

На правах рукописи

ГЛАВАТСКИХ ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА

**ИОНОПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

(специальность 02 00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2004"

Работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Н.У. Венковский

Консультант:

доктор физико-математических наук

Е.Д. Полигона

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

В.В. Фомичев

кандидат химических наук

Л.И. Подзорова

Ведущая организация:

Институт химической физики им.Н.Н.Семенова РАН

Защита диссертации состоится 29 июня 2004 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.203.11 в Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д.3

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Автореферат разослан: _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



В.В. Курилкин

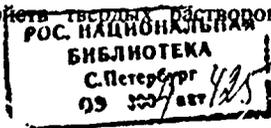
Актуальность проблемы. Твердотельные ионо- и смешанно-проводящие оксиды представляют огромный интерес в связи с перспективами их использования в качестве сенсоров, мембран, электродов или электролитов в электрохимических устройствах превращения энергии. Среди твердых электролитов наиболее широко изучены материалы на основе оксидов ZrO_2 , Bi_2O_3 и CeO_2 , стабилизированных оксидами щелочных и редкоземельных элементов. Широкое внедрение данных материалов сдерживается рядом переменных материаловедческих проблем, таких как высокая рабочая температура (>1200 K), нестабильность составов, высокая доля электронной составляющей проводимости. Учитывая повышенную значимость создания альтернативных источников энергии и решения экологических проблем, очевидна необходимость поиска и создания новых эффективных материалов с высокой коррозионной и механической стойкостью, не подверженных старению при длительной эксплуатации в условиях высоких температур.

Сравнительно недавно была выявлена высокая ионная (по кислороду) проводимость оксидных керамик галлата лантана $LaGaO_3$ со структурой перовскита, допированного катионами с более низкой степенью окисления (стронция и магния). Перспективным является применение данных твердых растворов в качестве электролитов высокотемпературных топливных элементов, позволяющих снизить рабочую температуру до ~ 800 - 1100 K, а так же — для создания керамических мембранных материалов новых технологии получения синтез газа — исходного сырья ряда важных химических продуктов.

Основные преимущества твердых электролитов на основе $LaGaO_3$ - высокая подвижность ионов кислорода, стабильность в широком диапазоне парциального давления, кислорода и относительно низкие коэффициенты теплового расширения (КТР), сопоставимые с КТР диоксида циркония.

В последние годы изучению свойств гетерозамещенных оксидов на основе галлата лантана уделяют значительное внимание. Тем не менее, все еще не установлены факторы, определяющие возможность направленного регулирования состава и микроструктуры керамик на стадиях синтеза и спекания, позволяющие создать материалы с наилучшими электропроводящими и механическими свойствами.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является поиск новых высокоэффективных ионо- и ионно-электронных проводящих оксидов на основе галлата лантана. В соответствии с поставленной целью в работе решаются следующие задачи: синтез керамических образцов твердых растворов ($La_{1-y}Sr_y$)($Ga_{1-x}Mg_x$) O_{3-z} , $x=0-0.2$, $y=0-0.2$ (система I); $La_{0.9}Sr_{0.1}(Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.5} + nBiV_2O_{5.5})$, $n=2-8$ масс.% (система II); $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Fe_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3.5}$, $x=0-1$ (система III); $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Ni_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3.5}$, $x=0-1$ (система IV); исследование особенностей фазообразования и физико-химических свойств твердых растворов, изучение



влияния катонных замещений переходными элементами (железом и никелем) и легкоплавкой добавки на параметры структуры, микроструктуру, диэлектрические и электропроводящие свойства керамик; уточнение механизма электропроводности.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование твердых растворов системы I. Установлено влияние состава исходных реагентов и условий синтеза на фазовые состояния сложных оксидов. При изучении диэлектрических и проводящих свойств керамик на основе гетерозамещенного галлата лантана (системы I, II) обнаружены эффекты диэлектрической релаксации.

Впервые синтезированы системы твердых растворов на основе гетерозамещенного галлата лантана, модифицированного легкоплавкой высокопроводящей добавкой ванадата висмута (система II) и катионами переходных элементов железа и никеля (системы III, IV). Исследованы фазовый состав, микроструктура, параметры структуры твердых растворов, термическое расширение и электропроводящие свойства. Установлены особенности перехода от ионо- к смешанно-проводящим свойствам.

Практическая значимость работы. Комплексное исследование оксидов на основе галлата лантана позволило дополнить и систематизировать ранее полученные результаты. Экспериментальные данные о параметрах структуры и свойствах новых синтезированных сложных оксидов могут быть использованы для их идентификации. Ионо- и смешанно-проводящие твердые растворы систем II-IV могут быть рекомендованы для создания керамических мембран, используемых в твердопливных ячейках и других электрохимических устройствах.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на XXXVI и XXXVII Всероссийских научных конференциях по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин (Москва, РУДН, 2000, 2001 г.); на V Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства. Реальная структура, применение", (Александров, 2001 г.); International Meeting on Ferroelectricity (Madrid, 2001 г.), на Международном симпозиуме ODPO-2002 "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (Сочи, 2002 г.), на Third International Conference on Inorganic Materials (Konstanz, Germany, 2002 г.), OSSEP Meeting on Ionic and Mixed Conductors: Methods and Processes (Aveiro, 2003 г.), International Meeting on Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems (Kyiv, 2003 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания методов исследования, экспериментальной части,

обсуждения результатов, выводов и библиографии, включающей 140 наименований. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, включая 37 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе (литературном обзоре) кратко описаны основные типы ионных проводников, их свойства и области применения. Систематизированы и критически проанализированы литературные данные по синтезу, строению и свойствам твердых растворов на основе галлата лантана со структурой псевдоскита.

Во второй главе представлены данные об исходных соединениях, описаны методы получения и исследования физико-химических свойств керамических твердых растворов. В качестве исходных соединений при синтезе образцов системы I использовали гексагидрат нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гидроксокарбонат магния $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, оксид галлия Ga_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 . Для получения образцов систем III и IV использовали оксиды галлия Ga_2O_3 , лантана La_2O_3 , магния MgO , карбонат стронция SrCO_3 , а также оксиды железа Fe_2O_3 или никеля Ni_2O_3 . Температуры и продолжительности термообработки составляли 973-1273 К для первого обжига (3-6 ч.), 1173-1773 К и (1-4 ч.) для второго и третьего. Керамические образцы системы II получали спеканием при $T_2=1473\text{-}1773\text{K}$ (2-4 ч.) спрессованных порошков, состоящих из смеси предварительно синтезированного при $T_1=1273\text{K}$ (6 ч.) сложного оксида $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3,5}$ и легкоплавкой добавки ванадата висмута BiV_2O_5 . Чистоту и индивидуальность синтезированных твердых растворов контролировали методами рентгенофазового анализа (РФА) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Для изучения строения синтезированных веществ использовали методы ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Для некоторых составов методом дифференциально-термического анализа (ДТА) получены данные о химических превращениях, происходящих в результате синтеза. Экспериментальные исследования диэлектрических и электропроводящих характеристик проведены с использованием установки, позволяющей проводить измерения в автоматическом режиме в диапазоне температур 300-1300 К, в интервале частот 1 кГц-1 МГц. Относительное линейное расширение отдельных образцов изучали методом дилатометрии в интервале температур до 1100 К.

В третьей главе (экспериментальной части) изложены результаты синтеза и изучения параметров структуры, электропроводящих и диэлектрических свойств твердых растворов на основе гстерозамещенного галлата лантана.

Ионопроводящие сложные оксиды $(La_{1-y}Sr_y)(Ga_{1-x}Mg_x)O_{3-\delta}$ (система I).

Данные ДТА и РФА позволили проследить этапы формирования перовскитной структуры на стадии синтеза. Установлено, что при использовании в качестве исходных соединений кристаллогидратов солей лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и магния $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ существенно снижается количество примесных фаз La_4SrO_7 и La_2SrO_4 по сравнению с их содержанием в образцах, синтезированных из оксидов и карбонатов. Этот эффект обусловлен высокой реакционной способностью высокодисперсных порошков, образующихся при разложении кристаллогидратов. Образование перовскитной фазы начинается в интервале температур 1073-1173 К после полного разложения солей при 653-953 К (рис. 1). Синтезированные катиондефицитные составы $(La_{0.8}Sr_{0.1}□_{0.1})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ и $(La_{0.9}□_{0.1})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ содержат так же примесную фазу $La_4Ga_2O_9$.

Результаты анализа состава отдельных зерен керамики свидетельствуют о том, что катионный состав образцов близок к номинальному (таблица 1).

Показано, что перовскитоподобные твердые растворы системы I, имеющие ромбическую симметрию кристаллической решетки, образуются при суммарном содержании стронция и магния $0 < x + y < 0.3$. В узком интервале концентраций $0.3 \leq x + y \leq 0.35$ решетка становится ромбоэдрической, а при $x + y > 0.35$ — кубической. Объем решетки монотонно возрастает от 59.31 до 59.86 Å³ при повышении значения суммарного содержания катионов стронция и магния.

В ИК-спектрах наблюдаются широкие полосы поглощения в интервале 800-600 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям M-O (M=Ga, Mg), и узкая полоса вблизи 430 см⁻¹, характеризующая в структуре перовскита деформационные колебания (рис. 2). Расщепление широкой полосы на триплет, наблюдаемое для образцов $LaGaO_3$, LSGM20/10 и LSGM15/20 типично для ромбической структуры и согласуется с данными реитгенофазового анализа. (LSGM_y/x - обозначает твердый раствор состава $(La_{1-y}Sr_y)(Ga_{1-x}Mg_x)O_{3-\delta}$). Для образцов LSGM20/17 и LSGM20/20 расщепление этой полосы на две, указывает на присутствие в образце областей (микродоменов) с более низкой симметрией, статистически распределенных в кубической матрице, подобно тому, что было установлено для оксидов на основе ZrO_2 . Данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами исследований полученными методами рамановской спектроскопии и электронной дифракции.

Микрофотографии поверхности керамики LSGM демонстрируют изменение формы, размера и упаковки зерен керамики в зависимости от катионного состава (рис. 3 а, б, в).

В результате измерения диэлектрических характеристик образцов системы I на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta(T)$ выявлены релаксационные максимумы, трактуемые в рамках теории дипольной релаксации как эффекты, связанные с

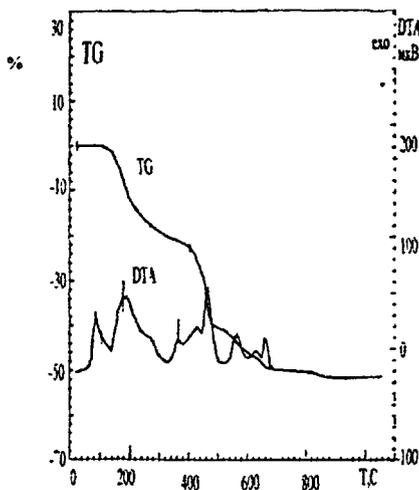


Рис.1. Дериватограмма смеси реактивов состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$.

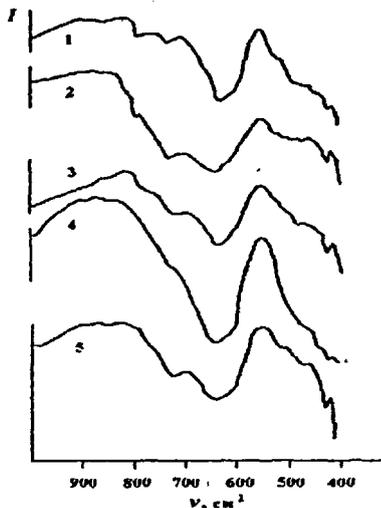


Рис.2. ИК-спектры образцов состава: $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{3.5}$ при $y/x = 0/0$ (1), 20/10 (2), 15/20 (3), 20/17 (4), 20/20 (5).

Таблица 1. Элементный состав образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{3.5}$, определенный методом микроанализа рентгеновского спектра.

Состав/Сканируемая площадь	La (± 0.02)	Sr (± 0.02)	Ga (± 0.02)	Mg (± 0.02)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$				
600×450 мкм	0.84	0.197	0.73	0.23
200×150 мкм	0.92	0.18	0.72	0.16
по зерну	0.83	0.18	0.78	0.21
"	0.99	0.18	0.68	0.15
"	0.96	0.18	0.70	0.16
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$				
100×70 мкм	0.93	0.18	0.64	0.24
по зерну	1.04	0.14	0.59	0.22
примесная фаза $(\text{La},\text{Sr})\text{GaO}_3$	0.48	0.44	1.07	0.02
"	0.53	0.42	1.01	0.08
"	0.53	0.41	1.00	0.08

В результате измерения диэлектрических характеристик образцов системы I на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ выявлены релаксационные максимумы, трактуемые в рамках теории дипольной релаксации как эффекты, связанные с формированием диполей при движении заряженных частиц (ионов) в кристаллической решетке (рис. 4). Используя уравнения (1-3):

$$-U/kT_{max} = const + \ln(f_{max} \nu T_{max}) \quad (1)$$

$$-U'/kT_{max} = const + \ln(f_{max}) \quad (2)$$

$$l^2 = \epsilon_x(U-U')/2\pi n_1 q \quad (3)$$

и значения температуры положений релаксационных максимумов, рассчитаны энергетические характеристики U и U' перескока атомов между позициями в решетке и длина диполя l (таблица 3). Рассчитанные значения параметра нестехиометрии δ позволяют предложить двухвакансионный механизм коррелированного электропереноса, который может быть обусловлен перестройкой октаэдрического окружения галлия в тетраэдрическое при наличии двух кислородных вакансий. Если исходить из модели движения одиночных вакансий, то за плечо диполя следует принять расстояние между кислородной вакансией и ближайшим ионом кислорода, равное в структуре перовскита $l \sim 2.76 \text{ \AA}$. При таком выборе величины l значения параметра кислородной нестехиометрии δ малы и не соответствуют высокой ионной проводимости твердых растворов. Для того, чтобы количество вакансий было достаточным для обеспечения высокой электропроводности оксидов, необходимо положить плечо диполя равным $l = 0.8 \text{ \AA}$, что возможно только при одновременном транспорте двух вакансий.

Таким образом, экспериментально подтверждено формирование твердых растворов со структурой перовскита в системе $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-x}Mg_x)O_{3-\delta}$. Показано изменение симметрии при увеличении суммарной концентрации катионов стронция и магния, выявлены эффекты диэлектрической релаксации, обусловленные формированием релаксирующих диполей при ионном транспорте.

Влияние легкоплавкой добавки $BiV_2O_{5.5}$ на микроструктуру и ионопроводящие свойства $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (система II). По данным рентгенофазового анализа все образцы, полученные при $T_2 > 1673 \text{ K}$, являются практически однофазными и имеют высокую плотность ($\rho = 4.6-4.8 \text{ г/см}^3$ при $n < 2$ масс.% и $\rho = 5.8-5.9 \text{ г/см}^3$ при $n = 6$ и 8 масс.%). В отдельных образцах (с $n = 0$ и 8 масс.%) зарегистрировано небольшое количество примесных фаз $Sr_3Ga_2O_6$ и $LaSrGa_3O_7$. Установлено изменение ромбоэдрической симметрии образцов (при $n = 2$, 5 масс.%) на ромбическую (при $n = 8$ масс.%). Монотонное уменьшение объема решетки от -59.9 до -59.5 Л^3 с ростом n и результаты анализа состава зерен свидетельствуют о замещении ванадием части катионов галлия в решетке основной перовскитной фазы (таблица 4).

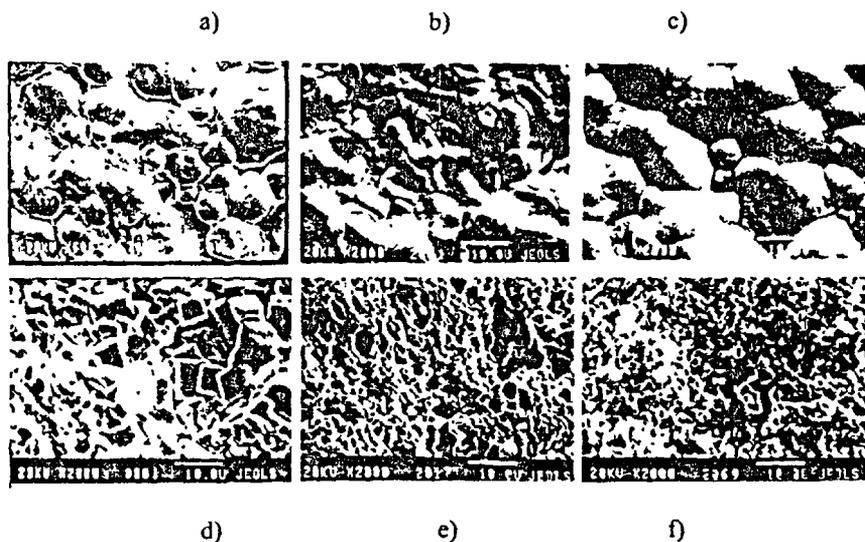


Рис.3. Микрофотографии поверхности образцов $(La_{1-y}Sr_y)(Ga_{1-x}Mg_x)O_{3-\delta}$ при $y/x = 0/0$ (a), 20/10 (b), 20/17 (c), $La_{0.9}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}O_{3-\delta} + 8$ масс.% $BiV_2O_{5.5}$ (d), $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{0.9}Mg_{0.1})_0.8Mg_{0.2}]O_{3-\delta}$, $M = Fe$ (e) и $M = Ni$ (f).

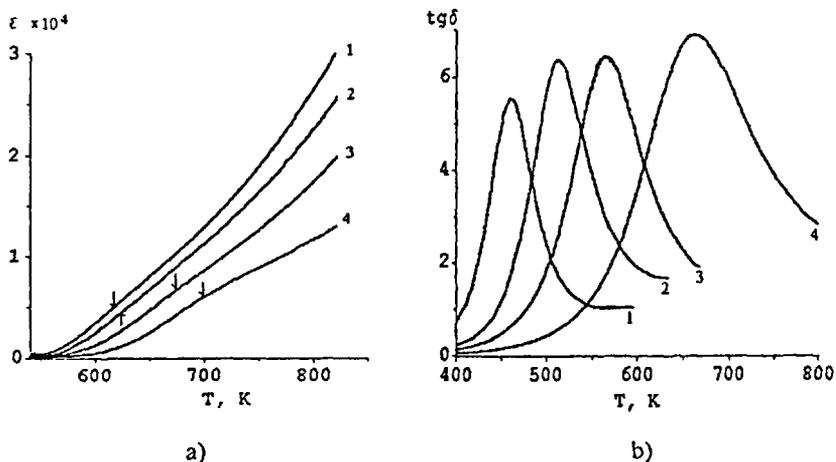


Рис.4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для керамики $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$, измеренные на частоте 1 (1), 10 (2), 80 (3), 1000 кГц (4).

Таблица 3. Экспериментальные данные и рассчитанные значения параметров релаксации в керамиках на основе галлата лантана.

Состав		LSGM20/10	LSGM20/17	LSGM20/20	LSGMF10
E_a эВ, при 1 кГц, $T > 1200$ К.		1.16	1.11	-	0.996
$U_{(e)}$, эВ		0.961 ± 0.026	1.273 ± 0.074	1.472 ± 0.131	0.49 ± 0.012
$U'_{(gr)}$, эВ		0.890 ± 0.006	1.054 ± 0.008	0.939 ± 0.054	0.415 ± 0.016
$U_{(e)} - U'_{(gr)}$, эВ		0.071	0.219	0.533	0.075
δ	Расчет из баланса валентности	0.15	0.185	0.2	0.15
	При $l = 2.76 \text{ \AA}$	0.0022	0.0071	0.017	0.0037
	при $l = 0.8 \text{ \AA}$	0.026	0.085	0.16	0.044

Таблица 4. Элементный состав образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.5} + n\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$ ($n = 5$ и 8 масс.%), определенный методом микрорентгеноспектрального анализа.

n%BiV ₂ O _{5.5} / Сканируемая площадь	La (±0.02)	Sr (±0.02)	Ga (±0.02)	Mg (±0.02)	Bi (±0.01)	V (±0.01)
5%						
400x300 мкм	0.91	0.12	0.70	0.26	0.001	0.02
400x300 мкм	0.91	0.12	0.70	0.26	0.001	0.02
зерно	0.79	0.12	0.83	0.26	0.004	0.02
граница	0.82	0.12	0.81	0.26	0.004	0.004
"	0.76	0.12	0.86	0.24	0.004	0.01
"	0.81	0.12	0.82	0.27	0.004	0
"	0.77	0.12	0.88	0.24	0.004	0
8%						
350x300 мкм	0.78	0.14	0.69	0.36	0.02	0.04
зерно	0.81	0.12	0.82	0.18	0.003	0.04
"	0.92	0.09	0.72	0.19	0.01	0.04
"	0.92	0.09	0.72	0.18	0.01	0.04

Микрофотографии поверхности образцов свидетельствуют о плотной упаковке зерен и уменьшении среднего размера зерен при увеличении концентрации добавки (рис. 3 d).

Проведенные исследования электропроводящих свойств модифицированной керамики выявили рост электропроводности при увеличении концентрации добавки. При 1000 К и 1200 К значения σ составляют 0.8 и $6.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($n=2$ масс.%), 11 и $28 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($n=5$ масс.%), т.е. более чем в 5 и 18 раз превышают соответствующие значения σ исходных образцов. Наблюдаемое повышение электропроводности объясняется явным улучшением микроструктуры (плотности керамики), обеспечивающим улучшение проводящих свойств межзеренных контактов, а также, возможно и увеличением доли электрошоу составляющей проводимости вследствие частичного замещения галлия катионами переходного элемента (ванадия) в октаэдрических позициях решетки.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости присутствуют релаксационные максимумы, однако, они сильно размыты, поэтому рассчитать параметры релаксации не удалось.

Анализ экспериментальных данных указывает на то, что введение легкоплавкой добавки интенсифицирует фазообразование и позволяет повысить плотность керамики. Кроме того, данная добавка способствует повышению ионного транспорта путем улучшения проводящих свойств межзеренных контактов и увеличению доли электронной составляющей электропроводности, вызванной замещением части позиций галлия переходным элементом ванадием

Смешанно-проводящие сложные оксиды $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ (система III). Установлено формирование ромбоэдрических твердых растворов со структурой перовскита во всей области концентраций $x=0-1$. Помимо основной фазы в керамиках выявлено незначительное количество примесной фазы $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Объем решетки V меняется не монотонно: при малых концентрациях железа ($x < 0.2$) V уменьшается, но растет при $x > 0.3$ (рис. 5). Эффект уменьшения объема можно объяснить, предположив изменение степени окисления железа от +3 до +4, так как катионы Fe^{4+} имеют меньший ионный радиус в сравнении с радиусом катионов галлия. Увеличение объема решетки при концентрации железа $x > 0.3$ имеет место вследствие увеличения относительной доли катионов Fe^{3+} с большим ионным радиусом. Формирование твердых растворов подтверждается также результатами анализа элементного состава зерен керамики (таблица 5). Размер зерен керамики снижается до 1-3 мкм при введении катионов железа (рис. 3e).

В ИК-спектрах наблюдаются широкие полосы поглощения при $800-600 \text{ см}^{-1}$ и 400 см^{-1} , типичные для структуры перовскита (рис. 6). Смещение частоты колебаний в сторону более высоких частот при увеличении концентрации железа

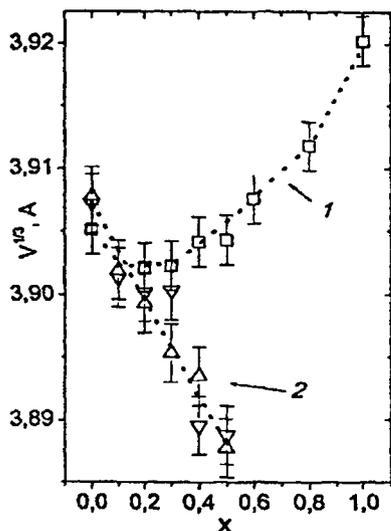


Рис.5. Концентрационная зависимость параметра $a = V^{1/3}$ для керамики $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}M_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3.5}$, $M = Fe$ (1), Ni (2).

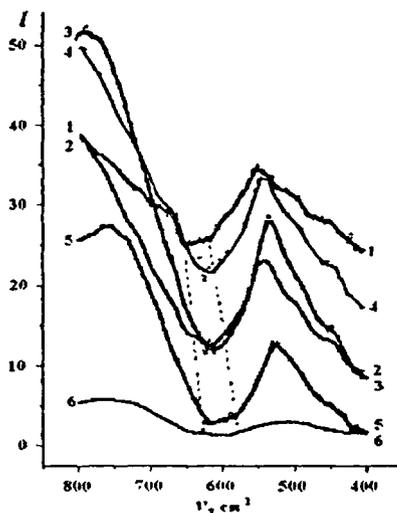


Рис.6. ИК-спектры образцов состава: $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Fe_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3.5}$ при $x=0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.5 (4), 0.6 (5), 0.8 (6).

Таблица 5. Элементный состав керамики $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Fe_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3.5}$, определенный методом микроанализа.

Состав, x		La (± 0.02)	Sr (± 0.02)	Ga (± 0.03)	Fe (± 0.03)	Mg (± 0.02)
0	A	0.64	0.11	0.55	0	0.45
	B	0.91	0.09	0.86	0	0.12
0.4	A	0.8	0.16	0.53	0.23	0.24
	B	0.80	0.08	0.34	0.36	0.30
	B	0.89	0.11	0.41	0.27	0.21
	B	0.90	0.10	0.44	0.30	0.20
1.0	A	0.87	0.10	0	0.80	0.20
	B	0.81	0.08	0	0.77	0.23

A - анализ площади 600x450 мкм

B, C - анализ отдельных зерен (~ 1.5 - 10 мкм)

(до $x < 0.4$) обусловлено ослаблением связи M-0 ($M = \text{Ga}, \text{Mg}, \text{Fe}$).

Методами термогравиметрии и дилатометрии выявлено, что потери массы и изменение коэффициента теплового расширения, максимальны для составов с $x = 0.2-0.4$. Эти эффекты коррелируют с нелинейным изменением параметров ячейки, смещением полос поглощения в ИК-спектрах и указывают на максимальное содержание слабосвязанного кислорода в решетке при данных концентрациях (рис. 7).

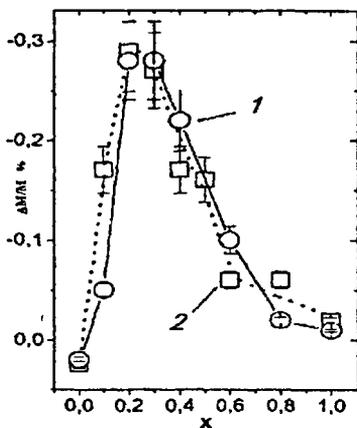
Установлено, что суммарная электропроводность керамик растет с увеличением концентрации железа, достигая максимальных значений при $x = 0.4$ ($1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 350 К и $2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 1000 К). Релаксационные максимумы на температурных зависимостях $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ выявлены только для образцов, содержащих менее 10 ат. % железа (таблица 3).

Из измерений, проведенных на постоянном токе, определена электронная составляющая электропроводности σ_e . Значения $\sigma_e < 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре и повышаются до $\sigma_e < 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 973 К, для образцов с $x = 0.1$. При введении железа электронная составляющая проводимости увеличивается более чем на 5 порядков при комнатной температуре и примерно на 3 порядка при 973 К.

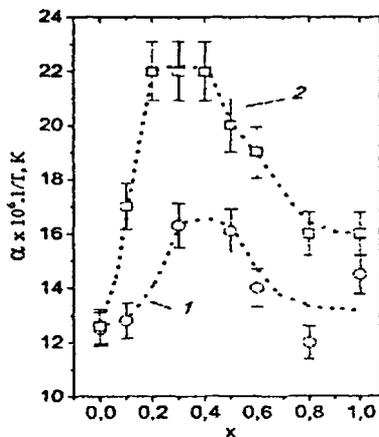
Таким образом, синтезированы твердые растворы системы $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3.5}$. В результате исследований установлено нелинейное изменение параметров решетки с ростом x , которое может быть объяснено различным содержанием разновалентных катионов железа Fe^{4+} и Fe^{3+} . Минимальное значение среднего параметра решетки, соответствует максимальным значениям потерь массы, коэффициента термического расширения и электропроводности оксидов при концентрации железа $x \sim 0.2-0.4$.

Смешанно-проводящие сложные оксиды $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3.5}$ (система IV). В системе LSGMN при $x \leq 0.8$ формируются ромбоэдрические твердые растворы со структурой перовскита. В образцах с $x > 0.4$ помимо перовскитной фазы обнаружены тетрагональная фаза $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{NiO}_4$ и кубическая фаза NiMgO_2 . Их содержание увеличивается с ростом x , и в образцах с $x > 0.8$ эти фазы являются преобладающими (рис. 8). Это заключение подтверждено данными анализа элементного состава отдельных зерен керамики (таблица 6). Объем решетки перовскита линейно уменьшается при увеличении x , что доказывает присутствие в решетке катионов никеля в степени окисления не ниже +3 (рис. 5). Введение никеля сопровождается снижением размера зерен керамики до 1-3 мкм (рис. 3f).

Установлено, что потери массы и значения коэффициента теплового расширения растут с увеличением концентрации никеля в интервале $x < 0.5$ (рис. 7). Наблюдаемые изменения обусловлены, очевидно, присутствием слабосвязанных катионов кислорода. В данной системе суммарная электропроводность керамик



a)



b)

Рис.7. Концентрационные зависимости относительной потери массы при 1073 К (а) и коэффициента теплового расширения α , рассчитанного при 1273 К (б), в керамиках $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}M_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3.6}$ с $M = Fe$ (1), Ni (2).

Таблица 6. Элементный состав керамик $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Ni_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3.6}$, определенный методом микрорентгеноспектрального анализа.

Состав, x		La (± 0.02)	Sr (± 0.02)	Ga (± 0.02)	Ni (± 0.02)	Mg (± 0.02)
0.4	A	1.00	0.12	0.48	0.44	0.17
	B	0.92	0.12	0.56	0.49	0.18
	B	1.02	0.14	0.38	0.59	0.18
0.6	A	1.01	0.16	0.33	0.68	0.12
	B	1.16	0.18	0.18	0.75	0.06
	B	1.08	0.18	0.23	0.73	0.12
	C	0.44	0.30	0.82	0.57	0.21
1.0	A	1.28	0.12	0.06	0.76	0.08
	B	1.32	0.20	0.10	0.67	0
	B	1.39	0.12	0	0.79	0
	B	1.33	0.22	0	0.79	0
	B	0.004	0	0	1.68	1.32
	B	1.28	0.08	0	1.00	0

A - анализ площади 600x450 мкм

B, C - анализ отдельных зерен (~ 1.5 - 10 мкм)

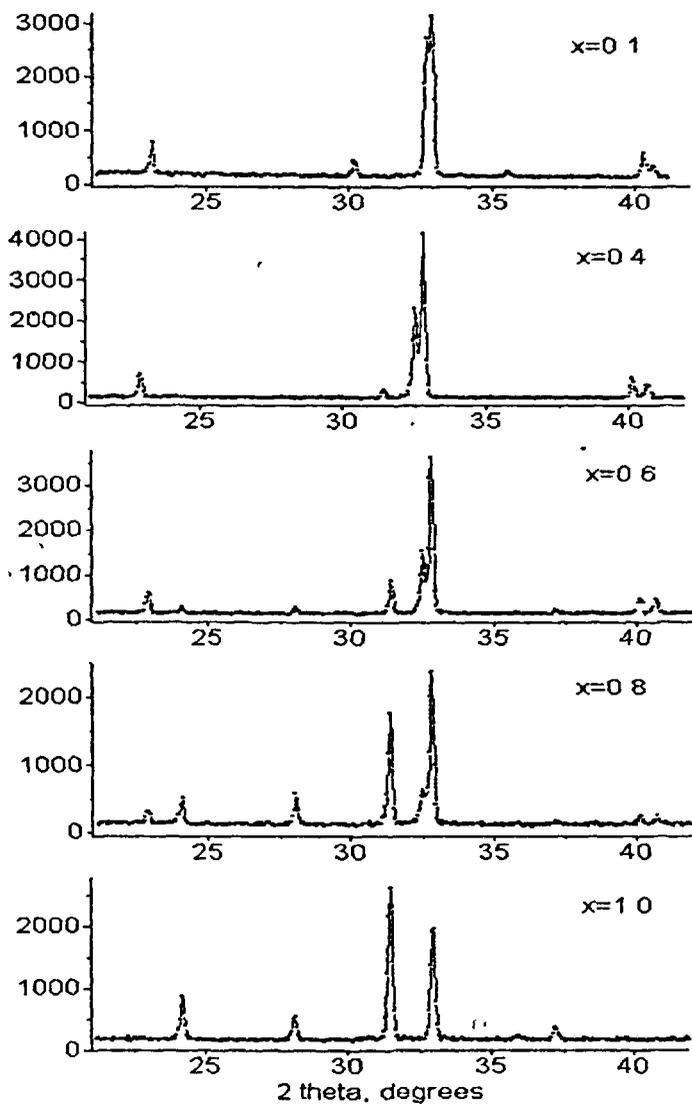


Рис 8. Дифрактограммы образцов системы $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}Ni_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{7.5}$, демонстрирующие изменение фазового состава

растет с увеличением концентрации никеля, достигая значения $\sim 2.9 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при температуре 1000 К для составов с $x=0.5$. Для $x=0.1$ – $\sigma_e \sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и $\sigma_e \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 973 К. Кроме того, введение никеля приводит к увеличению электронной составляющей проводимости на 5 порядков при комнатной температуре и на 3 порядка при 973 К.

Таким образом, при исследовании керамик $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x)_0.8\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-5}$ установлено формирование однофазных образцов при концентрациях никеля $x < 0.5$. В этом диапазоне концентраций обнаружены максимальные значения потерь массы, коэффициента теплового расширения и электропроводности сложных оксидов.

В четвертой главе проведено обсуждение результатов эксперимента и сделаны выводы:

1. Установлено улучшение фазообразования твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{3-5}$ при использовании в синтезе высокодисперсных оксидов лантана и магния, образующихся при термодеструкции гексагидрата нитрата лантана и гидроксокарбоната магния.
2. Установлены области изменения симметрии решетки сложных оксидов перовскитов (ромбическая - ромбоэдрическая - кубическая) в зависимости от концентрации катионов замещения (Sr^{2+} , Mg^{2+}). Данные ИК-спектроскопии дополняют результаты рентгенофазового анализа, указывая на формирование областей с более низкой симметрией (микродоменов) в образцах с суммарной концентрацией катионов замещения более 35 ат.%.
3. Показана эффективность введения легкоплавкой добавки $\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$ в твердые растворы гетерозамещенного галлата лантана, способствующая улучшению микроструктуры и электропроводящих характеристик керамики.
4. В результате изучения температурно-частотных зависимостей диэлектрических свойств керамических образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{3-5}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.8} + n\text{BiV}_2\text{O}_{5.5}$, и $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_0.8\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-5}$ выявлены эффекты диэлектрической релаксации. Установлена применимость двухвакансионного механизма электропереноса для изученных твердых растворов.
5. Впервые синтезированы твердые растворы $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_0.8\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}; x=0-1$). В рамках взаимосвязи «состав - структура - проводящие свойства» выявлен переход от чисто ионной к смешанной ионно-электронной проводимости при замещении галлия в октаэдрических позициях решетки перовскита катионами переходных металлов железа и никеля.
6. На основании результатов исследования параметров структуры, ИК-спектроскопии, дилатометрических и электропроводящих свойств твердых растворов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_0.8\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-5}$ сделано заключение об изменении

относительного содержания разновалентных катионов железа, замещающих галлий в решетке перовскита.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Т.Ю.Главатских, Н.У.Венковский, Г.М.Калева, А.В.Мосуиов, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович, Синтез, исследование структуры, микроструктуры и электропроводности кислородпроводящей керамики $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$, Неорганические материалы, 2001, т.37, №6, с.764-768.
2. В.В.Александровский, А.К.Аветисов, Н.У.Венковскнй, Т.Ю.Главатских, Г.М.Калсва, А.В.Мосунов, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович, Электрические свойства керамики на основе галлата лантана, Труды V Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства. Реальная структура, применение", 10-14 сентября 2001г., Александров, ВНИИСИМС, т.2, с.242-250.
3. Т.Ю.Главатских, Н.У.Венковский, Г.М.Калева, А.В.Мосунов, С.Г.-Прутенко, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович, Влияние легкоплавкой добавки на микроструктуру и электропроводящие свойства керамики $(La,Sr)(Ga,Mg)O_y$, Труды V Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства. Реальная структура, применение", 10-14 сентября 2001г., Александров, ВНИИСИМС, т.2, с.259-267.
4. Т.Ю.Главатских, Г.М.Калева, А.В.Мосунов, Н.У.Венковский, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович, Релаксационные эффекты в кислородпроводящих оксидах на основе галлата лантана $(La,Sr)(Ga,M)O_3$, M=Mg, Fe, Сборник трудов Международного симпозиума ОДРО-2002 "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", 9-12 сентября 2002 г., Сочи, ч.1, с.86-89.
5. Т.Ю.Главатских, Н.У.Венковский, В.В.Алксандровский, Н.В.Голубко, А.К.Аветисов, Г.М.Калева, А.В.Мосунов, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович, Получение и свойства кислород-селективной керамики со смешанной электронно-ионной проводимостью на основе галлата-феррита лантана. Неорганические материалы, 2003 г., т.37, №7, с.892-896.
6. Т.Ю.Главатских, Н.У.Венковский, Г.М.Калева, Е.Д.Политова, Синтез, изучение структуры и микроструктуры кислородироводящей керамики $(La,Sr)(Ga,Mg)O_3$, Тезисы докладов XXXVI Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин, 22-26 мая 2000г., Москва, РУДН, с.12-13.
7. Т.Ю.Главатских, Н.У.Венковский, А.В.Мосунов, Г.М.Калева, С.Ю.Стефанович, Е.Д.Политова, Синтез, изучение микроструктуры и электропроводящих свойств керамики $(La,Sr)(Ga,Mg,M)O_3$ (M = Fe, Ni), Тезисы докладов XXXVII Всероссийской научной конференции по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики

преподавания естественнонаучных дисциплин, 22-26 мая 2001г., Москва, РУДН, с. 12-13.

8. V.V.Aleksandrovskii, A.V.Avetisov, T.Yu.Glavatskikh, G.M.Kaleva, A.V.Mosunov, E.D.Pohtova, Phase transitions, dielectric relaxation and conductivity of the LaGaO₃-based perovskites, Abstracts of the 10th Inertational Meeting on Ferroelectricity, September 3th to 7th, 2001, Madrid, Spain, (PSIB-47) p. 82.
9. Т.Ю.Главатских, Н.У.Венковский, Г.М.Калева, А.В.Мосунов, С.Г.Прутченко, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович, Влияние легкоплавкой добавки на микроструктуру и электропроводящие свойства керамики (La,Sr)(Ga,Mg)O₃, Тезисы докладов V Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства. Реальная структура, применение", 10-14 сентября 2001 г., Александров, ВНИИСИМС, с.245.
10. В.В.Александровский, А.К.Аветисов, Н.У.Венковский, Т.Ю.Главатских*, Г.М.Калева, А.В.Мосунов, Е.Д.Политова, С.Ю.Стефанович, Электрические свойства керамики на основе галлата лантана, Тезисы докладов V Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства. Реальная структура, применение", 10-14 сентября 2001 г., Александров, ВНИИСИМС, с.248-250.
11. N.V.Golubko, V.V.Aleksandrovskii, T.Yu.Glavatskikh, N.U.Venskovskii, G.M.Kaleva, E.D.Politova, S.Yu.Stefanovich, A.K.Avetisov, A.V.Mosunov, Dielectric and transport properties of ceramics (La,Sr)(Ga,M)G (M=Mg, Fe, Ni). Abstract book, Third International Conference on Inorganic Materials, Konstanz, Germany, 7-10 September 2002, P45.
12. E.D.Politova, S.Yu.Stefanovich, A.K.Avetisov, V.V.Aleksandrovskii, T.Yu.Glavatskikh, N.V.Golubko, G.M.Kaleva, A.V.Mosunov, N.U.Venskovskii, Processing, structure, microstructure, transport properties of the oxygen conducting ceramics (La,Sr)(Ga,M)O₃ (M=Mg, Fe, Ni), Abstract book OSSEP Meeting on Ionic and mixed conductors: Methods and Processes, Aveiro, April 10-12, 2003, TP4.
13. E.D.Politova, S.Yu.Stefanovich, A.K.Avetisov, V.V.Aleksandrovskii, T.Yu.Glavatskikh, N.V.Golubko, G.M.Kaleva, A.V.Mosunov, T.V.Polteva, N.U.Venskovskii, Structure, microstructure and transport properties of mixed conducting LaGaO₃-based perovskite ceramics, Abstract book NATO Workshop on Mixed Ionic-Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems, Kyiv, June 1-5, 2003, p.39.



Главатских Татьяна Юрьевна

ИОНОПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

На основе ионно-кислородного проводника галлата лантана получены керамические образцы систем твердых растворов перовскитоподобной структуры $(La_{1-y}Sr_y)(Ga_{1-x}Mg_x)O_{3-\delta}$, $x, y = 0 \div 0.2$; $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta} + nBiV_2O_5$, $n = 2 - 8$ масс.%, $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}M_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3-\delta}$, $x = 0 \div 1$; $M = Fe, Ni$. Твердые растворы исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, ИК-спектроскопии, дилатометрии, термогравиметрии и диэлектрической спектроскопии. Изучено влияние исходных соединений и температуры термообработки на фазовый состав и параметры структуры и микроструктуры сложных оксидов. Показано последовательное изменение структуры твердых растворов при гетеровалентных замещениях, выявлены эффекты диэлектрической релаксации, установлена связь между явлениями потери массы, термического расширения и электропроводящими характеристиками керамических оксидов.

Glavatskikh Tatiana Yur'evna

ION-CONDUCTING OXIDES ON THE BASE OF LANTHANUM GALLATE: SYNTHESIS, STRUCTURE, MICROSTRUCTURE, AND PHYSICO- CHEMICAL PROPERTIES

Ceramic solid solutions on the base of ion-conducting lanthanum gallate with perovskite-like structure $(La_{1-y}Sr_y)(Ga_{1-x}Mg_x)O_{3-\delta}$, $x, y = 0 \div 0.2$; $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta} + nBiV_2O_5$, $n = 2 - 8$ mass.%, $(La_{0.9}Sr_{0.1})[(Ga_{1-x}M_x)_{0.8}Mg_{0.2}]O_{3-\delta}$, $x = 0 \div 1$; $M = Fe, Ni$, have been prepared. Solid solutions have been studied by means of the X-ray diffraction, electron microscopy, microprobe analysis methods, IR-spectroscopy, dilatometry, thermogravimetry, and dielectric spectroscopy. The influence of initial reagents and thermal treatment conditions on phase content and parameters of structure and microstructure have been studied. The consequent changes of structure of the heterosubstituted solid solutions have been shown; the dielectric relaxation effects revealed, and interrelation between the mass loss, the thermal expansion phenomena, and electroconducting properties of ceramics established.

№ 10605

Подписано в печать 18.05.04. Формат 60×84/16.
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1 . Заказ 438

Типография Издательства РУДН
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3