

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 54-165+537.311.3+536.413+537.621.4

ЧИЖОВА
Екатерина Анатольевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me – Mn, Co, Ni)**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2005

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете

Научный руководитель –

доктор химических наук, профессор
Башкиров Леонид Андреевич,
УО «Белорусский государственный
технологический университет», кафедра
физической и коллоидной химии

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Кулак Анатолий Иосифович,
Институт общей и неорганической химии
НАН Беларуси;

кандидат химических наук, доцент
Полуян Алексей Федорович,
УО «Белорусский государственный
университет», кафедра физической химии

Опонирующая организация –

УО «Белорусский государственный
университет информатики и
радиоэлектроники»

Защита состоится 7 июня 2005 г. в 10 ⁰⁰ на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 в Белорусском государственном университете по адресу: 220050, г. Минск, пр-т Ф. Скорины, 4, ауд. 334 (гл. корп.)

Телефон ученого секретаря: 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан ___ мая 2005 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций, доктор химических наук, доцент



Е.А. Стрельцов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Соединения со структурой перовскита или подобной ей обладают комплексом интересных и практически важных свойств, среди которых высокотемпературная сверхпроводимость купратов ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и др.), гигантский магнорезистивный эффект манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ) (LaMnO_3 и др.). В последнее время большой интерес уделяется слоистым перовскитоподобным ферритам $\text{R}\text{BaFe}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$, кобальтитам $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$, манганитам $\text{R}\text{BaMn}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$, а также феррокупратам $\text{R}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{R} - \text{Y}$, РЗЭ). Последние представляют особый интерес, являясь пограничными между различными классами перовскитоподобных соединений (купратов и ферритов).

У перовскитоподобного кислороддефицитного соединения YBaCuFeO_5 обнаружен ряд аномалий электрических и магнитных свойств. В связи с этим представляет значительный интерес исследование влияния замещения ионов в различных катионных подрешетках фазы YBaCuFeO_5 на ее кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Вероятно, таким образом можно будет управлять как величиной обнаруженных для YBaCuFeO_5 аномалий электрофизических свойств, так и смещать эти аномалии в сторону увеличения или уменьшения температур. Изоморфное замещение иттрия РЗЭ изучено достаточно полно, в то время как замещение железа кобальтом в кристаллической структуре YBaCuFeO_5 исследовано недостаточно, а замещение железа марганцем и никелем ранее не исследовалось.

В связи с этим представляется актуальным изучение влияния замещения железа в кристаллической структуре YBaCuFeO_5 другими 3d-элементами на кристаллическую структуру и физико-химические свойства.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнена в рамках конкурсных проектов, финансируемых Министерством образования РБ (№ г.р. 19991133) (1999–2000 гг.), Белорусским республиканским Фондом фундаментальных исследований (гранты X20M-066, X03M-049) и Международным научно-техническим центром (проект В-625).

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось исследование влияния замещения железа марганцем, кобальтом и никелем на кристаллическую структуру и свойства (термическое расширение, термическая стабильность, электропроводность, термо-ЭДС, диэлектрические потери, магнитная восприимчивость, каталитические и сенсорные свойства) твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ ($\text{Me} - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие задачи исследования:

- синтезировать твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni), изучить влияние природы 3d-металлов и степени замещения ионов железа ионами этих металлов на параметры их кристаллической структуры;
- исследовать влияние температуры, природы замещающего железо металла и степени замещения железа марганцем, кобальтом и никелем на физико-химические свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni);
- изучить влияние температуры, природы и содержания в воздухе примесей различных газов на электропроводность пленочных образцов феррокупратов и исследовать возможность их применения в качестве рабочих элементов химических сенсоров газов;
- исследовать каталитические свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni) в реакции окисления углеводородов кислородом воздуха.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются твердые растворы феррокупратов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni). Предметом исследования являются кристаллическая структура, ИК-спектры, термическое расширение, электрические, магнитные, сенсорные и каталитические свойства этих твердых растворов.

Методология и методы проведенного исследования. Для решения поставленных в работе задач использовались следующие методы: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, дилатометрия, 2-х и 4-х контактные методы измерения электропроводности на постоянном и переменном токе, метод Фарадея измерения магнитной восприимчивости.

Научная новизна и значимость полученных результатов. В процессе выполнения работы были получены результаты, обладающие научной новизной, которая заключается в следующем:

- впервые получены твердые растворы феррокупратов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Ni), изучена их структура;
- впервые изучено влияние замещения железа марганцем, кобальтом и никелем на термическое расширение, электропроводность, термо-ЭДС, магнитную восприимчивость твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni);
- впервые исследована каталитическая активность твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni) в реакции окисления углеводородов кислородом воздуха;
- впервые изучена чувствительность пленочных образцов твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni) к присутствию различных газов в атмосфере воздуха и показана перспективность их использования в качестве рабочих элементов химических сенсоров газов.

Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов. Результаты исследования каталитической активности $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni) указывают на возможность их использования в качестве катализаторов окисления углеводородов.

Исследование газочувствительных свойств феррокупратов позволяют рекомендовать твердый раствор $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_5$ в качестве материала для создания рабочих элементов химических сенсоров газов, чувствительных к присутствию в атмосфере паров кислородсодержащих органических соединений.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- результаты исследования структуры твердых растворов феррокупратов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni), позволившие установить влияние природы 3d-металла и степени замещения ионов железа ионами этого металла на параметры кристаллической структуры этих феррокупратов;
- результаты исследования физико-химических свойств твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni), позволившие установить влияние степени замещения ионов железа ионами 3d-металлов и природы этих металлов на электропроводность, термо-ЭДС, магнитную восприимчивость и другие свойства твердых растворов феррокупратов;
- результаты исследования каталитической активности твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni) в реакции окисления углеводородов кислородом воздуха;
- результаты исследования влияния температуры, природы и содержания в воздухе примесей различных газов на электропроводность пленочных образцов YBaCuFeO_5 , $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_5$, $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_5$, $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_5$.

Личный вклад соискателя. Основная часть работы выполнена диссертантом самостоятельно, отдельные эксперименты были проведены совместно с соавторами работ, представленных ниже. Некоторые методические и теоретические вопросы обсуждались с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация результатов диссертации. Результаты работы были представлены и доложены на международных конференциях “Phase Diagrams in Material Science” (PDMS-VI) (Киев, 2001), “Third International Conference on Inorganic Materials” (2002, Констанц, Германия), “10th International Meeting on Chemical Sensors” (2004, Цукуба, Япония), “High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering” (2004, Moscow), “Solid State Chemistry” (2004, Прага, Чехия), “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (2004 г., Кисловодск, Россия), “7th, 8th и 9th European Conferences on Solid State Chemistry” (1999, Мадрид, Испания; 2001, Осло, Норвегия; 2003, Штуттгарт, Германия), Всероссийских конференциях “Химия твердого тела и функциональ-

ные материалы” (2000, 2004, Екатеринбург, Россия), “Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности” (1999, Минск), “Новые технологии в химической промышленности” (2002, Минск), “Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (2003, Минск), «Молодежь в науке–2004» (2004, Минск), «V Республиканской научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов Республики Беларусь НИРС-2000» (2000, Гродно), а также на ежегодных научно-технических конференциях БГТУ.

Опубликованность результатов. По результатам диссертации опубликовано 23 научные работы, в том числе 7 статей (2 статьи в научных журналах, 4 статьи в сборниках трудов БГТУ и 1 статья в сборнике трудов молодых ученых НАН Б), 7 статей в материалах конференций, 9 тезисов докладов. Общее количество страниц опубликованных материалов составило 71.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников. Полный объем диссертации составляет 123 страницы, в том числе 72 рисунка (28 стр.) и 21 таблица (9 стр.). Список использованных источников включает в себя 137 наименований (12 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и общей характеристике работы обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору литературы. Обобщены и проанализированы литературные данные по кристаллической структуре и физико-химическим свойствам некоторых кислороддефицитных перовскитов (типа $RMe_2O_{5.5\pm\delta}$ (R-Y, PЗЭ; Me - Mg, Ca, Sr, Ba; M - Cr, Mn, Fe, Co, Cu), $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). Обобщены данные по структуре и свойствам феррокупратов редкоземельных элементов.

Приведены литературные данные по методикам синтеза, кристаллической структуре и физико-химическим свойствам соединения $YBaCuFeO_{5+\delta}$. Это соединение имеет тетрагональную (почти псевдокубическую) кристаллическую ячейку. Его кристаллическая структура образована двойными слоями пирамид CuO_5 и FeO_5 , имеющих общие вершины. Эти слои расположены перпендикулярно оси c и отделены друг от друга ионами иттрия. Ионы бария расположены в пустотах медь-железо-кислородных слоев. При этом в литературе нет единого мнения о степени упорядочения ионов меди и железа в слоях $(CuFeO_5)_\infty$.

Согласно литературным данным, феррокупрат иттрия-бария претерпевает несколько магнитных фазовых переходов, два из которых отнесены авторами к переходам антиферромагнетик I \leftrightarrow антиферромагнетик II (вблизи 240 К) и антиферромагнетик \leftrightarrow парамагнетик (вблизи 475 К). Сведения о твердых растворах на основе феррокупрата иттрия-бария крайне скудны. Так, имеются

данные о влиянии частичного замещения иттрия кальцием и бария магнием, кальцием и стронцием на структуру и свойства твердых растворов. В литературе описана структура твердых растворов на основе феррокупрата иттрия-бария с замещением ионов железа или меди ионами кобальта, а также исследована их термическая стабильность в различных газовых средах. Данные по другим свойствам твердых растворов с замещением ионов железа в структуре феррокупрата иттрия-бария отсутствуют.

Вторая глава содержит описание методик получения и исследования физико-химических свойств феррокупратов. Твердые растворы $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ ($Me = Co, Mn, Ni$) синтезировали керамическим методом из Y_2O_3 (Ит-О-В), $BaCO_3$ (ч.), NiO (ос.ч.10-2), CuO (ч.д.а.), Fe_2O_3 (ос.ч. 2-4), Mn_2O_3 (ос.ч. 11-2), Co_3O_4 (ч.д.а.) на воздухе при температуре 1173 К в течение 40 часов с несколькими промежуточными перепирианиями, затем образцы спекали в течение 5 часов при 1273 К.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Инфракрасные спектры синтезированных соединений в интервале частот $200-1500\text{ см}^{-1}$ записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на приборах Specord M80 и Nexus фирмы Thermo Nicolet.

Термическую стабильность образца $YBaCuFeO_5$ и твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ изучали в неизотермических условиях на дериватографе системы PAULIK- PAULIK- ERDEY на воздухе в интервале температур 293-1273 К со скоростью нагрева 10 К/мин (материал тигля – оксид алюминия, материал эталона – оксид алюминия, масса порошкообразной навески 1-1.5 г).

Термическое расширение синтезированных образцов исследовали dilatометрическим методом на кварцевом dilatометре с индикатором часового типа (точность шкалы индикатора $\pm 0,001\text{ мм}$).

Электропроводность образцов измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 293-1023 К четырехзондовым методом. Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определяли на переменном токе (1МГц). Термо- ЭДС измеряли в интервале температур 300 – 1000 К.

Магнитную восприимчивость $YBaCuFeO_5$ и твердых растворов $YBaCuFe_{0,9}Me_{0,1}O_5$ ($Me = Co, Mn, Ni$) определяли методом Фарадея в интервале температур 100 – 700 К в поле $H = 4.5\text{ кЭ}$, а твердых растворов $YBaCuFe_{0,8}Co_{0,2}O_5$ и $YBaCuFe_{0,7}Co_{0,3}O_5$ – в диапазоне температур 77 – 1200 К в поле $H = 8.6\text{ кЭ}$.

Для исследования каталитических свойств твердых растворов из синтезированных порошков феррокупратов формировали гранулы, спекали их, измеряли удельную поверхность полученных катализаторов методом БЭТ, затем гранулами наполняли реактор и через него пропускали пропан-бутановую смесь с воздухом. Каталитическую активность твердых растворов феррокупратов оценивали по степени окисления углеводородов, определяемой по остаточному содержанию углеводородов на выходе из реактора.

Для исследования сенсорных свойств методом трафаретной печати получали слои на диэлектрических подложках. На полученные в результате спекания при 1273 К в течение 30 мин. слои наносили серебряные контакты. Оценку сенсорных свойств полученных слоев (толстых пленок) проводили по разнице величин электросопротивления, измеренных двухконтактным методом на постоянном токе в газовом потоке чистого воздуха и в потоке воздуха, содержащего примесь газа-аналита, отнесенной к электросопротивлению пленки в потоке чистого воздуха.

В третьей главе изложены результаты исследования физико-химических свойств твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$. Были получены образцы с $x = 0, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Как показал рентгенофазовый анализ, однофазные образцы твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ были получены до значений $x = 0.1$ (рис. 1). На рентгеновских дифрактограммах образцов с $x > 0.1$, помимо рефлексов, соответствующих твердому раствору $\text{YBaCu}(\text{Fe},\text{Mn})\text{O}_5$, обнаружены дополнительные рефлексы, идентифицированные нами как рефлексы фаз $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и BaMnO_3 (рис. 2). Кристаллическая структура однофазных твердых растворов соответствовала структуре базового соединения. Параметры кристаллической ячейки твердых растворов с замещением железа марганцем менялись немонотонно (табл. 1).

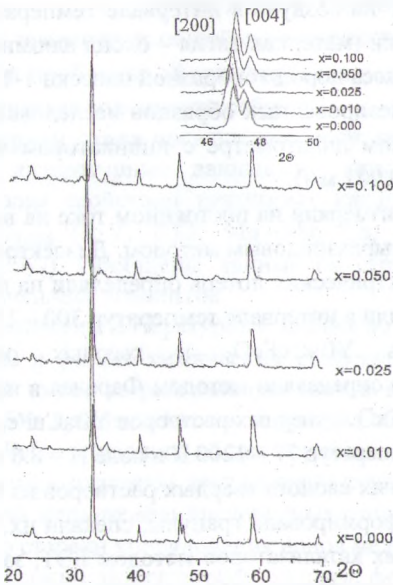


Рис. 1 Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение)

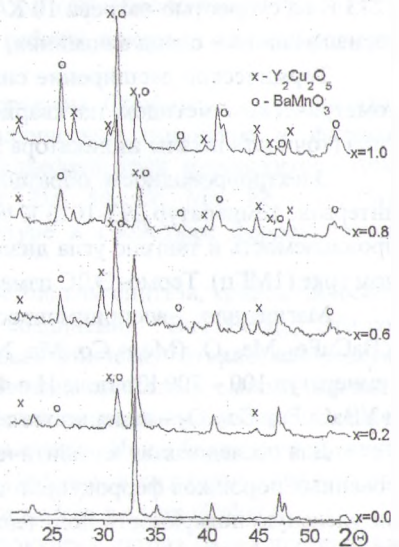


Рис. 2 Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ ($x = 0, 0.2, 0.6, 0.8, 1$) ($\text{CuK}\alpha$ излучение).

Таблица 1.

Параметры (а, с) и объем (V) элементарной ячейки, степень тетрагонального искажения (η), рентгенографическая ($\rho_{\text{рентг}}$), экспериментальная ($\rho_{\text{эксп}}$), относительная (ρ) плотности твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$

x	a, нм	c, нм	$10^3 \cdot V, \text{нм}^3$	$\eta=c/(2 \cdot a)$	$\rho_{\text{рентг}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\rho, \%$
0.000	0.3865	0.7656	114.4	0.9904	6.18	5.96	96
0.010	0.3868	0.7662	114.6	0.9904	6.17	4.48	73
0.025	0.3872	0.7666	114.9	0.9899	6.15	5.67	92
0.050	0.3868	0.7656	114.5	0.9897	6.17	5.06	82
0.100	0.3843	0.7649	113.0	0.9952	6.26	4.98	80

На ИК-спектрах поглощения однофазных твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$, как и для фазы YBaCuFeO_5 (рис. 3), обнаружены три полосы поглощения при $372\text{--}380 \text{ см}^{-1}$ (ν_1), $572\text{--}580 \text{ см}^{-1}$ (ν_2) и $650\text{--}652 \text{ см}^{-1}$ (ν_3), соответствующие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям $\text{Cu}(\text{Fe})\text{--O--Cu}(\text{Fe})$ связей в базальных плоскостях $[\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2]_{\infty}$, а также валентным колебаниям Cu--O--Fe связей между этими плоскостями (ν_3). Величины $\nu_1 - \nu_3$ мало меняются при замещении железа марганцем: полосы поглощения, соответствующие ν_1 и ν_2 , несколько смещаются в сторону меньших волновых чисел, а ν_3 практически не меняется. На ИК-спектре образца $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_5$ появляются дополнительные слабо выраженные полосы поглощения, что свидетельствует о том, что образец неоднороден.

Соединение YBaCuFeO_5 и твердый раствор на его основе $\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_5$ в интервале температур $293 - 1093 \text{ К}$ на воздухе (при скорости нагрева $10 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$) были термически стабильны. Согласно dilatометрическим данным, твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ не претерпевают структурных фазовых переходов на воздухе в интервале температур $293 - 1093 \text{ К}$. Коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) для твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_5$ и $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_5$ были одинаковы и имели значение $(13.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, в то время как для базового соединения YBaCuFeO_5 , $\alpha = (14.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Электропроводность твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ во всем исследованном интервале температур носила полупроводниковый характер.

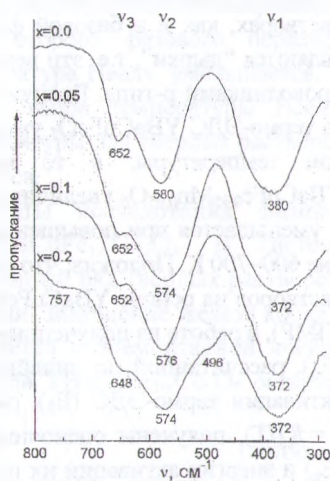


Рис. 3. ИК-спектры поглощения твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$.

Уменьшение электропроводности твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ по сравнению с базовой фазой YBaCuFeO_5 (рис. 4), вероятно, обусловлено тем, что по крайней мере часть ионов марганца находится в кристаллической решетке в четырехвалентном состоянии, которое является более характерным для марганца на воздухе. Коэффициент термо-ЭДС твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ во всем исследованном интервале температур был положительным. Это указывает на то, что основными носителями заряда в этих твердых растворах, как и в базовой фазе YBaCuFeO_5 , являются “дырки”, т.е. эти вещества являются проводниками p-типа. Величина коэффициента термо-ЭДС YBaCuFeO_5 уменьшается с ростом температуры, в то время как для $\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_5$ увеличивается при малых и уменьшается при повышенных температурах, проходя через максимум в районе 600–700 К. Положив, что для описания электрической проводимости твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 справедлива модель поляронов малого радиуса (ПМП), в работе из полученных значений энергии активации электропроводности (E_σ), рассчитанной по линейным участкам зависимости $\ln\sigma T=f(1/T)$, и энергии активации термо-ЭДС (E_S), рассчитанной по линейным участкам зависимостей $S=f(1/T)$, получены оценочные величины энергии активации носителей заряда (E_n) и энергии активации их подвижности (E_m). При этом $E_\sigma=E_n+E_m$, $E_n=E_S$, тогда $E_m=E_\sigma-E_S$ (табл. 2).

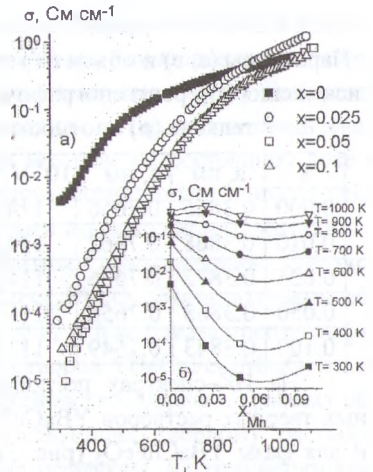


Рис. 4. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости удельной электропроводности $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$

Таблица 2.

Значения энергии активации, рассчитанные по результатам измерения электропроводности и термо-ЭДС (E_σ , E_S , E_m), а также значения температур изломов (T_σ) на зависимостях $\ln\sigma T=f(1/T)$ твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$

x		0.000	0.025	0.050	0.100
E_σ , эВ	$300-T_\sigma$	0.24 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.30 ± 0.01
	$T_\sigma-1100$		0.51 ± 0.01	0.59 ± 0.01	0.56 ± 0.01
T_σ , К		-	490	460	460
$E_S=E_n$, эВ		0.12 ± 0.01	-	0.31 ± 0.03	-
E_m , эВ		0.12 ± 0.01	-	0.28 ± 0.04	-

Сравнивая значения E_n и E_m для YBaCuFeO_5 и $\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_5$, можно заключить, что частичное замещение железа марганцем в YBaCuFeO_5 приводит

как к увеличению энергии возбуждения (активации) носителей заряда (рост E_n), так и к затруднению миграции носителей заряда—"дырок" (рост E_m), что согласуется с данными, полученными из ИК-спектров (смещение полос поглощения ν_1 и ν_2 в сторону меньших волновых чисел).

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Mn_xO_5$ обнаружены аномалии, температуры которых составили 455 К, 530 К и 540 К для степеней замещения $x = 0.0, 0.05$ и 0.10 соответственно.

На температурной зависимости магнитной восприимчивости $YBaCuFeO_5$ наблюдаются два излома: при температурах 285 К и 480 К, при которых протекают фазовые переходы. Температура первого фазового перехода (антиферромагнетик I – антиферромагнетик II) при замещении железа марганцем увеличивается, в то время как температура второго фазового перехода (антиферромагнетик II – парамагнетик), т.е. температура Нееля, уменьшается. В парамагнитной области, т.е. при температурах выше температуры Нееля, зависимость магнитной восприимчивости от температуры для твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Mn_xO_5$ подчиняется закону Кюри – Вейсса.

В четвертой главе изложены результаты исследования физико-химических свойств твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Co_xO_5$. В системе $YBaCuFeO_5 - YBaCuCoO_5$ обнаружен неограниченный ряд твердых растворов, что хорошо согласуется с литературными данными. Замещение железа кобальтом приводит к заметному уменьшению параметра c элементарной ячейки (табл. 3), тогда как параметр a твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Co_xO_5$ остается практически неизменным вплоть до $x = 1.0$.

Таблица 3

Параметры (a , c) и объем (V) элементарной ячейки, степень тетрагонального искажения (η), рентгенографическая ($\rho_{\text{рент}}$), экспериментальная ($\rho_{\text{экс}}$), относительная (ρ) плотности твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Co_xO_5$

x	a , нм	c , нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	$\eta = c/(2 \cdot a)$	$\rho_{\text{рент}}$, г·см ⁻³	$\rho_{\text{экс}}$, г·см ⁻³	ρ , %
0.000	0.3865	0.7656	114.4	0.9904	6.18	5.96	96
0.010	0.3877	0.7675	115.4	0.9898	6.13	4.44	72
0.025	0.3869	0.7656	114.6	0.9894	6.17	4.98	81
0.050	0.3870	0.7652	114.6	0.9886	6.17	4.96	80
0.100	0.3859	0.7634	113.7	0.9891	6.22	5.37	86
0.200	0.3874	0.7649	114.8	0.9911	6.17	5.28	86
0.300	0.3874	0.7634	114.6	0.9853	6.18	5.35	87
0.400	0.3868	0.7611	113.9	0.9838	6.23	5.06	81
0.600	0.3869	0.7596	113.7	0.9816	6.25	5.28	84
0.800	0.3870	0.7570	113.4	0.9780	6.27	5.81	93
1.000	0.3870	0.7549	113.1	0.9753	6.30	5.89	93

Замещение железа кобальтом приводит к смещению полос ИК-спектра ν_1 и ν_2 в сторону меньших (максимально соответственно на 8 и 17 см^{-1}), а ν_3 – в сторону больших (максимально на 9 см^{-1}) значений частот (рис. 5). Таким образом, увеличение x в $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ приводит к постепенному уменьшению энергии связей металл-кислород в базальных плоскостях – $[\text{Cu}(\text{Fe})\text{O}_2]_{\infty}$ – слоев. Энергия связи металл-кислород в $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Fe}-$ цепочках кристаллической структуры $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ увеличивается, что согласуется с уменьшением параметра c элементарной ячейки.

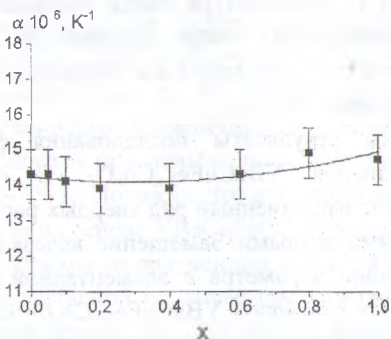


Рис. 6. Концентрационная зависимость КЛТР твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$

Твердый раствор $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_5$ на воздухе в интервале температур 293 – 1093 К (при скорости нагрева 10 $\text{К}\cdot\text{мин}^{-1}$) был термически стабилен. На температурных зависимостях относительного удлинения для твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, как и в случае $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$, во всем исследованном интервале температур не обнаружено никаких аномалий. Как видно из рис.6, КЛТР твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, в пределах погрешности, практически не изменяется при замещении железа кобальтом.

Результаты измерения электропроводности твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ приведены на рис. 7. Аномалии на зависимостях $\sigma = f(x)$ для

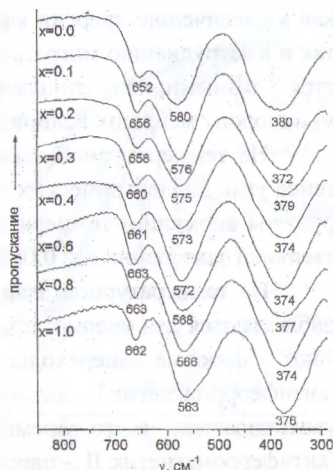


Рис. 5. ИК-спектры твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$

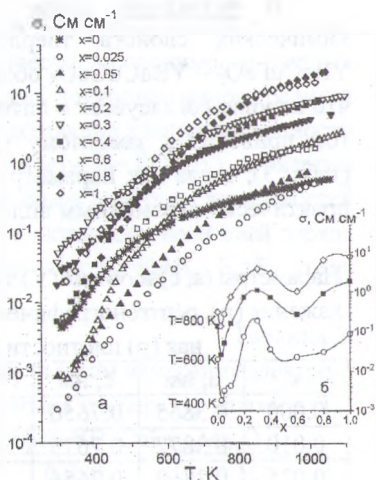


Рис. 7. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости электропроводности твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$.

соединений $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, наиболее ярко выраженные при температурах, близких к комнатной, могут быть обусловлены различиями в зарядовом и спиновом состояниях ионов кобальта, входящих в состав твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, а также различной степенью упорядочения катионов 3d-металлов в структуре этих соединений.

Согласно данным измерения термо-ЭДС, твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ также являются проводниками p-типа. Коэффициент термо-ЭДС твердых растворов увеличивается при малых и уменьшается при повышенных температурах, проходя через максимум в районе 480 К. Значения энергии активации электропроводности (E_σ) и термо-ЭДС (E_S) представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Значения температур изломов (T_{σ_1} , T_{σ_2}) на зависимостях $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, а также энергий активации процессов переноса заряда (E_σ , E_S , E_n , E_m) в твердых растворах $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$, рассчитанные по результатам измерения электропроводности и термо-ЭДС.

x	E_σ , эВ			T_{σ_1} , К	T_{σ_2} , К	$E_S = E_n$, эВ	E_m , эВ
	$T < T_{\sigma_1}$	$T_{\sigma_1} - T_{\sigma_2}$	$T_{\sigma_2} < T$				
0.000	0.24			—	—	0.12	0.12
0.025	0.24	0.45		510	—	—	—
0.050	0.10	0.41		410	—	—	—
0.100	0.39			—	—	0.10	0.29
0.200	0.18	0.30		390	—	—	—
0.300	0.12	0.31		430	—	0.17	0.14
0.400	0.19	0.35		375	—	—	—
0.600	0.12	0.33	0.18	380	880	—	—
0.800	0.14	0.45		380	—	—	—
1.000	0.14	0.39	0.25	390	795	—	—

Частичное замещение железа кобальтом приводит к смещению аномалий диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в сторону меньших температур (455 К для YBaCuFeO_5 и 380 К для $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_5$).

Твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ также претерпевают два магнитных фазовых перехода. Замещение железа кобальтом приводит к заметному уменьшению магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ по сравнению с соединением YBaCuFeO_5 и практически не влияет на величину их температуры Нееля. Величины магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ для $x=0.1, 0.2, 0.3$ близки. В пара-

магнитной области температурная зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Co_xO_5$ подчиняется закону Кюри – Вейсса.

В пятой главе приведены результаты изучения физико-химических свойств твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$. Согласно данным РФА, замещение ионов железа ионами никеля при данных условиях синтеза протекает не более чем на 30 мол.%. На дифрактограммах реакционных смесей, содержащих более 30 мол.% никеля, помимо рефлексов, соответствующих твердому раствору $YBaCu(Fe,Ni)O_5$, обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие фазам типа Y_2BaCuO_5 , Y_2BaNiO_5 , $NiCuO_2$, $BaCuO_2$.

Таблица 5.

Параметры a , c (нм) и объем ($V \cdot 10^3$ нм³) элементарной ячейки, степень тетрагонального искажения η ($\eta=c/(2 \cdot a)$), рентгенографическая ($\rho_{\text{рентг}}$, г·см⁻³), экспериментальная ($\rho_{\text{эксп}}$, г·см⁻³), относительная (ρ , %) плотности твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$

x	a , нм	c , нм	$10^3 \cdot V$, нм ³	η	$\rho_{\text{рентг}}$, г·см ⁻³	$\rho_{\text{эксп}}$, г·см ⁻³	ρ , %
0.000	0.3865	0.7656	114.6	0.9904	6.18	5.96	96
0.010	0.3869	0.7656	114.6	0.9894	6.17	4.59	74
0.025	0.3873	0.7664	115.0	0.9894	6.15	4.91	80
0.050	0.3870	0.7649	114.6	0.9882	6.17	5.02	81
0.100	0.3864	0.7626	113.9	0.9868	6.21	5.03	81
0.200	0.3859	0.7611	113.3	0.9861	6.27	4.21	67
0.300	0.3878	0.7618	114.5	0.9822	6.21	5.02	81

Кристаллическая структура однофазных твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ ($0.0 \leq x < 0.3$) соответствует структуре соединения $YBaCuFeO_5$, а параметры элементарной ячейки изменяются незначительно и немонотонно (табл. 5).

Как видно из рисунка 8, замещение железа никелем приводит к смещению полос ν_1 и ν_2 в сторону меньших, а ν_3 – в сторону больших значений. Таким образом, увеличение x в $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ приводит к постепенному уменьшению энергии связей металл–кислород в $-\text{[CuO}_2\text{]}_\infty$, $-\text{[FeO}_2\text{]}_\infty$ слоях и увеличению энергии связей в $-\text{Cu-O-Fe-}$ цепочках кристаллической структуры $YBaCuFeO_5$. Такое изменение энергии связей металл–кислород должно привести к увеличению степени перекрывания $\text{Cu}(\text{Fe})3d$ - и $\text{O}2p$ -орбиталей в струк-

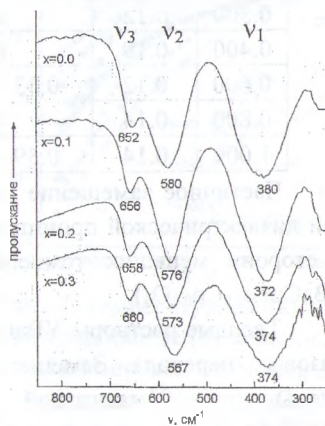


Рис. 8. ИК-спектры твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$.

туре YBaCuFeO_5 , и, как следствие, к росту проводимости твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$, что и наблюдается на практике.

Твердый раствор $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_5$ в интервале температур 293 – 1093 К на воздухе (при скорости нагрева $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$) был термически стабилен. Данные ДТА, ТГ и дилатометрии свидетельствуют об отсутствии структурных переходов в этих фазах на воздухе в интервале температур 293 – 1093 К. Коэффициент линейного термического расширения в целом уменьшается с увеличением степени замещения железа никелем, что согласуется с результатами РФА и ИК-спектроскопии, указывающими на упрочнение структуры этих фаз при замещении железа никелем. КЛТР этих твердых растворов составил $(12.5\text{--}14.4)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

S , мкВ K^{-1}

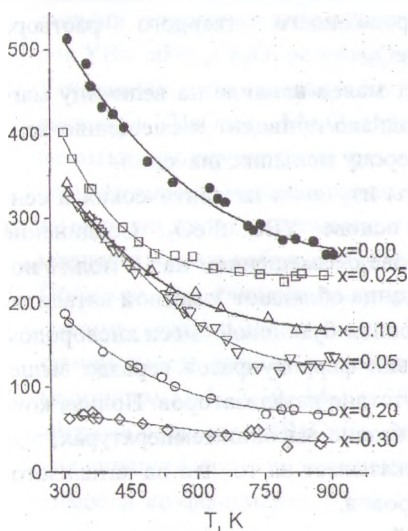


Рис. 10 Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$.

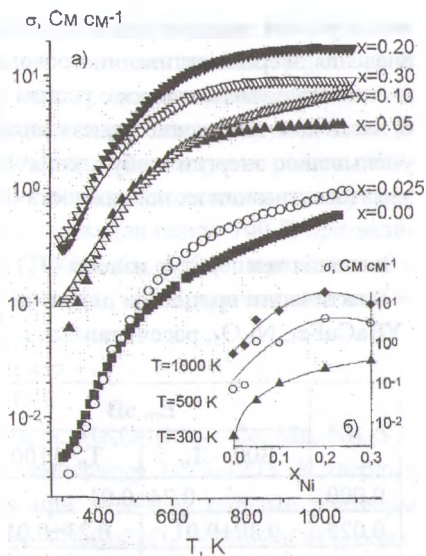


Рис. 9. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости электропроводности твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$.

Электропроводность твердых растворов в целом возрастает при увеличении степени замещения железа никелем (рис. 9). Проводимость образцов с $x = 0.2$ (0.3) при температурах выше 1000 (900) К перестает зависеть от температуры, что, видимо, обусловлено «истощением» примесных носителей заряда. Увеличение электропроводности при замещении железа никелем может быть связано с тем, что никель находится в структуре $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ частично или полностью в степени окисления +2. Образование при этом «дырок» приводит к увеличению концентрации носителей заряда в твердых растворах $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$, являющихся проводниками р-типа. Величина коэффициента термо-ЭДС (рис. 10) никель-замещенных твердых растворов уменьша-

ется с ростом температуры и с увеличением степени замещения железа никелем. Значения энергии активации проводимости и термо-ЭДС фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ в целом также уменьшаются с ростом x . Как видно из данных, приведенных в табл. 6, частичное замещение железа никелем в $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ в целом приводит к уменьшению энергии возбуждения носителей заряда - «дырок» (E_n) и увеличению энергии активации их подвижности (E_m).

Таблица 6.

Значения температур излома (T_σ) на зависимостях $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и энергий активации процессов переноса заряда (E_n , E_S , E_m) в твердых растворах $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$, рассчитанных по результатам измерения электропроводности и термо-ЭДС.

x	E_σ , эВ		T_σ , К	$E_S = E_n$, эВ	E_m , эВ
	$300 - T_\sigma$	$T_\sigma - 1100$			
0.000	0.24±0.01		—	0.12±0.01	0.12±0.01
0.025	0.30±0.01	0.23±0.01	630	0.07±0.01	0.23±0.01
0.050	0.23±0.01	0.10±0.01	610	0.12±0.01	0.11±0.01
0.100	0.23±0.01	0.21±0.01	785	0.08±0.01	0.15±0.01
0.200	0.24±0.01	0.12±0.01	700	0.05±0.01	0.19±0.01
0.300	0.19±0.01	0.08±0.01	775	0.02±0.002	0.17±0.01

Температура аномалии диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для низкопроводящего твердого раствора $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_5$ меньше, чем для YBaCuFeO_5 .

Замещение железа никелем оказывает малое влияние на величину магнитной восприимчивости феррокупратов, однако приводит к смещению температур магнитных фазовых переходов в сторону меньших значений.

В шестой главе изложены результаты изучения каталитических и сенсорных свойств твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 . Соединение YBaCuFeO_5 и твердые растворы на его основе с замещением на 10 мол.% ионов железа ионами никеля, кобальта и марганца обладают заметной каталитической активностью в реакции окисления пропан-бутановой смеси кислородом воздуха (степень превращения в присутствии феррокупратов гораздо выше, чем при термическом окислении, т.е. в отсутствие катализаторов. Полная конверсия углеводородов достигается при достаточно высоких температурах, при этом отсутствие в продуктах реакции СО указывает на то, что на катализаторах происходит полное окисление углеводородов.

В присутствии газов-восстановителей сопротивление толстых пленок состава YBaCuFeO_5 , $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_5$, $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Me}_{0,1}\text{O}_5$ (Me – Mn, Co), а также активного слоя рабочего элемента (РЭ) состава $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_5$

увеличивается, что характерно для полупроводников р-типа. Наибольшую чувствительность эти объекты проявили на наличие в атмосфере паров ацетилацетона, этанола и 1,4-диоксана, менее чувствительны пленки и рабочий элемент к присутствию в воздухе аммиака. Температурная зависимость отклика пленки и активного слоя РЭ имеет максимум в районе 600–700 К, причем отклик РЭ гораздо больше отклика толстопленочного образца. Температура максимального отклика пленок составила около 700 К при величине отклика 80 % на этанол для пленки YBaCuFeO_5 , 615 К при отклике в 105 % на 1,4-диоксан для пленки $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_5$, 650 К при отклике в 60 % на ацетилацетон для пленки $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Co, Mn, Ni). Установлено, что на воздухе в интервале температур 1173–1273 К твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ образуются при $x \leq 0,1$, твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ – при $x \leq 0,3$. В системе YBaCuFeO_5 – YBaCuCoO_5 обнаружено существование неограниченного ряда твердых растворов. Показано, что параметры элементарной ячейки при замещении железа марганцем и никелем изменяются незначительно и немонотонно, проходя через максимум при $x = 0,025$ для $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$. Замещение железа кобальтом приводит к заметному уменьшению параметра c элементарной ячейки и степени тетрагонального искажения, тогда как параметр a твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ остается практически неизменным [1-4, 6, 7, 9].
2. Установлено, что на воздухе в интервале температур 300 – 1273 К твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Co, Mn, Ni) термически стабильны и не испытывают структурных фазовых превращений. КЛТР твердых растворов незначительно уменьшается по сравнению с базовой фазой YBaCuFeO_5 при замещении железа марганцем и никелем и практически не меняется при замещении железа кобальтом [1-4, 7-9, 12, 14, 18].
3. Показано, что твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ являются полупроводниками р-типа. Проводимость $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ увеличивается при замещении железа никелем и кобальтом и уменьшается при замещении железа марганцем [1-5, 7-10, 14-17, 19, 20]. Величина коэффициента термо-ЭДС твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ уменьшалась с ростом температуры и с увеличением степени замещения железа никелем. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС марганец- и кобальтзамещенных твердых растворов наблюдается максимум в районе температур 600–700 К ($\text{YBaCuFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_5$) и 450–500 К ($\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$) [1-4, 7, 14, 17]. Установлено, что частичное замещение железа марганцем приводит к смеще-

- нию аномалий на температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в сторону больших, а при замещении никелем или кобальтом – в сторону меньших температур [1-2, 7, 10, 14, 15, 17].
4. Твердые растворы $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me – Co, Mn, Ni) претерпевают два магнитных фазовых перехода: антиферромагнетик I – антиферромагнетик II и антиферромагнетик II – парамагнетик. Замещение железа кобальтом приводит к заметному уменьшению магнитной восприимчивости (χ) твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Co_xO_5$ по сравнению с соединением $YBaCuFeO_5$ и практически не влияет на величину их температуры Нееля. Величины магнитной восприимчивости твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Co_xO_5$ для $x=0.1, 0.2, 0.3$ близки. Замещение железа марганцем и никелем не приводит к значительному изменению величины магнитной восприимчивости. В парамагнитной области температурная зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (M – Co, Mn, Ni) описывается уравнением Кюри – Вейсса [1-4, 7, 14, 17].
 5. Показано, что феррокупраты $YBaCuFe_{0.9}Me_{0.1}O_5$ проявляют каталитическую активность в реакции окисления углеводородов кислородом воздуха. Полная конверсия углеводородов ($\alpha = 100\%$) достигается при достаточно высоких температурах, при этом отсутствие в продуктах реакции CO указывает на то, что на данных катализаторах происходит окисление углеводородов до CO_2 и H_2O . Каталитическая активность слабо зависит от состава катализатора [11, 21-23].
 6. В целом, чувствительность пленок $YBaCuFeO_5$, $YBaCuFe_{0.9}Mn_{0.1}O_5$, $YBaCuFe_{0.9}Co_{0.1}O_5$, $YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_5$ и рабочего элемента на основе $YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_5$ снижается в ряду кислородсодержащие органические соединения \rightarrow аммиак \rightarrow углеводороды. Температура максимального отклика практически не зависит от природы газа-аналита и составляет 650-700 К. Наибольшую чувствительность пленки проявляют к содержанию в воздухе паров ацетилаcetона. В целом, замещение железа марганцем и никелем приводит к увеличению чувствительности пленочных образцов, а замещение кобальтом – к ее уменьшению. Твердый раствор $YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_5$ может быть использован в качестве материала для изготовления химических сенсоров газов при определении в атмосфере паров ацетилаcetона и этанола на уровне 10^1 - 10^4 ppm. [11, 13-14, 21-23].

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах:

1. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Башкиров Л.А., Петров Г.С., Махнач Л.В., Некрашевич Е.М. Физико-химические свойства твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Mn_xO_5$ // Весці Нац. Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 4. – С. 40-45.
2. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Башкиров Л.А., Петров Г.С., Махнач Л.В. Свойства твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ ($0 \leq x \leq 0.3$) // Неорган. матер. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1515-1519.

Статьи в сборниках трудов:

3. Чижова Е.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. Структура и некоторые физико-химические свойства твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2001. – Вып. IX. – С. 3-7.
4. Чижова Е.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. Влияние природы 3d- металла на свойства твердых растворов феррокупратов $YBaCuFe_{1-x}M_xO_5$ (M – Mn, Co, Ni) // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2002. – Вып. X. – С. 95 - 101.
5. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Курган С.В., Алисиенок О.А. Гетеро-валентное замещение и катионная нестехиометрия в $YBaCuFeO_5$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 89 - 95.
6. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Алисиенок О.А., Феткевич О.Р. Об образовании твердых растворов в системах $YBaCuFeO_5 - YBaCuMeO_5$ (Me = Mn, Co, Ni) // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 96 - 103.
7. Чижова Е.А. Твердые растворы $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me = Mn, Co, Ni): синтез, структура и свойства // Сборник трудов молодых ученых НАН Б. – Т. 4. – 2004 – С. 71-76.

Статья в материалах конференций:

8. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Чижова Е.А. Физико-химические свойства некоторых фаз со структурой $YBaCuFeO_5$ // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы межд. научн.-техн. конф., Минск, 20-22 октября 1999 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 1999. – С. 323-325.
9. Чижова Е.А. Некоторые физико-химические свойства твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ // НИРС-2000: Материалы V Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов Республики Беларусь, Гродно, 25-27 апреля 2000 г./ Гродненский государственный университет. – Гродно, 2000. – С. 141-143.
10. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Соединения типа $YBaCuFeO_5$: синтез, электропроводность и возможное применение // Новые

- технологии в химической промышленности: Мат. Межд. научно-технич. конф., Минск, 20-22 ноября 2002 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2002. – Ч.2. – С. 70-73.
11. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Шваро О.В., Радон С.Л. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Межд. науч.-техн. конф., Минск, 26-28 ноября 2003 г./ Белорусский государственный технологический университет.– Минск, 2003. – С. 317–319.
 12. Klyndyuk A.I., Petrov G.S., Chizhova E.A., Sobesky A.S., Bashkirov L.A. Thermal expansion and phase transitions of some YBaCuFeO_5 -type ferrocuprates // Phase Diagrams in Material Science: Proc. of 6th School-Conf. October 14-20, 2001. Kyiv / MSIT – Stuttgart, 2004 – P. 237 -240.
 13. Klyndziuk A., Petrov G., Kurhan S., Chizhova Ye., Chabatar A., Kunitski L., and Bashkirov L. Sensor Properties of Some Perovskite-Like Metal Oxides// 10th IMCS: Technical digest, Tsukuba, Japan, July 11-14, 2004/Chemical Sensors. – 2004.– Vol. 20.– Supplement B – P. 854-855.
 14. Чижова Е.А., Клындюк А.И., Алисиенок О.А. Свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: Межд. науч. конф., Кисловодск, Россия, 19-24 сентября 2004 г./ Северо-Кавказский государственный технический университет- Ставрополь, 2004. – С. 273-276.
- Тезисы докладов:**
15. Bashkirov L.A., Klyndyuck A.I., Petrov G.S., Chyzhova Ye.A., Savitsky A.A., Dymont V.P. Complex Studies of Layered Ferrocuprate YBaCuFeO_5 // VIIth European Conference on Solid State Chemistry: Book of Abstracts, Madrid, Spain, September 15-18, 1999 / Universidad Complutense – Madrid, 1999.– Vol. 1.– P119.
 16. Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Чижова Е.А., Петров Г.С., Вашкова О.Н., Бугрина Е.С. Структура и физико-химические свойства твердых растворов слоистых феррокупратов типа YBaCuFeO_5 и купратов типа Y_2BaCuO_5 // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2000: Тез. докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, октябрь 2000 г./УРО РАН. Ин-т химии твердого тела – Екатеринбург, 2000 – С. 50-51.
 17. Bashkirov L., Chizhova Ye., Klyndyuk A., Petrov G., Dymont V., Makhnach L. Crystal structure, thermophysical, electrical and magnetic properties of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (M– Mn, Co, Ni) solid solutions// 8th European Conference on Solid State Chemistry: Book of Abstr., Oslo, July 4-7, 2001 / Oslo, 2001– P. 014.
 18. Klyndyuk A.I., Petrov G.S., Chizhova E.A., Sobesky A.S., Bashkirov L.A. Thermal expansion and phase transitions of some YBaCuFeO_5 -type ferrocuprates // Phase Diagrams in Material Science: Abstr. of 6th School-Conf., Kyiv. October 14-20, 2001 / IMP – Kyiv, 2001 – P 100.

19. Klyndyuk A., Chizhova Ye., Petrov G., Bashkirov L., Nekrashevich E. Complex Study of Oxygen-Deficient Perovskite-Like Phases of YBaCuFeO_5 -Type // Third International Conference on Inorganic Materials: Book of Abstr., Konstanz, Germany, September 7-10, 2002 / Elsevier Science – Konstanz, 2002, – P. 22.
20. Klyndziuk A.I., Chyzhova E.A., Petrov G.S., Bashkirov L.A. On the Properties of YBaCuFeO_5 - Derivatives // 9th European Conference on Solid State Chemistry: Book of Abstr., Stuttgart, September 3-6, 2003/ Stuttgart, 2003. – P. 167.
21. Chizhova Ye., Klyndziuk A., Petrov G., Shvaro A., Kurhan S., Bashkirov L. The YBaCuFeO_5 -type phases: properties and possible applications // High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering: Abstr. of 7-th International Workshop, Moscow, June 20-25, 2004 / MSU – Moscow, 2004 – P. 36.
22. Klyndziuk A., Chizhova Ye., Kurhan S., Bashkirov L., Petrov G. Properties of the Substituted 0112-Type Ferrocuprates // Solid State Chemistry : Book of Abstr., Prague, Czech Republic, September 13-17, 2004 / Prague, 2004 – P. 39.
23. Клындюк А.И., Чижова Е.А., Петров Г.С., Курган С.В., Башкиров Л.А. Свойства замещенных феррокупратов типа 0112 // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тез. докл. Всеросс. конф., Екатеринбург 25-28 октября 2004 г./ УрО РАН. – Екатеринбург, 2004. – С. 204.

РЕЗЮМЕ

Чижова Екатерина Анатольевна

Синтез и исследование физико-химических свойств твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni)

Ключевые слова: твердофазный синтез, структура перовскита, феррокупраты, твердые растворы, ИК-спектры, термическое расширение, электропроводность, термо-ЭДС, магнитная восприимчивость, катализаторы, химические сенсоры газов.

Объект исследования – твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni).

Цель исследования – получение твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Ni, Co), изучение их кристаллической структуры и физико-химических свойств. Были использованы рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дилатометрия, 2-х и 4-х контактные методы измерения электропроводности, метод измерения термо-ЭДС, метод Фарадея (метод измерения магнитной восприимчивости), ДТА, термогравиметрия.

Впервые синтезированы твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Ni). Установлено, что на воздухе в интервале температур 1173–1273 К твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ образуются при $x \leq 0.1$, $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ – при $x \leq 0.3$. В системе YBaCuFeO_5 – YBaCuCoO_5 установлено существование непрерывного ряда твердых растворов. Коэффициент линейного термического расширения всех исследованных твердых растворов изменяется в пределах $(12.5\text{--}14.9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Впервые установлено, что твердые растворы

$\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ являются полупроводниками р-типа; величина их электропроводности увеличивается при замещении железа никелем и кобальтом и уменьшается при замещении железа марганцем. Величина коэффициента термо-ЭДС твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ уменьшается с ростом температуры и с увеличением степени замещения железа никелем. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co) наблюдается максимум при 650 К ($\text{YBaCuFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_5$) и 450 – 500 К ($\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_5$). Твердые растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Co, Mn, Ni) претерпевают два магнитных фазовых перехода: антиферромагнетик I – антиферромагнетик II и антиферромагнетик II – парамагнетик.

Показано, что феррокупраты $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_5$ (Me – Co, Mn, Ni) проявляют каталитическую активность в реакции окисления углеводородов кислородом воздуха.

Установлено, что твердый раствор $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$ может быть использован в качестве материала для химических сенсоров газов при определении в атмосфере паров ацетилацетона и этанола на уровне 10^1 - 10^4 ppm.

SUMMARY

Chizhova Yekaterina Anatol'yevna

“Synthesis and investigation of the physicochemical properties of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Co, Mn, Ni) solid solution”

Key words: *solids-state synthesis, perovskite structure, ferrocuprates, solid solutions, IR-spectra, thermal expansion, electrical conductivity, thermo-EMF, magnetic susceptibility, catalysts, chemical sensors of gases.*

The object of the investigation – $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Co, Mn, Ni) solid solutions.

The aim of investigation is synthesis of the $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Co, Mn, Ni) solid solutions, investigation of their crystal structure and physicochemical properties. The XRD analysis, DTA, thermogravimetry, IR absorption spectroscopy, dilatometry, 2- and 4-probe methods of electrical conductivity measurements, thermo-EMF measurement method, Faraday method were used.

For the first time the $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Ni) solid solutions were synthesized. It was found, that in air at 1173-1273 K solid solution $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ at $x \leq 0.1$, $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ at $x \leq 0.3$ were formed. In the YBaCuFeO_5 - YBaCuCoO_5 system the existence of the continuous series of solid solutions was established. The value of the linear thermal expansion coefficient of the solid solutions within $(12.5-14.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ was changed. For the first time it was established, that $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ solid solutions were p-type semiconductors, hereby their electrical conductivity value increased at substitution of iron by nickel

and cobalt and decreased at substitution of iron by manganese. The value of the thermo-EMF coefficient of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ solid solutions decreased at temperature increasing and increasing of the substitution degree of iron by nickel. On the temperature dependence of the thermo-EMF coefficient of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me - Mn, Co) solid solutions the maximum was observed. The $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me - Co, Mn, Ni) solid solutions undergo two magnetic phase transitions: antiferromagnetic phase I – antiferromagnetic phase II and antiferromagnetic phase II – paramagnetic phase.

It was shown, that $\text{YBaCuFe}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_5$ (Me - Co, Mn, Ni) had catalytic activity in reaction of oxidation of hydrocarbons by oxygen of air.

It was found that $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$ solid solutions may be used as materials for chemical sensor of gases at determination of acetylacetone and ethanol vapours in atmosphere within 10^1 - 10^4 ppm content.

РЭЗІЮМЭ

Чыжова Кацярына Анатольеўна

Сінтэз і даследаванне фізіка-хімічных ўласцівасцяў цвёрдых раствораў

$\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni)

Ключавыя словы: *цвёрдафазны сінтэз, структура пераўскіту, ферракупраты, цвёрдыя растворы, ІЧ-спектры, тэрмічнае папярэнне, электраправоднасць, тэрма-ЭРС, магнітная ўспрымальнасць, каталізатары, хімічныя сенсары газаў.*

Аб'ект даследавання – цвёрдыя растворы ферракупратаў $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni).

Мэта даследавання – атрыманне цвёрдых раствораў $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me - Mn, Ni, Co), даследаванне іх крышталічнай структуры і фізіка-хімічных уласцівасцей. Былі скарыстаны рэнтгенафазавы аналіз, ІЧ-спектраскапія, дылатаметрыя, 2-х і 4-х кантактныя метады вымярэння электраправоднасці на пастаянным току, метады вымярэння тэрма-ЭРС, ДТА, метады Фарадэя (метады вымярэння магнітнай успрымальнасці), тэрмагравіметрыя.

Упершыню праведзены сінтэз цвёрдых раствораў $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni). Вызначана, што на павячэнні ў інтэрвале тэмператур 1173-1273 К цвёрдыя растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ утвараюцца, калі $x \leq 0.1$, а $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ – калі $x \leq 0.3$. У сістэме YBaCuFeO_5 – YBaCuCoO_5 устаноўлена існаванне бесперапыннага раду цвёрдых раствораў. Коэфіцыент лінейнага тэрмічнага папярэння ўсіх даследаваных цвёрдых раствораў змяняецца ў інтэрвале $(12.5-14.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Упершыню вызначана, што цвёрдыя растворы $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ з'яўляюцца паўправаднікамі р-тыпу, пры гэтым велічыня іх электраправоднасці павялічваецца, калі жалеза замяшчаюць

на нікель ці кобальт, і памяньшаецца, калі жалеза замяшчаюць на марганец. Велічыня каэфіцыента тэрма-ЭРС цвёрдых раствораў $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ памяньшаецца з ростам тэмпературы і ступені замяшчэння жалеза нікелем. На тэмпературнай залежнасці каэфіцыента тэрма-ЭРС $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ ($Me - Mn, Co$) назіраецца максімум каля 650 К ($YBaCuFe_{0.95}Mn_{0.05}O_5$) і 450–500 К ($YBaCuFe_{1-x}Co_xO_5$). Цвёрдыя растворы $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ ($Me - Co, Mn, Ni$) маюць два магнітныя фазавыя пераходы: антыферамагнетык I – антыферамагнетык II і антыферамагнетык II – парамагнетык.

Паказана, што феракупраты $YBaCuFe_{0.9}Me_{0.1}O_5$ ($Me - Co, Mn, Ni$) маюць каталітычную актыўнасць у рэакцыі акіслення вуглевадародаў кіслародам паветра.

Вызначана, што цвёрды раствор $YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_5$ можа быць скарыстаны ў якасці матэрыялу для хімічных сэнсараў газаў пры вызначэнні ў паветры пары ацэтылацэтона ці этанолу на ўзроўні 10^1 - 10^4 ppm.

Подписано в печать 02.05.2005. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,39. Уч.-изд. л. 1,5.
Тираж ~~40~~ экз. Зак. 418.

Отпечатано с готового оригинала-макета заказчика
в Республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0056850 от 30.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.