

С. В. Шевченко, ассистент; Л. А. Башкиров, профессор;  
Г. С. Петров, доцент; Н. Н. Лубинский, аспирант

### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ , $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$

In a paper for the first time analysis of the DTA, TG-curves (obtaining in air) for  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3 + 1 \text{ mass. \% of La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15$ ) is conducted. It is stated that availability of endothermal effect at 1208 K in  $\text{LaCoO}_3$  is due to the presence of micro-quantities of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as a result of deviation of initial mixture of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powders from stoichiometric composition which may be due to the high hygroscopic properties of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . In  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  cobaltites abundance of cobalt relatively to lanthanum or neodymium leads to the increase of intensivity of this endothermal effect at  $\approx 1200 \text{ K}$ .

**Введение.** Кобальтиты  $\text{A}\text{CoO}_3$  (A – лантан и другие редкоземельные элементы) и твердые растворы на их основе со структурой типа искаженного перовскита обладают особыми магнитными, электрическими, электрохимическими, каталитическими, сенсорными свойствами и являются перспективными материалами электронной техники. Такой широкий спектр особых физико-химических свойств, используемых на практике, обусловлен тем, что в них 3d-электроны ионов трехвалентного кобальта при температурах ниже 100–500 K находятся в низкоспиновом состоянии ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ), а при более высоких температурах они переходят последовательно в промежуточно- ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ) и высокоспиновое ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) состояния [1–3]. Ионы трехвалентного кобальта ( $\text{Co}^{\text{III}}$ ) в низкоспиновом состоянии имеют ионный радиус меньше, чем в промежуточно- и высокоспиновом ( $\text{Co}^{3+}$ ) состояниях. По этой причине кристаллическая структура кобальтитов и ряд физических свойств (магнитная восприимчивость, электропроводность, тепловое расширение и др.) проявляют аномальное поведение при изменении температуры.

Согласно основополагающей работе [1], кобальтит лантана до температуры не выше 648 K имеет структуру ромбоэдрически искаженного перовскита типа  $R3c$ , а в интервале температур 648–1210 K – структуру типа  $R3$ . В этой работе при помощи ДТА обнаружен эндотермический эффект: при температуре 1210 K, как показали рентгеноструктурные исследования, наблюдалось уменьшение ромбоэдрического угла  $\alpha_R$  до  $60,0^\circ$ , что соответствует кубической структуре. К тому же при температурах 503 и 923 K были обнаружены фазовые переходы не первого порядка.

Исследования, проведенные в работах [2, 3], не подтвердили наличия в  $\text{LaCoO}_3$  фазового перехода первого рода при 1210 K.

В работе [4] методами высокотемпературной рентгенографии, ДТА, ТГ, ДТГ исследованы монокристаллы  $\text{LaCoO}_3$  и порошки, полученные путем измельчения этих монокристаллов. Показано, что ромбоэдрический угол  $\alpha_R$  при повышении температуры постепенно уменьшается и становится равным  $60,0^\circ$  при

температуре около 1610 K, при которой, вероятно, протекает структурный фазовый переход от ромбоэдрической к кубической структуре. На кривых ТГ, ДТГ поликристаллического образца  $\text{LaCoO}_3$  при температурах 570, 920 и 1210 K четко наблюдалось уменьшение (на 0,6 %) массы образца, вызванное, как утверждают авторы работы [4], десорбцией  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . На кривой ДТА присутствовал лишь один эндотермический эффект при 570 K. Однако на кривых ТГ и ДТА монокристаллического образца  $\text{LaCoO}_3$  постепенное уменьшение массы за счет потери кислорода наблюдалось только при температурах выше 1400 K, и в интервале температур 1400–1700 K оно составляло 0,7 %.

Согласно [5], у кобальтитов  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{GdCoO}_3$  фазовый переход первого рода наблюдается при температурах 980 и 1030 K соответственно. Однако  $\Delta H$  этих переходов существенно меньше, чем у  $\text{LaCoO}_3$ .

Нами в работе [6] проведен анализ кривых ДТА, ТГ, полученных при нагревании на воздухе в интервале температур 293–1273 K порошков кобальтитов  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{NdCoO}_3$ ,  $\text{GdCoO}_3$  и твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ , а также оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Установлено, что у всех исследованных кобальтитов наблюдаются эндотермические эффекты при 1013 и 1208 K, сопровождающиеся потерей массы (не более 0,2 %), которые соответствуют температуре окончания выделения сверхстехиометрического кислорода у  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и его термического разложения на  $\text{CoO}$  и  $\text{O}_2$ . Сделано предположение, что эндотермический эффект при 1208 K обусловлен термическим разложением кластеров, по составу близких к  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , образовавшихся в интервале температур 648–1210 K в результате протекания реакции электронного обмена между трехвалентными ионами кобальта  $\text{Co}^{\text{III}} + \text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{IV}} + \text{Co}^{2+}$ , которая, согласно Гуденафу, в значительной степени определяет электропроводность  $\text{LaCoO}_3$  [1]. Сделано также предположение, что совпадение температур (1013, 1208 K) эндотермических эффектов у исследованных в работе [7] кобальтитов и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  обусловлено наличием в



образцах кобальтитов фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в количестве, не превышающем 0,5 мас. %, присутствие которой рентгенографическим методом не обнаруживается.

Целью настоящей работы является исследование методами ДТА, ТГ фазовых переходов, протекающих в интервале температур 293–1273 К в кобальтитах  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$ , содержащих избыток кобальта по отношению к редкоземельному элементу, и проверка предположения, что фазовый переход при 1208 К в  $\text{LaCoO}_3$  обусловлен присутствием в образцах микроколичеств фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**1. Методика эксперимента.** Образцы  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$ ) получены керамическим методом из оксидов лантана, неодима, кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Порошки  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  предварительно прокаливали при температуре 1273 К в течение двух часов. Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6 фирмы Fritsch с добавлением этанола для улучшения прессуемости. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 10 и высотой 5–7 мм, которые затем сушили на воздухе при 373 К и отжигали при температуре 1473 К на воздухе в течение пяти часов. После предварительного отжига таблетки дробили, вновь измельчали в планетарной мельнице, перепрессовывали в таблетки и обжигали при 1473 К на воздухе в течение 20 часов.

Для проверки предположения [7], что небольшой эндотермический эффект при 1208 К в кобальтите  $\text{LaCoO}_3$  обусловлен присутствием фазы оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , не обнаруживаемого рентгенофазовым анализом, к порошку  $\text{LaCoO}_3$ , на кривой ДТА которого этот эндотермический эффект присутствовал, добавили 1 мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ , и спрессованную таблетку из такого порошка обжигали при 1473 К в течение пяти часов. Анализ рентгеновских дифрактограмм, полученных с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения на дифрактометре ДРОН-3, показал, что все образцы были однофазными. Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы проводили на дериватографе Q1500 фирмы MOM (Венгрия) системы Паулик – Паулик – Эрдей на воздухе в интервале температур 293–1273 К со скоростью нагревания 10 К/мин (материал тигля –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , эталон –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , масса порошкообразной навески – 1,0 г).

**2. Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены кривые ДТА, ТГ, полученные при нагревании в интервале температур 293–1273 К порошков кобальтитов  $\text{LaCoO}_3$  (кривые 1, 1') и  $\text{LaCoO}_3 + 1$  мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  (кривые 2, 2'). Видно, что на кривых ДТА, ТГ образца  $\text{LaCoO}_3 + 1$  мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  отсутствует эндотер-

мический эффект при 1208 К, а второй эндотермический эффект  $\text{LaCoO}_3$  при 1003 К значительно уменьшился и сместился до температуры 993 К. Добавление 1 мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  к  $\text{LaCoO}_3$  практически не повлияло на величину эндотермического эффекта при 653 К у  $\text{LaCoO}_3$ , но его температура сместилась до 623 К. Полученные кривые ДТА, ТГ подтверждают сделанное предположение о том, что эндотермический эффект при 1208 К вызван присутствием в образце  $\text{LaCoO}_3$  незначительного количества фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , появившегося, вероятно, в результате поглощения порошком прокаленного оксида  $\text{La}_2\text{O}_3$  некоторого количества паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  из воздуха при взятии навески  $\text{La}_2\text{O}_3$  для синтеза  $\text{LaCoO}_3$  и, как следствие, некоторого избытка кобальта по отношению к лантану в кобальтите.

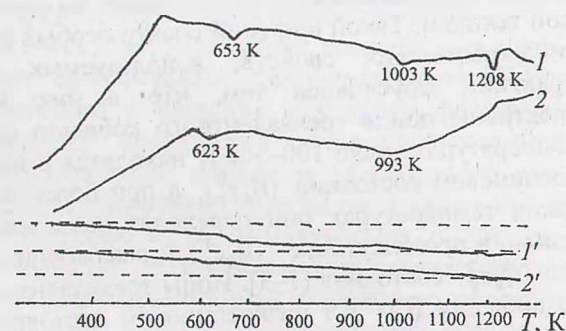


Рис. 1. Кривые ДТА (1–2) и ТГ (1'–2') образцов кобальтитов  $\text{LaCoO}_3$  (1, 1'),  $\text{LaCoO}_3 + 1$  мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  (2, 2').

Потеря массы между двумя соседними пунктирными линиями на шкале ТГ равна 5 мг

На рис. 2 приведены кривые ДТА, ТГ для кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ , содержащих избыток кобальта относительно лантана. Видно, что высокотемпературный ( $\approx 1200$  К) эндотермический эффект присутствует у всех исследованных кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ , и интенсивность этого пика постепенно увеличивается при увеличении избытка кобальта. При этом несколько увеличивается и потеря массы при температурах этого эффекта: от 0,2 % для  $\text{LaCo}_{1,05}\text{O}_3$  до 0,3 % для  $\text{LaCo}_{1,15}\text{O}_3$ . Для кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$  со значением  $x = 0,05; 0,10; 0,15$  температура этого эндотермического эффекта, обусловленного, вероятно, термическим разложением  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на  $\text{CoO}$  и  $\text{O}_2$ , равна 1178, 1193, 1193 К соответственно, а для  $\text{LaCoO}_3$  она равна 1208 К (рис. 1). Общая потеря массы кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$  при нагревании на воздухе от 293 до 1200 К практически одинакова и равна 0,5 % (5 мг для навески 1 г). При этом в интервале температур 600–880 К для кобальтитов  $\text{LaCo}_{1,1}\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1,15}\text{O}_3$  наблюдалось небольшое увеличение массы (не более 0,1 %). Температура второго эндотермического эффекта кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$  при зна-



чений  $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$  равна 1003, 983, 1003, 983 К соответственно, и его интенсивность при увеличении  $x$  практически не изменяется.

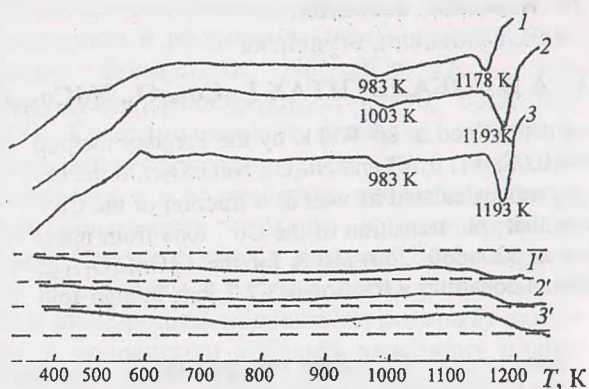


Рис. 2. Кривые ДТА (1, 2, 3) и ТГ (1', 2', 3') образцов кобальтитов  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ :  $x = 0,05$  (1, 1');  $0,10$  (2, 2');  $0,15$  (3, 3'). Потеря массы между двумя пунктирными линиями на шкале ТГ равна 5 мг

На рис. 3 приведены кривые ДТА, ТГ для кобальтитов  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,10; 0,15$ ). Из них видно, что, как и в кобальтитах  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ , избыток кобальта относительно неодима приводит к увеличению интенсивности высокотемпературного эндотермического эффекта, температура которого для кобальтитов  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  при значениях  $x = 0; 0,10; 0,15$  равна 1198, 1193, 1203 К. Потеря массы образцов  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  при температурах этого эндотермического эффекта при увеличении избытка кобальта постепенно увеличивается от 0,1 мас. % для  $\text{NdCoO}_3$  до 0,3 мас. % для  $\text{NdCo}_{1,15}\text{O}_3$ . На рис. 3 также видно, что избыток кобальта в  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  приводит к уменьшению интенсивности второго эндотермического эффекта при 1003 К и исчезновению третьего и четвертого эндотермических эффектов у  $\text{NdCoO}_3$  при температурах 793 и 638 К.

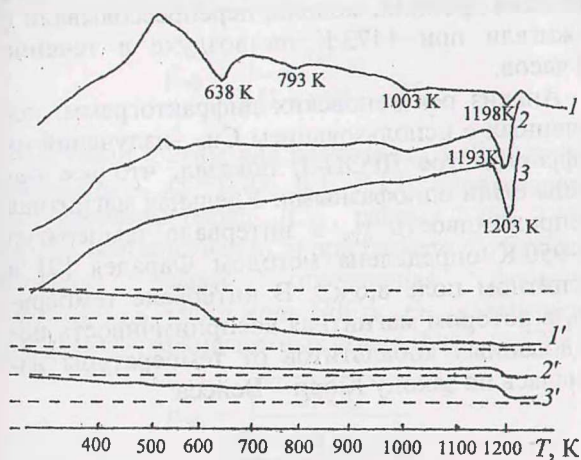


Рис. 3. Кривые ДТА (1, 2, 3) и ТГ (1', 2', 3') образцов кобальтитов  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$ :  $x = 0$  (1, 1');  $0,10$  (2, 2');  $0,15$  (3, 3'). Потеря массы между двумя пунктирными линиями на шкале ТГ равна 5 мг

Следует отметить, что подобно оксиду лантана оксид неодима также может легко поглощать пары  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  из воздуха при охлаждении после прокаливания при 1273 К. По этой причине в  $\text{NdCoO}_3$  присутствует микроколичество фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , наличие которой и ответственно за эндотермический эффект при 1198 К.

Таким образом, полученные результаты еще раз свидетельствуют о том, что при работе с оксидами лантана и неодима следует предпринимать особые меры предосторожности (например, проводить закалку образцов после прокаливания в эксикаторе и взвешивать образцы только в бюксах).

**Закключение.** В работе впервые проведен анализ кривых ДТА, ТГ (полученных на воздухе)  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3 + 1$  мас. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15$ ). Установлено, что наличие эндотермического эффекта у  $\text{LaCoO}_3$  при 1208 К обусловлено присутствием микроколичеств фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что вызвано отклонением от стехиометрического состава исходной смеси порошков  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  из-за гигроскопичности прокаленного  $\text{La}_2\text{O}_3$ . В кобальтитах  $\text{LaCo}_{1+x}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{1+x}\text{O}_3$  избыток кобальта относительно лантана или неодима приводит к увеличению интенсивности этого эндотермического эффекта при температуре  $\approx 1200$  К, что подтверждает сделанный вывод о природе этого эффекта в  $\text{LaCoO}_3$ .

#### Литература

1. Raccah, P. M. First-order localized-electron collective electron transition in  $\text{LaCoO}_3$  / P. M. Raccah, J. B. Goodenough // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 155, № 3. – P. 932–940.
2. Thornton, G. A neutron diffraction study of  $\text{LaCoO}_3$  in the temperature range  $4,2 < T < 1248$  К / G. Thornton, B. C. Tofield, A. W. Hewat // *J. Solid State Chem.* – 1986. – Vol. 61, № 3. – P. 301–307.
3. Thornton, G. Spin state equilibrium and the semiconductor to metal transition of  $\text{LaCoO}_3$  / G. Thornton, B. C. Tofield, D. E. Williams // *Solid State Commun.* – 1982. – Vol. 44, № 8. – P. 1213–1216.
4. Structural phase transition from rhombohedral to cubic in  $\text{LaCoO}_3$  / Y. Kobayashi [et al.] // *J. Phys. Soc. Jap.* – 2000. – Vol. 69, № 10. – P. 3468–3469.
5. Mössbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transition in  $\text{LaCoO}_3$  / V. G. Bhide [et al.] // *Phys. Rev.* – 1972. – Vol. 6, № 3. – P. 1021–1032.
6. Шевченко, С. В. Термогравиметрические исследования высокотемпературных фазовых переходов в  $\text{LaCoO}_3$  и твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$  / С. В. Шевченко, Л. А. Башкиров, Г. С. Петров // *Весці НАНБ. Сер. хім. навук.* – 2007. – № 1. – С. 5–9.