

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D060600 – Химия

Кайкенов Даулетхан Асанович

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

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 CO 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 новейших 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, индентификация порошковых дифрактограмм, определение трансляционной симметрии, параметров кристаллической решетки;
- измерение температурной зависимости электропроводностей новых соединений;
- исследование электропроводности новых соединений методом электрохимического импеданса.

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

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

Научная новизна исследования.

В работе впервые:

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

Связь диссертационной работы с планом НИР и государственными программами.

Диссертационная работа выполнена 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.

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.

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении экспериментальных работ, анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов и их теоретическом обосновании.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и региональных конференциях, симпозиумах и конгрессах, в том числе на Международной научно - практической конференции, посвященной 90-летию Е.А. Букетова (27-28 марта), Караганда 2015. Международной научной конференции, посвященной 90-летию академика АН КазССР, лауреата государственной премии СССР Е.А. Букетова Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. Караганда, 2015; Международной научной конференции “Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации” (Сагиновские чтения №7), посвященной 100-летию со дня рождения академика А. С. Сагинова (10-11 декабря 2015 г.) Караганда; Theoretical and experimental chemistry: Abstracts of the VIth International scientific conf. (June 15-17, 2017).

Достоверность полученных в работе результатов и выводов подтверждается применением комплекса взаимодополняющих методов (рентгеноструктурные методы, метод измерения температурной зависимости электрического сопротивления и электрохимического импеданса), хорошей корреляцией результатов экспериментальных исследований, полученных разными методами; применением современных методов цифровой обработки результатов, их внутренней непротиворечивостью. Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждается также при их сравнительном анализе с известными редкими в литературе результатами выполненных исследований и разработок.

Публикации.

Основные результаты исследований изложены в соавторстве в 10 научных работах, в том числе 3 статей в республиканских специализированных изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 2 статья в международном научном журнале входящим в базу данных Thomson Reuters (Russian Journal of Physical Chemistry), а также материалы и тезисы 6 докладов на республиканских и международных научных конференциях, симпозиумах и конгрессах, и Заключение о выдаче патента на изобретение. Заявка № 2015/1262.1 «Способ получения сложных перовскитоподобных оксидов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов общей формулой $\text{LnMeCoO}_{3.5}$, где Ln- редкоземельный металл, Me – щелочноземельный металл».

Структура диссертации. Диссертация изложена на 107 страницах машинописного текста и включает введение, 3 раздела, заключение, 22 таблицы, 58 рисунков, список использованных источников из 101 наименования и приложений.