

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 544.22

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$

© 2020 г. Н. Е. Волкова^а, А. П. Галайда^{а,б,*}, А. И. Дягилева^а, Л. Я. Гаврилова^а, В. А. Черепанов^а

^а Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620000, Екатеринбург, Россия

^б Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, Россия

*e-mail: anastasia.galaida@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Сложные оксиды $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0, 0.7$) синтезированы по глицерин-нитратной технологии при 1100°C на воздухе. Температурные зависимости общей электропроводности, коэффициента Зеебека и термического расширения составов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0, 0.7$) изучены в интервале температур $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ при $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. Рассчитаны средние значения КТР на линейных участках зависимостей $\Delta L/L = f(T)$. Показано, что исследуемые образцы обладают полупроводниковым характером проводимости. Установлено, что увеличение концентрации кобальта приводит к увеличению общей электропроводности образцов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$. Из зависимостей общей электропроводности оксидов в координатах Аррениуса рассчитаны энергии активации проводимости. Установлено, что температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ имеет положительные значения в интервале $25\text{--}1100^\circ\text{C}$, что свидетельствует о преимущественно дырочном характере проводимости.

Ключевые слова: сложные оксиды, фазы Раддлсдена–Поппера, кристаллическая структура, термическое расширение, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453720120328

Сложные оксиды $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{Me}_{1-y}\text{Me}'_y\text{O}_{4\pm\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент, M – щелочно-земельный элемент, Me, Me' – $3d$ -металл), кристаллизующиеся в структурном типе K_2NiF_4 , являются перспективными для использования в качестве электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров и др. [1–5]. Широкий спектр применения этих оксидов обусловлен их стабильностью в широких интервалах температур и давлений, а также быстрым ионным транспортом в совокупности с высокими значениями электронно-ионной проводимости [1–3].

Ранее нами была установлена возможность формирования твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$, в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.7$ [6, 7]. Было показано, что увеличение содержания кобальта в $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$ приводит к изменению кристаллической структуры оксидов от орторомбической (пр. гр. *Vmab*) к тетрагональной (*I4/mmm*). Содержание кислорода в ферритах и кобальтитах самария и кальция со структурой ти-

па K_2NiF_4 , близко к стехиометрическому и практически не изменяется при нагревании от комнатной температуры до 1100°C на воздухе: $\text{SmCaCoO}_{3.96}$ [8] и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3.96}$ [9]. В настоящей работе было изучено влияние частичного замещения железа кобальтом на термические и электротранспортные свойства твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов для исследования осуществлялся по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид самария Sm_2O_3 (марка СМО-Л) и карбонат кальция CaCO_3 (квалификация “ч.д.а.”), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, металлический кобальт, оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (квалификация “ч.д.а.”), а также азотную кислоту HNO_3 (квалификация “ч.д.а.”) для растворения исходных реагентов и глицерин (квалификация “ч.д.а.”) в качестве хе-

латного агента и органического топлива для пиролиза реагирующей смеси. Металлический кобальт получали восстановлением из оксида Co_3O_4 (квалификация “ос.ч.”) при 500–600°C в потоке водорода. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта через каждые 20 ч. После отжига образцы медленно охлаждали до комнатной температуры.

Фазовый состав образцов определяли с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $2\Theta = 20^\circ - 90^\circ$, шаг $0.01^\circ - 0.04^\circ$, экспозиция 2–10 с) при комнатной температуре на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы Fullprof 2008.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1000°C со скоростью нагрева и охлаждения 2 К/мин. Определение общей электропроводности и коэффициента Зеебека проводили на керамических образцах четырехконтактным методом с платиновыми электродами.

Керамические бруски ($3 \times 4 \times 30$ мм) для измерения относительного термического расширения и электропроводности получали прессованием порошков исследуемых оксидов с добавлением 2–3 капель этилового спирта под давлением 60–80 бар с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при 1250°C в течение 14 ч и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 50 К/ч.

Относительная плотность спеченных образцов, составила 92% от теоретического значения.

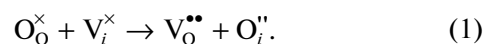
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения влияния частичного замещения железа кобальтом на термические и электро-транспортные свойства оксидов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ были выбраны составы с $y = 0$ и 0.7, кристаллизующиеся, соответственно, в орторомбической и тетрагональной структурах [6, 7].

Температурные зависимости относительного линейного расширения оксидов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$, полученные в режимах нагрева и охлаждения, в сравнении с опубликованными ранее данными для $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ [9] и $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8], приведены на рис. 1.

Все dilatометрические кривые демонстрируют значительный гистерезис, и заметную нели-

нейность, особенно в процессе охлаждения. Содержание кислорода в $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ [9] и $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8] и по предварительным термogravиметрическим испытаниям в исследуемых оксидах при изменении температуры от 25 до 1100°C, остается практически неизменным. Следовательно, в этом случае изменение химического состава, часто приводящее к появлению изломов на dilatометрических кривых оксидов со структурой перовскита, называемое “химическим расширением”, не может служить причиной нелинейности, и тем более гистерезиса. Возможность изменения спинового состояния ионов $3d$ -металлов при нагревании, привлекаемая для объяснения температурных зависимостей электропроводности в частично замещенных никелатах лантана $\text{La}_{2-x}\text{M}_x(\text{Ni,Fe})\text{O}_4$ [10–12], не была подтверждена для $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$, который оставался парамагнитным в температурном интервале 25–900°C [8]. Тут будет уместно упомянуть, что структура типа K_2NiF_4 является слоистой, и может быть представлена последовательным чередованием слоев перовскита (ABO_3) и слоев каменной соли (АО). Еще одним процессом, который характерен для оксидов со структурой типа K_2NiF_4 , и будет приводить к изменению параметров элементарной ячейки в отсутствие потерь кислорода при повышении температуры, является выход кислорода из регулярных узлов слоя перовскита (ABO_3) в вакантные междоузельные позиции слоя каменной соли (АО):



Такой процесс, как правило, приводит к заметному увеличению параметра c , при небольшом уменьшении параметра a [10–12]. Наличие гистерезиса на dilatометрических кривых можно объяснить кинетическими причинами. Процесс возвращения кислорода из междоузельных позиций в регулярные узлы при охлаждении (реакция, обратная процессу (1)), протекает медленнее прямого процесса (1). При прямом переходе вероятность того, что вблизи регулярного узла кислорода окажется пустая междоузельная позиция, гораздо больше, по сравнению с вероятностью нахождения рядом с междоузельным ионом кислорода соответствующей вакансии в слое перовскита.

Большая нелинейность dilatометрических кривых для оксидов, обогащенных железом, и смещение излома на кривых охлаждения в низкотемпературную область для них может свидетельствовать о меньшей подвижности кислорода вследствие большей прочности связи Fe–O (409 кДж/моль) по сравнению с Co–O (368 кДж/моль) [13].

Линейные участки зависимостей $\Delta L/L = f(T)$ $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$ в соот-

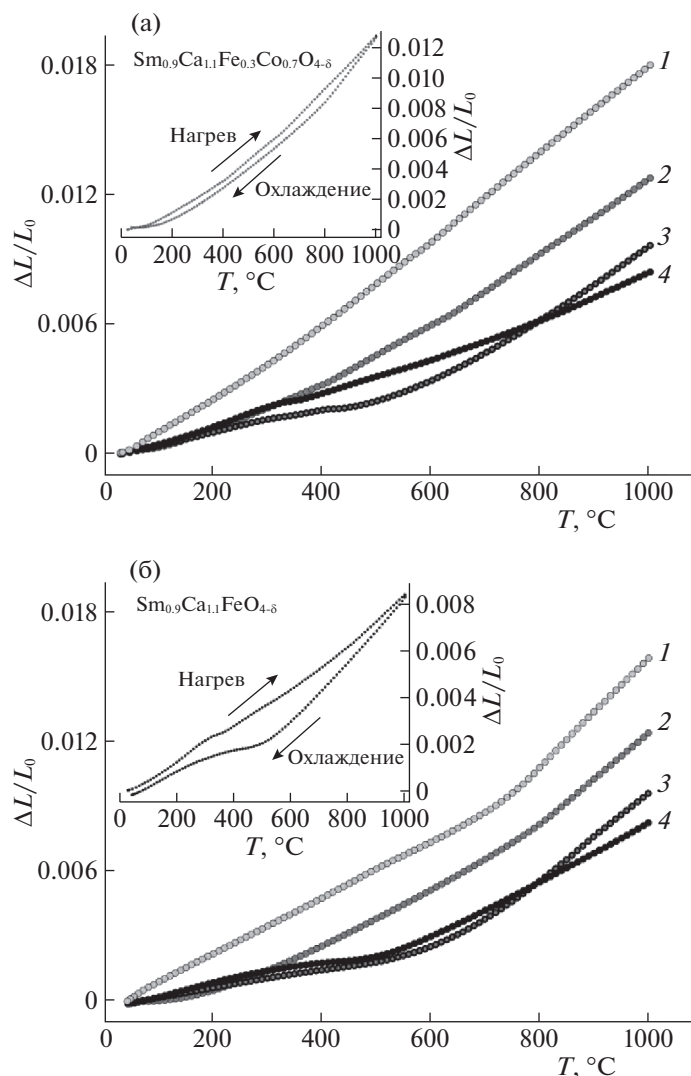


Рис. 1. Зависимости относительного линейного термического расширения сложных оксидов: 1 – $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8], 2 – $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$, 3 – $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$, [9], 4 – $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ от температуры на воздухе, полученные в режиме нагрева (а) и охлаждения (б).

ветствующих температурных интервалах были статистически обработаны для определения средних коэффициентов термического расширения (КТР) сложных оксидов (табл. 1).

Зависимости общей электропроводности от температуры для сложных оксидов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$ в сравнении с $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8] и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ [9], а также температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса $\ln(\sigma T) - 1/T$ показаны на рис. 2.

Приведенные зависимости свидетельствуют о выраженном полупроводниковом характере проводимости. Резкое снижение электропроводности при увеличении содержания железа обусловлено тем, что последние служат в качестве ловушек электронных дырок, что уменьшает

подвижность основных носителей заряда. Подобная тенденция к снижению проводимости отмечалась ранее для ряда сложнооксидных материалов [14–17]. Максимальные значения общей электропроводности и энергии активации проводимости E_A сложных оксидов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$ приведены в табл. 2. Энергия активации была рассчитана по тангенсу угла наклона на линейных участках зависимостей $\ln(\sigma T) - 1/T$.

Поскольку в изучаемых материалах содержание кислорода остается практически неизменным во всем температурном интервале, при увеличении температуры от 25 до 600°C, прирост электропроводности связан лишь с увеличением подвижности электронных дырок. При $T > 600^\circ\text{C}$ реализуется увеличение концентрации дырочных

Таблица 1. Значения средних КТР керамических образцов $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8], $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0, 0.3$ [9], 0.7)

Состав	Режим	ΔT	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8]	нагрев	25–580°C 580–1100°C	17.7(1) 20.2(1)
	охлаждение	750–1100°C	25.9(1)
$\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{4-\delta}$	охлаждение	50–700°C	12.7(1)
		350–780°C	13.6(1)
$\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{4-\delta}$ [9]		800–1000°C	21.3(1)
		25–400°C	4.4(1)
$\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{FeO}_{4-\delta}$		730–1000°C	20.2(1)
		540–1000°C	13.0(1)

носителей заряда вследствие активного протекания реакции диспропорционирования:



и

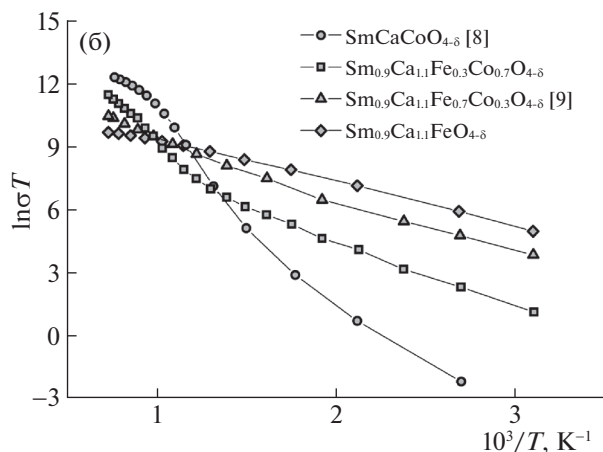
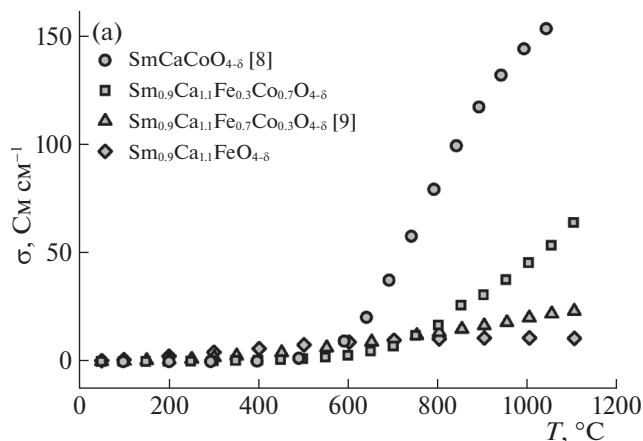
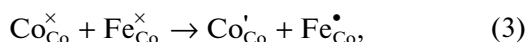


Рис. 2. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8] и $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0, 0.3$ [9], 0.7) (a) и зависимости проводимости от температуры в координатах Аррениуса (b).

что существенно изменяет наклон температурной зависимости общей электропроводности. Процесс диспропорционирования зарядового состояния ионов кобальта в родственных перовскитах вблизи 600°C описан в классической работе Гуде-нафа [18].

Значения высокотемпературной электропроводности $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{FeO}_{4-\delta}$ значительно меньше таковых для $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8]. Последнее свидетельствует в пользу того, что процесс диспропорционирования в феррите происходит в существенно меньшей степени, по сравнению с кобальтитом. Кроме того, электронные дырки более прочно локализованы на атомах железа, чем на атомах кобальта, что снижает их подвижность в родственных ферритах [17].

Коэффициент термо-ЭДС для $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{FeO}_{4-\delta}$ имеет положительные значения в интервале 25–1100°C (рис. 3), что подтверждает преимущественно дырочный характер проводимости. Минимум на зависимости коэффициента термо-ЭДС для $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{FeO}_{4-\delta}$ около 400°C соответ-

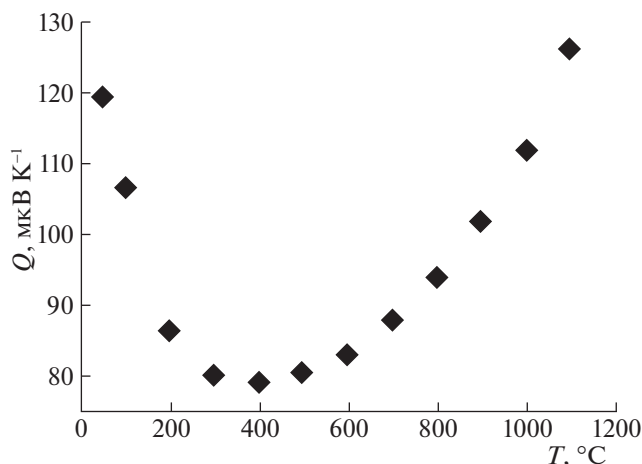


Рис. 3. Зависимости коэффициента Зеебека для оксида $\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{1,1}\text{FeO}_{4-\delta}$ от температуры.

Таблица 2. Энергии активации проводимости и максимальные значения общей электропроводности сложных оксидов $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8], $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0, 0.3$ [9], 0.7)

Состав	σ_{\max} , См см^{-1}	E_A , эВ	ΔT
$\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ [8]	153.5	0.52	25–400°C
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$	64.1	0.27	25–400°C
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ [9]	23.3	0.19	25–250°C
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$	10.8	0.18	25–700°C

ствует небольшому перегибу на температурной зависимости электропроводности.

Ранее было показано, что сложные оксиды $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ обладают преимущественно дырочным типом проводимости [8, 9].

Таким образом, частичное замещение железа на кобальт в феррите самария кальция $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 заметно уменьшает гистерезис термического расширения керамики, и увеличивает значения высокотемпературной проводимости. Нелинейный характер дилатометрических кривых может быть связан с собственным разупорядочением кислородной подрешетки, связанным с особенностями слоистой кристаллической структуры оксидов. Этот процесс должен приводить к высокой подвижности ионов кислорода, что может быть использовано для практического применения этих материалов в качестве электродов в электрохимических устройствах или кислородных мембран со смешанной проводимостью, однако это требует дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FEUZ-2020-0052), по постановлению № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Istomin S.Ya., Antipov E.V.* // Russ Chem Rev. 2013. V. 82. P. 686.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390>
- Dailly J., Fourcade S., Largeteau A. et al.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 5847.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.034>
- Daroukh M.Al., Vashook V.V., Ullmann H. et al.* // Solid State Ionics. 2003. V. 158. P. 141.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00773-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00773-7)
- Sun C., Hui R., Roller J.* // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. P. 1125.
<https://doi.org/10.1007/s10008-009-0932-0>
- Tsipis E.V., Kharton V.V.* // Ibid. 2008. V. 12. P. 1367.
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0611-6>
- Хвостова Л.В., Галайда А.П., Маклакова А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 1059.
- Галайда А.П., Волкова Н.Е., Старцева А.А. и др.* // ЖСХ. 2019. Т. 60. с. 823.
- Galayda A.P., Volkova N.E., Gavrilova L.Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 718. P. 288.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.044>
- Galayda A.P., Volkova N.E., Dyagileva A.I. et al.* // Chimica Techno Acta. 2018. V. 5. P. 159.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.4.01>
- Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.* // RSC Adv. 2016 V. 6. P. 72905.
<https://doi.org/10.1039/c6ra13335e>
- Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al.* // Solid State Sciences. 2017. V. 72. P. 134.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.016>
- Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 753. P. 491.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.178>
- Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. MGH, 1999. 1291 p.
- Elkalashy Sh.I., Gilev A.R., Aksenova T.V. et al.* // Solid State Ionics. 2018. V. 316. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.028>
- Lee K.T., Manthiram A.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1521.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.002>
- Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U. et al.* // Solid State Ionics. 1995. V. 76. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00245-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00245-N)
- Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2013. V. 204. P. 219.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.06.001>
- Raccah P.M., Goodenough J.B.* // Phys. Rev. 1967. V. 155. P. 932.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.932>