

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Маклакова Анастасия Владимировна

**Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов
в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ (Ln = Sm, Gd)**

1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Черепанов Владимир Александрович

Официальные оппоненты:

Альмяшева Оксана Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург), заведующий кафедрой физической химии

Исупова Любовь Александровна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБун Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск), главный научный сотрудник в НТК «Лаборатория катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов» в составе Инжинирингового центра

Чупахина Татьяна Ивановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБун Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза

Защита состоится 16 декабря 2021 года в 12:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=3000>

Автореферат разослан « » ноября 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда
Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Соединения с перовскитоподобной структурой на основе частично-замещенных сложных оксидов общего состава $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ или $\text{LnMMe}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металл) обладают уникальным комплексом физико-химических свойств. В зависимости от состава и внешних условий в этих оксидах может происходить структурное упорядочение атомов лантаноида и щелочноземельного металла (чаще всего Ba) в А подрешетке, приводящее к локализации кислородных вакансий в определенных плоскостях, и, как следствие, быстрому транспорту кислородных ионов. Высокая подвижность ионов кислорода, наряду с большими значениями электронной проводимости, устойчивость в окислительных атмосферах, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве катодов высокотемпературных ТОГЭ, мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров и др [1–3].

Возможности практического использования данных материалов ставят перед исследователями задачи по разработке методов синтеза, изучению кристаллической структуры, электро-транспортных и термомеханических свойств. Кислородная нестехиометрия, которая оказывает существенное влияние на многие физико-химические свойства сложнооксидных соединений, также является объектом изучения.

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$), а также кристаллической структуры кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в них.

Степень разработанности темы:

На момент начала выполнения работы в литературе были подробно описаны методы синтеза и физико-химические свойства сложных оксидов, образующихся в квазибинарных системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$), SrO--CoO . Данные, касающиеся кристаллической структуры оксидов в системе SrO--CoO довольно многочисленны, но в ряде случаев противоречивы. В литературе полностью отсутствовала информация о фазовых равновесиях в квазитройных системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$). В литературе имелась разрозненная информация о получении и функциональных свойствах отдельных составов (термомеханические, электротранспортные свойства), однако данные некоторых авторов существенно разнятся и требуют уточнения.

Цели и задачи работы

Целью данной работы является изучение фазовых равновесий, установление влияния состава на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и физико-химические свойства сложных оксидов на основе РЗЭ (Sm, Gd), стронция и кобальта. Для достижения указанной цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Определить области гомогенности твердых растворов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) и их кристаллическую структуру;

2. Получить зависимости параметров элементарных ячеек сложных оксидов от концентрации заместителя;

3. Определить фазовые равновесия и построить диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;

4. Построить температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) на воздухе;

5. Определить коэффициент термического расширения для однофазных сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$. Исследовать химическую совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$; $y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$);

6. Получить зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) в интервале температур $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе.

Научная новизна

1. Уточнены области гомогенности и структурные параметры сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;

2. В результате систематических исследований фазовых равновесий построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;

3. Впервые получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$), $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ от температуры;

4. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ в широком интервале температур на воздухе;

5. Впервые получены зависимости общей электропроводности $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ от температуры;

6. Впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$, $y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$).

Теоретическая и практическая ценность:

Построенные изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе родственных и более сложных систем.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при выборе конкретных составов и условий синтеза материалов электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожига выхлопных газов, газовых сенсоров.

Значения электротранспортных характеристик, КТР оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$), а также сведения об их химической совместимости с электролитами могут быть использованы для оценки их возможного применения в различных электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования:

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Определение фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах Equinox-3000 (CuK_α -излучение, в интервале углов $2\theta=10^\circ\text{--}90^\circ$, шагом 0.012°), Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, в интервале углов $2\theta=20^\circ\text{--}90^\circ$, шагом 0.01° и выдержкой в точке 2 секунды) и Дрон-6 (CuK_α -излучение, в интервале углов $2\theta=20^\circ\text{--}120^\circ$, с шагом $0.01\text{--}0.04^\circ$, с выдержкой в точке 10 сек) при 25°C на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2008”. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH. в интервале температур $25\text{--}1100^\circ\text{C}$. Определение абсолютного значения кислородного дефицита проводили методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$. Измерения термического расширения керамических образцов проводились на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в интервале температур $30\text{--}1100^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и охлаждения $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов в температурном интервале $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ на воздухе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) при 1100°C на воздухе;
2. Значения ширины областей гомогенности и структурные параметры твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$);
3. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры для сложных оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$);
4. Зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) от температуры;
5. Значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложноокисных фаз, образующихся в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) с материалами твердого электролита топливного элемента.

Степень достоверности и апробация работы:

При проведении измерений использовалось современное высокоточное оборудование. Данные, полученные разными методами и/или в нескольких параллелях, совпадают или хорошо коррелируют между собой, что гарантирует достоверность результатов. В целом, полученные результаты неплохо согласуются с имеющимися в литературе. Основные результаты, полученные в работе, доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Российская молодежная научная конференция “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2017-2020; Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 2017-2019, Нижний

Новгород; Всероссийская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017-2019; 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, 2018; 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2020; VI Международная молодежная научная конференция ФТИ, Екатеринбург, 2017, 2019.

Работа выполнялась в рамках проекта РФФИ «Стронций-замещенные кобальтиты РЗЭ (Pr, Gd): фазовые равновесия, реальная структура, функциональные свойства» (грант № 19-33-90058 Аспиранты) и гранта Министерства науки и образования РФ (Соглашение № 075-15-2019-1924).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, дается краткая характеристика изучаемых объектов, отмечены новизна, практическое и научное значение работы.

В первой главе приведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям в подсистемах составляющих системы $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ (Ln = Sm, Gd); условиям получения, областям гомогенности, кристаллической и дефектной структуре, кислородной нестехиометрии, электротранспортным и термомеханическим свойствам сложных оксидов, образующихся в изучаемых системах.

Во второй главе на основе анализа литературных данных сформулирована цель работы и обозначены конкретные задачи для её достижения.

В третьей главе представлены характеристики исходных материалов, методы и условия получения образцов и экспериментальные методы исследования физико-химических свойств сложных оксидов.

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям, а также методом соосаждения. Чистота всех используемых исходных реактивов не менее 99%. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Рентгенофазовый анализ Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометрах Equinox-3000, Shimadzu XRD-7000 и Дрон-6 при 25°C на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Gpeak” (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2008”.

Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH., позволяющем фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры.

Определение абсолютного значения содержания кислорода проводили методами восстановления образцов в токе водорода и йодометрического титрования.

Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 25-1000°C.

Измерения термического расширения керамических образцов проводились на dilatометре DIL 402 С фирмы Netzsch GmbH на воздухе в интервале температур 30-1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 2°C/мин.

Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$) изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 900-1100°C на воздухе.

В четвертой главе приведены результаты изучения фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), кислородной нестехиометрии, кристаллической структуры и свойств сложных оксидов, образующихся в изученных системах.

Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$

Изучение фазовых равновесий в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ проводили при 1100°C на воздухе. Были приготовлены 56 образцов с различным соотношением металлических компонентов.

В квазибинарной системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ при 1100°C на воздухе подтверждено образование единственного сложного оксида $\text{SmCoO}_{3-\delta}$.

Кобальтит самария $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ был синтезирован по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Полученный оксид имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки: $a = 5.286(1) \text{ \AA}$, $b = 5.353(1) \text{ \AA}$, $c = 7.499(1) \text{ \AA}$ (пр. гр. *Pbnm*).

Система SrO-CoO в изучаемых условиях достаточно подробно описана в [4], поэтому дополнительных исследований по ней в данной работе не проводили. При температуре 1100°C в системе SrO-CoO образуется два квазибинарных сложного оксида: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ с орторомбической структурой (пр. гр. *Pnma*), параметры ячейки: $a = 5.615(1) \text{ \AA}$, $b = 15.580(1) \text{ \AA}$, $c = 5.563(1) \text{ \AA}$ и $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ с орторомбической структурой (пр. гр. *Immm*) и параметрами элементарной ячейки: $a = 3.878(1) \text{ \AA}$, $b = 11.447(1) \text{ \AA}$, $c = 20.393(1) \text{ \AA}$.

В системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ было подтверждено образование единственного соединения состава Sm_2SrO_4 , кристаллизующегося в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pnma*) с параметрами $a = 10.136(1) \text{ \AA}$; $b = 12.111(1) \text{ \AA}$; $c = 3.519(1) \text{ \AA}$

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$.

Сечение $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Для определения возможности замещения стронция на самарий в кобальтите стронция, были приготовлены образцы номинального состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $x = 0.0 - 0.5$ с шагом 0.05 и с $x = 0.5 - 1.0$ с шагом 0.1. По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды образуются в интервалах составов $0.05 \leq x \leq 0.50$ (пр. гр. *I4/mmm*).

При дальнейшем увеличении концентрации самария двухфазные образцы содержат Sm -насыщенный твердый раствор граничного состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и кобальтит самария $\text{SmCoO}_{3-\delta}$.

Вследствие упорядочения катионов самария Sm^{3+} и стронция Sr^{2+} в А-подрешетке и кислородных вакансий в анионной подрешетке наблюдается формирование сверхструктуры $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (где a_p – параметр элементарной ячейки кубического перовскита). Элементарная ячейка содержит три неэквивалентные А-позиции, которые заполняются

последовательно при постепенном увеличении концентрации самария. При $x < 0.25$ ионы самария Sm^{3+} заполняют позиции А1, тогда как А2 и А3 остаются полностью занятыми ионами Sr^{2+} . Дальнейшее увеличение содержания самария приводит к замещению ионов Sr^{2+} катионами Sm^{3+} в позиции А3, в то время как позиции А1 заняты ионами Sm^{3+} и А2 остаются полностью занятыми ионами Sr^{2+} . Таким образом, граничный состав $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ соответствует ситуации, когда половина позиций А3 занята ионами Sm^{3+} . Такой механизм постепенного замещения стронция на самарий в различные А-позиции косвенно подтверждается зависимостью параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора (рисунок 1).

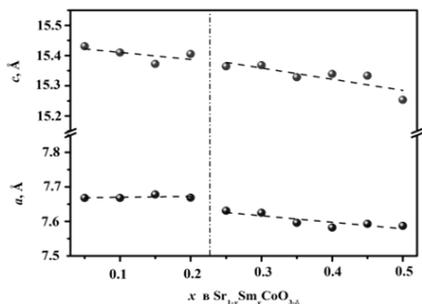


Рисунок 1 – Зависимости параметров элементарной ячейки от состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$)

При увеличении концентрации ионов самария наблюдается уменьшение объема и параметров элементарных ячеек $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$), что объясняется меньшим радиусом иона самария по сравнению с ионом стронция ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.58 \text{ \AA}$, к.ч.=12 [5]). Не вполне строгая линейность зависимости параметров элементарной ячейки от состава оксидов связана с тем, что на нее влияют не только разница в ионных радиусах Sm и Sr, но и изменение средней степени окисления ионов Co в зависимости от содержания кислорода

Сечение $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$

Кобальтит стронция Sr_2CoO_4 при 1100°C на воздухе термодинамически нестабилен. Частичное замещение стронция на самарий должно уменьшать среднюю степень окисления кобальта в твердом растворе $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, и значит, может стабилизировать фазу со структурой типа K_2NiF_4 . С целью проверки возможности получения таких однофазных оксидов при 1100°C на воздухе нами были синтезированы образцы общего состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ с $y = 0.2-1.3$ с шагом 0.1.

По данным РФА область гомогенности оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ лежит в интервале составов $0.9 \leq y \leq 1.3$ (пр.гр. $I4/mmm$).

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ при 1100°C на воздухе была разделена на 12 фазовых поля (рисунок 2).

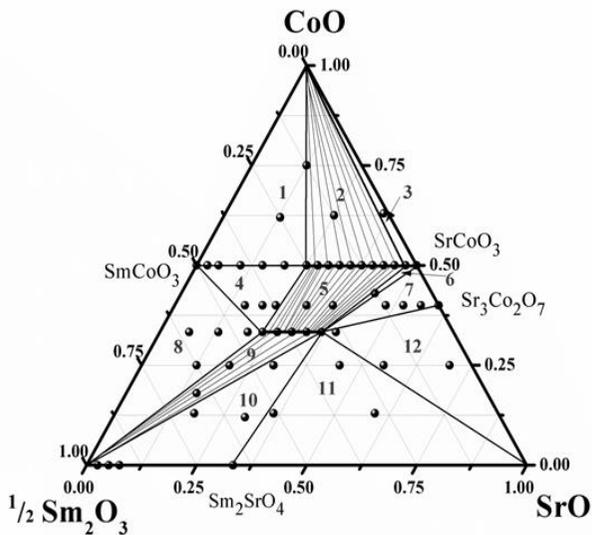


Рисунок 2 – Изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ при 1100°C на воздухе

Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$

Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ изучали при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм и 1100°C . По глицерин-нитратной технологии были приготовлены 52 образца.

В квазибинарной системе $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ при 1100°C на воздухе подтверждено образование единственного сложного оксида $\text{GdCoO}_{3-\delta}$. Полученный оксид имеет структуру перовскита с орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки: $a = 5.224(1) \text{ \AA}$, $b = 5.390(1) \text{ \AA}$, $c = 7.451(1) \text{ \AA}$ (пр.гр. *Pbmm*).

В системе $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ установлено образование оксида состава Gd_2SrO_4 , кристаллизующегося в орторомбической ячейке пространственной группы *Pnma* с параметрами элементарной ячейки $a = 10.126(1) \text{ \AA}$, $b = 12.055(1) \text{ \AA}$, $c = 3.473(1) \text{ \AA}$.

По данным рентгенофазового анализа в квазитройной системе $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ на воздухе установлено образование трех типов сложных оксидов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Сечение $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Для уточнения области гомогенности и кристаллической структуры $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ были синтезированы образцы с $x = 0\text{--}1.0$. Из данных РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.4$.

Медленно охлажденные образцы удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. *I4/mmm*).

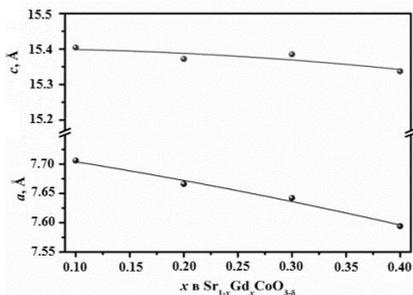


Рисунок 3 – Зависимости параметров элементарной ячейки от состава $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)

Аналогично образцам $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln=Sm, Nd$) [6] при увеличении концентрации ионов гадолиния наблюдается уменьшение параметров a и c элементарной ячейки (рисунок 3), что связано с меньшим радиусом иона гадолиния по сравнению с ионом стронция [5]. При закаливании образцов был подтверждён фазовый переход второго рода «порядок-беспорядок» для $Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$. При $1100^\circ C$ оксид полностью переходит из упорядоченной тетрагональной структуры в разупорядоченную кубическую.

Сечение $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$

С целью проверки возможности получения фаз со структурой типа K_2NiF_4 нами были синтезированы образцы общего состава $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ с $y = 0.4-1.4$ с шагом 0.1.

По данным РФА установлено, что область гомогенности $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ лежит в интервале составов $0.8 \leq y \leq 1.2$.

Увеличение концентрации ионов гадолиния в $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметра c элементарной ячейки, тогда как параметр a меняется незначительно.

Сечение $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$

Для определения возможности образования фаз общего состава $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$ были синтезированы и исследованы образцы с $z=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.5, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.4$.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в ряду $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$ образуется единственное однофазное соединение состава $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 3.802(1) \text{ \AA}$, $c = 19.373(1) \text{ \AA}$ (пр. гр. $P4_2/mmm$).

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Gd_2O_3-SrO-CoO$ при $1100^\circ C$ на воздухе была разделена на 13 фазовых полей (рисунок 4).

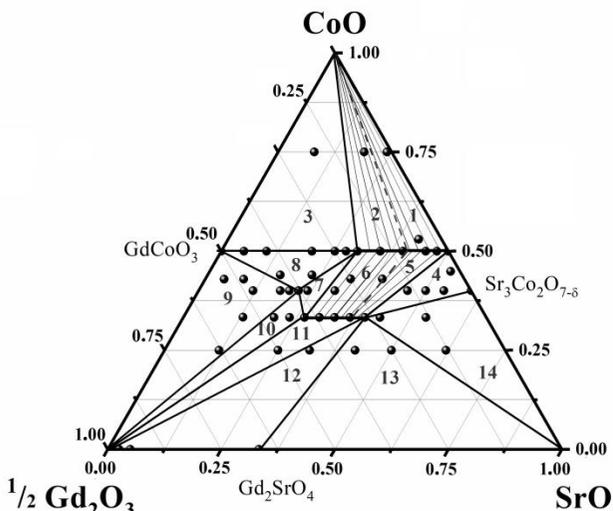


Рисунок 4 – Изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы $\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ при 1100°C на воздухе

Кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) на воздухе

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале $25\text{--}1100^\circ\text{C}$) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами полного восстановления образца в токе водорода непосредственно в ТГ установке и йодометрического титрования. Для этого образцы были медленно охлаждены до комнатной температуры.

Используя результаты восстановления образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) в атмосфере водорода и/или дихроматометрического титрования, термогравиметрические кривые были перестроены в зависимости содержания кислорода ($3-\delta$) от температуры (рисунок 5).

Обмен кислородом между газовой фазой и $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ начинается на воздухе при температуре выше $300\text{--}400^\circ\text{C}$.

Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на Ln^{3+} приводит к образованию положительно заряженных дефектов $\text{Ln}_{\text{Sr}}^{\bullet}$, что препятствует образованию вакансий кислорода (для сохранения условия электронейтральности). Поэтому при увеличении содержания лантаноида в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$) величина δ уменьшается.

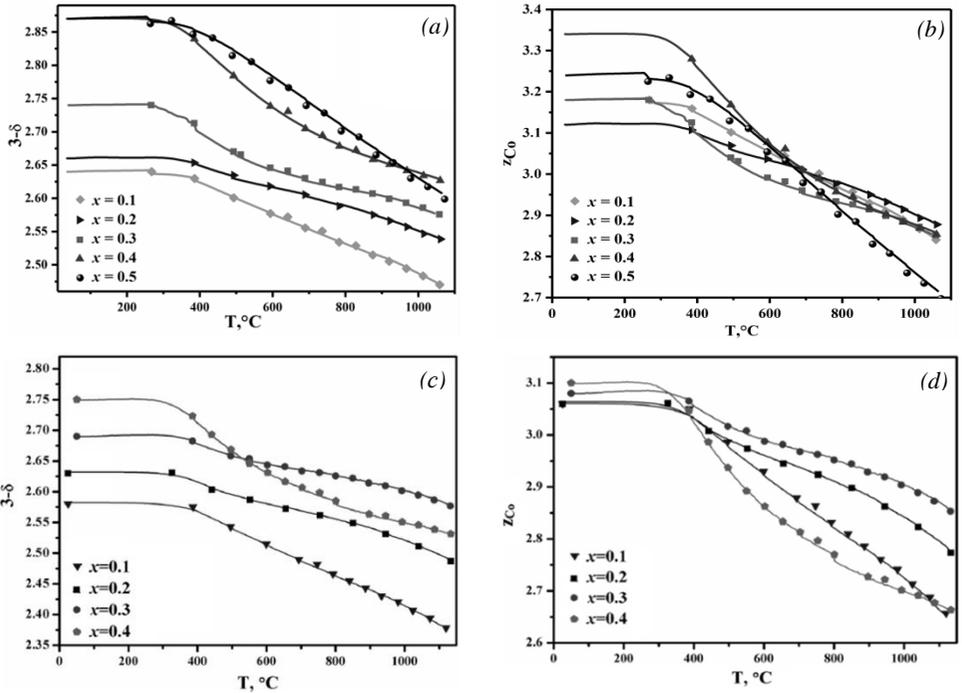


Рисунок 5 –Зависимости содержания кислорода в $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ (a), $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ (c) и средней степени окисления кобальта в $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ (b), $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ (d) от температуры

В отличие от оксидов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , где содержание кислорода и средняя степень окисления ионов кобальта изменяются в соответствии с упомянутыми тенденциями, образец с $x = 0.4$ демонстрирует нерегулярные изменения этих параметров. Содержание кислорода в $Sr_{0.6}Gd_{0.4}CoO_{3-\delta}$ при $T > 550^\circ C$ меньше, чем в $Sr_{0.7}Gd_{0.3}CoO_{3-\delta}$. Интересно отметить, что аналогичное поведение наблюдается в образцах $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ для граничного состава с $x = 0.5$.

Общее изменение содержания кислорода от 25 до $1100^\circ C$ для образцов с $x = 0.2$ и 0.3 ($\Delta = \delta_{1100^\circ C} - \delta_{25^\circ C} \approx 0.12$) заметно меньше, чем для оксидов с $x = 0.1$ и 0.4 ($\Delta \approx 0.2$) (рисунок 5 (c)). Так же форма температурной зависимости средней степени окисления кобальта в оксидах с $x = 0.2$ и 0.3 ближе друг к другу по сравнению с оксидами с $x = 0.1$ и 0.4 (рисунок 5 (d)).

Если рассматривать исследуемые оксиды в рамках структурного типа 314 ($Sr_3LnCo_4O_{12-4\delta}$ или $Sr_{0.75}Ln_{0.25}CoO_{3-\delta}$) [6], в котором «идеальному» стехиометрическому составу соответствует $x = 0.25$, состав образцов с $x = 0.2$ и 0.3 показывает наименьшее отклонение от него. Наблюдаемая тетрагональная сверхструктура $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ характеризуется упорядочением катионов Sr и Ln в A-подрешётки и при этом наблюдается упорядочение вакансий в кислородной подрешетке. Таким образом, изменение содержания кислорода в более упорядоченных оксидах ($x = 0.2$ и 0.3) меньше по сравнению с более разупорядоченными ($x = 0.1$ и 0.4).

Изобразические зависимости содержания кислорода и средней степени окисления кобальта в $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ от состава при комнатной температуре (рисунок 6 (a)) являются монотонно

возрастающими, в то время как при 1100°C (рисунок 6 (b)) и Gd-, и Sm-насыщенные оксиды ($x = 0.4$ для Ln = Gd и $x = 0.5$ для Ln = Sm) демонстрируют упомянутую выше аномалию. Значения средней степени окисления кобальта и содержание кислорода 3- δ в образцах, наиболее богатых Ln меньше по сравнению с образцами с низким содержанием лантанида.

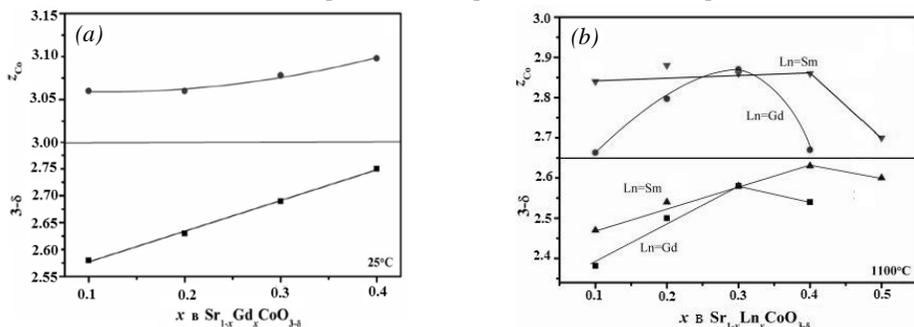


Рисунок 6 – Зависимость содержания кислорода и средней степени окисления ионов кобальта в $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ при (a) 25°C и при (b) 1100°C от состава ($p_{O_2} = 0.21$ атм)

Содержание кислорода для образцов, содержащих в качестве легирующей добавки гадолиний ниже по сравнению со сложными оксидами, где допантом выступал самарий, во всем интервале температур. Это может быть связано с большей энергией связи Sm–O, чем Gd–O ($\Delta H_{f,298}^\circ(Sm-O) = 619 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{f,298}^\circ(Gd-O) = 599 \text{ кДж/моль}$) [7].

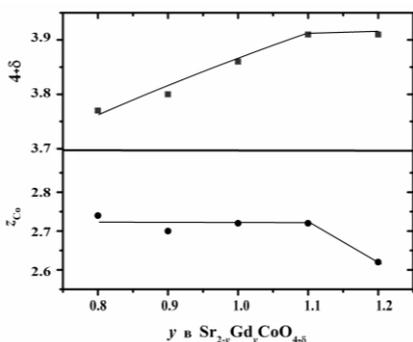


Рисунок 7 – Зависимость содержания кислорода и средней степени окисления ионов кобальта в $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ от состава ($p_{O_2} = 0.21$ атм, $T = 25^\circ\text{C}$)

Уменьшение содержания кислорода в $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ начинается при температуре около 350°C, однако оно крайне мало и не превышает 0.04.

Измерения методом ТГА показали, что содержание кислорода во всех образцах со структурой типа K_2NiF_4 слабо зависит от температуры во всём исследуемом интервале (рисунок 7). Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на Gd^{3+} в $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ на начальной стадии от $y = 0.8$ до $y = 1.1$ компенсируется в основном увеличением содержания кислорода. Напротив, для обогащенных гадолинием составов в интервале $1.1 \leq y \leq 1.2$ содержание кислорода в $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ остается неизменным, а компенсация заряда происходит за счет изменения степени окисления ионов Co.

Температурные зависимости относительного линейного расширения всех изученных однофазных образцов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ в интервале 25–1100°C на воздухе, полученные в режиме нагрева и охлаждения, полностью совпадают (рисунок 8 (a), (b)).

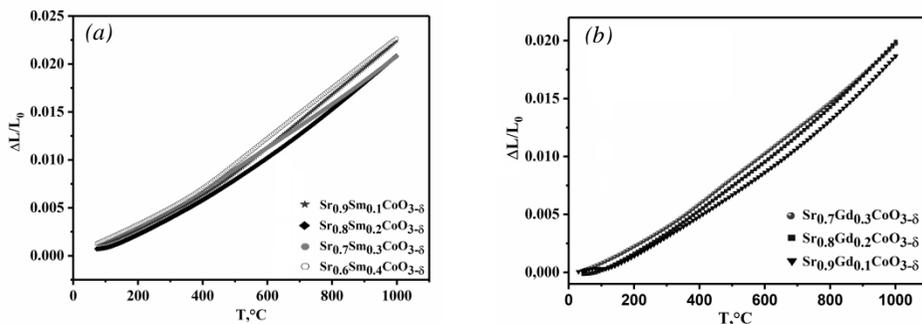


Рисунок 8 – Зависимости относительного линейного расширения $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) (a), $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) (b) от температуры

Для получения средних значений КТР изобарические зависимости $\Delta L/L=f(T)$ были статистически обработаны линейными уравнениями в температурном интервале 25–1000°C. Монотонный характер дилатометрических зависимостей для сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x=0.1-0.4$) подтверждает отсутствие фазовых переходов. Небольшое увеличение угла наклона дилатометрических кривых при температурах выше 400°C связано с началом процесса выхода кислорода в газовую фазу, что приводит к появлению еще одной составляющей, называемой «химическим расширением». Химическое расширение вызвано образованием дополнительных кислородных вакансий, и, следовательно, уменьшением средней степени окисления ионов кобальта (z_{Co}), приводящее к увеличению их радиуса. Поэтому температурный интервал измерений для образцов, на зависимостях которых наблюдалось изменение угла наклона, был разделён на два участка: низкотемпературный, где значения КТР определяются колебанием атомов, и высокотемпературный, где в величину КТР вносит вклад «химическое расширение».

На низкотемпературном участке (до 100°C) у составов со степенью замещения стронция на лантаноид (самарий или гадолиний) 10 мольных процентов наблюдается плато, которое связано с природой образцов и требует дальнейшего изучения.

Изменение значений средних КТР с изменением концентрации самария хорошо согласуется с данными термогравиметрических измерений: большие потери кислорода соответствуют более высоким значениям КТР.

Уменьшение средних КТР с увеличением концентрации гадолиния в $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ обусловлено уменьшением параметров элементарной ячейки, а, следовательно, увеличением прочности связи металл-кислород.

Меньшие значения КТР для образцов допированных гадолинием по сравнению с самарий-замещенными образцами, связано с уменьшением объема элементарной ячейки (радиус иона гадолиния меньше радиуса иона самария) [7].

В отличие от оксидов со структурой перовскита dilatометрические кривые оксидов со структурой типа K_2NiF_4 , полученные при нагревании и охлаждении, демонстрируют заметный гистерезис (рисунок 9 (a), (b)).

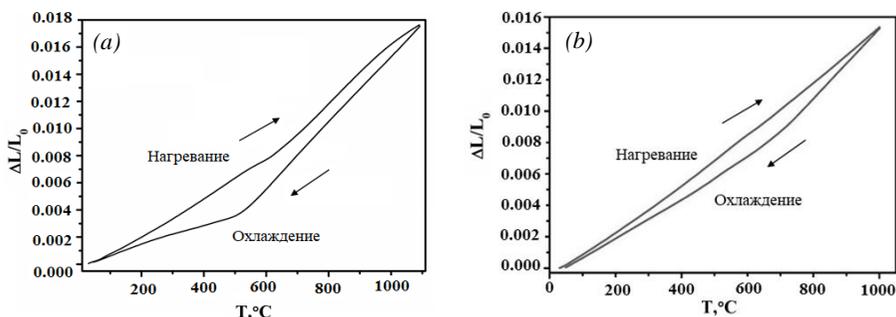
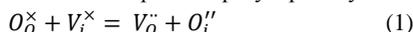


Рисунок 9 – Зависимости относительного линейного расширения для $Sr_{0.8}Sm_{1.2}CoO_{4+\delta}$ (a) и $Sr_{1.1}Gd_{0.9}CoO_{4+\delta}$ (b) от температуры на воздухе

Методом термогравиметрического анализа было показано, что образцы мало обмениваются кислородом с газовой фазой во всем исследуемом температурном интервале, поэтому гистерезис не может быть связан с кинетикой процессов обмена типа твердое-газ. Однако в структуре типа K_2NiF_4 имеются междуузельные позиции, расположенные в слоях каменной соли LnO , доступные для внедрения в них кислорода, и формирование сверхстехиометричных по кислороду оксидов $A_2BO_{4+\delta}$ происходит именно за счет их заполнения. Также известно, что повышение температуры способствует смещению равновесия сторону выхода ионов кислорода из регулярных узлов в междуузельные позиции:



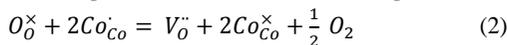
Можно предположить, что процесс возвращения кислорода из междуузельных позиций в регулярные узлы при охлаждении протекает медленнее прямого процесса (1), так как вероятность нахождения вакансии в слое перовскита рядом с междуузельным атомом кислорода в слое каменной соли много меньше, чем нахождения пустого междуузлия рядом с регулярным узлом кислорода. Такая разница скоростей прямого и обратного процесса и может служить причиной гистерезиса на dilatометрических кривых.

Значения КТР в низкотемпературном интервале $30 \leq T, ^\circ C \leq 450$ для всей серии образцов $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) лежат в диапазоне $11.3-12.2 \times 10^6 K^{-1}$, при увеличении температуры у сложных оксидов со структурой K_2NiF_4 наблюдается заметное увеличение значений КТР до $19.6-22.9 \times 10^6 K^{-1}$.

Электротранспортные свойства сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} Ln_2O_3-SrO-CoO$ ($Ln = Gd, Sm$) на воздухе

Известно, что общая электропроводность в кобальтатах обусловлена преимущественно переносом электронных носителей заряда, а вклад ионной составляющей исчезающе мал. При этом электронные дырки обладают большей подвижностью по сравнению с электронами [7,8]. Температурные зависимости проводимости образцов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) имеют экстремальный характер и достигают своего максимального значения при температуре около $300-450^\circ C$, что является характерным для такого типа соединений (рисунок 10 (a), (c)).

До тех пор пока содержание кислорода в оксидах остается неизменным ($T < 400^\circ\text{C}$), рост проводимости на начальном участке вызван увеличением подвижности основных носителей заряда. Последующее уменьшение общей проводимости связано с увеличением кислородной нестехиометрии δ , и как следствие, с ростом концентрации кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$, что вызывает уменьшение концентрации основных носителей заряда:



Электронные дырки, локализованные на ионах кобальта (Co_{Co}^{\times}), при невысоких температурах возникают в качестве компенсации избыточного эффективного отрицательного заряда катионов $Sr_{1-x}^{2+}Ln_x^{3+}Co_{1-x-2\delta}^{4+}Co_{x+2\delta}^{3+}O_{3-\delta}$ (средняя степень окисления ионов кобальта $z_{Co} > 3+$). При высоких температурах, когда средняя степень окисления ионов кобальта становится меньше 3+, в качестве механизма образования дырочных носителей заряда можно рассмотреть реакцию диспропорционирования кобальта:

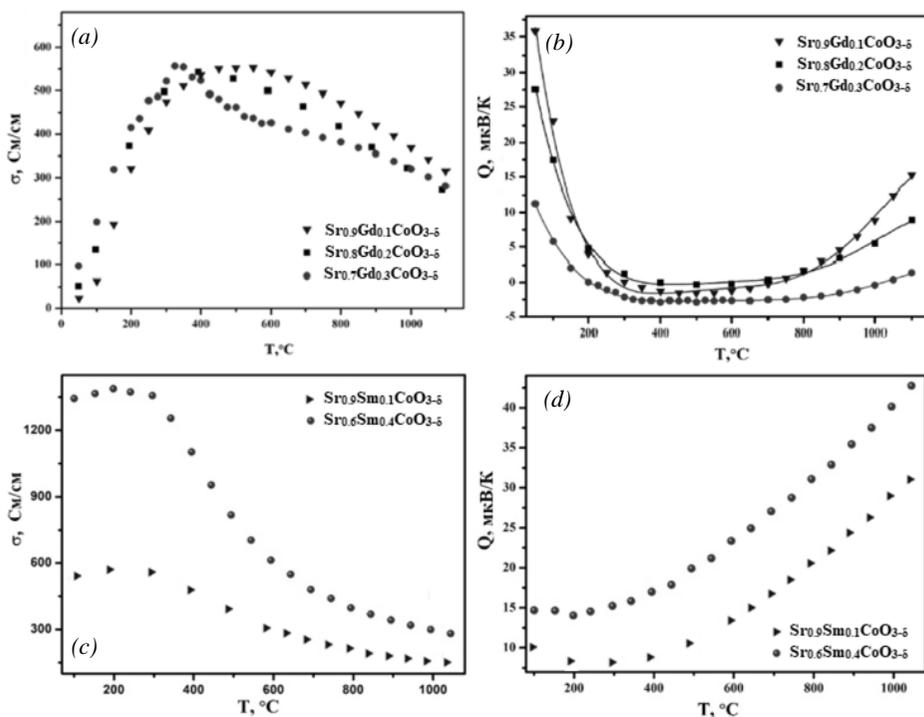
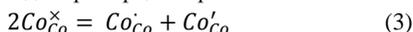


Рисунок 10 – Температурные зависимости общей электропроводности (a), $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), (c) $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$) и коэффициента Зеебека (b) $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$, (d) $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ на воздухе

Коэффициент Зеебека для всех изученных оксидов принимает небольшие положительные значения, но для Gd-содержащих в области средних температур (300–800 $^\circ\text{C}$) зависимость проходит через размытый минимум вблизи нулевых значений (рисунок 10 (b), (d)). Положительные значения коэффициента Зеебека $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$) во всем

изученном интервале температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости.

Средняя степень окисления ионов кобальта (концентрация основных носителей заряда) и содержание кислорода для самарий замещённых образцов зависят от температуры и изменяются при варьировании концентрации допанта. Общая электропроводность ($\sigma = |ze|c_i B_i$) определяется концентрацией носителей (электронные дырки, локализованные на атомах кобальта) c_i и подвижностью (B_i). При увеличении концентрации самария средняя степень окисления кобальта увеличивается, следовательно растёт концентрация основных носителей заряда. Поэтому значения электропроводности для образцов с большим содержанием самария выше.

Для образцов, принадлежащих ряду $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$, содержание кислорода зависит от температуры и от x , в то время как средняя степень ионов кобальта зависит от температуры и практически не изменяется при варьировании концентрации допанта. Электропроводность образцов мало зависит от содержания гадолиния в образцах.

Величина общей электропроводности больше у самарий замещённых образцов, так как средние значения степени окисления ионов кобальта выше при прочих равных условиях.

Общий характер температурных зависимостей электропроводности оксидов семейства Раддлесдена-Поппера с $n=1$ довольно схож с зависимостями образцов со структурой перовскита: электропроводность растёт с увеличением температуры, проходя через максимум.

Вследствие того, что содержание кислорода во всех образцах мало зависит от температуры, средняя степень окисления кобальта практически не изменяется и принимает значения приблизительно равные +2.7, значения электропроводности существенно ниже по сравнению с $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln=Sm, Gd$).

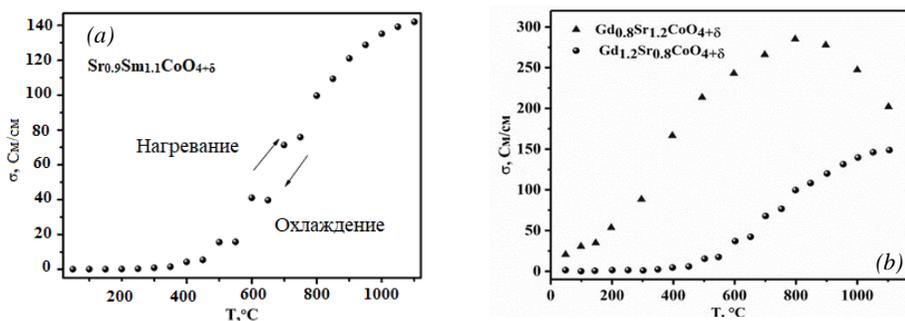


Рисунок 11 – Температурные зависимости общей электропроводности образцов (a) $Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4+\delta}$ и (b) $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) на воздухе

Резкий рост электропроводности с ростом температуры, также, как и в случае с перовскитами, может быть связан с началом реакции диспропорционирования, приводящей к образованию электронных носителей заряда, а небольшой гистерезис может свидетельствовать о возникновении структурных дефектов, связанных с переходом атомов кислорода в междоузельное положение в соответствии с реакцией 2 и повышению доли ионной проводимости в оксидах со структурой типа K_2NiF_4 по сравнению с перовскитами.

Максимальное значение электропроводности наблюдается для $Sr_{1.2}Gd_{0.8}CoO_{4+\delta}$ и составляет 290 См/см.

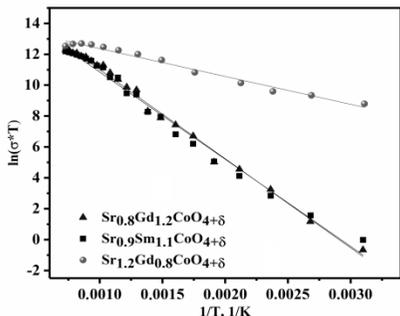


Рисунок 12 – Температурная зависимость электропроводности, перестроенная в координатах $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) на воздухе

Температурные зависимости электропроводности для $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) были перестроены в координатах Аррениуса $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ (рисунок 12). Во всем интервале температур электропроводность имеет температурно-активационный характер.

По тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ были рассчитаны значения энергий активации. С увеличением концентрации лантаноида значения энергии активации возрастают.

Химическая реакционная способность твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ по отношению к материалам твердых электролитов

Для исследования химической совместимости были выбраны твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, y = 1.1$). Материал электролита смешивали со сложным оксидом в массовом соотношении 1:1 и отжигали последовательно при температурах 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C в течение 24 часов. После каждого отжига проводили рентгенофазовый анализ.

Электролит на основе диоксида циркония уже при температуре 900°C взаимодействует со всеми образцами; основная образующая фаза – цирконат стронция SrZrO_3 . На рисунке 13(a) приведены рентгенограммы смесей $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ после отжига при температурах 800°C и 1000°C.

Химического взаимодействия между сложными оксидами и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ в температурном интервале 800–1100°C обнаружено не было, что указывает на хорошую химическую совместимость образцов с данным электролитом. На рисунке 13(b) в качестве примера представлены рентгенографические данные смесей $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ после термической обработки при 1000°C на воздухе.

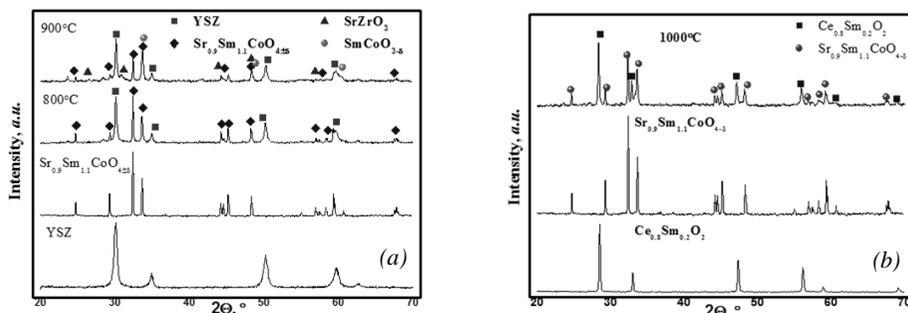


Рисунок 13 – Рентгенограммы смеси сложного оксида $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ – при 900°C (a), оксидов $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ после совместного отжига при 1100°C (b)

Выводы:

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Определены области гомогенности твердых растворов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.3$) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$), $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ определена их кристаллическая структура, рассчитаны параметры элементарной ячейки, координаты атомов;
2. Построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;
3. Определены значения содержания кислорода в сложных оксидах $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$), $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ в широком температурном интервале на воздухе. Показано, что величина содержания кислорода уменьшается с увеличением температуры и уменьшением концентрации лантанида в сложных оксидах. Изучены закономерности изменения кислородной нестехиометрии и средней степени окисления ионов кобальта при изменении концентрации допанта;
4. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 1.1, 1.2$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.9\text{--}1.2$) в интервале температур $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ на воздухе. Показано, что значения КТР уменьшаются с увеличением концентрации ионов гадолиния в образцах. На температурных зависимостях КТР для образцов $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ наблюдается значительный гистерезис, что связано с относительно медленной скоростью обмена кислорода в оксидах;
5. Получены температурные зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС для оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) на воздухе. Установлено, что основными носителями заряда являются электронные дырки. Значения проводимости уменьшаются при увеличении температуры и концентрации допанта;
6. Исследование химической совместимости сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}, y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) показало, что твердые растворы можно использовать в качестве электродов топливных элементов, с твердым электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при температурах, не превышающих 1100°C . Образцы реагируют с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ начиная с 900°C , образуя в качестве продукта цирконат стронция SrZrO_3 .

Цитируемая литература

1. Bouwmeester H.J. Dense ceramic membranes for methane conversion // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 82. – P. 141-150.
2. Dokiya M. SOFC system and technology // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 152-153. – P. 383-392
3. Richter J., Holtappels P., Graule T. Materials design for perovskite SOFC cathodes // *Monatshefte für Chemie*. – 2009. – V. 140. – P. 985-999.
4. Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Sr– Fe– Co–O system. // *J. Solid State Chem*. – 2008. – V. 181. – P. 1480-1484.
5. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst*. - 1976. - A. 32. - P. 751-767.

6. Istomin S. Y., Drozhzhin O. A., Svensson G. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}-\text{Tm}$, $0.1 \leq x \leq 0.5$ // *Solid State Sci.* – 2004. – V. 6. – P. 539-546.
10. Cottrell T. L. *The Strengths of Chemical Bonds.* - L: Butterworth, London, 1958. - P. 310.
7. Vashook V., Zinkevich M., Ullmann H. [et al.] Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of the binary strontium cobalt oxide SrCoO_x // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 99.– P. 23-32.
8. Ivanova N. B., Kazak N. V., Michel C. R. Effect of strontium and barium doping on the magnetic state and electrical conductivity of GdCoO_3 // *Phys. Solid State.* – 2007. – V. 49. – P. 1498-1506.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Maklakova A.V., Vlasova M.A., Volkova N.E., Gavrilova L.Y., Cherepanov V.A. Oxygen content in oxides and subsolidus phase diagram of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ system // *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, V. 883, P. 160794; 0.38 п.л./0.07 п.л. (Scopus, Web of Science).
2. Maklakova A.V., Baten'kova A.S., Vlasova M.A., Volkova N.E., Gavrilova L.Y., Cherepanov V.A. Crystal structure, oxygen content and conductivity of $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Solid State Sciences*, 2020, V. 110, P. 106453; 0.38 п.л./0.06 п.л. (Scopus, Web of Science).
3. Хвостова Л.В., Галайда А.П., Маклакова А.В., Батенькова А.С., Старцева А.А., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Кристаллическая структура твердых растворов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO-MO}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-MO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) // *Неорганические материалы*, 2019, т. 55, с. 1059-1064. (Khvostova L.V., Galayda A.P., Maklakova A.V., Baten'kova A.S., Startseva A.A., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya, Cherepanov V.A. Crystal structure of solid solutions in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO-MO}$ and $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-MO}$ systems ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) // *Inorganic Materials*, 2019, т. 55, с. 1001-1006; 0.38 п.л./0.05 п.л. (Scopus, Web of Science).
4. Volkova N.E., Maklakova A.V., Gavrilova L.Y., Cherepanov V.A. Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ System // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017, V. 26, P. 3285-3292.

Другие публикации:

1. Маклакова А.В., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Исследование структуры и физико-химических свойств сложнооксидных фаз, образующихся в системах $(\text{Pr}, \text{Gd})\text{-Sr-Co-O}$ // Тезисы докладов Всероссийской конференции Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды, г. Чебоксары, 16-17 апреля 2020 г., с.280. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
2. Маклакова А.В., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Твёрдые растворы в системах Sr-(Gd, Pr)-Co-O : синтез, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия // Тезисы докладов VII Всероссийская конференция по наноматериалам, г. Москва, 18-22 мая 2020 г., с.149. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
3. Маклакова А.В., Власова М.А., Волкова Н.Е. Твёрдые растворы в системах $(\text{Gd}, \text{Pr})\text{-Sr-Co-O}$: синтез, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия // Тезисы докладов Международной конференции Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020, г. Екатеринбург, 18-22 мая, 2020 г., с. 791-792. (0.125 п.л./0.031 п.л.)
4. Маклакова А.В., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства соединений, образующихся в системах Sr-(Pr, Gd)-Co-O // Тезисы докладов XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с

- международным участием), г. Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020 г., с. 273. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
5. Маклакова А.В. Сложнооксидные соединения в системе Gd–Sr–Co–O: синтез, кристаллическая структура и физико-химические свойства // Тезисы докладов Всероссийской конференции Физико-химия и технология неорганических материалов, г. Москва, 1-4 окт. 2019 г., с.147. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
6. Маклакова А.В., Батенькова А.С., Волкова Н.Е. Кристаллическая структура и физико-химические свойства соединений, образующихся в системах Sr–Ln–Co–O (Ln = Sm, Gd) // Тезисы докладов XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 23-25 апреля 2019 г., с. 240. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
7. Власова М.А., Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Кристаллическая структура сложных оксидов, образующихся в системе Pr–Sr–Co–O // Тезисы докладов Международной конференции Проблемы теоретической и экспериментальной химии, г. Екатеринбург, 23-26 апреля 2019 г., с. 182. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
8. Батенькова А.С., Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Кристаллическая структура и свойства оксидов, образующихся в системе Gd–Sr–Co–O // Тезисы докладов Международной конференции Проблемы теоретической и экспериментальной химии, г.Екатеринбург, 23-26 апреля 2019 г., с. 174. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
9. Khvostova L.V., Galayda A.P., Maklakova A.V., Petrova A.V., Startseva A.A., Volkova N.E., Cherepanov V.A. Phase equilibria in the (Sm, Gd)–(Ca, Sr)–(Fe, Co)–O systems // Book of Abstracts 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, July 2-6 2018, p. 28. (0.0625 п.л./0.009 п.л.)
10. Батенькова А.С., Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Синтез, кристаллическая структура и физико-химические свойства сложных оксидов, образующихся в системе Sr–Gd–Co–O // Тезисы докладов Международной конференции Проблемы теоретической и экспериментальной химии, г.Екатеринбург, 25-27 апреля 2018 г., с. 203. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
11. Маклакова А.В., Батенькова А.С., Волкова Н.Е. Физико-химические свойства и кристаллическая структура сложных оксидов, образующихся в системах Ln–Sr–Co–O (Ln=Sm,Gd) // Тезисы докладов Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVII Рос. молодеж. науч.конф., посвящ. 175-летию со дня рожд. проф. Н.А. Меншуткина, Екатеринбург, 26-28 апр. 2017 г., с. 184. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
12. Волкова Н.Е., Галайда А.П., Маклакова А.В., Мычинко М.Ю., Зубаткина (Хвостова) Л.В. Структура и физико-химические свойства перспективных оксидных материалов общего состава $M_{1-x}Ln_xMeO_{3-\delta}$ (Ln = Sm, Gd; M = Sr, Ba; Me = Fe, Co) // Сборник науч. трудов: Химия и химическое образование: 7-й международный симпозиум, Владивосток, 17–20 октября 2017 г., с. 63. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
13. Volkova N.E., Maklakova A.V., Zubatkina (Khvostova) L.V., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure and properties of the complex oxides in the Ln–Sr–Fe–Co–O (Ln = Sm, Gd) system // Book of abstracts "XXIth International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2017)", Novosibirsk, Russia. June 26–30, 2017, p. 313. (0.0625 п.л./0.0156 п.л.)
14. Батенькова А.С., Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Синтез, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов образующихся в рядах $Sr_{2-x}Gd_xCo_2O_{7-\delta}$ //

Тезисы докладов Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVII Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 175-летию со дня рожд. проф. Н.А. Меншуткина, Екатеринбург, 26-28 апр. 2017 г., с. 215 – 216. (0.125 п.л./0.031 п.л.)

15. Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Кристаллическая структура и физико-химические свойства сложнooksидных соединений, образующихся в системах Ln–Sr–Co–O (Ln = Sm, Gd) // Тезисы докладов XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г., с. 440-441. (0.125 п.л./0.031 п.л.)

16. Волкова Н.Е., Галайда А.П., Маклакова А.В., Мычкино М.Ю., Хвостова Л.В. Структура и физико-химические свойства перспективных оксидных материалов общего состава $M_{1-x}Ln_xMeO_{3-\delta}$ (Ln = Sm, Gd; M = Sr, Ba; Me = Fe, Co) // Сборник науч. трудов: Химия и химическое образование: 7-й международный симпозиум, Владивосток, 17–20 октября 2017 г., с. 63. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)

17. Volkova N.E., Maklakova A.V., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure and properties of the complex oxides in the Ln–Sr–Fe–Co–O (Ln = Sm, Gd) system // Book of abstracts XXIth International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2017), Novosibirsk, Russia. June 26–30, 2017, p. 313. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)

18. Khvostova L.V., Galayda A.P., Maklakova A.V., Petrova A.V., Startseva A.A., Volkova N.E., Cherepanov V.A. Phase equilibria in the (Sm,Gd)–(Ca,Sr)–(Fe,Co)–O systems // Book of Abstracts 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, July 2-6 2018, p. 28. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)

19. Маклакова А.В. Сложнooksидные соединения в системе Gd–Sr–Co–O: кристаллическая структура и свойства // Тезисы докладов IV конкурса научных работ студентов ИЕН, г. Екатеринбург, 18-20 апреля 2016 г., с. 34-35. (0.125 п.л./0.125 п.л.)

20. Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Фазовые равновесия и свойства индивидуальных фаз в системе Sm–Sr–Co–O, Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции Проблемы теоретической и экспериментальной химии., посвященной 95-летию основания Уральского университета, Екатеринбург, 22-24 апреля 2015 г., с. 238-239. (0.125 п.л./0.125 п.л.)

21. Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я. Кристаллическая структура и свойства сложных оксидов в системе Sm–Sr–Co–O // Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции. Проблемы теоретической и экспериментальной химии, г. Екатеринбург, 22-25 апр. 2014 г., с.207-208. (0.125 п.л./0.125 п.л.)

22. Маклакова А.В., Галайда А. Н., Волкова Н.Е. Структура и свойства индивидуальных фаз в системе Sm–(Ca,Sr)–Co–O // Тезисы докладов всероссийской научной конференции Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодёжи, Иркутск, 26-28 мая 2014 г., с 46-47. (0.125 п.л./0.125 п.л.)

23. Маклакова А.В. Физико-химические свойства твёрдых растворов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-x}Sm_xCoO_{4\pm\delta}$ // Тезисы докладов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 10-13 апреля 2014 г., электронный ресурс. (0.125 п.л./0.125 п.л.)

24. Маклакова А.В., Волкова Н.Е. Твёрдые растворы в системе Sm–Sr–Co–O: синтез, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия // Тезисы докладов Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и

технология неорганических материалов», Москва, 16-19 сентября 2014 г., с.397. (0.125 п.л./0.125 п.л.)

25. Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я Фазовые равновесия в квазитройной системе « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ » // Тезисы докладов II научно-технической конференции ведущих университетов России «Химия в федеральных университетах», Екатеринбург, 4-8 ноября 2014 г., с. 126. (0.125 п.л./0.125 п.л.)

26. Volkova N.E., Gavrilova L.Ya, Cherepanov V.A., Zubatkina L.V., Maklakova A.V. Complex oxides $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MeO}_{4\pm\delta}$ (Me=Fe, Co): crystal structure and properties // Book of abstracts 14th European conference on solid state chemistry, July 7-10, 2013 – Bordeaux, p.82. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)