \text{см/с}$	$\sigma_O, \text{См/см}$
700	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$\sim 2,3 \cdot 10^{-7}$
800	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$\sim 3,2 \cdot 10^{-6}$
850	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$\sim 1,6 \cdot 10^{-5}$
900	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$\sim 1,0 \cdot 10^{-4}$

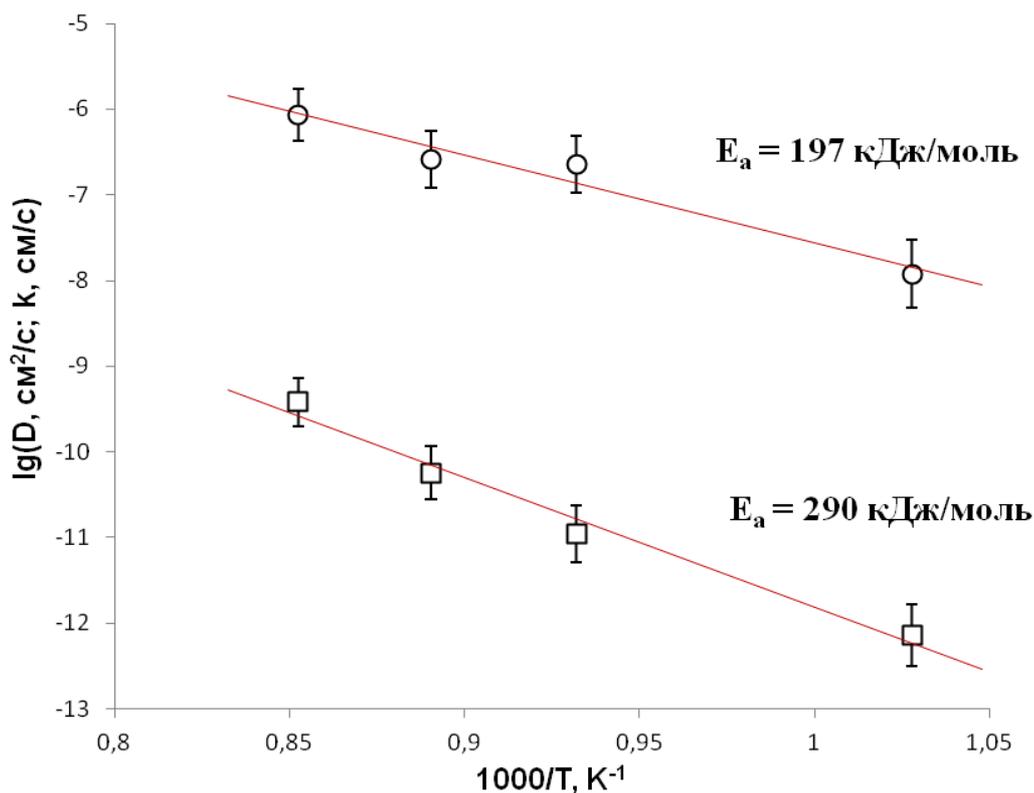


Рисунок 23 - Зависимости коэффициентов объемной диффузии и поверхностного обмена для Pr_2CuO_4 от обратной температуры (○ - k , – D_T).

Расчитанные величины коэффициента поверхностного обмена для Pr_2CuO_4 ($2,3 \cdot 10^{-7}$ см/с при 800 °С) на порядок выше соответствующих значений для перовскитов с низкой кислородной подвижностью, таких как манганиты лантана-стронция ($\sim 10^{-8}$ см/с при 800 °С [56]). Значение энергии активации (E_A) для поверхностного обмена кислорода в Pr_2CuO_4 составляет 197 кДж/моль. Значения коэффициента объёмной диффузии D_T для купрата празеодима ($1,1 \cdot 10^{-11}$ см²/с при 800 °С) на несколько порядков выше, чем для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\sim 10^{-14}$ – 10^{-15} см²/с при 800 °С [55; 56]), но ниже, чем для кобальтитов ($2 \cdot 10^{-8}$ см²/с при 800 °С для $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ [55]) или никелатов ($\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, Ln=La, Pr и Nd - $\sim 10^8$ см²/с при 800 °С), являющихся хорошими кислородными проводниками. Вычисленные значения энергии активации (E_A) для объемной диффузии кислорода в Pr_2CuO_4 (290 кДж/моль) близки к аналогичным значениям для манганитов лантана-стронция (250-300 кДж/моль), и заметно выше аналогичных значений для кобальтитов (100-200 кДж/моль) [55].

Полученные значения коэффициента объемной диффузии кислорода для Pr_2CuO_4 оказались значительно ниже и в сравнении с аналогичными величинами для La_2CuO_4 , для которого было ранее тем же методом получено значение $\sim 10^{-8}$ см²/с при 700 °С [64]. Это можно объяснить существенным различием структур Т и Т', что и оказывает влияние на механизм и энергетику кислородной диффузии в этих соединениях. В обоих кристаллических

структурах имеются блоки, образованные катионом Ln^{3+} , в которых есть тетраэдрические и октаэдрические пустоты для атомов кислорода. В кристаллической структуре Т-фазы все октаэдрические позиции заняты атомами кислорода, тогда как тетраэдрические пустоты не заполнены или заполнены частично как в случае $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. В случае структуры Т'-фазы наблюдается противоположная ситуация, в ней все тетраэдрические позиции заполнены, а октаэдрические позиции остаются незаполненными. Это выражается в различном координационном окружении атомов меди в этих структурах: октаэдр в Т структуре и квадрат в Т' (Рисунок 10 а и б). В структуре Т-фазы расстояние между переходным металлом и аксиальным кислородом заметно больше по сравнению с экваториальным. Например, в La_2CuO_4 $d_{\text{Cu-O(эKB)}}=1.90 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cu-O(акс)}}=2.43 \text{ \AA}$ и в La_2NiO_4 $d_{\text{Ni-O(эKB)}}=1.95 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ni-O(акс)}}=2.26 \text{ \AA}$. Эти слабые взаимодействия между переходным металлом и аксиальным кислородом как раз и облегчают миграцию кислорода в этой структуре. Ранее было установлено, что миграция кислорода между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями в блоке La_2O_2 играет основную роль в механизме кислородной диффузии в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. В кристаллической структуре Т'-фазы расстояние между медью и незаполненной октаэдрической пустотой в блоке Ln_2O_2 значительно короче (например, в Pr_2CuO_4 оно составляет $1,81 \text{ \AA}$, что значительно меньше по сравнению с типичной длиной связи $\text{Cu}^{2+}\text{-O}$). Это приводит к подавлению кислородной диффузии в Т'-структуре, затрудняя миграцию кислорода между октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами в блоке Ln_2O_2 . Более низкая диффузия кислорода в Т'-структуре по сравнению с Т-структурой подтверждается меньшими значениями кислородной проницаемости через керамическую мембрану для Nd_2CuO_4 и Pr_2CuO_4 по сравнению с La_2CuO_4 .

К сожалению, сложно сравнивать полученные данные для Pr_2CuO_4 с другими соединениями со структурой Т'-фазы, поскольку для них в литературе не было обнаружено данных по кислородной диффузии, изученной при помощи метода вторичной ионной масс-спектрометрии. Тем не менее, несколько лет назад Идемото с сотрудниками проводили исследование химической кислородной диффузии на поли- и монокристаллических образцах Nd_2CuO_4 . Они измеряли скорость потери массы образцом при определенной температуре с помощью термогравиметрии, постепенно изменяя давление, и получили высокие значения коэффициента химической диффузии кислорода $\sim 10^{-5}\text{-}10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при $700 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ и вычисленного коэффициента самодиффузии $\sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ при $800 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Тем не менее, из-за сильной зависимости коэффициента химической диффузии от микроструктуры образца (плотность поликристаллических образцов в их исследованиях составляла $\sim 95\%$ от теоретической), эти значения могут быть завышены.

2.2. Исследование диффузии ионов кислорода в кобальтите $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ методом изотопного обмена и вторичной ионной масс-спектрометрии. Исследование симметричных ячеек $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ методом спектроскопии импеданса.

С целью отработки методик исследования кислород-ионной проводимости кобальт-содержащих перовскитов в ходе выполнения проекта в 2011 году нами было проведено исследование диффузии ионов кислорода в кобальтите $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ методом изотопного обмена и вторичной ионной масс-спектрометрии. Данные результаты были опубликованы в статье (D.P. Rupasov, A.V. Berenov, J.A. Kilner, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, Oxygen diffusion in $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, *Solid State Ionics* 197 (2011) 18–24). Кобальтит $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ был впервые синтезирован нами в 2003 году [57]. Его кристаллическая структура представляет собой новый вариант упорядочения А-катионов и кислородных вакансий в структуре перовскита (Рисунок 24). Благодаря упорядочению катионов Sr^{2+} и Y^{3+} , наблюдается послойное упорядочение кислородных вакансий в структуре. При этом слои связанных по вершинам октаэдров CoO_6 чередуются с кислород-дефицитными слоями, содержащие циклы, состоящих из связанных по вершинам тетраэдров CoO_4 . В тетраэдрическом слое присутствуют атомы кислорода (атомы кислорода O4), дополняющие полиэдр половины атомов кобальт до КЧ=5.

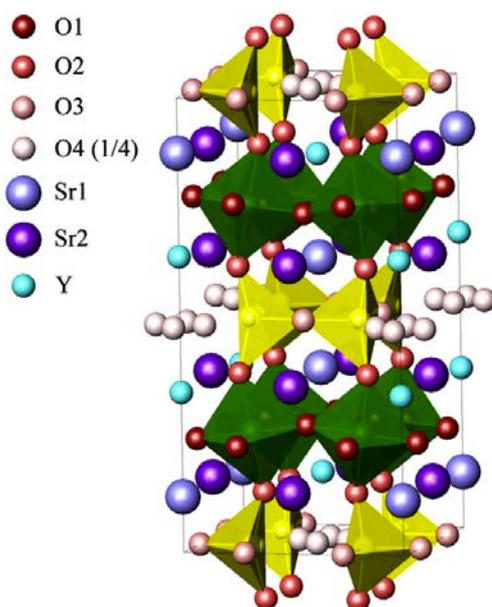


Рисунок 24 - Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$. Катионы кобальта расположены в центрах октаэдров (зеленые) и тетраэдров (желтые). Позиция атомов кислорода O4 заселена на 1/4.

В 2009 году нами было проведен расчет траекторий и энергетики диффузии ионов кислорода в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ с использованием метода молекулярной динамики (MD) [58]. Было показано, что диффузия ионов кислорода в данном соединении имеет изотропный характер, при этом энергия активации составляет 1.56(7) эВ в температурном интервале 727–1127°C.

Для исследования $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ методом вторичной ионной масс-спектрометрии были приготовлены плотные (плотность составляла 95% от рентгенографической) керамические образцы. Для этого были использованы однофазные порошки $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, полученные цитратным методом синтеза. В этом методе стехиометрические количества SrCO_3 (Aldrich, 99.9%), Y_2O_3 (Aldrich, 99.99%) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) растворяли в азотной кислоте. Далее к полученному раствору добавляли лимонную кислоту в количестве 1.15:1 по отношению к общему количеству катионов. Далее раствор нагревали на плитке для испарения избытка воды, а затем нагревали при 500°C на воздухе в течение 12 часов. Полученный порошок отжигали при 1150 °C в течение 48 часов на воздухе. Фазовую чистоту полученного материала контролировали методом порошковой рентгенографии. Полученный порошок $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ перетирали в течение 2 дней в планетарной мельнице с помольными шарами из диоксида циркония в среде этанола. Затем порошки прессовали в таблетки диаметром 13 мм под давлением 300 МПа и отжигали на воздухе при 1150 °C в течение 4-х часов. Полученные таблетки отполировывали и разрезали на четыре части, каждая из которых имела площадь 20 мм² и толщину около 2.6 мм. Перед проведением отжигов в атмосфере кислорода ¹⁸O, керамические образцы $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ отжигали в высокочистом кислороде (99.9995%), имеющем природный изотопный состав. Отжиг проводился при давлении $P(\text{O}_2)=0.21$ атм, время отжига в 10 раз превышала время последующего отжига в кислороде ¹⁸O, а образцы подвергались после отжига закалке. Отжиг в атмосфере ¹⁸O₂ проводился при быстром нагреве до требуемой температуры, после чего образцы закаливались. В зависимости от глубины диффузионных профилей нами использовались два различных метода анализа. Для глубин до 15 мкм (температура отжига 500-600°C) использовали метод профилирования, тогда как для глубин более 50 мкм (температура отжига 700-900°C) использовали метод линейного сканирования. В первом методе анализ распределения изотопа ¹⁸O по глубине проводили на оборудовании фокусированного ионнолучевого травления (FIB-200, FEI), оснащенного масс-спектрометром вторичных ионов (SIMS). Энергия первичного пучка Ga⁺ составляла 30 кэВ, угол наклона 90°. Во втором методе использовали масс-спектрометр Atomika 6500 UHV-SIMS. Глубины кратеров, полученных в результате анализа методом вторичной ионной масс-спектрометрии, была исследована на профилометре NewView 200, Zygo. Анализ диффузионных профилей и

расчет коэффициентов диффузии и поверхностного обмена проводился в соответствии с уже описанной в предыдущем разделе для Pr_2CuO_4 методикой.

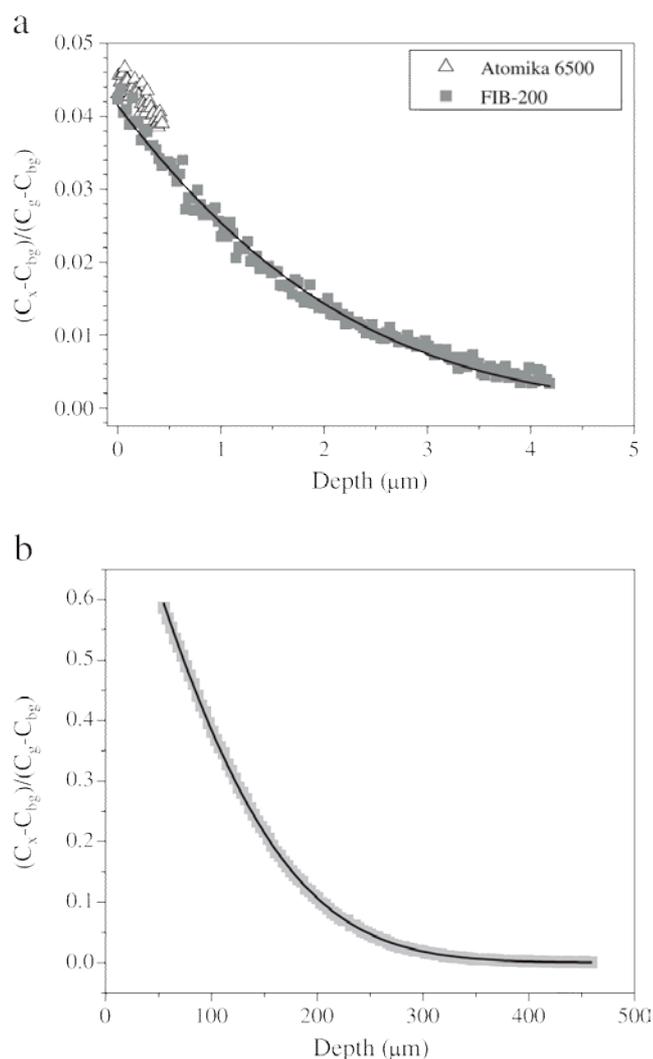


Рисунок 25 -Распределение концентрации изотопа ^{18}O по глубине для образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, отожженного а) при 550°C в течение 20 минут и б) при 800°C в течение 150 минут в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O . Точки отвечают экспериментальным данным, а линия – расчёту.

В качестве примера на Рисунке 25 приведено распределение концентрации изотопа ^{18}O по глубине для образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, отожженного различных температурах (550°C, 20 минут и 800°C, 150 минут) в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O . Необходимо отметить хорошее соответствие между экспериментальными данными и рассчитанными по формуле (ур. 12). В Таблице 12 представлены вычисленные по формуле (ур. 12) величины коэффициентов объемной диффузии и поверхностного обмена при

различных температурах. Температурная зависимость этих коэффициентов представлена на Рисунке 26.

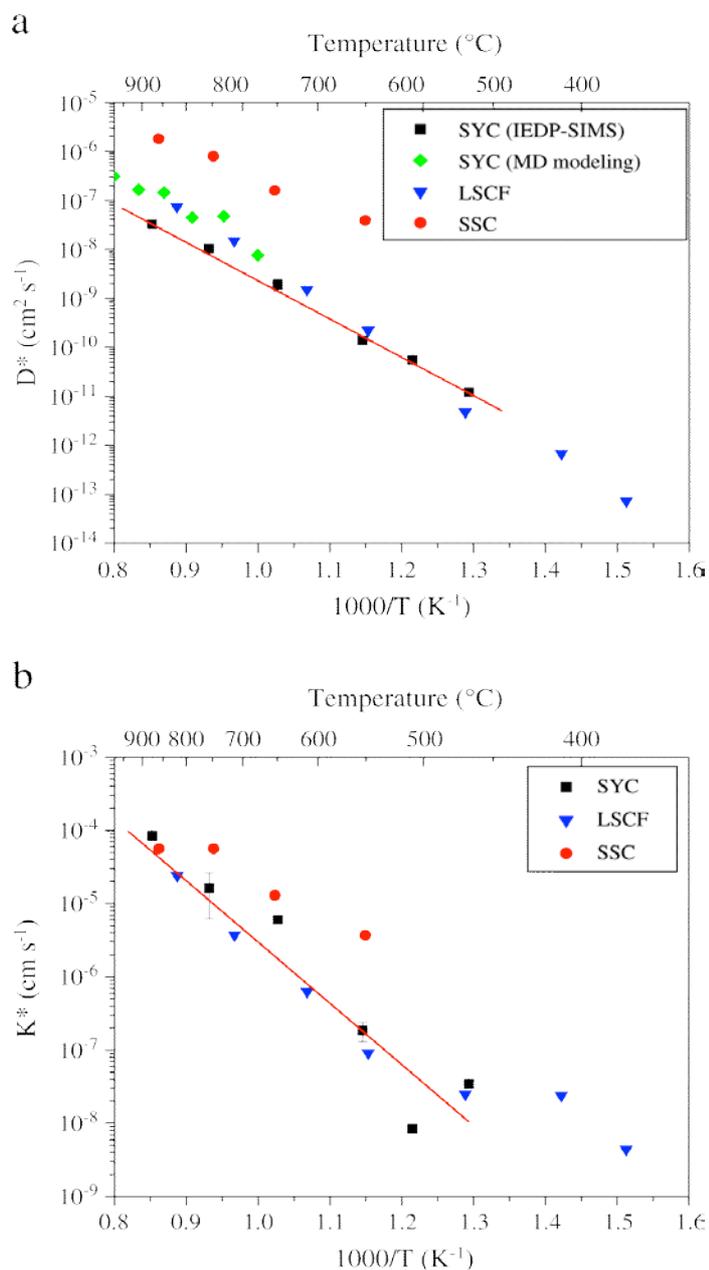


Рисунок 26 - Зависимость коэффициентов объемной диффузии (D_T) (a) и поверхностного обмена (k) (b) для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ от обратной температуры. Для сравнения приведены литературные данные для $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ (LSCF, [59]) и $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ (SSC, [60]).

Таблица 12 - Условия отжига, а также вычисленные значения D_T и k для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$.

Т (°С)	время отжига в ^{18}O (мин)	D_T (см ² сек ⁻¹)	k (см сек ⁻¹)
500	35	$(1.20 \pm 0.20) 10^{-11}$	$(3.45 \pm 0.27) 10^{-8}$
550	34	$(5.57 \pm 0.47) 10^{-11}$	$(8.44 \pm 0.59) 10^{-9}$
600	10	$(1.38 \pm 0.11) 10^{-10}$	$(1.85 \pm 0.54) 10^{-7}$
700	450	$(1.89 \pm 0.52) 10^{-9}$	$(6.06 \pm 0.12) 10^{-6}$
800	135	$(1.03 \pm 0.01) 10^{-8}$	$(1.62 \pm 1.00) 10^{-5}$
900	12	$(3.27 \pm 0.07) 10^{-8}$	$(8.55 \pm 1.28) 10^{-5}$

Из Рисунка 26 следует, что зависимость как коэффициента объемной диффузии (D_T), так и поверхностного обмена (k) имеет активационный характер и описывается уравнением Аррениуса $A = A_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$. Соответствующие энергии активации составляют $E_A(D_T) = 1.58 \pm 0.05$ эВ и $E_A(k) = 1.58 \pm 0.05$ эВ. Высокий разброс величин k и их сильное отклонение от прямой зависимости (Рисунок 26b) можно объяснить присутствием небольшого количества алых пор и/или дефектов на поверхности образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ (Рисунок 27).

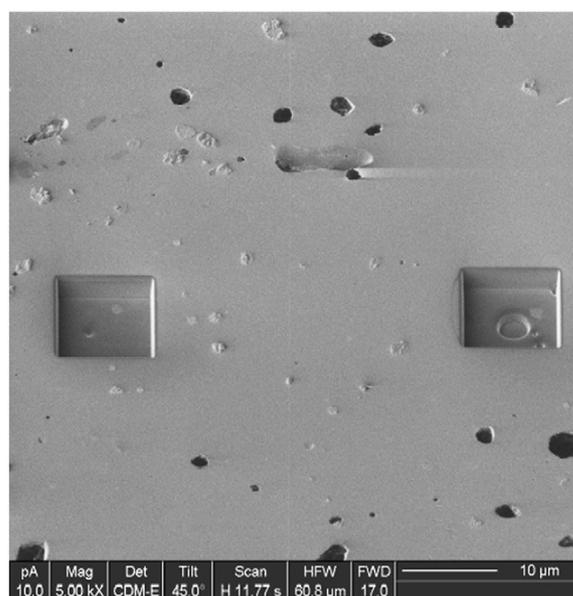


Рисунок 27 - Микрофотография поверхности образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ после изотопного обмена при 600°С. Прямоугольники соответствуют областям, образовавшимся при ионнолучевом травлении поверхности образца, тогда как темные пятна отвечают дефектам поверхности.

Полученные величины коэффициента объемной диффузии (D_T) находятся в хорошем соответствии с результатами расчетов методами молекулярной динамики MD, проведенных нами ранее [58]. Так, энергия активации диффузии ионов кислорода, рассчитанная по методу MD, составляет 1.56(7) эВ, что в пределах погрешности соответствует экспериментальной величине. Полученные величины D_T для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ сравнимы с величинами для LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ [59]), однако почти на три порядка ниже, чем для SSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$, [60]). Необходимо отметить, что величины коэффициента поверхностного обмена (k) сравнимы с таковыми для LSCF и SSC [59,60], а также с $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-y}$ [61] Это предполагает схожий механизм поверхностного обмена в кобальт-содержащих перовскитах.

Как указывалось в главе 1 отчета, наличие высокой кислород-ионной проводимости у перовскитов со смешанным типом проводимости приводит к транспорту ионов O^{2-} непосредственно через объем катодного материала. Это ведет к существенному увеличению активной площади катода и снижению поляризационного сопротивления. Основываясь на характеристиках транспорта ионов кислорода через катодный материал, в литературе предложен следующий критерий отбора катодного материала для ТОТЭ: хороший катодный материал на основе смешанного проводника должен иметь значения $D_T*k > 10^{-14} \text{ см}^3 \text{сек}^{-2}$ [62].

На Рисунке 28 приведены зависимости D_T*k от обратной температуры для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, а также LSCF и SSC. Из этих данных следует, что при $t > 700^\circ\text{C}$ величины D_T*k для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ больше критической величины $10^{-14} \text{ см}^3 \text{сек}^{-2}$. Таким образом, впервые синтезированный нами кобальтит $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ является перспективным катодным материалом для ТОТЭ.

С целью определения возможности использования $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ в качестве катодного материала были приготовлены методом трафаретной печати симметричные ячейки $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$. Температуру отжига варьировали от 900°C до 1120°C . Рентгенографический анализ показал, что при отжиге ячеек при температуре 900°C в течение 140 часов и 1120°C в течение 2 часов отсутствует какое-либо химическое взаимодействие между катодным материалом и материалом электролита.

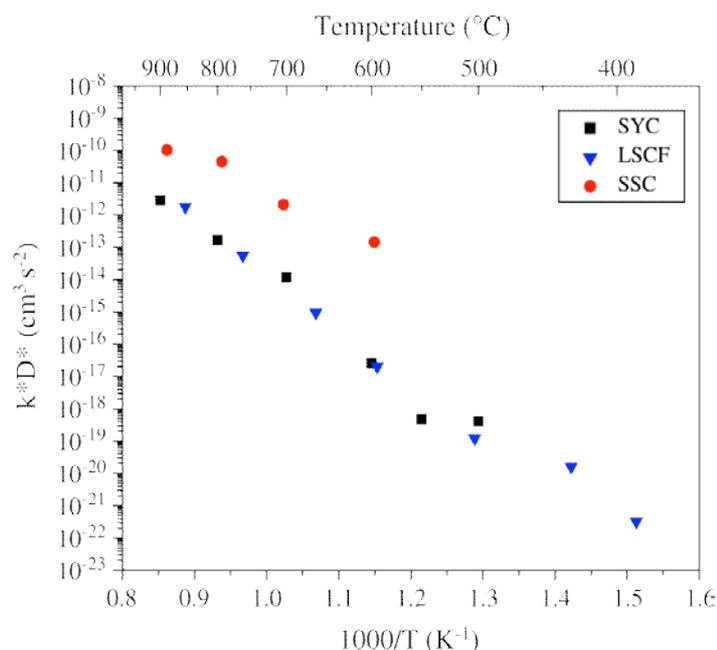


Рисунок 28 - Зависимость D_T^*k для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ (SYC), а также LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ [59]) и SSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$, [60]) от обратной температуры.

На Рисунке 29 приведена микрофотография скола симметричной ячейки $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, полученной при отжиге при 1120°C в течение 2-х часов. Хорошо видно, что толщина катодного слоя не превышает 10 мкм. Годографы импеданса при различных температурах приведены на Рисунке 30. Годографы состоят из высокочастотной части, которая возникает благодаря индуктивности оборудования и измерительных проводов, сопротивления, связанного с сопротивлением электролита и измерительных проводов и элемента Герिशера. Сопротивление электролита (R_e) было вычислено в ходе холостого опыта путем вычитания сопротивления измерительных проводов. Элемент Герिशера описывали в соответствии с уравнением:

$$Z_{chem} = R_{chem} \sqrt{\frac{1}{1 + j\omega t_{chem}}}$$

, где Z_{chem} и t_{chem} - сопротивление и временная константа, относящиеся к транспорту ионов кислорода и поверхностному обмену для катодов на основе оксидов со смешанной проводимостью, ω - частота переменного тока. Расчетные величины элементов импеданса симметричных ячеек $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ приведены в Таблице 13. Величины удельного поляризационного сопротивления (R_η или ASR) рассчитывались как

$R_{\eta} = Z_{chem}/2$ для того, чтобы учесть вклад частей катодного материала, расположенных по обе части мембраны электролита.

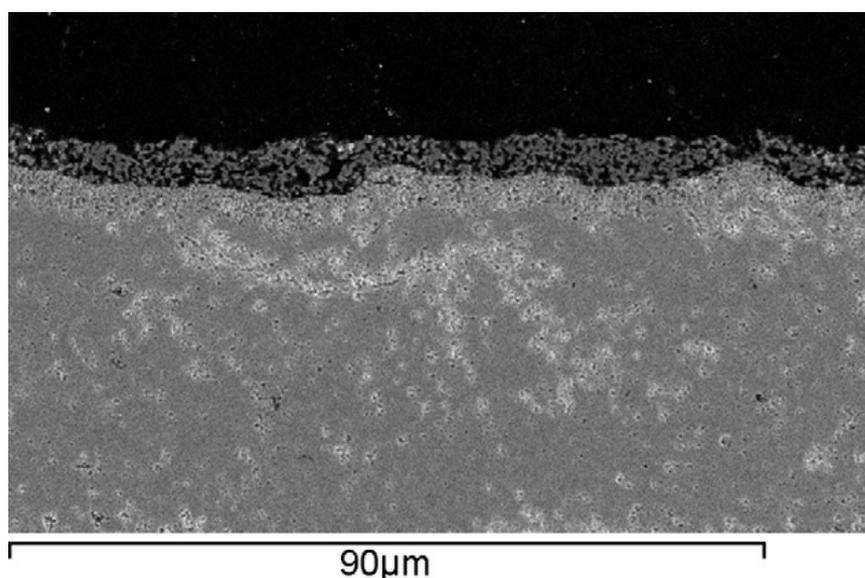


Рисунок 29 - Микрофотография скола симметричной ячейки $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, полученной при отжиге при 1120°C , 2 часа.

Как следует из Таблицы 13, величина удельного поляризационного сопротивления границы катод/электролит (R_{η}) при $700\text{-}720^{\circ}\text{C}$ составляет около $0.2 \text{ } \Omega \text{ см}^2$. Эта величина больше, чем в случае других кобальт-содержащих перовскитов, являющихся перспективными катодными материалами. Например, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ демонстрирует величину удельного поляризационного сопротивления $0.1 \text{ } \Omega \text{ см}^2$ при 700°C [63]. Однако можно предположить, что в случае $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ величина R_{η} может быть уменьшена за счет оптимизации микроструктуры катода. Температурная зависимость электропроводности, выраженная в виде $1/R_{\eta}$, описывается уравнением Аррениуса в температурном интервале $620\text{-}770^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 31). Расчетная энергия активации составляет $1.37 \pm 0.11 \text{ эВ}$, что меньше, чем в случае кобальтита $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ [63] - $E_A = 1.43 \text{ эВ}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-x}$ [64].

Таким образом, высокие величины кислород-ионной проводимости, низкая величина удельного поляризационного сопротивления границы катод/электролит и высокая общая электропроводность при высокой температуре позволяют говорить о кобальтите $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ как о перспективном катодном материалом для ТОТЭ. Уже после опубликования нашей статьи в журнале Solid State Ionics, появилась публикация в журнале Chemistry of Materials (Y. Li, Y.N. Kim, J. Cheng, J.A. Alonso, Zh. Hu, Y. Chin, T. Takami, M.T.

Fernandez-Diaz, H.-J. Lin, Ch.-T. Chen, L.H. Tjeng, A. Manthiram, J.B. Goodenough, Oxygen-Deficient Perovskite $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.65-8}$ as a Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells dx.doi.org/10.1021/cm202542q), авторами которой было проведено исследование модельных ТОТЭ с $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ катодом и электролитом на LSGM. Авторами был сделан вывод о перспективности данного кобальтита в качестве катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

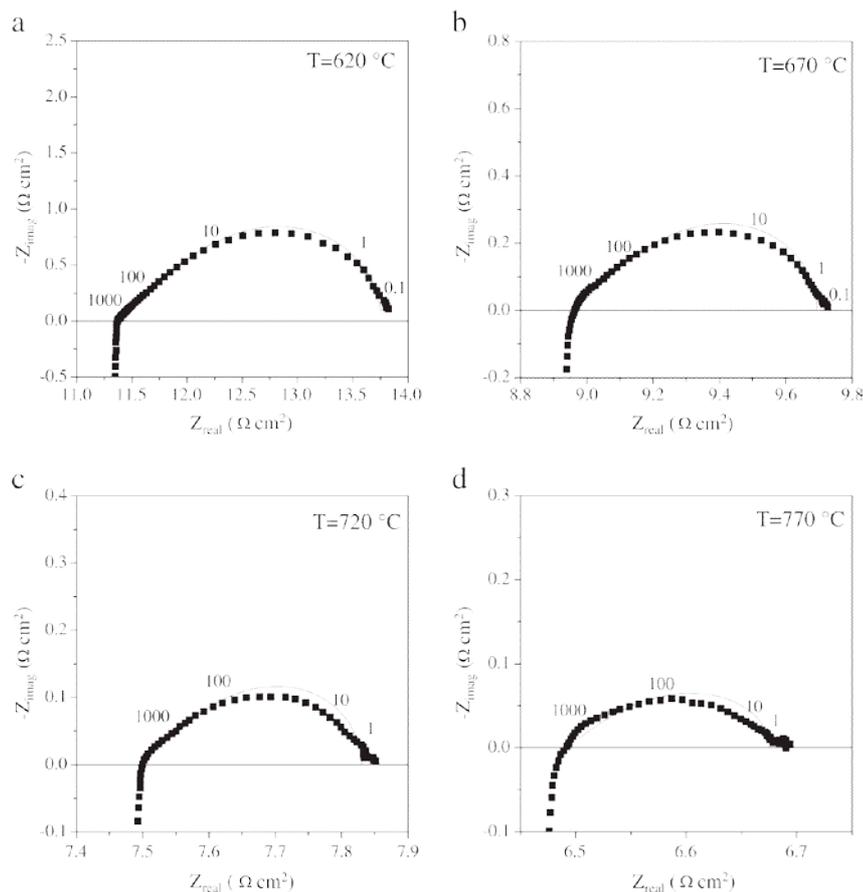


Рисунок 30 - Годографы импеданса симметричных ячеек

$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, полученных при отжиге при 1120°C , 2 часа при различных температурах (620, 670, 720 и 770°C). Частоты указаны в Гц.

Таблица 13 - Расчетные величины элементов импеданса симметричных ячеек $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$.

Элемент	620°C	620°C	720°C	770°C
R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	10.36	7.86	6.34	5.25
R_{chem} ($\Omega \text{ cm}^2$)	2.38 ± 0.01	0.73 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.18 ± 0.01
t_{chem} (сек)	0.47 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01

Элемент	620°C	620°C	720°C	770°C
R_{η} ($\Omega \text{ cm}^2$)	1.19 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.09 ± 0.01

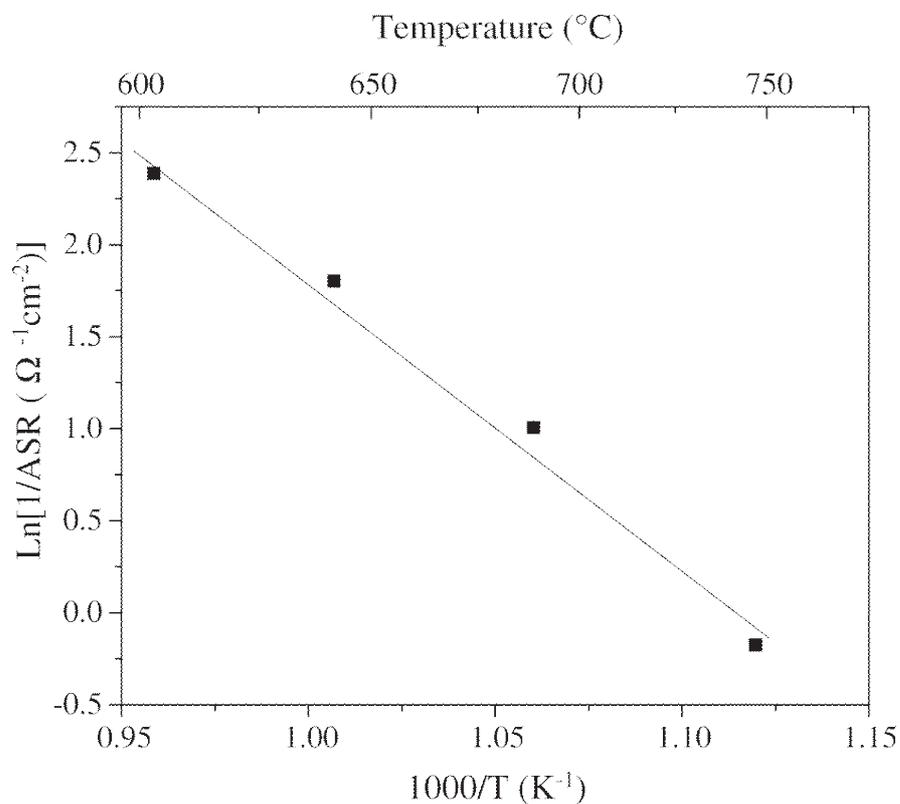


Рисунок 31 - Зависимость $\ln(1/R_{\eta} \text{ (ASR)})$ от обратной температуры, полученная при анализе годографов импеданса симметричных ячеек $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}/\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$.

3. Разработка методов синтеза кобальт-содержащих перовскитоподобных оксидов.

3.1 Синтез, кристаллическая структура и свойства кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$ и А-дефицитных перовскитов $\text{La}_{1-z/3}\text{Co}_{1-z}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{O}_3$.

3.1.1 Синтез, кристаллическая структура и свойства кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0 \leq x \leq 0.6$ и $0 \leq x < 0.9$.

Как уже указывалось в разделе 1.1, основным недостатком катодных материалов на основе кобальт-содержащих перовскитов является их высокий КТР, который связан, как принято считать, с переходами между низко- и высокоспиновыми состояниями Co^{3+} . Это предположение было высказано при исследовании кобальтитов, содержащих в своем составе только кобальт (LaCoO_3 , EuCoO_3 и YCoO_3) или кобальт и марганец [9]. В этих соединениях при высоких температурах возможна потеря части кислорода образцами, связанная с легкостью изменения координационного числа этими В-катионами. Это проявляется в появлении т.н. «химической» составляющей КТР и, соответственно, затрудняет анализ влияния спиновой составляющей на дилатометрические свойства фаз. Очевидным решением в данном случае было бы исследование перовскитов, содержащих в В-подрешетке, помимо кобальта, также катионы, которые бы имели устойчивое октаэдрическое окружение и фиксированную степень окисления. В этом случае при достаточно большом содержании таких катионов удалось бы в существенной степени уменьшить изменение кислородного содержания таких фаз с ростом температуры. В ходе выполнения проекта в 2011 году нами был проведен синтез и исследование новых перовскитов, содержащих в В-подрешетке, помимо кобальта, катионы Mg^{2+} и Ti^{4+} : $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$. При этом в исследуемых соединениях возможно как варьирование степени окисления кобальта от +2 (для состава $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$) до +3 (для состава $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_6$) за счет изменения соотношения $\text{Ti}^{4+}:\text{Mg}^{2+}$, так и варьирование содержания Co^{3+} (для составов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$).

Синтез образцов проводили цитратным способом для увеличения гомогенности исходных смесей. В этом методе предварительно отожженные на воздухе при 950°C , 24 ч оксиды La_2O_3 (Aldrich, 99.99%) и MgO (Merck, 99.99%) были растворены при непрерывном перемешивании в водном горячем (90°C) растворе с $\text{pH} \approx 0.8$. После этого к раствору был добавлен ацетат кобальта (II) $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.99%) и безводная лимонная кислота (Merck, $\geq 99\%$). Количество лимонной кислоты соответствовало утроенному общему заряду всех катионов, находящихся в растворе. Далее к раствору был добавлен бутаоксид титана (IV) (Sigma-Aldrich, 97.0 вес %), который сначала гидролизировался с образованием белого осадка титановой кислоты, а потом растворился через нескольких минут. pH полученного раствора был повышен до 8.5-9 медленным добавлением водного раствора

аммиака (VWR, 28%), после чего раствор был оставлен на 1 час в вытяжном шкафу. Затем раствор перенесли в фарфоровую чашку, которую нагревали на электрической плитке при 300°C до образования вязкой массы коричневого цвета. Полученную массу отжигали на воздухе при 900°C в течение 2 часов для удаления органической составляющей. Полученный объемный порошок был перетерт, запрессован в таблетки и отожжен на воздухе с одним промежуточным перетирианием при 1350°C в течение 24 часов.

ТГА исходных веществ проводили на воздухе с использованием анализатора Perkin Elmer TGA7. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили, используя рентгенодифракционные данные, полученных на порошковом дифрактометре PANalytical X'pert PRO MPD (излучение Cu-K α , шаг 0.0167°, угловой интервал (2 θ) 10-80°). При этом общее время съемки составляло 30 минут, и максимальная интенсивность рефлексов на рентгенограммах достигала 50000 импульсов. Уточнение кристаллических структур полученных фаз проводили с использованием программного пакета FULLPROF [65]. Уточнение кристаллической структуры некоторых составов было проведено с использованием нейтронографических данных. Данные нейтроновской дифракции были получены на дифрактометре GEM, расположенном на нейтронном источнике ISIS (Великобритания). Уточнение кристаллических структур по нейтронографическим данным проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS [66].

Изображения электронной дифракции (ED) были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM2000FX (LaB $_6$) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы для исследований наносили в виде суспензии в этаноле на медную сетку. Катионный состав полученных образцов контролировали при помощи локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL 7000F (ускоряющее напряжение 20кВ), оснащенного приставкой Oxford Inca Energy.

Коэффициент термического расширения рассчитывали с помощью термомеханического метода. Термомеханические свойства изучали на dilatометре Netzsch TMA 402C, измерения проводились на воздухе в диапазоне температур от 30 до 1000 °C со скоростью нагрева 5°/мин. Для проведения dilatометрических измерений прессовался и отжигался цилиндрический образец толщиной 5,0 \pm 0,5 мм и диаметром 6-8 мм. Этот образец помещали в dilatометр, и определяли его относительное удлинение вдоль оси цилиндра в зависимости от температуры.

3.1.1.1 Фазовый состав образцов.

Данные РФА исследованных в работе образцов представлены в Таблице 14. На Рисунке 32 приведена фазовая диаграмма, на которой показан фазовый состав исследованных образцов. Было обнаружено, что в зависимости от состава полученные перовскиты имеют четыре различных кристаллических структуры: моноклинный перовскит (пр. гр. $P2_1/n$), ромбический (пр. гр. $Pbnm$), ромбоэдрический (пр. гр. $R\bar{3}c$) и кубический (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Необходимо отметить, что только в моноклинном перовските (пр. гр. $P2_1/n$) возможно упорядочение В-катионов, тогда как в остальных (пр. гр. $Pbnm$, $R\bar{3}c$ и $Pm\bar{3}m$) имеется только лишь одна позиция для В-катиона.

Таблица 14 - Номинальный состав, средняя формальная степень окисления кобальта (Co_{val}), пространственная группа, параметры ячейки, а также фактор толерантности (t), вычисленный исходя из следующих ионных радиусов катионов: $r_{Co^{2+}} = 0.745 \text{ \AA}$, $r_{Co^{3+}} = 0.545 \text{ \AA}$, $r_{Co^{4+}} = 0.530 \text{ \AA}$, $r_{Mg^{2+}} = 0.720 \text{ \AA}$, $r_{Ti^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$.

Состав	Co_{val}	Симметрия	a (Å)	b (Å)	c (Å)	\square (Å)	t
$La_2Co(Mg_xTi_{1-x})O_6$ $z=0, 0 \leq x \leq 0.9$							
La_2CoTiO_6	2.00	$P2_1/n$	5.5622(2)	5.5572(2)	7.8642(2)	89.999(2)	0.941
$La_2CoMg_{0.1}Ti_{0.9}O_6$	2.20	$P2_1/n$	5.5572(2)	5.5746(2)	7.8581(3)	89.999(3)	0.947
$La_2CoMg_{0.2}Ti_{0.8}O_6$	2.40	$P2_1/n$	5.5483(2)	5.5536(2)	7.8388(3)	89.999(2)	0.954
$La_2CoMg_{0.25}Ti_{0.75}O_6$	2.50	$P2_1/n$	5.5350(2)	5.5287(2)	7.8123(5)	89.979(5)	0.957
$La_2CoMg_{0.3}Ti_{0.7}O_6$	2.60	$Pbnm$	5.5320(7)	5.5211(3)	7.8094(7)		0.960
$La_2CoMg_{0.4}Ti_{0.6}O_6$	2.80	$Pbnm$	5.5256(2)	5.4951(2)	7.7805(4)		0.967
$La_2CoMg_{0.5}Ti_{0.5}O_6$	3.00	$R\bar{3}c$	5.492(1)		13.265(4)		0.974
$La_2CoMg_{0.6}Ti_{0.4}O_6^a$	3.20	$R\bar{3}c$	5.481(1)		13.258(3)		0.972
$La_2CoMg_{0.7}Ti_{0.3}O_6^{a,b}$	3.40	$R\bar{3}c$	5.485(1)		13.255(2)		0.970
$La_2CoMg_{0.75}Ti_{0.25}O_6^{a,b}$	3.50	$R\bar{3}c$	5.479(1)		13.231(2)		0.969
$La_2CoMg_{0.8}Ti_{0.2}O_6^{a,b}$	3.60	$R\bar{3}c$	5.472(1)		13.200(2)		0.968

Состав	Co _{val}	Симметрия	a (Å)	b (Å)	c (Å)	□ (Å)	t
La ₂ CoMg _{0.9} Ti _{0.1} O ₆ ^{a,b}	3.80	$R\bar{3}c$	5.457(1)		13.144(2)		0.966
La ₂ Co _{1+z} (Ti) _{1-z} O ₆ x = 0, 0 ≤ z ≤ 0.75							
La ₂ CoTiO ₆	2.00	$P2_1/n$	5.5622(2)	5.5572(2)	7.8642(2)	89.999(2)	0.941
La ₂ Co _{1.2} Ti _{0.8} O ₆	2.33	$P2_1/n$	5.5469(3)	5.5520(3)	7.8569(4)	89.98(2)	0.952
La ₂ Co _{1.4} Ti _{0.6} O ₆	2.57	$Pbnm$	5.5237(2)	5.4416(2)	7.7789(3)		0.965
La ₂ Co _{1.6} Ti _{0.4} O ₆	2.75	$R\bar{3}c$	5.4900(2)		13.225(1)		0.977
La ₂ Co _{1+z} (Mg _{0.25} Ti _{0.75}) _{1-z} O ₆ x = 0.25, 0 ≤ z ≤ 0.75							
La ₂ CoMg _{0.25} Ti _{0.75} O ₆	2.50	$P2_1/n$	5.5350(2)	5.5287(2)	7.8123(5)	89.979(5)	0.957
La ₂ Co _{1.2} (Mg _{0.25} Ti _{0.75}) _{0.8} O ₆	2.67	$Pbnm$	5.5236(3)	5.4927(3)	7.7786(5)		0.966
La ₂ Co _{1.4} (Mg _{0.25} Ti _{0.75}) _{0.6} O ₆ ^a	2.79	$R\bar{3}c$	5.503(1)		13.257(2)		0.975
La ₂ Co _{1.6} (Mg _{0.25} Ti _{0.75}) _{0.4} O ₆	2.88	$R\bar{3}c$	5.4744(3)		13.193(1)		0.984
La ₂ Co _{1+z} (Mg _{0.50} Ti _{0.50}) _{1-z} O ₆ x = 0.50, 0 ≤ z ≤ 0.75							
La ₂ CoMg _{0.5} Ti _{0.5} O ₆	3.00	$R\bar{3}c$	5.492(1)		13.265(4)		0.974
La ₂ Co _{1.2} (Mg _{0.5} Ti _{0.5}) _{0.8} O ₆ ^a	3.00	$R\bar{3}c$	5.480(1)		13.226(2)		0.980
La ₂ Co _{1.4} (Mg _{0.5} Ti _{0.5}) _{0.6} O ₆	3.00	$R\bar{3}c$	5.4674(5)		13.186(1)		0.985
La ₂ Co _{1.6} (Mg _{0.5} Ti _{0.5}) _{0.4} O ₆	3.00	$R\bar{3}c$	5.4576(5)		13.154(1)		0.991
La ₂ Co _{1+z} (Mg _{0.75} Ti _{0.25}) _{1-z} O ₆ x = 0.75, 0 ≤ z ≤ 0.75							
La ₂ CoMg _{0.75} Ti _{0.25} O ₆	3.50	$R\bar{3}c$	5.479(1)		13.231(2)		0.969

Состав	Co _{val}	Симметрия	a (Å)	b (Å)	c (Å)	□ (Å)	t
La ₂ Co _{1.2} (Mg _{0.75} Ti _{0.25}) _{0.8} O ₆ ^a	3.33	R $\bar{3}c$	5.470(1)		13.223(2)		0.955
La ₂ Co _{1.4} (Mg _{0.75} Ti _{0.25}) ₀ ₆ O ₆	3.21	R $\bar{3}c$	5.5609(7)		13.154(2)		0.967
La ₂ Co _{1.6} (Mg _{0.75} Ti _{0.25}) ₀ ₄ O ₆	3.13	R $\bar{3}c$	5.4546(8)		13.156(2)		0.979

^a Содержит фазу со структурой перовскита $Pm\bar{3}m$; ^b Содержит неидентифицированные примесные фазы.

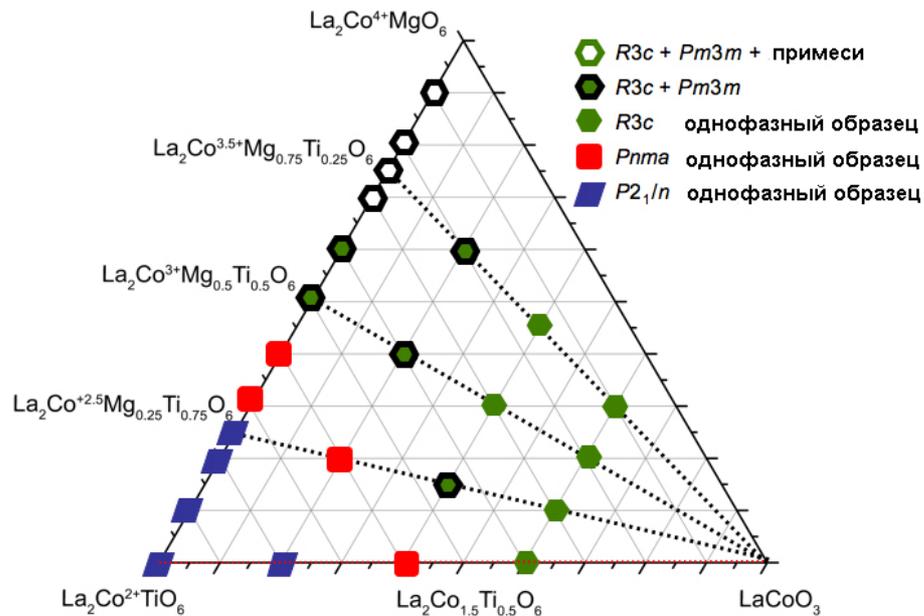


Рисунок 32 - Фазовая диаграмма системы La₂CoTiO₆-La₂CoMgO₆-LaCoO₃. Символами обозначены фазовый состав и симметрия исследованных образцов.

Образцы, состав которых меняется вдоль линии La₂CoTiO₆ – La₂CoMgO₆, т.е. имеющие общую формулу La₂Co(Mg_xTi_{1-x})O₆, при x ≤ 0.2 кристаллизуются в моноклинной сингонии, тогда как для x = 0.3 и 0.4 наблюдается образование фазы со структурой ромбического перовскита (структурный тип GdFeO₃). В действительности, для некоторых из этих составов невозможно сделать однозначный вывод о симметрии их кристаллической

структуры, основываясь лишь на рентгенодифракционных данных. Поэтому вывод об истинной симметрии их кристаллических структур был сделан с привлечением данных электронной дифракции (см. ниже). Образцы с $x > 0.5$ содержат смеси двух перовскитных фаз с ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) и кубической симметрией ($Pm\bar{3}m$). При этом, как было установлено при помощи количественного РФА методом Ритвельда, содержание кубической фазы увеличивается от 30 до 50 вес % с ростом содержания магния (x). Перовскитная фаза в образце $x = 0.5$ (ромбоэдрический перовскит $R\bar{3}c$) содержит около 1 вес % La_2O_3 , а с $x = 0.6$ - около 3 вес % La_2CoO_4 . Образцы с $x \geq 0.7$ были неоднородны и содержали, помимо 3 – 5 вес% MgO , также значительное количество примеси La_2O_3 и $La(OH)_3$, причем содержание примесных фаз растет с ростом содержания магния (x). Образцы состава с $x > 0.2$ – черного цвета, цвет образцов составов с $x \leq 0.2$ изменялся от черного до бежевого при уменьшении x , что указывает на увеличение ширины запрещенной зоны при уменьшении количества связей Co-O-Co, которое происходит в связи с упорядочением В-катионов.

Все образцы, содержащие больше 50 мол % кобальта в В-позиции, содержат незначительное количество примесных фаз (≤ 0.5 вес. %). Образцы, имеющие состав близкий к La_2CoTiO_6 , кристаллизуются в моноклинной сингонии, тогда как остальные - в ромбической. Образцы $La_2Co_{1.6}(Mg_xTi_{1-x})_{0.4}O_6$, $La_2Co_{1.4}(Mg_{0.5}Ti_{0.5})_{0.6}O_6$ и $La_2Co_{1.4}(Mg_{0.25}Ti_{0.75})_{0.6}O_6$ содержат перовскитную фазу, кристаллизующуюся в ромбоэдрической сингонии. Образцы оставшихся составов $La_2Co_{1.2}(Mg_{0.75}Ti_{0.25})_{0.8}O_6$, $La_2Co_{1.2}(Mg_{0.5}Ti_{0.5})_{0.8}O_6$ и $La_2Co_{1.4}(Mg_{0.75}Ti_{0.25})_{0.6}O_6$ представляют собой смеси ромбоэдрического и кубического перовскитов.

Данные ЛРСА полученных образцов показали, что состав перовскитных фаз в них соответствует номинальному. Так, образец La_2CoTiO_6 содержит 49(1)% La, 25(1)% Co и 26(1)% Ti (приводятся данные, усредненные по 45 экспериментальным точкам), образец $La_2CoMg_{0.5}Ti_{0.5}O_6$ содержит 48(2)% La, 26(3)% Co, 14(3)% Mg и 13(2)% Ti (данные по 65 экспериментальным точкам). В скобках приведены величины стандартных отклонений.

3.1.1.2 Электронная дифракция $La_2Co_{1+z}(Mg_xTi_{1-x})_{1-z}O_6$.

Как уже указывалось выше, данные рентгенографического анализа не позволяют сделать однозначный вывод о симметрии перовскитоподобных фаз, кристаллизующихся в моноклинной $P2_1/n$ и ромбической $Pbnm$ структурах. С целью установления истинной симметрии таких фаз были привлечены данные электронной дифракции. Необходимо отметить, что для каждой пространственной группы $P2_1/n$, $Pbnm$, $R\bar{3}c$ существует

направление, соответствующее направлению $\langle 110 \rangle_p$ в кубической структуре перовскита, вдоль которого на изображениях электронной дифракции присутствует набор сверструктурных отражений, уникальный для каждой из указанных пространственных групп (см. Рисунок 33). Условие погасания рефлексов, отличающее пространственную группу $Pbnm$ от $P2_1/n$ следующее: рефлексы $0kl$: $k = 2n$ присутствуют в $Pbnm$ (в этой группе отсутствует упорядочение В-катионов), но запрещены в $P2_1/n$. (см. Рисунок 33 a and 33 b, соответственно). Пространственная группа $R\bar{3}c$, которая была приписана некоторым составам из исследуемой системы на основании рентгенографических данных, также была подтверждена при помощи электронной дифракции. Это следует из условий погасаний рефлексов на изображении электронной дифракции вдоль направления $[110]_p$, приведенного на Рисунке 33 с.

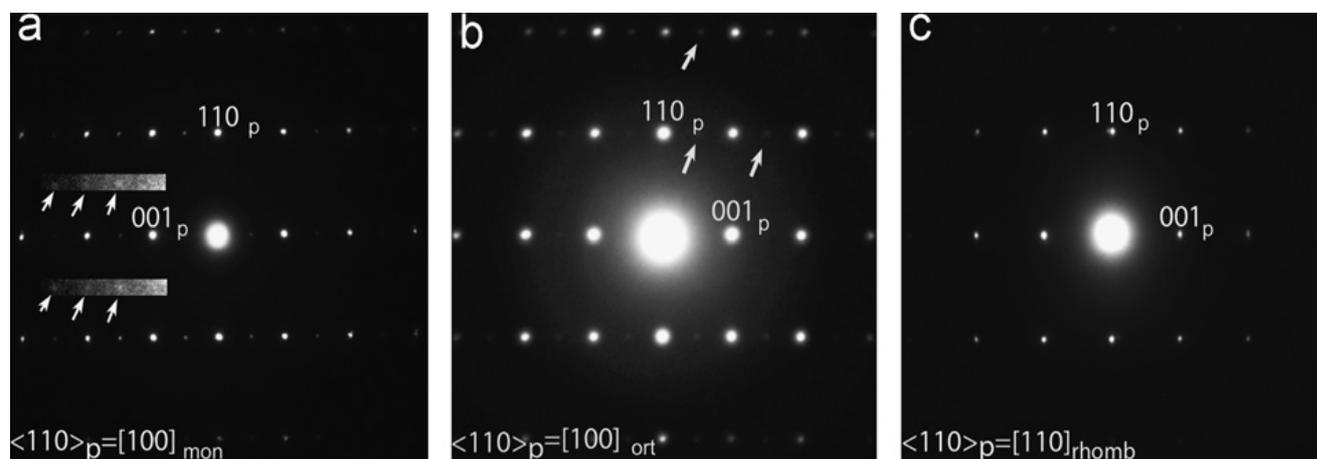


Рисунок 33 - Изображения электронной дифракции вдоль направлений $\langle 110 \rangle_{\text{пер}}$ для $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_6$ с моноклинной ($P2_1/n$) структурой перовскита (a); $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_6$, (b) с ромбической ($Pbnm$) и (c) $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_6$ с ромбоэдрической ($R\bar{3}c$).

3.1.1.3 Кристаллическая структура полученных фаз на основании рентгено- и нейтронографических данных.

Кристаллические структуры перовскитных фаз всех полученных образцов были определены с использованием полнопрофильного уточнения методом Ритвельда. Однако в данном разделе будут рассмотрены только образцы составов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$ $0 \leq x \leq 0.6$, $z = 0$ и $x = 0.5$ and $0 \leq z \leq 0.6$. Рентгенограммы этих образцов приведены на Рисунке 34. Количество уточняемых методом Ритвельда параметров варьировалось от 15 до 26, включая полином 5-го порядка для описания фона, параметры элементарных ячеек фаз, атомные

координаты, параметры атомных смещений, а в случае перовскитов с моноклинной структурой (пр.гр. $P2_1/n$) - заселенность 2-х позиций В-катионов различными атомами.

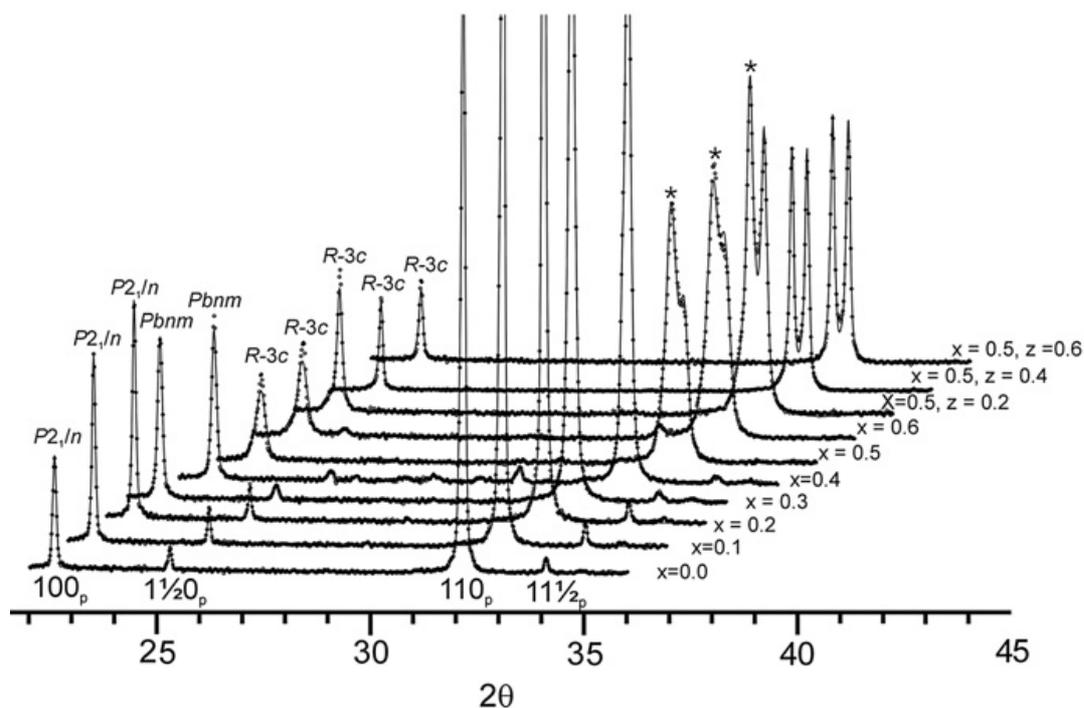


Рисунок 34 - Рентгенограммы некоторых из исследованных составов в системах $La_2Co(Mg_xTi_{1-x})O_6$ и $La_2Co_{1+z}(Mg_{0.5}Ti_{0.5})_{1-z}O_6$. Экспериментальные точки на диффрактограммах обозначены точками, сплошные линии соответствуют вычисленным методом Ритвельда профилям. Положения дифракционных отражений от кубических перовскитных фаз обозначены звездочками.

Для однофазных образцов, содержащих перовскитные фазы, кристаллизующихся в пространственных группах $P2_1/n$, $Pbnm$ или $R\bar{3}c$, были получены низкие факторы достоверности с GOF (χ^2) близкими к 1. Для образцов, содержащих смеси нескольких перовскитных фаз ($R\bar{3}c$ и $Pm\bar{3}m$), факторы достоверности были существенно выше. В этом случае значения χ^2 варьировались от 3 до 4. Полуширины (FWHM) дифракционных отражений на рентгенограммах были небольшими для фаз, кристаллизующихся в моноклинной и ромбической сингониях. В случае фаз с ромбоэдрической структурой рефлексы были более широкими, тогда как для кубических фаз полуширина рефлексов достигает 0.5° .

Угол моноклинности (β) фаз, кристаллизующихся в пространственной группе $P2_1/n$, мало отличается от 90° (см Таблицу 14). Вследствие этого наблюдаются сильное перекрытие соответствующих дифракционных отражений, и для структур моноклинных фаз уточнение

удавалось провести лишь с использованием дампинг-факторов. Вследствие сильного перекрытия субъячеечных рефлексов на рентгенограммах моноклинных и ромбических фаз, наблюдаются значительные погрешности в определении координат атомов кислорода и, как следствие, это приводит к высоким погрешностям в величинах межатомных расстояний катион-кислород.

В ходе уточнения структур методом Ритвельда уточнялись также и заселенности позиций В-катионов. Для фаз, кристаллизующихся в пространственных группах $Pbnm$ и $R\bar{3}c$, структуры которых содержат одну позицию для В-катиона, в эту позицию помещались атомы кобальта, и ее заселенность уточнялась в ходе проведения полнопрофильного анализа. В случае фаз, кристаллизующихся в пространственной группе $P2_1/n$, в структуре которых присутствуют две позиции для В-катионов, на первоначальном этапе уточнения атомы магния помещались в одну из В-позиций в структуре, тогда как атомы кобальта, помещались в обе позиции. В ходе уточнения структуры варьировались заселенности соответствующих В-позиций. Таким образом, уточненные заселенности позиций В-катионов, приведенные в Таблицах 35 – 37, отражают общее количество электронов в этих позициях, а не наличие вакансий в В-подрешетке изученных перовскитов.

Уточненные методом Ритвельда с использованием рентгенографических данных параметры элементарных ячеек, атомные координаты и заселенности позиций В-катионов для фаз, кристаллизующихся в пространственных группах $P2_1/n$, $Pbnm$ и $R\bar{3}c$ представлены в Таблицах 35 - 37, соответственно. Межатомные расстояния и углы приведены в Таблицах 38 - 40.

Таблица 35 - Результаты уточнения методом Ритвельда с использованием рентгенографических данных кристаллических структур фаз, кристаллизующихся в пространственной группе $P2_1/n$.

	La_2CoTiO_6	$La_2CoMg_{0.1}Ti_{0.9}O_6$	$La_2CoMg_{0.2}Ti_{0.8}O_6$
a/Å	5.5622(2)	5.5572(2)	5.5483(2)
b/Å	5.5575(2)	5.5746(2)	5.5536(2)
c/Å	7.8642(2)	7.8581(3)	7.8388(3)
$\beta/^\circ$	90.000(2)	89.999(3)	89.999(2)
La	4e (x,y,z)		
x	-0.0041(2)	-0.0066(1)	-0.0041(1)
y	-0.0312(2)	-0.0319(1)	-0.0298(1)
z	0.2457(1)	0.2491(3)	0.2473(1)

	La ₂ CoTiO ₆	La ₂ CoMg _{0.1} Ti _{0.9} O ₆	La ₂ CoMg _{0.2} Ti _{0.8} O ₆
Co1/Mg/Ti	2d (1/2,0,0)		
sof(Co)	0.99(1)	0.99(1)	0.94(2)
Co2/Mg/Ti	2c (0,1/2,0)		
sof(Co)	0.83(1)	0.79(1)	0.80(1)
O1	4e (x,y,z)		
x	0.3005(11)	0.2901(11)	0.2903(16)
y	0.2910(8)	0.2809(20)	0.2881(18)
z	-0.0279(7)	-0.0351(32)	-0.0300(12)
O2	4e (x,y,z)		
x	0.2279(10)	0.2138(11)	0.2197(14)
y	0.7720(8)	0.7823(19)	0.7803(17)
z	-0.0464(6)	-0.0367(32)	-0.0379(11)
O3	4e (x,y,z)		
x	0.4304(6)	0.4281(4)	0.4289(6)
y	0.0135(2)	0.0112(1)	0.0085(1)
z	0.2482(16)	0.2478(17)	0.2502(20)
R _F	4.3	5.4	4.9
R _p	16.6	14.6	13.4
χ ²	0.71	0.80	0.78

Таблица 36 - Результаты уточнения методом Ритвельда с использованием рентгенографических данных кристаллических структур фаз, кристаллизующихся в пространственной группе Pbnm.

	La ₂ CoMg _{0.3} Ti _{0.7} O ₆	La ₂ CoMg _{0.4} Ti _{0.6} O ₆
a/Å	5.5320(7)	5.5256(2)
b/Å	5.5211(3)	5.4951(2)
c/Å	7.8094(7)	7.7805(4)
La	4c(x,y,1/4)	
x	-0.0074(5)	-0.0042(7)
y	-0.0244(2)	-0.0213(2)
Co/Mg/Ti	4b(0,1/2,0)	
sof(Co)	0.900(4)	0.874(4)
O1	8d(x,y,z)	
x	0.2830(3)	0.2878(2)

	La ₂ CoMg _{0.3} Ti _{0.7} O ₆	La ₂ CoMg _{0.4} Ti _{0.6} O ₆
y	0.2886(3)	0.2942(2)
z	-0.0279(2)	-0.0265(2)
O2	4c(x,y,1/4)	
x	0.4312(4)	0.4465(3)
y	0.0116(2)	0.0040(2)
R _F	2.7	2.6
R _p	15.0	16.3
χ ²	0.75	0.96

Таблица 37 - Результаты уточнения методом Ритвельда с использованием рентгенографических данных кристаллических структур фаз, кристаллизующихся в пространственной группе $R\bar{3}c$

	La ₂ CoMg _{0.5} Ti 0.5O ₆	La ₂ CoMg _{0.6} Ti 0.4O ₆	La ₂ Co _{1.2} Mg _{0.4} Ti i _{0.4} O ₆	La ₂ Co _{1.4} Mg _{0.3} Ti i _{0.3} O ₆	La ₂ Co _{1.6} Mg _{0.2} Ti 0.2O ₆
a/Å	5.492(1)	5.481(1)	5.480(1)	5.4674(5)	5.4576(5)
c/Å	13.265(4)	13.258(3)	13.226(2)	13.186(1)	13.154(1)
La	6a(0,0,1/4)				
Co/Mg/Ti	6b(0,0,0)				
sof(Co)	0.863(5)	0.863(5)	0.835(6)	0.933(3)	0.950(4)
O	18e(x,0,1/4)				
x	0.5620(15)	0.5542(12)	0.5535(13)	0.5480(11)	0.5463(14)
R _F	5.6	2.3	3.2	2.8	4.7
R _p	18.8	18.1	18.8	17.0	26.2
χ ²	1.11	1.08	1.21	1.17	0.96

Таблица 38 - Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (°) для фаз, кристаллизующихся в пространственной группе P2₁/n.

	La ₂ CoTiO ₆	La ₂ Mg _{0.1} Ti _{0.9} O ₆	La ₂ Mg _{0.2} Ti _{0.8} O ₆
La – O1	2.390(5)	2.38(2)	2.39(1)
La – O1	2.751(5)	2.79(2)	2.78(1)
La – O1	2.878(5)	2.83(2)	2.83(1)
La – O2	2.371(5)	2.36(2)	2.37(1)
La – O2	2.683(5)	2.78(2)	2.76(1)
La – O2	2.925(5)	2.83(3)	2.83(1)
La – O3	2.418(3)	2.417(2)	2.403(3)
La – O3	2.745(1)	2.760(1)	2.761(1)
La – O3	2.894(1)	2.883(1)	2.855(1)
La – O3	3.146(3)	3.142(2)	3.146(3)
B1 – O1	2 × 2.049(6)	2.04(1)	2.006(9)
B1 – O2	2 × 2.010(5)	1.99(1)	2.002(9)
B1 – O3	2 × 2.02(1)	2.02(1)	1.997(15)
B2 – O1	2 × 1.979(5)	1.97(1)	1.995(10)
B2 – O2	2 × 2.010(5)	2.02(1)	1.996(8)
B2 – O3	2 × 1.99(1)	1.99(1)	2.002(15)
B1-O1-B2	155.8(2)	157.5(4)	157.6(4)
B1-O2-B2	156.8(2)	157.2(4)	158.0(4)
B1-O3-B2	157.3(5)	156.7(5)	157.1(6)

Таблица 39 - Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (°) для фаз, кристаллизующихся в пространственной группе $P6mm$.

	$La_2Mg_{0.3}Ti_{0.7}O_6$	$La_2Mg_{0.4}Ti_{0.6}O_6$
La – O1	2.445(4)	2.494(4)
La – O1	2.595(2)	2.628(2)
La – O1	2.988(2)	2.904(2)
La – O1	3.101(4)	3.038(4)
La – O2	$2 \times 2.459(2)$	2.429(2)
La – O2	$2 \times 2.705(2)$	2.662(2)
La – O2	$2 \times 2.731(2)$	2.780(3)
B – O1	$2 \times 1.9880(4)$	1.9676(3)
B – O2	$2 \times 2.007(2)$	2.008(1)
B – O3	$2 \times 1.965(2)$	1.962(1)
B-O1-B	159.4(1)	162.7(1)
B-O2-B	158.3(1)	157.9(1)

Таблица 40 - Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (°) для фаз, кристаллизующихся в пространственной группе $R\bar{3}c$.

	$La_2CoMg_{0.5}Ti_0$ $_5O_6$	$La_2CoMg_{0.6}Ti_0$ $_4O_6$	$La_2Co_{1.2}Mg_{0.4}Ti_0$ $_{0.4}O_6$	$La_2Co_{1.4}Mg_{0.5}Ti_0$ $_{.5}O_6$	$La_2Co_{1.6}Mg_{0.5}Ti_0$ $_5O_6$
La – O	$3 \times 2.406(8)$	2.443(7)	2.446(7)	2.471(6)	2.476(4)
La – O	$6 \times 3.087(4)$	3.038(3)	3.033(3)	2.996(3)	2.981(4)
La – O	$3 \times 2.742(4)$	2.734(3)	2.729(4)	2.718(3)	2.711(4)
B – O	$6 \times 1.963(6)$	1.952(5)	1.950(5)	1.941(5)	1.936(5)
B – O - B	160.02(6)	162.50(3)	162.68(4)	164.46(4)	165.00(4)

На Рисунке 35 представлена зависимость объема перовскитной субъединицы от состава (x) для $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_6$ (Рисунок 35a) и от z для $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$) (Рисунок 35b). Наблюдаемое для $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_6$ уменьшение объема элементарной ячейки с ростом содержания магния можно связать с частичным замещением крупного по размеру катиона Co^{2+} на меньший по размеру катион Co^{3+} . Уменьшение объема $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$ с ростом содержания кобальта (z) также связано с уменьшением среднего радиуса В-катиона при замещении части Mg/Ti на меньший по размеру катион Co^{3+} .

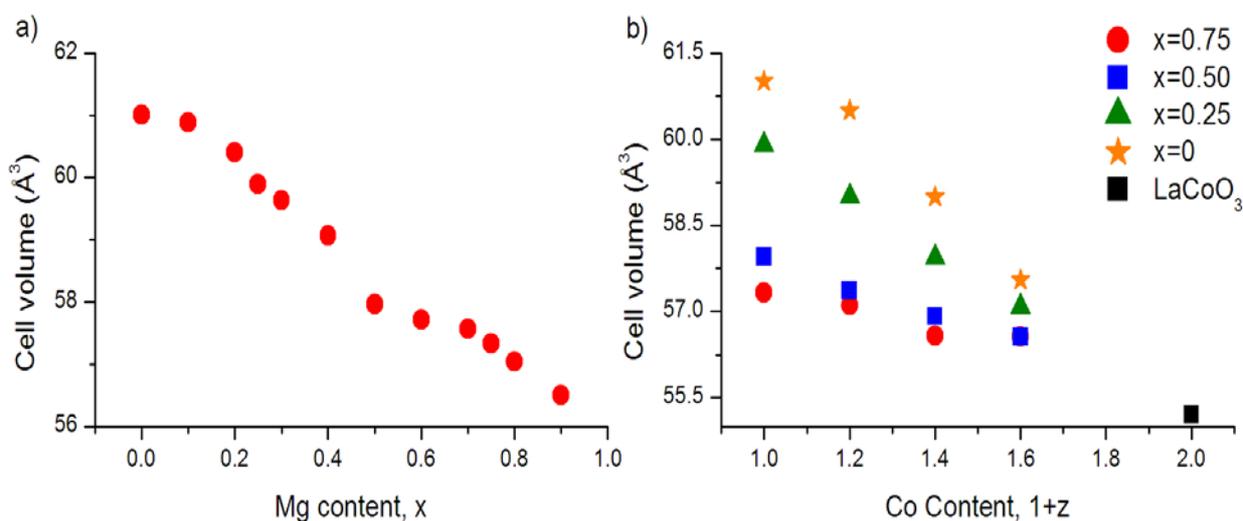


Рисунок 35 - Зависимость объема перовскитной субъединицы от состава (x) для $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_6$ (a) и от z для $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$) (b).

Зависимость средних величин межатомных расстояний в октаэдрах VO_6 в кристаллических структурах $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_6$ и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ от состава (x или z) приведена на Рисунке 36. В обоих случаях наблюдается снижение межатомного расстояния В-катион - кислород с увеличением содержания Co^{3+} . Для составов с низким содержанием Co^{3+} ($x \leq 0.2$) зависимость совпадает с ожидаемой в предположении, что весь Co^{3+} находится в высокоспиновом состоянии (верная линия на Рисунке 36). Однако, для остальных составов зависимость межатомного расстояния В-О от состава расположена между линиями, отвечающими высоко- и низко-спиновому состоянию Co^{3+} . Таким образом,

можно сделать вывод, что спиновое состояние Co^{3+} для $x > 0.2$ является промежуточным между высоко- и низкоспиновым.

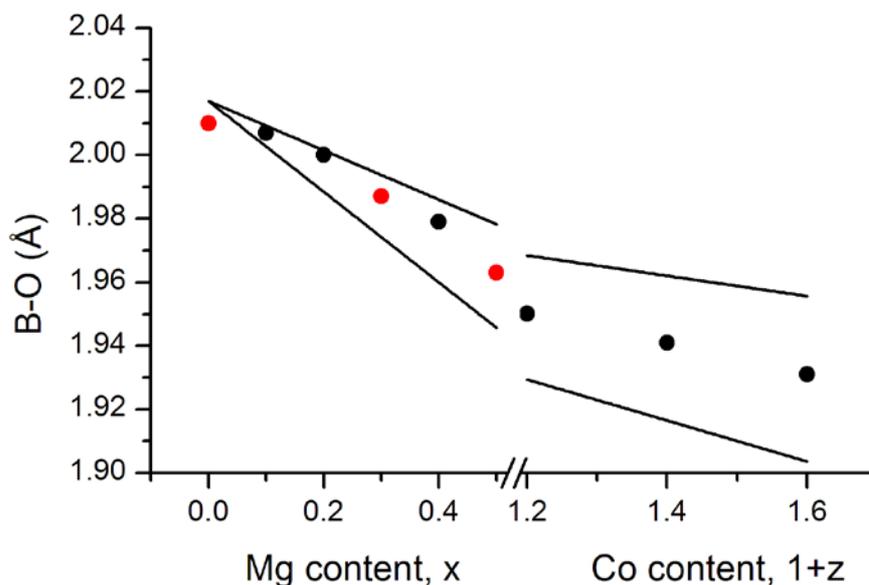


Рисунок 36 - Зависимость усредненного межатомного расстояния В-О в октаэдре (Co, Mg, Ti)O₆ от состава (x) для $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_6$ и (z) для $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$. Значение для составов $x = 0.0, 0.3$ и 0.5 приводятся из нейтронографических данных. Линиями показаны зависимости расстояний В-О, вычисленные в предположении того, что Co^{3+} находится в исследуемых соединениях только в высокоспиновом состоянии (ВС) (верхние линии) или только в низкоспиновом (НС) состоянии (нижние линии). Оценка проведена с использованием величин ионных радиусов из [67].

С целью прецизионного определения атомных параметров кристаллических структур перовскитоподобных фаз было проведено уточнение кристаллических структур $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ (пр. гр. $P2_1/n$), $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_6$ (пр.гр. $Pbnm$) и $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_6$ ($R\bar{3}c + Pm\bar{3}m$) с использованием данных порошковой нейтронской дифракции. Кристаллографические данные для этих структур, уточненные методом Ритвельда, приведены в Таблице 41,

избранные межатомные расстояния - в Таблице 42. Наблюдаемые профили, расчетные и разностные нейтронограммы для этих фаз приведены на Рисунке 37.

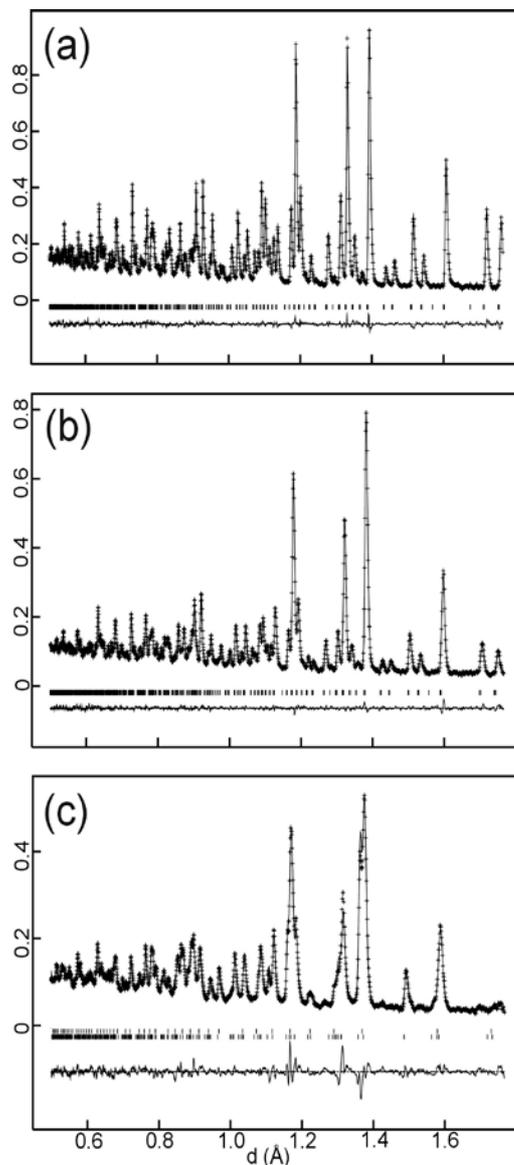


Рисунок 37 – Наблюдаемые профили, расчетные и разностные нейтронограммы для $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ (пр. гр. $P2_1/n$) (a), $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_6$ (пр.гр. $Pbnm$) (b) и $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_6$ ($R\bar{3}c + Pm\bar{3}m$) (c).

В связи с тем, что нейтронография более чувствительна к положению атомов кислорода, погрешности в определении межатомных расстояний В – О существенно меньше, чем в случае уточнения по рентгенографическим данным и не превышают 0.003 \AA (Таблица 41). Было найдено, что октаэдры VO_6 являются слабоискаженными в структурах ромбической и моноклинной фаз. Угол В–О–В между соседними октаэдрами увеличивается

при переходе от моноклинной к ромбической, а затем и к ромбоэдрической фазе от 156 до 159 и 161°, соответственно. Необходимо отметить, что при уточнении кристаллических структур перовскитов не было обнаружено значимого количества кислородных вакансий. Это находится в полном соответствии с результатами термогравиметрического анализа $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_6$ как в атмосфере азота, так и в динамическом вакууме, который показывает отсутствие изменения массы образца при отжиге до температуры 900°C. Кристаллографические параметры $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ находятся в хорошем соответствии с литературными данными [68; 69]. Катионы Co^{2+} и Ti^{4+} практически полностью упорядочены в кристаллической структуре $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ (заселенность позиции кобальта составляет 0.925(5) Co). Среднее межатомное расстояние В–О в октаэдре CoO_6 (2.059 Å) больше, чем в октаэдре TiO_6 (1.961 Å), что находится в соответствии с величинами ионных радиусов Co^{2+} и Ti^{4+} .

В образце $\text{La}_2\text{Co}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ было обнаружено различие двух перовситоподобных фаз, кристаллизующихся в ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) и кубической ($Pm\bar{3}m$) пространственной группах. Из результатов заселенностей позиций В-катионов в этих фазах (см. Таблицу 41) следует, что кубическая фаза содержит больше титана, чем ромбоэдрическая фаза.

Таблица 41 - Кристаллографические данные и атомные координаты в структурах $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ ($P2_1/n$), $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_6$ ($Pbnm$) и $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_6$ ($R\bar{3}c + Pm\bar{3}m$), уточненных на основании нейтронографических данных.

$\text{La}_2\text{CoTiO}_6$

$P2_1/n$		a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	
Параметры		5.5628(1)	5.57271(9)	7.8630(1)	90.03(1)	
Атом	поз	x	x	y	U x 10 ³	заселенность
La	4e	-0.0053(2)	0.03085(9)	0.2498(5)	0.70(1)	1
Co1/Ti1	2b	0.5	0	0.5	1.4(1)	0.925(5)/0.075(5)
Co2/Ti2	2d	0.5	0	0	0.65(7)	0.075(2)/0.925(2)
O1	4e	0.2904(6)	0.7201(6)	-0.0413(1)	0.69(7)	1
O2	4e	0.2230(6)	0.2092(6)	-0.0370(4)	0.74(7)	1
O3	4e	0.4274(2)	0.9858(2)	0.2430(3)	0.48(2)	1

Комментарий: $R_F(\text{bank } 6, 5, 4) = 1.86, 1.04, 1.00 \%$, $\chi^2 = 2.04$.



Pbnm		a/Å	b/Å	c/Å		
Параметры		5.5345(2)	5.5158(1)	7.8036(2)		
Атом	поз	x	y	z	U x 10 ³	заселенность
La	4c	-0.0055(2)	0.4749(1)	0.25	0.73(1)	1
Co/Mg/ Ti	4a	0.0	0	0	0.1(4)	0.5/0.15/ 0.35
O1	4c	0.0692(2)	0.0080(2)	0.25	0.60(2)	1
O2	8d	0.2207(1)	0.2782(1)	-0.0353(1)	0.78(1)	1

Комментарий: $R_F(\text{Bank } 6, 5, 4) = 2.39, 1.48, 1.22 \%$, $\chi^2 = 2.02$.



$R\bar{3}c$		a/Å	c/Å			
Параметры		5.4992(3)	13.278(6)			
Атом	поз	x	y	z	U x 10 ³	заселенность
La	6a	0	0	0.25	1.47(6)	1
Co/Mg/ Ti	6b	0.5	0	0	0.8(2)	0.526(4)/0.276(4)/0.198(8)
O	18e	0.5600(3)	0	0.25	0.44(3)	1
Pm3m						
Параметр		3.882(2)				
Атом	поз	x	y	z	U x 10 ³	заселенность
La	1b	0.5	0.5	0.5	2.74(21)	1
Co/Mg/ Ti	1a	0	0	0	-2.6(5)	0.419(4)/0.169(4)/0.411(8)
O	3d	0.5	0	0	3.4(1)	1

Комментарий: $R\bar{3}c$: $R_F(\text{Bank } 6, 5, 4) = 4.77, 3.40, 2.73\%$, Pm3m: - $R_F(\text{Bank } 6, 5, 4) = 4.75, 1.79, 2.08\%$. $\chi^2 = 10.37$.

Таблица 42 - Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (°) в кристаллических структурах $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ ($P2_1/n$), $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_6$ ($Pbnm$) и $\text{La}_2\text{CoMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_6$ ($R\bar{3}c$), рассчитанные из результатов уточнения по нейтронографическим данным.

$\text{La}_2\text{CoTiO}_6$		$\text{La}_2\text{CoMg}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_6$		$\text{La}_2\text{CoMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_6$	
La – O1	2.438(5)	La – O1	2.422(1)	La – O	$3 \times 2.419(2)$
La – O1	2.669(5)	La – O1	2.609(1)	La – O	$6 \times 2.744(1)$
La – O1	2.792(5)	La – O1	2.969(1)	La – O	$3 \times 3.080(2)$
La – O2	2.460(5)	La – O1	3.125(1)	B – O	$6 \times 1.963(7)$
La – O2	2.682(5)	La – O2	$2 \times 2.466(1)$		
La – O2	2.773(5)	La – O2	$2 \times 2.656(1)$		
La – O3	2.421(2)	La – O2	$2 \times 2.775(1)$		
La – O3	2.573(1)	B – O1	$2 \times 1.9886(2)$		
La – O3	3.069(2)	B – O2	$2 \times 1.981(1)$		
La – O3	3.166(2)	B – O2	$2 \times 1.991(1)$		
B1 – O1	$2 \times 2.054(3)$				
B1 – O2	$2 \times 2.061(3)$				
B1 – O3	$2 \times 2.062(3)$				
B2 – O1	$2 \times 1.974(3)$				
B2 – O2	$2 \times 1.954(2)$				
B2 – O3	$2 \times 1.954(3)$				
B1-O1-B2	$155.5(2)^\circ$	B-O1-B	$157.66(6)^\circ$	B – O - B	$160.6(9)^\circ$
B1-O2-B2	$157.3(2)^\circ$	B-O2-B	$159.37(3)^\circ$		
B1-O3-B2	$156.3(1)^\circ$				

3.1.1.4. Дилатометрические свойства образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$ $0 \leq x \leq 0.5$, $z = 0$ и $x = 0.5$, $0 \leq z \leq 0.6$.

Дилатометрические кривые полученных образцов на воздухе приведены на Рисунке 38. Средний КТР образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$, рассчитанный как $\bar{\alpha} = \Delta L / \Delta T$, где L - длина образца, T - температура, возрастает практически линейно с увеличением содержания магния или, что эквивалентно, с ростом содержания Co^{3+} (см. Рисунок 39). Причем, для образцов, содержащих кобальт только в степени окисления +3 ($\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.2, 0.4, 0.6$), КТР достигает максимальной величины $\bar{\alpha} = 21$ ppm/K и в дальнейшем не меняется при изменении содержания кобальта (правая часть Рисунка 39). Так, в случае образца $x=0.0$ (степень окисления кобальта +2) КТР=9 ppm/K, а для $x=0.5$ (степень окисления кобальта +3) 19 ppm/K. Необходимо отметить еще одну особенность дилатометрических кривых полученных образцов: за исключением образца, содержащего Co^{2+} ($x=0.0$), все кривые нелинейны, и с увеличением температуры наблюдается возрастание КТР. Это можно объяснить термически активированными переходами между спиновыми состояниями Co^{3+} в этих образцах. Следует отметить, что дилатометрические кривые образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$, содержащих кобальт в формальной степени окисления +3, нелинейны для всех составов.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами было показано, что перовскиты $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, содержащие, помимо кобальта, в В-подрешетке другие катионы, имеющие неизменное координационное число и степень окисления, не изменяют свое кислородное содержание с повышением температуры до 900°C. Это позволяет не учитывать т.н. «химический» фактор, связанный с уходом кислорода из структуры с ростом температуры, при рассмотрении дилатометрических свойств таких кобальт-содержащих перовскитов. Полученные новые фазы $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ с варьируемой за счет изменения соотношения Ti:Mg степенью окисления кобальта действительно демонстрируют рост КТР с увеличением содержания Co^{3+} . Наиболее вероятной причиной этого явления являются спиновые переходы между низко- и высокоспиновыми состояниями Co^{3+} . Часть результатов исследований опубликованы в 2011 году в журнале *Journal of Solid State Chemistry* (S. Shafeie, J. Grins, S.Ya. Istomin, L. Karvonen, S.A. Chen, T.H. Chen, J.M. Chen, A. Weidenkaff, M. Karppinen, T. Sirtl, G. Svensson, Phase formation, crystal structures and magnetic properties of perovskite-type phases in the system $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$, *J. Solid State Chemistry*, 2011, v.184, pp. 177-190), по другой части в настоящий момент готовится к публикации статья.

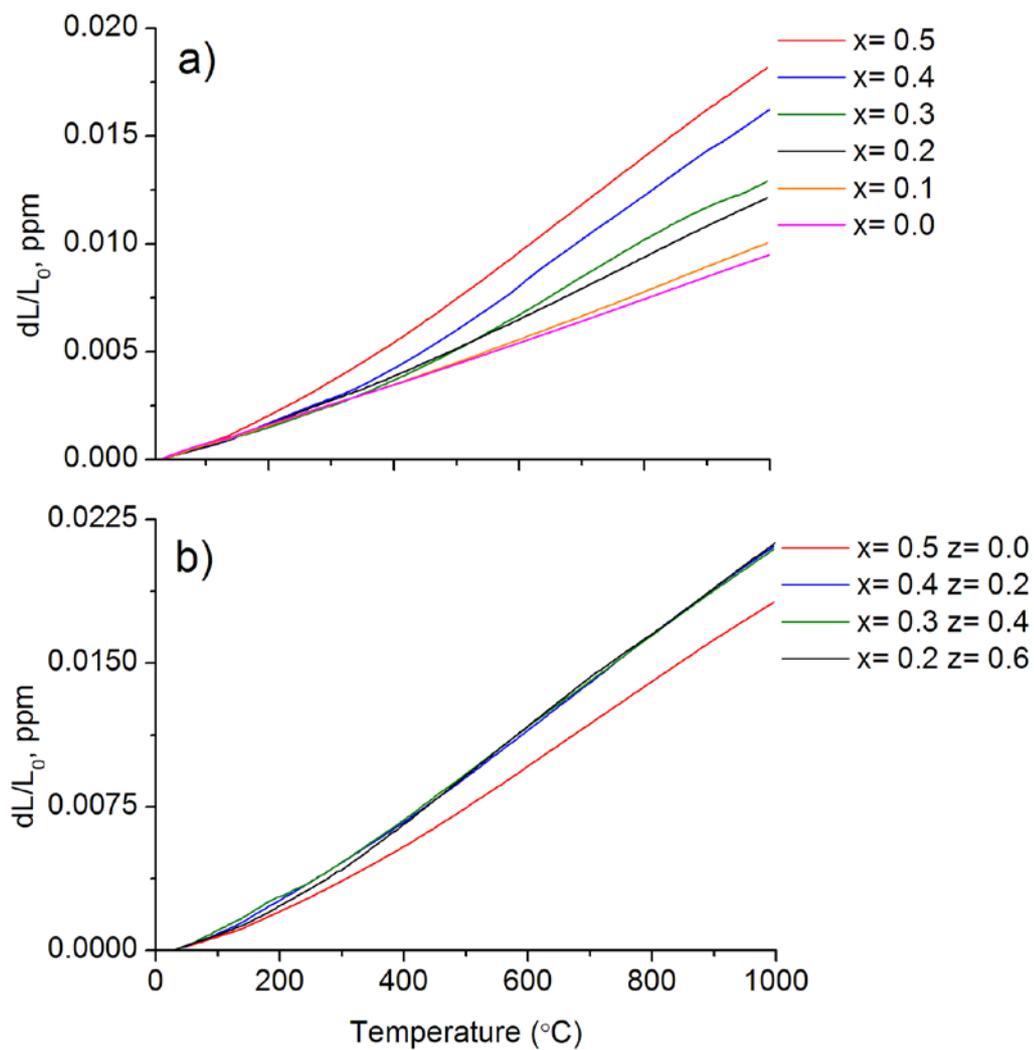


Рисунок 38 - Дилатометрические кривые для образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ (a) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ (b).

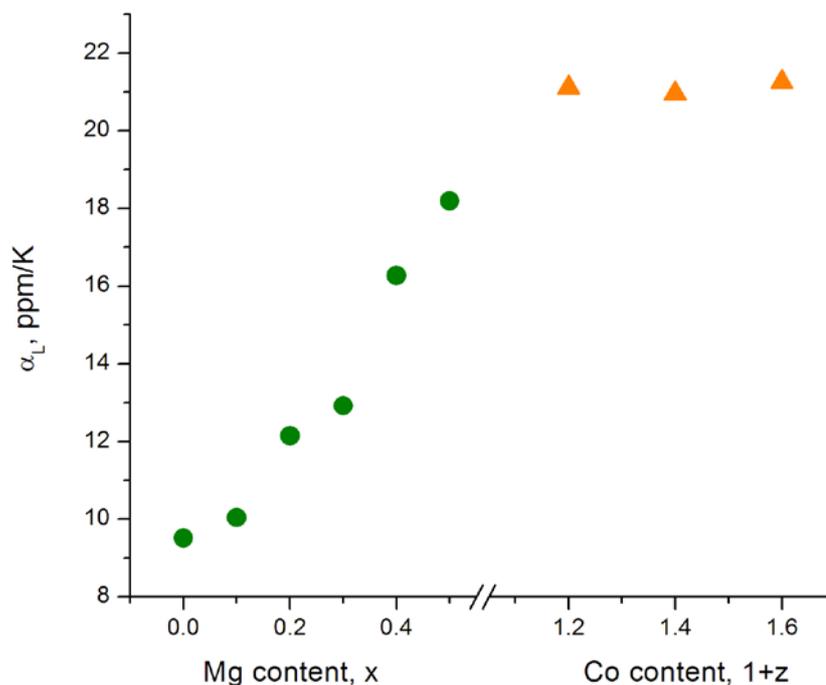


Рисунок 39 - Зависимость КТР образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ (a) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.2, 0.4, 0.6$ (b) от состава.

3.2 Синтез, кристаллическая структура и свойства А-дефицитных кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_{1-z/3}\text{Co}_{1-z}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{O}_3$

Как уже отмечалось в предыдущей главе, кобальтиты лантана, в которых часть кобальта в соответствии с формулой $\text{LaCo}_{1-x}(\text{M},\text{M}')_x\text{O}_3$ замещена на катионы, имеющие неизменное КЧ=6 в кислородном окружении, а также фиксированную степень окисления, являются интересными модельными объектами для изучения различных свойств оксидов, важных для их практического использования в качестве материалов высокотемпературных электрохимических устройств. Такими катионами могут выступать двухвалентный катион Mg^{2+} и многозарядные катионы Ti^{4+} , Nb^{5+} и W^{6+} . В предыдущем разделе нами было показано, что одновременное замещение части кобальта на катионы Mg^{2+} и Ti^{4+} приводит к образованию новых перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, которые служат модельной системой для изучения влияния степени окисления кобальта на такие важные для высокотемпературных электрохимических устройств свойства, как КТР и высокотемпературная электропроводность. В ходе выполнения проекта в 2011 году нами было обнаружено существование А-дефицитных перовскитов в системе $\text{La}_{1-y}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}, \text{Nb})_x\text{O}_3$, которые могут служить модельными объектами для изучения влияния дефицита в А-подрешетке перовскитоподобных кобальтитов на их высокотемпературные транспортные свойства и, в первую очередь, на кислород-ионную проводимость. Это связано с тем, что, как предполагается в литературе [70; 71], механизм кислород-ионной проводимости в

перовскитах включает диффузию ионов кислорода через т.н. «бутылочное горлышко» - пустоты, образованной двумя А- и одним В-катионами (см. Рисунок 40). Размер этой пустоты связан с радиусами А- и В-катионов следующим соотношением:

$$r_{critical} = \frac{r_A^2 + \frac{3}{4}(a_0^2) - \sqrt{2}(a_0)(r_B) + r_B^2}{2(r_A) + \sqrt{2}a_0 - 2(r_B)}$$

При прыжковом механизме переноса ионов кислорода именно размер пустоты ($r_{critical}$) является основным лимитирующим фактором. В связи с этим можно предположить, что наличие вакансий в А-подрешетке приведет к облегчению транспорта ионов кислорода в структуре перовскита. Однако, изучение литературы показало, что в ней отсутствуют какие-либо достоверные сведения о существовании А-дефицитных кобальтитов.

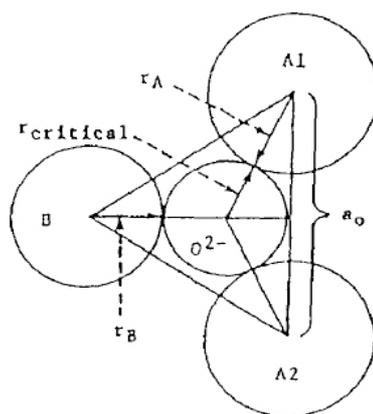


Рисунок 40 - Схема «бутылочного горлышка» для ионов кислорода.

Образец состава $La_{0.86}Co_{0.5}(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.5}O_3$ синтезировали на воздухе при отжиге запрессованных в таблетки стехиометрических смесей La_2O_3 (марки R-O), MgO (ч.д.а), Co_3O_4 (о.с.ч.) и Nb_2O_5 (о.с.ч.). Оксид лантана предварительно прокаливали при температуре $900^\circ C$, 12 часов. Отжиг проводили в два этапа. Сначала образец отжигали при $1000^\circ C$, 24 часа, затем перетирали и отжигали при температурах $1250-1350^\circ C$, 24-72 часов.

РФА образца, отожженного при $1250^\circ C$, 24 часа, показал, что, помимо перовскитной фазы, образец содержит примеси оксида лантана. Более длительный отжиг при $1250^\circ C$ не привел к образованию однофазных образцов. Однако, повышение температуры до $1350^\circ C$ привело к получению однофазного образца, содержащего перовскитоподобную фазу. Рентгенограмма образца $La_{0.86}Co_{0.5}(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.5}O_3$ была полностью проиндицирована в

моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=5.6007(1)$; $b=5.6397(1)$; $c=7.9321(1)\text{\AA}$, $\beta=89.99(6)^\circ$. Вывод об образовании моноклинной фазы связан с тем, что на рентгенограмме присутствует рефлекс с индексами Миллера (011) ($2\theta=19.41^\circ$), который запрещен в ромбической пространственной группе $Pbnm$ (правила погасания $h0l$, $h+l=2n$; и $0k1$, $k=2n$). Таким образом, уточнение кристаллической структуры $La_{0.86}Co_{0.5}(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.5}O_3$ по порошковым данным проводилось в пространственной группе $P2_1/n$, что, как указывалось выше, свидетельствует об упорядочении В-катионов. На первоначальном этапе уточнения структуры заселенность позиции лантана была зафиксирована в соответствии с номинальным составом образца ($g(La)=0.86$). Атомы кобальта были помещены в обе позиции для В-катионов в структуре моноклинного перовскита. Уточнение заселенностей позиций кобальта показало, что электронная плотность, а значит, и элементный состав отличаются в этих двух позициях. Исходя из значений заселенностей этих двух позиций атомами кобальта, был вычислен их элементный состав. В результате оказалось, что одна из позиций совместно заселена катионами кобальта и магния в соотношении 2:1, а вторая - катионами кобальта и ниобия в соотношении 1:2. Это соотношение соответствует номинальному составу образца. На Рисунке 41 приведена наблюдаемая, расчетная и разностная рентгенограммы $La_{0.86}Co_{0.5}(Mg_{0.33}Nb_{0.67})_{0.5}O_3$.

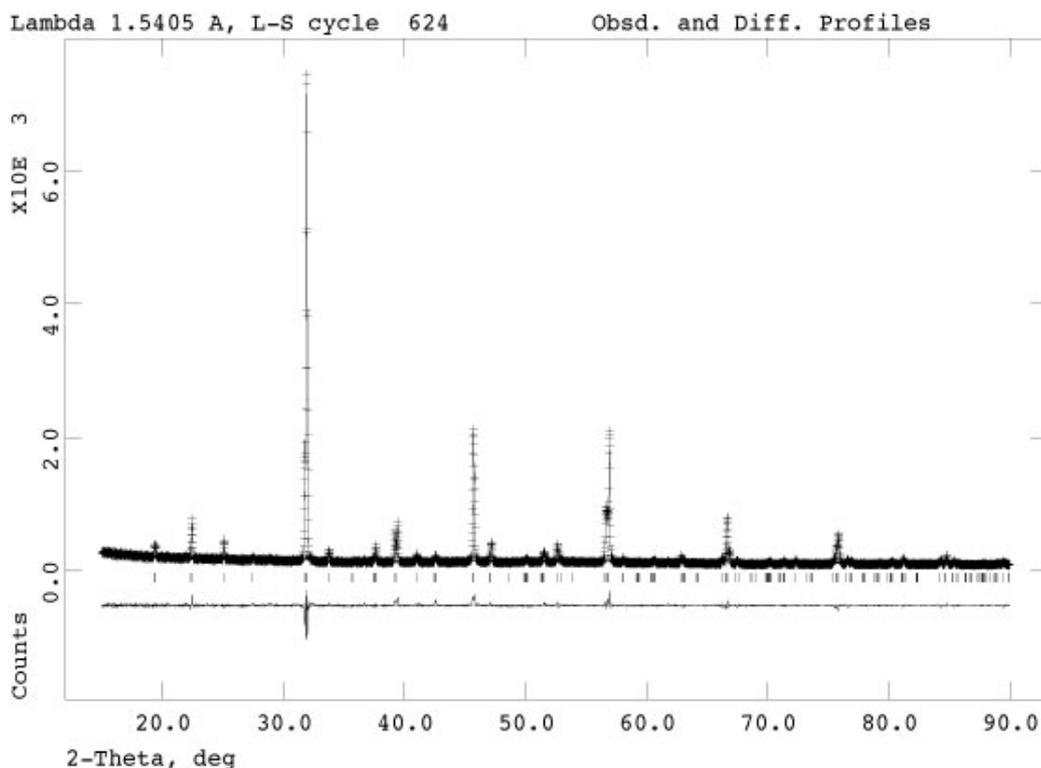


Рисунок 41 - Наблюдаемая, расчетная и разностная рентгенограммы



Учитывая, что образование кислородных вакансий в кобальтите, в котором 50% кобальта замещены на катионы Mg^{2+} и Nb^{5+} , будет затруднено из-за отсутствия достаточного количества контактов Co-O-Co, было принято решение синтезировать A-дефицитные перовскиты с содержанием кобальта больше 50%. Общая формула таких фаз - $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$. Данная формула была выведена в предположении о том, что кобальт находится в данных фазах в степени окисления +3.

Образцы с $x=0.5$; 0.25; 0.15 и 0.05 были синтезированы на воздухе, исходя из стехиометрических смесей La_2O_3 (марки R-O), MgO (ч.д.а), Co_3O_4 (о.с.ч.) и Nb_2O_5 (о.с.ч.). Отжиг проводился при температуре 1000°C , 24 часа, после чего образцы перетирались и отжигались при 1350°C в течение 24 часов. Рентгенограммы полученных образцов приведены на Рисунке 42.

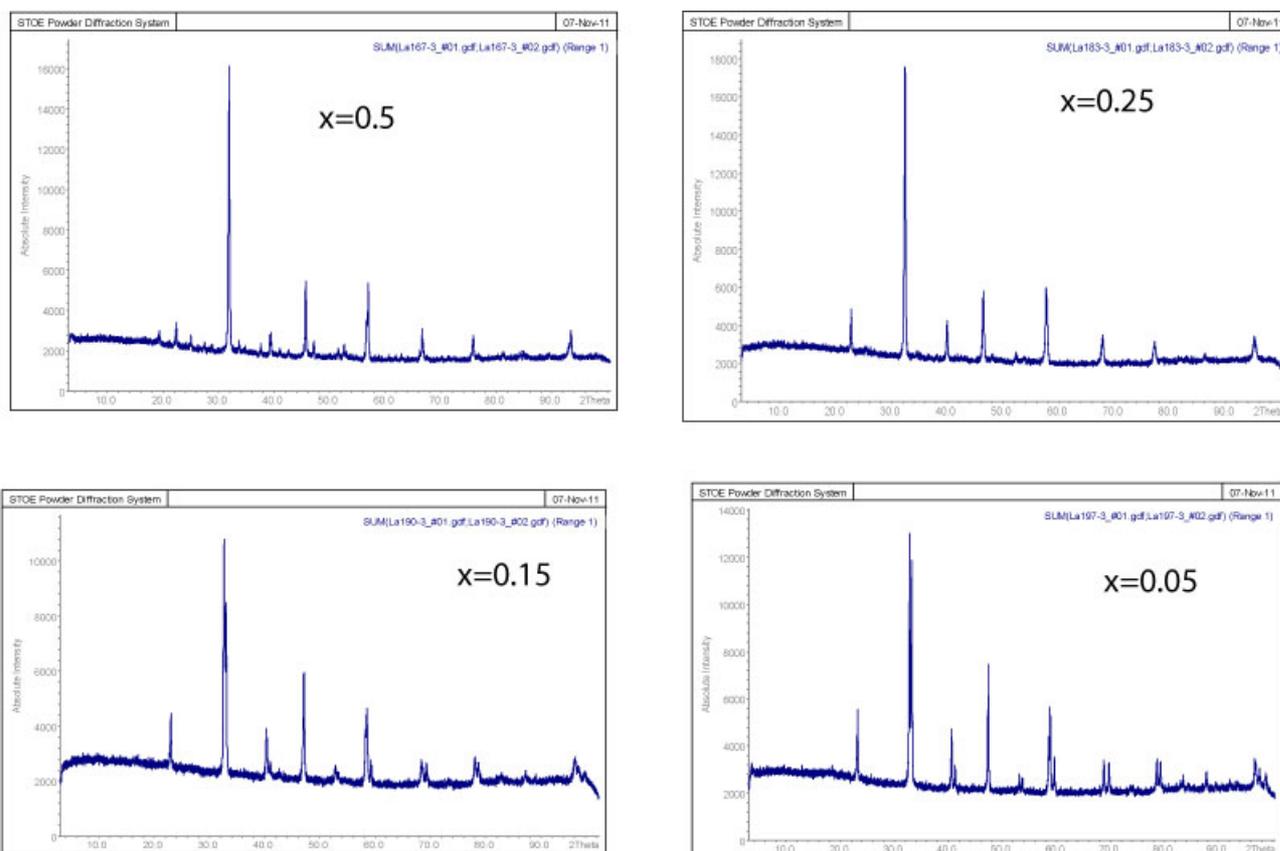


Рисунок 42 - Рентгенограммы образцов $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$, $x=0.5$; 0.25 ; 0.15 и 0.05 .

Рентгенограмма образца с $x=0.5$ была проиндексирована так же, как и рентгенограмма $\text{La}_{0.86}\text{Co}_{0.5}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})_{0.5}\text{O}_3$, в моноклинной ячейке, однако на ней также присутствовали отражения (максимальной интенсивностью 5%), которые удалось отнести к примесной фазе LaNbO_4 . Рентгенограмма образца с $x=0.5$ была полностью проиндексирована в ромбической ячейке с параметрами $a=5.522(3)$; $b=5.519(1)$; $c=7.804(1)$ Å. Расщепление субъячеечных рефлексов на рентгенограмме образца с $x=0.05$ свидетельствует об образовании ромбоэдрического перовскита с параметрами элементарной ячейки $a=5.4530(5)$, $c=13.1171(9)$ Å. Тщательный анализ рефлексов на рентгенограмме образца с $x=0.15$ приводит к выводу об образовании двух перовскитных фаз с близкими субъячеечными параметрами - одной с ромбоэдрической, а другой с ромбической структурами.

Таким образом, полученные данные указывают на образование новых лантан-дефицитных фаз с общей формулой $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$. Причем, в зависимости от содержания кобальта они кристаллизуются в различных искаженных вариантах структуры перовскита. Эти фазы представляют несомненный интерес с точки зрения изучения взаимосвязи между кислород-ионной проводимостью и количеством вакансий в А-

подрешетке перовскита. В настоящий момент нами проводятся исследования кристаллических структур, дилатометрических свойств и электропроводности новых соединений. Кроме того, отработывается методика синтеза большого количества (5-10 г.) порошкообразных образцов $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ с целью получения на их основе газоплотных керамик и изучения транспорта ионов кислорода методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS).

4. Использование полученных результатов в образовательном процессе.

Задачи, решаемые в проекте, относятся к различным разделам современной неорганической химии и химии твердого тела, таким как синтез и реакционная способность неорганических веществ и материалов, неорганическая кристаллохимия, создание материалов с функциональными свойствами. Грамотный выбор условий проведения эксперимента невозможен без владения основами термодинамики, умения интерпретировать фазовые диаграммы. Наконец, применительно к полученным соединениям, необходимо владеть современными способами идентификации веществ и установления их качественного и количественного состава, а также иметь представление о важнейших физических методах исследования веществ – потенциальных катодных материалов.

Так как проект выполняется в стенах учебного заведения – химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, то многие из участников проекта имеют прекрасную возможность внедрения тематики проекта в учебный процесс. Полученные при анализе литературных данных по высокотемпературной электропроводности и КТР перовскитоподобных оксидов переходных металлов закономерности включены в материалы лекций спецкурса «Современная неорганическая химия», читаемого для студентов химического факультета МГУ. Эти закономерности изменения высокотемпературных свойств перовскитов и возможность целенаправленного воздействия на них путем варьирования химического состава и кристаллической структуры соединений помогут студентам лучше освоить фундаментальные основы химии твердого тела. Кроме того, рентгенографические данные по изменению симметрии кристаллической структуры перовскитов $\text{La}_{(1-x/3)}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ с изменением химического состава В-подрешетки вошли в состав задач спецпрактикума «Порошковая рентгеновская дифракция» как пример индентификации рентгенограмм перовскитоподобных фаз с различным типом искажения структуры.

На основе экспериментальных результатов данного проекта разработаны научно-методические материалы для выполнения курсовых работ по синтезу материалов с использованием керамического, криохимического и золь-гель методов.

В рамках образовательной программы НОЦ МГУ по нанотехнологиям материалы данного отчета были использованы для подготовки лекции на тему «Новые материалы для энергетики», прочитанной в курсе «Введение в специальность» студентам специализированной группы «Функциональные наноматериалы» Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://nano.msu.ru/education/materials/courses/I/introduction>).

Внедрение тематики в учебный процесс происходит также и за счет вовлечения студентов в научную работу по проекту. По тематике проекта выполнены две курсовые работы, защищена дипломная работа, были представлены доклады на научных конференциях студентами и аспирантами, включенными в список основных исполнителей проекта. Материалы этих работ входят в настоящий отчет в разделы 2-3. По результатам работы представлена к защите диссертация на соискание степени кандидата химических наук М.С. Калужских “Перовскитоподобные купраты РЗЭ: кристаллическая структура и высокотемпературные свойства” (защита состоится 2 декабря 2011 года).

Заключение.

Из проведенного анализа литературных данных по катодным материалам для ТОТЭ, а также факторам, влияющим на такие важные для их практического использования в качестве катодного материала свойства, как КТР и электропроводность, можно сделать следующие выводы о наиболее перспективных катодных материалах ТОТЭ, а также о планируемой методологии их исследования. Перовскитоподобные оксиды, содержащие в своем составе кобальт, являются наиболее перспективными объектами поиска новых катодных материалов для ТОТЭ. Это связано, в первую очередь, с их высокой общей и кислород-ионной проводимостью. Основными недостатками кобальтитов как катодных материалов ТОТЭ являются, во-первых, их высокий КТР, связанный как со спиновыми переходами между низко- и высокоспиновыми состояниями Co^{3+} , так и с потерей ими кислорода при высокой температуре. Во-вторых, кобальтиты, особенно содержащие в своем составе щелочноземельные металлы, проявляют высокую реакционную способность по отношению к материалам электролита ТОТЭ. Проблема высокого КТР кобальтитов может быть решена частичным замещением катионов Co^{3+} на катионы других переходных металлов. Принимая во внимание особенности электропроводности перовскитов, содержащих катионы переходных металлов, можно сделать выводы о том, что в качестве замещающего катиона нужно использовать катионы 3d-переходных металлов, таких как Mn, Fe, Ni и Cu. Однако необходимо учитывать, что железо-содержащие перовскиты проявляют низкую электропроводность, а для никеля и меди степень окисления +3 не являются устойчивой. Поэтому можно ожидать низкую термодинамическую устойчивость таких никель- и медь-содержащих перовскитов как в рабочих условиях высокотемпературных ТОТЭ, так и по отношению к химической реакции взаимодействия с наиболее популярными электролитами - YSZ и GDC. Поэтому, на наш взгляд, наиболее перспективными будут являться кобальт- и марганец-содержащие перовскиты. Учитывая высокую реакционную способность перовскитов, содержащих катионы щелочноземельных металлов и крупных РЗЭ (таких как лантан), по отношению к химическому взаимодействию с материалами электролита, представляющими собой кислотные оксиды, необходимо, чтобы в качестве А-катионов в таких перовскитах присутствовали либо мелкие по размеру катионы (самарий, гадолиний и т.д.), либо, по возможности, отсутствовали катионы щелочноземельных металлов.

Необходимо отметить, что при замещениях катионов (например, лантан на меньший по размеру РЗЭ) следует учитывать, что одновременно происходит увеличение степени искажения структуры перовскита и, следовательно, уменьшение как электронной, так и ионной составляющей электропроводности. Поэтому должен существовать оптимальный

состав – $R_{1-x}(Sr, Ca)(Co, B)O_{3-y}$ – который обеспечивал бы приемлемую электропроводность при низкой химической активности. Кроме того, сильное снижение реакционной способности исходных материалов может негативно сказаться при получении высокодисперсных порошков химическими методами для нанесения катодного покрытия с высокоразвитой поверхностью.

Таким образом можно предложить следующую схему исследования перовскитоподобных оксидов, которые могут быть использованы в качестве катодов ТОТЭ:

1. синтез однофазных образцов перовскитов и изучение их кристаллической структуры с использованием данных порошковой дифракции;
2. их исследование при помощи дилатометрии (КТР), а также термогравиметрии;
3. исследование их высокотемпературной структуры с использованием данных высокотемпературной рентгенографии;
4. исследование общей высокотемпературной электропроводности при варьируемом парциальном давлении кислорода;
5. исследование кислород-ионной проводимости с использованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS);
6. изучение реакционной способности полученных соединений с материалами электролита;
7. изучение сопротивления границы катодный материал-электролит;
8. изготовление модельных ТОТЭ с использованием новых материалов и изучение их вольтамперных характеристик;
9. модификация катионного состава материала с целью улучшения его характеристик в соответствии с вышеизложенными закономерностями взаимосвязи между составом, электропроводностью и КТР перовскитоподобных оксидов.

В ходе выполнения работы в 2011 году нами было проведено исследование перовскитоподобных куратов купратов РЗЭ, а также кобальтита $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{2.62}$ с целью отработки приведенной выше общей методологии исследования оксидных проводников со смешанным типом проводимости.

Начаты работы по синтезу и исследованию свойств новых кобальт-содержащих перовскитоподобных оксидов, которые могут служить модельными системами для изучения влияния степени окисления кобальта, а также наличие вакансий в А-подрешетке перовскита на КТР, а также кислород-ионную проводимость - $La_2Co(Ti_{1-x}Mg_x)O_6$

и $\text{La}_{(1-x/3)}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$. В результате проведенных исследований нами было показано, что перовскиты $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, содержащие, помимо кобальта, в В-подрешетке другие катионы, имеющие неизменное координационное число и степень окисления, не изменяют свое кислородное содержание с повышением температуры до 900°C . Это позволяет не учитывать т.н. «химический» фактор, связанный с уходом кислорода из структуры с ростом температуры, при рассмотрении дилатометрических свойств таких кобальт-содержащих перовскитов. Полученные новые фазы $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ с варьируемой за счет изменения соотношения Ti:Mg степенью окисления кобальта действительно демонстрируют рост КТР с увеличением содержания Co^{3+} . Наиболее вероятной причиной этого явления являются спиновые переходы между низко- и высокоспиновыми состояниями Co^{3+} . Часть результатов исследований опубликованы в 2011 году в журнале *Journal of Solid State Chemistry* (S. Shafeie, J. Grins, S.Ya. Istomin, L. Karvonen, S.A. Chen, T.H. Chen, J.M. Chen, A. Weidenkaff, M. Karppinen, T. Sirtl, G. Svensson, Phase formation, crystal structures and magnetic properties of perovskite-type phases in the system $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Mg}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-z}\text{O}_6$, *J. Solid State Chemistry*, 2011, v.184, pp. 177-190), по другой части в настоящий момент готовится к публикации статья.

Полученные в ходе выполнения работы данные указывают на образование новых лантан-дефицитных фаз с общей формулой $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$. Причем, в зависимости от содержания кобальта они кристаллизуются в различных искаженных вариантах структуры перовскита. Эти фазы представляют несомненный интерес с точки зрения изучения взаимосвязи между кислород-ионной проводимостью и количеством вакансий в А-подрешетке перовскита. В настоящий момент нами проводятся исследования кристаллических структур, дилатометрических свойств и электропроводности новых соединений. Кроме того, отрабатывается методика синтеза большого количества (5-10 г.) порошкообразных образцов $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ с целью получения на их основе газоплотных керамик и изучения транспорта ионов кислорода методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS). Проведение этих работ, в соответствии с календарным планом, планируется осуществлять на втором этапе выполнения проекта.

По результатам выполнения проекта в 2011 году было опубликовано 3 статьи в ведущих научных международных журналах *Journal of Solid State Chemistry* и *Solid State Ionics*, а также представлена к защите одна кандидатская диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. El-Kassab, I. Heat conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ surface layers [text]/ I.El-Kassab, A. M.Ahmed, P.Mandal, K. Bärner, A.Kattwinkel, U. Sondermann // *Physica B*. - 2001. - V. 305. - P. 233–241.
2. Hammouche, A. Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells [text]/ A.Hammouche, E.Sieberta, A.Hammoua // *Mat. Res. Bull.* - 1989. - V. 24. - P. 367-380.
3. Takemoto, M. Properties of transition metal oxides with layered perovskite structure [text]/ M.Takemoto, T.Miyajima, K.Takayanagi, T.Ogawa, H. Ikawa, T.Omata// *Solid State Ionics*. - 1998. - v. 108. - P. 255-260.
4. Woodward, P. M. Influence of Cation Size on the Structural Features of $\text{Ln}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$ Perovskites at Room Temperature [text]/ P. M.Woodward, T.Vogt, D. E.Cox, A.Arulraj, C. N. R.Rao, P.Karen, A. K.Cheetham// *Chem. Mater.* - 1998. - V. 10. - P. 3652-3665.
5. Huang, T.-J. Electrical conductivity and YSZ reactivity of $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ as SOFC cathode material [text]/ T.-J. Huang, Y.-S. Huang// *Materials Science and Engineering, B*. - 2003. - V.103. - P. 207-212.
6. Kharton, V.V. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides [text]/ V.V.Kharton, A.A.Yaremchenko, E.N.Naumovich// *J. Solid State Electrochem.* - 1999. - V. 6. - P. 303-326.
7. Van Doorn, R.H.E. Structural aspects of the ionic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [text]/ Van R.H.E.Doorn, A.J. Burggraaf, // *Solid State Ionics*. - 2000. - V. 128. - P. 65-78.
8. Ohno, Y. Properties of oxides for high temperature solid electrolyte fuel cell [text]/ Y.Ohno, S.Nagata, H.Sato// *Solid State Ionics*. - 1983. -V. 9-10. - P. 1001-1010.
9. Uhlenbruck, S. High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells [text] / S.Uhlenbruck, F.Tietz// *Materials Science and Engineering*. - 2004. - V. B107. - P. 277-282.
10. Kharton, V.V. *Ionics of solid state*. Ekaterinburg: Nauka - 1993.
11. Kakinuma, K. Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Perovskite Oxide ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x$) $\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Nd and Sm) [text]/ K.Kakinuma, T.Arisaka, H. Yamamura, // *J. Cer. Soc. Japan*. - 2004. - V. 112. - P. 342-346.

12. Tai, L.-W. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [text]/ L.-W.Tai, M.M.Nasrallah, H.U.Anderson, D.M.Sparlin, S.R.Sehlin, // Solid State Ionics. - 1995. - V. 76. - P. 259-271.
13. Petric, A. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes [text]/ A. Petric, P.Huang, F.Tietz// Solid State Ionics. - 2000. - V. 135. - P. 719-725.
14. Chiba, R. An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells [text]/ R.Chiba, F.Yoshimura, Y.Sakurai// Solid State Ionics. - 1999. - V. 124. - P. 281-288.
15. Kharton, V. V. Oxygen permeability of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions [text]/V. V.Kharton, A. P.Viskup, , E. N.Naumovich, V. N.Tikhonovich// Mat. Res. Bull. - 1999. - V. 34. - P. 1311-1317.
16. Gateshki, M. Structural, magnetic and electronic properties of $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ in the temperature range 5–1000 K [text]/ M.Gateshki, L.Suescun, S.Kolesnik, J.Mais, K.Świerczek, S.Short, B.Dabrowski// J. Solid State Chem. - 2008. - V. 181. - P. 1833-1839.
17. Bannikov, D.O. Thermodynamic properties of complex oxides in the La–Ni–O system [text]/ D.O.Bannikov, V.A.Cherepanov// J. Solid State Chem. - 2006. - V. 179. - P. 2721-2727.
18. Adler, S.B. Factors governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes [text]/ S.B.Adler// Chem. Rev. - 2004 - V. 104 - P. 4791-4843.
19. Teraoka, Y. Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides/ Y.Teraoka, H.M.Zhang, K.Okamoto, N.Yamazoe, [text]// Mater. Res. Bull. – 1988. - V. 23. - P. 51–57.
20. Ullmann, H. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes [text]/ H.Ullmann, N.Trofimenko, F.Tietz, D. Stoeber, A.Ahmad-Khanlou// Solid State Ionics – 2000. - V. 138. - P. 79–90.
21. Steele, B.C.H. Oxygen ion conductors and their technological applications [text]/ B.C.H. Steele// Materials Science and Engineering – 1992. - B13. - P. 79-87.
22. Goodenough, J.B. Metallic Oxides [text]/ J.B.Goodenough, // Prog. Solid State Chem. – 1971. - V. 5. - P. 145-399.
23. Torrance, J. B. Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO_3 (R=Pr,Nd,Sm,Eu) due to closing of charge-transfer gap [text]/ J. B.Torrance, P.Lacorre, A. I.Nazzal, E. J.Ansaldo, Ch.Niedermayer// Phys. Rev. B – 1992. - V. 45. - P. 8209 - 8212.

24. Ruffa, A.R. Empirical determination of thermal expansion in insulators with no experimental input [text]/ A.R.Ruffa //J. Mat. Sci. – 1980. - V. 15. - P. 2258-2267.
25. Williford, R.E. Chemical and thermal expansion of calcium-doped lanthanum chromite [text]/ R.E.Williford, T. R Armstrong, J.D.Gale/ J. Solid State Chem. -2000. - V. 149. - P. 320-326.
26. Hayashi, H. Thermal expansion of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ [text]/ H.Hayashi, M.Suzuki, H.Inaba//Solid State Ionics – 2000. - V. 128. - P. 131–139.
27. Manthiram, A. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors [text]/ A.Manthiram, J.-H.Kim, Y.Nam Kim, , K.-T.Lee// J. Electroceram. – 2011. - V. 27. - P. 93–107.
28. Mitchell, R.H. Perovskites modern and ancient. Thunder Bay, Ontario:Almaz Press Inc. - 2002. -318 pp.
29. Zhao, Y. Physics of The Earth and Planetary Interiors[text]/Y.Zhao, D.J.Weidner, , J.B.Parise, D.E.Cox//- 1993. - V. 76. - P. 1-34.
30. Mauvy, F. Electrode properties of Ln₂NiO_{4+δ} (Ln = La, Nd, Pr) AC Impedance and DC Polarization Studies [text]/ F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153. – N. 8. - P. A1547-A1553.
31. Sayers, R. Development of lanthanum nickelate as a cathode for use in intermediate temperature solid oxide fuel cells[text]/ R. Sayers, M. Rieu, P. Lenormand, F. Ansart, J.A. Kilner, S.J. Skinner // Solid State Ionics. – 2011. – V. 192. – P. 531-534.
32. Miyoshi, S. Mixed Conductivity and Oxygen Permeability of Doped Pr₂NiO₄-Based Oxides / S. Miyoshi, T. Furuno, O. Sangoanruang, H. Matsumoto, T. Ishihara // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154. – N. 1. - P. B57-B62.
33. Kharton, V. V. Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K₂NiF₄-type structure [text]/ V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. V. Kovalevsky, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques // Solid State Ionics. – 2001. – V. 143. – P. 337–353.
34. Tsipis, E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects [text]/ E. V. Tsipis, V. V. Kharton // J. Solid State Electrochem. – 2008. – V. 12. – P. 1367–1391.
35. George, A. M. Electrical conductivity of Ln₂CuO₄ compounds [text]/ A. M. George, I. K. Gopalakrishnan, M. D. Karkhanavala // Mat. Res. Bull. – 1974. - V. 9. - P. 721-726.

36. Boehm, E. Oxygen transport properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ mixed conducting oxides [text]/ E. Boehm, J.-M. Bassat, M. C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier// Solid State Sciences. 2003. – V. 5. - P. 973–981.
37. Li, Q. Electrode properties of Sr doped La_2CuO_4 as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs [text] / Q. Li, H. Zhao, L. Huo, L. Sun, X. Cheng, J.-C. Grenier// Electrochem. Comm. – 2007. – V. 9. – P. 1508–1512.
38. Tarancon, A. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [text]/ A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S. J. Skinner, J. A. Kilner// J. Mater. Chem. - 2010. – V. 20. – P. 3799–3813.
39. Kharton, V. V. Surface-limited oxygen transport and electrode properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+d}$ / V. V. Kharton, E. V. Tsipis, A. A. Yaremchenko, J. R. Frade // Solid State Ionics. – 2004. – V. 166. – P. 327–337.
40. Hwang, H. Y. Crystallographic evolution, $T^{\prime} \rightarrow T^* \rightarrow T$, in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [text]/ H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, A. S. Cooper, L. W. Rupp Jr., B. Batlogg, G. H. Kwei, Z. Tan // Physica C. – 1992. – V. 192. – P. 362-371.
41. Kovalevsky, A. V. Oxygen permeability, stability and electrochemical behavior of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4-d}$ -based materials [text]/ A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, Y. V. Pivak, E. V. Tsipis, S. O. Yakovlev, A. A. Markov, E. N. Naumovich, J. R. Frade// J. Electroceram. – 2007. – V. 18. – P. 205–218.
42. Kaluzhskikh, M. S. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , Ln=Pr, Nd and Sm [text]/ M. S. Kaluzhskikh, S. M. Kazakov, G. N. Mazo, S. Ya. Istomin, E. V. Antipov, A. A. Gippius, Yu. Fedotov, S. I. Bredikhin, Yi Liu, G. Svensson, Z. Shen // J. Solid State Chem. – 2011. – V. 184. – P. 698-704.
43. Boehm, E. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+d}$ oxides [text]/ E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, P. Stevens // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2717–2725.
44. Mauvy, F. Oxygen reduction on porous $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ electrodes [text]/ F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J. C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, P. Steven// J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25. – P. 2669–2672.
45. Skinner, S. J. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [text]/ S. J. Skinner, J. A. Kilner // Solid State Ionics. – 2000. - V. 135. – P. 709–712.

46. Odier, P. Oxygen Exchange in $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ at High Temperature and Direct Formation of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$ [text]/ P. Odier, Ch. Allanion, J. M. Bassat // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 153. – P. 381-385.
47. Hayashi, H. Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria [text]/ H. Hayashi, M. Kanoh, C. J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya, H. Tagawa // Solid State Ionics. – 2000. – V. 132. – P. 227–233.
48. Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс/ З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. С. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. М.: Наука. - 1991. - 336 с.
49. Takeda, Y. Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia [text]/ Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto // J. Electrochem. Soc. - 1987. - V. 134. - P. 2556-2661.
50. Esquirol, A. Electrochemical Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs [text]/ A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, M. Mogensen // J. Electrochem. Soc. - 2004. - V. 151. - P. A1847-A1855.
51. Amin, R. Characterization of $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ as a SOFC Cathode Material [text]/ R. Amin, K. Karan // J. Electrochem. Soc. - 2010. - V. 157. - P. B285-B291.
52. Siebert, E. Impedance spectroscopy analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics / E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz // Electrochim. Acta. - 1995. - V. 40. - P. 1741-1753.
53. Mazo, G. N. Morphology and electrochemical characterization of $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ | $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ interface [text]/ G. N. Mazo, N. V. Lyskov, L. S. Leonova // Solid State Ionics. – 2011. – V. 182. – P. 64-70.
54. Crank, J. The Mathematics of Diffusion /J. Crank. -Second ed. Oxford: Oxford Univ. Press. -1975. -414 pp.
55. Carter, S. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides [text]/ S. Carter, A. Selcuk, R.J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner, B.C.H. Steele/[text]/ Solid State Ionics – 1992. - V. 53-56. - P. 597-605.
56. De Souza, R.A. A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ [text]/ R.A. De Souza, J.A. Kilner, J.F. Walker // Materials Letters – 2000. - V. 43. - P. 43–52.

57. Istomin, S.Ya. Crystal Structure of the Novel Complex Cobalt Oxide $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ [text]/ S. Ya.Istomin, J.Grins, G.Svensson, O. A.Drozhzhin, V. L.Kozhevnikov, E. V.Antipov, J. P.Attfield, // Chem. Mater. – 2003. - V. 15. - P. 4012-4020
58. Rupasov, D. Oxygen diffusion in $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$: A molecular dynamics study [text]/ D.Rupasov, A.Chroneos, D.Parfitt, J. A.Kilner, R. W.Grimes, S. Ya.Istomin, E. V.Antipov// Physical Review B – 2009. - V. 79. - P. 172102
59. Benson, S.J., Oxygen diffusion and surface exchange in the mixed conducting perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\text{w}}$ /Chater, R.J., Kilner, J.A. //Electrochem. Soc. Proc. -1997. – P. 596.
60. Fullarton, I.C. Characterization of oxygen ion transport in selected perovskite structured oxides by O18/O16 isotopic exchange and dynamic secondary ion mass spectrometry /J.A. Kilner, B.C.H. Steele, P.H. Middleton// Proc. of the Second International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics. -Pennington, NJ: Electrochem. Soc. -1994. -P. 9.
61. Van Doorn, R.H.E. Surface oxygen exchange of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\text{d}}$ [text]/ R.H.E.Van Doorn, I.C.Fullarton, R.A.de Souza, J.A.Kilner, H.J.M.Bouwmeester, A.J.Burggraaf// Solid State Ionics – 1997. - V. 96. - P. 1-7.
62. Steele, B.C.H. Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness? [text]/ B.C.H. Steele // Solid State Ionics – 2000. - V. 134. - P. 3-20.
63. Tarancon, A. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [text]/ A. Tarancon, S.J.Skinner, R.J.Chater, F.Hernandez-Ramirez, J.A.Kilner//J. Mater. Chem. – 2007. - V. 17. - P. 3175-3181.
64. Ralph, J.M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells [text]/ J.M.Ralph, A.C.Schoeler, M. Krumpelt// J. Mater. Sci. – 2001. - V. 36. - P. 1161-1172.
65. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction [text]/ J.Rodriguez-Carvajal, T.Roisnel, // Physica B – 1993. - V.192. - P.
66. Larson, A.C. General Structure Analysis System [electronic resource]/ A.C.Larson, R.B. Von Dreele; R.B. Von Dreele; Los Alamos National Laboratory. Report LAUR 86-748. -Los Alamos:The Regents of the University of California. National Laboratory -2000.
67. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides [text]/ R.D.Shannon// Acta Crystallogr. - 1976 - V. A32. - P. 751-767.

68. Holman, K. Synthesis and properties of the double perovskites La_2NiVO_6 , La_2CoVO_6 , and $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ [text]/ K.Holman, Q.Huang, T.Klimczuk, K.Trzebiatowski, J.Bos, E.Morosan, J.Lynn, R.Cava // J. Solid State Chem. -2007. - V. 180. - P. 75-83.

69. Rodríguez, E. Crystal and Magnetic structures of La_2MTiO_6 (M = Co, Ni) perovskites [text]/ E.Rodríguez, M.L.López, J.Campo, M.L.Veiga, C.Pico// J. Mater. Chem. – 2002. - V. 12. - P. 2798-2802.

70. Mogensen, M. Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides [text]/ M.Mogensen, D.Lybye, N.Bonanos, P.V.Hendriksen, F.W.Poulsen //Solid State Ionics – 2004. - V. 174. - P. 279–286.

71. Kilner, J.A. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides [text]/ J.A.Kilner, R.J. Brook// Solid State Ionics -1982. - V. 6. - P. 237-252.