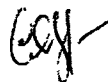


На правах рукописи



САВВИН СТАНИСЛАВ НИКОЛАЕВИЧ

**Синтез, транспортные и каталитические свойства
оксидных материалов на основе
слоистых купратов лантана-стронция**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 2005

Работа выполнена в лаборатории диагностики неорганических материалов кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
доцент Мазо Галина Николаевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Лазорьяк Богдан Иосипович

доктор химических наук,
профессор Ярославцев Андрей Борисович

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский Государственный
Университет

Защита состоится 23 декабря 2005 года в 11 часов на заседании Специализированного Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва ГСП-2, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. Ломоносова.

Автореферат разослан «22» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук, доцент

Бремина Елена Алимовна



2006-4
27796

2252116

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются сложные оксиды с высокой ионной и смешанной электронно-ионной проводимостью, поскольку они перспективны для использования в качестве электрокаталитически активных материалов мембран с селективной проницаемостью по кислороду, а также электродов высокотемпературных электрохимических устройств, таких как твердо-электролитные топливные элементы (ТТЭ), кислородные насосы, датчики концентрации кислорода.

Наличие в структуре сложных оксидов ионов переходного элемента, достаточно легко изменяющего степень окисления при гетеровалентном легировании, является причиной высокой разупорядоченности анионной подрешетки в таких кристаллах и, как следствие, высокой подвижности кислорода в них. Имеются указания на то, что материалы на основе купратов со структурой анион-дефицитного перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ обладают высокой электропроводностью и подвижностью кислорода за счет образования большого числа вакансий в анионной подрешетке. Сведения же относительно транспорта кислорода в слоистых купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ и их каталитической активности в условиях функционирования ТТЭ практически отсутствуют. Самостоятельный интерес представляет изучение механизмов быстрого кислородного транспорта в твердой фазе с привлечением методов компьютерного моделирования. Таким образом, изучение подвижности кислорода в сложных оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ и исследование их каталитических и электрохимических свойств является весьма актуальной задачей.

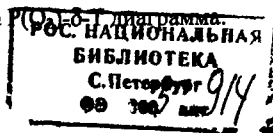
Цель работы состояла в изучении взаимосвязи между составом, структурой и подвижностью кислорода в ряду сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Поиск таких корреляций представляется интересным как с фундаментальной (понимание механизма и основных закономерностей ионного транспорта), так и с прикладной (прогнозирование ион-проводящих свойств керамики) точек зрения. Основными задачами работы являлись:

1. Синтез однофазных образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ и исследование их электрохимических свойств.
2. Изучение каталитических свойств купратов в модельных реакциях диссоциации кислорода и окисления метана при повышенных температурах.
3. Моделирование диффузии кислорода в купратах методом молекулярной динамики с целью определения микроскопических механизмов ионного переноса в них.

Научная новизна работы определяется следующими результатами исследований, которые выносятся на защиту:

1. Синтезированы однофазные образцы купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$. Методом изостатического горячего прессования приготовлены плотные многослойные электрохимические ячейки; показано, что взаимодействия электродного материала с твердым электролитом в процессе изготовления образцов и последующей эксплуатации не происходит.

2. Проведено систематическое исследование электропроводности купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода ($10\text{ Па}-10^5\text{ Па}$). Для состава $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ построена



3. Для образцов состава $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ установлено, что при $T > 670$ К увеличивается количество кислородных вакансий, уменьшается концентрация носителей заряда и, как следствие, изменяется характер температурной зависимости проводимости.

4. Методом импедансной спектроскопии показана обратимость по кислороду границы $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}|\text{YSZ}$ и определены токи обмена.

5. Впервые определена ионная составляющая проводимости купрата $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$, показано хорошее соответствие экспериментальных значений и величин коэффициентов диффузии кислорода, рассчитанных по результатам компьютерного моделирования.

6. Впервые динамико-термическим методом ^{18}O -изотопного обмена для оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ определены температурные интервалы преимущественного протекания различных обменных процессов на поверхности и диффузии кислорода в объеме купратов.

7. На основании расчетов, проведенных с использованием метода молекулярной динамики, предложен механизм диффузии кислорода в сложных оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Показано, что анизотропия кристаллической структуры купратов приводит к возникновению преимущественных направлений миграции кислорода.

Практическая значимость. Синтезированные материалы представляют интерес для использования в качестве электрокаталитически активных компонентов электрохимических устройств, работающих в среднем интервале температур (873-1073 К). Предложенный в работе подход к моделированию процессов кислородного транспорта методом молекулярной динамики весьма перспективен для прогнозирования ион-проводящих свойств широкого круга сложных нестехиометрических оксидов.

Настоящая работа являлась частью систематических исследований, выполнявшихся в рамках программ фонда INTAS (грант 03-55-2360) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты 05-03-32715 и 05-03-32947).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 78-ом Международном совещании по сложным оксидам (Ваальс, Нидерланды, 2002 г.), 5-й Международной конференции по химии твердого тела (Братислава, Словакия, 2002 г.), на ежегодных сессиях европейского общества материаловедов (E-MRS Spring Meeting, Страсбург, Франция, 2003 г., 2004 г.), на 6-м и 7-м международных совещаниях “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2002 г., 2004 г.), на 7-й Международной конференции по высокотемпературным сверхпроводникам и новым неорганическим материалам (MSU-HTSC VII, Москва, 2004 г.), на конференции “Нестехиометрические соединения” (Кауаи, Гавайи, США, 2005 г.), на 15-й Международной конференции по ионике твердого тела (Баден-Баден, Германия, 2005 г.), а также на международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов” (Москва, 2003 г., 2004 г., 2005 г.).

Публикация. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ: 6 статей и тезисы 19 докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, трех приложений и списка цитируемой литературы из 196 наименований. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, иллюстрирована 66 рисунками и 10 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определена цель работы, дано обоснование выбора объектов, сформулированы цели и задачи исследования.

Глава 1 представляет собой обзор литературы из 5 разделов, в которых описана кристаллическая структура купратов лантана-стронция, доминирующие типы дефектов, причины и механизм их образования. Рассмотрены вопросы, связанные с подвижностью кислорода в перовскитоподобных купратах, включая диффузию в объеме и реакцию обмена кислорода на поверхности твердого тела. Обсуждены имеющиеся к настоящему моменту литературные данные о моделировании диффузии кислорода в сложных оксидах с использованием методов молекулярной статистики и динамики, а также о механизмах процессов токообразования на оксидных газовых электродах.

В Главе 2 приведены методики синтеза образцов и описаны использованные в работе методы их исследования.

Синтез образцов.

Твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x=0.15; 0.3; 0.6; 1$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ ($x=0.15; 0.3$) были получены керамическим методом. В качестве исходных веществ были взяты La_2O_3 и SrCO_3 квалификации “ч.д.а.”. Оксид меди получали разложением малахита $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ при температуре 573 К. Предварительно La_2O_3 и SrCO_3 прокаливали в течение 4 часов при температурах 1073 К и 673 К соответственно. Конечные температуры и длительность отжига образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ твердофазным методом

Состав образца	Режим отжига
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{2.5-\delta}$	1273 К, 20 часов, остывание с печью
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.5-\delta}$	
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$	1273 К, 20 часов, остывание с печью
$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4-\delta}$	1393 К, 15 часов, закалка до комнатной температуры
$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{4-\delta}$	
$\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$	1473 К, 7 часов, закалка до комнатной температуры

Приготовление плотных симметричных электрохимических ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ $|\text{YSZ}| \text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (YSZ – ZrO_2 с добавкой 8% Y_2O_3) проводили в промышленной квазигидростатической камере прямого нагрева типа “наковальня с лункой”. Исходными веществами служили синтезированные керамическим методом порошки купратов различного состава и коммерчески доступный порошок YSZ, в котором средний размер зерна составлял 0.6 мкм (Tosoh, Япония). Перед проведением синтеза на теплоизолирующую вставку помещали кружок никелевой фольги диаметром 9.5 мм для предотвращения взаимодействия материала вставки с закладываемым веществом. После этого на фольгу насыпали слой порошка купрата, помещали плотную таблетку YSZ (плотность ~97% от рентгенографиче-

ской) и снова слой купрата, поочередно уплотняя слои пуансоном. Затем камеру помещали между двумя блок-матрицами с углублениями. Режим термообработки и давление прессования подбирали для образца каждого состава индивидуально (табл. 2).

Таблица 2. Условия приготовления симметричных ячеек
купрат|YSZ|купрат методом горячего прессования

Состав электродного материала	Режим прессования
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.99}$	703 К, $2.5 \cdot 10^9$ Па, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 20 К/мин
$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{3.81}$	
$\text{LaSrCuO}_{3.61}$	773 К, $2.5 \cdot 10^9$ Па, выдержка 5 мин, охлаждение со скоростью 35 К/мин

Методы исследования.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре с использованием трехкадровой фокусирующей камеры-монокроматора высокого разрешения FR-552 типа Гинье – де Вольфа ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, Ge – внутренний стандарт). Рентгенограммы промеряли на компараторе ИЗА-2 с точностью ± 0.002 мм, интенсивность линий оценивали визуально по 100-бальной шкале. Часть рентгенограмм была получена на дифрактометре STADI-P; тип излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Обработку дифрактограмм осуществляли с помощью пакетов программ WinXPOW и Jana2000.

Морфологию синтезированных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе SUPRA 50 VP. Изображения наблюдали во вторичных и отраженных электронах при увеличениях до $\times 25000$.

Элементный состав образцов исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа, который проводили на многоканальном энергодисперсионном спектрометре INCA x-SIGHT (микроанализатор установлен на растровом электронном микроскопе SUPRA 50 VP). Разрешение по линии $\text{MnK}_{\alpha} - 129$ эВ; рабочий интервал фотонов – от 0 до 10 кэВ; ускоряющее напряжение – 15 кВ. Расчет концентраций определяемых элементов проводили с использованием интенсивностей отдельных рентгеновских линий по методу трех поправок.

Изображения, полученные **методом дифракции электронов**, использовались при индифференцировании рефлексов на рентгенограмме несоразмерно модулированной фазы $\text{LaSrCuO}_{3.61}$. Изображения были получены к.х.н. А.М. Абакумовым (Химический факультет МГУ) на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20, ускоряющее напряжение составляло 200 кВ.

Среднюю степень окисления меди в синтезированных образцах определяли методом **иодометрического титрования**. Относительная ошибка определения избыточного окислителя не превышала 2%.

Активность купратов в реакции взаимодействия с кислородом газовой фазы исследовали **динамико-термическим методом ^{18}O -изотопного обмена**. Схема установки для проведения экспериментов подробно описана в работе [1]. Перед началом эксперимента образцы выдерживали в потоке $^{16}\text{O}_2$ в течение 4 ч при температуре 673-873 К и давлении 200 Па для удаления с поверхности образцов адсорбированных молекул H_2O и CO_2 . Общее на-

чальное давление в экспериментах по изотопному обмену составляло 120 Па; состав изотопной смеси соответствовал 24 Па Ar, 48 Па $^{16}\text{O}_2$, 48 Па $^{18}\text{O}_2$. Регистрацию изменения состава газовой фазы над образцом (H_2^{16}O , H_2^{18}O , $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$, C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, C^{18}O_2) осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS-4211 (Pfeiffer Vacuum GmBH). Полученные в процессе экспериментов температурные зависимости ионных токов молекулярных форм кислорода $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ использовали для определения температурных интервалов преимущественного протекания обменных и диффузионных процессов на основе модели, предложенной авторами [2].

Измерения электропроводности образцов на постоянном токе проводили в интервале температур 298–1173 К и парциальных давлениях кислорода $28\text{--}2.1 \cdot 10^4$ Па. Порошок исследуемого вещества с двумя электродами (Pt-проволока) прессовали в виде таблетки размером $20 \times 10 \times 5$ мм под давлением 2 т/см^2 . Для лучшего уплотнения поликристаллического образца и контактов таблетку отжигали при температуре 1273 К в течение 24 ч. Для создания токовых контактов на торцевые поверхности таблетки наносили платиновую пасту и подвергали таблетку отжигу при 1173 К. Образец закрепляли в держателе между двумя обратимыми по кислороду платиновыми электродами. Рабочую ячейку помещали в газоплотную трубчатую печь, нагревали образец до необходимой температуры и выдерживали до достижения равновесия с газовой фазой, после чего снимали вольтамперные характеристики. Парциальное давление кислорода в системе контролировали потенциометрическим датчиком на основе ZrO_2 , а изменение количества кислорода в газовом потоке за счет процессов, протекающих в реакторе, определяли с использованием показаний кулонометрической ячейки. Для определения проводимости на таблетку подавали постоянное напряжение от источника питания INSTEK-23. Установившийся ток и соответствующее ему напряжение фиксировали с помощью комбинированного прибора ИЦ-300.

На симметричной ячейке $\text{LaSrCuO}_{3.61}|\text{YSZ}|\text{LaSrCuO}_{3.61}$ методом импедансной спектроскопии проводили определение токов обмена через границу $\text{LaSrCuO}_{3.61}|\text{YSZ}$. Ячейки, приготовленные методом изостатического горячего прессования, представляли собой плотные таблетки диаметром ~ 9 мм и толщиной 3–4 мм. Перед проведением измерений на боковые поверхности ячеек наносили платиновую пасту и отжигали таблетки в токе кислорода при 1023 К в течение 4 часов. Измерения проводили двухзондовым методом на импедансметрах INSTEK LCR-819 и Solartron-1287 в интервалах частот $12 \cdot 10^5$ Гц и $0.1 \cdot 10^5$ Гц соответственно при температурах от 823 К до 1173 К на воздухе и в атмосфере аргона.

Моделирование процессов ионного переноса в купратах.

Моделирование процессов диффузии кислорода в фазах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ осуществляли методом молекулярной динамики (МД) с использованием программного комплекса DL_POLY 2.0 [3]. Расчеты проводили в рамках модели эффективных парных потенциалов, а при вычислении короткодействующей составляющей потенциальной энергии $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ ограничивались лишь рассмотрением пар типа катион-анион и анион-анион.

В численных экспериментах основной расчетный бокс включал суммарно 50 элементарных ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ ($x=0.15; 0.6; 1$): 5, 5 и 2 ячейки вдоль кристаллографических направлений a , b и c соответственно. Начальную конфигурацию системы строили, замещая случайным образом необходимое число атомов La на атомы Sr в расчетном боксе, представлявшем собой сверхячейку тетрагональной фазы La_2CuO_4 , и удаляя соответствующее число атомов из кислородной подрешетки для соблюдения электронейтральности системы. Для вычисления атомных движений в рамках (NPT) ансамбля был задействован модифи-

цированный алгоритм Верле, а для расчета кулоновской составляющей потенциальной энергии использовали метод Эвальда. Шаг интегрирования уравнений движения по времени $1 \cdot 10^{-16}$ с обеспечивал стабильность полной энергии системы с точностью 0.03%. Длительность периода термализации составляла 50 пс. При каждой температуре был получен массив данных, содержащий координаты и скорости всех частиц в боксе за период времени 100 пс ($1 \cdot 10^6$ итераций).

Структурные характеристики моделируемых систем были получены путем расчета и последующего анализа радиальных парных корреляционных функций $g_{ij}(r)$. Коэффициенты диффузии ионов в расчетном боксе рассчитывали из временных зависимостей средне-квадратичных смещений частиц.

В Главе 3 обсуждаются результаты, полученные в работе.

3.1. Синтез и характеристика образцов.

Образцы купратов состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x=0.15; 0.3; 0.6; 1$), принадлежащих области гомогенности на основе тетрагональной модификации La_2CuO_4 , получали керамическим методом на воздухе. Выбор температуры синтеза твердых растворов осуществляли на основании сведений о фазовых соотношениях в системе $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$, а также литературных данных относительно кинетики соответствующих твердофазных процессов. Для сравнения электрофизических и каталитических свойств купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ со сложными оксидами меди, не обладающими слоистой структурой, твердофазным методом были приготовлены также образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ ($x=0.15; 0.3$) со структурой аниондефицитного перовскита.

Исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа позволило подтвердить отсутствие в них примесей: все линии на рентгенограммах соединений $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x=0.15; 0.3; 0.6$) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ ($x=0.15; 0.3$) были проиндексированы в тетрагональной сингонии. Рассчитанные по результатам индексирования параметры элементарной ячейки приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения параметров элементарной ячейки синтезированных купратов

Состав образца	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки	
		$a, b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{2.5-\delta}$	$P4/mbm$	10.861(3)	3.8584(7)
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.5-\delta}$	$P4/mbm$	10.813(2)	3.8567(6)
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$	$I4/mmm$	3.7801(8)	13.228(4)
$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{4-\delta}$	$I4/mmm$	3.7752(8)	13.246(5)
$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{4-\delta}$	$I4/mmm$	3.7722(7)	13.189(3)
$\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$	$I4/mmm (\alpha\alpha 0, \alpha-\alpha 0) 00mg$	3.7602(2)	13.005(1)
		$q_1=0.2189(1)a^* + 0.2189(1)b^*$ $q_2=0.2189(1)a^* - 0.2189(1)b^*$	

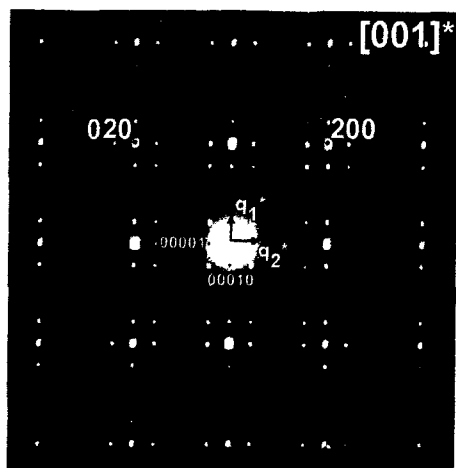


Рис. 1. Дифракционная картина отражений в зоне $[001]$, полученная для образца $\text{LaSrCuO}_{4.5}$ методом дифракции электронов

Катионный состав и значения средней формальной степени окисления меди в синтезированных купратах, определенные методами рентгеноспектрального микроанализа и йодометрического титрования, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Средняя степень окисления меди (Z_{Cu}) и катионный состав синтезированных образцов

Номинальный состав образца	Z_{Cu}	Содержание элемента, ат. %		
		La	Sr	Cu
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{2.49}$	2.13 ± 0.02	24.5 ± 0.3	4.6 ± 0.6	28.2 ± 0.4
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.45}$	2.20 ± 0.03	19.8 ± 0.7	8.7 ± 0.3	28.4 ± 0.5
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.99}$	2.13 ± 0.03	26.6 ± 0.4	2.2 ± 0.5	14.6 ± 0.4
$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.96}$	2.23 ± 0.02	24.1 ± 0.7	4.3 ± 0.5	14.4 ± 0.5
$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{3.81}$	2.22 ± 0.02	20.5 ± 0.6	8.5 ± 0.3	14.4 ± 0.4
$\text{LaSrCuO}_{3.61}$	2.22 ± 0.02	15.1 ± 0.8	14.7 ± 0.4	14.5 ± 0.5

В пределах экспериментальной погрешности содержание катионов во всех образцах соответствует их брутто-составу. Среднее количество дырок (p), приходящихся на одну формульную единицу $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x[\text{CuO}_2]^{p-2}\text{O}_{2-\delta}$ было рассчитано в соответствии с условием сохранения зарядовой нейтральности $p=x-2\delta$ исходя из величин Z_{Cu} и δ . Значения p , определенные для синтезированных в настоящей работе образцов, хорошо согласуются с данными других авторов (Рис. 2). На графике зависимости $p(x)$ можно выделить две области, соответствующие слабо и сильно легированным составам. Следует отметить, что при малом содержании стронция в купратах ($p=[\text{Sr}'_{\text{La}}] \gg \dot{V}_0$) величина p линейно возрастает с увеличением x , так как концентрация кислородных вакансий в таких образцах пренебрежимо мала ($\delta \approx 0$):

Образцы состава $\text{LaSrCuO}_{4.5}$ были исследованы методом электронной дифракции. На дифракционной картине помимо основных отражений, соответствующих тетрагональной субъячейке (Пр. гр $I4/mmm$) с параметрами $a \approx b \approx 3.7 \text{ \AA}$, $c \approx 13 \text{ \AA}$, присутствуют малоинтенсивные спутники (Рис. 1). Положение спутных рефлексов в обратном пространстве было описано двумя векторами модуляций q_1 и q_2 . Исходя из анализа систематических погасаний для фазы $\text{LaSrCuO}_{4.5}$ была определена пятимерная пространственная группа; в табл. 3 приведены уточненные по результатам профильного анализа значения компонент векторов модуляций и параметров элементарной ячейки.

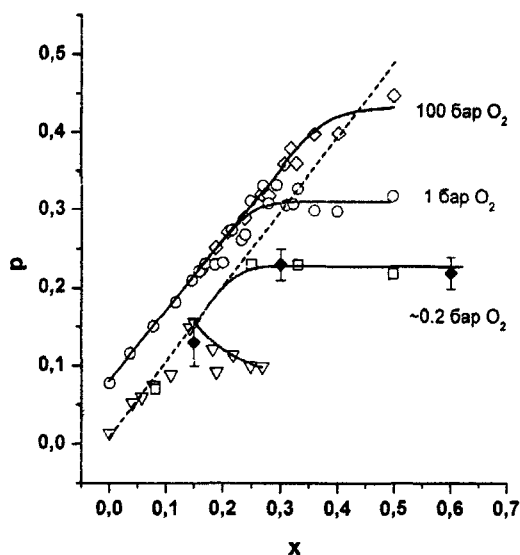


Рис. 2. Зависимость средней о количества дырок на одну формульную единицу $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ от x : $\circ, \diamond$ – по данным [4]; $\square$ – по данным [5]; ∇ – по данным [6]; $\blacklozenge$ – результаты настоящей работы. Штриховой линией показана зависимость p от x в отсутствие кислородных вакансий

$$\text{SrO} + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sr}'_{\text{La}} + \frac{3}{2}\text{O}_o^\times + h, \quad (1)$$

Напротив, при увеличении содержания стронция ($x > 0.25$) концентрация дырок перестает зависеть от величины x , поскольку компенсация заряда в этом диапазоне составов осуществляется преимущественно за счет образования вакансий в анионной подрешетке ($[\text{Sr}'_{\text{La}}] = 2[\text{V}_o^\times] + p$):

$$\text{SrO} \rightleftharpoons \text{Sr}'_{\text{La}} + \text{O}_o^\times + \frac{1}{2}\text{V}_o^\times. \quad (2)$$

Синтезированные керамическим методом однофазные порошки купратов использовали для приготовления плотных симметричных ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}|\text{YSZ}|\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. При этом особый интерес представляло исследование микроструктуры и химического состава ячеек вблизи границы раздела купрат|YSZ, поскольку для многих электродных материалов на основе сложных оксидов переходных элементов, находящихся в контакте с YSZ, отмечается образование изолирующих слоев $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и Sr_2ZrO_4 (SrZrO_3), препятствующих быстрому переносу кислорода через границу электрод-электролит.

Из микрофотографий поперечного сечения ячеек (Рис. 3) видно, что слои обоих компонентов в ячейках достаточно плотно прилегают друг к другу, без трещин, а граница раз-

деления достаточно плотно прилегают друг к другу, без трещин, а граница раз-

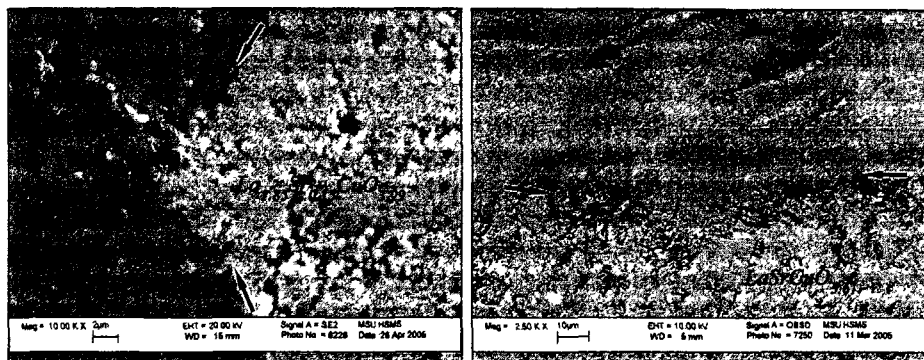


Рис. 3. Фотографии микроструктуры границы раздела:

- (а) $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.99}|\text{YSZ}$ ($\times 10000$), изображение во вторичных электронах;
(б) $\text{LaSrCuO}_{3.61}|\text{YSZ}$ ($\times 2500$), изображение в отраженных электронах

дела фаз выражена четко. Результаты количественного анализа содержания катионов как в материале электрода ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$), так и в электролите (YSZ) во всех случаях свидетельствуют о том, что химический состав обоих компонентов соответствует их номинальному составу и не изменяется в процессе приготовления и эксплуатации ячеек при температурах 873-1073 К. Профили распределения элементов в зоне контакта купрат/YSZ свидетельствуют об отсутствии взаимной диффузии компонентов материала электрода и электролита: в слое $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ нет включений, содержащих катионы Y^{3+} и Zr^{4+} , и наоборот, в объеме твердого электролита не обнаружено ионов La^{3+} , Sr^{2+} или Cu^{2+} . Протяженность переходного слоя в симметричных ячейках $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}/\text{YSZ}/\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, приготовленных методом изостатического горячего прессования, составляет величину порядка 5-10 мкм.

3.2. Электропроводность образцов.

Измерения электропроводности проводили как для образцов состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.45}$ со структурой аниодефицитного перовскита, так и для образцов $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.96}$ и $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ со слоистой структурой типа K_2NiF_4 . Как видно из Рис. 4, электропроводность соединений $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.45}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.96}$ понижается с ростом температуры. Следует

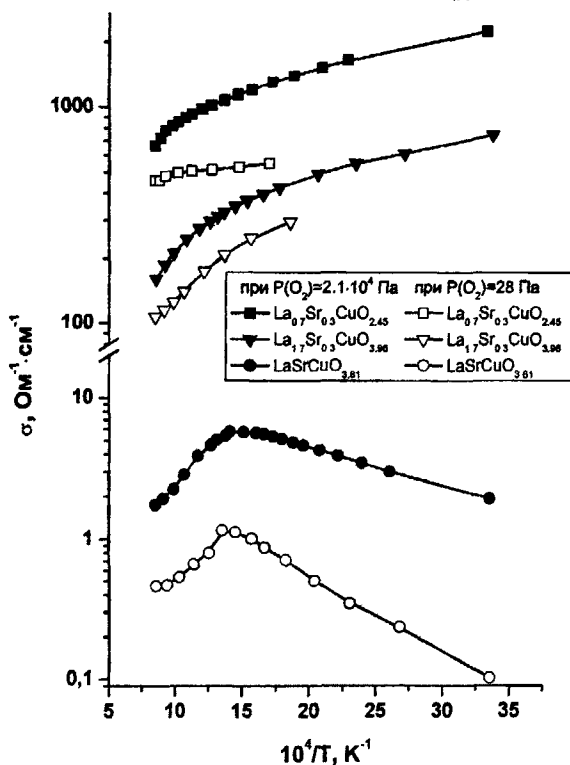


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности купратов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.45}$, $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.96}$ и $\text{LaSrCuO}_{3.61}$, в атмосфере аргона и в сухом воздухе

отметить, что значения σ для образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.45}$, измеренные на воздухе, достаточно хорошо согласуются с литературными данными. На основании анализа зависимости электропроводности от парциального давления кислорода можно сделать вывод о том, что основными носителями заряда в фазах $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.45}$ и $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.96}$ являются дырки, поскольку увеличение $P(\text{O}_2)$ приводит к росту величины проводимости этих образцов, что, очевидно, связано с увеличением концентрации носителей заряда.

В отличие от слаболегированных купратов лантана-стронция удельная электропроводность образца $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ с ростом температуры изменяется немонотонно. При температуре ~670 К наблюдается излом, который может быть связан с уменьшением либо подвижности носителей заряда, либо их концентрации в результате изменения

стехиометрии образца по кислороду.

По-видимому, полупроводниковый характер электропроводности $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ в области $T \leq 670$ К связан с увеличением концентрации дырок в валентной зоне вследствие термической ионизации примесных центров. Процесс является активационным, а величина энергии активации не превышает 0.11 эВ. Наблюдаемое возрастание энергии активации при уменьшении парциального давления кислорода может свидетельствовать об изменении положения примесной зоны относительно потолка валентной зоны.

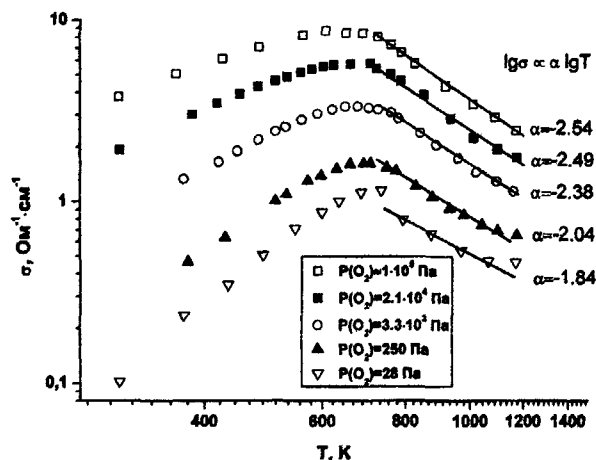


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода

ки [7], причем при варьировании внешних условий относительный вклад различных механизмов может меняться.

Для более детального исследования причин изменения знака температурного коэффициента сопротивления $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ было проведено измерение электропроводности образца при различных $P(\text{O}_2)$ в диапазоне температур 773-1173 К с одновременным контролем кислородной стехиометрии образца методом высокотемпературной твердоэлектролитной кулонометрии. Повышение температуры образца, находящегося в равновесии с газовой фазой, приводит к уменьшению содержания кислорода в нем (Рис. 6), причем этот эффект обратим: при понижении температуры происходит внедрение кислорода из газовой фазы в объем твердого тела. Поскольку релаксация химического состава к новому равновесному состоянию сопровождается изменением удельной электропроводности изучаемого образца, то можно говорить о существенном влиянии кислородного содержания $\text{LaSrCuO}_{4.8}$ на концентрацию носителей заряда в этой фазе. В зависимости от температуры и состава газовой среды возможно уменьшение среднего количества дырок в этой фазе от $p=0.22$ при нормальных условиях до $p=0.06$ при $T=1173$ К и $P(\text{O}_2)=10$ Па, что формально соответствует составу образца $\text{LaSrCuO}_{3.53}$ (Рис. 7а). Зависимости $\lg(\sigma)-\lg(P(\text{O}_2))$ для образца $\text{LaSrCuO}_{4.8}$ имеют линейный характер (Рис. 7б) при $T>670$ К, а тангенс угла наклона прямых в двойном логарифмическом масштабе равен $1/4$ во всем интервале исследованных

На Рис. 5 показан график зависимости удельной электропроводности $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ от температуры в двойном логарифмическом масштабе. Участки кривых в области $T>670$ К подчиняются степенной зависимости вида $\sigma \propto T^\alpha$, а коэффициент α изменяется от -1.84 до -2.54 при увеличении парциального давления кислорода над образцом. Такой характер температурной зависимости проводимости может быть обусловлен уменьшением подвижности носителей заряда в результате их рассеяния на колебаниях решетки

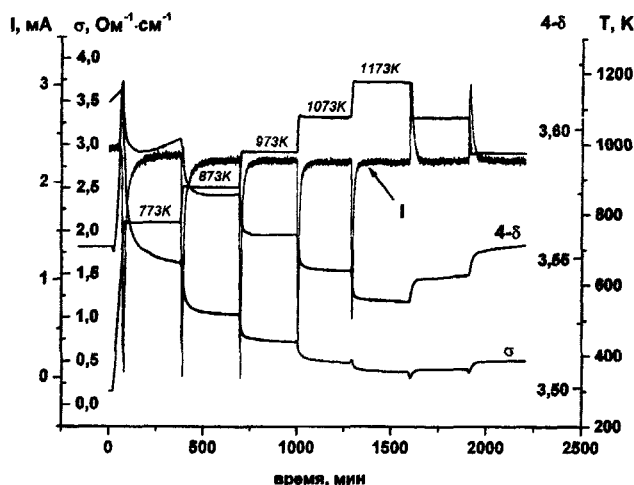


Рис. 6. Зависимости тока титрования (I) в кулонометрической ячейке, удельной электропроводности (σ), и кислородного содержания (4- δ) образца $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ в опытах со ступенчатым изменением температуры при $P(\text{O}_2)=10$ Па

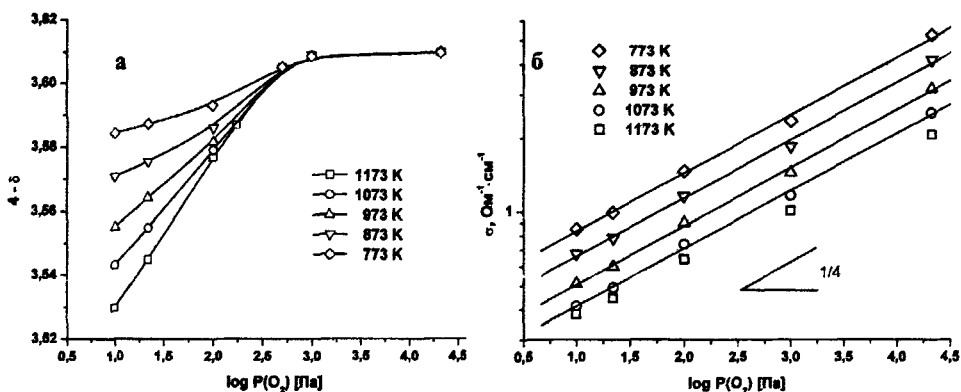
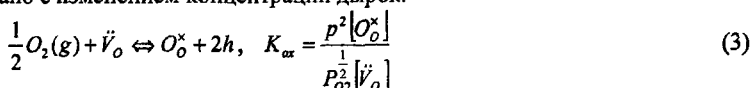


Рис. 7. Зависимости равновесных значений кислородного содержания (а) и удельной электропроводности (б) купрата $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ от парциального давления кислорода при различных температурах

температур, что свидетельствует о преимущественно вакансионном разупорядочении в кислородной подрешетке кристалла, когда изменение его кислородного состава напрямую связано с изменением концентрации дырок:



Действительно, в этом случае концентрация носителей заряда зависит от парциального давления кислорода по степенному закону $p = \left(K_{\infty} \frac{[Sr'_{La}]}{2[O_{\infty}^*]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$.

Исследование обратимости по кислороду границы $LaSrCuO_{4.8}|YSZ$ проводили методом импедансной спектроскопии. Электрохимический импеданс описывается уравнением:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j \cdot Z''(\omega), \quad (4)$$

где $Z'(\omega)$ и $Z''(\omega)$ – соответственно активная и реактивная составляющая полного импеданса на частоте ω . Значение импеданса включало в себя сопротивление YSZ -мембраны и импеданс границы $LaSrCuO_{4.8}|YSZ$. Анализ частотной зависимости параметров импеданса ячейки проводили в рамках модели адсорбционной релаксации двойного слоя для электрохимической ячейки с обратимыми электродами (Рис. 8). Соответствующая этой модели эквивалентная схема наряду с сопротивлением объема R_b , границ зерен R_{gb} и емкостью межзеренных контактов C_{gb} в твердом электролите включает сопротивление переноса заряда R_F через границу купрат $|YSZ$, емкость двойного слоя C_d , зависящую от адсорбции мобильных ионов, а также релаксационную цепь, состоящую из емкости адсорбции ионов жесткой подрешетки C_A , сопротивления R_A , определяемого кинетикой адсорбции этих ионов, и импеданса Варбурга Z_W [8].

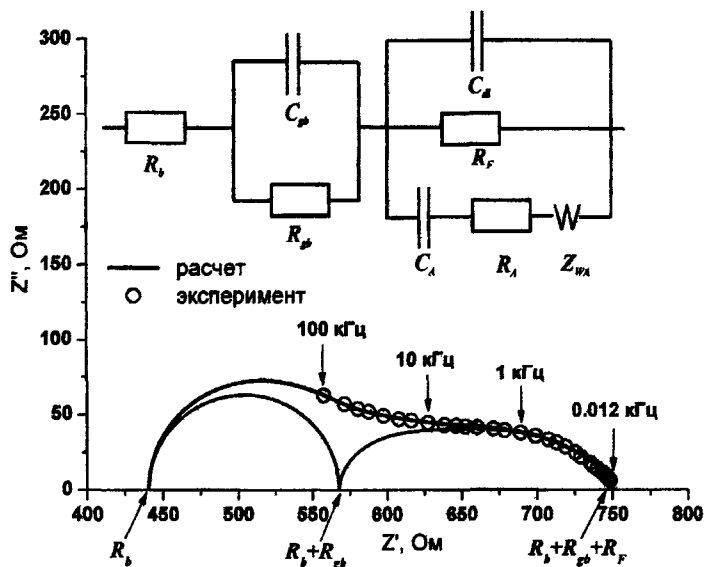


Рис. 8. Годограф импеданса ячейки $LaSrCuO_{4.8}|YSZ|LaSrCuO_{4.8}$ при $T=1071$ К на воздухе ($P(O_2)=2.1 \cdot 10^4$ Па) и эквивалентная схема импеданса ячейки $LaSrCuO_{4.8}|YSZ|LaSrCuO_{4.8}$

Адекватность вычисления элементов электродного адмитанса была подтверждена методом обратного пересчета: по найденным величинам параметров эквивалентной схемы вычисляли электродный адмитанс и сопоставляли расчетный и экспериментальный годо-

графы адмитанса. Уточнение параметров производилось до достижения наилучшего совпадения расчетного и экспериментального годографов. Подобное сопоставление было проведено и для полного импеданса системы. Как видно из Рис. 8, влияние межзеренной емкости электролита пренебрежимо мало на средних и малых частотах, поэтому определение сопротивления переноса заряда (по низкочастотной отсечке на оси активного адмитанса) можно считать достаточно надежным.

На Рис. 9 представлены температурные зависимости тока обмена границы $\text{LaSrCuO}_{4.8}|\text{YSZ}$ на воздухе и в аргоне ($P(\text{O}_2)=28 \text{ Па}$), рассчитанные в соответствии с выражением:

$$i_o = \frac{RT}{nF\bar{R}_F}, \quad \bar{R}_F = R_F \frac{S}{2}, \quad (5)$$

где S - площадь трехслойной таблетки, F - константа Фарадея, R - газовая постоянная, n - число электронов, участвующих в реакции. Обе прямые характеризуются одинаковым наклоном, которому соответствует значение энергии активации $E_a \approx 1.66 \text{ эВ}$, а полученные в температурном интервале $800 - 1173 \text{ К}$ значения токов обмена ($i_o = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ А/см}^2$) свидетельствуют о высокой обратимости электрод-электролитной границы по кислороду. Поскольку абсолютная величина тока обмена зависит от парциального давления кислорода, а величина энергии активации остается неизменной, можно считать, что токоопределяющим процессом является реакция восстановления кислорода:



Рассчитанные значения энергий активации токов обмена на границе $\text{LaSrCuO}_{4.8}|\text{YSZ}$ близки к величинам, определенным для наиболее широко используемых композитных электродов на основе манганита лантана $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM), например, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{YSZ}|\text{YSZ}$ ($E_a = 1.70 \text{ эВ}$), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3|\text{YSZ}$ ($E_a = 1.30 \text{ эВ}$) [9], а протекающие в условиях эксперимента через границу $\text{LaSrCuO}_{4.8}|\text{YSZ}$ токи ($i_{0,1183\text{К,воздух}} = 3.2 \text{ мА/см}^2$) сопоставимы с таковыми для тех же композитных электродов $\text{LSM-LSGM}|\text{YSZ}$ ($i_{0,1173\text{К,воздух}} = 2.9 \text{ мА/см}^2$).

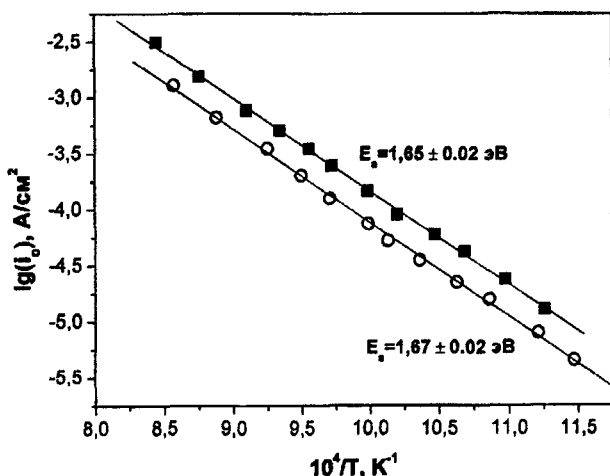


Рис. 9. Температурная зависимость токов обмена границы $\text{LaSrCuO}_{4.8}|\text{YSZ}$:
 ■ – на воздухе ($P(\text{O}_2)=2.1 \cdot 10^4 \text{ Па}$); ○ – в аргоне ($P(\text{O}_2)=45 \text{ Па}$)

Для определения ионной составляющей проводимости $\text{LaSrCuO}_{4.5}$ методом горячего прессования приготовили пятислойную ячейку $\text{LaSrCuO}_{4.5}|\text{YSZ}|\text{LaSrCuO}_{4.5}|\text{YSZ}|\text{LaSrCuO}_{4.5}$, в которой ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 , выполняет роль электродов, блокирующих электронный ток через внутреннюю таблетку $\text{LaSrCuO}_{4.5}$.

Общее сопротивление ячейки ($R_{\text{общ}}$) помимо искомой ионной составляющей внутреннего слоя $\text{LaSrCuO}_{4.5}$ ($R_{\text{ион}}$) включает в себя электронное сопротивление наружных слоев $\text{LaSrCuO}_{4.5}$, сопротивление YSZ-мембраны (R_3) и сопротивления четырех границ $\text{LaSrCuO}_{4.5}|\text{YSZ}$ (R_F), каждое из которых на постоянном токе соответствует сопротивлению переноса заряда:

$$R_{\text{ион}} = R_{\text{общ}} - (\sum_i R_{Fi} + \sum_i R_{3i}). \quad (7)$$

Сопротивление переноса заряда R_F и ионное сопротивление двух слоев YSZ определяли из измерений электрохимического импеданса.

Полученные для $\text{LaSrCuO}_{4.5}$ значения ионной составляющей проводимости сопоставимы с таковыми для ряда других смешанных проводников на основе сложных оксидов кобальта и железа (Рис. 10).

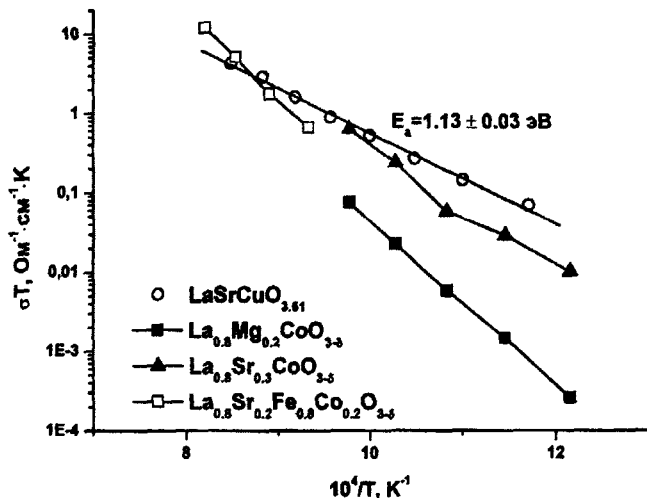


Рис. 10. Температурная зависимость ионной составляющей проводимости $\text{LaSrCuO}_{4.5}$: ○ - результаты в настоящей работы; ▲, ■ - по данным [10]; □ - по данным [11]

3.3. Моделирование системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ методом молекулярной динамики.

На первом этапе моделирования диффузии кислорода в кристаллической решетке купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ ($x=0.15; 0.6; 1$) было проведено сравнение рассчитанных при $T=300$ К и экспериментально определенных межатомных расстояний. Довольно хорошее совпадение (отклонение не более 5%) величин, вычисленных из данных дифракционных экспериментов, и положений максимумов $g_y(r)$ для всех пар ионов свидетельствует о том, что выбранный набор параметров парных потенциалов корректно описывает межчастич-

ные взаимодействия в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ и может быть использован для дальнейших численных экспериментов.

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии кислорода для фазы $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.94}$, определенная из данных МД расчетов, показана на Рис. 11; здесь же для сравнения приведены значения D_O в купратах такого или близкого состава, полученные

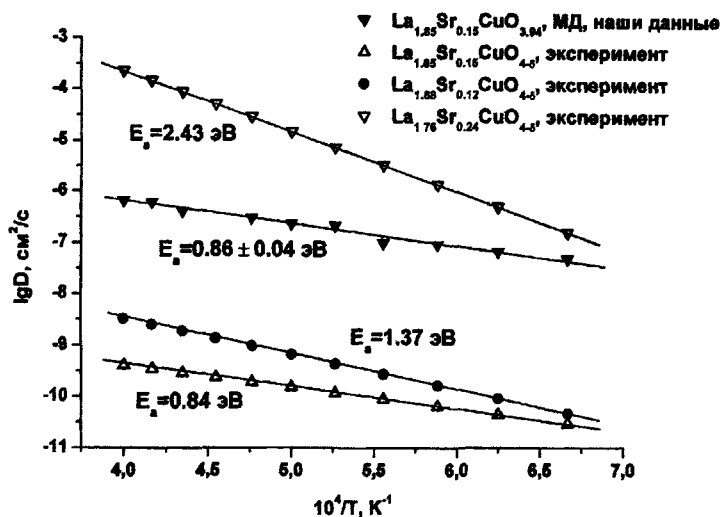


Рис. 11. Сравнение расчетных величин коэффициентов самодиффузии кислорода в купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ с экспериментально определенными значениями:

Δ - по данным [12]; ● - по данным [13]; ▽ - по данным [14]

экстраполяцией прямых экспериментальных данных. Можно видеть, что экспериментально определенные величины коэффициентов диффузии кислорода [12-14] различаются на несколько порядков величины и потому их сравнение с результатами МД расчетов затруднительно. Тем не менее, можно отметить достаточно хорошее совпадение расчетной энергии активации диффузии кислорода в модельном соединении $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.94}$ (0.86 эВ) с величиной, определенной методом меченых атомов (0.84 эВ) для плотных поликристаллических образцов $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4.5}$ [12].

Расчет коэффициентов диффузии ионов O1 (экваториальный в слоях CuO_2) и O2 (апиальный в блоках $(\text{La},\text{Sr})_2\text{O}_2$) с учетом анизотропии кристаллической структуры позволил сделать выводы относительно механизма диффузии этих частиц в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.5}$ и вычислить соответствующие энергии активации. Было обнаружено (Рис. 12), что во всех трех модельных системах ($x=0.15; 0.6; 1$) для частиц сорта O2 нет преимущественных направлений миграции ($D_a(\text{O}2) \approx D_c(\text{O}2)$), что связано, вероятно, с их низкой подвижностью и высокой энергией активации диффузии в кристаллической решетке. Напротив, транспорт ионов сорта O1 наиболее легко осуществляется вдоль оси a элементарной ячейки, в то время

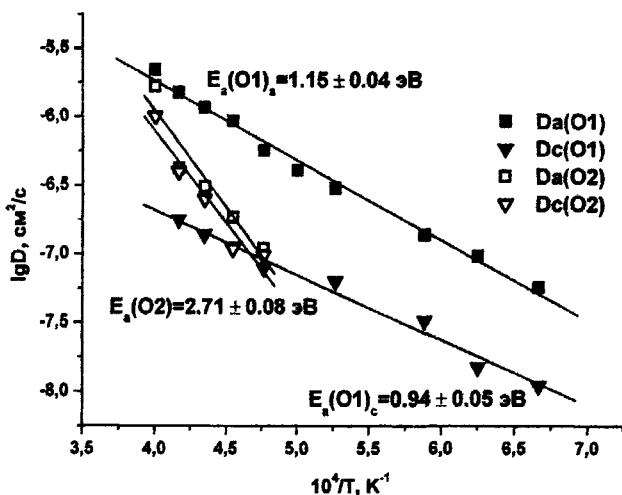


Рис. 12. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии экваториальных (O1) и апикальных (O2) ионов кислорода в направлениях *a* и *c* элементарной ячейки $\text{LaSrCuO}_{3.61}$

как коэффициент диффузии в направлении оси *c* почти на порядок меньше. Интересно отметить, что с увеличением концентрации Sr происходит значительное понижение величины энергетического барьера, разделяющего аксиальные и экваториальные кислородные позиции в структуре $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.8}$; соответствующие энергии активации перемещения ионов O1 вдоль оси *c* составляют 2.46 эВ и 1.44 эВ для $x=0.15$ и 0.6 соответственно, а в случае состава $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ миграция этих частиц в аксиальные позиции оказывается энергетически даже более выгодной ($E_a(\text{O1})_c = 0.94$ эВ), чем перемещение по эквивалентным позициям в слое CuO_2 ($E_a(\text{O1})_{ab} = 1.15$ эВ). Таким образом, вследствие монотонного уменьшения величины $E_a(\text{O1})_c$ с увеличением содержания стронция в модельном блоке увеличивается частота элементарных актов перехода частиц O1 в аксиальные позиции, причем кислородные вакансии движутся в противоположном направлении. Этот процесс ведет к возрастанию концентрации вакансий в слоях CuO_2 , их упорядочению и образованию ассоциатов. Обратные перескоки ионов сорта O1 из аксиальных, возможно, в другие экваториальные позиции влекут за собой разрушение таких локально упорядоченных структур, что приводит к увеличению эффективной энергии активации $E_a(\text{O1})_{ab}$ на величину, соответствующую энергии связи вакансии в ассоциате. Это объяснение наблюдаемого в численных экспериментах соотношения между $E_a(\text{O1})_{ab}$ и $E_a(\text{O1})_c$ находится в согласии с экспериментальными данными о появлении на дифракционной картине $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.8}$ сверхструктурных рефлексов в области $1 < x < 1.3$ вследствие упорядочения кислородных вакансий в плоскостях (*ab*) элементарной ячейки.

Предложенный механизм миграции кислорода в слоистых купратах подтверждается прямыми наблюдениями траекторий движения частиц в расчетном блоке. Как видно, например из Рис. 13, в кристаллической решетке $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ помимо перемещений ионов O1 в пределах слоя (CuO_2) ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 3$) возможна также их миграция из экваториальных позиций

в вакантные позиции, расположенные в блоках $(\text{La,Sr})_2\text{O}_2$ ($1 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 5$), и обратно ($2 \rightarrow 3$, $5 \rightarrow 6$). Причем обратный перескок из аксиальной позиции не обязательно происходит именно в ту экваториальную позицию, которую данная частица занимала первоначально.

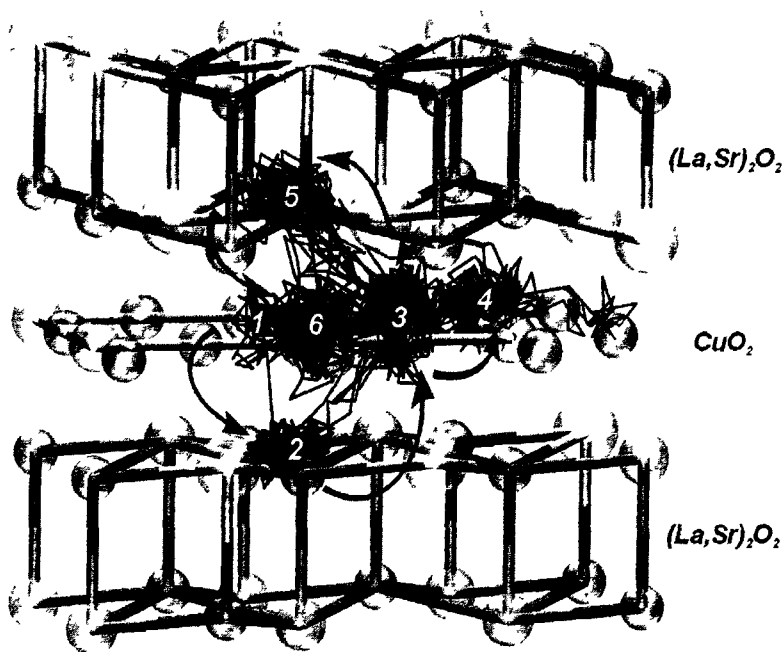


Рис. 13. Траектория движения одной из частиц сорта O1 в $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ при $T=2100$ К; цифры соответствуют последовательности перескоков

Таким образом, кислородный транспорт в фазах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4.6}$ осуществляется в основном за счет высокой подвижности ионов O1, в то время как частицы O2 характеризуются существенно более высокими энергиями активации диффузии в блоках $(\text{La,Sr})_2\text{O}_2$. Принимая во внимание тот факт, что миграция частиц O1 протекает преимущественно в слоях (CuO_2) , либо как последовательность перескоков из экваториальных позиций в аксиальные и обратно, можно говорить о двумерном характере процесса ионного переноса в сложных купратах лантана-стронция.

Интересно отметить, что наблюдается качественное согласие экспериментально определенных энергии активации и значений ионной составляющей проводимости $\text{LaSrCuO}_{3.6}$ с величинами, рассчитанными по результатам МД моделирования с использованием соотношения Нернста-Эйнштейна (Рис. 14):

$$D = \frac{RT}{z^2 F^2 c} \sigma, \quad (8)$$

где D – коэффициент диффузии частиц, z – их заряд, c – концентрация, F – константа Фарадея, σ – проводимость.

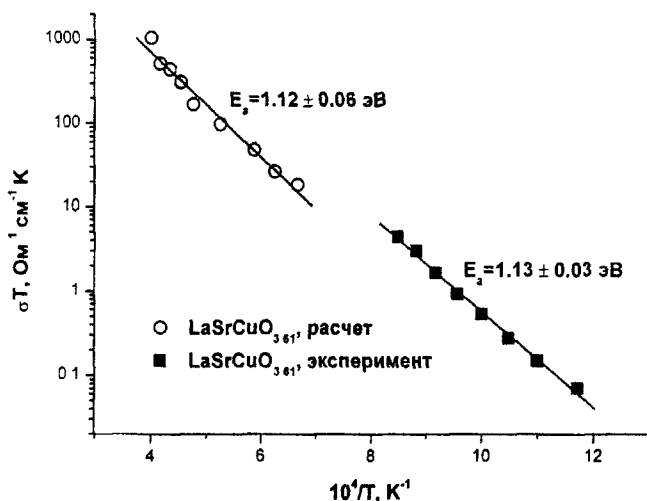


Рис. 14. Сравнение рассчитанных методом МД и экспериментально определенных величин ионной составляющей проводимости $\text{LaSrCuO}_{3.61}$

3.4. Поведение купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ в реакции изотопного обмена кислорода и окисления метана.

Исследование изотопного обмена с участием купратов показало, что для большинства изученных составов наблюдается общая последовательность обменных и диффузионных процессов, протекающих при нагревании образцов в газовой среде, содержащей $^{18}\text{O}_2$. В качестве примера на Рис. 15 приведены температурные зависимости ионных токов молекул $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ для купрата $\text{LaSrCuO}_{3.61}$. При температуре ниже 530 К значимых изменений изотопного состава в газовой фазе не происходит, что связано с малой скоростью обменных процессов. Наблюдаемое для образца $\text{LaSrCuO}_{3.61}$ изменение изотопного состава газовой фазы при $T > 530$ К связано со следующими реакциями:

1. интервал I – полностью гетеромолекулярный обмен



2. интервал II – частично гетеромолекулярный обмен



протекающий одновременно с реакцией полностью гетеромолекулярного обмена

3. интервал III – выделение кислорода из образца



и обменные процессы на поверхности.

Активность купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ в реакциях ^{18}O -изотопного обмена достаточно хорошо коррелирует с начальной дефектностью фаз по кислороду (табл. 5). Так, для состава $\text{LaSrCuO}_{3.61}$, характеризующегося наибольшим значением индекса нестехиометрии, были получены наиболее низкие величины температур начала всех обменных процессов ($T_{\text{нач}} \approx 530$ К), в то время как для инициирования тех же реакций в случае образцов с мень-

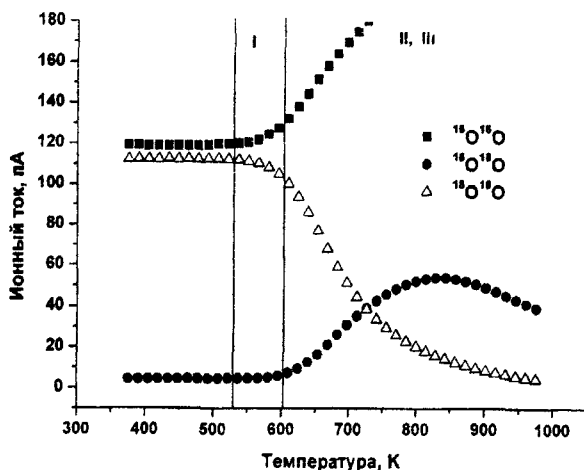


Рис. 15. Изменение распределения молекулярных форм кислорода в газовой фазе в присутствии $\text{LaSrCuO}_{3.61}$

шим содержанием стронция ($\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.99}$, $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.96}$) требуется нагрев до более высоких температур. В случае купратов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-8}$ (структура анион-дефицитного перовскита) обменные и диффузионные процессы протекают в том же интервале температур, что и для фаз со слоистой структурой типа K_2NiF_4 . Для всех исследованных образцов купратов обменные процессы на поверхности начинаются вблизи температурной области высокой диффузионной подвижности кислорода решетки.

Таблица 5. Начальные температуры ($T_{\text{нач}}$) процессов изотопного обмена в присутствии исследованных соединений

Номинальный состав образца	Полностью гетеромолекулярный, $T_{\text{нач}}, \text{K}$	Полностью+частично гетеромолекулярный, $T_{\text{нач}}, \text{K}$	Выделение кислорода из образца, $T_{\text{нач}}, \text{K}$
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{2.49}$	--	> 670	> 700
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.45}$	--	> 600	> 690
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3.99}$	630-700	> 700	> 670
$\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3.96}$	620-650	> 650	> 700
$\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_{3.81}$	650-615	> 620	> 650
$\text{LaSrCuO}_{3.61}$	530-600	> 600	> 600

Для оценки каталитической активности купратов и уточнения роли кислорода газовой фазы и структурно связанного кислорода были проведены эксперименты по окислению метана изотопом кислорода $^{18}\text{O}_2$ в статических условиях. Доминирующей формой молекул CO_2 , которые образуются при окислении метана кислородом в присутствии исследуемых

сложных оксидов, являются частицы с молекулярной массой 44 ($C^{16}O^{16}O$). При этом в процессе окисления наблюдалось также образование небольшого количества молекул $C^{18}O^{16}O$, а молекулы $C^{18}O^{18}O$ практически не образовывались (Рис. 16). Формирование в процессе окисления только молекул CO_2 с молекулярной массой 44 и 46 свидетельствует о том, что прямого взаимодействия в газовой фазе между молекулами метана и кислорода не происходит, то есть процесс окисления идет с участием преимущественно кислорода твердого тела.

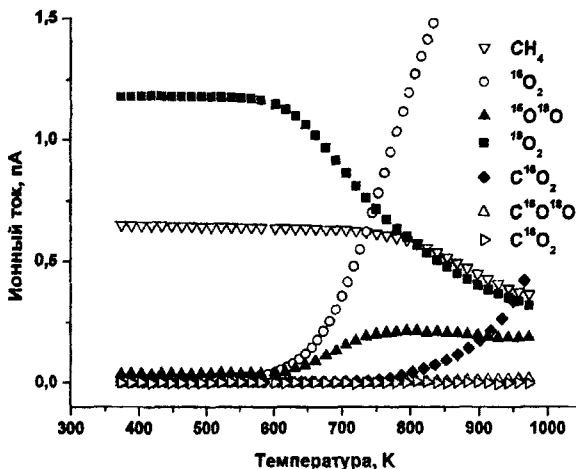


Рис. 16. Изменение состава газовой фазы при окислении метана кислородом $^{18}O_2$ в присутствии $LaSrCuO_{3,61}$

С повышением степени замещения лантана на стронций в ряду $La_2CuO_4 - LaSrCuO_{3,61}$ (и, соответственно, с увеличением количества вакансий в кислородной подрешетке) температура начала окисления метана понижается, что еще раз подтверждает предположение об участии кислорода твердого тела в процессе полного окисления углеводорода.

Выводы:

1. Синтезированы и охарактеризованы однофазные образцы $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xCuO_{2,5-\delta}$. Методом изостатического горячего прессования приготовлены плотные симметричные ячейки $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}|YSZ|La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$, для которых показано, что в процессе изготовления и последующей эксплуатации взаимодействия электродного материала с твердым электролитом не происходит.

2. Проведено исследование электропроводности ряда купратов $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода ($10 \text{ Па} - 10^5 \text{ Па}$). Для состава $LaSrCuO_{4-\delta}$ методом высокотемпературной кулонометрии определена зависимость индекса нестехиометрии по кислороду от T и $P(O_2)$. Установлено, что при $T > 670 \text{ К}$ увеличивается количество кислородных вакансий, уменьшается концентрация носителей заряда

и, как следствие, изменяется характер температурной зависимости проводимости образцов $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$.

3. Из измерений проводимости симметричных ячеек на переменном токе определены токи обмена и установлено, что граница $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}|\text{YSZ}$ является обратимой по кислороду.

4. Впервые определена ионная составляющая проводимости купрата $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ и установлено хорошее соответствие экспериментально найденных значений с величинами коэффициентов диффузии кислорода, рассчитанными по результатам компьютерного моделирования.

5. Впервые на основе результатов исследований динамико-термическим методом ^{18}O -изотопного обмена оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ определены температурные интервалы преимущественного протекания различных обменных процессов на поверхности и диффузии в объеме купратов.

6. На основании результатов компьютерного моделирования методом молекулярной динамики предложен механизм диффузии кислорода в сложных оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Показано, что транспорт кислорода в купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ обусловлен преимущественной миграцией экваториальных ионов O^{2-} в слоях (CuO_2) , в то время как подвижность анионов в блоках $(\text{La,Sr})_2\text{O}_2$ существенно ниже, а энергия активации их диффузии значительно выше. Рассчитаны температурные и концентрационные зависимости коэффициента диффузии кислорода.

Список цитируемой литературы:

1. А.А. Галкин, Г.Н. Мазо, В.В. Лунин, С. Шейрелл, Э. Кемnitz "Подвижность кислорода в оксидных многокомпонентных системах $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Y}$)" // Журн. физ. химии, **72** (1998), с. 1459.
2. В.С. Музыкантов, В.В. Поповский, Г.К. Боресков "Кинетика изотопного обмена в системе молекулярный кислород – твердый оксид" // Кинетика и катализ, **5** (1964), с. 624.
3. W. Smith, I.T. Todorov, M. Leslie "The DL_POLY molecular dynamics package" // Z. Kristallogr., **220** (2005), с. 563.
4. J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzari, A. Bezing, T.C. Huang, S.S.P. Parkin "Anomalous disappearance of high- T_c superconductivity at high hole concentration in metallic $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ " // Phys. Rev. Lett., **61** (1988), с. 1127.
5. N. Nguyen, J. Choisnet, M. Hervieu, B. Raveau "Oxygen defect K_2NiF_4 -type oxides: The compounds $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x/2+\delta}$ " // J. Solid State Chem., **39** (1981), с. 120.
6. M.W. Shafer, T. Penney, B.L. Olson "Correlation of T_c with hole concentration in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ superconductors" // Phys. Rev. B, **36** (1987), с. 4047.
7. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников "Физика полупроводников", М.: Наука, 1990, 685 с.
8. Н.Г. Букун, А.Е. Укше, Е.А. Укше "Частотный анализ импеданса и определение элементов эквивалентных схем в системах с твердыми электролитами" // Электрохимия, **29** (1993), с. 110.
9. S. Wang, X. Lu, M. Liu "Electrocatalytic properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ -based electrodes for oxygen reduction" // J. Solid State Electrochem., **6** (2002), с. 384.

10. W. Zipprich, H.D. Wiemhöfer "Measurement of ionic conductivity in mixed conducting compounds using solid electrolyte microcontacts" // *Solid State Ionics*, **135** (2000) с. 699.
11. V.V. Kharton, F.M.B. Marques "Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties" // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6** (2002) с. 261.
12. J.L. Routbort, S.J. Rothman, B.K. Flandermeyer, L.J. Nowicki, J.E. Baker "Oxygen diffusion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ " // *J. Mater. Res.*, **3** (1988), с. 116.
13. E.J. Opila, H.L. Tuller, B.J. Wuensch, J. Maier "Oxygen tracer diffusion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ single crystals" // *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993), с. 2363.
14. K. Fueki, Y. Idemoto, M. Sugiyama "Diffusion coefficient of oxygen in $(\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ and $(\text{Nd}_{0.669}\text{Ce}_{0.136}\text{Sr}_{0.195})_2\text{Cu}_{0.974}\text{O}_{4-\delta}$ " // *Ann. Chim. Fr.*, **16** (1991), с. 423.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ

1. Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Savvin S.N. " $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ceramics: synthesis, oxygen mobility and perspectives of catalytic applications" в сб. "High-Temperature Superconductors-Crystal Chemistry, Processing, and Properties" под ред. U. Balachandran, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **659** (2001), с. II9.13.1-II9.13.6.
2. G.N. Mazo, S.N. Savvin, V.V. Petrykin, I.A. Koudriashov "Oxygen mobility in layered Cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ " // *Solid State Ionics*, **141-142** (2001), с. 313-319.
3. G.N. Mazo, O.A. Shlyakhtin, S.N. Savvin "Synthesis of $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ at reduced temperatures" // *International Journal of Inorganic Materials*, **3** (2001), с. 31-35.
4. G.N. Mazo, S.N. Savvin "The molecular dynamics study of oxygen mobility in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ " // *Solid State Ionics*, **175** (2004), с. 371-374.
5. Г.Н. Мазо, С.Н. Саввин, Е.В. Мычка, Ю.А. Добровольский, Л.С. Леонова "Электропроводность купрата лантана-стронция $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ и ионная обратимость электрода на его основе" // *Электрохимия*, **41** (2005), с. 516-522.
6. S.N. Savvin, G.N. Mazo, A.K. Ivanov-Schitz "Oxygen diffusion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: molecular dynamics study" в сб. "Defect and Diffusion Forum", **242-244** (2005) "Defects and Diffusion in Ceramics-An Annual Retrospective VII", с. 27-42.
7. Лежепсков А.В., Саввин С.Н. Исследование границы раздела YSZ - $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ методом локального зондового микроанализа. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2005". Тезисы докладов. М.: МГУ, с. 85.
8. Е.В. Мычка, С.Н. Саввин. Синтез и исследование электропроводности купратов лантана-стронция. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2004". Тезисы докладов. М.: МГУ, с. 211.
9. Саввин С.Н. Подвижность кислорода и электропроводность слоистых купратов $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003". Тезисы докладов. М.: МГУ, с. 242.
10. Саввин С.Н. Подвижность кислорода и каталитические свойства купратов $(\text{La,Sr})\text{CuO}_4$. III школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения". Дубна, 2003. Тезисы докладов, с.38.

11. Саввин С.Н. Подвижность кислорода и каталитические свойства купратов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002". Тезисы докладов. М.: МГУ, с. 196.
12. С.Н. Саввин, Г. Н. Мазо. Диффузия кислорода в купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: расчет методом молекулярной динамики. 6-е Международное Собрание "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела." Черногоровка, 2002. Тезисы докладов, с.25.
13. Г. Н. Мазо, С.Н. Саввин, Э.Кемнитц. Участие купратов лантана-стронция в реакциях ^{18}O -изотопного обмена и окисления CH_4 . 6-е Международное Собрание "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела." Черногоровка, 2002. Тезисы докладов, с.97.
14. С.Н. Саввин, Е.В. Мычка, Г.Н. Мазо, Л.С. Леонова, Ю.А. Добровольский. Электропроводность сложных купратов лантана-стронция и ионная обратимость электродов на их основе. 7-е Международное Собрание "Фундаментальные проблемы ионники твердого тела". Черногоровка, 2004. Тезисы докладов, с.10.
15. S.N. Savvin, E.V. Makshina, S.Y. Istomin, G.N. Mazo, E. Kemnitz. Reactivity of oxygen and catalytic properties of complex cuprates $(\text{La,Sr})\text{CuO}_{2.5-3}$ and $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$. International Conference on Perovskites-Properties and Potential Applications. Duebendorf, Switzerland, 2005. Book of abstracts, poster P 30.
16. S.N. Savvin, G.N. Mazo, V.V. Vashook, L.S. Leonova, Y.A. Dobrovolsky. $\text{LaSrCuO}_{4-\delta}$ – perspective SOFC cathode material. 15th International Conference on Solid State Ionics. Baden-Baden, Germany, 2005. Book of abstracts, poster P 467.
17. G.N. Mazo, S.N. Savvin. The structure related properties of mixed-conducting La Sr cuprates. ECI Conference "Nonstoichiometric Compounds". Kauai, Hawaii, 2005. Book of abstracts, p. 64.
18. S.N. Savvin, E.V. Mychka, G.N. Mazo, Yu.A. Dobrovolsky, L.S. Leonova and E. Kemnitz. Complex La-Sr cuprates: perspectives for SOFC applications. 7-th International Workshop "MSU-HTSC VII". Moscow, 2004. Book of abstracts, poster P99.
19. S.N. Savvin, E.V. Mychka, G.N. Mazo, L.S. Leonova, Yu.A. Dobrovolsky. Oxygen mobility and electrical conductivity of perovskite-like cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$. E-MRS 2004 Spring Meeting. Strasbourg, France. Book of abstracts, K-IX 4.
20. G. Mazo, S. Savvin, Yu. Dobrovolsky, L. Leonova. Mobility of oxygen and electrical conductivity of layered $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ cuprates. 14th International Conference on Solid State Ionics "Materials for Energy Conversion and the Environment", Monterey, California, USA. Book of abstracts, p. III OT 11, 2003.
21. S.N. Savvin, G.N. Mazo, E. Kemnitz. Reactivity of oxygen and lattice dynamics of layered La-Sr cuprates. E-MRS 2003 Spring Meeting. Strasbourg, France. Book of abstracts, N/PI.03.
22. S.N. Savvin, G.N. Mazo, E.V. Mychka, E. Kemnitz. Mobility of oxygen and catalytic activity of Sr-doped La_2CuO_4 . 9th European Conference on Solid State Chemistry. Stuttgart, Germany. Book of abstracts, p. P174, 2003.
23. S.N. Savvin, G.N. Mazo. Lanthanum-strontium cuprates: synthesis, structure, properties. The 5-th International Conference on Solid State Chemistry 2002. Bratislava, Slovakia. Book of abstracts, P5.

24. S.N. Savvin, L.V. Borovskikh, O.A. Shlyakhtin, G.N. Mazo. Comparative analysis of oxygen mobility and catalytic properties of layered La-Sr cuprates and cobaltates. 6.Steinfurter Keramik- Seminar. Steinfurt, Germany. Book of abstracts, V-8, 2002.
25. G.N. Mazo, S.N. Savvin, L.V. Borovskikh. Oxygen mobility in complex oxides $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{4-\delta}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}$). 78th International Bunsen Discussion Meeting on Complex Oxides. Vaals, The Netherlands. Book of abstracts, poster № 11, 2002.

Автор выражает благодарность проф. Э. Кемнитцу (Университет им. Гумбольдта, г. Берлин, Германия) за предоставленную возможность проведения экспериментов с использованием динамико-термического метода изотопного обмена кислорода и каталитического окисления метана. Автор признателен фонду INTAS (индивидуальный грант 03-55-2360), Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (проекты 05-03-32715 и 05-03-32947) и фонду DAAD (стипендия Л. Эйлера) за финансовую поддержку при проведении настоящей работы. Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность д.х.н., проф. А. К. Иванову-Шицу (ИК РАН), к.х.н. А.М. Абакумову, к.х.н. А.В. Кнотько (Химический факультет МГУ), к.х.н. Л. С. Леоновой, к.х.н. Ю.А. Добровольскому (ИПХФ РАН, г. Черноголовка), д.х.н. В.В. Вашуку (Технический университет, г. Дрезден, Германия) за постоянный интерес к работе и помощь в проведении ряда экспериментов.

Отдельную благодарность автор выражает коллективу лаборатории диагностики неорганических материалов кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ за внимание и помощь в обсуждении результатов.

Принято к исполнению 21/11/2005
Исполнено 22/11/2005

Заказ № 1338
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

ИЛ 2831

РНБ Русский фонд

2006-4

27796