

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова

УДК 544.22

На правах рукописи

КАЙКЕНОВ ДАУЛЕТХАН АСАНОВИЧ

Синтез и исследование электрофизических свойств новых неорганических соединений на основе смешанных оксидов РЗЭ, переходных, щелочных, щелочноземельных металлов

6D060600 - Химия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
доктор технических наук, профессор
Омаров Хылыш Бейсенович

доктор химических наук, профессор
Мустафин Едиге Суиндинович

доктор химических наук, Карлов
университет Хавличек Давид

Республика Казахстан
Караганда, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	3
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Общие сведения. Особенности строения сложных оксидов со структурой перовскита с ионами переходных металлов	10
1.2 Структура неискаженного перовскита	11
1.3 Искажение структуры перовскита за счет качания октаэдров	13
1.4 Свойства кристаллов со структурой перовскита и их применение	22
1.5 Дефектная структура сложных оксидов	26
1.6 Диффузия в твёрдых оксидах	30
1.7 Теория твердофазного синтеза	31
1.8 Проводимость твёрдых оксидов	34
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
2.1 Приготовление сложных оксидов	37
2.2 Термическая обработка и спекание образцов	38
2.3 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	38
2.4 Измерение удельной электропроводности двухэлектродным методом	43
2.5 Измерение удельной электропроводности методом электрохимического импеданса	44
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	54
3.1 Рентгенографическое исследование соединений $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3.5}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)	54
3.2 Рентгенографическое исследование соединений $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Ln – La, Gd, Tb, Er, Yb, M^{I} – Li, Na, K)	68
3.3 Исследование температурной зависимости проводимости в интервале 25-650°C. Исследование процессов переноса заряда и массы в полученных соединениях	76
3.4 Исследование электропроводности образцов методами электрохимического импеданса	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	96
ПРИЛОЖЕНИЯ	102

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации используются ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Схема организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.9-95 (ИСО 214-76) Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.54-88 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Представление численных данных о свойствах веществ и материалов в научно-технических документах. Общие требования.

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 23932-90 Е. Посуда и оборудование, лабораторные стеклянные.

ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование, лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 6433.1—71 Материалы электроизоляционные твердые. Условия окружающей среды при подготовке образцов и испытании.

ГОСТ 6433.2—71 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении.

ГОСТ 21515—76 Материалы диэлектрические. Термины и определения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- эВ - электрон-вольт
ЭЯ - элементарная ячейка
КЧ – координационное число
эВ – электрон-вольт (1 эВ = 96,5 кДж/моль)
РЗЭ – редкоземельный элемент
ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент
СИП суперионный проводник
Ос.ч., х.ч. – квалификация веществ «особо чистый», «химически чистый»
РФА – рентгенофазовый анализ
ЭДС – электродвижущая сила
КЧ – координационное число
 E_a – энергия активации, эВ
 $[V_O]$, $V_O^{\bullet\bullet}$, V_O^X – структурная вакансия кислорода
 O_O^X , $O_i^{\bullet\bullet}$, $O_{V_O}^{\bullet\bullet}$ – ион кислорода на месте кислорода, в междузлии, на месте вакансии
 e^{\cdot} – электрон
 h^{\cdot} – дырка
 V_i^X – междузлие
 M – молярная масса формульной единицы твердого раствора, г/моль
 N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹)
 V – объем элементарной ячейки, рассчитанный по данным РФА, см³
 σ – общая удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹
 h – высота образца, см
 S – площадь основания образца, см²
 R – сопротивление образца, Ом; R – молярная газовая постоянная, Дж/моль·К
 T – рабочая температура, К
 Z – импеданс
 U – напряжение, В
 I – ток, А
 δ – сдвиг фаз между напряжением и током; отклонение от стехиометрии
 $Re(Z)$ – реальная составляющая импеданса
 $Im(Z)$ – мнимая составляющая импеданса
 C – емкость, Ф
 ρ – теоретическая плотность, г/см³
 R_0 – объемное сопротивление, Ом
 C_0 – объемная емкость, Ф
 R_3 – зернограничное сопротивление, Ом
 C_i – концентрация носителей заряда компонента i , моль/л
 F – постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹ (1F = 96485 Кл·моль⁻¹)
 $\rho_{рен}$ – рентгеновская плотность, г/см³
 $\rho_{изм}$ – измеренная плотность, г/см³

r – ионный радиус, нм; средняя длина перескока, м
 a – параметр кубической ячейки, Å
 e – заряд, Кл

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена синтезу и исследованию электрофизических свойств новых материалов - сложных оксидов кобальта, железа, РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов.

Сложные оксиды получены твердофазным синтезом по керамической технологии, методом РФА установлен фазовый состав, определены параметры кристаллической решетки и предположительный фазовый состав с учетом сдвига параметров. Проведены измерения температурной зависимости проводимости методом электрохимического импеданса при вариации температуры.

В качестве основных физико-химических методов исследования в работе использованы: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, метод электрохимического импеданса, методы измерения температурной зависимости электрической проводимости.

Актуальность темы исследования. Одной из первоочередных задач химии, химической технологии и материаловедения является поиск новых соединений и исследование их химических и физико-химических свойств, пригодных к применению в области микроэлектроники и наукоемкой технологии.

Перспективными объектами в теоретическом и практическом плане следует назвать сложные оксидные соединения на основе оксидов переходных металлов и редкоземельных элементов типа ABX_3 со структурой перовскита или близкой к ней. К ним принадлежат ферриты и кобальтиты и их твердые растворы с оксидами щелочноземельных элементов. В настоящее время такие соединения нашли широкое применения в различных областях благодаря наличию широкого спектра интересных свойств. Высокие температуры плавления, большая величина электропроводности в широком интервале температур, электронный характер проводимости, магнитные и сверхпроводящие свойства, совместимость с твердыми электролитами. Кобальтиты лантана нашли применение в качестве мало поляризуемого электрода в высокотемпературных топливных элементах на основе диоксида циркония, а также как катализатор - заменитель платины при окислении СО в выхлопных газах автомобилей. Перспективными материалами, применяемыми в запоминающих устройствах и магнитооптических приборах, являются ферриты с цилиндрическими магнитными доменами. Кроме того, ферриты бария, стронция и др. применяют в качестве магнитотвердых материалов, т.е. постоянных магнитов.

Учеными химического факультета КарГУ им. Е.А. Букетова накоплен определенный экспериментальный материал по синтезу сложных оксидов и исследованию структуры методами РФА и изучению их термодинамических и электрофизических свойств. Данное исследование стало логическим продолжением целого ряда работ, нацеленных и на синтез новых сложных

оксидов с заданной кристаллической и дефектной структурой, заранее запрограммированными свойствами для применения их в разнообразных технических устройствах.

Целью работы является синтез и исследование электрофизических свойств новых материалов - сложных оксидов кобальта, железа, РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов.

В связи с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- разработка технологии синтеза новых соединений;
- установление фазового состава методом РФА и кристаллической структуры, индцирование порошковых дифрактограмм, определение трансляционной симметрии, параметров кристаллической решетки;
- измерение температурной зависимости электропроводностей новых соединений;
- исследование электропроводности новых соединений методом электрохимического импеданса.

Объекты исследования: сложные оксиды состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

Предмет исследования: кристаллическая структура сложных оксидов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) их дефектная структура и электропроводность.

Научная новизна исследования.

В работе впервые:

- синтезированы сложные оксиды состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{Ln}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$);
- установлены симметрии и параметры кристаллических решеток новых соединений;
- исследованы термические зависимости электропроводности новых соединений;
- определены энергии активации электрической проводимости новых соединений.

Связь диссертационной работы с планом НИР и государственными программами.

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической и технической химии и в лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы исследования» КарГУ им Е.А. Букетова и в рамках научного проекта по грантовому финансированию МОН РК по теме «Разработка технологии синтеза и физико-химическое исследование новых материалов перспективных для твердо-оксидных топливных элементов применяемых в водородной энергетике» (№ гос. регистр. 0115РК00932) на 2015-2017 годы. Часть исследований проводимости новых соединений провели в Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина, институте естественных наук и математики на кафедре неорганической химии.

Теоретическая значимость исследования.

Передовые оксидные материалы со смешанной электронной и кислородной и ионной проводимостью играют в настоящее время очень важную роль во многих каталитических и магнитных системах, в устройствах преобразования энергии. Среди этих многофункциональных материалов наибольшее применение находят сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 , содержащие в узлах А лантаноид, а в узлах В – атомы 3d-металла. Одними из самых перспективных материалов в данном классе являются сложные оксиды со структурой перовскита на основе кобальта и лантана. Эти соединения представляют собой абсолютных лидеров, как по масштабу применения, так и по вниманию к ним со стороны исследователей. В последнее время с нарастающей интенсивностью изучаются двойных перовскитов $ABaV_2O_{6-\delta}$, где А-лантаноид, В – Fe, Co. До настоящего момента внимание в основном было сосредоточено на перовскитах, в которых редкоземельный элемент замещен на щелочноземельные металлы, главным образом, стронций. Систематических исследований новых перовскитоподобных фаз в которых частично изоморфно замещены часть ионов подрешетки А практически не проводилось. Однако такое изоморфное замещение приводит к существенному изменению практически всех целевых характеристик этих соединений, таких как магнитные, электрические и каталитические свойства. Такие сложные оксиды до сих пор исследовались только в структурном и прикладном аспектах, поэтому сведения о таких фундаментальных свойствах, как дефектная структура и электрическая проводимость крайне ограничены. В связи с этим, комплексное систематическое исследование перовскитов, допированных по А-подрешетке является весьма актуальной задачей.

Практическая значимость исследования. Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой привлекают внимание огромного числа исследователей по всему миру как перспективные материалы для создания электрохимических, каталитических и магнитных устройств. В настоящее время проведено много исследований взаимосвязи состав – свойства оксидов ABO_3 и $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где А – катион РЗЭ, катионы Ca, Sr, Ba; а В - катион переходного металла. Одна из перспективных областей применения таких оксидов – катодные материалы в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ). Однако материалы с наилучшими электрокаталитическими характеристиками, такие, например, как $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1$ и $0.5 \leq y \leq 1$), обладают низкой химической стабильностью и неприемлемо высоким коэффициентом термического расширения (КТР), что делает невозможным их использование в качестве катодного материала для твердооксидного топливного элемента. Целью данной работы является синтез и исследование новых перспективных материалов катодов ТОТЭ - сложных оксидов кобальта и железа.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Особенности строения сложных оксидов с ионами переходных металлов

В последние годы возобновился интерес к исследованию физико-химических свойств сложных оксидов редкоземельных элементов, щелочных, щелочноземельных металлов и переходных элементов со структурой перовскита. Это обусловлено наличием у этих объектов особых магнитных, электрических свойств, заметной электрохимической и каталитической активности. Сложные оксиды со структурой перовскита широко используются в качестве электродных материалов для топливных элементов с твердым электролитом, для изготовления керамических мембран при получении чистого кислорода из воздуха, а также в устройствах новой области науки и техники – спинтроники [1–6]. Многие из них обладают замечательными сегнетоэлектрическими свойствами. Эти качества, а также простота технологии их получения, химическая устойчивость, инертность, не гигроскопичность, высокая температура плавления, возможность изменения основных электрофизических параметров в широких пределах соотношением компонентов, введением модификаторов, изменением формы и размеров кристаллитов обеспечили оксидам сложного состава со структурой перовскита широкое применение в разнообразных технических устройствах. Наличие указанных свойств объясняется, что спиновые и орбитальные моменты ионов РЗЭ с незаполненными 4f-оболочками не скомпенсированы, имеется сильное f-d взаимодействие. Кристаллическая решетка оксидной шпинели представляет собой плотноупакованную структуру анионов. Из кристаллографии известно что в плотноупакованной решетке различают два типа пустот: тетраэдрические и октаэдрические. Тетраэдрические поры окружены четырьмя атомами, а октаэдрические – шестью шарами-атомами. Расположение металлов в порах, влияния атомов кислорода на электронное состояние катионов с тетраэдрическим и октаэдрическим окружениями рассмотрена в работах [7-11].

В работе [12] использованы традиционные подходы к структуре перовскита как плотнейшей упаковке жестких шаров ионов или укладке правильных октаэдров, на основе которых обобщен опыт по синтезу двойных и тройных оксидов со структурой перовскита, уточнены и расширены и дополнены условия существования структуры типа перовскита. Разработана систематика и рассмотрены особенности строения более сложных оксидов.

В обзоре [13] основе известных структурных данных о строении перовскитоподобных кристаллов построена система взаимного родства (иерархия) между различными структурными типами. При этом все рассматриваемые типы перовскитоподобных структур характеризуются общим признаком родства — наличием слоев, пакетов или каркасов из связанных вершинами октаэдров BX_6 (B — катион, X — анион) или их остатков в виде пирамид BX_5 или квадратов BX_4 в анион-дефицитных соединениях. Эти пакеты в слоистых структурах объединены между собой разными промежуточными