

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА, ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМЕНИ
М.В.ЛОМОНОСОВА

УДК 544.653.3

«УТВЕРЖДАЮ»

№ госрегистрации 01201177419

От 01.11.2011

Инв. №

Декан

Академик РАН, д.х.н.

_____ В.В.Лунин

«__» _____ 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 ТВЕРДООКСИДНОГО
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА»

Наименование этапа: Синтез и исследование высокотемпературных свойств
кобальт-содержащих перовскитов.

(промежуточный, этап № 2)

Зам.декана по научной работе

Бучаченко А.А.

Руководитель темы

Зав. кафедрой электрохимии

Антипов Е.В.

Москва 2012

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.....	5
Реферат	8
Нормативные ссылки	10
Обозначения и сокращения	11
Введение.....	12
Основная часть.....	14
1 Методические вопросы	14
1.1 Методики синтеза образцов	14
1.2 Йодометрическое титрование	15
1.3 Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА).....	15
1.4 Измерение электропроводности катодных материалов.....	15
1.5 Измерения коэффициента Зеебека.....	21
1.6 Рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, высокотемпературная рентгенография.....	21
1.7 Нейтронография	21
1.8 Электронная дифракция.....	21
1.9 Дилатометрические измерения	22
1.10 Термогравиметрический анализ и масс-спектрометрия.....	22
1.11 Высокотемпературные магнитные измерения	22
1.12 Исследование диффузии ионов кислорода методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS). Методика измерения коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена анионов кислорода.....	22
1.12.1 Теоретическое обоснование метода	22
1.12.2 Практическая реализация метода – изотопный обмен	23
1.12.3 Исследование распределения доли ^{18}O	25
1.12.4 Обработка результатов.....	27
2 Экспериментальная часть	28
2.1 Исследуемые объекты.....	28
2.2 Разработка методов синтеза кобальт, железо, марганец-содержащих перовскитоподобных оксидов.....	29
2.2.1 Синтез и исследование сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75}\text{R}_{0.25}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_{3-y}$, $\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}$, $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$ и Mn со структурой перовскита	29

2.2.2 Синтез и характеристика $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.5, 0.75$, $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{3-y}$	32
2.2.2.1 Кристаллическая структура перовскитов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.25, 0.5, 0.75$	33
2.2.2.2 Синтез и кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.0 < x \leq 0.75$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{3-y}$	36
2.2.3 Синтез и характеристика перовскитоподобных оксидов $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $y = 0.1, 0.2$ и 0.3 и $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	42
2.2.3.1 Перовскиты $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-y}$	43
2.2.3.2 Перовскиты $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-y}$	47
2.2.3.3 Исследование химического взаимодействия $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ и $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ с материалами электролитов GDC и YSZ	48
2.2.4. Синтез и исследование А-дефицитных перовскитов $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$..	51
2.2.5. Синтез и исследование сложных со слоистой перовскитоподобной структурой $(\text{A},\text{A}')_2\text{MO}_{4-y}$, А, А' - La, Pr, Sr, М = Ni, Co, Cu	54
2.2.5.1. Синтез и исследование $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ и $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.4$) со структурой K_2NiF_4	55
2.2.5.2. Синтез и исследование сложных оксидов $(\text{Pr},\text{Sr})_2(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_4$ со структурой K_2NiF_4	61
2.3 Определение высокотемпературной электропроводности перовскитов $(\text{A},\text{A}')(\text{B},\text{Co})\text{O}_{3-y}$, А - катион РЗЭ; А' - Ca, Sr; В - катион переходного металла, Mg	64
2.3.1 Высокотемпературная электропроводность образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x = 0.5$ и 0.75	64
2.3.2 Высокотемпературная электропроводность образцов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$	64
2.3.3 Исследование высокотемпературной проводимости оксидов $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-y}$, $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, а также $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	66
2.3.4. Исследование высокотемпературной электропроводности, магнитных свойств, и коэффициента Зеебека кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$	68
2.3.4.1. Высокотемпературная электропроводность перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$)	69
2.3.4.2. Температурная зависимость коэффициента Зеебека перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$)	71
2.3.5. Температурная зависимость электропроводности $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$ со структурой K_2NiF_4	81

2.4	Определение КТР полученных образцов при помощи дилатометрии.....	82
2.4.1	Термическое расширение образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, $\text{M}=\text{Cr}$, Mn и Ni на воздухе	82
2.4.2	Температурная зависимость термического расширения перовскитов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.5$ и 0.75 , а также $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$	85
2.4.3	Термическое расширение образцов $\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$...	87
2.5	Определение высокотемпературной кристаллической структуры.....	89
2.5.1	Изучение термического расширения перовскитов $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-y}$, $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ и $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$ на воздухе	89
2.5.2.	Изучение высокотемпературной кристаллической структуры А-дефицитного перовскита $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$	90
2.5.3	Изучение высокотемпературной кристаллической структуры перовскитов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$	93
2.5.4	Изучение высокотемпературной кристаллической структуры $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	97
2.6	Получение газоплотной керамики из $(\text{A},\text{A}')(\text{B},\text{Co})\text{O}_{3-y}$, А - катион РЗЭ; А' - Ca, Sr; В - катион переходного металла, Mg для последующего исследования диффузии ионов кислорода методом SIMS.....	100
2.7	Исследование диффузии ионов кислорода методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) и импеданс спектроскопии кобальт-содержащих перовскитов.....	102
2.8	Разработка методов синтеза высокодисперсных порошков наиболее перспективных составов	107
	Заключение.....	109
	Список литературы	113
	Приложение А Копии статей, опубликованных в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы	115
	Приложение Б Тезисы опубликованных докладов конференций	157
	Приложение С Отчет о патентных исследованиях по научно-исследовательской работе по Государственному контракту от «12» октября 2011 г. № 14.740.12.1358 по теме «НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА»	159

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

Заведующий кафедрой
электрохимии, профессор,
химического факультета МГУ,
Член-корреспондент РАН, д.х.н.

подпись, дата

Антипов Е.В. (введение,
разделы 1-2,
заключение)

Исполнители темы:

химический факультета МГУ,
доцент, к.х.н.

подпись, дата

Истомин С.Я. (введение,
разделы 1-2,
заключение)

Институт проблем физики РАН,
Старший научный сотрудник,
к.х.н.

подпись, дата

Лысков Н.В. (раздел 2.3)

химический факультет МГУ
научный сотрудник, к.х.н.

подпись, дата

Дрожжин О. А. (разделы
2.2., 2.3)

химический факультет МГУ,
научный сотрудник, к.х.н.

подпись, дата

Филатов А.Ю. (раздел
2.2)

химический факультет МГУ,
научный сотрудник, к.х.н.

подпись, дата

Загребин П.А. (раздел
2.2)

химический факультет МГУ,
научный сотрудник.

подпись, дата

Левин Э. Е. (раздел 2.3)

химический факультет МГУ,
ассистент, к.х.н.

подпись, дата

Алексеева А.М. (раздел
2.2)

химический факультет МГУ,
ассистент, к.х.н.

подпись, дата

Калюжная А. С. (раздел
2.2)

ФНМ МГУ, аспирант

подпись, дата

Напольский Ф.С. (раздел
2.2)

химический факультет МГУ,
аспирант

подпись, дата

Вишнякова В. В. (раздел
2.2)

химический факультет МГУ,
студент

подпись, дата

Тябликов О. А. (раздел
2.2)

химический факультет МГУ, студент	_____	Колчина Л.М. (раздел 2.2)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, студент	_____	Кесельман М.М. (раздел 2.2)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, студент	_____	Каракулина О.М. (раздел 2.2)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, студент	_____	Стогов К.И. (раздел 2.2)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, студент	_____	Блощинский А.Ю. (раздел 2.2)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, доцент, к.х.н.	_____	Мазо Г.Н. (раздел 2.2, 2.3, 2.5)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, доцент, к.х.н.	_____	Розова М.Г. (раздел 2.2, 2.3, 2.4, 2.5)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, старший научный сотрудник, к.х.н.	_____	Казаков С.М. (раздел 2.2, 2.3, 2.4, 2.5)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук	_____	Бендовский Е.Б. (раздел 2.8)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, научный сотрудник, к.х.н.	_____	Шляхтин О.А. (разделы 2.2, 2.8)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, научный сотрудник, к.х.н.	_____	Лобанов М.В. (разделы 2.5)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, научный сотрудник, к.х.н.	_____	Шлыкова Ю.В. (раздел 2.2, 2.3, 2.4, 2.5)
	подпись, дата	
химический факультет МГУ, инженер	_____	Тябликов А.С. (раздел 2.2)
	подпись, дата	
Нормоконтроллер	_____	Дьякова И.Ф.
	подпись, дата	

ИФТТ РАН, директор ИФТТ РАН, доктор физ.-мат.наук, "Чл.- корр. РАН, профессор	_____ подпись, дата	Кведер В.В. (раздел 2.7)
ИФТТ РАН, Зам. Директора, доктор физ.-мат. наук, доцент	_____ подпись, дата	Бредихин С.И. (раздел 2.7, Приложение С)
ИФТТ РАН, старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук	_____ подпись, дата	Хасанов С.С. (раздел 2.7)
ИФТТ РАН, старший научный сотрудник, кандидат физ.-мат. Наук, доцент	_____ подпись, дата	Синицын В.В.(разделы 2.3, 2.7)
ИФТТ РАН, стажер- Исследователь	_____ подпись, дата	Иванов А.И. (разделы 2.3, 2.7)
ИФТТ РАН, аспирант	_____ подпись, дата	Федотов Ю.С. (раздел 2.7)
Факультет общей и прикладной физики МФТИ, студент	_____ подпись, дата	Агарков Д.А. (раздел 2.3)
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ, студент	_____ подпись, дата	Мельников А.П. (разделы 2.3, 2.7)
ИФТТ РАН, научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук	_____ подпись, дата	Бурмистров И.Н. (разделы 2.3, 2.7, Приложение С)
ИФТТ РАН, научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук	_____ подпись, дата	Кудренко Е.А. (разделы 2.3, 2.7)
ИФТТ РАН, младший научный сотрудник	_____ подпись, дата	Бредихин И.С. (разделы 2.3, 2.7)
ИФТТ РАН, младший научный сотрудник	_____ подпись, дата	Курицына И.Е. (разделы 2.3, 2.7)
ИФТТ РАН, младший научный сотрудник	_____ подпись, дата	Деменева Н.В. (разделы 2.3, 2.7)

Реферат

Отчет 185 с., 1 ч., 84 рис., 15 табл., 27 источн., 3 прил.

Твердооксидный топливный элемент, перовскитоподобные оксиды, водородная энергетика, катодные материалы, кислород-ионная проводимость

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2-му 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 второго этапа проекта проведен синтез и характеристика различных перовскитоподобных фаз, которые могут потенциально являться катодными материалами в среднетемпературных ТОТЭ. Эта характеристика включала как исследование кристаллической структуры оксидов с использованием комплекса современных дифракционных методов исследования, так и определение их высокотемпературных транспортных свойств, а также термического расширения. Изучаемые соединения включали:

- Сложные кислород-дефицитные оксиды с кубической перовскитной структурой $\text{Sr}_{0.75}\text{R}_{0.25}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_{3-y}$, $\text{R}=\text{Y}$, Pr , $\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cr и Mn ;
- Сложные оксиды $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.5$, 0.75 ; $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$, имеющие, в зависимости от состава, как кубическую, так и искаженную структуру перовскита;
- Сложные оксиды $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $y = 0.1$ и 0.2 и $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$ с ромбически искаженной структурой перовскита;
- Оксиды со слоистой структурой, построенной из чередующихся блоков со структурой перовскита и каменной соли (члены ряда Раддлесдена-Поппера, $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$):
 - а) Допированные кобальтом купраты $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$, а также $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1$; 0.2 ; 0.4) со структурой первого члена ряда Раддлесдена-Поппера ($n=1$);
 - б) Допированные кобальтом никелаты $(\text{Pr},\text{Sr})_2(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$ со структурой первого члена ряда Раддлесдена-Поппера ($n=1$).

Установлено, что среди изученных перовскитов с трехмерной сеткой связей В-катион-кислород наибольший интерес в качестве катодных материалов ТОТЭ представляет фаза $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ благодаря оптимальному соотношению КТР и

высокотемпературной электропроводности. Попытки модифицировать ее химический состав путем частичного замещения кобальта на марганец $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ или $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$ не приводят к улучшению важных для катодного материала характеристик. Начат синтез порошкообразных образцов наиболее перспективного нового катодного материала состава $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ для последующих испытаний в модельных ТОТЭ.

Показано, что перовскиты $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{M}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-y}$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ с искаженной структурой перовскита имеют ряд существенных преимуществ, благодаря низкому значению КТР и малой реакционной способности по отношению к материалам электролита. Однако низкая электропроводность этих фаз не позволяет их использовать в качестве катодного материала ТОТЭ. Соединения $\text{Sr}_{0.75}\text{R}_{0.25}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_{3-y}$, $\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}$, $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$ и Mn с кубической структурой перовскита могут представлять интерес в качестве катодного материала ТОТЭ благодаря достаточно высокому коэффициенту диффузии ионов кислорода, близкому к кобальтитам (показано на примере $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$).

Помимо синтеза и исследования структуры и высокотемпературных свойств вышеуказанных соединений, было продолжено изучение кристаллической структуры и свойств модельных систем, представляющих собой кобальт-содержащие перовскиты в состав которых входят другие В-катионы с неизменными степенями окисления. Изучение $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ помогло выявить взаимосвязь между степенью окисления кобальта, варьируемой в них от +2 ($x=0.0, z=0.0$) до +3 ($x=0.5, z=0.0$), КТР и высокотемпературными транспортными свойствами. Соединения $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ представляют собой модельные объекты для изучения взаимосвязи между кислород-ионной проводимостью и концентрацией вакансий в А-подрешетке структуры перовскита.

С использованием метода искрового плазменного спекания получены газоплотные керамические образцы ряда перовскитоподобных материалов, с привлечением метода вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) в них изучена диффузия ионов кислорода. Установлено, что слоистые перовскитоподобные фазы состава R_2MO_4 представляют интерес в качестве объектов поиска новых катодных материалов ТОТЭ. Полученные в ходе выполнения проекта результаты по изучению транспорта ионов кислорода в таких фазах показали важность наличия блоков со структурой каменной соли в их кристаллических структурах

По результатам выполнения проекта на втором этапе была опубликованы 3 статьи в журналах *Inorganic Chemistry*, *Material Research Bulletin* и *Journal of Solid State Chemistry*.

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 ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$);
- 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);
- DT - 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;
- эВ - электронвольт;
- пр. гр. - пространственная группа;
- SPS - искровое плазменное спекание;

Введение

В соответствии с календарным планом основными задачами второго этапа проекта в 2012 году был синтез и детальная характеристика различных перовскитоподобных фаз, которые могут потенциально являться катодными материалами в среднетемпературных ТОТЭ. Эта характеристика включала как исследование кристаллической структуры оксидов с использованием комплекса современных дифракционных методов исследования, так и определение их высокотемпературных транспортных свойств, а также термического расширения. Поскольку одной из целей проекта является изучение взаимосвязи между составом, кристаллической структурой и высокотемпературными свойствами перовскитоподобных оксидов, в качестве объектов исследования были выбраны соединения с различной кристаллической структурой. Изучаемые соединения включали:

- сложные кислород-дефицитные оксиды с кубической перовскитной структурой $\text{Sr}_{0.75}\text{R}_{0.25}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_{3-y}$, $\text{R}=\text{Y}, \text{Pr}$, $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$ и Mn ;

- сложные оксиды $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.5, 0.75$; $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$, имеющие, в зависимости от состава, как кубическую, так и искаженную структуру перовскита;

- сложные оксиды $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $y = 0.1$ и 0.2 и $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$ с ромбически искаженной структурой перовскита;

- оксиды со слоистой структурой, построенной из чередующихся блоков со структурой перовскита и каменной соли (члены ряда Раддлседена-Поппера, $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$):

- а) допированные кобальтом купраты $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$, а также $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.4$) со структурой первого члена ряда Раддлседена-Поппера ($n=1$).

- б) допированные кобальтом никелаты $(\text{Pr},\text{Sr})_2(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$ со структурой первого члена ряда Раддлседена-Поппера ($n=1$).

Помимо синтеза и исследования структуры и высокотемпературных свойств вышеуказанных соединений нами было продолжено изучение кристаллической структуры и свойств модельных систем, представляющих собой кобальт-содержащие перовскиты, в состав которых входят другие В-катионы с неизменными степенями окисления. Изучение твердого раствора $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ помогло выявить взаимосвязь между степенью окисления кобальта, варьируемой от +2 ($x=0.0, z=0.0$) до +3 ($x=0.5, z=0.0$), КТР и высокотемпературными транспортными свойствами. Соединения $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ представляют собой модельные объекты для изучения взаимосвязи

между кислород-ионной проводимостью и концентрацией вакансий в А-подрешетке структуры перовскита.

Начаты работы по исследованию диффузии кислорода в ряде фаз при помощи времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS), сделаны выводы о наличии корреляций между кристаллическим строением и величинами кислород-ионной проводимости. Кроме того, на данном этапе работы был начат синтез порошкообразных образцов наиболее перспективного нового катодного материала состава $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ для последующих испытаний в модельных ТОТЭ. Данные испытания будут проводиться в рамках взаимодействия с партнером проекта - Исследовательским Центром г. Юлиха, Германия.

Основная часть

1 Методические вопросы

1.1 Методики синтеза образцов

Если не оговорено особо, для приготовления образцов использовали несколько методов синтеза:

Стандартный керамический метод синтеза. В данном методе оксиды иттрия или редкоземельных металлов (марки "R-O",) смешивались в стехиометрических соотношениях с оксидами кобальта Co_3O_4 , марганца MnO_2 , железа Fe_2O_3 , никеля NiO , меди CuO , хрома Cr_2O_3 и карбонатами щелочноземельных металлов (ОСЧ). Оксиды РЗЭ перед использованием прокаливали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 часов с целью разложения образовавшихся при длительном хранении на воздухе карбонатов. Карбонаты щелочноземельных металлов также сушили на воздухе при 573 К. Компоненты исходных смесей взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0.0002 г. при общей массе навески 0.3-2.0 г. Затем образцы перетирали под ацетоном в яшмовой ступке в течение 10-15 минут до полного высыхания жидкости. Полученные порошкообразные смеси прессовали в таблетки под давлением 100 кгс/см^2 с использованием стальных пресс-форм с диаметром канала 6-20 мм. Отжиг проводился при температурах, которые подбирались для конкретного соединения с несколькими промежуточными перетираниями.

Цитратный метод синтеза. Оксиды иттрия или редкоземельных металлов, карбонат стронция, нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетат марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворялись в 50-кратном мольном избытке моногидрата лимонной кислоты, расплавленной на газовой горелке в фарфоровой чашке. Полученная смесь упаривалась на газовой горелке до образования густой карамелеобразной массы. Предварительный отжиг полученной шихты проводился на воздухе при 873 К. После этого порошок перетирался в яшмовой ступке под ацетоном, прессовался в таблетки и отжигался при 1273-1623 К в течение 24-72 часов.

Для приготовления высокодисперсных порошков оксидных материалов использовали синтез с использованием полиакриламидного геля. Данная методика изложена в соответствующем разделе отчета.

1.2 Йодометрическое титрование

Для определения содержания кислорода (степени окисления переходного металла) в полученных образцах проводилось обратное йодометрическое титрование с использованием тиосульфата натрия. Небольшое количество образца (около 0,03 г) помещали в 20 мл 20% раствора йодида калия. Раствор подкисляли 2 мл концентрированной соляной кислоты, затыкали резиновой пробкой и оставляли в темном месте до полного растворения образца. Далее титровали выделившийся йод стандартным раствором тиосульфата натрия (0.0203н). Расчет результатов титрования проводили по формуле:

$$\delta = \frac{C \times V \times Mr}{2 \times 1000 \times m_i - 16 \times C \times V},$$

где δ - избыток кислорода на формульную единицу по сравнению с составом, в котором весь Co находится в степени окисления +2,

m_n - масса навески образца, г,

Mr – молекулярная масса соединения (количество кислорода рассчитывается исходя из степени окисления кобальта +2), г/моль,

V – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование (мл),

C – молярность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л.

1.3 Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА)

Катионный состав образцов контролировали методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), который проводили на многоканальном энергодисперсионном спектрометре INCA x-SIGHT (Oxford Inst., Великобритания). Разрешение по линии MnK_α – 129 эВ; рабочий интервал фотонов – от 0 до 10 кэВ; ускоряющее напряжение – 15 кВ, микроанализатор установлен на растровом электронном микроскопе SUPRA 50 VP (Leo, Германия).

1.4 Измерение электропроводности катодных материалов

Для измерения электропроводности керамических образцов на постоянном токе использовались 2-контактная и 4-контактная схемы. Измерительная ячейка для 2-контактного метода показана на Рисунке 1.1. Ячейка прижимного типа состоит из двух коаксиальных кварцевых трубок (внешний диаметр - 8.5 и 22.5 мм). Термопара

размещается внутри трубки меньшего диаметра для контроля температуры непосредственно вблизи образца. Контакты изготавливались из платиновой фольги (0.5 мм) с приваренной к ней точечной сваркой платиновой проволокой (диаметр 0.5 мм).

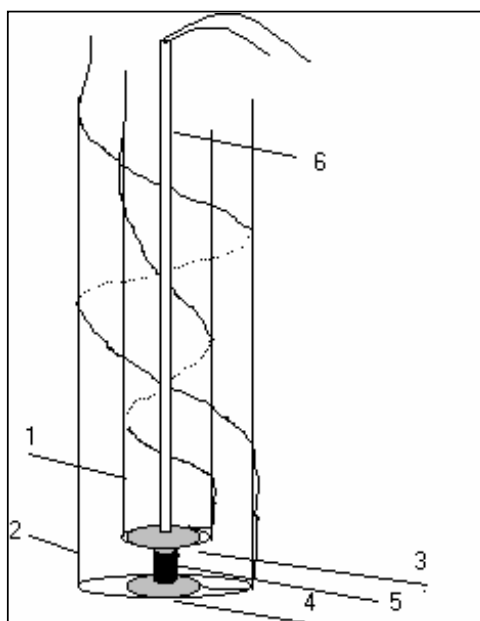


Рисунок 1.1 - Ячейка для измерения электропроводности: 1, 2 – кварцевые трубки, 3, 4 – платиновые контакты, 5 – образец, 6 – термопара.

Площадь контактов составляла примерно 0.2 см^2 . Прижим образца к контактам осуществляли путем поджима трубок механическим устройством с пружиной, расположенным в верхней (холодной) части ячейки.

Режим измерений:

Температурный режим и скорость изменения температуры задавались печью ПТ 200 с регулятором КПС-1-2 МР. Измерения начинались при комнатной температуре, с увеличением температуры со скоростью $5 - 7 \text{ град/мин}$, и заканчивались при максимальной температуре печи 1223K (предельное значение) и фактической температуре вблизи образца около 1178K . Температура в непосредственной близости от образца контролировалась с помощью термопары хромель-алюмель (калибровка согласно ГОСТ см. выше). Напряжение на контактах термопары после предварительного усиления с помощью усилителя постоянного тока ($K_{\text{усиления}} = 100$) подавалось на плату АЦП РС20TR фирмы ЗМС-MESSYSTEME. На нескольких образцах выборочно проверяли зависимость хода кривой $R(T)$ от направления изменения температуры. Гистерезисных явлений при

указанной выше скорости нагрева обнаружено не было, поэтому в дальнейшем ограничивались измерениями в ходе нагрева.

Для измерения сопротивления использовался мультиметр (3478A Multimeter фирмы HEWLETT PACKARD), работающий в режиме измерения напряжения при постоянном токе (100 мкА - 10 мА). Мультиметр имеет GPIB интерфейс, посредством которого происходит обмен данными между мультиметром и компьютером (компьютер оснащен GPIB-платой SEC488 фирмы KEITHLY). Диапазон измерения сопротивления составлял $0.1-10^8$ Ом. Этот диапазон вполне достаточен для быстрого измерения сопротивления большого количества образцов и их предварительного отсева, необходимого на начальном этапе работы проекта. Для автоматизации эксперимента был создан программный пакет управления установкой с использованием среды визуального программирования LabView 6.0 фирмы NATIONAL INSTRUMENTS.

Недостатком 2-контактной методики является большая погрешность при измерении сопротивления образцов, значения которого значительно больше сопротивления контактов. Это хорошо видно из схемы, приведенной на Рисунке 1.2, из которой следует, что в случае 2-контактной схемы измеряемое значение сопротивления выражается следующим соотношением:

$$R_{измер} = U/I = R_x + R_{к1} + R_{к2} \quad (1),$$

где R_x – сопротивление исследуемого образца, $R_{к1}$, $R_{к2}$ – сопротивления контактов. Как видно из формулы (1), 2-контактная схема дает правильные значения измеряемого сопротивления ($R_{измер} \approx R_x$) только при $R_x \gg R_{к1}, R_{к2}$. Это условие не выполняется для образцов, обладающих относительно высокой полной (электронная + ионная) электропроводностью ($\sigma_{полн} \sim 10^2 \div 10^4$ S/cm). В этих случаях использовалась 4-контактная методика, схематично изображенная на Рисунке 1.2 (б). Эта схема измерения лишена упомянутого выше недостатка и позволяет получать правильные значения измеряемого сопротивления ($R_{измер} \approx R_x$) при любом соотношении R_x и ($R_{к1}, R_{к2}$). Единственным условием является достаточная величина входного сопротивления вольтметра $R_{вх}(U) \gg R_x$, что в нашем случае справедливо, поскольку входное сопротивление используемого микровольтметра 3478A фирмы HEWLETT PACKARD составляет $R_{вх}(HP3478A) = 10$ ГОм.

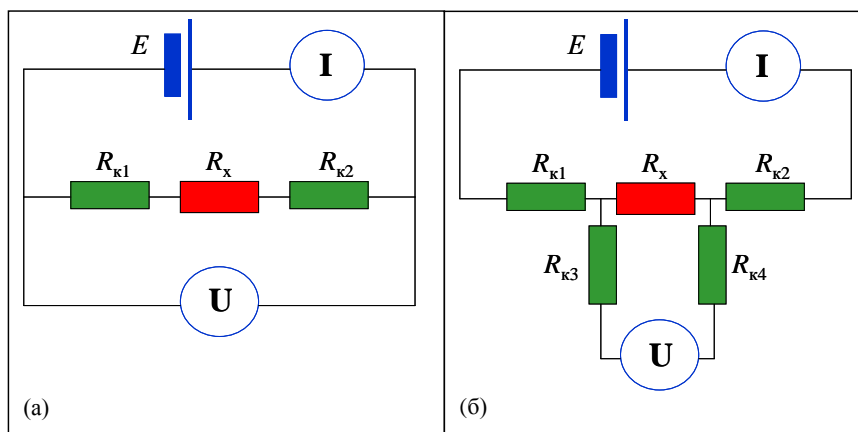


Рисунок 1.2 - Схема измерения сопротивления образца R_x для 2-контактного (а) и 4-контактного (б) методов.

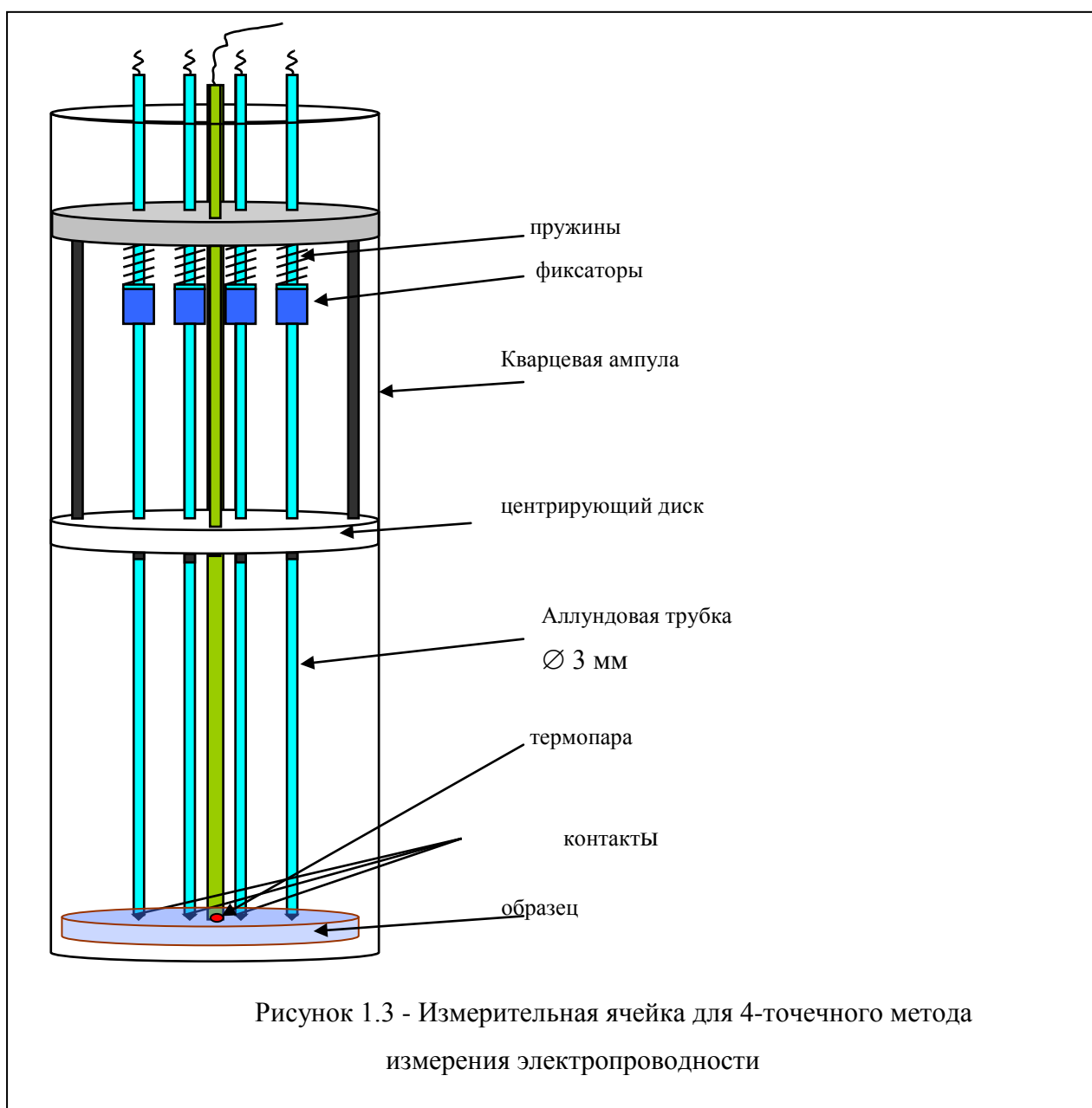


Рисунок 1.3 - Измерительная ячейка для 4-точечного метода измерения электропроводности

Измерительная ячейка для 4-контактного метода измерения электропроводности представлена на Рисунке 1.3. Платиновые контакты расположены вдоль одной линии и прижимаются к поверхности образца индивидуальными пружинами, расположенными в верхней (холодной) части кварцевой трубки. Внешняя пара контактов (А, D) являются токовыми, внутренняя пара (В, С) – потенциальными. Наличие индивидуального прижима позволяет минимизировать негативное влияние механических дефектов поверхности на точность измерений. Расстояние между соседними контактами составляет 4 мм. Спай термопары находится на поверхности образца на расстоянии примерно 2-3 мм от центра линии контактов, что позволяет максимально приблизить измеряемое значение температуры к реальной температуре в области контактов. Измерение напряжения на потенциальных контактах при каждом значении температуры производилось при 2-х противоположных направлениях тока: А -> D и D -> А. При этом напряжение на потенциальных контактах U_{BC} выражается следующим образом:

$$U_{BC}^+ = U_{ohm} + U_{ТЭДС}$$

$$U_{BC}^- = -U_{ohm} + U_{ТЭДС} \quad (2),$$

где $U_{ohm} = R \cdot I$ – омическое падение напряжения, $U_{ТЭДС}$ – падение напряжения за счет термоэлектродвижущей силы (ТЭДС). Отсюда

$$R = (U_{BC}^+ - U_{BC}^-) / 2I \quad (3).$$

Такой метод измерения сопротивления позволяет полностью исключить погрешность за счет ТЭДС, величина которой в полупроводниках может достигать сотен мкВ.

Математическая модель расчета удельного электросопротивления при измерении 4-точечным методом была разработана Van der Pauw [1]. Она предполагает выполнение следующих условий:

- материал является однородным в области измерения;
- контакты являются «точечными», т.е. их размеры много меньше расстояния между контактами.

Тогда для цилиндрического образца толщиной Z_0 и расстоянием между потенциальными контактами $2a$ (где $Z_0 \ll 2a$) (Рисунок 1.4 [2]) удельное сопротивление выражается следующей формулой 4 [1]:

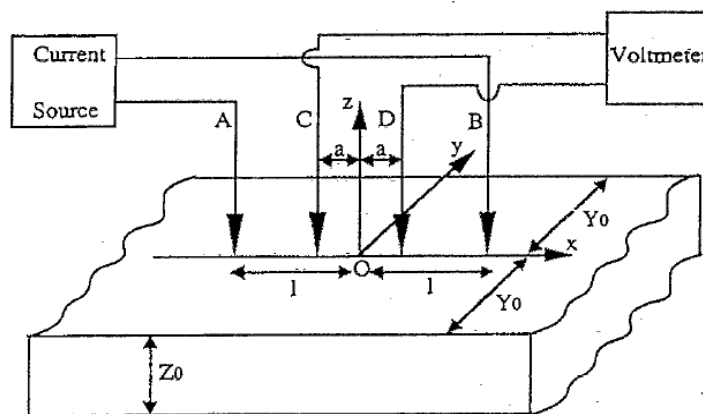


Рисунок 1.4 - Геометрия контактов при 4-контактном методе измерения [2].

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{\pi}{(1/Z_0) \ln[2ch(\pi a/Y_0)]} = \frac{U}{I} \cdot \alpha \quad (4)$$

где $Y_0 = D/2$ – радиус цилиндрического образца.

Характерные размеры исследованных образцов составляли: для образцов: $\alpha \sim 0.005$; $2a \sim 6$ mm; $D \sim 20$ mm; $Z_0 \sim 2$ mm.

В установке для измерения электропроводности 4-контактным способом были использованы следующие приборы:

- источник тока - НР Е3610А;
- измерение напряжения - микровольтметр НР 3478А;
- измерение тока - мультиметр KEITHLY 199;
- сопряжение с РС - GPIB-плата KEITHLY SEC488.

Измерение температуры производилось аналогично описанной выше 2-контактной установке.

Все описанные выше установки могут работать как на постоянном токе с использованием вышеперечисленных приборов, так и в режиме измерения импеданса на переменном токе при сканировании частоты в диапазоне $10^{-3} \div 10^5$ Гц. В последнем случае используется цифровой 2-канальный Lock-In усилитель SR-830 фирмы STANFORD RESEARCH, оснащенный встроенным цифровым синтезатором синусоидального сигнала. Преимуществом использования данного Lock-In усилителя для измерения малых значений сопротивления по сравнению с коммерческими измерителями импеданса является его уникальная чувствительность (уровень шума ~ 1 нВ/Гц^{-1/2}). Это позволяет измерять значения сопротивлений, значительно меньших 1 МОм, что недоступно измерителям импеданса. При этом сканирование частоты и регистрация действительной и мнимой составляющих сигнала осуществляются автоматически.

1.5 Измерения коэффициента Зеебека

Измерения температурной зависимости коэффициента Зеебека проводились на воздухе в интервале от комнатной температуры до 1173 К с использованием измерительного комплекса Ozawa Science RZ2001i.

1.6 Рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, высокотемпературная рентгенография

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводился при комнатной температуре в камере Гинье Huber G670 Guinier ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ – излучение, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; детектор image plate) и на дифрактометре Bruker D8-Advance ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ – излучение, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, геометрия на отражение, Ge(111) монохроматор на первичном пучке, позиционно-чувствительный силиконовый детектор LynxEye). Фазовый анализ образцов осуществляли с использованием базы данных JCPDS PDF-2. Для расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовался программный пакет STOE “WinXPOW”, а также TOPAS [3].

Высокотемпературную рентгенографию применяли для изучения температурной зависимости параметров элементарных ячеек ряда полученных соединений. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Bruker D8-Advance, оснащенном высокотемпературной камерой XRK Anton Paar (Германия). Кристаллические структуры полученных соединений были уточнены с использованием программного пакета GSAS [4], а также TOPAS [3].

1.7 Нейтронография

Исследования методом порошковой нейтронной дифракции проводились на дифрактометре GEM, нейтронный источник ISIS, лаборатория Rutherford Appleton (Великобритания). Для уточнения структуры по данным нейтронографии методом Ритвельда использовали программный пакет GSAS [4].

1.8 Электронная дифракция

Для подтверждения симметрии кристаллической структуры и параметров элементарной ячейки, а также изучения локальной структуры соединений проводили исследования методами электронной дифракции. Небольшое количество образца растирали и диспергировали под действием ультразвукового излучения в н-бутаноле. Полученный коллоидный раствор наносили на углеродную пленку, напыленную на

медную сетку. Работа проводилась на просвечивающих электронных микроскопах JEOL JEM2000FX и Philips CM20 TEM (LaB₆, поворотный держатель образца $\pm \sim 45^\circ$, 200 кВ) в институте EMAT Университета Антверпена (Бельгия).

1.9 Дилатометрические измерения

Термомеханические измерения и определение коэффициентов термического расширения (КТР) проводили на термомеханическом анализаторе DIL402C NETZSCH-Geßebau-GmbH (Германия). Перед проведением термомеханических исследований проводилась калибровка дилатометра. Для калибровки прибора использовали образцовую меру (эталонный материал – стержень из сапфира высотой 4.72 мм). Образцы представляли собой таблетки с плоскопараллельными гранями. Диаметр таблетки ≤ 6 мм, высота от 4.5 до 5.5 мм. Измерения проводили в статической воздушной атмосфере, в температурном интервале 313 – 1173 К со скоростью нагрева 5 К/мин. Измерения проводили под нагрузкой 20 сН. Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения «Proteus Analysis».

1.10 Термогравиметрический анализ и масс-спектрометрия.

Термогравиметрические измерения проводились в атмосфере воздуха со скоростью подачи газа 20 мл/мин в температурном интервале 298 – 1273 К. Скорость нагрева составляла 5 – 15 К в минуту. Исследования проводились на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409.

1.11 Высокотемпературные магнитные измерения

Высокотемпературная магнитная восприимчивость была измерена в температурном интервале 300-800 К в приложенном поле 1Т с использованием СКВИД магнетометра MPMS SQUID (Quantum Design).

1.12 Исследование диффузии ионов кислорода методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS). Методика измерения коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена анионов кислорода

1.12.1 Теоретическое обоснование метода

Одним из немногих методов прямого измерения коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в твёрдом теле является метод меченых атомов.

Процессы диффузии идут постоянно, являясь следствием теплового движения атомов и молекул. Любое равновесие в этом случае можно рассматривать как равновесие динамическое, при котором потоки частиц уравниваются, и статистические макроскопические параметры не меняются во времени, в отличие от микроскопических, таких как координата и скорость конкретной частицы. Поэтому, если удастся «покрасить» некоторые атомы, участвующие в процессе и выделенные по координатам, и отслеживать их эволюцию, можно наблюдать постепенную релаксацию распределения меченых атомов к общему распределению, которое в этом процессе не меняется. При этом доля меченых атомов C будет подчиняться уравнению диффузии: $\frac{dC}{dt} = -D\nabla^2 C$. Таким образом, измерив, распределение доли меченых атомов через некоторое время и зная начальное распределение, можно определить коэффициент диффузии. Что касается метода «покраски», атомы одного и того же химического элемента могут быть отсортированы по массе, поскольку для большинства элементов в природе существует более одного стабильного изотопа, не говоря о радиоактивных. Достаточно получить вещество, обогащённое каким-либо редким в природе изотопом, время жизни которого превышает время эксперимента, и можно использовать его в качестве резервуара меченых атомов.

Кислород имеет три устойчивых изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , среднее содержание которых составляет соответственно 99,759%, 0,037% и 0,204% от общего числа атомов кислорода на Земле. Для исследования диффузии кислорода в твёрдом теле методом меченых атомов обычно используют газообразный $^{18}\text{O}_2$.

Для того чтобы полученные результаты было легко обработать, используются однородные газоплотные образцы с плоской и гладкой границей. При этом, кроме процесса диффузии в однородной среде, учитывают обмен с газовой фазой, накладывая граничное условие вида $-D \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} = f(C(0,t))$. Вблизи данного участка поверхности диффузию можно считать одномерной (то есть не зависящей от координат в плоскости границы), если характерная длина диффузии много больше размеров неоднородности границы и много меньше расстояния до других границ образца.

1.12.2 Практическая реализация метода – изотопный обмен

Образцы представляли собой небольшие (0,1-0,5 г.) плоскопараллельные объекты, выпиленные из дисков толщиной 1-4 мм. Диски изготавливались одноосным прессованием из наноразмерного порошка исследуемого состава с последующим

спеканием на воздухе и затем полировались с одной стороны до шероховатости 0,1 мкм. После резки образцы промывались в спирте в ультразвуковой ванне в течение 10 минут.

Эксперимент выполнялся на установке, схема которой изображена на Рисунке 1.5. Установка позволяет контролировать температуру и атмосферу в пробирке с образцом. Исследования проводились в температурном диапазоне 973-1223 К.

Предварительно образец отжигался в воздушной атмосфере для выравнивания стехиометрии по кислороду, чтобы избежать концентрационной диффузии. Затем без охлаждения воздух откачивался роторным насосом и заменялся на 0,21 атм. кислорода, содержащего 96,5% $^{18}\text{O}_2$. Процесс смены атмосферы занимал не больше 30 секунд. По истечении определённого времени пробирка с образцом выдвигалась из печи и быстро остывала. После остывания распределение ^{18}O можно считать замороженным, поскольку при комнатной температуре процессы диффузии идут медленнее на несколько порядков.

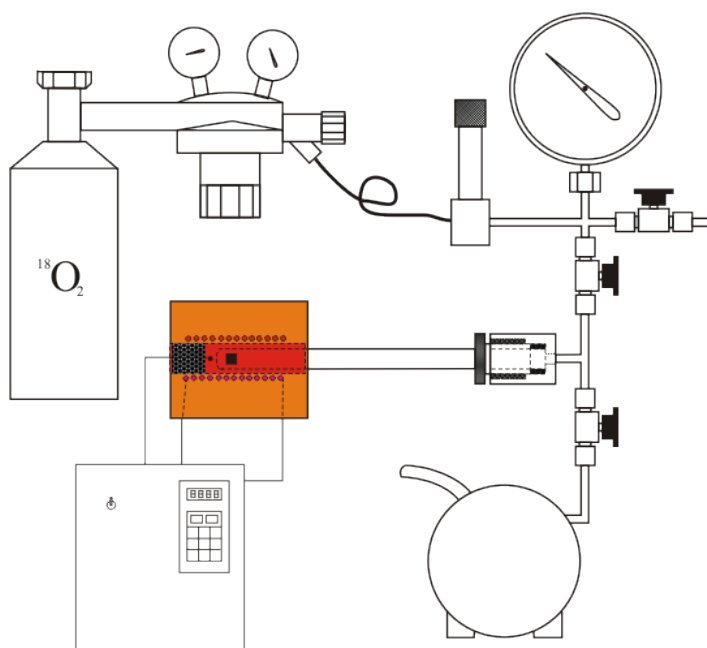


Рисунок 1.5 - Схема установки для изотопного обмена

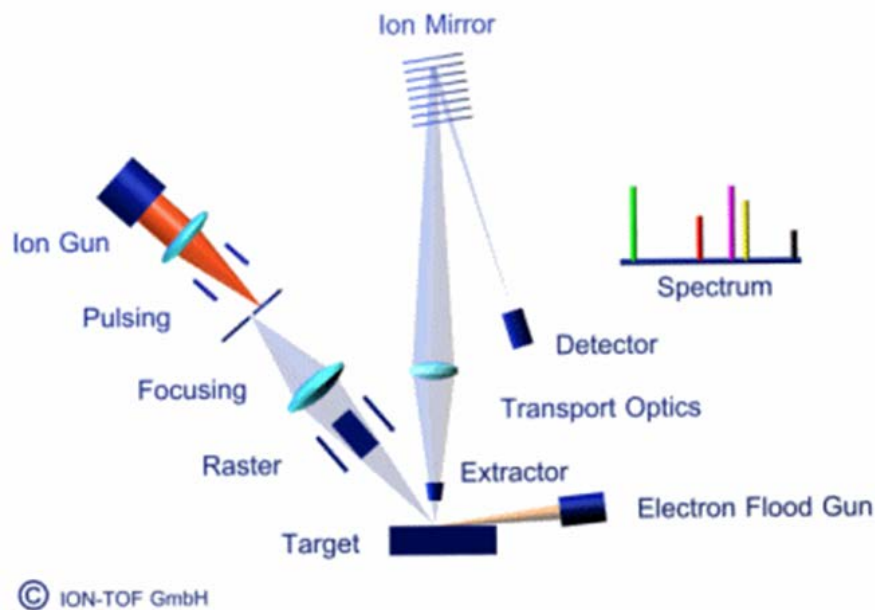


Рисунок 1.6 - Принципиальная схема TOF-SIMS.

1.12.3 Исследование распределения доли ^{18}O

Полученное распределение, называемое далее профилем диффузии, исследовалось при помощи вторично-ионного времяпролетного масс-спектрометра (ВП ВИМС). На Рисунке 1.6 приведена схема прибора IONTOF TOF SIMS 5, на котором производились измерения. В ВИМС анализе твердая поверхность облучается первичными ионами с энергией 25 кВ. Энергия первичных ионов передается атомам образца путем соударений и возникает так называемый каскад соударений. Часть энергии передается обратно на поверхность, позволяя приповерхностным атомам и кластерам преодолеть энергию связи поверхности. Большинство испущенных частиц являются электронейтральными, однако малая часть оказывается положительно или отрицательно заряжена. Вторичные ионы втягиваются в анализатор и ускоряются электрическим полем. Разделение по массам осуществляется по времени прилёта. Массовое разрешение достигает 10^4 , а пространственное – до 60 нм вдоль поверхности и 1 нм – перпендикулярно ей.

В приборе предусмотрена возможность ионного травления, которая позволяет исследовать распределение элементов в глубину образца до ~ 10 мкм, для чего в циклическом режиме включаются попеременно травление и анализ. Такой метод используется на большинстве образцов (Рисунок 1.7). При этом размер области травления составляет 400×400 мкм², а области анализа – 150×150 мкм², что обеспечивает равномерное травление материала по всей области анализа. Прибор фиксирует

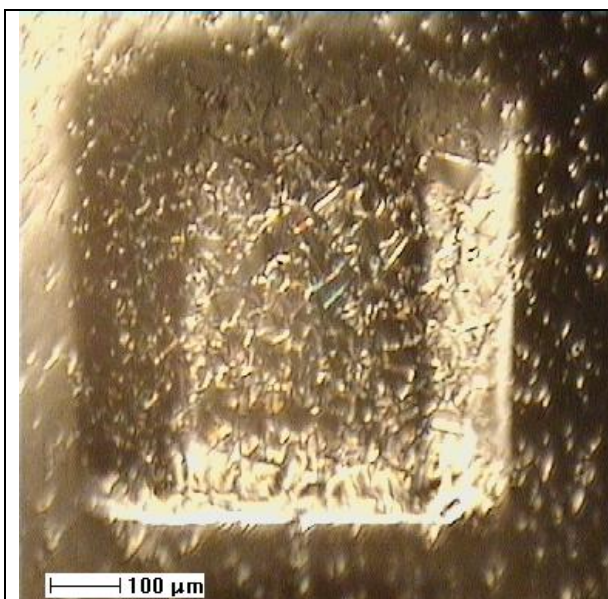


Рисунок 1.7 - Микрофотография кратера, образовавшегося в результате травления.

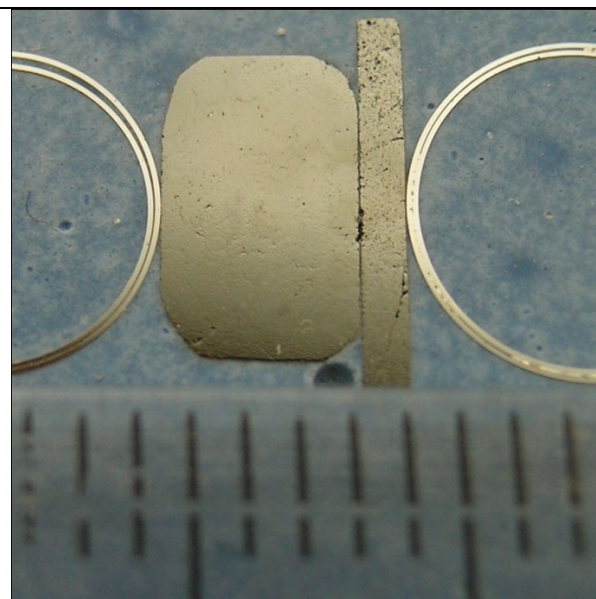


Рисунок 1.8 - Фотография шлифа поперечного сечения образца в эпоксидной смоле.

массовый состав в зависимости от времени травления. Глубина получившегося кратера измеряется игольчатым профилометром Talystep, и ось времени калибруется в единицах длины в предположении равномерности скорости травления.

В том случае, если длины диффузии оказываются слишком большими для применения ионного травления, готовится шлиф сечения, перпендикулярного к поверхности обмена, и исследуется распределение изотопов кислорода вдоль этого сечения (Рисунок 1.8). Для фиксации образца применяется эпоксидная смола, являющаяся диэлектриком. Из-за этого в области границы проводник-диэлектрик во время облучения ионами при измерении накапливается неоднородный заряд, ухудшающий сигнал. Можно добиться уменьшения неоднородности заряда вблизи анализируемой области, прижав к интересующей границе тонкий диск из того же материала.

Поскольку прибор отличается высокой чувствительностью, а исследуемые материалы по определению содержат много кислорода, то пики, соответствующие массам одиночных атомов кислорода перенасыщены и дают неверную количественную информацию. Удобнее всего для вычисления диффузионного профиля использовались данные о количестве вылетающих с поверхности молекул кислорода: $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$.

Если все позиции кислорода в решётке равноправны, в формировании молекулы участвуют два типа атомов с вероятностями, пропорциональными их долям. Пусть доля атомов ^{18}O – p , тогда доля ^{16}O – $(1-p)$, а количества молекул $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}_2$

пропорциональны, соответственно, p^2 , $2p(1-p)$ и $(1-p)^2$ и связаны соотношением $I(^{18}\text{O}^{16}\text{O}) = 4I(^{18}\text{O}_2) * I(^{16}\text{O}_2)$, что подтверждается экспериментом. Для минимизации погрешностей искомое значение p вычислялось по формуле:

$$p = 1 - \sqrt{\frac{I(^{16}\text{O}_2)}{I(^{16}\text{O}_2) + I(^{18}\text{O}^{16}\text{O}) + I(^{18}\text{O}_2)}} \quad (5)$$

1.12.4 Обработка результатов

Рассмотрим следующую модель диффузии. Пусть исследуемый материал, однородный и изотропный, занимает полупространство $x > 0$, а газ диффундирующих частиц — всё остальное, $x < 0$. Обозначим долю меченых частиц в объёме материала $C(x, t)$, где $x \geq 0, t \geq 0$, их долю в газе, полагаемом бесконечным резервуаром — C_{gas} , долю в среде до начала обмена с газом C_{bg} , коэффициент диффузии D , константу поверхностного обмена α . Решение одномерного уравнения диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

при граничных условиях

$$C(x, 0) = C_{bg},$$

$$-D \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = \alpha(C_{gas} - C(0, t)) \quad (7)$$

даётся J. Crank'ом [2]:

$$\frac{C(x, t) - C_{bg}}{C_{gas} - C_{bg}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - e^{hx+h^2Dt} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right), \quad (8)$$

$$\text{где } \operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad h = \alpha/D$$

Коэффициент диффузии D и константа обмена α получаются в результате подгонки выражения (8) к экспериментальным данным.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исследуемые объекты

В качестве объектов поиска новых катодных материалов для ТОТЭ нами были выбраны разнообразные сложные оксиды переходных металлов, имеющие перовскитоподобную структуру:

А. Перовскитоподобные оксиды с трехмерной сеткой связей В-катион-кислород:

- сложные кислород-дефицитные оксиды с кубической перовскитной структурой $\text{Sr}_{0.75}\text{R}_{0.25}(\text{Fe},\text{M})\text{O}_{3-y}$, $\text{R}=\text{Y}$, Pr , $\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cr и Mn ;

- сложные оксиды $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.5$, 0.75 ; $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$, имеющие, в зависимости от состава, как кубическую, так и искаженную структуру перовскита.

- сложные оксиды $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, $y = 0.1$ и 0.2 , а также $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, $0.1 \leq x \leq 0.3$ с ромбически-искаженной структурой перовскита;

- перовскиты $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$, содержащие кобальт в варьируемой степени окисления между +2 и +3. Синтез, определение кристаллической структуры, а также исследование КТР этих фаз было проведено нами в 2011 году. На данном этапе мы провели исследование высокотемпературных транспортных свойств этих фаз, включая изучение температурной зависимости коэффициента Зеебека.

- А-дефицитные перовскиты $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$.

Б. Оксиды со слоистой структурой, построенной из чередующихся блоков со структурой перовскита и каменной соли (члены ряда Раддлесдена-Поппера, $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$):

а) допированные кобальтом купраты $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$, а также $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1$; 0.2 ; 0.4) со структурой первого члена ряда Раддлесдена-Поппера ($n=1$);

б) допированные кобальтом никелаты $(\text{Pr},\text{Sr})_2(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$ со структурой первого члена ряда Раддлесдена-Поппера ($n=1$).

подавляющее большинство из перечисленных выше объектов исследования были новыми, впервые синтезированными соединениями, поэтому мы проводили их характеризацию, используя весь спектр современных дифракционных методов исследования – рентгенографию, нейтронографию, а также электронную дифракцию и микроскопию высокого разрешения.

2.2 Разработка методов синтеза кобальт, железо, марганец-содержащих перовскитоподобных оксидов

2.2.1 Синтез и исследование сложных оксидов $Sr_{0.75}R_{0.25}(Fe,M)O_{3-y}$, $R=Y, Pr$, $M=Co, Ni, Cr$ и Mn со структурой перовскита

Сложные оксиды переходных металлов с кубической структурой перовскита представляют определенный интерес в качестве объектов поиска новых катодных материалов для ТОТЭ с высокой кислород-ионной проводимостью. Это связано, в первую очередь, с тем, что в кубическом перовските, в отличие от его искаженного варианта, присутствует лишь одна кристаллографически независимая позиция для атомов кислорода, что, как известно из литературы, снижает энергию активации диффузии ионов кислорода. Ранее [5] нами был синтезирован оксид $Sr_{0.75}Y_{0.25}FeO_{3-y}$ с кубической структурой перовскита. В рамках выполнения проекта в 2012 году нами был проведен синтез замещенных перовскитов $Sr_{0.75}Y_{0.25}Fe_{1-x}M_xO_{3-y}$, где M - катионы Cr , Mn и Ni , а также $Sr_{0.75}Pr_{0.25}Fe_{1-x}M_xO_{3-y}$, где M - катионы Co и Ni с целью изучения их высокотемпературной электропроводности, КТР, а также диффузии ионов кислорода методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS). Необходимо отметить, что информация о недопированном соединении $Sr_{0.75}Pr_{0.25}FeO_{3-y}$ присутствует в литературе [6].

Получение образцов $Sr_{0.75}R_{0.25}(Fe,M)O_{3-y}$, $R=Y, Pr$, $M=Co, Ni, Cr$ и Mn проводилось на воздухе с использованием стандартного керамического метода синтеза при конечных температурах отжига 1523-1623К с несколькими промежуточными перетираниями. В качестве исходных веществ использовали оксиды соответствующих металлов и карбонат стронция. Охлаждение образцов после отжигов проводили в режиме выключенной печи.

Составы синтезированных образцов, условия их синтеза, параметры кубических элементарных ячеек, а также данные по фазовому составу, в соответствии с данными РФА, приведены в Таблице 2.1. На Рисунках 2.1-2.3 приведены дифрактограммы некоторых образцов. Следует отметить, что анализ рефлексов на дифрактограммах представленных в Таблице 2.1 образцов показал отсутствие расщепления рефлексов, относящихся к перовскитной субъячейке. Это, наряду с отсутствием дополнительных рефлексов, которые можно проиндцировать с увеличенными параметрами элементарной ячейки, свидетельствует о кубической симметрии полученных фаз. К сожалению, поскольку кислородное содержание фаз неизвестно (это связано со сложностями

определения кислородного содержания железосодержащих оксидов методами химического анализа), то сделать какие-либо выводы об изменении параметров полученных кубических фаз в зависимости от природы переходного металла не представляется возможным.

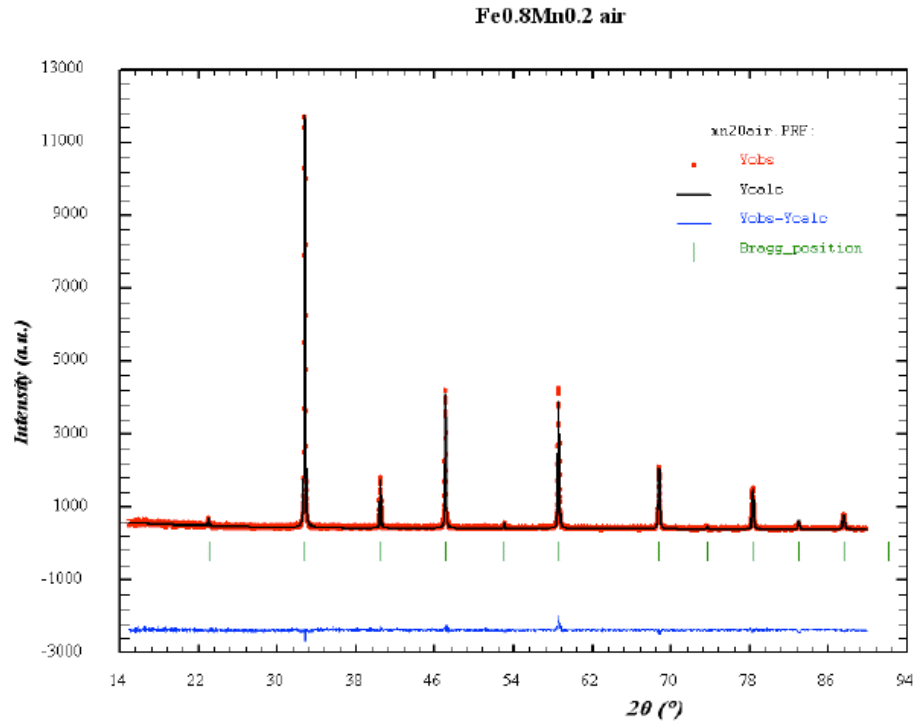


Рисунок 2.1 - Дифрактограмма образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-y}$.

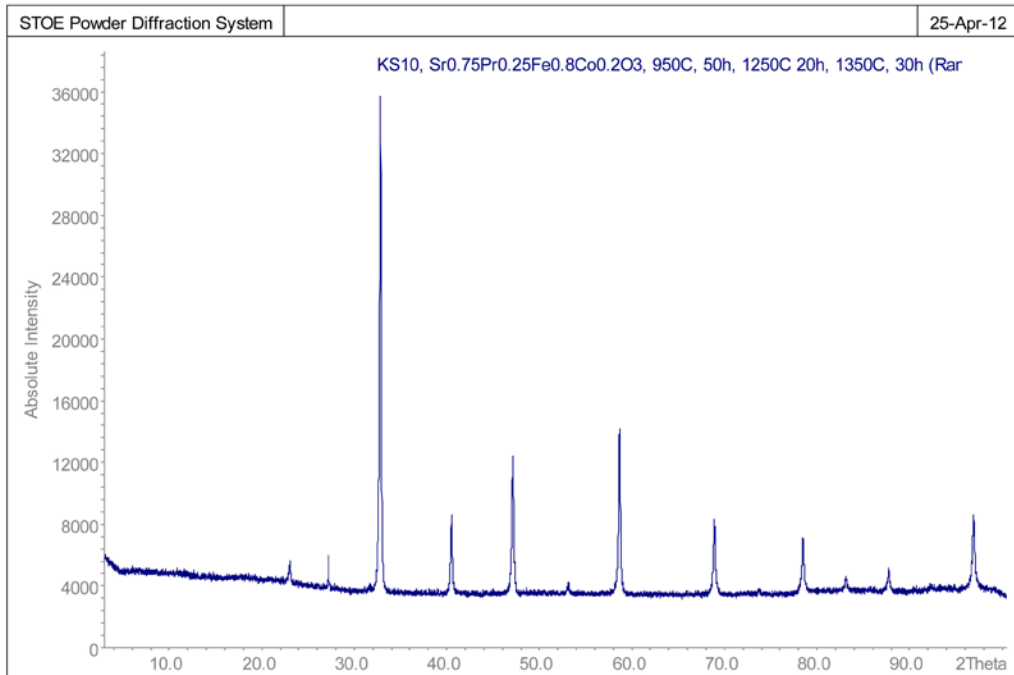


Рисунок 2.2 - Дифрактограмма образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$.

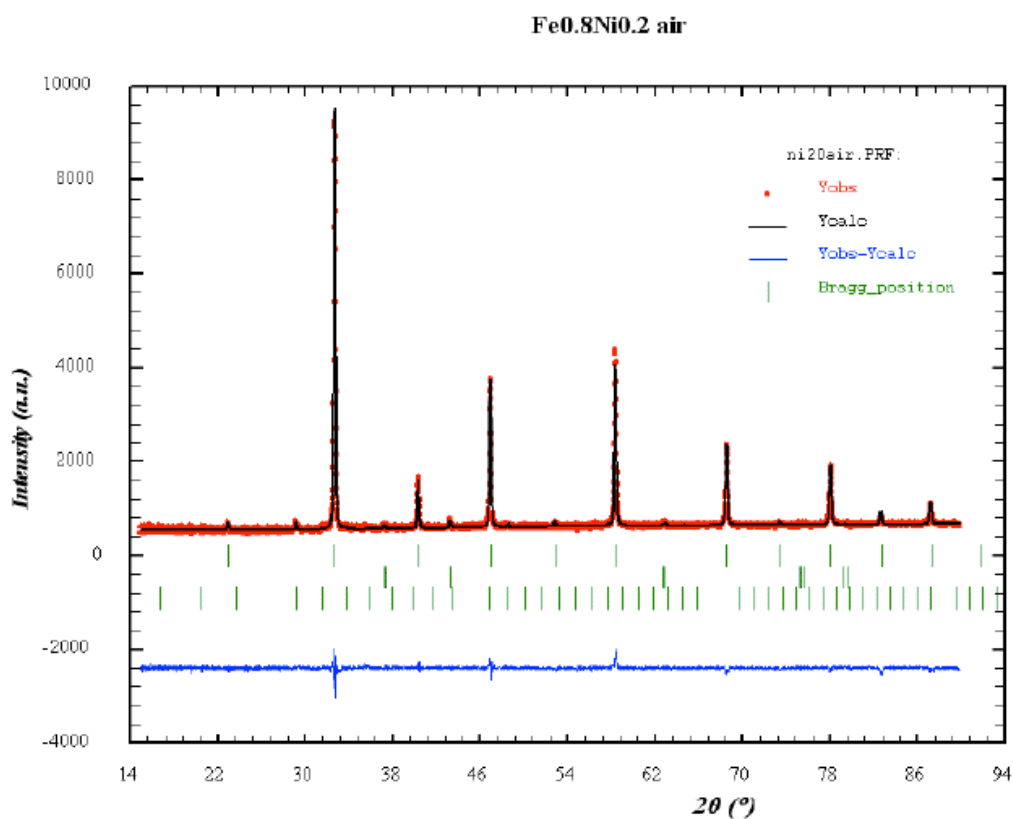


Рисунок 2.3 - Дифрактограмма образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-y}$.

Таблица 2.1 - Фазовый состав, условия синтеза и параметры элементарных ячеек перовскитных фаз в образцах $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, $\text{M}=\text{Cr}$, Mn и Ni .

Состав	Условия синтеза	Параметры ячейки, Å	Примесные фазы
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$	воздух, 1573К, 12 часов	3.8646(4)	—
$\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$	воздух, 1573К, 12 часов	3.8670(2)	—
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	воздух, 1573К, 12 часов	3.8876(2)	YFeO_3 , 2%
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	воздух, 1573К, 12 часов	3.8570(2)	—

Продолжение таблицы 2.1

Состав	Условия синтеза	Параметры ячейки, Å	Примесные фазы
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	воздух, 1573К, 12 часов	3.8680(2)	NiO, 3%; Y_2O_3 , 2%
$\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	воздух 1523К, 20 часов, 1623К, 30 часов	3.8464(4)	не идентифицированная примесь 9 %
$\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	воздух 1523К 20 часов, 1623К, 30 часов	3.8479(3)	не идентифицированная примесь 5 %

2.2.2 Синтез и характеристика $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.5, 0.75$,

$\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{3-y}$

Недавно в литературе появились сообщения о перспективности кислород-дефицитных перовскитов состава $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{3-y}$ и $\text{Sr}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{CoO}_{3-y}$ в качестве катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ с электролитом на основе допированного галлата лантана [7, 8]. Кристаллическая структура этих фаз была впервые решена нами в 2003-2004 годах [9, 10]. В прошлом году в рамках выполнения проекта мы провели исследование диффузии ионов кислорода при высоких температурах в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$, имеющем аналогичную кристаллическую структуру, методом вторичной ионной масс-спектрометрии, а также провели 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 (см. Раздел 2.2 отчета по проекту за 2011 год). По результатам исследований было показано, что характеристики транспорта ионов кислорода (коэффициенты диффузии и поверхностного обмена) в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.62}$ при >973 К близки к таковым для популярного катодного материала $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-y}$ (LSC). Несколько лет назад нами были изучены термическое расширение и высокотемпературная проводимость фазы $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$, а также замещенного соединения $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.625+y}$ [11]. Было показано, что КТР $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$, как и в случае других Co^{3+} -содержащих оксидов, высок и составляет 19.0 ppmK^{-1} в температурном интервале 473-1073 К. Его удастся немного снизить при частичном замещении кобальта на катионы железа в соответствии с формулой $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.625+y}$. Однако это снижение наблюдается лишь при $T < 673$

К, тогда как при большей температуре происходит удаление кислорода из состава оксида и возрастание КТР. Наиболее вероятная причина этого - неустойчивость для железа степени окисления +4 на воздухе при высоких температурах. Поэтому нами было проведено замещение кобальта на катионы марганца, которые более устойчивы в степени окисления +4, чем Fe^{4+} . В результате был получен новый катодный материал $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$, демонстрирующий хорошие характеристики в модельных ТОТЭ [12] с электролитом на основе YSZ. В рамках настоящего проекта нами был проведен синтез, исследование кристаллической структуры, а также КТР и электропроводности $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.5, 0.75$. С целью изучения влияния на КТР перовскитов степени искажения их кристаллической структуры, нами было проведено замещение крупных по размеру катионов Sr^{2+} в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ на меньшие по размеру катионы Ca^{2+} ($r(\text{Ca}^{2+})=1.35\text{\AA}$; $r(\text{Sr}^{2+})=1.44\text{\AA}$ [13]). В результате был получен твердый раствор $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.6$, изучены его кристаллическая структура, КТР, а также высокотемпературная электропроводность.

Синтез образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.25, 0.5$ и 0.75 проводили с использованием цитратного метода синтеза (см. Раздел 1.1). Смесь медленно нагревали на воздухе при 1173 К в течение 12 ч, затем перетирали, прессовали в таблетки и отжигали при 1373-1573 К в течение 48 ч.

Образцы $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.0 < x \leq 0.75$, шаг $\Delta x=0.1$, были синтезированы при отжиге на воздухе стехиометрических количеств SrCO_3 , CaCO_3 , Y_2O_3 , MnO_2 и Co_3O_4 при 1573 К в течение 48 ч с одним промежуточным перетиранием при 1173 К, 24 ч. Кислородное содержание полученных образцов определяли при помощи йодометрического титрования.

2.2.2.1 Кристаллическая структура перовскитов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.25, 0.5$ и 0.75

Все полученные образцы представляли собой порошки черного цвета. Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$ $x=0.5$ и 0.75 были проиндексированы, соответственно, в кубической ($a=3.8205(3)\text{\AA}$) и тетрагональной ячейках ($a=3.8041(3)$, $c=3.8172(7)\text{\AA}$). На рентгенограммах присутствовали слабые рефлексы ($<1\%$), относящиеся к CoO . Следует отметить отсутствие каких-либо сверхструктурных отражений, которые можно было бы проиндексировать в перовскитной ячейке с увеличенными параметрами. Образец $x=0.25$ был многофазным и содержал кубическую

перовскитную фазу с параметрами $a=3.8175(4)$ Å, а также примеси Y_2O_3 (~10%) и SrY_2O_4 (~5%).

Кубическую симметрию и отсутствие сверхструктуры для $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}$ подтвердили результаты исследования образца при помощи электронной дифракции (Рисунок 2.4). Напротив, на изображениях электронной дифракции образца $x=0.75$ (Рисунок 2.5) присутствовали дополнительные отражения, отвечающие I-центрированной ячейке с параметрами $a \approx b = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, где $a_{\text{пер}}$ - параметр перовскитной субъединицы. Из теоретико-группового анализа возможных вариантов искажения структуры перовскита следует, что такое сочетание отвечает двум возможным вариантам: 1. тетрагональной структуре в пространственной группе $I4/mcm$, отвечающей системе поворотов октаэдров $a^0a^0c^-$ по Глэйзеру; 2. Ромбической сверхструктуре, пространственная группа $Imma$, $a = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $b = 2 \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, система поворотов октаэдров $a^0b^-b^-$.

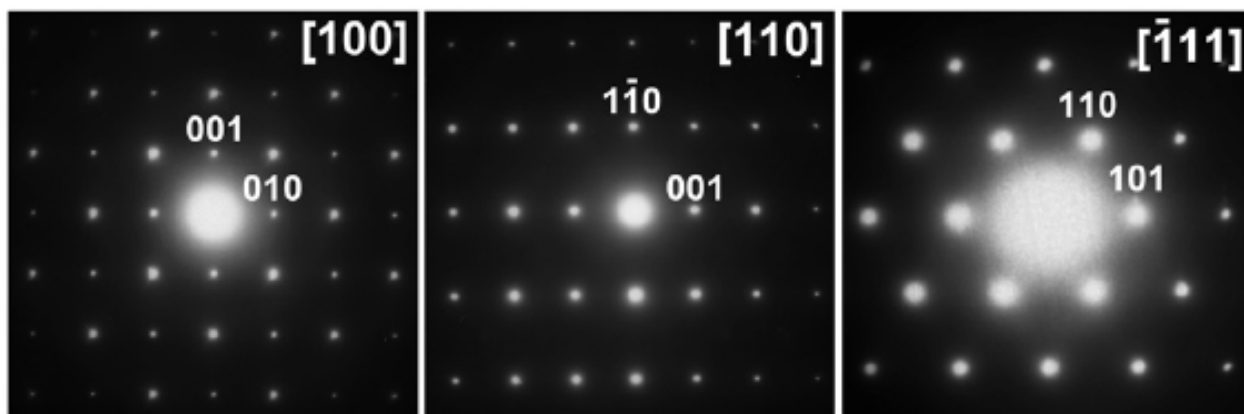


Рисунок 2.4 - Изображения электронной дифракции зон [100], [110] и [-111] для $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}$.

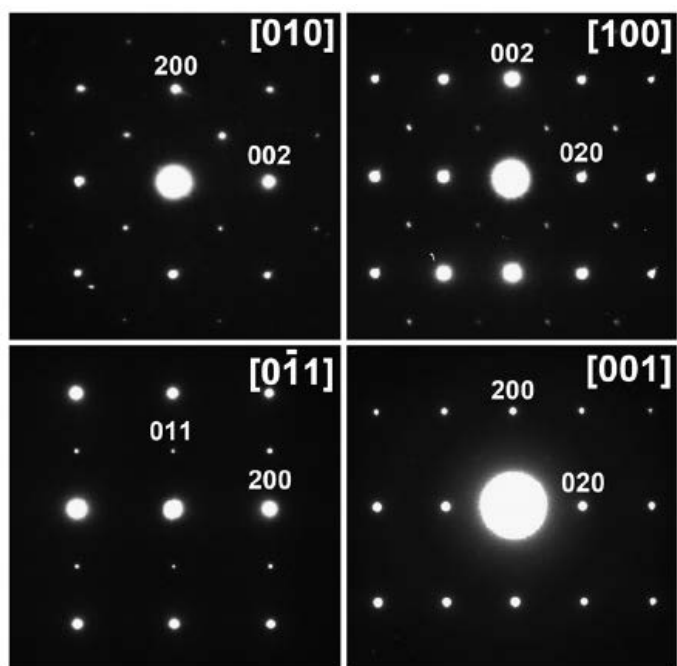


Рисунок 2.5 - Изображения электронной дифракции зон [010], [100], [0-11] и [001] для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$.

Присутствие на изображении электронной дифракции зоны $\{110\}_{\text{пер}}$ (зона [100] на Рисунке 5) сверхструктурных отражений, запрещенных в пространственной группе $I4/mcm$, свидетельствует о том, что правильным вариантом является ромбическая ячейка, пространственная группа $Imma$. Необходимо отметить присутствие на изображении электронной дифракции зоны [001] слабых отражений с индексами $hk0$, h – нечетное число, запрещенных в пространственной группе $Imma$. Однако наличие этих рефлексов можно объяснить двойникованием [100]/[001] благодаря близости параметров перовскитной субъячейки.

Кристаллическая структура кубического перовскита $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ была уточнена с использованием нейтронографических данных. На нейтронограмме отсутствовали какие-либо сверхструктурные отражения, а также расщепление рефлексов, относящихся к перовскитной субъячейке. Однако, как видно из Рисунка 2.6, на нейтронограмме присутствовали слабые отражения ($I < 1\%$), которые нам не удалось отнести ни к одной из известных фаз. Результаты уточнения кристаллической структуры $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ приведены в Таблице 2.2; расчетные, наблюдаемые и теоретические нейтронограммы приведены на Рисунке 2.6.

Таблица 2.2 - Координаты атомов, заселенности позиций, а также параметры атомных смещений в кристаллической структуре $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.73}$ (пр.гр. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a = 3.82821(2) \text{ \AA}$; $\chi^2=9.16$, $R_p = 0.0459$; $R_{wp}=0.0347$).

Атом, позиция	x	y	z	U, \AA^2 (x100)	заселенность
Sr/Y, 1b	1/2	1/2	1/2	0.6(2)	0.75/0.25
Co/Mn, 1a	0	0	0	0.23(8)	0.43(1)/0.57(1)
O, 3d	1/2	0	0	2.2(2)	0.91(1)

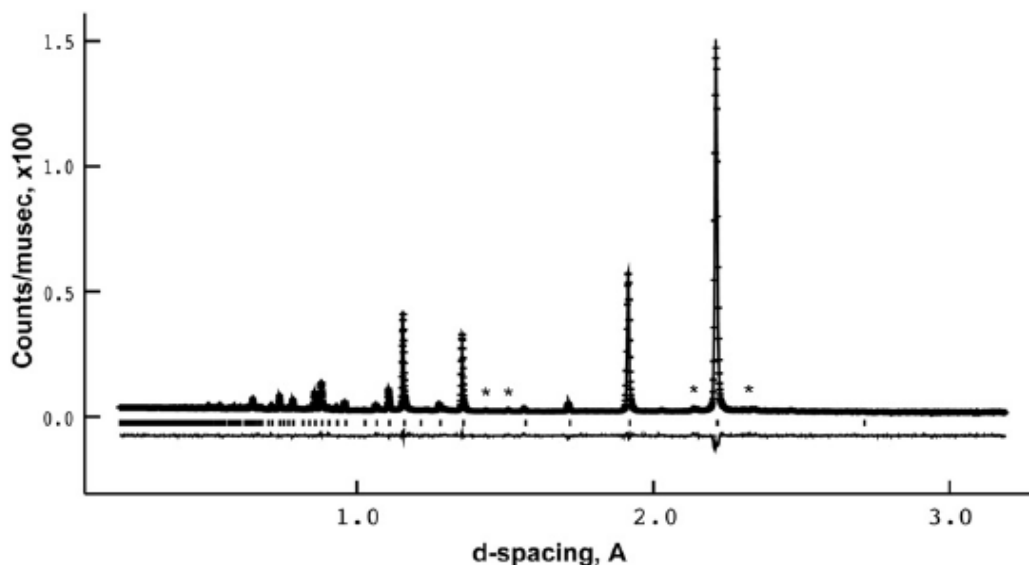


Рисунок 2.6 - Расчетные, наблюдаемые и теоретические нейтронограммы для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$.

Из-за близости факторов рассеяния для Sr и Y (соответственно 0.702 и $0.775 \cdot 10^{-12}$ см) уточнение соотношения Sr/Y не представлялось возможным. Таким образом, оно было зафиксировано в соответствии со стехиометрией фазы Sr/Y=0.75:0.25. Уточнение соотношения Co/Mn (факторы рассеяния нейтронов Co и Mn составляют 0.249 и $0.373 \cdot 10^{-12}$ см) привело к величине, близкой к номинальной (Таблица 2.2). Кислородная стехиометрия фазы, вычисленная исходя из заселенности позиции атома кислорода, отвечает формуле $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.73(1)}$ и находится в хорошем соответствии с результатами йодометрического титрования.

2.2.2.2 Синтез и кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.0 < x \leq 0.75$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{3-y}$.

Однофазные образцы $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ были получены в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.6$. На рентгенограммах образцов $0.1 \leq x \leq 0.3$ не наблюдалось расщепления субъячеечных перовскитных рефлексов. Однако присутствовал рефлекс с

межплоскостным расстоянием $d \sim 2.29 \text{ \AA}$, который можно проиндексировать с индексом (311) в кубической ячейке с удвоенным перовскитным параметром $a = 2 \times a_{\text{пер}}$ или как (211), (013) или (112) в ромбической ячейке $a = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $b = 2 \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$. Необходимо отметить, что интенсивность этого рефлекса возрастала с увеличением содержания кальция (Рисунок 2.7). Принимая во внимание, что незамещенный оксид $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ кристаллизуется в ромбической ячейке (пр. гр. *Imma*, $a = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $b = 2 \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$), можно предположить, что и составы $0.1 \leq x \leq 0.3$ имеют эту же кристаллическую структуру.

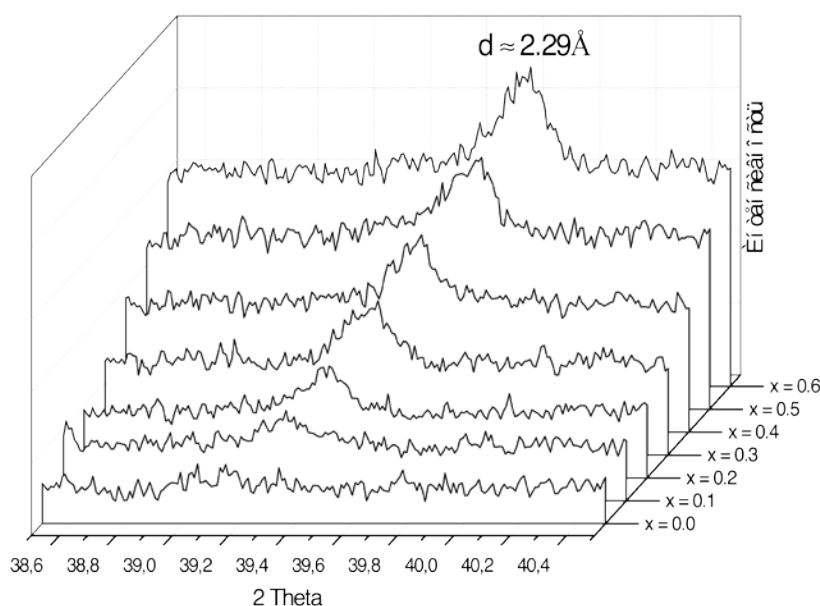


Рисунок 2.7 - Фрагмент дифрактограммы $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, показывающий увеличение интенсивности сверхструктурного рефлекса $d \sim 2.29 \text{ \AA}$, который имеет индекс (311) в ячейке $a = 2 \times a_{\text{пер}}$ или (211), (013) или (112) в ромбической ячейке $a = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $b = 2 \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$.

На рентгенограммах образцов $0.4 \leq x \leq 0.6$ помимо рефлекса с межплоскостным расстоянием $d \sim 2.29 \text{ \AA}$ присутствовали сверхструктурные отражения, которые можно проиндексировать в ромбической ячейке $a = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $b = 2 \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$ (Рисунок 2.8). Условия погасаний рефлексов на рентгенограммах образцов $0.4 \leq x \leq 0.6$, т.е. присутствие отражений, отвечающих условию $h+k+l \neq 2n$, (см. врезку на Рисунке 2.8), показывает, что симметрия кристаллической структуры этих образцов отлична от структуры недопированного $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ и соответствует ромбической структуре $a = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $b = 2 \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, пр.гр. *Pnma* (структурный тип GdFeO_3). Образцы с содержанием кальция $x \geq 0.7$ были многофазными и содержали наряду с перовскитной

фазой также примесь $\text{Ca}_2(\text{Mn,Co})\text{O}_4$. Параметры элементарных ячеек перовскитных фаз в образцах $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.75$ представлены в Таблице 2.3.

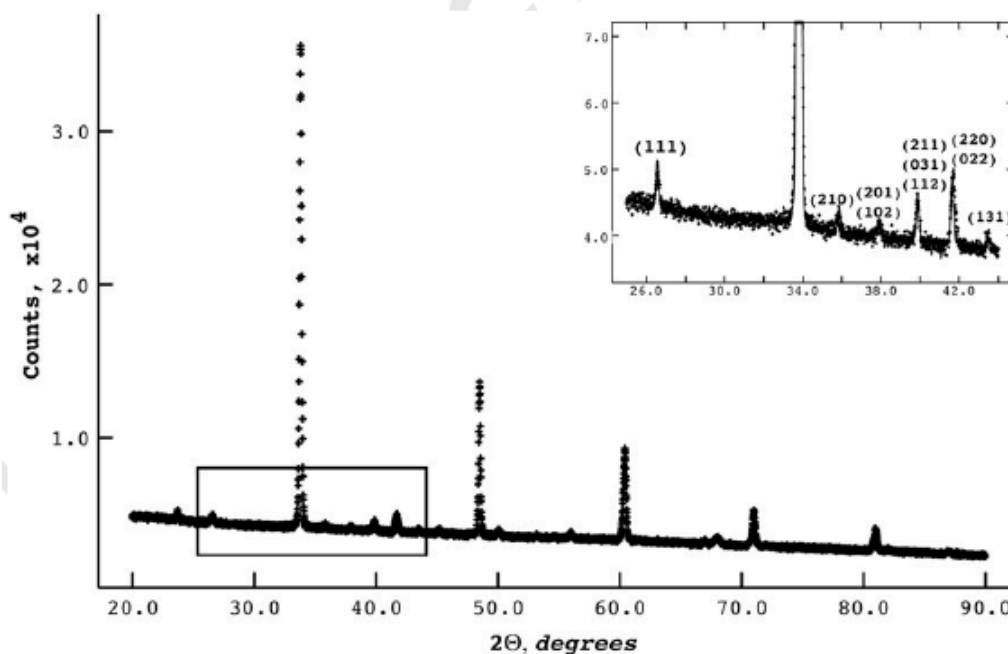


Рисунок 2.8 - Рентгенограмма образца $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$. Во врезке показаны сверхструктурные рефлексы, которые проиндексированы в ромбической

ячейке $a = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, $b = 2 \times a_{\text{пер}}$, $c = \sqrt{2} \times a_{\text{пер}}$, пр.гр. $Rnma$.

Таблица 2.3 - Фазовый состав, параметры элементарных ячеек и КТР образцов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.0 < x \leq 0.75$.

x	Параметры ячейки, Å	КТР, ppm K^{-1} **
0.1	$a = 7.6018(7)^*$	16.7
0.2	$a = 7.5860(6)^*$	16.0
0.3	$a = 7.5708(5)^*$	15.8
0.4	$a = 5.3436(1)$; $b = 7.5567(2)$; $c = 5.3384(1)$	15.7
0.5	$a = 5.3329(2)$; $b = 7.5384(3)$; $c = 5.3234(2)$	15.3
0.6	$a = 5.3249(1)$; $b = 7.5161(2)$; $c = 5.3048(1)$	15.0
0.7	$a = 5.3149(2)$; $b = 7.4932(3)$; $c = 5.2954(2)$ + $\text{Ca}_2(\text{Mn, Co})\text{O}_4$ (~3%)	-
0.75	$a = 5.339(2)$; $b = 7.487(3)$; $c = 5.281(2)$ + $\text{Ca}_2(\text{Mn,Co})\text{O}_4$ 10%	-

Исследование образца $\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ при помощи электронной дифракции подтвердило пространственную группу и параметры ячейки присутствующей в нем перовскитной фазы. Благодаря близости параметров a и c элементарной ячейки (Таблица 2.3), в пределах кристаллитов наблюдается сильное двойникование (Рисунок 2.9). Это утверждение можно проиллюстрировать при помощи Рисунка 2.9(a), на котором приведено изображение электронной дифракции перовскитной фазы в образце $\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.70}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ с части кристаллита, показанного на Рисунке 2.9. Данное изображение представляет собой суперпозицию дифракционных изображений зон $[10\bar{1}]$ и $[010]$ (Рисунок 2.9b-c).

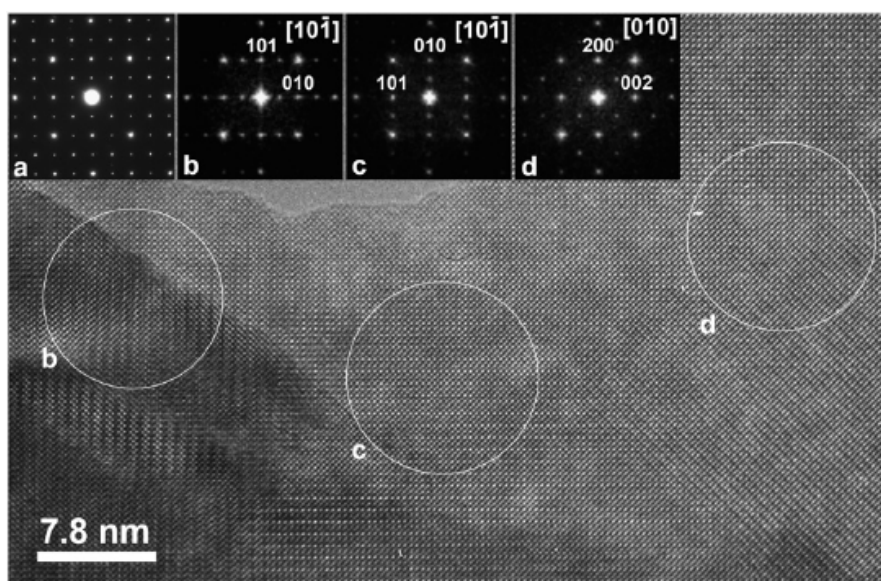


Рисунок 2.9 - Изображение микроскопии высокого разрешения, а также соответствующее изображение электронной дифракции (a) для перовскитной фазы в образце $\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$. Фурье образы с выделенных участков приведены на Рисунке 2.9(b), (c) и (d). Индексы отражений приведены в ромбической ячейке $a=\sqrt{2}\times a_{\text{пер}}$, $b=2\times a_{\text{пер}}$, $c=\sqrt{2}\times a_{\text{пер}}$, пр.гр. $Pnma$.

Зависимость параметров a и c элементарной ячейки $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ от состава (x) приведена на Рисунке 2.10. Видно, что с увеличением содержания кальция происходит снижение фактора толерантности (t -фактора) от 0.973 для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$ до 0.962 для гипотетической фазы $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$. Наибольшее ромбическое расщепление наблюдается в случае перовскитной фазы, присутствующей в многофазном образце $x=0.75$. Параметры ее элементарной ячейки, а также объем явно выпадают из общей зависимости, наблюдаемой для других составов (Рисунок 2.10). Анализ содержания катионов в этой перовскитной фазе, определенный методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) показал, что она содержит

меньше кобальта, чем требует номинальный состав образца, и ее состав отвечает формуле $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{3-y}$. Однофазный образец этого состава был приготовлен при отжиге стехиометрической смеси CaCO_3 , Y_2O_3 , MnO_2 и Co_3O_4 при 1573 К, 48 часов. Кислородное содержание этой фазы отвечает составу $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92(1)}$. Необходимо отметить, что данная фаза не имеет значимой области гомогенности, поскольку все попытки получить однофазные образцы при варьируемых соотношениях Co/Mn или Ca/Y оказались безуспешными.

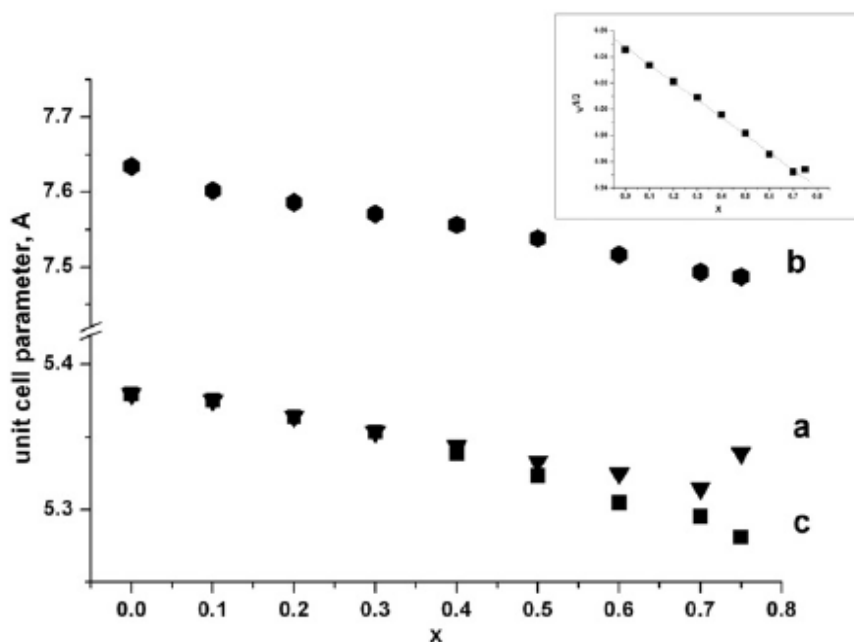


Рисунок 2.10 - Зависимость параметров a и c элементарной ячейки $\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ от состава (x). Во врезке показана зависимость объема элементарной ячейки от состава.

Кристаллическая структура $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{2.92}$ была уточнена с использованием нейтронографических данных. На нейтронограмме присутствовал ряд слабых ($I < 3\%$) отражений, которые не удалось приписать ни одной из известных фаз. Исходные координаты атомов для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда были взяты из структуры CaMnO_3 . Отношение Ca/Y было зафиксировано в соответствии с номинальным составом фазы и не уточнялось. Кислородное содержание было также зафиксировано в соответствии с данными химического анализа. Было протестировано три различных модели распределения кислородных вакансий в кристаллической структуре данной фазы. В двух из них предполагалось равномерное распределение кислородных вакансий по позициям $4c$ или $8d$ в пространственной группе Pnma . В третьей модели предполагалось разупорядочение кислородных вакансий по этим

двум позициям. Нами не было обнаружено какого-либо существенного отличия между результатами уточнения структуры в этих трех моделях. В результате конечное уточнение кристаллической структуры проводили в модели с неупорядоченным распределением кислородных вакансий. Уточненные величины атомных координат, атомных смещений, а также избранные межатомные расстояния представлены в Таблице 2.4. Наблюдаемая, расчетная, а также разностная нейтронограмма для $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{2.92}$ приведены на Рисунке 2.11.

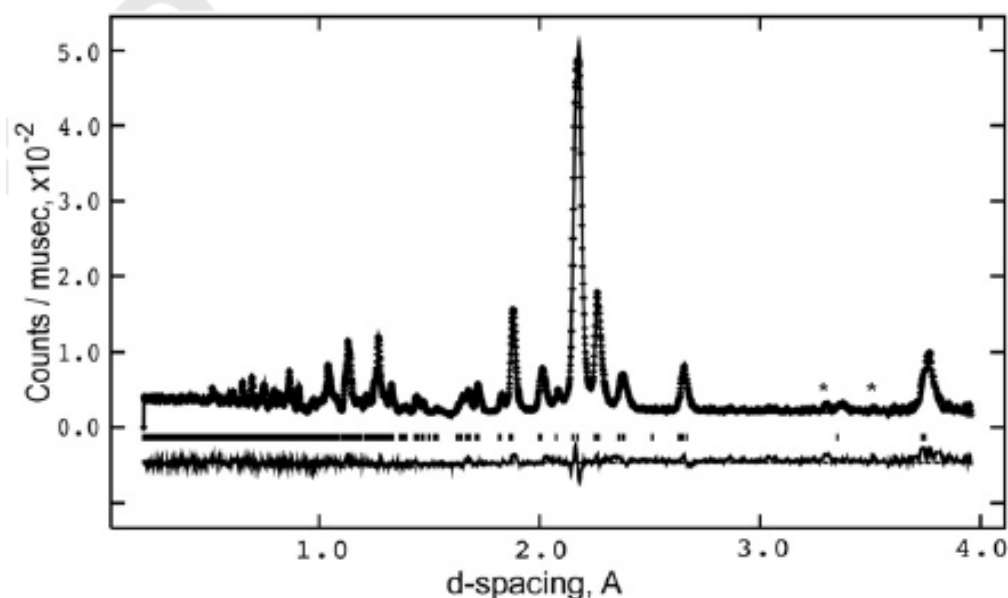


Рисунок 2.11 - Наблюдаемая, расчетная, а также разностная нейтронограмма для $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{2.92}$.

Таблица 2.4 - Координаты атомов, атомные смещения (A) и избранные межатомные расстояния (Å) (B) в кристаллической структуре $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$ (пр.гр. Pnma, $a=5.36595(4)$, $b=7.5091(6)$, $c=5.2992(4)$ Å, $R_p=0.0570$, $R_{wp}=0.0563$, $\chi^2=4.255$).

(A)

Атом, поз.	x	y	z	U, Å ² (x100)	заселенность
Ca/Y, 4c	0.0423(4)	0.25	-0.0124(7)	0.83(4)	0.75/0.25
Co/Mn, 4a	0	0	0.5	0.05(6)	0.141(3)/0.859(3)
O1, 4c	0.4834(4)	0.25	0.0728(6)	0.49(5)	0.973
O2, 8d	0.2932(3)	0.0388(3)	-0.2922(3)	0.59(3)	0.973

(B)

Ca/Y-O1= 2.352(5), 2.406(3), 2.986(5); Ca/Y-O2=2.320(3) (x2), 2.553(3) (x2), 2.615(3) (x2)

Co/Mn-O1= 1.9185(6) (x2); Co/Mn-O2= 1.942(2) (x2), 1.927(2) (x2)

2.2.3 Синтез и характеристика перовскитоподобных оксидов $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $y = 0.1, 0.2$ и 0.3 и $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$

Из литературы известно, что одним из недостатков катодных материалов на основе перовскитов переходных металлов является их высокая реакционная способность по отношению к материалам электролита. Поскольку стандартные материалы электролита представляют собой кислотные оксиды ($(Zr, Y)O_{2-x}$ (YSZ) или $(Ce, Gd)O_{2-x}$ (GDC)), то их реакционная способность по отношению к перовскитоподобным материалам зависит от содержания в последних катионов щелочноземельных или редкоземельных металлов, которые образуют основные оксиды. Наибольшей реакционной способностью обладают перовскиты, содержащие катионы бария или стронция, а также крупные катионы редкоземельных металлов, такие как лантан. Поэтому представляет интерес синтез перовскитов переходных металлов, содержащих в качестве А-катиона небольшие по размеру катионы кальция и редкоземельных металлов, например, иттрия. Можно ожидать, что такие фазы будут обладать меньшей реакционной способностью по отношению к материалам электролитов на основе кислотных оксидов $(Zr, Y)O_{2-x}$ (YSZ) или $(Ce, Gd)O_{2-x}$ (GDC). Следует отметить, что перовскиты, содержащие в своем составе небольшие по размеру катионы имеют низкие факторы толерантности, и значит, существенно искаженную структуру перовскита. Это приводит к сужению зоны проводимости в этих перовскитах и снижению их электропроводности. Поэтому необходимо, чтобы они содержали катионы переходных металлов, обеспечивающих высокую электропроводность - Co^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{3+} и др.

В ходе выполнения проекта в 2012 году нами было проведен синтез подобного типа перовскитов составов $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, $0.1 \leq x \leq 0.5$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, а также $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.3$.

Для синтеза использовали как цитратный, так и стандартный керамический методы синтеза (см. Раздел 1.1). В качестве исходных веществ использовались:

- ацетилацетонат железа $FeC_{15}H_{21}O_6$ или ацетат марганца $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 2.07H_2O$ (чда);
- карбонат кальция $CaCO_3$ (осч);
- оксид иттрия Y_2O_3 (чда);
- нитрат кобальта шестиводный $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (хч);
- моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (чда).

При цитратном методе синтеза полученную смесь компонентов в расплаве моногидрата лимонной кислоты нагревали на газовой горелке до потемнения и

затвердевания реакционной массы. Полученную гомогенную массу разлагали на воздухе при температуре 723-773 К в течение 24 часов. Прекурсор отжигали на воздухе при T=1423-1473 К в течение 24 часов. При керамическом методе синтеза оксиды исходных металлов, а также карбонат кальция отжигали при 1023-1573 К в течение 24 - 48 часов.

2.2.3.1 Перовскиты $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-y}$

Необходимо отметить, что нам не удалось синтезировать однофазные образцы указанных составов при использовании стандартного керамического метода синтеза. В этом случае образцы помимо перовскитной фазы содержали также значительное количество примеси $Y_3Fe_5O_{12}$. В случае цитратного метода синтеза удалось синтезировать однофазные образцы в узком интервале составов $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.2$, $y = 0.1, 0.2$ и 0.3 . В случае образцов с большим содержанием кобальта или кальция, наблюдалось образование значительного количества примеси $Ca_2Fe_2O_5$ и непрореагировавшего оксида Y_2O_3 . Результаты рентгенофазового анализа однофазных или содержащих небольшое количество примеси образцов представлены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Условия синтеза и фазовый состав образцов $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, $0.1 \leq x \leq 0.2$, $y = 0.1, 0.2$ и 0.3 .

Состав	Условия	Параметры элементарной ячейки	Примеси
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_3$	цитратный синтез, отжиг 773К 12ч, 1473К 40 часов	$a=5.5807(4)\text{Å}$ $b = 7.5859(6)\text{Å}$ $c= 5.2767(3)\text{Å}$	перовскитоподобная фаза, 7%
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	цитратный синтез, отжиг 773К 12ч, 1473К 30 часов	$a =5.5579(7)\text{Å}$ $b =7.5707(9)\text{Å}$ $c =5.2655(5)\text{Å}$	нет

Продолжение Таблицы 2.5

$Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_3$	цитратный синтез, отжиг 773К 12ч, 1473К 36 часов	$a=5.5474(3) \text{ \AA}$ $b=7.5391(5) \text{ \AA}$ $c=5.2515(3) \text{ \AA}$	перовскитоподобная фаза, 6%
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_3$	цитратный синтез, отжиг 773К 12ч, 1473К 40 часов	$a=5.5770(5) \text{ \AA}$ $b=7.5837(7) \text{ \AA}$ $c=5.2785(5) \text{ \AA}$	нет
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	цитратный синтез, отжиг 773К 12ч, 1473К 40 часов	$a=5.5606(7) \text{ \AA}$ $b=7.5649(11) \text{ \AA}$ $c=5.2650(7) \text{ \AA}$	
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_3$	цитратный синтез, отжиг 773К 12ч, 1423К 24 часа	$a=5.5504(4) \text{ \AA}$ $b=7.5439(6) \text{ \AA}$ $c=5.2548(4) \text{ \AA}$	2% $Ca_2Fe_2O_5$ перовскитоподобная фаза, 8%

На Рисунках 2.12-2.14 приведены дифрактограммы некоторых полученных образцов. Рефлексы на дифрактограммах приведенных в Таблице 2.5 образцов были проиндексированы в ромбической сингонии в предположении структурного типа $GdFeO_3$. На Рисунках 2.15 и 2.16 показаны зависимости параметров, а также объемов элементарных ячеек полученных образцов $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ от содержания кобальта (y). Видно, что замещение железа на кобальт приводит к уменьшению объема элементарных ячеек полученных фаз. Это связано с тем, что ионный радиус катионов Fe^{3+} ($r=0.645 \text{ \AA}$, высокоспиновое состояние) больше, чем для Co^{3+} ($r=0.61 \text{ \AA}$, высокоспиновое состояние; 0.525 \AA , низкоспиновое состояние).

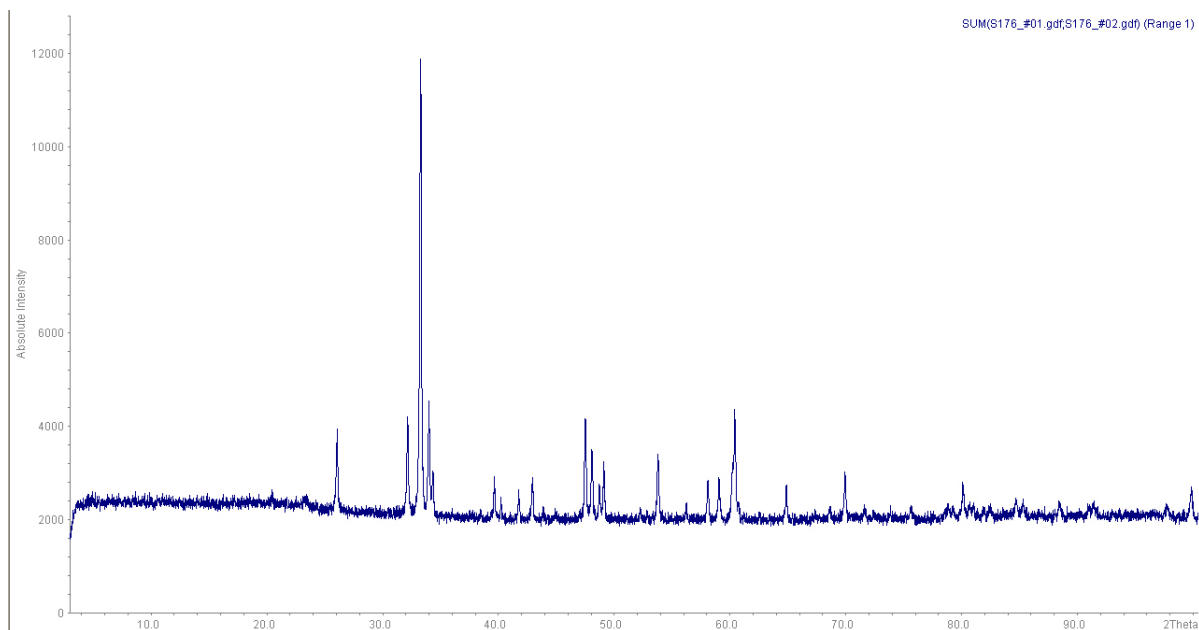


Рисунок 2.12 - Дифрактограмма образца $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$.

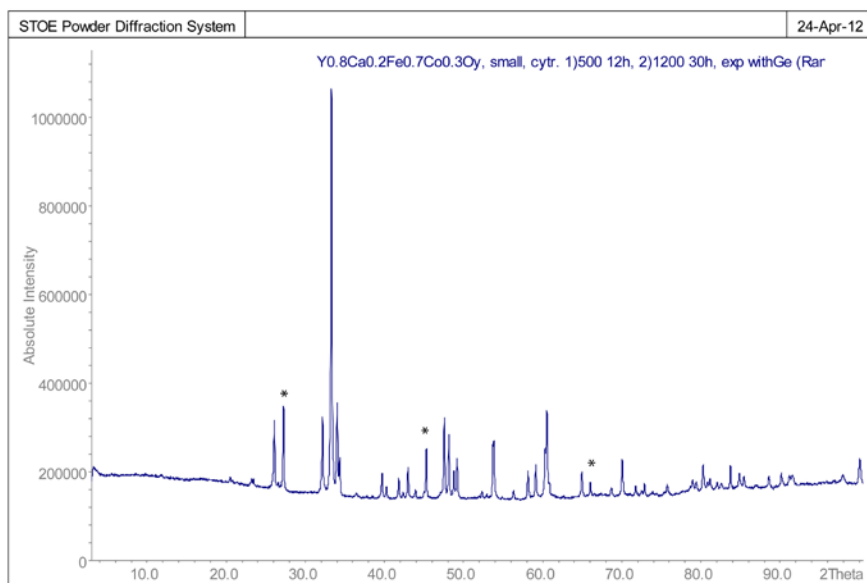


Рисунок 2.13 - Дифрактограмма образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-y}$. Символами (*) отмечены рефлексы, относящиеся к металлическому германию, использованного в качестве внутреннего стандарта.

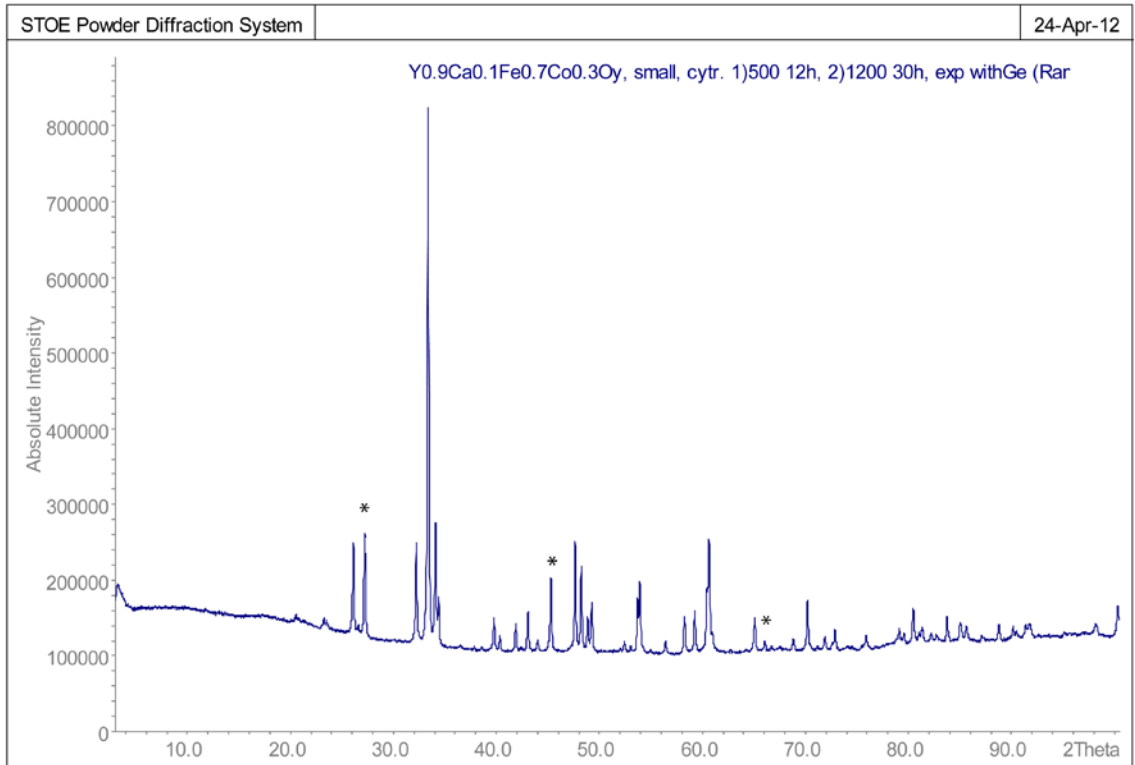


Рисунок 2.14 - Дифрактограмма образца $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-y}$. Символами (*) отмечены рефлексы, относящиеся к металлическому германию, использованного в качестве внутреннего стандарта.

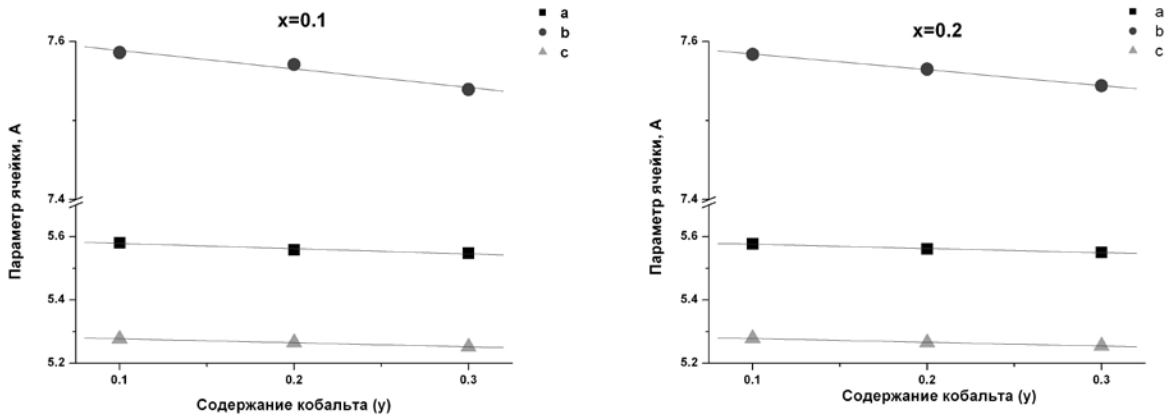


Рисунок 2.15 - Зависимости параметров элементарных ячеек $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-y}$, $x = 0.1$ и 0.2 от содержания кобальта (y).

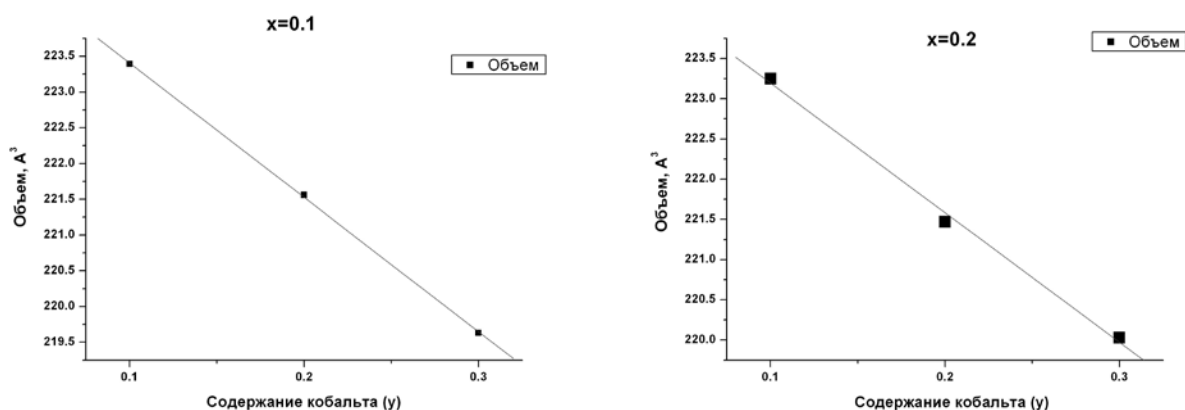


Рисунок 2.16 - Зависимости объема элементарных ячеек $Y_{1-x}Ca_xFe_{1-y}Co_yO_{3-y}$, $x = 0.1$ и 0.2 от содержания кобальта (y).

2.2.3.2 Перовскиты $Y_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Co_yO_{3-y}$

Синтез оксидов $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.3$, проводился двумя методами: твердофазным и цитратным (Раздел 1.1). Результаты рентгенофазового анализа образцов представлены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Условия синтеза и фазовый состав образцов $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$

Состав	Условия	Параметры элементарной ячейки	Примеси
$Y_{0.9}Ca_{0.1}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$	цитратный синтез, отжиг 773, 1573К 48 часов	$a = 5.2589(10) \text{ \AA}$ $b = 5.6413(10) \text{ \AA}$ $c = 7.4499(23) \text{ \AA}$	не идентифицированная примесь ($d = 2.95 \text{ \AA}$, инт. 1.6%)
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$	цитратный синтез, отжиг 773, 1573К 48 часов	$a = 5.2666(9) \text{ \AA}$ $b = 5.5890(10) \text{ \AA}$ $c = 7.4623(15) \text{ \AA}$	нет
$Y_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$	цитратный синтез, отжиг 773, 1573К 48 часов	$a = 5.2722(11) \text{ \AA}$ $b = 5.5363(9) \text{ \AA}$ $c = 7.4685(12) \text{ \AA}$	нет

Продолжение таблицы 2.6

$Y_{0.9}Ca_{0.1}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$	твёрдофазный отжиг 1573К 48 часов	$a = 5.2600(12) \text{ \AA}$ $b = 5.645(3) \text{ \AA}$ $c = 7.449(4) \text{ \AA}$	Y_2O_3 инт. 20% + не идентифицированная примесь ($d = 2.81 \text{ \AA}$, $d = 2.15 \text{ \AA}$)
--	---	--	--

Рентгенограммы всех полученных образцов были проиндексированы в ромбической сингонии в предположении структурного типа $GdFeO_3$. В качестве примера на Рисунке 2.17 представлена дифрактограмма образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$.

Как и следовало ожидать, большая гомогенизация исходных веществ, происходящая в ходе цитратного синтеза, позволила получить однофазные образцы, в то время как изготовленный твердофазным методом образец оказался сильно загрязненным Y_2O_3 и другими примесями. Параметры элементарной ячейки оксидов изменяются с увеличением содержания кальция: параметр a растет, b - уменьшается.

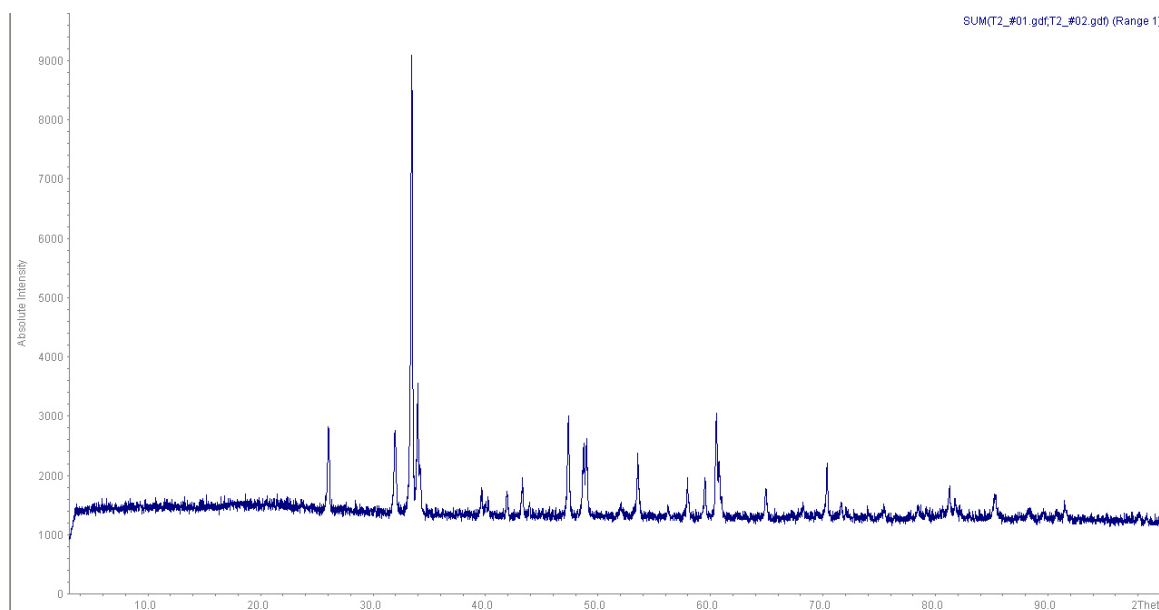


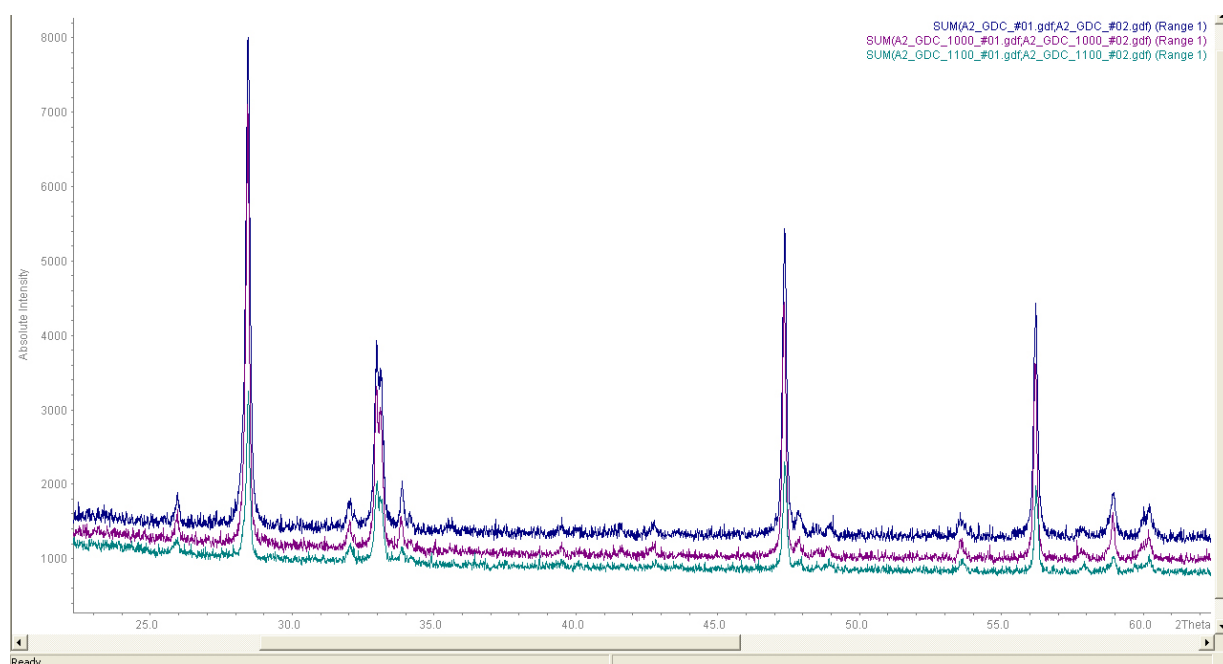
Рисунок 2.17 - Дифрактограмма образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$.

2.2.3.3 Исследование химического взаимодействия $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ с материалами электролитов GDC и YSZ

Было проведено исследование взаимодействия оксида $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ с материалами, используемыми в ТОТЭ в качестве электролита - YSZ и GDC. Для этого электролита использовались следующие порошки GDC и YSZ: YSZ, $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$, TZ-8Y, TOSOH (Япония); GDC, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, Fuel Cell Materials

(США). Порошки оксидов, полученных цитратным методом, смешивались с порошками электролитов и последовательно отжигались при 1173, 1273 и 1373 К. После каждого отжига проводился рентгенофазовый анализ смеси порошков.

На Рисунках 2.18 и 2.19 представлены дифрактограммы смесей $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ с YSZ и GDC после отжигов при 1173, 1273 и 1373 К. В случае $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$ рентгенофазовый анализ не выявил взаимодействия с GDC при всех температурах, а в случае YSZ - при 1173 и 1273 К. При 1373 К наблюдались сдвиги некоторых рефлексов YSZ и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$, что свидетельствует о взаимодействии соединений. В случае $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ взаимодействия с YSZ и GDC не происходит.



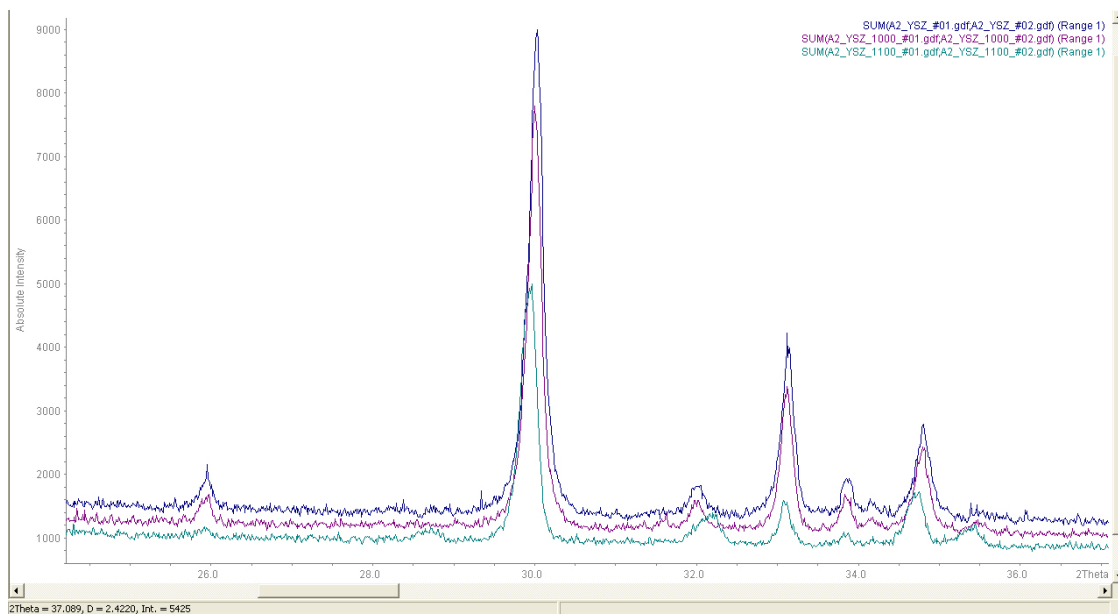
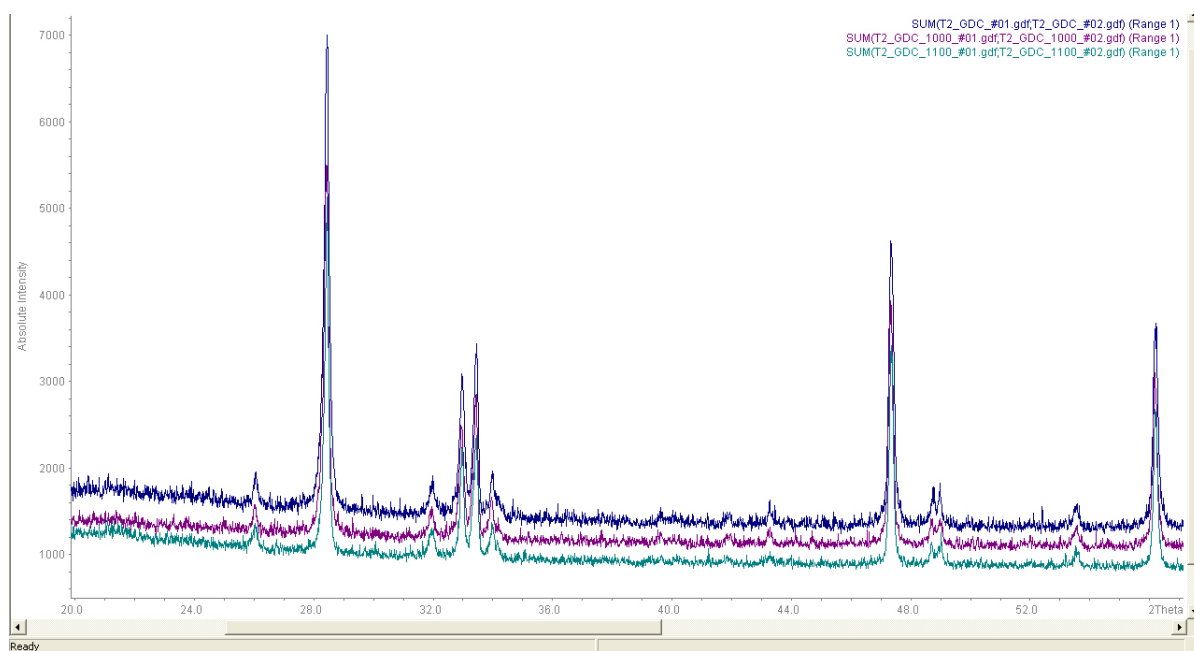


Рисунок 2.18 - Дифрактограммы смесей $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$ - GDC (вверху) и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$ - YSZ (внизу), отожженных при 1173, 1273 и 1373К (синий, фиолетовый и зеленый цвета, соответственно).



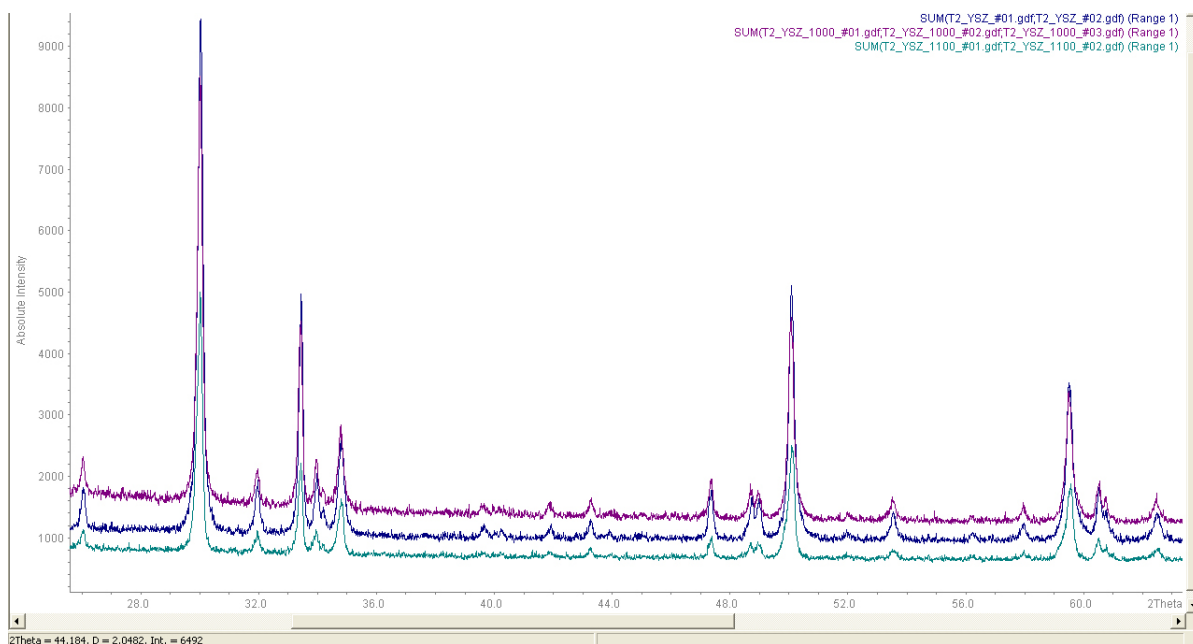


Рисунок 2.19 - Дифрактограммы смесей $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ - GDC (вверху) и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ - YSZ (внизу), отожженных при 1173, 1273 и 1373 К (синий, фиолетовый и зеленый цвета, соответственно).

2.2.4. Синтез и исследование А-дефицитных перовскитов $La_{(1-(x/3))}Co_{1-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$

В ходе выполнения проекта в 2011 году нами было обнаружено существование А-дефицитных перовскитов в системе $La_{1-y}Co_{1-x}(Mg,Nb)_xO_3$, 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. На первом этапе был проведен синтез и исследована композиционная область существования фаз $La_{(1-(x/3))}Co_{1-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$. Было обнаружено, что в зависимости от содержания кобальта симметрия кристаллической структуры этих фаз изменяется от моноклинной ($x=0.5$) до ромбической ($x=0.25$) и ромбоэдрической ($x=0.05$).

В качестве объекта исследования влияния дефицита А-катионов на кислород-ионную проводимость в перовскитах наилучшим образом подходил бы состав с содержанием кобальта больше 50% по отношению к остальным В-катионам, т.к. в этом случае можно было бы ожидать более высокую кислород-ионную проводимость, связанную с наличием достаточного количества связей Co-O-Co. Рентгенограмма образца состава $La_{0.925}Co_{0.775}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.225}O_3$ (OE226) была проиндексирована в ромбической сингонии, параметры ячейки составили $a=5.5080(4)$ Å, $b=7.7983(5)$ Å, $c=5.5299(4)$ Å, пр.

гр. Pnma. На Рисунке 2.20 представлена рентгенограмма этого образца с отмеченным положением разрешенных по симметрии дифракционных отражений.

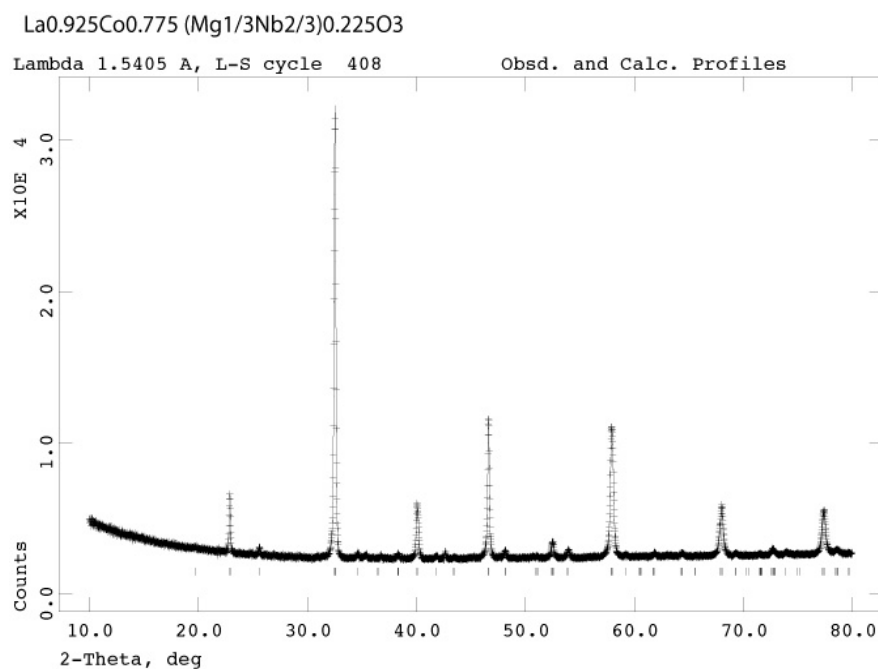


Рисунок 2.20 - Рентгенограмма образца $\text{La}_{0.925}\text{Co}_{0.775}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.225}\text{O}_3$. Внизу отмечены разрешенные в пр. гр. Pnma рефлексы.

К сожалению, из-за высокой корреляции между заселенностью позиции лантана, а также соотношением катионов Co, Mg и Nb в B-подрешетке структуры перовскита, не удастся достоверно уточнить содержание лантана. Данные ЛРСА образца $\text{La}_{0.925}\text{Co}_{0.775}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.225}\text{O}_3$ (см. Таблицу 2.7) показывают, что благодаря большому разбросу в содержании катионов в различных кристаллитах не удастся достоверно установить их содержание. Кроме того, из-за невысокой точности определения содержания катионов методом ЛРСА, а также небольшого дефицита лантана в фазе, было принято решение использовать фазу с большим дефицитом лантана, но содержащую меньшее количество катионов кобальта – $\text{La}_{0.865}\text{Co}_{0.5}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}\text{O}_3$. Учитывая, что при уточнении ее кристаллической структуры было установлено упорядочение катионов в B-подрешетке, то ее формула в дальнейшем будет записана как $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$.

Таблица 2.7 – Содержание различных катионов в кристаллитах $\text{La}_{0.925}\text{Co}_{0.775}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.225}\text{O}_3$ по данным ЛРСА. В последней строке приведены расчетные исходя из химической формулы величины содержания катионов.

La, ат %	Co, ат %	Mg, ат %	Nb, ат %
48.5	38.3	1.7	11.5
50.5	38.6	1.4	9.5
48.8	35.9	2.8	12.5
45.0	50.1	0.7	4.2
48.9	38.0	2.3	10.8
49.1	38.5	2.0	10.4
50.3	39.7	1.0	9
50.9	39.6	1.0	8.5
48.05	40.25	3.90	7.80

Кристаллическую структуру $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$ уточняли методом Ритвельда на основании рентгенографических данных. Кристаллическую структуру $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$ при комнатной температуре можно описать в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$) с углом моноклинности, близким к 90° . Описание структуры в этой пространственной группе подразумевает наличие двух позиций для В-катиона с их упорядоченным заселением (в нашем случае одна позиция занята катионами Co и Mg, другая – Co и Nb). Прямым доказательством моноклинной симметрии служит присутствие рефлекса (011), который запрещен в ромбической сингонии в пространственной группе $Pbnm$ (правила погасания $h0l, h+l=2n$; и $0kl, k=2n$). При уточнении структуры, во избежание корреляции между величинами заселенностей позиции катионов лантана, а также В-катионов, заселенность позиции лантана фиксировалась на значении, отвечающему номинальному составу образца. На первоначальном этапе уточнения в обе В-позиции в структуре были помещены катионы кобальта. Уточнение заселенностей этих позиций показало, что в одной из них находится помимо кобальта “легкий” магний, тогда как во второй – “тяжелый” ниобий. Необходимо отметить, что соотношение катионов Co, Mg и Nb, вычисленное из величин заселенностей позиций катионов кобальта, полностью соответствует стехиометрическому составу образца. При конечном уточнении структуры заселенности позиций В-катионов были зафиксированы на следующих значениях: позиция 2b – $2/3\text{Co}+1/3\text{Mg}$; позиция 2в -

1/3Co+2/3Nb. На Рисунке 2.21 представлены экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$, в Таблице 2.8 приведены кристаллографические данные и атомные координаты.

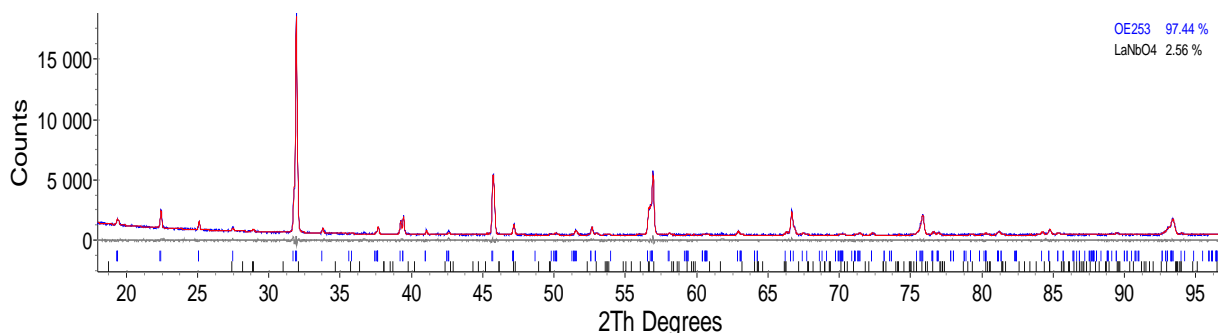


Рисунок 2.21 - Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$.

Таблица 2.8 - Кристаллографические данные и атомные координаты в структуре $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$.*

$P2_1/n$		$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$
параметры		5.5978 (1)	5.6364(2)	7.9277 (3)	90.07(2)
атом	поз.	x	x	y	заселенность
La	4e	-0.007(1)	-0.0372(5)	0.2528(8)	0.865
Co1/Mg	2b	0.5	0	0	0.667/0.333
Co2/Nb	2d	0	0.5	0	0.333/0.667
O1	4e	0.287(6)	0.309(7)	-0.006(6)	1
O2	4e	0.216(6)	0.793(8)	-0.053(6)	1
O3	4e	0.393(6)	0.004(5)	0.253(5)	1

* $R_{wp}=7.86$, $R_p=6.17$, $GOF=1.14$, $R\text{-Bragg}=1.254$.

2.2.5 Синтез и исследование сложных со слоистой перовскитоподобной структурой $(A,A')_2\text{MO}_{4+y}$, A, A' - La, Pr, Sr, M = Ni, Co, Cu

Из литературы известно, что никелаты редкоземельных металлов $\text{R}_2\text{NiO}_{4+y}$, R=La, Pr, Ni имеют высокую кислород-ионную проводимость и рассматриваются в качестве перспективных материалов среднетемпературных ТОТЭ [14,15]. Их структура является слоистой (см. Рисунок 2.22) и ее можно представить в виде чередующих блоков со структурой перовскита и каменной соли (структурный тип K_2NiF_4).

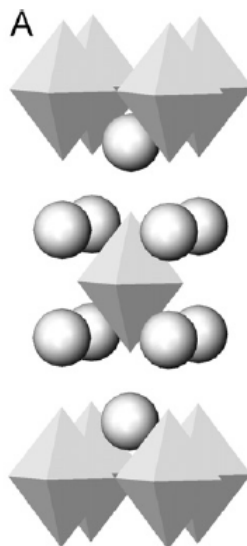


Рисунок 2.22 - Кристаллическая структура R_2NiO_{4+y} , $R=La, Pr, Ni$.

Особенностью данной кристаллической структуры является наличие тетраэдрических пустот в блоке каменной соли, которые могут быть заняты дополнительными атомами кислорода, тем самым создавая условия для возникновения «избыточного» кислородного содержания у некоторых фаз с этой структурой, например, для никелатов R_2NiO_{4+y} . Кроме того, эти пустоты принимают непосредственное участие в транспорте ионов кислорода [16]. Несмотря на наличие высокой кислород-ионной проводимости у никелатов R_2NiO_{4+y} , $R=La, Pr, Ni$, их устойчивость при высоких температурах невелика. Поэтому представляет интерес поиск и изучение свойств других фаз со структурой K_2NiF_4 , содержащих катионы 3d переходных металлов. В частности, к этому структурному типу относится купрат лантана La_2CuO_4 . Кроме того, определенный интерес могут представлять оксиды $R_2(Ni,M)O_{4+y}$, в которых часть никеля замещена на другой катион переходного металла, обеспечивающего высокую электронную проводимость, например, на кобальт. Поэтому в ходе выполнения проекта в 2012 году нами был проведен синтез и исследование сложных оксидов со структурой K_2NiF_4 - допированного кобальтом $La_{2-x}Pr_x(Cu,Co)O_{4\pm\delta}$, $La_{2-x}Pr_xCuO_{4\pm\delta}$, а также $(Pr,Sr)_2(Ni,Co)O_4$.

2.2.5.1 Синтез и исследование $La_{2-x}Pr_xCu_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ и $La_{2-x}Pr_xCuO_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.4$) со структурой K_2NiF_4

Для синтеза купратов состава $La_{2-x}Pr_xCuO_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.4$) и $La_{2-x}Pr_xCu_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$; $y = 0.05; 0.1$) в качестве исходных реагентов использовали оксиды La_2O_3 , Pr_6O_{11} , CuO и Co_3O_4 . Оксид меди получали разложением малахита $(CuOH)_2CO_3$

при температуре 573 К. Коммерчески доступный оксид празеодима Pr_6O_{11} предварительно прокачивали при температуре 623 К в течение 24 часов; оксиды лантана и кобальта - в течение 4 часов при температуре 1073 К, а оксид меди – 4 часа при 673 К.

Образцы всех исследуемых в работе купратов редкоземельных элементов получали твердофазным методом на воздухе. Для получения составов $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.4$) и $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5; y = 0.05; 0.1$) рассчитанные количества исходных веществ взвешивали на весах “Sartorius” с аналитической точностью, после чего полученную смесь перемалывали в планетарной мельнице с добавлением гептана в течение 60 мин. и выдерживали на воздухе до удаления растворителя. Полученный порошок подвергали термической обработке при 1273 К в течение 90 часов с одним промежуточным помолом через 36 часов и оставляли остывать с печью.

Рентгенограммы образцов составов $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ (An 1), $\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (An 2), $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ (An 3) и $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (An 4) приведены на Рисунках 2.23-2.26, соответственно.

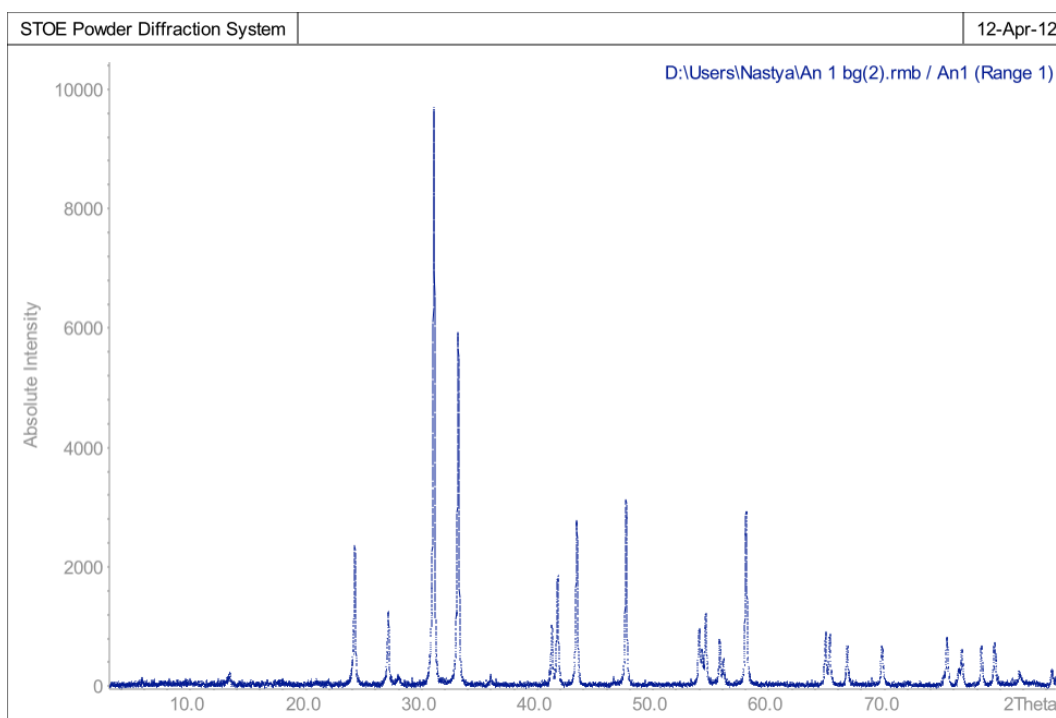


Рисунок 2.23 - Рентгенограмма образца $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$.

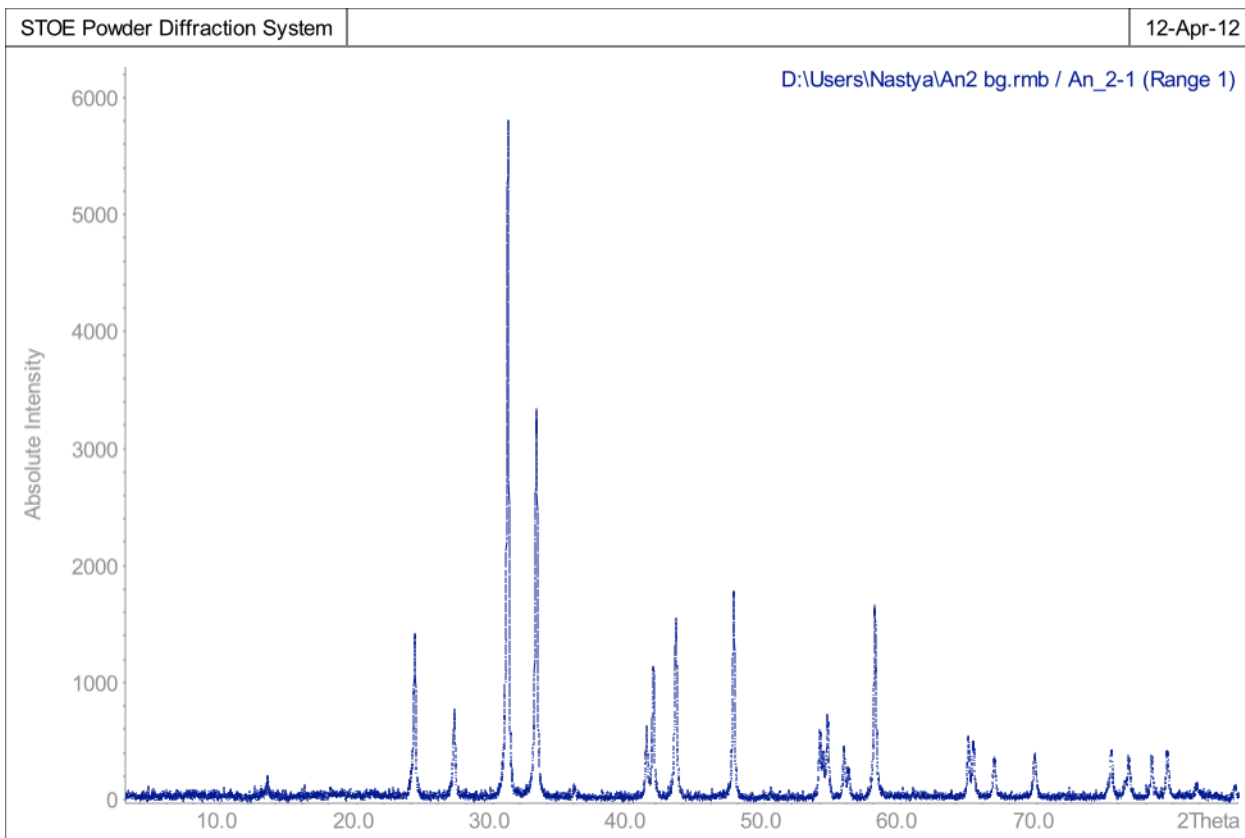


Рисунок 2.24 - Рентгенограмма образца $\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$.

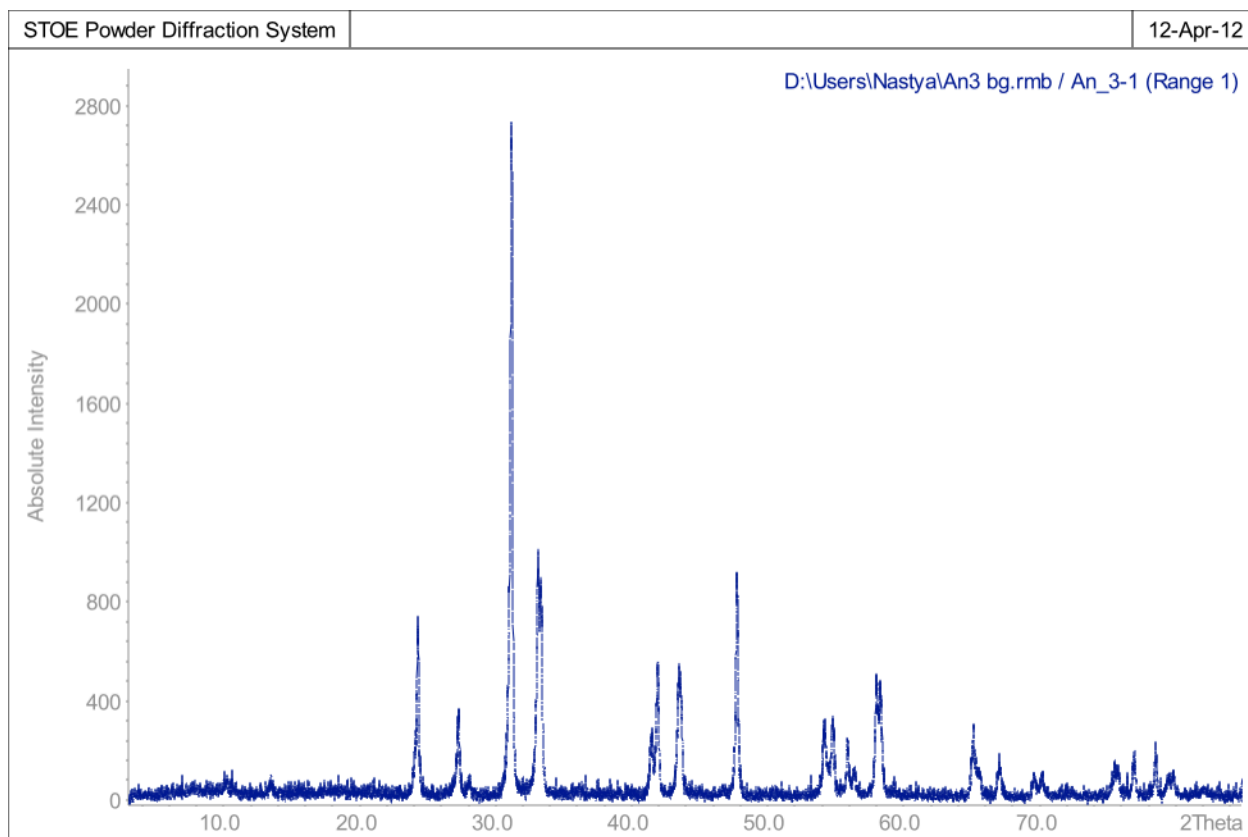


Рисунок 2.25 - Рентгенограмма образца $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$.

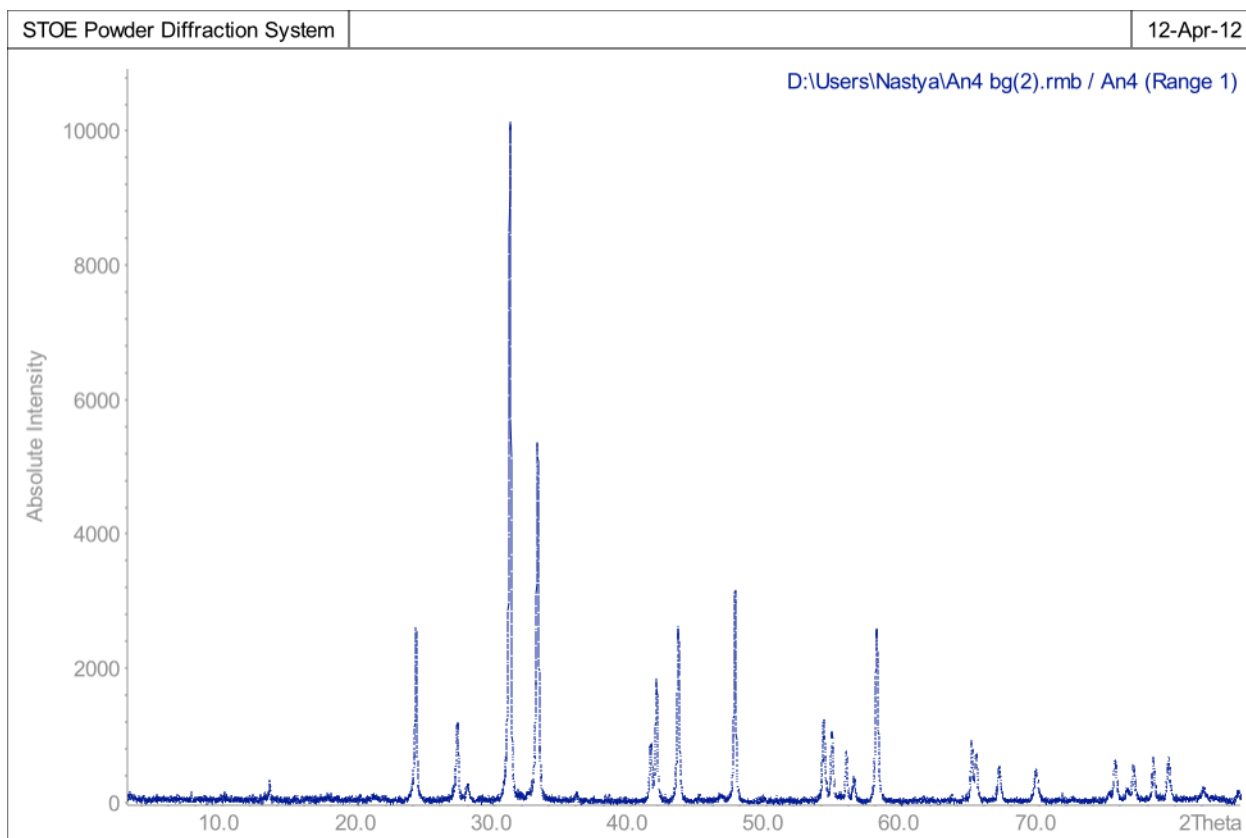


Рисунок 2.26 - Рентгенограмма образца $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$.

Рентгенограммы, полученные при комнатной температуре, были проиндексированы в тетрагональной или ромбической сингонии. Синтезированные образцы оказались практически монофазными. Рассчитанные параметры элементарных ячеек для полученных соединений приведены в Таблице 2.9.

Таблица 2.9 - Состав полученных соединений и параметры элементарной ячейки.

Состав	Структура	a, Å		c, Å
$\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	I4/mmm	3.8026(3)		13.0794(12)
$\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	I4/mmm	3.8025(3)		13.0776(14)
$\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	I4/mmm	3.8023(4)		13.0108(16)
$\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$	Fmmm	5.3564(11)	5.3922(11)	13.029(3)

Был проведен также рентгенофазовый анализ образцов составов $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.4$). Все образцы оказались однофазными. Типичная рентгенограмма приведена на Рисунке 2.27.

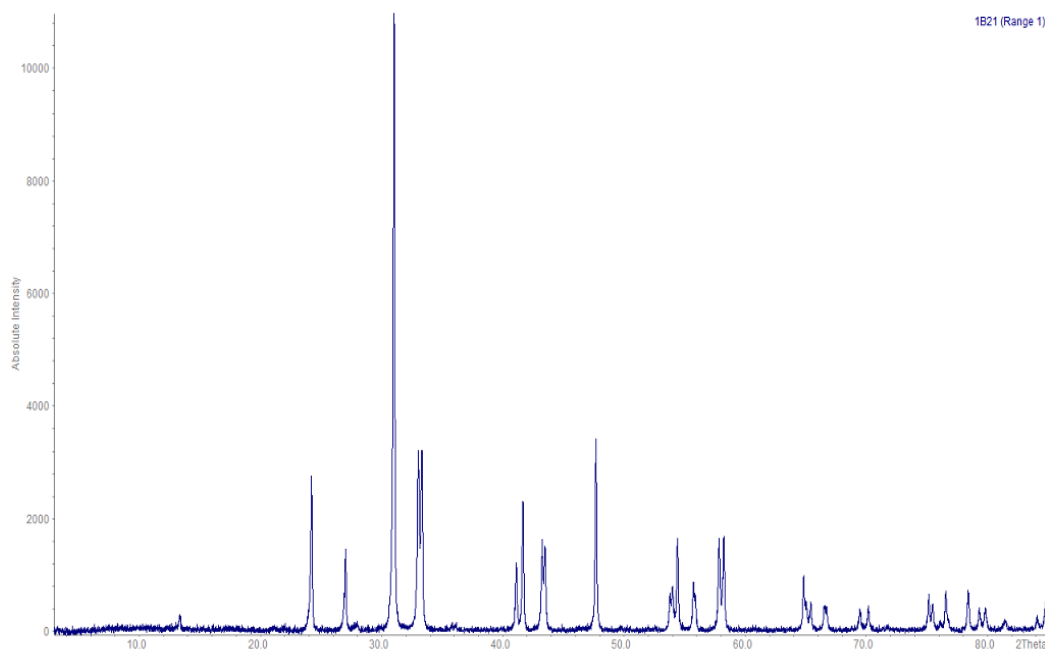


Рисунок 2.27 - Рентгенограмма образца $\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{CuO}_4$.

Рентгенограммы были проиндексированы в ромбической сингонии. Рассчитанные параметры элементарных ячеек для полученных соединений приведены в Таблице 2.10.

Таблица 2.10. - Составы и параметры элементарных ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$.

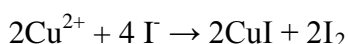
Состав	Структура	a, Å	b, Å	c, Å
$\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CuO}_4$	Fmmm	5.3518(5)	5.3994(5)	13.1185(14)
$\text{La}_{1.8}\text{Pr}_{0.2}\text{CuO}_4$	Fmmm	5.3477(6)	5.3992(5)	13.1043(15)
$\text{La}_{1.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_4$	Fmmm	5.3447(10)	5.4030(8)	13.0762(23)

Как видно из приведенных в Таблицы 2.10 данных, при увеличении содержания празеодима заметно уменьшается параметр c и объем элементарной ячейки, что связано с уменьшением радиуса редкоземельного катиона ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1.14 \text{ \AA}$, $r(\text{La}^{3+}) = 1.18 \text{ \AA}$, КЧ = 8).

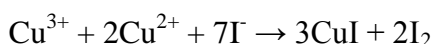
Для объяснения поведения сложных оксидов при нагревании важным фактором является величина кислородного содержания в исследуемых образцах. Как правило, количество избыточного окислителя определяют методом йодометрического титрования.

Методика определения индекса δ в купратах редкоземельных элементов основана на предположении о существовании в них ионов Cu^{2+} и Cu^{3+} (может быть и Pr^{4+} , или Co^{3+} , но суть метода от этого не изменится, так как они также являются окислителями по

одноэлектронному переходу до Pr^{3+} или Co^{2+}), которые, в зависимости от условий проведения реакции, взаимодействуют с ионами Γ по одной из следующих схем:



или



Подробно методика йодометрического титрования описана в работе [17]. Относительная ошибка определения избыточного окислителя не превышает 2%.

Для купратов $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.4$) кислородное содержание, определенное методом йодометрического титрования, совпадает в пределах погрешности со стехиометрическим ($\delta=0$). Для соединений $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5; y = 0.05; 0.1$) по результатам йодометрического титрования обнаружено избыточное содержание кислорода. Так, для образцов состава $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$ $\delta = +0.04$ (± 0.015), что соответствует формулам $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$ и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$.

Для изучения изменения кислородного содержания в исследуемых купратах при нагревании был проведен термогравиметрический анализ на воздухе в диапазоне температур 303 – 1373 К для соединения $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$. Термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC/PG на воздухе в режиме линейного политермического нагрева со скоростью 10 К/мин. Масса навесок составляла 15 ± 2 мг.

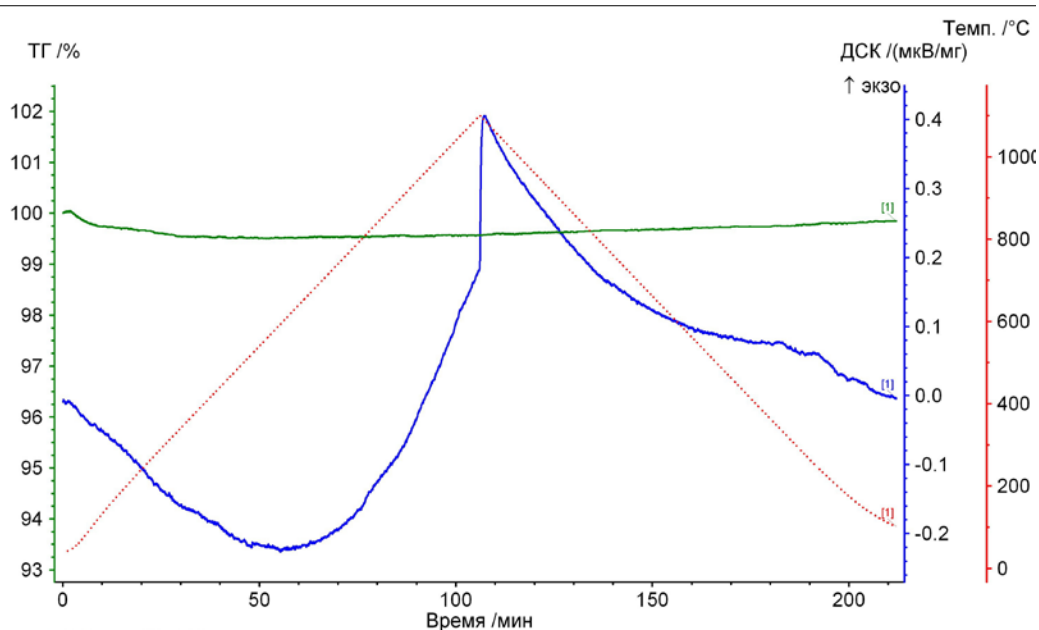


Рисунок 2.28 – Термограмма образца $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$.

Исходя из полученных данных, было установлено, что для этих соединений не наблюдается фазовых переходов вплоть до 1373 К на воздухе. Для купрата $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$ при нагревании происходит незначительная обратимая потеря массы (0.04%), которая обусловлена уменьшением содержания кислорода в образце до стехиометрического $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$.

2.2.5.2 Синтез и исследование сложных оксидов $(\text{Pr,Sr})_2(\text{Ni,Co})\text{O}_4$ со структурой K_2NiF_4

Как указывалось выше, никелат празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+y}$ со структурой K_2NiF_4 обладает высокой кислород-ионной проводимостью и рассматривается в настоящий момент в качестве перспективного катодного материала среднетемпературного ТОТЭ. С целью увеличения его устойчивости при высоких температурах, а также для увеличения его общей и кислород-ионной проводимости нами был синтезирован допированный кобальтом никелат $(\text{Pr,Sr})_2(\text{Ni,Co})\text{O}_4$.

Синтез образцов $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$, а также $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ проводили стандартным керамическим методом (см. Раздел 1.1) с использованием в качестве исходных веществ оксида празеодима Pr_6O_{11} , оксиды никеля NiO и кобальта Co_3O_4 , а также карбонат стронция. Отжиг проводился на воздухе при 1223 К в течение 50 часов, затем образцы перетирали и отжигали при 1573 К в течение 20 часов.

Однофазным был получен образец $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$, рентгенограмма которого (Рисунок 2.29) была проиндексирована в тетрагональной ячейке $a=3.8174(6) \text{ \AA}$, $c=12.388(2) \text{ \AA}$, $V=180.52(7) \text{ \AA}^3$. На рентгенограмме образца $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (Рисунок 2.30) присутствовали “приплывы” у некоторых ярких дифракционных отражений. Параметры ячейки тетрагональной фазы $a=3.80399(14) \text{ \AA}$, $c=12.3176(6) \text{ \AA}$, $V=178.240(16) \text{ \AA}^3$ сильно отличаются от таковых для образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$.

Кристаллическая структура $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$ была уточнена методом Ритвельда на основании рентгенографических данных. При уточнении были опробованы 2 различные модели кристаллической структуры K_2NiF_4 : 1. Тетрагональная ячейка $a=3.8174(6) \text{ \AA}$, $c=12.388(2) \text{ \AA}$, пр. гр. $I4/mmm$ и 2. Ромбическая ячейка, $a=5.4010(3) \text{ \AA}$; $b=5.3965(3) \text{ \AA}$, $c=12.3794(4) \text{ \AA}$, пр.гр. $Fmmm$. Второму случаю отвечает наклон и поворот октаэдров $(\text{Ni,Co})\text{O}_6$ в кристаллической структуре K_2NiF_4 . Было установлено, что уточнение кристаллической структуры $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$ в предположении ромбической ячейки приводит к меньшим факторам достоверности. Кристаллографические данные, а также основные межатомные расстояния в структуре

$\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$ приведены в Таблице 2.11, расчетная, наблюдаемая и разностная между ними рентгенограммы приведены на Рисунке 2.31. Необходимо отметить, что уточнение заселенностей позиций атомов кислорода указывает на образование в одной из них, отвечающей аксиальным атомам кислорода в октаэдре $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_6$ (O_2 , Таблица 2.11), значительного количества кислородных вакансий. В настоящий момент проводится определение кислородного содержания этой фазы при помощи йодометрического титрования.

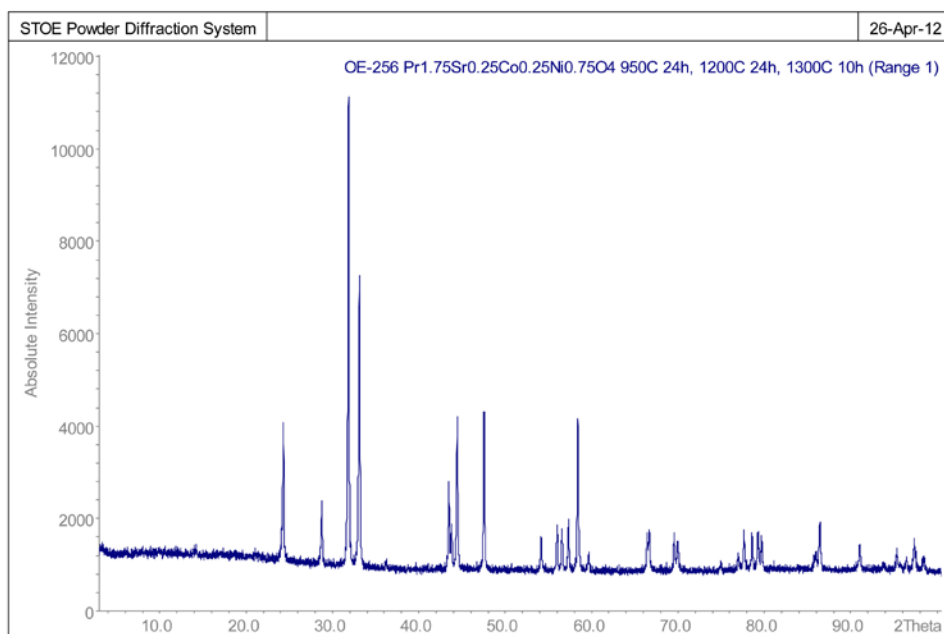


Рисунок 2.29 – Дифрактограмма образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$.

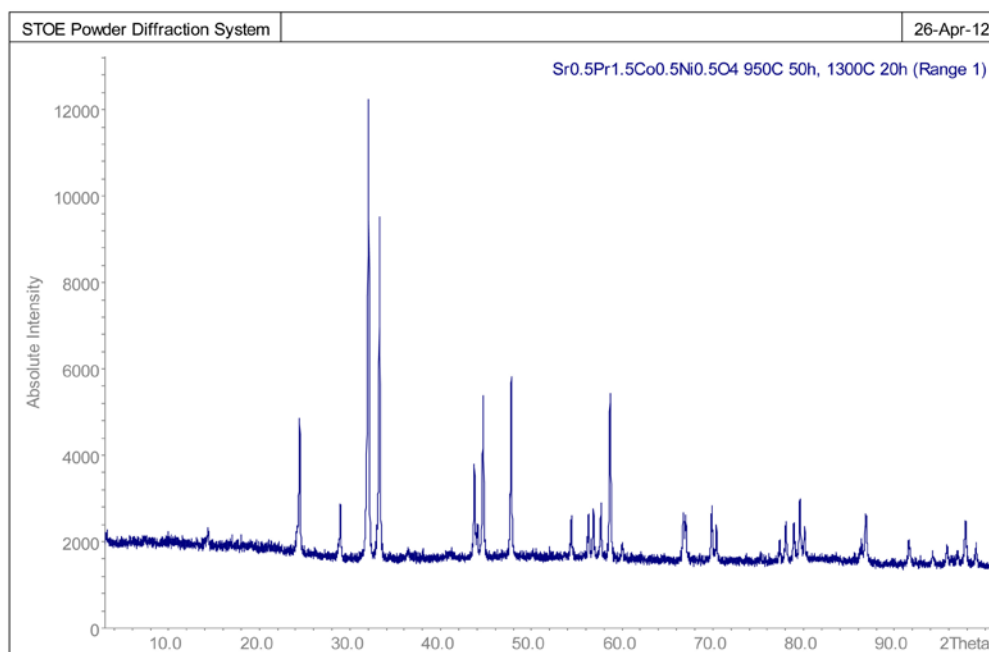


Рисунок 2.30 – Дифрактограмма образца $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

Таблица 2.11 – Координаты атомов, кристаллографические параметры, а также основные межатомные расстояния в структуре $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$.

Атом/позиция	x	y	z	U, x100	заселенность
Pr/Sr	0	0	0.36054(7)	1.93(3)	0.875/0.125
Co/Ni	0	0	0	1.98(8)	0.25/0.75
O1	0.25	0.25	0	2.5(2)	1
O2	0	0	0.1746(7)	2.5	0.768(9)

Пр.гр. Fmmm, $a=5.4010(3)$; $b=5.3965(3)$, $c=12.3794(4)$, $R_{wp}=0.0431$; $R_p=0.0313$; $R_F^2=0.072$.

Межатомные расстояния: Pr/Sr-O1: $2.5737(6)\times 4$; Co/Ni-O1: $1.90875(7)\times 4$; Co/Ni-O2: $2.161(9)$

Pr/Sr-O2: $2.302(9)$; $2.733(1)\times 2$; $2.735(1)\times 2$;

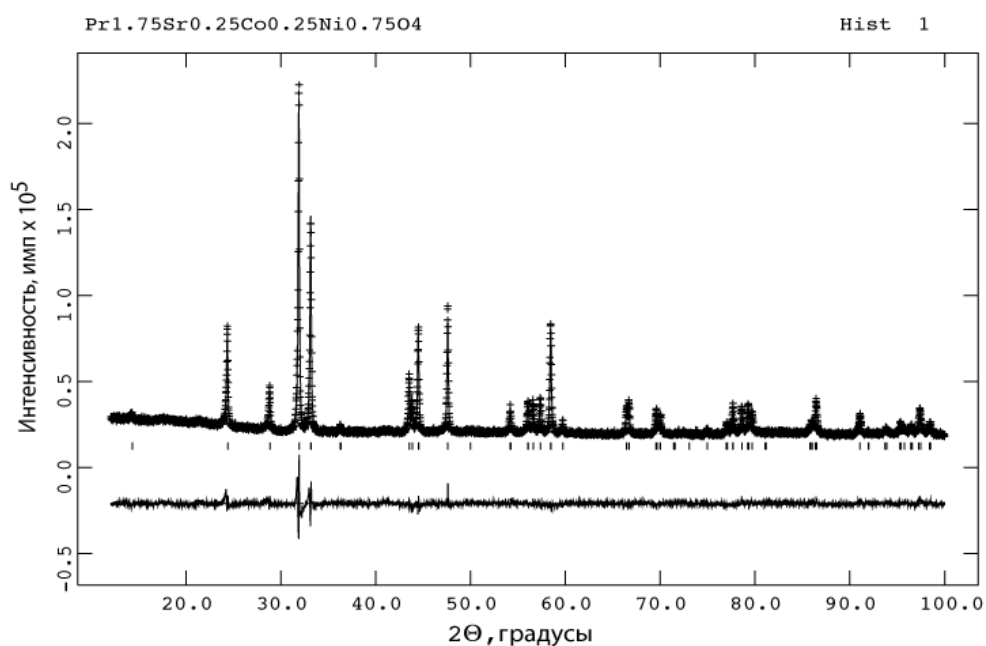


Рисунок 2.31 – Наблюдаемая, вычисленная, а также разностная между ними рентгенограмма для $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_4$.

2.3 Определение высокотемпературной электропроводности перовскитов

$(A,A')(B,Co)O_{3-y}$, A - катион РЗЭ; A' - Ca, Sr; B - катион переходного металла, Mg

2.3.1 Высокотемпературная электропроводность образцов $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Mn_xO_{3-y}$, $x=0.5$ и 0.75

Температурная зависимость электропроводности керамических образцов $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Mn_xO_{3-y}$, $x=0.5$ и 0.75 в координатах $\log(\sigma T)-1/T$ представлена на Рисунке 2.32. Для сравнения на Рисунке 2.32 приведены данные по высокотемпературной электропроводности $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{2.625}$, взятые из работы [11]. Необходимо отметить существенно меньшие величины электропроводности для марганец-замещенных образцов по сравнению с кобальтитом $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{2.625}$. Более того, при высоких температурах (1173 К) наблюдается тенденция к снижению электропроводности с ростом содержания марганца от 199.1 S/см для $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{2.625}$ до 110 S/см для $x=0.5$ и 44 S/см для $x=0.75$.

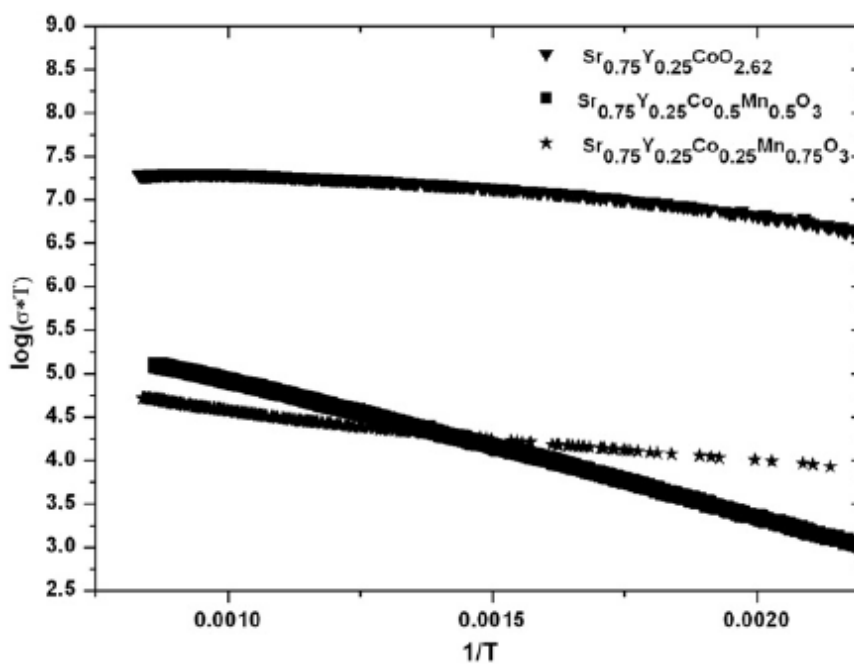


Рисунок 2.32 - Температурная зависимость электропроводности образцов $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Mn_xO_{3-y}$, $x=0.5$ и 0.75 , а также $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{2.625}$ [11].

2.3.2 Высокотемпературная электропроводность образцов $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$

$Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$

При комнатной температуре все составы $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$ представляли собой полупроводники n-типа. Температурная зависимость электропроводности образцов в координатах $\log(\sigma T)-1/T$ представлена на Рисунке 2.33. Все зависимости имеют сходный характер поведения и показывают, что

электропроводность растет от ~ 1 S/см до ~ 50 S/см с ростом температуры от 300 до 1173 К. При $T > 800$ К электропроводность уже не зависит от содержания кальция (x), тогда как при низких температурах видна четкая тенденция к снижению электропроводности с ростом содержания кальция.

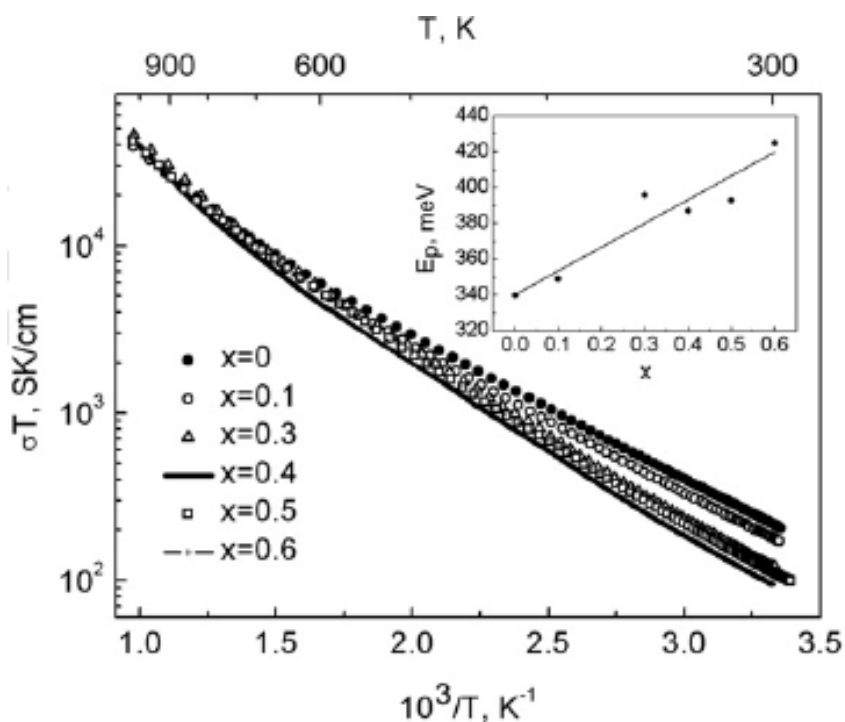


Рисунок 2.33 - Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$.

Температурная зависимость электропроводности образцов в интервале температур 300 – 700 К хорошо описывается в рамках модели проводимости поляронов малого радиуса:

$$\sigma \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9),$$

где T - абсолютная температура, k - константа Больцмана, E_a - энергия активации проводимости, которая составляет половину от энергии полярона, E_p ($E_a \approx E_p / 2$).

Из врезки на Рисунке 2.33 видно, что величина E_p увеличивается от 340 мэВ до 430 мэВ с ростом содержания кальция. Это можно связать с уменьшением ширины валентной зоны с ростом содержания кальция, вызванного уменьшением валентного угла В-О-В с ростом степени искажения металл - кислородного каркаса перовскита, возникающего при увеличении содержания кальция.

2.3.3 Исследование высокотемпературной проводимости оксидов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$, $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$, а также $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$

Исследование электропроводности керамических образцов оксидов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$, $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$, а также $Y_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ проводилось четырехконтактным методом на постоянном токе.

Для измерения электропроводности изготавливались плотные мембраны керамических материалов диаметром 17-20 мм и толщиной 1-2 мм. Для этого исходные порошки в смеси с поливиниловым спиртом прессовались в стальных пресс-формах под давлением порядка 100 атм, сушились при 353 К и отжигались при 1523 К в течение 48 часов.

На Рисунках 2.34-2.37 представлена температурная зависимость электропроводности исследованных образцов.

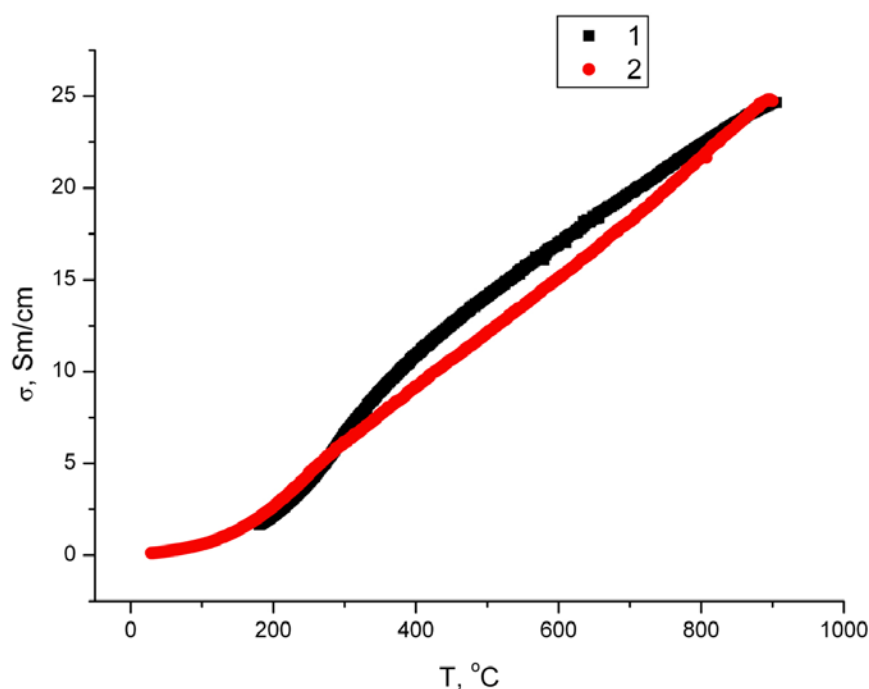


Рисунок 2.34 - Температурная зависимость электропроводности оксидов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$ (1) и $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ (2).

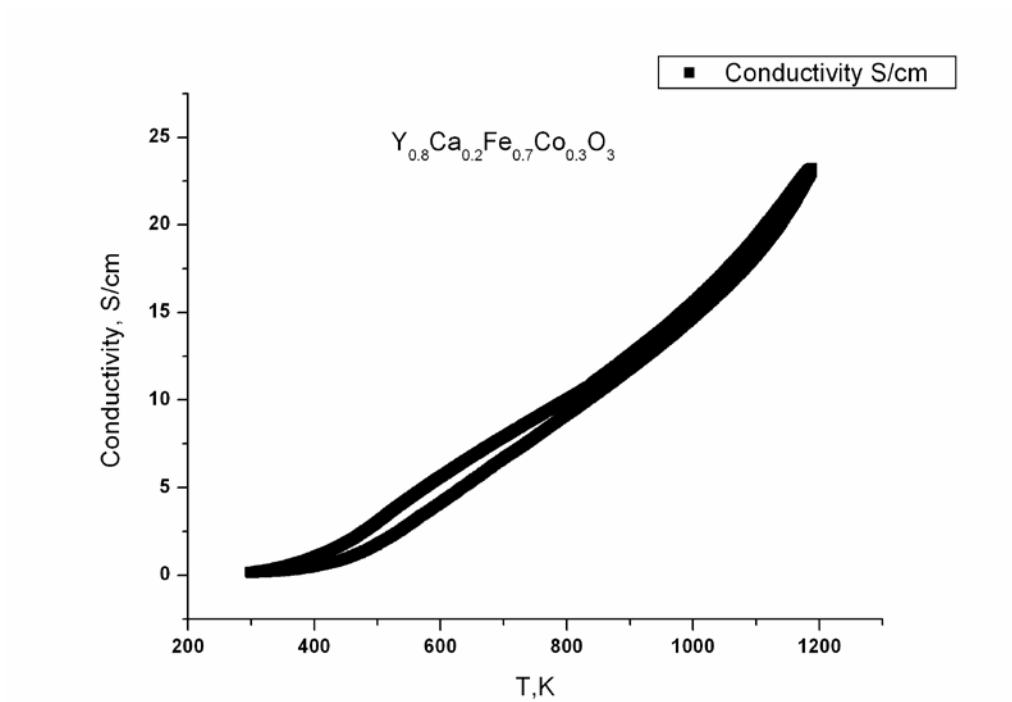


Рисунок 2.35 - Температурная зависимость электропроводности $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-y}$

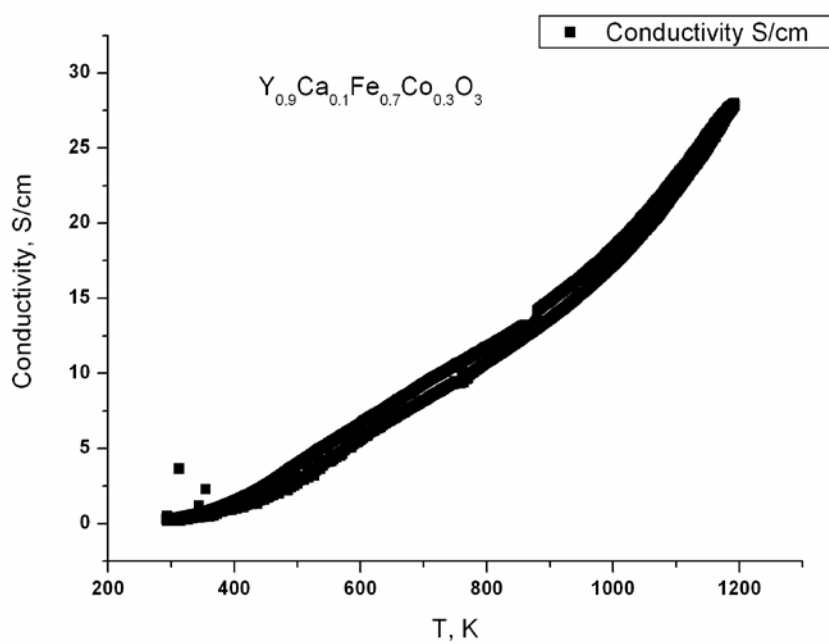


Рисунок 2.36 - Температурная зависимость электропроводности $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-y}$

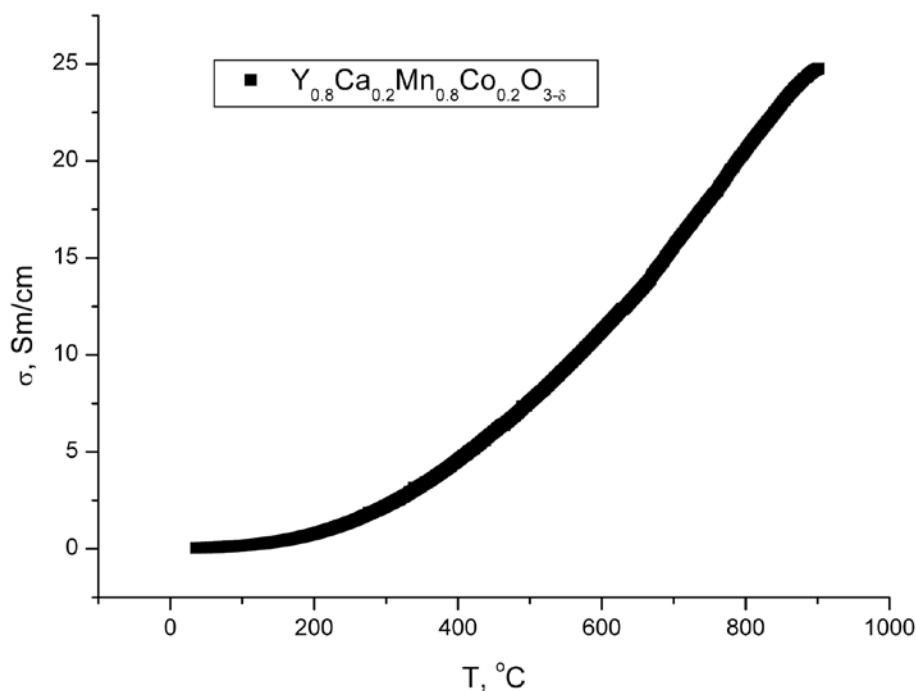


Рисунок 2.37 - Температурная зависимость электропроводности перовскита $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Все образцы имеют активационный характер зависимости электропроводности от температуры. Максимальная величина электропроводности (σ) составляет около 25 См/см при 900°C для всех образцов, независимо от состава.

2.3.4 Исследование высокотемпературной электропроводности, магнитных свойств, и коэффициента Зеебека кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$

На предыдущем этапе выполнения проекта в 2011 году нами были синтезированы новые кобальт-содержащие перовскиты $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$). В случае составов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.6$) средняя степень окисления кобальта варьируется от +2 до +3.2 путем частичного гетеровалентного замещения катионов Ti^{4+} на катионы Mg^{2+} . При этом симметрия кристаллической решетки перовскитной фазы меняется от моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$) для составов с низким содержанием магния ($0 \leq x \leq 0.2$) до ромбической (пр. гр. $R\bar{3}m$, $0.3 \leq x \leq 0.4$) и ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}c$, $0.5 \leq x \leq 0.6$). Необходимо особо подчеркнуть, что содержание кобальта в перовскитной фазе при этом не меняется, а кислородная стехиометрия также остается постоянной даже при термической обработке соединений на воздухе при высокой температуре. Это делает

данные перовскиты практически идеальными объектами для исследования взаимосвязи между степенью окисления кобальта, а также такими важными для практического использования в качестве катодных материалов свойствами как высокотемпературная электропроводность и коэффициент термического расширения (КТР). Кроме того, нами были синтезированы и охарактеризованы перовскиты $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$) с ромбоэдрически искаженной структурой перовскита, в которых кобальт имеет степень окисления +3, и при этом его содержание в фазе варьируется от 50 до 80% за счет изменения содержания катионов Ti^{4+} и Mg^{2+} . На предыдущем этапе выполнения проекта нами были проведены исследования термического расширения $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) и показана непосредственная зависимость между коэффициентом термического расширения (КТР) и степенью окисления кобальта в этих перовскитах. На данном этапе выполнения проекта нами было проведено исследование такого важного в качестве практического использования оксидных материалов в высокотемпературных электрохимических устройствах свойства как электропроводность. С целью определения природы носителей заряда была изучена температурная зависимость коэффициента Зеебека. Кроме того, поскольку проявляемые кобальт-содержащими перовскитами свойства сильно зависят от спинового состояния катионов Co^{3+} , нами было проведено исследование высокотемпературных магнитных свойств фаз. Все это позволило сформулировать взаимосвязь между средней формальной степенью окисления кобальта, возможным спиновым состоянием Co^{3+} в перовскитах $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$), а также высокотемпературной электропроводностью и КТР.

Синтез образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ ($z = 0$ и $0 \leq x \leq 0.5$, шаг $\Delta x = 0.1$; $x = 0.5$ и $0 \leq z \leq 0.6$, шаг $\Delta z = 0.2$), а также методика определения их термического расширения подробно описаны в отчете за 2012.

2.3.4.1 Высокотемпературная электропроводность перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$)

Температурная зависимость электропроводности полученных перовскитов на воздухе в температурном интервале 298-1173 К была измерена на постоянном токе при помощи стандартного четырехконтактного метода. Для всех образцов наблюдается возрастание электропроводности (σ) с ростом температуры. Электропроводность также растет с увеличением содержания Co^{3+} в случае серии образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$), а также с увеличением общего содержания Co^{3+} для составов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$). Температурная зависимость электропроводности в координатах $\log(\sigma T) - 1/T$

представлена на Рисунке 2.38. Для образцов с максимальным содержанием Co^{2+} ($x = 0.0$ и 0.1) температурная зависимость электропроводности имеет практически линейный характер. С увеличением содержания Co^{3+} (или x) в серии образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ рост электропроводности при высоких температурах ($T > 673$ К) начинается замедляться, что указывает на снижение энергии активации. Подобного типа поведение проявляется в еще большей степени для образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$), содержащих кобальт исключительно в формальной степени окисления +3.

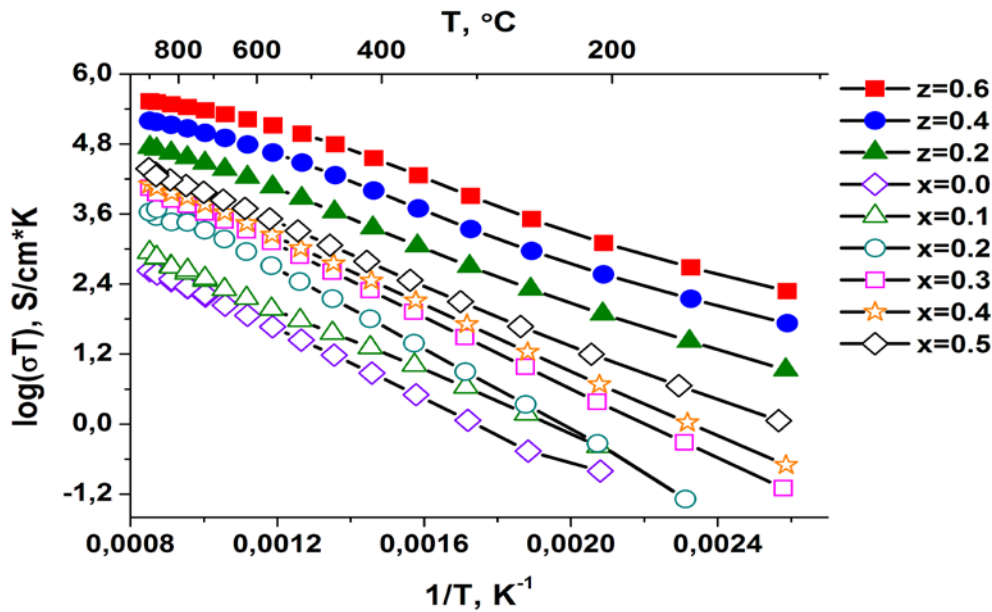


Рисунок 2.38 - Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$) в координатах $\log(\sigma T) - 1/T$.

Полупроводниковый характер зависимости электропроводности образцов, а также существование в них катионов кобальта в дискретных степенях окисления +2 и +3 (это было показано нами на предыдущем этапе выполнения проекта при помощи метода околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES)) указывают на то, что электронная проводимость в них может быть описана в рамках модели поляронов малого радиуса. Соответствующую энергию активации проводимости можно вычислить из линейной зависимости $\log(\sigma T) - 1/T$ в температурном интервале 473-873 К используя уравнение:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_\sigma}{k_B T}} \quad (10),$$

где σ - электронная проводимость, T - абсолютная температура, k_B - константа Больцмана, σ_0 - предэкспоненциальный множитель, содержащий информацию о концентрации носителей заряда и их подвижности, E_σ - энергия активации. Вычисленные с использованием этого уравнения величины энергии активации E_σ , а также величины электропроводности (σ) образцов при $T = 1173$ К представлены на Рисунке 2.39. Величины энергии активации составляют ~ 0.5 эВ для образцов, содержащих максимальное количество Co^{2+} (составы $x = 0.0$ и 0.1). Необходимо отметить резкий рост энергии активации (~ 0.65 эВ) для образца состава $x = 0.2$ с последующим снижением до ~ 0.45 эВ ($x = 0.5$) с дальнейшим ростом содержания Co^{3+} . Для образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$), содержащих исключительно Co^{3+} , наблюдается снижение энергии активации вплоть до величины $E_\sigma \approx 0.25$ эВ, которая характерна для недопированного LaCoO_3 в интервале температур 373-1273 К [18].

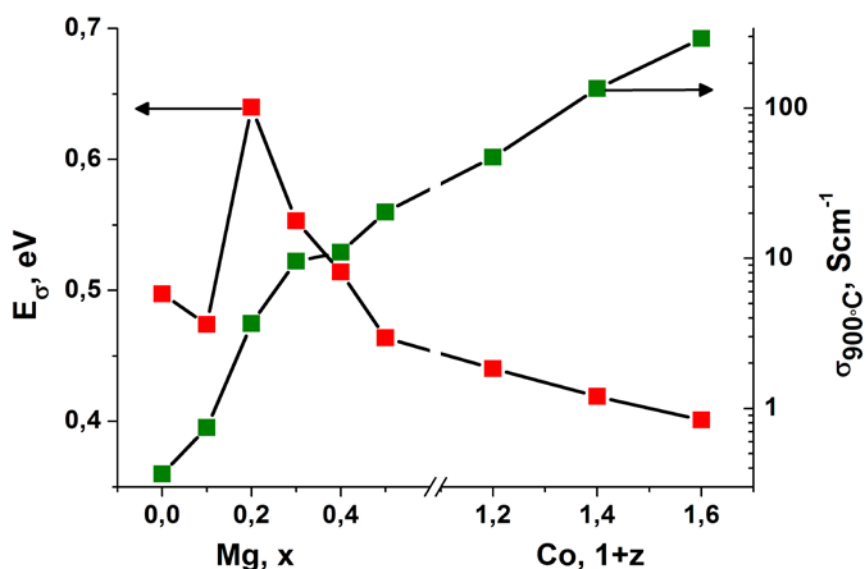


Рисунок 2.39 - Зависимость электропроводности образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$) при $T = 1173$ К (правая шкала) и величин энергии активации (левая шкала) от состава.

2.3.4.2 Температурная зависимость коэффициента Зеебека перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$)

С целью определения природы носителей заряда в перовскитах $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$) нами были проведены измерения температурной зависимости коэффициента Зеебека, S ($\mu\text{V}/\text{K}$) в температурном интервале

298-1173 К (Рисунок 2.40). Значения коэффициента Зеебека для всех образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ с варьируемой степенью окисления кобальта от +2 до +3 имеют положительные значения ($S > 100\mu\text{V/K}$) во всем интервале температур, что свидетельствует о дырочном типе проводимости. Следует отметить, что при высоких температурах снижение коэффициента Зеебека замедляется, а для составов с высокой концентрацией Co^{3+} он становится практически не зависимым от температуры.

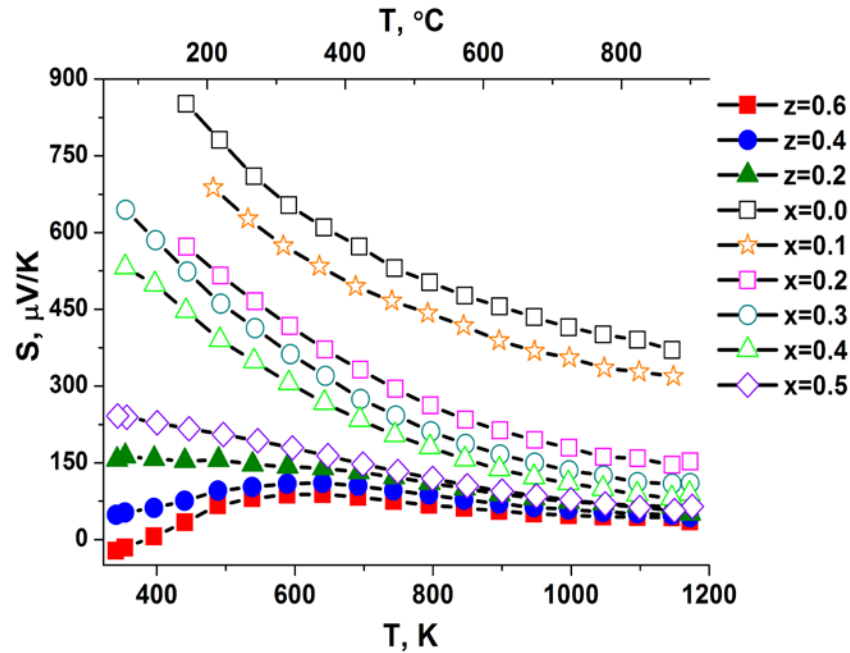


Рисунок 2.40 - Температурная зависимость коэффициента Зеебека образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$).

Такое поведение характерно для кобальтитов, в которых протекает реакция диспропорционирования, например, $2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Выбранную модель электронного транспорта в перовскитах $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$) можно подтвердить расчетом величин энthalпии прыжка полярона H_{\pm} (в эВ), которую можно рассчитать для разных составов, зная энергии активации проводимости (E_{σ}) и ионизации полярона (E_S): $H_{\pm} = E_{\sigma} - E_S$. Последняя величина может быть из выражения для температурной зависимости коэффициента Зеебека:

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_S}{k_B T} + B \frac{1}{T} \right) \quad (11),$$

где E_S - энергия ионизации полярона, e заряд электрона, а B - энтропия процесса переноса заряда. Значение $H_{\pm} \neq 0$ указывает на наличие термической активации процесса переноса носителей заряда, т.е. на то, что носителями заряда являются поляры малого радиуса. При

$N_{\pm} \approx 0$ процесс переноса заряда осуществляется при помощи поляронов большого радиуса, с очень низкой энергией активации. Зависимость коэффициента Зеебека от обратной температуры представлена на Рисунке 2.41. Рассчитанные из линейной части зависимости ($623 \leq T \leq 1143$ K) величины E_S представлены на Рисунке 2.42. Зависимость энтальпии прыжка полярона N_{\pm} от состава перовскита приведена на Рисунке 2.43. Наблюдаемые величины N_{\pm} почти на порядок выше, чем для $\text{LaCoO}_3 \sim 0.07\text{-}0.085$ эВ [19]. Это находится в соответствии с моделью транспорта полярона малого радиуса для изученных перовскитов.

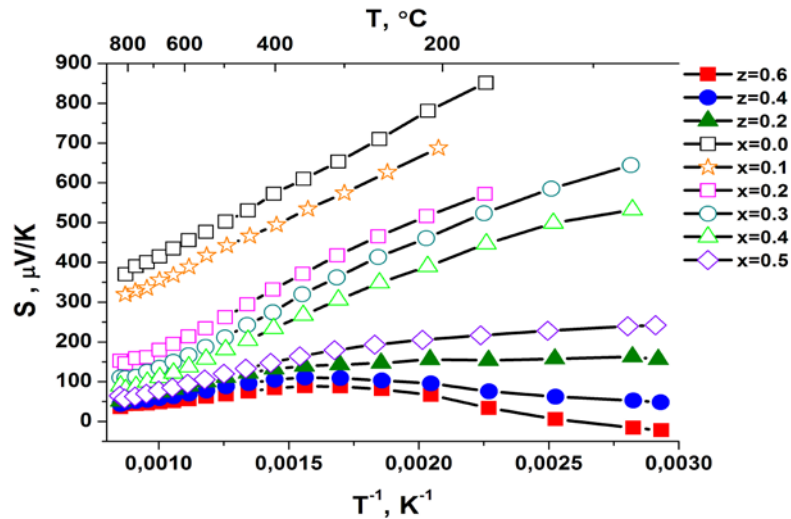


Рисунок 2.41 - Зависимость коэффициента Зеебека от обратной температуры для образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$).

Линейная зависимость наблюдается в температурном интервале $\sim 643\text{-}1143$ K.

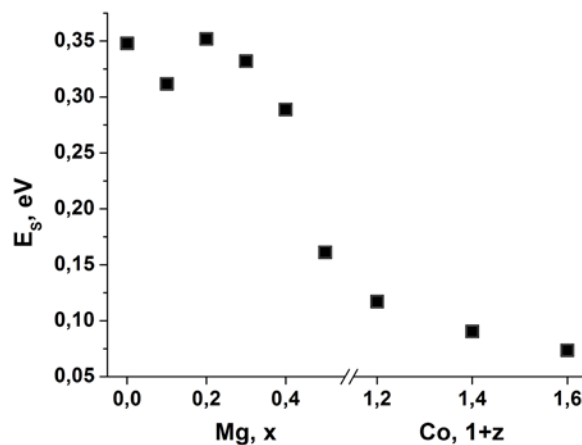


Рисунок 2.42 - Зависимость величины энергии ионизации полярона (E_S), вычисленной из линейной части зависимости коэффициента Зеебека от обратной температуры (Рисунок 2.34), от состава образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$).

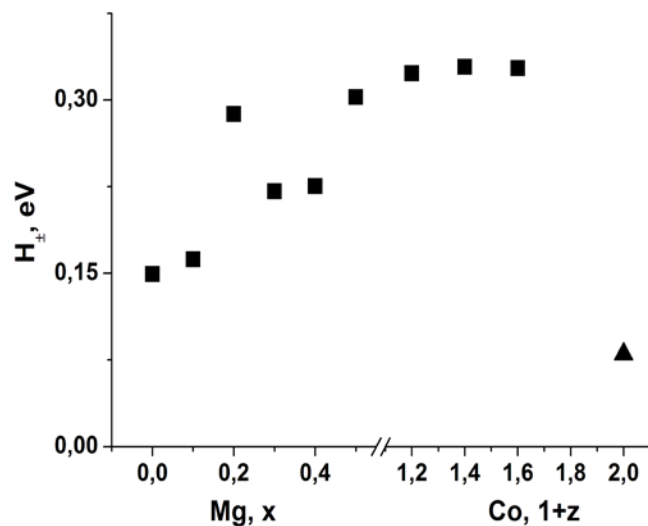


Рисунок 2.43 - Зависимость энthalпии прыжка полярона H_{\pm} (эВ) от состава для $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$ ($0 \leq z \leq 0.6$). Величина для LaCoO_3 (обозначена на рисунке в виде треугольника) взята из работы [19].

Высокотемпературные магнитные свойства $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.2, 0.5$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.2, 0.5$ приведены на Рисунке 2.44.

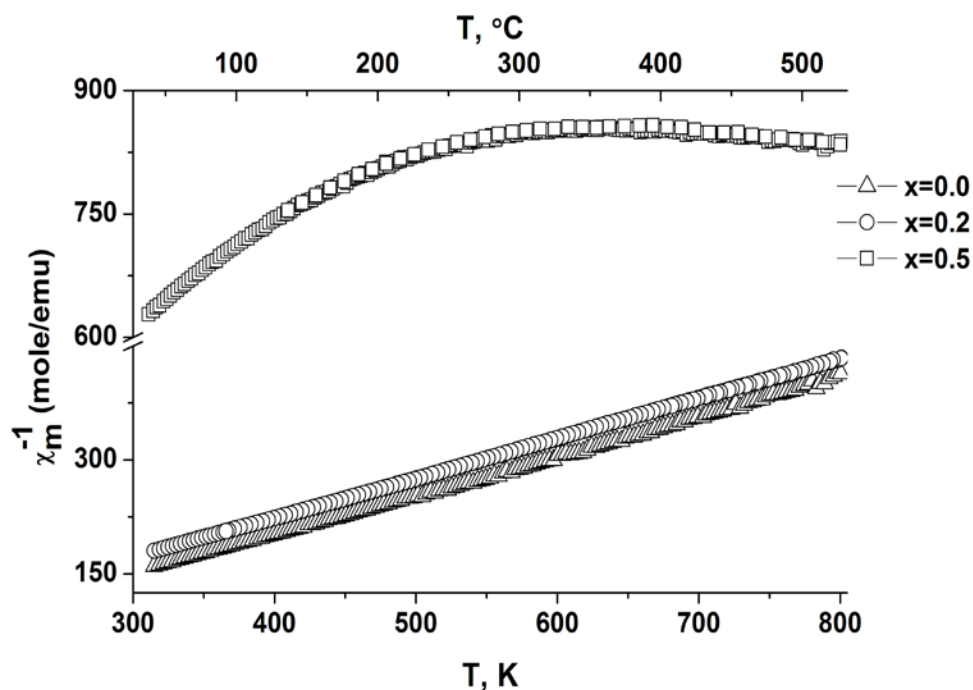


Рисунок 2.44 - Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.2, 0.5$.

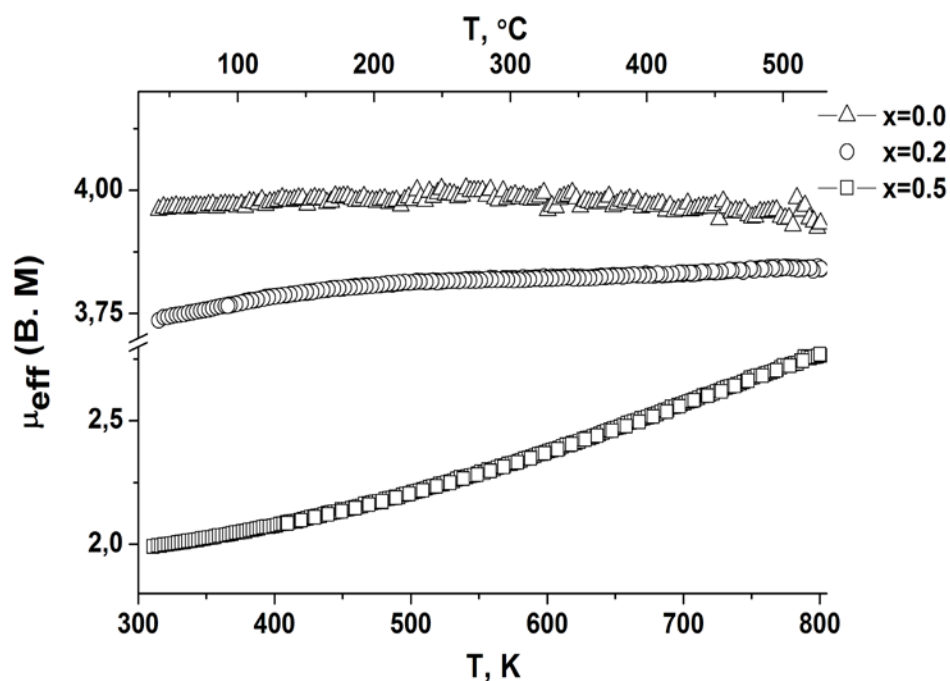
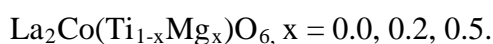


Рисунок 2.45 - Температурная зависимость эффективного магнитного момента (μ_{eff})



Температурная зависимость вычисленного эффективного магнитного момента (μ_{eff}), рассчитанного на один катион кобальта, приведена на Рисунке 2.45. Необходимо отметить, что средняя формальная степень окисления кобальта в исследуемых образцах $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0, 0.2$ и 0.5 , соответственно, составляет $+2, +2.4$ и $+3$. Для образцов $x = 0.0$ и 0.2 температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса (Рисунок 2.44), тогда как для образца $x = 0.5$ закон Кюри-Вейсса не выполняется во всем исследованном температурном интервале. Вычисленные из закона Кюри-Вейсса магнитные моменты для образцов $x = 0.0$ и $x = 0.2$ составляют, соответственно, 4.02 и 3.96 МБ. Величина магнитного момента для образца $x = 0.0$ близка к чисто спиновой составляющей для Co^{2+} в высокоспиновом состоянии (HS) (3.87 МБ). Более низкая по сравнению с расчетной величина для образца с $x = 0.2$ указывает на то, что часть катионов Co^{3+} находятся в низкоспиновом (LS) состоянии. Принимая во внимание расчетные величины чисто спиновых составляющих магнитного момента Co^{2+} (HS) и Co^{3+} в высоко- (HS) и низкоспиновом (LS) состояниях, можно ожидать, что около 84% Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии. Вычисленный магнитный момент (μ_{eff}) для образца $x = 0.5$ увеличивается с ростом температуры от ~ 2.0 МБ при 300 К до 2.8 МБ при 800 К. Это указывает на то, что с ростом температуры наблюдается переход части катионов Co^{3+} из низко- в высокоспиновое состояние. Необходимо отметить, что величина эффективного магнитного момента μ_{eff} при 800 К

соответствует тому, что около 57% от общего количества катионов Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии, тогда как при 300 К в высокоспиновом состоянии находится лишь около 40% Co^{3+} .

Необходимо отметить, что количество публикаций, посвященных изучению взаимосвязи между степенью окисления кобальта в перовскитоподобных кобальтатах и их высокотемпературными свойствами, является крайне ограниченным. Например, А-замещенный (А катион - щелочноземельный катион) LaCoO_3 не является хорошим объектом для исследования подобного рода зависимостей в силу того, что кислородное содержание перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-y}$ меняется с изменением как состава (x), так и температуры. Это приводит к тому, что в ходе высокотемпературного эксперимента неконтролируемым образом меняется степень окисления кобальта, что сказывается как на величинах КТР (проявляется т.н. химическое сжатие), так и на высокотемпературных транспортных свойствах оксида. В случае замещения части кобальта в LaCoO_3 на другой В-катион, ситуация становится немного лучше, но только в случае, если В-катион имеет неизменную степень окисления. Таким образом, принимая во внимание размеры соответствующих В-катионов, Mg^{2+} и Ti^{4+} можно использовать для замещения на кобальт в LaCoO_3 . Необходимо отметить, что замещение Co^{3+} на Mg^{2+} формально приводит к окислению кобальта до Co^{4+} , тогда как замещение Co^{3+} на Ti^{4+} приводит к понижению степени окисления до Co^{2+} . Соединения $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ хорошо известны из литературы. Учитывая, что степень окисления +4 для кобальта не является устойчивой, не вызывает удивления тот факт, что область гомогенности $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ограничена составами с $x \leq 0.1$ [20]. Замещение кобальта на магний приводит к существенному снижению электропроводности благодаря увеличению концентрации дырок за счет образования Co^{4+} . Замещение Co на Ti в $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ можно провести вплоть до составов $x=0.5$, что отвечает полному восстановлению Co^{3+} до Co^{2+} [21, 22, 23]. Электропроводность $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ снижается с ростом x. При этом природа носителей заряда меняется от дырок (p-типа) для LaCoO_3 до электронов (n-тип) при небольшом замещении Co на Ti. При большем содержании Ti ($x > 0.1$) тип электропроводности снова меняется на дырочный. Таким образом, кобальт-содержащие перовскиты $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, $\text{M}=\text{Ti}$ и Mg могут представлять интерес в качестве модельных объектов для исследования взаимосвязи между составом и высокотемпературными свойствами. Однако поскольку содержание кобальта меняется одновременно с увеличением содержания М-катиона, то достаточно трудно отличить друг от друга эффекты, связанные с изменением степени окисления кобальта от эффектов, связанных с изменением содержания кобальта. Кроме

того, для $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ наблюдается образование кислородных вакансий с ростом содержания Mg^{2+} .

Таким образом, перовскиты $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ являются идеальными объектами для изучения взаимосвязи между средней формальной степенью окисления кобальта и высокотемпературными свойствами. Одна из причин такого заключения - неизменность кислородного содержания $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ при нагревании на воздухе вплоть до высоких температур. Это было подтверждено при помощи термогравиметрического эксперимента для $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_6$, проведенного в динамическом вакууме ($\sim 10^{-3}$ атм) в температурном интервале 298-973 К. Необходимо отметить, что вероятность образования кислородных вакансий при высоких температурах увеличивается с ростом содержания кобальта для образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.2, 0.4$ и 0.6 . Однако мы не наблюдали каких-либо признаков образования кислородных вакансий для этих образцов.

Основываясь на результатах исследования высокотемпературных свойств кобальт-содержащих перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$, их можно разделить на три группы составов. Первая группа включает $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0$ и 0.1 , которые отличаются от других составов в поведении как кривых термического расширения, а также высокотемпературной электропроводности (см. Рисунок 38 Отчета за 2011 год и Рисунки 2.38, 2.40). Это связано с тем, что образцы $x = 0.0$ и 0.1 имеют наибольшее содержание Co^{2+} и, что более важно, в их кристаллических структурах наблюдается упорядочение катионов кобальта и титана. Следует отметить, что упорядочение В-катионов наблюдается также в кристаллической структуре $x = 0.2$, однако оно менее ярко выражено, чем для составов с $x = 0.0$ и 0.1 , и его наличие следует только из результатов исследования методом электронной дифракции. Вторая группа составов включает $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.2-0.4$ с ромбически искаженной структурой перовскита и отсутствием какого-либо упорядочения В-катионов. Третья группа включает составы $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.2-0.6$, содержащие кобальт только в степени окисления +3. Следует отметить, что образец $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_6$ трудно отнести ко второй или к третьей группе составов, т.к. температурная зависимость его электропроводности и кривые термического расширения больше похожи на поведение составов, относящихся ко второй группе, тогда как температурная зависимость коэффициента Зеебека напоминает поведение для третьей группы составов.

Как уже отмечалось выше, электронная проводимость перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ растет с увеличением содержания Co^{3+} относительно Co^{2+} , а также с ростом

общего содержания Co^{3+} для образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$. Это поведение проявляется даже при высоких температурах, когда различия в электропроводности разных составов становятся невелики (Рисунок 2.38). При этом одновременно наблюдается увеличение концентрации носителей заряда, что видно из тенденции к уменьшению коэффициента Зеебека с ростом содержания Co^{3+} . Коэффициент Зеебека имеет положительное значение для всех составов во всем изученном температурном интервале (см. Рисунок 2.40). Исключение составляет образец $\text{La}_2\text{Co}_{1.6}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.4}\text{O}_6$, для которого наблюдаются отрицательные значения коэффициента Зеебека при $T < 390$ К. Из вышесказанного можно сделать вывод, что все исследованные составы являются проводниками р-типа, за исключением образца $\text{La}_2\text{Co}_{1.6}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.4}\text{O}_6$ при $T < 390$ К.

Для первой группы составов $(\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6, x = 0.0 \text{ и } 0.1)$ коэффициент Зеебека достаточно высок и положителен. Это находится в хорошем согласии с литературными данными, в соответствии с которыми $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ ($x = 0.0$) [24] и $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3, x = 0.01, 0.1 \text{ и } 0.2$ являются проводниками р-типа. Температурная зависимость электропроводности образцов $x = 0.0$ и 0.1 свидетельствует об их полупроводниковом характере и характеризуется постоянной энергией активации во всем изученном температурном интервале. Следует отметить, что энергии активации проводимости этих образцов оказывается на 30% ниже, по сравнению с образцами $x = 0.2$ и 0.3 , относящимися ко второй группе составов (см. Рисунок 2.39). Это связано с разупорядочением В-катионов в кристаллической структуре составов, относящихся ко второй группе.

В пределах второй группы составов наблюдается возрастание электропроводности и понижение энергии активации (см. Рисунки 2.38 и 2.39) с ростом содержания Mg^{2+} . Концентрация носителей заряда растет с ростом содержания Co^{3+} , что следует из снижения коэффициента Зеебека с ростом x . Однако, при высоких температурах проявляется нелинейная зависимость электропроводности от температуры, что связано с понижением энергии активации проводимости. Небольшое снижение энергии активации начинается для состава $x = 0.2$ около $T = 973$ К, тогда как для образцов с большим содержанием магния ($x > 0.3$) снижение энергии активации уже сильно выражено и начинает проявляться при все более низких температурах с ростом x . Это снижение, скорее всего, связано с температурной зависимостью константы диспропорционирования Co^{3+} с образованием Co^{2+} и Co^{4+} . Хорошо известно, что электропроводность перовскитов, содержащих Co^{3+} , связана с диспропорционированием катионов кобальта в соответствии с уравнением $2\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Более того, равновесие данной реакции сдвинуто в

сторону продуктов реакции в случае, если Co^{3+} находится в высокоспиновом состоянии.

Следует также отметить, что константа равновесия этой реакции, $K = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{Co}^{4+}]}{[\text{Co}^{3+}]}$,

возрастает с увеличением температуры. Равновесие реакции диспропорционирования сдвинуто вправо для перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ по сравнению с недопированным LaCoO_3 благодаря присутствию в составе соединений Co^{2+} . Кроме того, как следует из результатов измерений магнитной восприимчивости, количество катионов Co^{3+} , находящихся в низкоспиновом состоянии растет с ростом содержания магния. Стабилизация Co^{3+} в низкоспиновом состоянии для составов, богатых Mg^{2+} , можно объяснить, принимая во внимание так называемый эффект «химического давления». Действительно, наличие рядом с катионом кобальта Co^{3+} крупного катиона Mg^{2+} вызывает стабилизацию низкоспинового состояния у Co^{3+} благодаря тому, что катион Co^{3+} в низкоспиновом состоянии имеет существенно меньший ионный радиус по сравнению с Co^{3+} , находящимся в высокоспиновом состоянии: $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{НС}) = 0.545 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{ВС}) = 0.61 \text{ \AA}$ [13]). Это напоминает явление спиновой блокады (spin blockade), наблюдающегося в кобальтите $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_4$, где упорядочение крупного катиона Co^{2+} (ВС) и Co^{3+} вызывает стабилизацию последнего в низкоспиновом состоянии. Очевидно, что соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и $\text{НС}/\text{ВС}$ Co^{3+} меняются в противоположных направлениях с ростом x . Следует, однако, отметить, что наблюдаемое снижение температуры линейного поведения температурной зависимости электропроводности (см. Рисунок 2.38) с увеличением содержания Co^{3+} (x), показывает, что в случае перовскитов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ изменение соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ играет более значимую роль, чем увеличение содержания Co^{3+} (НС).

Для третьей группы составов $(\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6, z = 0.2-0.6)$, содержащих кобальт только в степени окисления +3, наблюдается существенный рост электропроводности с увеличением общего количества кобальта. Температурная зависимость как электропроводности, так и коэффициента Зеебека подобны таковым для замещенного LaCoO_3 . Наблюдаемые при $T < 473 \text{ К}$ низкие (для состава $z = 0.4$) или даже отрицательные величины (для состава $z = 0.6$) коэффициента Зеебека можно сравнить с дырочной или даже более высокой подвижностью электронов при низких температурах. С ростом температуры коэффициент Зеебека растет благодаря рекомбинации электронов с образующимися дырками. Это процесс достигает предела при $T \approx 653 \text{ К}$. Выше этой температуры коэффициент Зеебека начинает снижаться благодаря росту количества дырок, возникающих в результате диспропорционирования Co^{3+} на Co^{4+} и Co^{2+} . При

высоких температурах коэффициенты Зеебека образцов третьей группы составов находятся в интервале 35-50 $\mu\text{V}/\text{K}$ при $T \approx 1173 \text{ K}$. Подобного типа поведение наблюдается в случае допированного электронами LaCoO_3 .

Таким образом, изученная нами в ходе выполнения проекта в 2011-2012 гг. система $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ представляет собой редкий пример кобальт-содержащих перовскитов с трехмерной сеткой связей В-О, которая позволяет установить корреляции между степенью окисления кобальта и различными высокотемпературными свойствами. Основываясь на различной температурной зависимости термического расширения, электропроводности и коэффициента Зеебека, можно выделить три группы составов. Первая группа включает составы $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.0$ и 0.1 , в кристаллических структурах которых наблюдается упорядочение катионов Co^{2+} и Ti^{4+} . Вторая группа включает перовскиты $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$, $x = 0.2 - 0.4$, а третья - составы $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.2 - 0.6$, содержащие исключительно Co^{3+} . Следует отметить, что тип искажения перовскитной структуры, меняющийся при изменении содержания магния, не оказывает решающего воздействия на наблюдаемые высокотемпературные свойства этих соединений. Термическое расширение соединений в основном определяется соотношением между количеством катионов Co^{2+} и Co^{3+} , входящим в их состав. Для образцов $\text{La}_2\text{Co}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_6$ КТР возрастает от ~ 9 (для $x = 0$) до 19 ppmK^{-1} (для $x = 0.5$) с ростом средней формальной степени окисления кобальта от +2 до +3 соответственно. Однако с увеличением содержания Co^{3+} рост КТР происходит нелинейным образом, что объясняется зависимостью спинового состояния катионов кобальта Co^{3+} от содержания магния. Это связано с эффектом “химического давления”, которое оказывает крупный катион Mg^{2+} на связанный с ним через атом кислорода катион Co^{3+} , что подтверждается результатами измерения высокотемпературной магнитной восприимчивости, выполненного на образцах с различной степенью окисления кобальта. Термическое расширение образцов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{1-z}\text{O}_6$, $z = 0.2 - 0.6$ не меняется с ростом содержания кобальта и составляет $\sim 21 \text{ ppmK}^{-1}$. Все соединения являются проводниками р-типа, за исключением $\text{La}_2\text{Co}_{1.6}(\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_{0.4}\text{O}_6$ при $T < 390 \text{ K}$. Их электронная проводимость возрастает с ростом содержания Co^{3+} , а также общего содержания кобальта и описывается в рамках модели прыжковой проводимости поляронов малого радиуса.

2.3.5 Температурная зависимость электропроводности $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$ со структурой K_2NiF_4

Электропроводность образца $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$ измеряли четырехконтактным методом. Измерения проводили в интервале температур 303 – 1173 К. Порошок исследуемого вещества с двумя электродами из платиновой проволоки прессовали в виде параллелепипеда с размерами $26 \cdot 8 \cdot 3$ мм³ при давлении 4000 кг/см². Для лучшего уплотнения поликристаллического образца и контактов образцы отжигали при температуре 1273 К в течение 12 часов. Для создания токовых контактов на торцевые поверхности таблетки наносили платиновую пасту, после чего таблетку подвергали сушке при 373 К в течение 2 часа и отжигу при 1173 К в течение 3 часов для полного удаления органических составляющих пасты.

На Рисунке 2.46 приведена температурная зависимость удельной электропроводности купрата $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$.

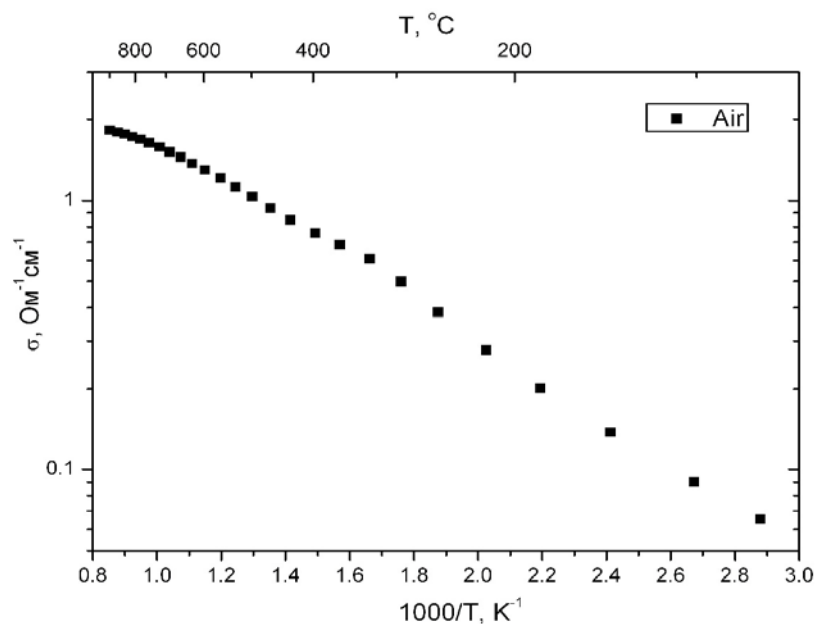


Рисунок 2.46 - Температурная зависимость удельной электропроводности $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$.

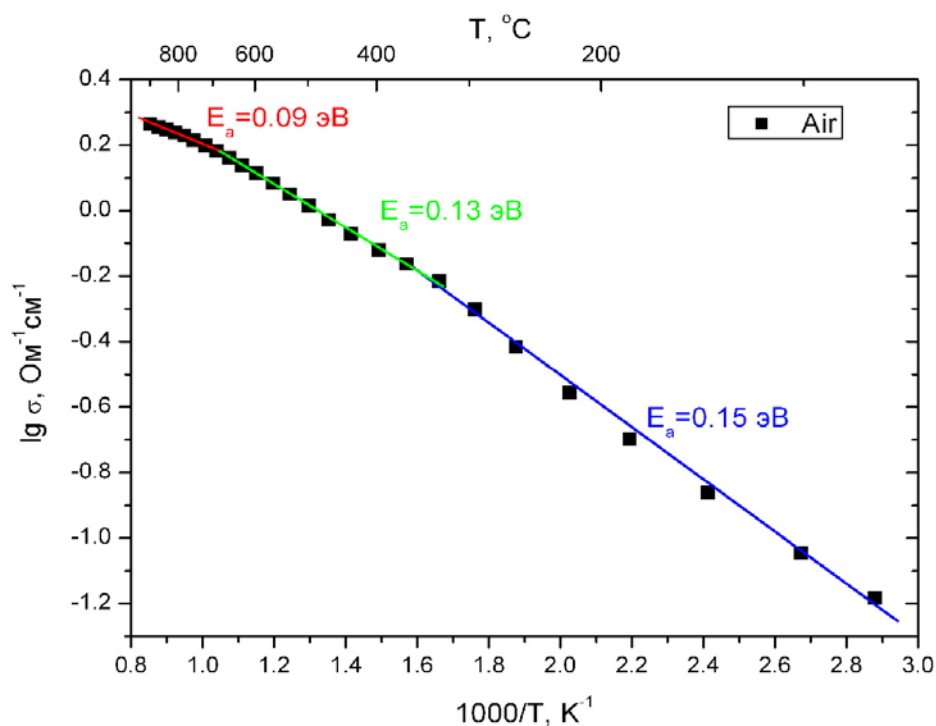


Рисунок 2.47 – Температурная зависимость удельной электропроводности $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4.04}$ в аррениусовских координатах.

Электропроводность образца с ростом температуры увеличивается и имеет полупроводниковый характер. Значения удельной электропроводности при рабочих температурах ТОТЭ достигают 8-9 См/см. Для сравнения, La_2CuO_4 со структурой типа K_2NiF_4 в таком же диапазоне температур характеризуется величиной электропроводности около 15 См/см, которая практически не меняется с температурой. Энергии активации проводимости, вычисленные в различных температурных интервалах, приведены на Рисунке 2.40. При переходе в высокотемпературную область, наблюдается уменьшение энергии активации примерно на 40%. Аналогичное поведение наблюдалось и для купрата празеодима [25].

2.4 Определение КТР полученных образцов при помощи dilatометрии

2.4.1 Термическое расширение образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$ и Ni на воздухе

Дилатометрические кривые образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$ и Ni были изучены на воздухе в температурном интервале 298-1173 К. Дилатометрические кривые ряда образцов приведены на Рисунках 2.48 – 2.50. Как видно из этих рисунков, на всех дилатометрических кривых присутствуют два четко

выраженных участка. Один - при 373-673 К с низким КТР, а второй - при 773-1173 К с высоким КТР. Величины КТР изученных образцов приведены в Таблице 2.12. Видно, что КТР недопированного катионами переходных металлов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ является наименьшим как в низко-, так и в высокотемпературном интервале.

Таблица 2.12 - КТР образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-y}$, M=Cr, Mn и Ni на воздухе

Состав	КТР, ppm K ⁻¹
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$	10.5 (373-673K) 17.2 (773-1173K)
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	14.8 (373-673K) 22.1 (773-1173K)
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	12.1 (373-673K) 18.0 (773-1173K)
$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-y}$	14.0 (373-673K) 24.6 (773-1173K)

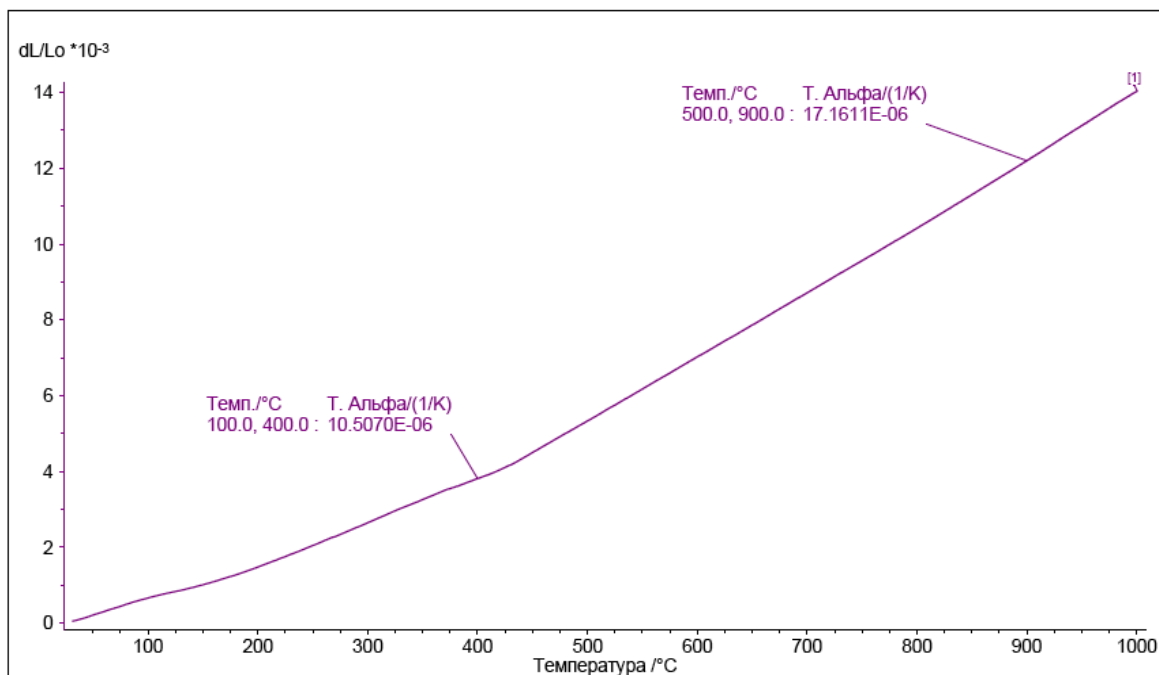


Рисунок 2.48 - Дилатометрическая кривая на воздухе для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$

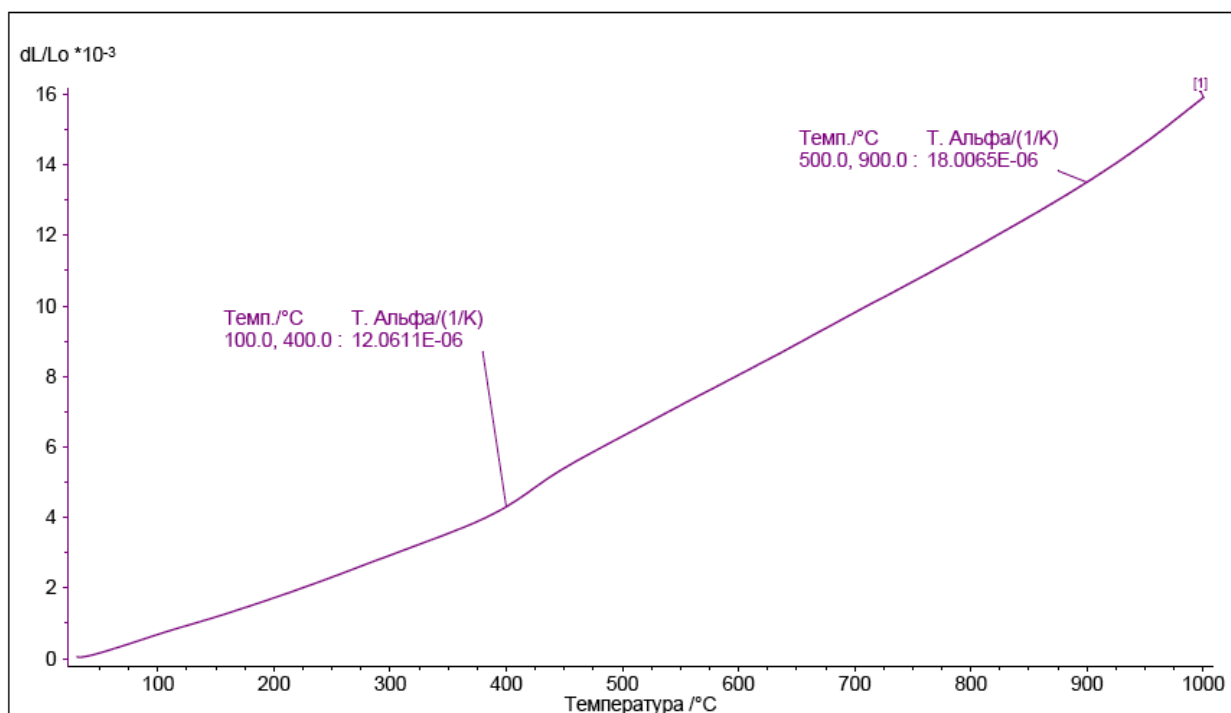


Рисунок 2.49 - Дилатометрическая кривая на воздухе для $Sr_{0.75}Y_{0.25}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-y}$

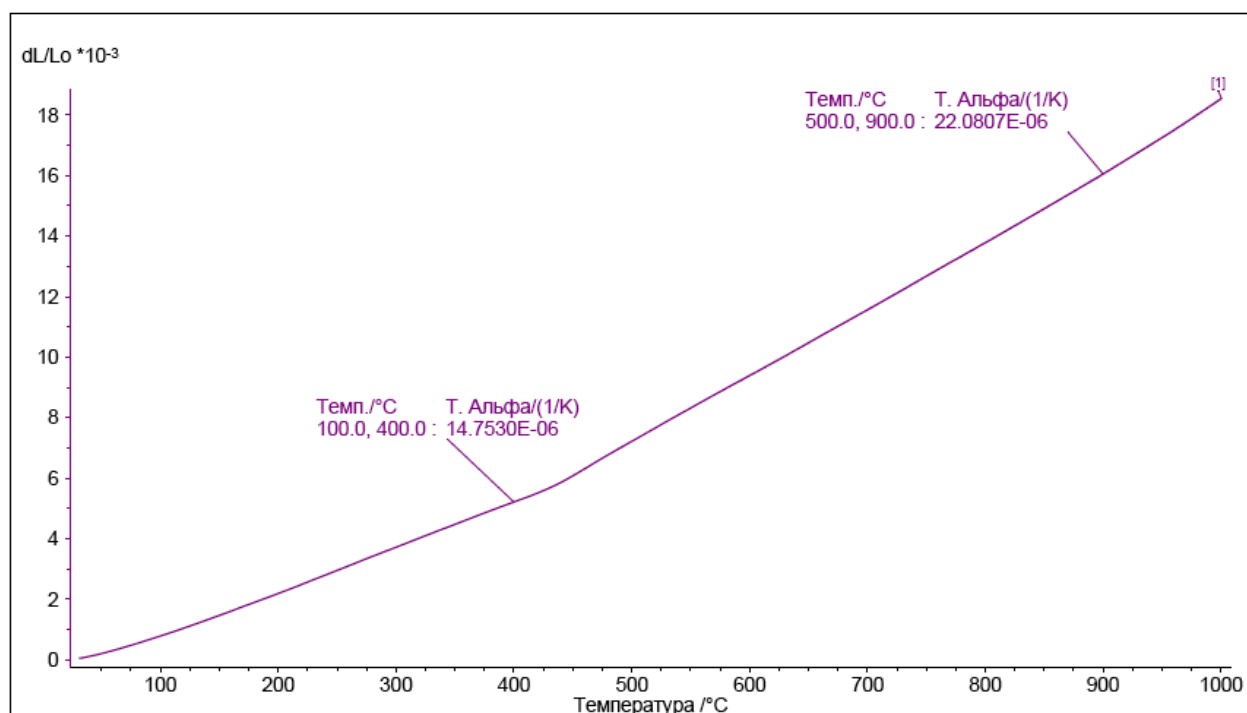


Рисунок 2.50 - Дилатометрическая кривая образца $Sr_{0.75}Y_{0.25}Fe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-y}$ на воздухе.

Наиболее вероятной причиной наличия двух участков на дилатометрических кривых изученных образцов является потеря ими части кислорода («химическое» расширение). С целью подтверждения этого предположения нами был проведен

термогравиметрический анализ на воздухе образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$. На Рисунке 2.51 представлены температурные зависимости массы этих образцов. Хорошо видно, что при температуре $< 400^\circ\text{C}$ наблюдается начало потери массы обоими образцами, вызванное, очевидно, уменьшением их кислородного содержания. Уход части кислорода из состава оксида приводит к частичному восстановлению катионов переходных металлов и, значит, к увеличению их ионных радиусов.

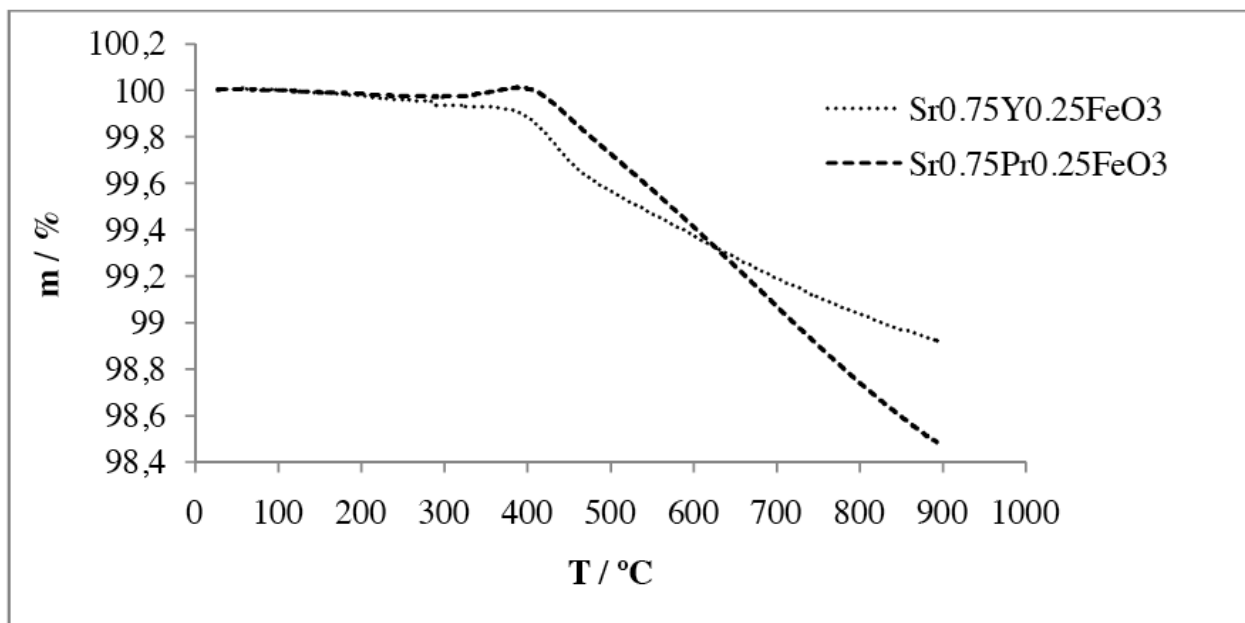


Рисунок 2.51 - Термогравиметрические кривые образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ на воздухе.

2.4.2 Температурная зависимость термического расширения перовскитов

$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.5$ и 0.75 , а также $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$

Температурная зависимость относительного удлинения образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.5$ и 0.75 на воздухе при 298-1073 К имеет нелинейный характер (Рисунок 2.52). Возрастание КТР при $T > 600$ К хорошо видно из Рисунка 2.53, где в качестве примера приведена зависимость КТР образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ от температуры. Термогравиметрический анализ подтвердил уменьшение массы образца при $T > 600$ К, связанное с потерей им кислорода. Среднее значение КТР, рассчитанное для температурного интервала 298-1073 К, составляет 15.5 ($x=0.5$) и 15.1 ppm K^{-1} ($x=0.75$).

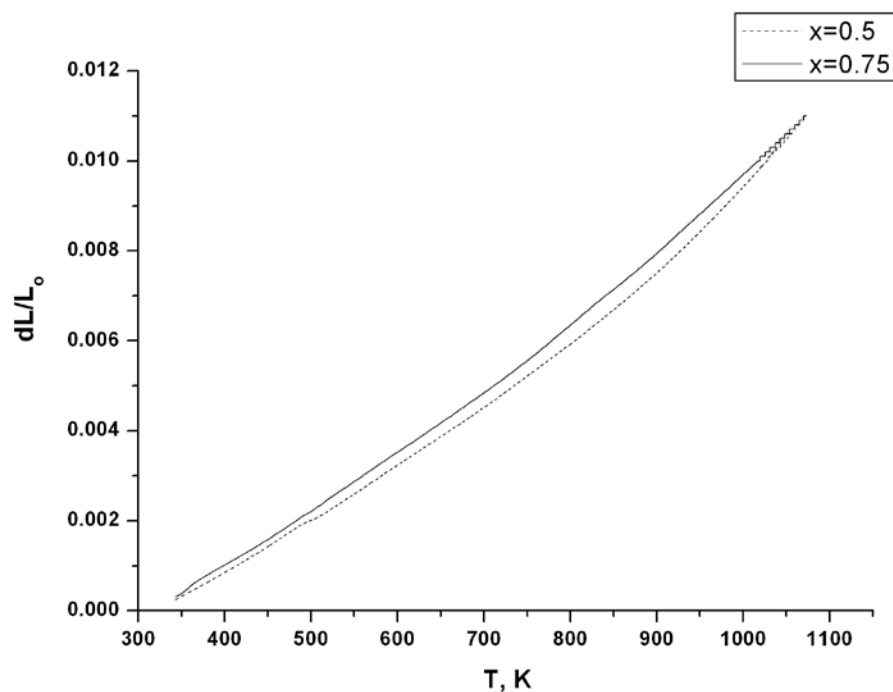


Рисунок 2.52 - Дилатометрические кривые образцов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.5$ и 0.75 .

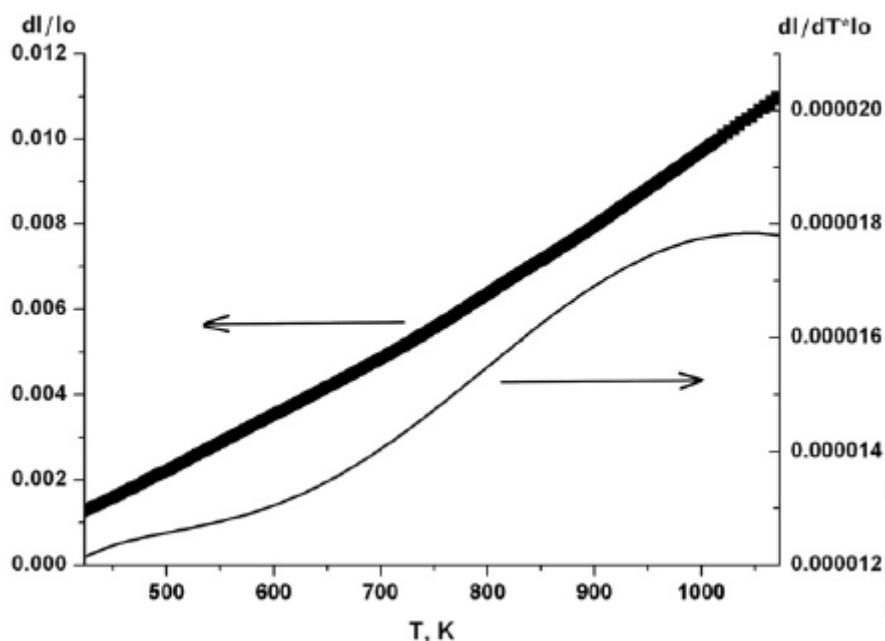


Рисунок 2.53 - Дилатометрическая кривая образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ (правая шкала) и температурная зависимость его КТР (левая шкала).

Так же, как и в случае недопированного кальцием $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, термическое расширение образцов $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$ имеет нелинейный характер благодаря уходу кислорода из образцов при $T > 700$ К (Рисунок 2.53).

В Таблице 2.3 представлены величины КТР образцов, рассчитанных как разница между значениями относительного удлинения при 423 К и 1073 К. На Рисунке 2.54 представлена зависимость КТР $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$ от содержания кальция. Необходимо отметить тенденцию к снижению КТР с ростом содержания кальция.

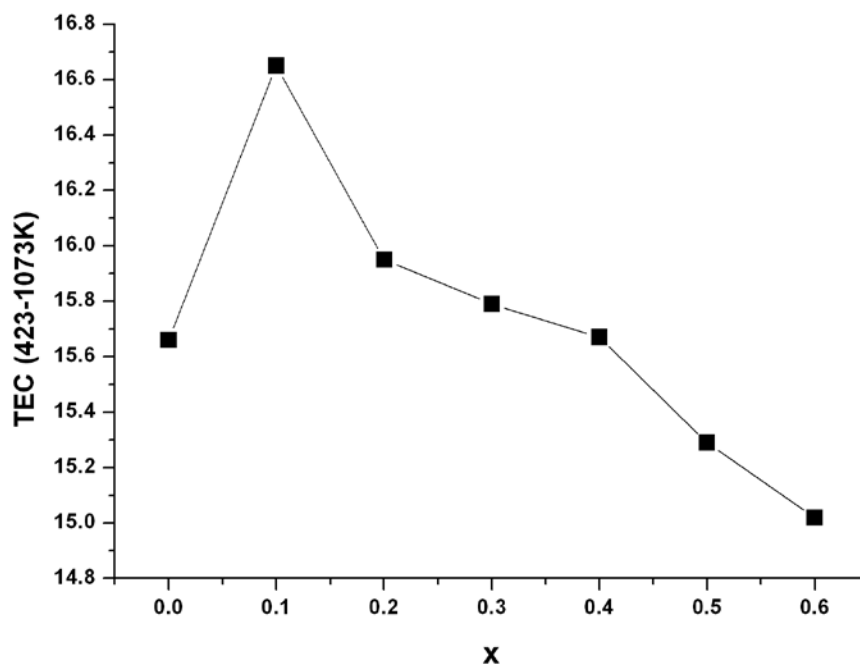


Рисунок 2.54 - Зависимость КТР (в ppmK⁻¹) от содержания кальция (x) для $\text{Sr}_{0.75-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $0.1 \leq x \leq 0.6$.

2.4.3 Термическое расширение образцов $\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$

Температурные зависимости относительного удлинения образцов $\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (An 2) и $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (An 4) на воздухе при 298-1073 К представлены на Рисунках 2.55 и 2.56, соответственно. Необходимо отметить, что расширение образцов имеет нелинейный характер, что может быть связано с изменением их кислородного содержания. КТР, вычисленный из разности величин относительного удлинения при 400 К и 900 К, составляет 15.1 ppm K⁻¹ для $\text{Pr}_{0.1}\text{La}_{1.9}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ и 16.3 ppm K⁻¹ для $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$. Таким образом, замещение лантана на празеодим приводит к повышению КТР фаз со структурой K₂NiF₄.

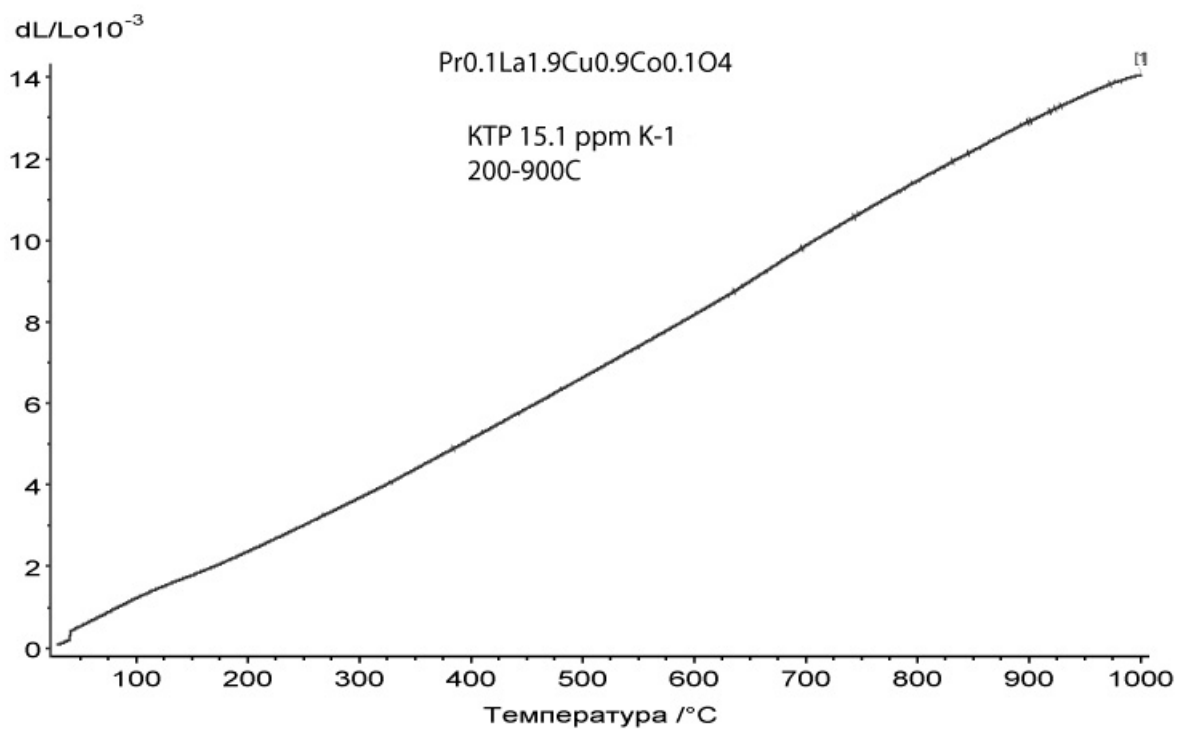


Рисунок 2.55 – Дилатометрическая кривая образца Pr_{0.1}La_{1.9}Cu_{0.9}Co_{0.1}O₄.

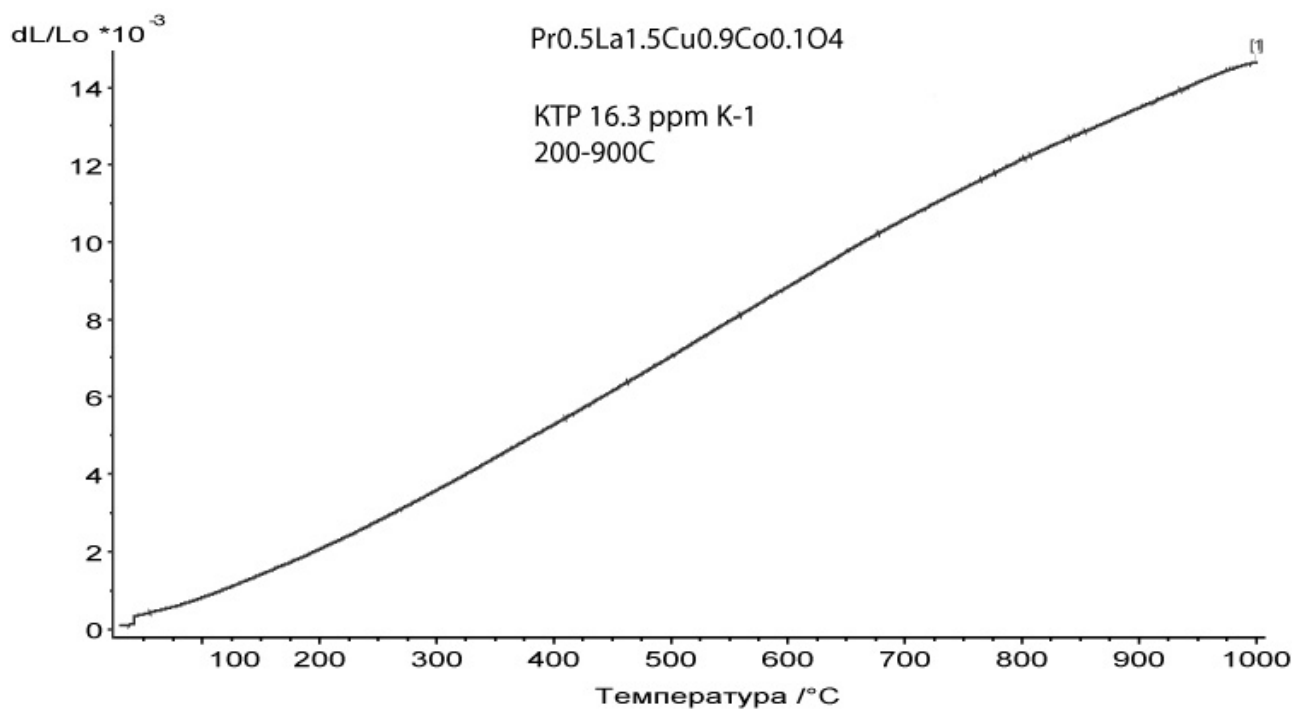


Рисунок 2.56 – Дилатометрическая кривая образца Pr_{0.5}La_{1.5}Cu_{0.9}Co_{0.1}O₄.

2.5 Определение высокотемпературной кристаллической структуры

2.5.1 Изучение термического расширения перовскитов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$, $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$ и $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$ на воздухе

Методом высокотемпературной рентгенографии была исследована высокотемпературная структура и термическое расширение перовскитов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$, $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$, а также $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$ на воздухе. Рентгенограммы исследуемых соединений снимались на порошковом дифрактометре Bruker D8-Advance, снабженном высокотемпературной камерой XRK (Anton Paar) с керамическим держателем образца внутри печи с малым градиентом температур.

Установлено, что вплоть до 1073 К все фазы сохраняют ромбически искаженную структуру перовскита. Зависимость относительного увеличения $\sqrt[3]{V}$ элементарных ячеек (в случае поликристаллического образца этот параметр можно отождествить с $\Delta L/L$) $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-y}$, $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-y}$, а также $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$ от температуры показана на Рисунках 2.57 и 2.58, соответственно.

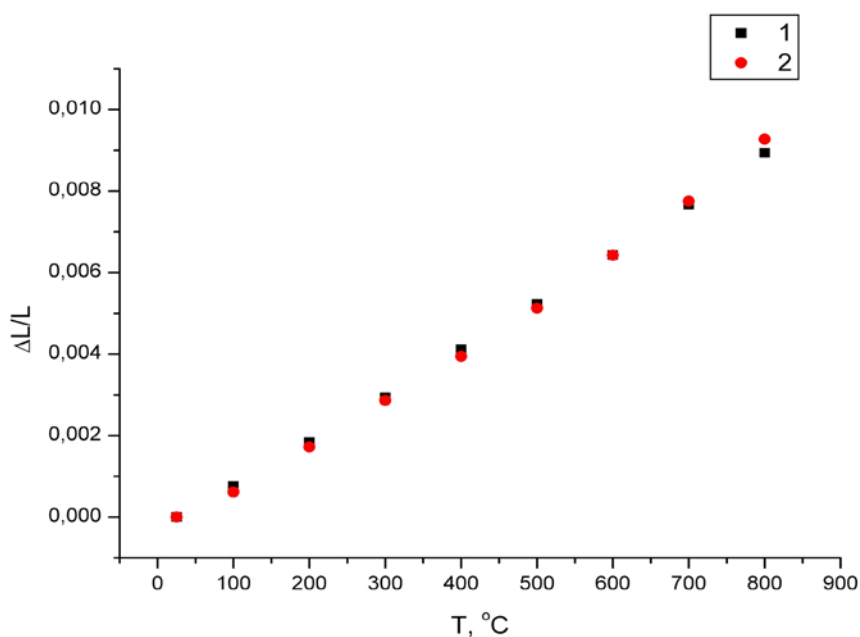


Рисунок 2.57 - Зависимость относительного увеличения $\sqrt[3]{V}$ образцов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ (1) и $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (2) от температуры.

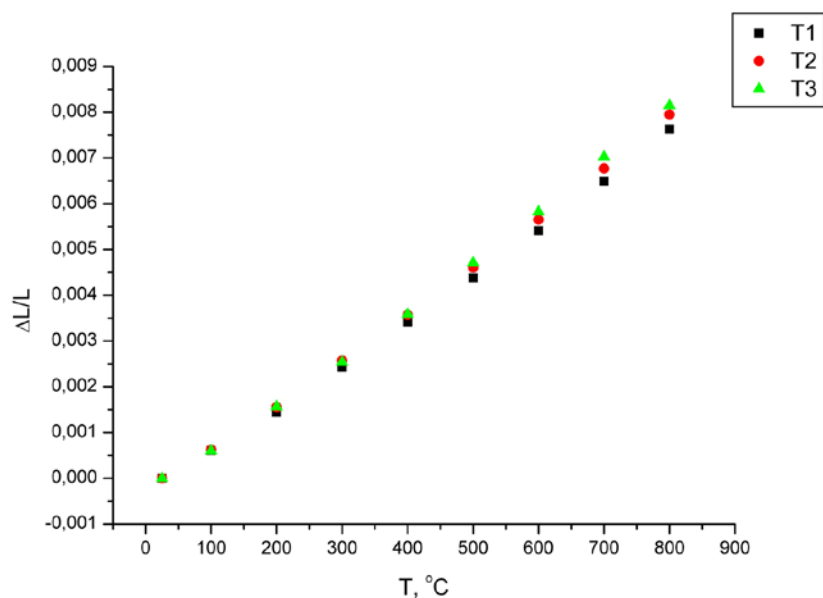


Рисунок 2.58 - Зависимость относительного увеличения $\sqrt[3]{V}$ образцов $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ от температуры. T1, T2, T3 соответствуют $x = 0.1, 0.2, 0.3$.

КТР образца $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ немного больше, чем $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_3$, а кривая носит чуть более нелинейный характер, что объясняется большим содержанием катионов Co^{3+} , для которых, как известно из литературы, наблюдается изменение спинового состояния с ростом температуры. Среднее значение КТР оксида $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ составляет $11.5 \text{ ppm} \cdot K^{-1}$, а $Y_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ - $11.9 \text{ ppm} \cdot K^{-1}$, но из-за нелинейности кривой в случае последнего КТР варьируется от $10.5 \text{ ppm} \cdot K^{-1}$ при низких температурах (298-573 K) до $13.7 \text{ ppm} \cdot K^{-1}$ при высоких (873-1173 K).

В случае $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ с увеличением содержания кальция КТР образцов немного увеличивается, что можно объяснить ростом количества кислородных вакансий. Средние значения КТР оксидов $Y_{1-x}Ca_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ составляют 9.8, 10.2 и $10.6 \text{ ppm} \cdot K^{-1}$ для $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , соответственно. С увеличением температуры КТР всех образцов немного повышается (разница между значением при 373 и 1073 K составляет не более 10%), что может являться следствием перехода катионов кобальта в высокоспиновое состояние.

2.5.2. Изучение высокотемпературной кристаллической структуры А-дефицитного перовскита $La_{1.73}CoMg_{1/3}Nb_{2/3}O_6$

Исследование изменения кристаллической структуры $La_{1.73}CoMg_{1/3}Nb_{2/3}O_6$ при нагревании проводили с использованием высокотемпературной рентгеновской

дифракции. Высокотемпературный рентгенографический эксперимент проводили в интервале температур 298 – 1123 К с шагом 100 К.

При увеличении температуры наблюдался структурный фазовый переход из моноклинной сингонии в ромбическую сингонию (между 723 К и 823 К), о чем свидетельствует изменение профилей рефлексов (101) и (011) (они сливаются в один рефлекс, см. Рисунок 2.59). Температурные зависимости параметров a , b и c элементарных ячеек для $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$, определенные из данных высокотемпературного рентгеновского эксперимента, приведены на Рисунках 2.60-2.62. Наблюдается ярко выраженное изменение поведения параметров при температуре 723 К. Это может быть связано с фазовым переходом или изменением кислородной стехиометрии соединения. Ход изменения параметров ячейки дает основание предполагать, что при дальнейшем увеличении температуры будет наблюдаться еще один фазовый переход в более симметричную сингонию (вплоть до кубической).

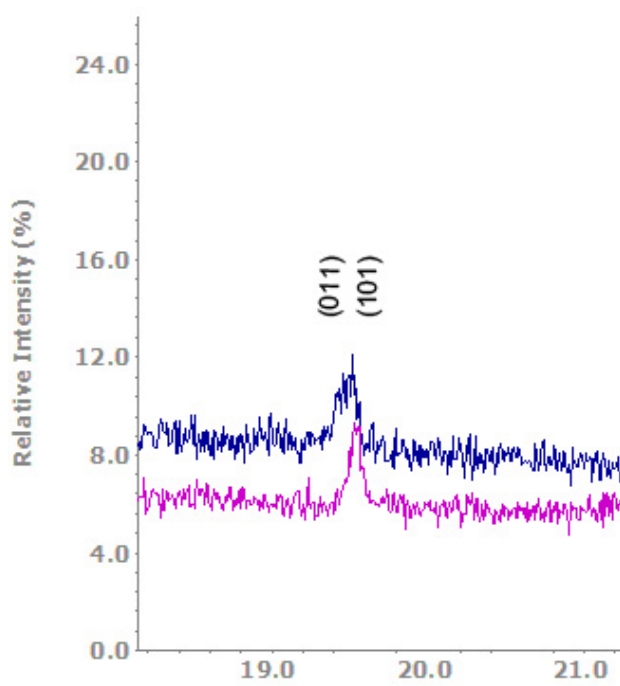


Рисунок 2.59 – Рефлексы (011) и (101) при температурах 298 К (синяя кривая) и 823 К (бордовая кривая).

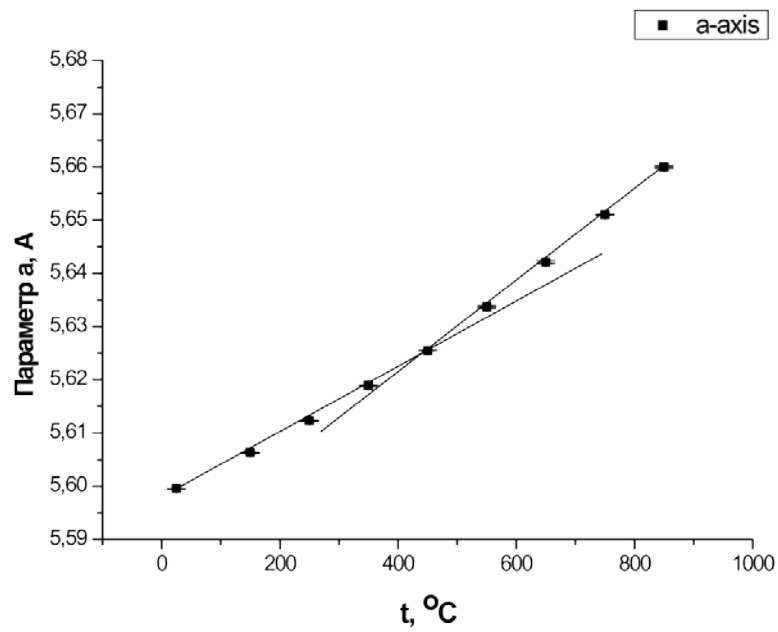


Рисунок 2.60 - Температурная зависимость параметра a элементарной ячейки $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$.

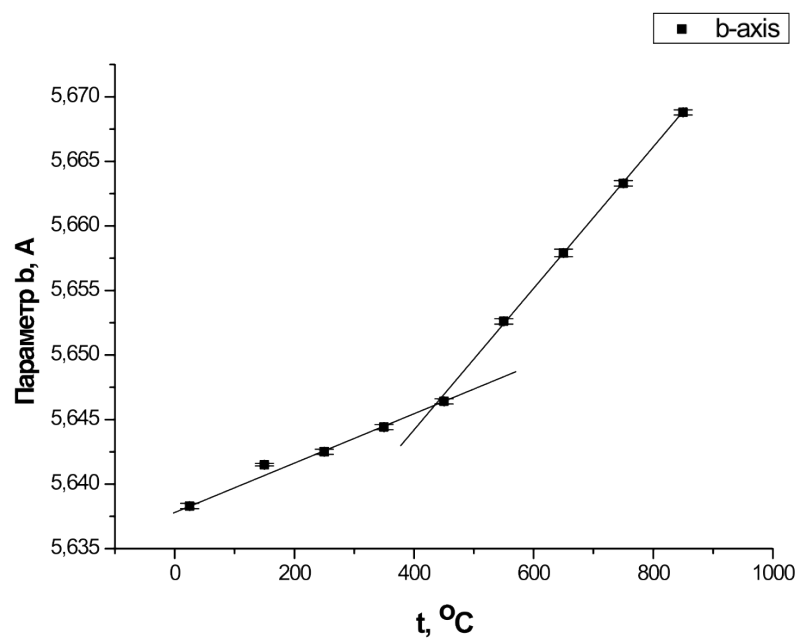


Рисунок 2.61 - Температурная зависимость параметра b элементарной ячейки $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$.

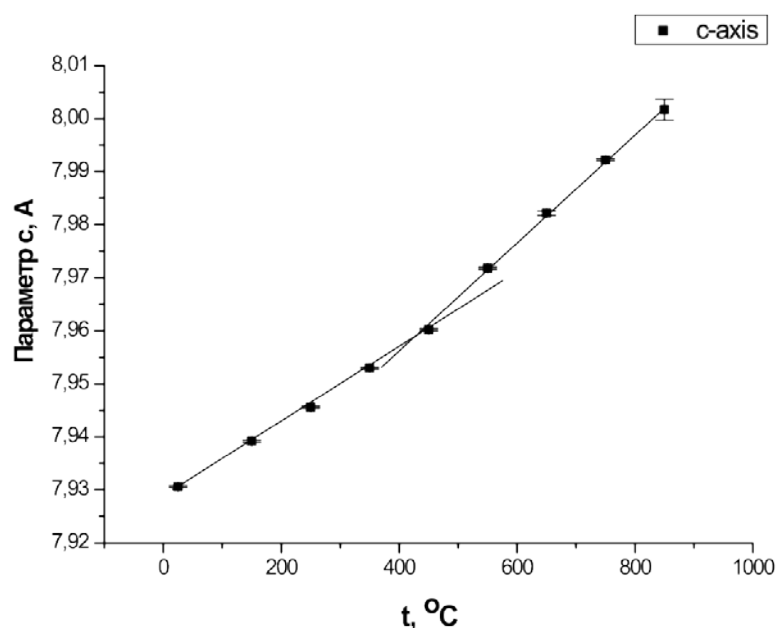


Рисунок 2.62 - Температурная зависимость параметра c элементарной ячейки $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$.

Значения коэффициентов термического расширения a , b и c и объема элементарной ячейки $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$ для двух температурных диапазонов представлены в Таблице 2.13. Значения объемного КТР соединения находятся в диапазоне значений для электролита YSZ, что позволяет рассматривать эту фазу в качестве перспективного материала для ТОТЭ.

Таблица 2.13 - Коэффициенты термического расширения (в ppm·K⁻¹) для $\text{La}_{1.73}\text{CoMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$.

	298-723 К	723-823 К
КТР ($V^{1/3}$) · 10 ⁶ , K ⁻¹	7.7	12.8
КТР (a) · 10 ⁶ , K ⁻¹	10.9	15.3
КТР (b) · 10 ⁶ , K ⁻¹	3.4	9.9
КТР (c) · 10 ⁶ , K ⁻¹	8.8	13.0

2.5.3 Изучение высокотемпературной кристаллической структуры перовскитов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$

Кристаллическая структура $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ была изучена при помощи высокотемпературной рентгенографии на воздухе при 298-1073 К. Из Рисунка 2.63 видно,

что при охлаждении ниже температуры 673 К начинается заметное уширение рефлексов кубической перовскитной ячейки, связанное с понижением симметрии. В то же время ширина рефлексов зоны (hhh), которые не должны расщепляться, заметно не меняется (рефлекс (222)). При ~ 673 К происходит переход в кубическую модификацию, причём высокотемпературная фаза обладает большим значением КТР по сравнению с низкотемпературной. Так, низкотемпературная фаза обладает КТР равным $13.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в то время как для высокотемпературной кубической фазы значение КТР составляет $16.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Рисунок 2.64). Также возможной причиной увеличения КТР может быть начало потери кислорода соединением при температуре ~ 673 К.

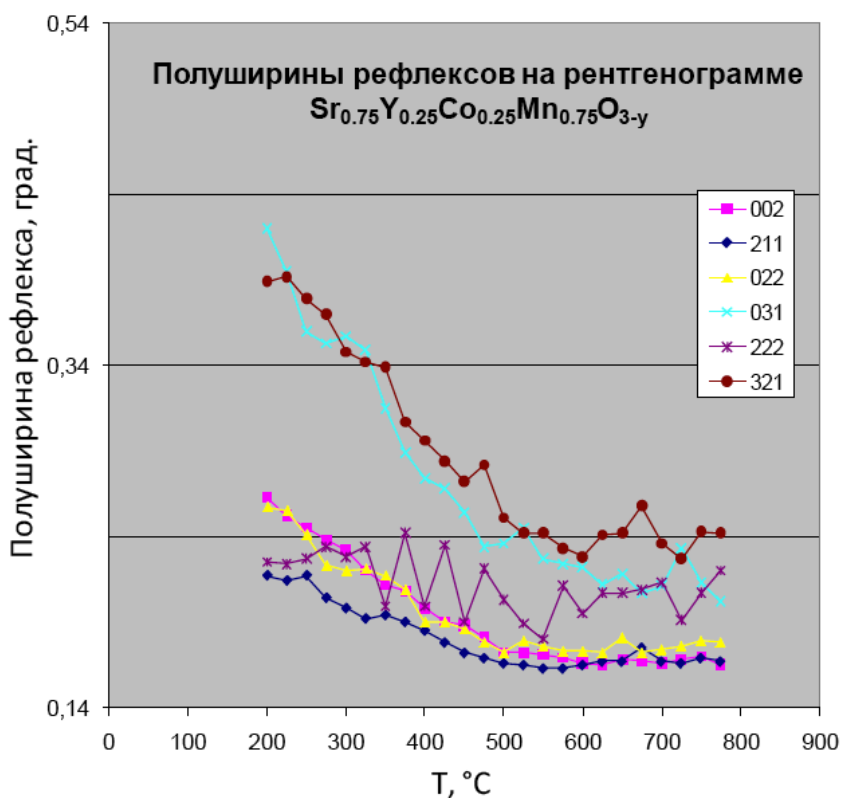


Рисунок 2.63 - Температурная зависимость полуширины рефлексов (FWHM) на дифрактограмме $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$. Индексы относятся к перовскитной субъячейке.

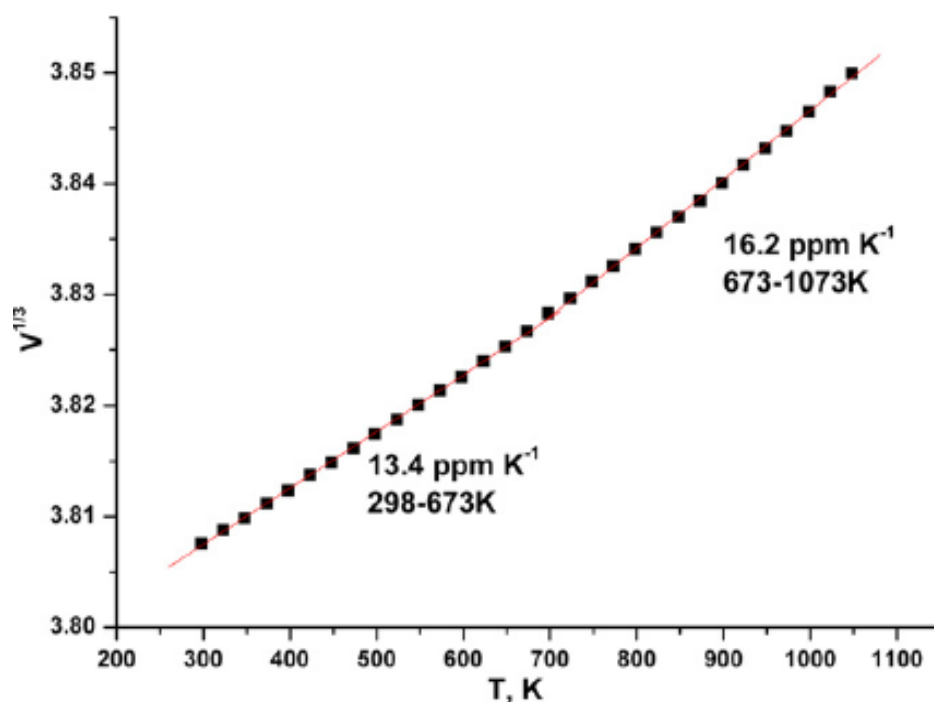


Рисунок 2.64 - Температурная зависимость объема ($\sqrt[3]{V}$) перовскитной субъединицы $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$.

Таким образом, можно заключить, что при $T > 673$ К $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ претерпевает фазовый переход из ромбической в кубическую структуру перовскита.

Высокотемпературная кристаллическая структура перовскитов $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$ была изучена на воздухе в температурном интервале 298-1073 К при помощи высокотемпературной рентгенографии. Соединения не демонстрируют фазового перехода от ромбической искаженной структуры перовскита (структурный тип GdFeO_3) вплоть до 1073 К. На Рисунках 2.65 и 2.66 представлены температурные зависимости параметров элементарных ячеек $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$. Ромбическое расщепление параметров ячеек снижается с ростом температуры для обеих фаз. Необходимо отметить высокую анизотропию КТР индивидуальных параметров элементарных ячеек как $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$, так и $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$. КТР параметра a элементарной ячейки ниже, чем параметров b и c . Например, для $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ значения КТР параметров элементарной ячейки составляют: $\text{КТР}(a)=12.4 \text{ ppm K}^{-1}$, $\text{КТР}(b)=16.7 \text{ ppm K}^{-1}$ и $\text{КТР}(c)=16.8 \text{ ppm K}^{-1}$, тогда как для $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$, $\text{КТР}(a)=7.1 \text{ ppm K}^{-1}$, $\text{КТР}(b)=15.3 \text{ ppm K}^{-1}$ и $\text{КТР}(c)=15.9 \text{ ppm K}^{-1}$ в температурном интервале 298-1073 К. Меньшие величины КТР (особенно параметра a) параметров ячейки для $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$ приводит к тому, что его

КТР, вычисленный из зависимости объема элементарной ячейки ($V^{1/3}$) от температуры, составляет $13.8 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$, тогда как $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$ демонстрирует КТР равный $15.4 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$.

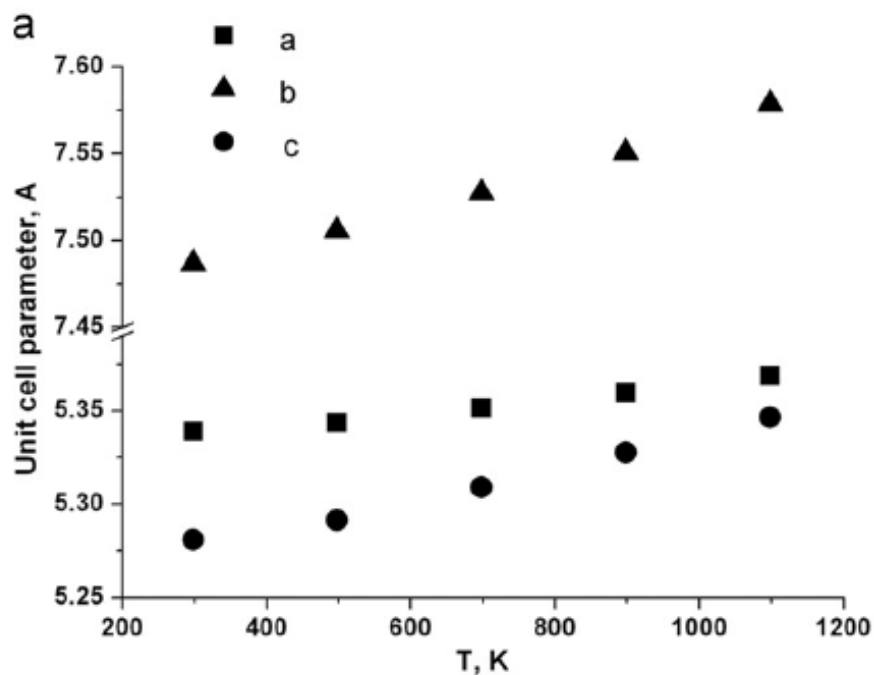


Рисунок 2.65 - Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-y}$.

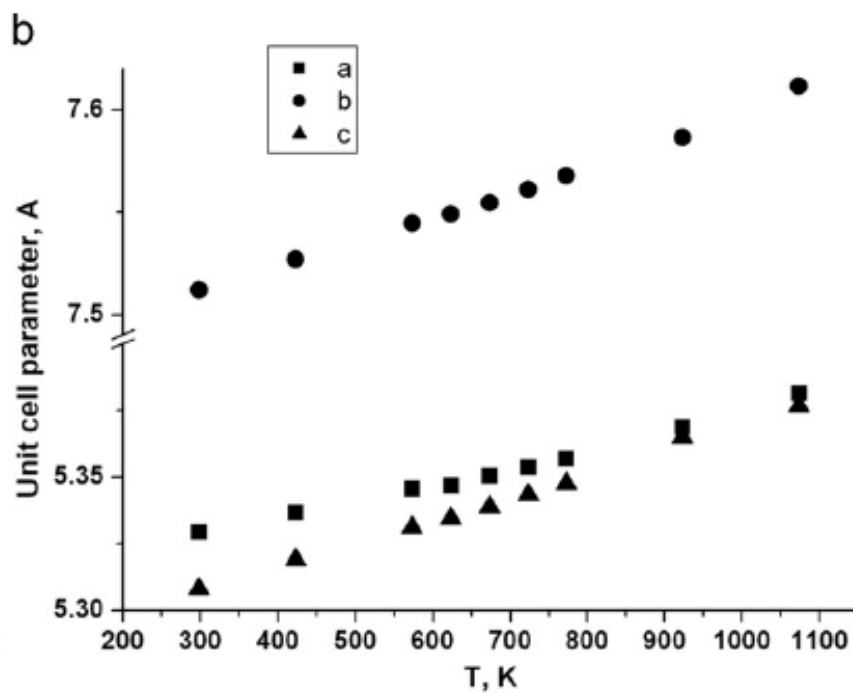


Рисунок 2.66 - Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2.92}$.

2.5.4 Изучение высокотемпературной кристаллической структуры

$\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$

Кристаллическая структура $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ при высоких температурах на воздухе была определена с использованием данных высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 298-1123 К с шагом 100 К. Полнопрофильное уточнение методом Ритвельда проводили при помощи программы TOPAS [3]. Структурные модели брали из базы данных ICSD. В процессе анализа уточняли шкальные факторы, параметры элементарной ячейки, профильные параметры (полуширины и фон), текстурные и структурные параметры.

Экспериментальные, теоретические и разностные дифрактограммы для $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ при 423 К представлены на Рисунках 2.67 (а, б).

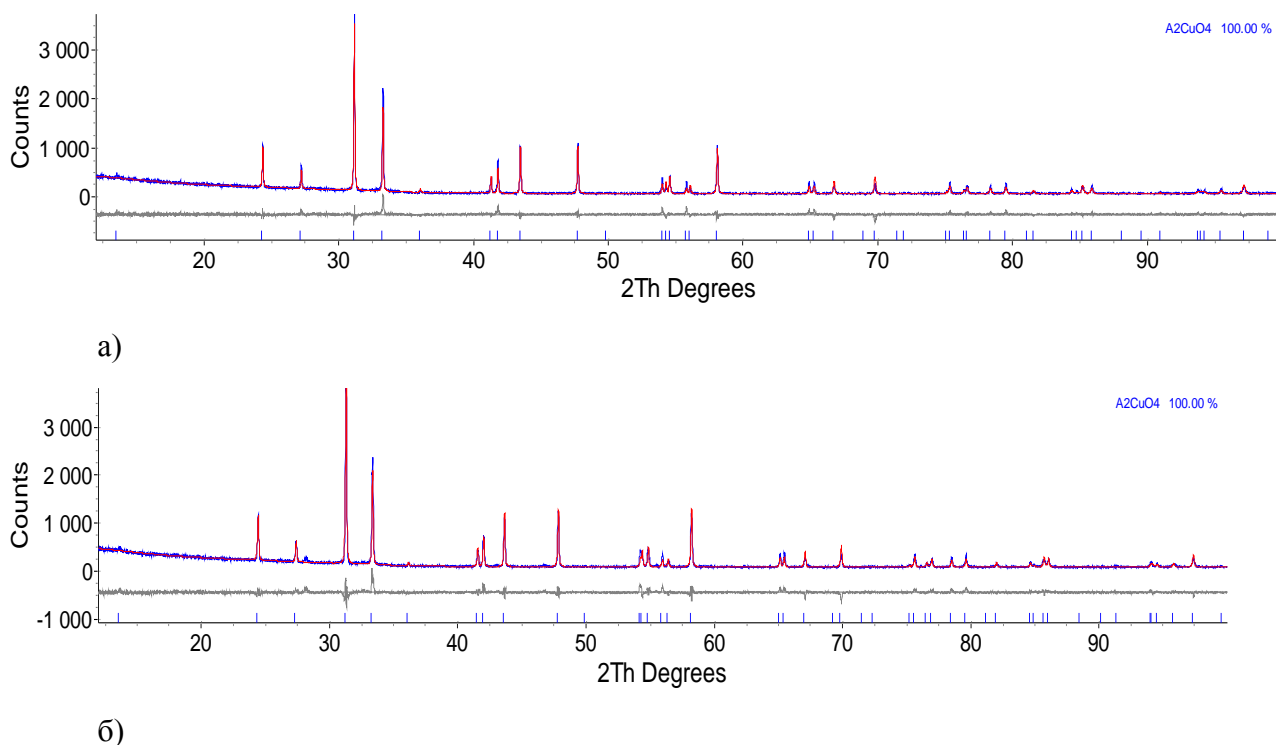


Рисунок 2.67 - Экспериментальные, теоретические и разностные дифрактограммы для $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (а) и $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ (б) при 423 К.

Анализ рентгеновских данных показал, что в исследуемом температурном интервале не происходит структурных переходов для обоих соединений, но имеется температурное расширение элементарной ячейки. На Рисунке 2.68 представлена температурная эволюция рефлекса (110) для $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$; наблюдается только

сдвиг в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметра a элементарной ячейки с ростом температуры.

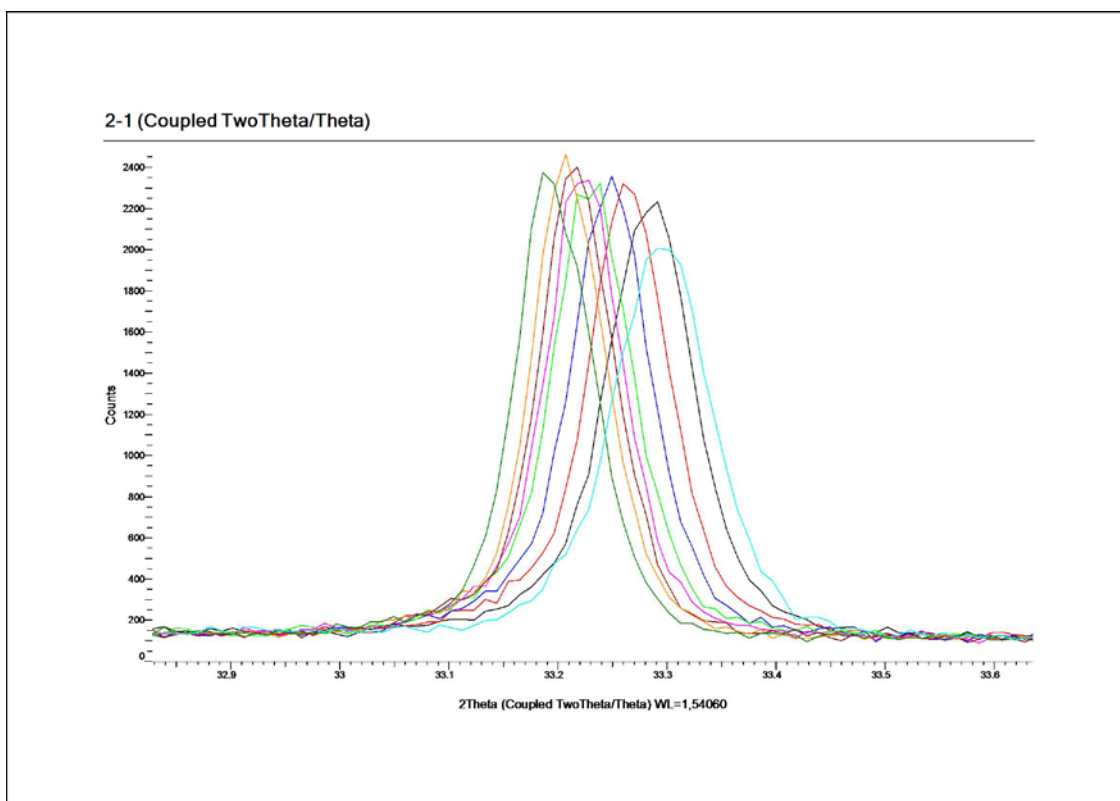


Рисунок 2.68 - Температурная зависимость положения рефлекса (110) для $\text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$.

Температурные зависимости параметров элементарных ячеек для купратов редкоземельных элементов $\text{A}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{A}_2 = \text{La}_{1.9}\text{Pr}_{0.1}, \text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}$) со структурой Т-фазы (K_2NiF_4), определенные из данных высокотемпературного рентгеновского эксперимента, приведены на Рисунках 2.69 и 2.70. Значения относительного удлинения параметров a и c и объемов элементарной ячейки купратов приведены в Таблице 2.14.

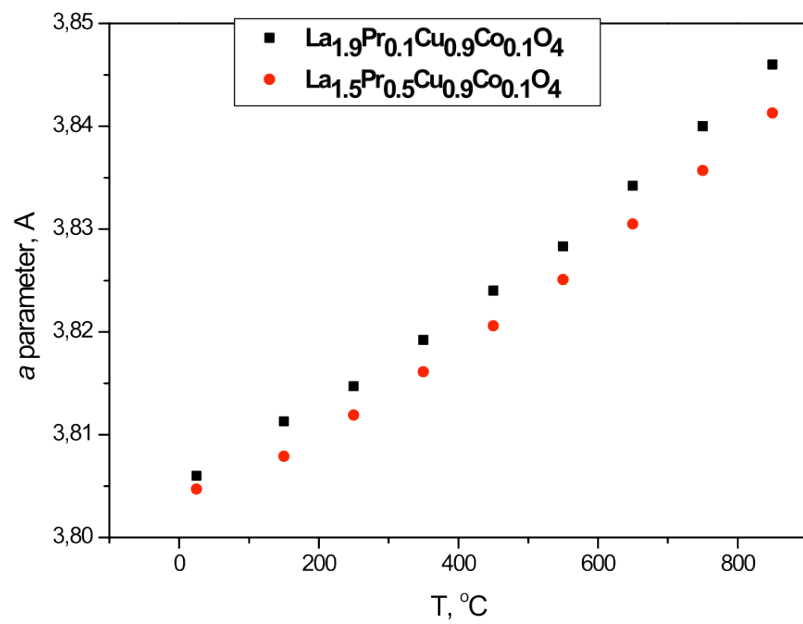


Рисунок 2.69 - Температурная зависимость параметра a элементарной ячейки для $A_2Cu_{0.9}Co_{0.1}O_4$.

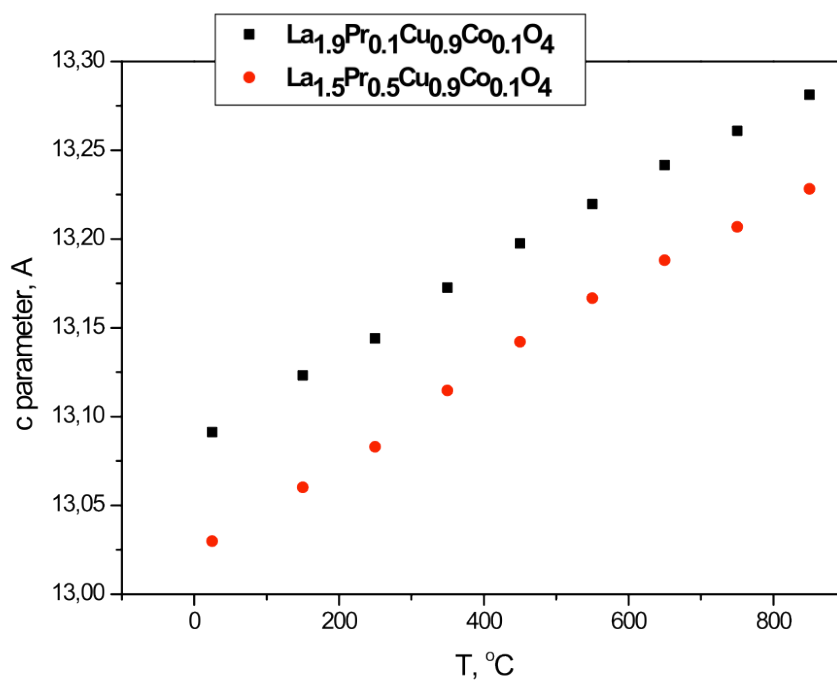


Рисунок 2.70 - Температурная зависимость параметра c элементарной ячейки для $A_2Cu_{0.9}Co_{0.1}O_4$.

Таблица 2.14 - Коэффициенты термического расширения для $A_2Cu_{0.9}Co_{0.1}O_4$ ($A_2 = La_{1.9}Pr_{0.1}, La_{1.5}Pr_{0.5}$).

	$La_{1.9}Pr_{0.1}Cu_{0.9}Co_{0.1}O_4$	$La_{1.5}Pr_{0.5}Cu_{0.9}Co_{0.1}O_4$
КТР ($V^{1/3}$) $\cdot 10^6, K^{-1}$	14.5	14.1
КТР (a) $\cdot 10^6, K^{-1}$	12.7	11.7
КТР (c) $\cdot 10^6, K^{-1}$	17.6	18.5

2.6 Получение газоплотной керамики из $(A,A')(B,Co)O_{3-y}$, A - катион РЗЭ; A' - Ca, Sr; B - катион переходного металла, Mg для последующего исследования диффузии ионов кислорода методом SIMS

Плотные керамические образцы для последующего исследования диффузии ионов кислорода готовили при использовании метода искрового плазменного спекания (spark plasma sintering (SPS)) на оборудовании Dr. Sinter 2050 производства компании Sumitomo Coal Mining Co., Япония. Данные эксперименты проводились в ходе командировки зимой 2012 года в Университет г. Стокгольма, Швеция. По сравнению с традиционными методами система искрового плазменного спекания позволяет получать высококачественные спеченные материалы при меньших температурах и за меньшее время. В качестве объектов исследования выступали $Sr_{0.75}Y_{0.25}FeO_{3-y}$, $Sr_{0.75}Pr_{0.25}FeO_{3-y}$, а также $PrSrCuO_{4-y}$ и $Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$. Порошкообразные образцы всех вышеперечисленных оксидов были синтезированы твердофазным методом, а затем размолоты в шаровой мельнице. Для спекания использовались образцы массой 2-2.5 г, которые насыпали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12 мм. В качестве контроллера температуры в ячейке высокого давления использовали оптический пирометр. Температуру образца сначала поднимали до 873 К в течение 4 минут. Далее температуру поднимали до 1273 К или 1323 К в случае купратов $PrSrCuO_{4-y}$ и $Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$; 1473 К или 1573 К в случае $Sr_{0.75}Y_{0.25}FeO_3$, $Sr_{0.75}Pr_{0.25}FeO_3$ со скоростью 50 К/мин. Образцы выдерживались на конечной температуре в течении 5 минут. Спекание проводилось при приложении давления 50 МПа. Типичная усадочная кривая на примере образца $Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$ приведена на Рисунке 2.71.

Учитывая тот факт, что в качестве материала пресс-формы используется графит, на поверхности спеченных керамических образцов наблюдалось изменение фазового состава вследствие частичного восстановления перовскитных фаз. Поэтому после проведения спекания поверхность образцов очищалась при помощи шлифовальной бумаги, затем

образцы отмывали ацетоном в ультразвуковой ванне. Фазовую чистоту образцов контролировали при помощи рентгенофазового анализа.

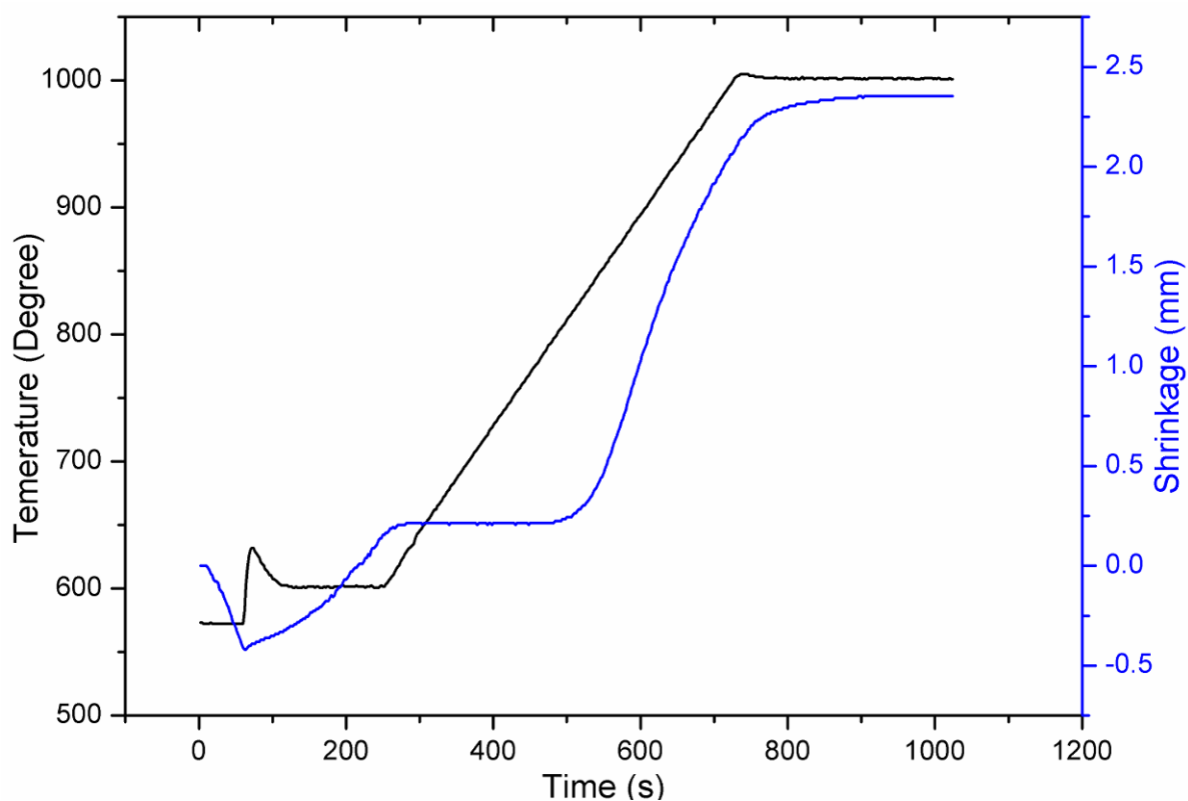


Рисунок 2.71 – Кривая усадки образца $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$

Измерение плотности полученных керамических образцов $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ и PrSrCuO_{4-y} проводилось на весах Sartorius с использованием фирменной пикнометрической приставки. Для определения объема таблетки образец погружался в воду; разница в весе таблетки, погруженной в воду, и извлеченной из воды, есть действующая на нее архимедова сила, значение которой позволяет достаточно точно рассчитать объем образца. Вес таблетки измерялся трижды: до ее погружения в воду, в воде и после извлечения из воды. Взвешивание таблетки после ее извлечения из воды проводилось для того, чтобы свести к нулю погрешность, связанную с частичным впитыванием воды образцом.

Плотность таблеток рассчитывалась по формуле:

$$\rho = m_c / (m_n - m_b),$$

где m_c - вес сухой таблетки,

m_n - вес таблетки после извлечения из воды,

m_b - вес таблетки в воде.

Плотности образцов составили: $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_4$ (температура спекания 1323 К) 91.2%, PrSrCuO_4 (температура спекания 1323 К) - 95.5% и PrSrCuO_4 (температура спекания 1273 К) - 94.8% от рентгенографической.

К сожалению, восстановление оксида PrSrCuO_{4-y} произошло на столь значительную глубину керамической таблетки, что образец представлял после синтеза смесь нескольких оксидных фаз. Эту ситуацию не удалось изменить при отжиге керамики при различных температурах на воздухе. Поэтому в дальнейших исследованиях этот образец нами не использовался. Керамические образцы $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ при отжигах при температуре 600-1000°C становились крайне хрупкими и от них легко, даже при легком механическом нажиме, откалывались кусочки. Варьирование температуры отжигов на воздухе, а также условий спекания (варьирование скорости нагрева) не привело к изменению результата. Вероятная причина такого поведения – существенное изменение кислородного содержания фазы после отжигов на воздухе и, следовательно, сильное изменение объема. Таким образом, образцы $\text{Sr}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{FeO}_{3-y}$ были признаны негодными для дальнейших исследований диффузии ионов кислорода методом SIMS.

2.7 Исследование диффузии ионов кислорода методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) и импеданс спектроскопии кобальт-содержащих перовскитов

Метод изотопного обмена был применён для исследования коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в зависимости от температуры в материалах следующих составов: $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_3$ и $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$. Из полученных при плазменном спекании керамик были вырезаны образцы в форме параллелепипедов с размерами 1x2x4 мм. Стороны 2x4 мм полировались и служили границами обмена с газовой фазой, вблизи которых исследовался изотопный состав после процедуры обмена.

Поскольку коэффициенты диффузии в исследуемых материалах оказались относительно высокими (10^{-7} - 10^{-10} см²/с), профили диффузии кислорода исследовались на шлифах сечений, перпендикулярных к границам обмена.

$\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_3$. На образцах данного состава заметны микротрещины, образовавшиеся в процессе прессования. Изотопный обмен был произведён на одном образце при температуре 700°C в течение 1,5 часов. Карты распределения ¹⁸O вдоль поверхности шлифа поперечного сечения в трёх разных местах приведены на Рисунке 2.72.

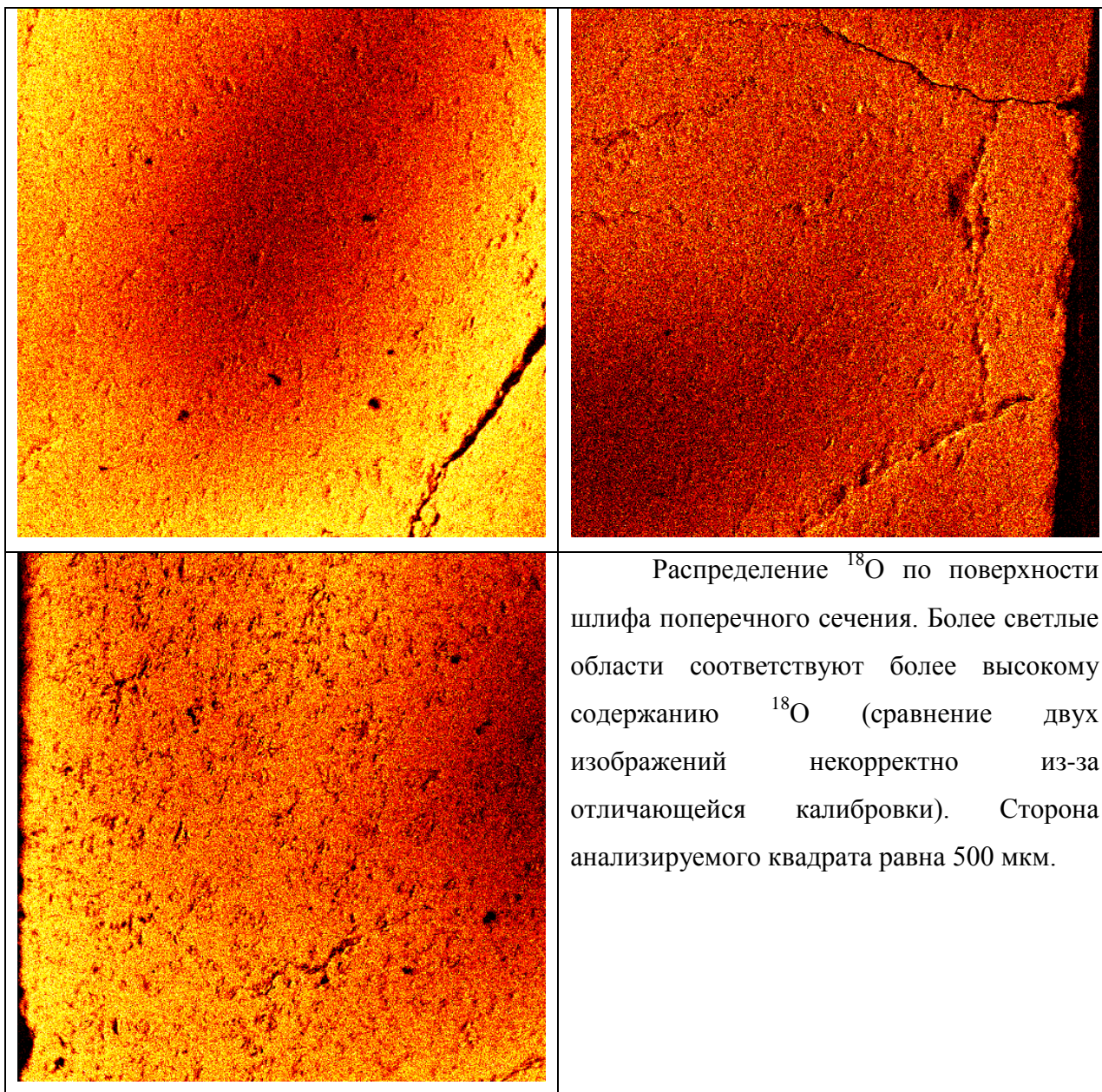


Рисунок 2.72 - Карта распределения ^{18}O вдоль поверхности шлифа поперечного сечения керамического образца $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{FeO}_3$.

На данных рисунках хорошо видно, что все микротрещины служили источниками диффузии, поэтому модель одномерной диффузии, изложенная выше и применяющаяся для точной обработки профилей, оказывается неприменимой, так как на данном образце не удалось найти ни одной достаточно уединённой границы, заведомо перпендикулярной плоскости рисунка. Тем не менее, коэффициент диффузии в данном случае можно оценить, используя соотношение для среднеквадратичного смещения диффундирующих частиц: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$, где D – коэффициент диффузии, а t – время. Характерная длина диффузии лежит в пределах 40 – 100 мкм, откуда коэффициент диффузии $D \cong (1.5-9) \cdot 10^{-9}$

см²/с. Для сравнения, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, являющийся стандартным катодным материалом для ТОТЭ, демонстрирует значение $D = 4 \cdot 10^{-16}$ см²/с при той же температуре.

Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO₄. Метод изотопного обмена был применён для исследования коэффициента диффузии и константы поверхностного обмена в зависимости от температуры в материалах состава Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO₄. Из полученных при плазменном спекании керамик были вырезаны образцы в форме параллелепипедов с размерами 1x2x4 мм. Стороны 2x4 мм полировались и служили границами обмена с газовой фазой, вблизи которых исследовался изотопный состав после процедуры обмена.

Поскольку коэффициенты диффузии в исследуемых материалах оказались относительно высокими (10^{-7} - 10^{-10} см²/с), профили диффузии кислорода исследовались на шлифах сечений, перпендикулярных к границам обмена.

Образцы состава Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO₄ также отличились высоким качеством. Методика полностью аналогична предыдущей. Параметры отжига образцов и полученные после обработки результаты, а также графики профилей диффузии вместе с теоретическими кривыми приведены на Рисунках 2.73-2.75.

Таблица 2.15 - Параметры отжига образцов Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO₄, коэффициенты диффузии и константы поверхностного обмена.

Температура, К	Время обмена, мин	Коэффициент диффузии, см ² /с	Константа обмена, см/с
973	90	$6,7 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
1073	120	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
1173	60	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$

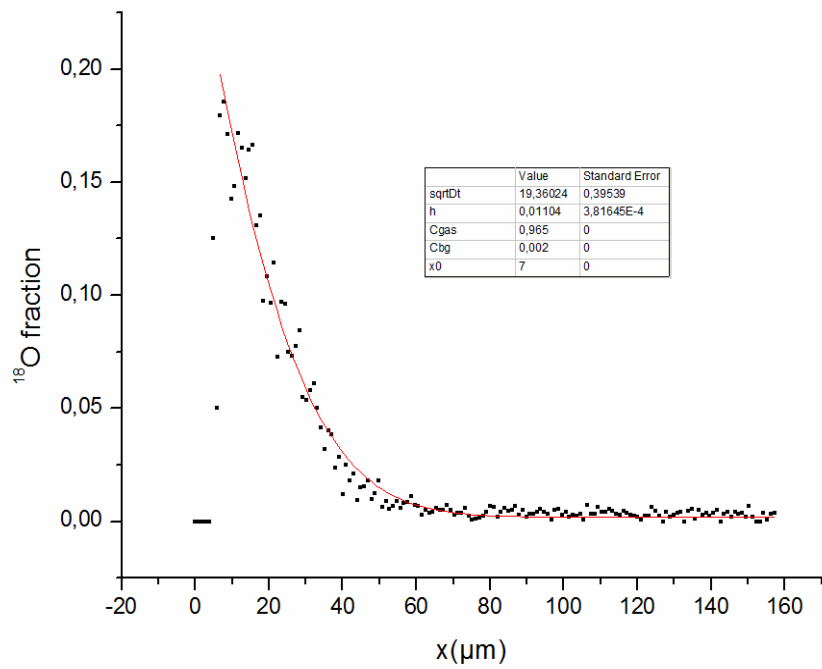


Рисунок 2.73 - Профиль диффузии кислорода в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$. Обмен проводился в течение 90 минут при температуре 973 К.

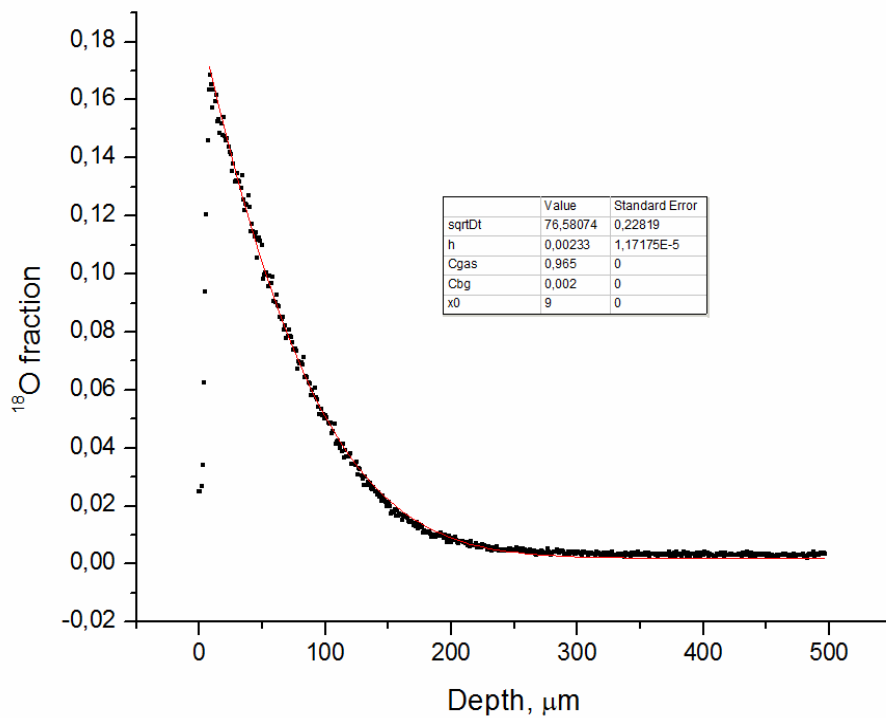


Рисунок 2.74 - Профиль диффузии кислорода в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$. Обмен проводился в течение 120 минут при температуре 1073 К.

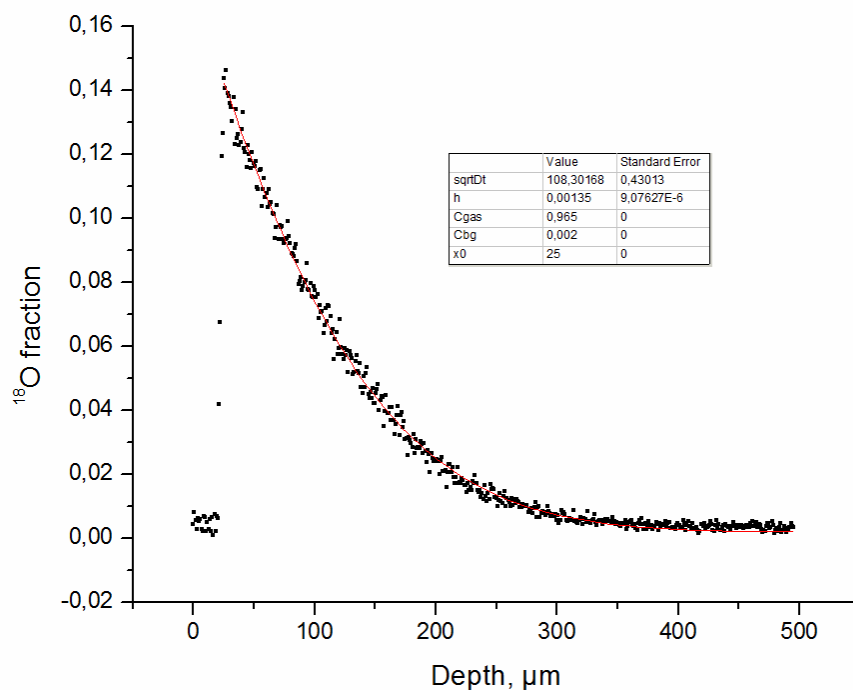


Рисунок 2.75 - Профиль диффузии кислорода в $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$. Обмен проводился в течение 60 минут при температуре 1173К.

Для сравнения, в Pr_2CuO_4 со структурой T' фазы (Рисунок 2.76в), содержащей “сжатые” блоки со структурой флюорита, коэффициент диффузии ионов кислорода на 2-3 порядка меньше, чем для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$, в структуре которого имеются блоки каменной соли и флюорита (т.н. структура T*-фазы, Рисунок 2.76б). Необходимо отметить, что для La_2CuO_4 со структурой T- фазы коэффициент диффузии оказывается на два порядка выше (около 10^{-8} $\text{см}^2/\text{с}$ [26]), чем для $\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$. Таким образом, нами впервые экспериментальным путем установлена важность наличия блоков со структурой каменной соли для обеспечения высокой кислород-ионной проводимости слоистых перовскитоподобных оксидов.

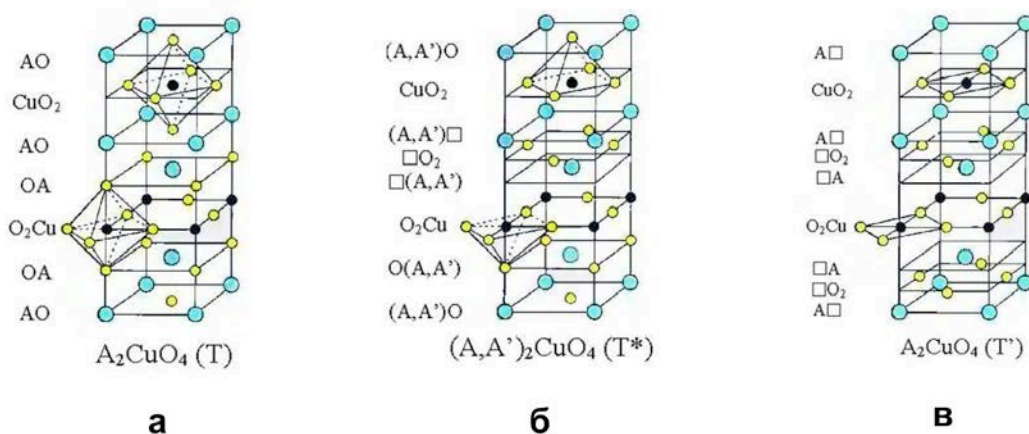


Рисунок 2.76 – Кристаллические структур Т-фазы (La_2CuO_4) (а), Т*- фазы ($\text{Pr}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$) (б) и Т'- фазы (Pr_2CuO_4) (в).

2.8 Разработка методов синтеза высокодисперсных порошков наиболее перспективных составов

В качестве перспективного материала для последующего испытания в модельных ячейках ТОТЭ на основании проведенных исследований был признан $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$. В соответствии с договоренностью со стороной, представляющей Исследовательский Центр г. Юлиха, нам необходимо изготовить и передать 100 г. порошка данного материала в срок до 1 июля 2012 г. В настоящий момент проводится наработка этого количества материала как с использованием стандартного керамического метода синтеза, так и полиакриламидного метода, позволяющего получать высокодисперсные порошки оксидных материалов.

В соответствии с этим методом рассчитанные навески исходных веществ взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0002 г при общей массе навески 0.1-1.0 г, кроме лимонной кислоты. Оксиды и карбонаты металлов растворяли в минимальном количестве разбавленного раствора азотной кислоты. Нитраты и ацетаты металлов растворяли в воде; растворы сливались и pH получившейся смеси доводили до нейтрального путем добавления раствора аммиака. Объем азотной кислоты, воды и аммиачного раствора рассчитывали таким образом, чтобы концентрация нитратов и ацетатов металлов в конечном растворе составляла около 1 моль/л. К полученному раствору добавляли раствор цитрата аммония в таком количестве, чтобы состав образующихся комплексов соответствовал формуле ML_n , где М - металл, n - валентность металла, L - лиганд (лимонная кислота). Далее к раствору добавляли акриламид и N,N'-

метиленабисакриламид из расчета 6 г и 1 г на 100 мл раствора, соответственно. При нагревании получившейся смеси до 363-368 К образовывался гель, который впоследствии подвергали отжигу на воздухе при 923 К в течение 1 часа, после чего прекурсор перетирали и отжигали при температуре 1173-1273 К. Ранее нами было показано, что этот метод позволяет получать высокодисперсные порошки кобальт-содержащих перовскитов при существенно более низких температурах, чем в случае стандартного керамического метода синтеза [12].

В настоящий момент по состоянию на 1 мая 2012 года наработано $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$: 10 г. стандартным керамическим методом; 5 г. полиакриламидным методом.

Заключение

В ходе выполнения проекта в 2012 году был проведен синтез и характеристика разнообразных перовскитоподобных оксидов, кристаллическая структура которых содержит как бесконечную трехмерную сетку связей В-катион-кислород (соединения группы А), так и слоистую структуру, содержащую блоки со структурой перовскита, чередующиеся с блоками со структурой каменной соли или флюорита (соединения группы Б).

Соединения группы А, в свою очередь, можно подразделить на 2 подгруппы:

- В-подрешетка содержит катионы переходных металлов, имеющих переменную степень окисления. К этим соединениям можно отнести кубические перовскиты $Sr_{0.75}R_{0.25}(Fe,M)O_{3-y}$, $R=Y, Pr, M=Co, Ni, Cr$ и Mn ; а также перовскиты с искаженной структурой перовскита $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.75}Mn_{0.25}O_{3-\delta}$; $Sr_{0.75-y}Ca_yCo_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$ и $Y_{1-x}Ca_xM_{1-y}Co_yO_{3-y}$.

- В-подрешетка содержит помимо кобальта катионы с неизменными степенями окисления: Ti^{4+} , Nb^{5+} и Mg^{2+} . К таким соединениям относятся перовскиты $La_2Co_{1+z}(Ti_{1-x}Mg_x)_{1-z}O_6$ и $La_{(1-(x/3))}Co_{1-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$.

Кубические перовскиты $Sr_{0.75}R_{0.25}(Fe,M)O_{3-y}$ могут представлять интерес в качестве катодных материалов ТОТЭ, поскольку коэффициент диффузии ионов кислорода в этих фазах составляет достаточно высокую величину уже при 973 К (10^{-8} - 10^{-9} см²/с). Это сопоставимо с величинами для кобальтитов, например, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-y}$ (10^{-8} см²/с) и $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-y}$ (10^{-10} см²/с) [27]. Однако эти фазы легко теряют кислород при нагревании, что приводит резкому росту КТР при 773-1173 К. Для окончательного решения вопроса о перспективности этих материалов в качестве катодов ТОТЭ необходимо провести измерения температурной зависимости их общей электропроводности. Эта работа запланирована на третий этап выполнения проекта.

Соединения состава $Y_{1-x}Ca_xM_{1-y}Co_yO_{3-y}$ с искаженной структурой перовскита имеют ряд существенных преимуществ. Значения их КТР достаточно малы и сопоставимы с КТР YSZ (10.5 ppm K⁻¹). Кроме того, они достаточно устойчивы по отношению к материалам стандартных электролитов. Так, Mn-содержащие фазы не взаимодействуют с YSZ и GDC при 1173-1373 К, тогда как Fe-содержащие фазы инертны только по отношению к GDC. Однако электропроводность данных фаз мала (25 S/cm при 1173 К) и не увеличивается даже при допировании катионами кобальта. Таким образом,

эти фазы не подходят для использования в качестве катодов в среднетемпературном ТОТЭ.

Наибольший интерес представляют перовскиты $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, $0.1 \leq y \leq 0.7$. Эти фазы имеют преимущества перед недопированным кобальтитом $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, который в настоящий момент рассматривается в качестве перспективного катода среднетемпературных ТОТЭ. Эти преимущества, в первую очередь, включают более низкие величины КТР, составляющие 15.5 ppm K^{-1} для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и 15.1 ppm K^{-1} для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. Их электропроводность достаточно высока и составляет 110 S/см при 1173 К для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и 44 S/см при 1173 К для $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$.

Необходимо отметить, что частичное замещение стронция на кальций в $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ не приводит к какому-либо значимому снижению КТР. Следовательно, $\text{Sr}_{0.75-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ не имеет преимуществ перед $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$. Таким образом, наибольший интерес в качестве катода среднетемпературного ТОТЭ представляет материал $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. При выполнении третьего этапа проекта нами будут изготовлены слоистые композиции $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - GDC - $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с их последующей электрохимической характеристикой при различных температурах и парциальных давлениях кислорода. Кроме того, на базе партнера проекта - Исследовательского Центра г. Юлиха (Германия) будут проведены испытания модельных ТОТЭ с электролитом на основе YSZ (подслой GDC), содержащих в качестве катода материал $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

Перовскиты, содержащие помимо кобальта катионы с неизменными степенями окисления, такие как Ti^{4+} , Nb^{5+} и Mg^{2+} , представляют собой модельные объекты для изучения взаимосвязи между составом (степенью окисления кобальта), кристаллической структурой, КТР, общей и кислород-ионной электропроводностью кобальтитов. Так, изучение перовскитов $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$ показало важную корреляцию между степенью окисления кобальта, его относительным содержанием и такими важными для практического использования в качестве катода ТОТЭ свойствами, как высокотемпературная электропроводность и КТР. Полученные результаты будут в дальнейшем использоваться для прогнозирования состава катодного материала, обладающего оптимальными характеристиками. В ходе выполнения проекта мы планируем продолжить изучение А-дефицитных перовскитов $\text{La}_{(1-(x/3))}\text{Co}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ как модельных объектов для изучения взаимосвязи между дефицитом

катионов в А-подрешетке и характеристиками ион - кислородного транспорта при высоких температурах.

Слоистые перовскитоподобные фазы состава R_2MO_4 представляют интерес в качестве объектов поиска новых катодных материалов ТОТЭ. Полученные в ходе выполнения проекта результаты по изучению транспорта ионов кислорода методом SIMS в таких фазах показали важность наличия определенных структурных блоков в их кристаллических структурах. Так установлено, что $Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$, в структуре которого имеются как блоки каменной соли, так и флюорита (структура T*-фазы) (Рисунок 2.76), имеет коэффициент диффузии ионов кислорода на несколько порядков выше, чем в случае фазы, содержащей лишь флюоритные блоки (Pr_2CuO_4 , T'- фаза). Однако фаза, содержащая лишь блоки со структурой каменной соли (La_2CuO_4 , T- фаза), имеет коэффициент диффузии кислорода выше, чем $Pr_{1.6}Sr_{0.4}CuO_4$. Это означает, что для получения высокой кислород-ионной проводимости в слоистых перовскитах необходимо наличие в их кристаллической структуре блоков со структурой каменной соли. Такие соединения включают купраты и никелаты состава R_2MO_4 со структурой T-фазы. В ходе выполнения проекта нами были синтезированы новые фазы $(Pr,Sr)_2(Co,Ni)O_{4-y}$, имеющие данный тип кристаллической структуры. В дальнейшем нами будет продолжено изучение данных фаз. Кроме того, планируется провести синтез других соединений, содержащих в своей структуре блоки каменной соли. К таким фазам, в первую очередь, относятся фазы $A_3(Co, Ni, M)_2O_{7-y}$ со структурой 2-го гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. Эти фазы будут синтезированы и изучены нами в ходе выполнения проекта на третьем этапе.

Список литературы

1. Van der Pauw, L.J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape [text]/ L.J. Van der Pauw// Philips Research Reports. - 1958. - V. 13. – P. 1-9.
2. Kokabi, H.R. A new device for electrical resistivity measurements as a function of temperature (86-700K) under controlled atmosphere by the four-probe method [text]/ H.R. Kokabi, J. Provost, G. Desgardin// Rev.Sci.Instrum. – 1993. - V. 64. – P. 1549-1553.
3. TOPAS, version 3; Bruker AXS: Karlsruhe, Germany, 2005.
4. Larson A. C., Von Dreele R. B. "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report // LAUR. 2000. P. 86-748; B.H. Toby. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // J. Appl. Cryst. – 2001. - V. 34 - P. 210 – 213.
5. Lindberg, F. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2.625+\delta}$ ($M = \text{Ga}$, $0.125 \leq x \leq 0.500$ and $M = \text{Fe}$, $0.125 \leq x \leq 0.875$) [text]/ F. Lindberg, O. A. Drozhzhin, S.Ya. Istomin, G. Svensson, F.B. Kaynak, P. Svedlindh, P. Warnicke, A. Wannberg, A. Mellergård, E.V. Antipov// J. Solid State Chem. – 2006. - V.179. - P. 1433-1443.
6. Stange, M. Structural aspects of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-w}$ [text]/ M. Stange, J. Lindén, A. Kjekshus, N. Binsted, M. T. Weller, B.C. Hauback, H. Fjellvåg// J. Solid State Chem. – 2003. – V. 173. – P. 148–163.
7. Li, Y. Oxygen-Deficient Perovskite $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.65-\delta}$ as a Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells [text] / Y. Li, Y.N. Kim, J. Cheng, J.A. Alonso, Zhiwei Hu, Yi-Ying Chin, T. Takami, M.T. Fernández-Díaz, Hong-Ji Lin, Chien-Te Chen, L.H. Tjeng, A. Manthiram, J.B. Goodenough// Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P.5037–5044.
8. Liu, T. $\text{Sr}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ as a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [text]/ T. Liu, Y. Li, J.B. Goodenough// J. Power Sources. – 2012 – V. 199 – P.161-164.

-
9. 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.
10. Istomin, S. Ya. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, Ln = Y, Sm - Tm, $0.1 < x < 0.5$ [text] / S. Ya. Istomin, O. A. Drozhzhin, G. Svensson, E. V. Antipov // Solid State Sciences. – 2004 – V. 6. – P.539-546.
11. Istomin, S. Ya. Thermal expansion behavior and high-temperature transport properties of $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10.5+y}$, $x=0.0, 1.0, 2.0$ and 3.0 [text] / S.Ya. Istomin, O.A. Drozhzhin, Ph.S. Napolsky, S.N. Putilin, A.A. Gippius, E.V. Antipov // Solid State Ionics. – 2008 – V.179. – P.1054-1057.
12. Burmistrov, I. $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ perovskite cathode for Solid Oxide Fuel Cells [text] / I. Burmistrov, O. A. Drozhzhin, S. Ya. Istomin, V. V. Sinitsyn, E. V. Antipov, S. I. Bredikhin // J. Electrochem. Soc. – 2009. – V. 156. - P.B1212-B1217.
13. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [text] / R.D. Shannon// Acta Cryst. – 1976 – V.A32 – P. 751-767.
14. Kharton, V.V. Oxygen ion transport in La_2NiO_4 -based ceramics [text] /V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques // J. Mater. Chem. – 1999. - V.9. - P.2623-2629.
15. Amow, G. Recent developments in Ruddlesden–Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes [text] / G. Amow, S. J. Skinner // J. Solid State Electrochem. – 2006. – V.10. - P.538–546.
16. Yashima, M. Structural Disorder and Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Doped $\text{Pr}_{1-x}\text{NiO}_{4-x}$ -Based Mixed Conductor [text] /M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi, T. Ishihara// J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V.130. - P.2762-2765.
17. Бадун Ю.В., Мазо Г.Н. Сборник методик по анализу основных компонентов ВТСИ – материалов. М.: МГУ, 1991. 28 с.
18. Кос, R. Electrical and thermal transport properties of $(\text{La,Ca})(\text{Cr,Co})\text{O}_3$ [text] / R. Кос, H.U. Anderson// Journal of European Ceramic Society. - 1995. - V. 15. - P. 867-874.

-
19. Petrov, A.N. Equilibrium of point defects and charge transfer in lanthanum cobaltite [text] / A.N. Petrov, A.Y. Zuev, A.I. Vylkov, D.S. Tsvetkov // Russ. J. Phys. Chem. – 2006. – V. 80. P. S128-S133.
20. Ramadass, N. Studies on magnesium- and titanium-substituted LaCoO_3 [text] / N. Ramadass, J. Gopalakrishnan, M.V.C. Sastri// J. Less-Common Met. – 1979.– V.65. – P. 129-138.
21. Robert, R. Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted LaCoO_3 [text] / R. Robert, L. Bocher, M. Trottmann, A. Reller, A. Weidenkaff// J. Solid State Chem. – 2006. – V.179. – P. 3893-3899.
22. Robert, R. Crystal structure, morphology and physical properties of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites prepared by a citric acid assisted soft chemistry synthesis [text] / R. Robert, D. Logvinovich, M.H. Aguirre, S.G. Ebbinghaus, L. Bocher, P. Tomeš, A. Weidenkaff// Acta Mater. – 2010. – V. 58 – P. 680-691.
23. Álvarez-Serrano, I. Magnetic behaviour governed by Co spin transitions in $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) perovskite oxides [text]/ I. Álvarez-Serrano, G.J. Cuello, M.L. López, A. Jiménez-López, C. Pico, E. Rodríguez-Castellón, E. Rodríguez, M.L. Veiga// J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. – P. 195001.
24. Nakatsugawa, H. The origin of the change in type of the majority carrier in $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) [text]/ H. Nakatsugawa, E. Iguchi// J. Phys. Condens. Matter – 1999. – V. 11 – P. 1711-1722.
25. George, A. Electrical conductivity of Ln_2CuO_4 compounds [text]/ A. George, I. Gopalakrishnan, M. Karkhanavala // Materials Research Bulletin. - 1974. - V. 9. - P. 721–726.
26. 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 Sci. – 2003. – V. 5. – P. 973–98.
- 27 De Souza, R. A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion [text]// R. A. De Souza, J. A. Kilner / Solid State Ionics. – 1998. – V. 106. P. 175-187.