

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ НОВЫХ
ПРОТОН-ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ
ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.
ПРОЕКТ № 202**

Координаторы: д-р хим. наук Мацкевич Н. И., д-р физ.-мат. наук Курмаев Э. З.

Исполнители: ИНХ СО РАН, ИФМ УрО РАН

Синтезированы новые фазы в системах Ва—Се (М)—О (М = In, Ga): $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,05, 0,1$) и $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,25, 0,5$). Рассчитаны и сопоставлены факторы Толлера-на, стабильность, энтальпии гидратации и транспортные свойства для цератов стронция и бария. На основании проведенного анализа вышеуказанных свойств предположено, что $\text{BaIn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaGa}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ могут быть более стабильными и иметь более высокие транспортные свойства, чем BaCeO_3 . Полученные фазы кристаллизуются в орторомбической пространственной группе *Pnma*. Ниже приведена кристаллическая структура соединения $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 1).

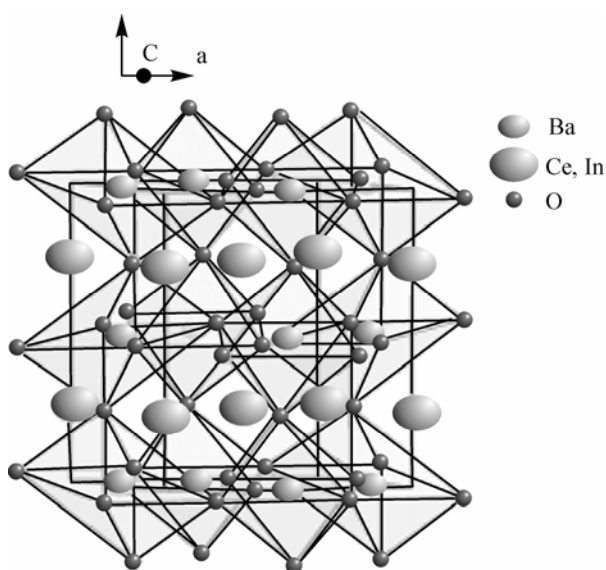


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,25, x = 0$).

Fig. 1. Crystal structure of $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.25, x = 0$).

С использованием экспериментальных данных, полученных методом растворной калориметрии, рассчитаны стандартные энтальпии образования $\text{SrRE}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_{2,975}$ (RE = Y, Gd), энтальпии образования $\text{SrRE}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_{2,975}$ из смесей бинарных оксидов, а также энтальпии реакций взаимодействия $\text{SrRE}_{0,05}\text{Ce}_{0,95}\text{O}_{2,975}$ с водой с образованием $\text{Sr}(\text{OH})_2$, CeO_2 , RE_2O_3 . Обнаружена корреляция между энтальпиями гидратации и протонной проводимостью, которая выражается в том, что при уменьшении энтальпии гидратации уменьшается протонная проводимость от Y-легированного SrCeO_3 к Gd-легированному SrCeO_3 и нелегированному SrCeO_3 . Данная корреляция дает возможность проследить изменение протонной проводимости для ряда соединений.

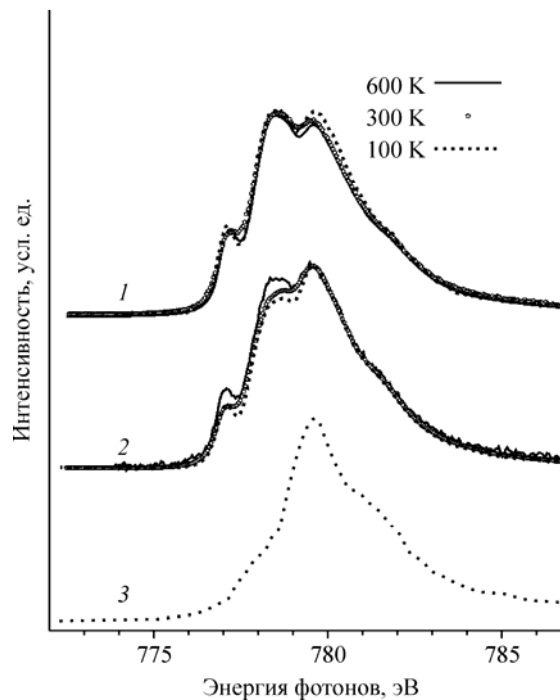
Проведены исследования валентной полосы и полосы проводимости $\text{SrCe}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$ и $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_3$ по рентгеновским O 1s-абсорбционным и O K α -эмиссионным спектрам и найдены изменения, индуцированные примесями Y и Gd. Для сложных перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{MnO}_3$ методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено наличие двух фаз, отличающихся спиновыми состояниями ионов кобальта и марганца и оценено относительное содержание ионов Co^{2+} и Co^{3+} (рис. 2).

Для перовскитоподобных нестехиометрических ферратов SrFeO_x установлен эффект увеличения энергетической щели при кислородной нестехиометрии. Найдено, что зарядовая компенсация осуществляется как за счет увеличения валентного состояния ионов железа от 3+ до 4+, так и за счет формирования дырок в 2p-состояниях кислорода. На основании

Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные Co $2p_{3/2}$ -спектры для $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ фаз P1 (1) и P2 (2) и LaCoO_3 (3).

Fig. 2. X-ray absorption Co $2p_{3/2}$ spectra of P1 (1) and P2 (2) phases of $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ and LaCoO_3 (3).

рентгеноспектральных исследований с применением синхротронного излучения установлено, что в дефектных кобальтатах Li_xCoO_2 зарядовая компенсация осуществляется только за счет формирования дырок в $2p$ -состояниях кислорода, без изменения валентного состояния ионов кобальта, которое остается равным $3+$. Экспериментально найдены свидетельства фазового разделения в этих соединениях. Результаты важны для разработки материалов для датчиков измерения влаги, концентрации водорода и, в частности, для электрохимических устройств, обеспечивающих обратимое превращение химической энергии в электрическую.



Основные публикации

Нет (проект выполнялся 1 год).