

541  
Г67

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 541.45: 541.135: 537.311

Горбунова Вера Алексеевна

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
АВО<sub>3</sub>-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИЛАНТАНОИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск 2002

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РБ Новиков Георгий Иванович (БГТУ, кафедра общей и неорганической химии)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Воробьева Татьяна Николаевна (БГУ, кафедра неорганической химии);

кандидат химических наук, доцент Шишкин Николай Яковлевич (БГТУ, кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники)

Оппонирующая организация Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

Защита состоится 15 НОЯБРЯ 2002 г. в 14<sup>00</sup> часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при Белорусском государственном технологическом университете (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а).  
Телефон ученого секретаря совета: (017)2274308.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2002 г.

Ученый секретарь совета Д 02.08.03 по защите диссертаций кандидат технических наук, доцент



С.А. Гайлевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы диссертации.

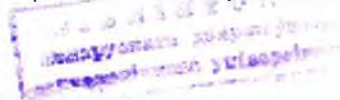
Традиционные для современной техники электрохимические материалы и близкие к ним электротермические на основе сложных соединений лантана и других индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ)  $ABO_3$ -типа с перовскитовой структурой, такие, как  $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ ,  $La_{0,95}Ca_{0,05}CrO_3$ ,  $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ , - характеризуются наряду с хорошими физико-химическими характеристиками (электропроводностью, термостабильностью и др.) также и высокой себестоимостью производства. Это в основном обусловлено высокими ценами на соединения индивидуальных РЗЭ (на порядок и более превосходящими цены нелантаноидных компонентов  $ABO_3$ -материалов).

Так, стоимость сырья, чаще всего используемого при синтезе сложных оксидов с перовскитовой структурой, - а именно, оксида и карбоната лантана (чистотой по основному веществу  $\geq 99\%$ ) составляет соответственно 17,6 и 13,8 долларов США/кг (данные по США на 1995 г.). В то же время, как показано в последние 5 лет (данные М.Мори, Япония, Л.Куо, США и др.), реальной альтернативой этим соединениям может стать такое полилантаноидное промышленно производимое сырье (в многотоннажных объемах ( $10^3$ - $10^4$  тонн/год) в США, Китае, СНГ и других странах), как различные соли смешанных РЗЭ на основе лантана. Это, например, смеси карбонатов РЗЭ цериевой группы марки Molycorp 5211 (и аналогичных сортов) производства компании Molycorp Inc., США (со средним содержанием в пересчете на оксиды:  $La_2O_3$  - 40,0 масс.%,  $SeO_2$  - 4,0 %,  $Pr_6O_{11}$  - 5,5 %,  $Nd_2O_3$  - 13,5 %, остальные РЗЭ - до 1,0%), рыночная стоимость не выше 3,0 долларов/кг.

Полученные на основе такого альтернативного сырья новые материалы систем  $Ln_{1-x}Ca_xMnO_3$ ,  $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ ,  $Ln_{1-x}Ca_xCrO_3$  ( $x = 0-0,4$ ; - данные Центрального института электроэнергетики (Япония), фирм Вестингауз (США), Галдор Топсое (Дания), Куосира (Япония)) по своим параметрам, в т.ч. электропроводности (до 200 См/см при 1270 К), термостабильности, электрохимической активности, не уступают или незначительно уступают аналогам типа  $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ . Удачное сочетание «цена-качество» для этих материалов позволяет, по данным названных технических центров, сделать промышленные электрохимические устройства на их основе (в т.ч. высокотемпературные топливные элементы (ВТТЭ)) более эффективными, чем на основе традиционных материалов на базе индивидуального лантана или иных РЗЭ. В последнее время также синтезированы некоторые полилантаноидные манганиты и хромиты каталитического и электротермического назначения.

Однако, сведения о физико-химических свойствах полилантаноидных  $ABO_3$ -соединений отрывочны, немногочисленны данные об их фазовом составе, структуре, дефектности, проводимости, электрохимической и каталитической активности. В этой связи требуется проведение систематического исследования полилантаноидных  $ABO_3$ -материалов для оптимизации условий их синтеза и свойств, - что позволит расширить область их применения.

382 ар



Существенно, что полилantanонидные виды сырья данного типа доступны как в ближнем зарубежье - на химико-металлургических предприятиях России, Казахстана, Эстонии в виде полупродуктов гидрометаллургического цикла переработки лопаритовых и монацитовых руд, представляющих собой чаще всего водные растворы смеси нитратов РЗЭ цериевой группы с концентрацией в расчете на оксиды 150-400 г/л), так и в Беларуси - в составе отходов химических и приборостроительных производств. В частности, они имеются на заводах БЕЛОМО (Минск), Оптик (Лида) в составе силикатных отходов обработки оптических изделий (содержат 50-80 % оксидов РЗЭ).

#### Цель и задачи исследования.

Цель работы состоит в определении условий синтеза высокотемпературных полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов нового типа - на основе манганитов, кобальтитов, хромитов РЗЭ, с использованием дешевых полилantanонидных концентратов, а также в выявлении взаимосвязи между условиями синтеза, составом и физикохимическими характеристиками этих материалов.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие задачи:

- изучить процесс получения полилantanонидных концентратов из РЗЭ-содержащих отходов белорусских приборостроительных производств;
- с использованием способов синтеза, базирующихся на методах молекулярного смешения компонентов, получить на основе полилantanонидных концентратов указанные разновидности многокомпонентных  $ABO_3$ -материалов;
- изучить фазовый состав, структуру, электропроводность синтезированных полилantanонидных манганитов и их взаимосвязь с условиями синтеза;
- изучить фазовый состав, структуру, электропроводность синтезированных полилantanонидных кобальтитов и хромитов;
- оценить возможность применения полилantanонидных  $ABO_3$ -материалов в условиях высокотемпературного электрохимического устройства (высокотемпературного топливного элемента).

#### Связь работы с научными программами, темами.

Результаты, полученные в диссертации, связаны с выполнением проектов «Электрохимическое исследование высокотемпературного топливного элемента, работающего на спирто-аммиачном и углеродном топливах» по договору Х98-006 (1999-2001 г.г.) и «Синтез и физико-химические свойства новых экономичных электрохимических  $ABO_3$ -материалов со смешанной проводимостью на основе РЗМ-содержащих промышленных отходов» по договору Х01-188 (2002 г.) по грантам Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

#### Объект и предмет исследования.

Объект исследования - новые полилantanонидные полупроводниковые  $ABO_3$ -материалы на основе манганитов, кобальтитов и хромитов с перовскитной структурой. Предмет исследования - условия синтеза этих материалов, их фазовый состав, структура, электропроводность, пригодность в качестве электродных материалов высокотемпературного топливного элемента.

### Методология и методы проведенного исследования.

В гносеологическом плане методология исследования многокомпонентных  $ABO_3$ -материалов основана на *анализе*, а не на *синтезе*, традиционно используемом в области исследования неорганических оксидных материалов с невысокой компонентностью. В основу методологии исследования положен комплексный подход, заключающийся во взаимосвязанном изучении условий синтеза полилантаноидных материалов, физико-химических характеристик и функциональной применимости данных материалов.

Работа основана на экспериментальном изучении полилантаноидных  $ABO_3$ -материалов, полученных с применением термохимического и плазмохимического синтеза. Используются следующие методы исследования образцов (в виде порошков, керамики и пленок): седиментометрический, рентгенографический, микрозондовый, ИК-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, электронография, термогравиметрия, фотоэлектронная спектроскопия, 4-х зондовый метод измерения электропроводности, измерение термо-э.д.с., электрохимические измерения и химический анализ.

### Научная новизна полученных результатов.

Получены экспериментальные данные по условиям синтеза, фазовому составу, структуре, электропроводности в температурном диапазоне 300-1400 К перспективных  $ABO_3$ -материалов новой группы на основе манганитов, кобальтитов, хромитов, по пригодности этих материалов для электрохимических устройств, а также по взаимосвязи свойств с условиями синтеза.

Впервые выявлена возможность использования в качестве РЗЭ-содержащего сырья для синтеза полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов полилантаноидных концентратов, получаемых из дешевых промышленных отходов.

Установлены условия формирования фаз в полилантаноидных  $ABO_3$ -материалах, выявлено влияние условий синтеза (метода получения порошка, химического состава редкоземельного сырья, режимов спекания образцов) на структурные параметры фаз и электроперенос в данных материалах.

Полученные данные по фазовому составу, структуре, электропроводности  $ABO_3$ -материалов исследованных систем позволяют расширить представления о природе полилантаноидных соединений с перовскитовой структурой и могут быть полезными при физико-химической разработке новых материалов широкого функционального назначения.

### Практическая значимость результатов.

На основании полученных экспериментальных результатов предложен новый экономичный способ получения ряда полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов на основе манганитов и хромитов, который может составить основу промышленной технологии, использующей дешевое техногенное сырье (в т.ч. белорусское), а также термохимический и плазмохимический процессы для производства электрохимических и электротермических материалов.

Кроме этого, полученные данные по физико-химическим характеристикам  $ABO_3$ -материалов предлагаемого типа могут быть использованы при

разработке новых технических катализаторов органического синтеза, катализаторов-заменителей платины при очистке выхлопных газов автотранспорта от CO, а также кислородных мембран систем бестоковой сепарации кислорода. Полученные результаты могут быть привлечены при создании высокотемпературных электрохимических, электротермических устройств. В частности, применение дешевых полилантаноидных  $ABO_3$ -материалов для формирования электродных слоев в высокотемпературных топливных элементах позволяет сделать эти устройства более экономичными.

Автор защищает: 1) способ синтеза дешевых многокомпонентных полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов на основе смесей РЗЭ цериевой группы с использованием термохимического и плазмохимического процессов, а также схему получения сырьевых полилантаноидных концентратов с различным содержанием церия из промышленных отходов (в т.ч. белорусских);

2) условия синтеза ряда новых полилантаноидных материалов на основе манганитов ( $La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$ ,  $La_{1-x}Ln_xMnO_3$ ), кобальтитов ( $La_{0,6-x}Ln_xSr_{0,4}CoO_3$ ) и хромитов ( $La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Cr_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ ) с варьируемым составом лантаноидов;

3) экспериментальные данные по фазовому составу, структуре и электрическим параметрам синтезированных полилантаноидных материалов и данные по их связи с условиями синтеза;

4) закономерности формирования дефектной по А-положению перовскитной фазы полилантаноидных манганитов, кобальтитов и хромитов, и влияния степени ее катионной дефицитности на структурные параметры, а также на характер электропереноса в полупроводниках;

5) результаты исследования поведения синтезированных полилантаноидных манганитных и хромитных  $ABO_3$ -материалов в условиях ВТЭ.

#### Личный вклад соискателя.

Основные результаты диссертации получены лично автором в 1998-2002 г.г. на основе описанных экспериментальных и расчетных методик. В опубликованных в соавторстве работах соискатель принимал участие как в постановке задач и организации исследований, так и в получении конкретных экспериментальных результатов, их обработке и интерпретации.

#### Апробация результатов диссертации.

Результаты работы представлялись на международных конференциях «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (Минск, 1999 г.), «Энерго- и ресурсосберегающие технологии в химической промышленности» (Минск, 2000 г.), «ФИЗПРОМ-2001» (Физика и промышленность, Москва, 2001), «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2001), на 14-ом международном симпозиуме по плазмохимии (Прага, Чехия, 1999 г.), а также докладывались на научно-технических конференциях БГУ (Минск, 1999, 2000, 2002 г.г.).

#### Опубликованность результатов.

По материалам диссертации опубликованы 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 6 докладов на между-

народных научно-технических конференциях. Подана 1 заявка на патент РБ.

### Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем работы - 189 страниц, в т.ч. 25 таблиц, 70 иллюстраций, 148 библиографических ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** на основе анализа литературных данных описаны особенности синтеза, структуры и физико-химических свойств сложных оксидов переходных металлов и редкоземельных элементов со структурой перовскита ( $ABO_3$ -соединений) на примере манганитов, кобальтитов и хромитов. Рассмотрены следующие вопросы: взаимосвязь между электронным строением 3d-металла и характером катион-анион-катионного взаимодействия в  $ABO_3$ -соединениях, влияние способа синтеза и легирования (по А- и В-подрешеткам) на структуру, электропроводность, кислородопроницаемость материалов (работы Дж.Гудинафа, С.Ф.Пальгуева, А.И.Леонова, Е.Г.Фесенко, В.В.Хартона и др.). Обобщение данных по перовскитным  $ABO_3$ -соединениям показало достаточно высокую устойчивость данных сложноксидных систем, стабильность многих их свойств, которые в значительной степени зависят от вида 3d-металла в В-положении. Это связано с тем, что данные соединения как в широком диапазоне химических составов, так и при высокой степени дефектности катионной и анионной подрешеток сохраняют одну и ту же кристаллическую структуру перовскита (типа  $GdFeO_3$ ). Это позволяет с высокой воспроизводимостью синтезировать многие перовскитные  $ABO_3$ -системы, удовлетворяющие определенным требованиям.

Далее обоснована с технико-экономической точки зрения замена дорогостоящих соединений индивидуальных РЗЭ, используемых при синтезе  $ABO_3$ -соединений, на дешевые полилантаноидные концентраты, которые представляют собой продукты переработки редкоземельных руд и в крупных объемах продуцируются в различных странах. В литературе имеются сведения, что полученные на основе такого альтернативного сырья новые электрохимические материалы по своим физико-химическим параметрам близки к дорогим традиционным аналогам (типа  $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ ), что позволяет сделать применение данных полилантаноидных материалов в электрохимических и других устройствах более выгодным. Следует также отметить, что замена индивидуальных соединений РЗЭ на полилантаноидные смеси позволит модифицировать ряд свойств синтезируемых  $ABO_3$ -соединений (например, улучшить их электрохимическую и каталитическую активность за счет введения ионов с переменной валентностью  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$  и  $Pr^{+3}/Pr^{+4}$ ).

В тоже время отметим, что количество публикаций по данной проблеме пока незначительно (около 10). В плане синтеза в исследовательском центре фирмы Вестингауз (США), Центральном институте электроэнергетики (Япония) и фирме Галдор Топсое (Дания) с использованием технологий твердофазного синтеза из оксидов и термохимического синтеза из солей (карбона-

тов и др., с использованием промышленных концентратов РЗЭ марки Molyconp 5211) получен ряд композиций -  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  ( $x=0-0,4$ ). Специалистами этих организаций, а также фирмы Куосира (Япония) проведены исследования данных материалов. Показано, что хорошими свойствами обладают, например, составы  $\text{La}_{0,407}\text{Ce}_{0,124}\text{Nd}_{0,12}\text{Pr}_{0,048}\text{Na}_{0,015}\text{Ca}_{0,007}\text{Sr}_{0,278}\text{Mn}_{0,945}\text{O}_{3,8}$  и  $\text{La}_{0,508}\text{Ce}_{0,048}\text{Nd}_{0,166}\text{Pr}_{0,068}\text{Na}_{0,013}\text{Ca}_{0,007}\text{Sr}_{0,179}\text{CrO}_{3,8}$ , которые предложено использовать соответственно в качестве катодов ВТТЭ (и сенсоров), а также материала коммутации ВТТЭ (и электронагревателей).

В целом, очевидно, что исследования названных технических центров носят пока фрагментарный характер и отличаются недостатком системного физико-химического подхода к проблеме синтеза полилантаноидных  $\text{ABO}_3$ -материалов с регулируемыми свойствами и, в частности, характеризуются слабой изученностью структуры данных материалов и их проводимости.

Кроме того, анализ литературы в смежных областях показал, что в качестве источника РЗЭ для А-составляющей полупроводниковых  $\text{ABO}_3$ -материалов целесообразно использование распространенных и дешевых полилантаноидных концентратов промышленного типа, в частности бастнезитового и лопаритового видов, а также и не использовавшегося ранее в названных исследованиях в США, Японии, Дании отходного вида (см. табл. 1).

Таким образом, на основании рассмотренных в главе 1 данных была поставлена цель и определены основные задачи исследования.

**Во второй главе** описаны способ синтеза и методы исследования полилантаноидных  $\text{ABO}_3$ -материалов.

На основе литературных данных с учетом многокомпонентности получаемых  $\text{ABO}_3$ -соединений обоснованы термохимический (ТХС) и электродуговой плазмохимический (ПХС) способы синтеза (см. табл.2), относящиеся к методам молекулярного смешения компонентов и позволяющие, как правило, получать материалы с улучшенными физико-химическими характеристиками по сравнению с методом твердофазного синтеза.

В качестве полилантаноидной составляющей в  $\text{ABO}_3$ -материалах были использованы три вида концентратов.

Бастнезитовый концентрат в данном исследовании был смоделирован в нитратной форме на основе химически чистых соединений РЗЭ по данным патента США 5932146. Этот концентрат является низкоцериевым.

Лопаритовый концентрат представляет собой нитратный раствор смеси РЗЭ цериевой группы и является полупродуктом гидрометаллургической переработки титанато-ниобитаной лопаритовой руды. Нами использован высокоцериевый концентрат Силамаяэского химико-металлургического завода (Эстония). Причем его состав идентичен получаемому при азотнокислотной переработке стеклополировальных отходов (см. табл.1), но без разделения его на высоко- и низкоцериевый концентраты.

Отходный концентрат был получен при переработке белорусских промышленных отходов – отработанных стеклополировальных порошков (в основном марок «полирит» и «фторопол») оптико-механического производства

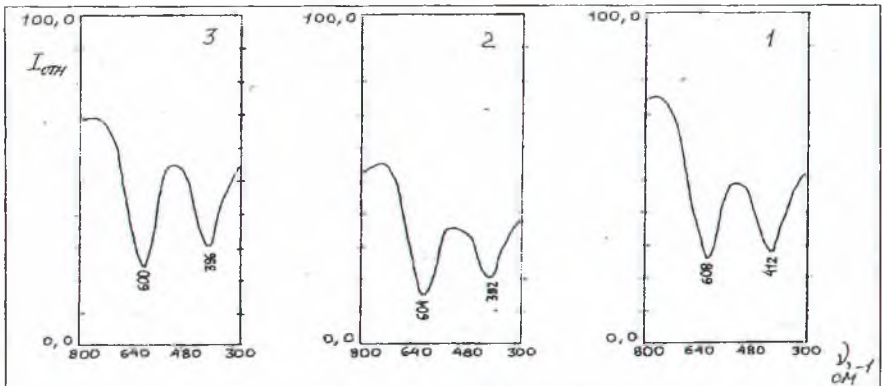


Таблица 1. Типы и состав полилантаноидных концентратов и  $ABO_3$ -материалов

Концентрат	Химический катионный состав концентрата	Химический состав синтезированных на основе концентрата материалов
Бастнезитовый	$Ln = La_{0,60}Nd_{0,18}Ce_{0,13}Pr_{0,08}Sr_{0,004}Ca_{0,002}$	$La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_{3\pm\delta}$ ( $x = 0-0,8$ )
Лопаритовый	$Ln' = La_{0,33}Ce_{0,50}Nd_{0,12}Pr_{0,05}Fe_{0,005}$	$La_{0,8-x}Ln'_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_{3\pm\delta}$ ( $x = 0-0,8$ ); $La_{0,6-x}Ln'_xSr_{0,4}CoO_{3\pm\delta}$ ( $x = 0-0,6$ ); $La_{0,8-x}Ln'_xCa_{0,2}Cr_{0,9}Mn_{0,1}O_{3\pm\delta}$ ( $x = 0-0,8$ )
Отходный	$Ln'' = La_{0,32}Nd_{0,23}Ce_{0,19}Ca_{0,17}Pr_{0,09}Fe_{0,006}$	$La_{1-x}Ln''_xMnO_{3\pm\delta}$ ( $x = 0-1$ ); $La_{0,4}Ln''_{0,4}Ca_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_{3\pm\delta}$ ; $La_{0,5-x}Ln''_xMn_{1,5}O_{3\pm\delta}$ ( $x = 0-0,3$ )

Таблица 2. Сравнение характеристик процессов синтеза  $ABO_3$ -материалов

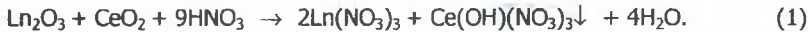
Процесс синтеза	Условия синтеза				Характеристики порошков		
	Количество стадий	Температура синтеза, К	Время синтеза, сек	Удельные энергозатраты, МДж/кг	Средне-массовый диаметр частиц, мкм	Диапазон размеров частиц, мкм	Объем элементарной ячейки $ABO_3$ -фазы, $nm^3$ (пример)
Термохимический	4-5	900-1000	$10^3$ - $10^4$	28-36	5 – 10	0,4 – 50	0,2336 (хромит), 0,0580 (манганит)
Плазмохимический	1-2	1000-1200	0,05-0,1	36-54	1 – 3	0,05 – 30	0,2296-0,2319 (хромит), 0,0578 (манганит)

Рис.1. ИК-спектры поглощения для полилантаноидных  $ABO_3$ -материалов трех видов:  $Ln''MnO_3$  (отходного типа) – 1;  $La_{0,4}Ln'_{0,4}Ca_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  (лопаритового типа) – 2;  $La_{0,4}Ln_{0,4}Ca_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  (бастнезитового типа) – 3.

БЕЛОМО (Минск) с выделением из него низкоцериевого концентрата.

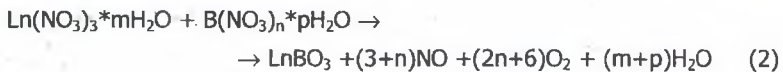
В ходе исследований с помощью микрозондового анализа (на приборе РЕМ-100У при энергии зондирующего излучения 40 кэВ) был установлен химический состав таких отходов разных модификаций (заводов «Оптик», Лида и БЕЛОМО), а также состав полученного из них в оптимальном режиме (концентрация  $\text{HNO}_3$  33%, время кипячения в ней отхода 2 часа, степень извлечения условного  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в растворы 77,9%) полилантаноидного концентрата (см. табл.1). При этом анализировались пробы отхода массой 1-2 кг, предварительно усредненные в заводских условиях за период работы 5-10 дней.

Прежде чем использовать отход для синтеза  $\text{ABO}_3$ -материалов, он был подвергнут разделению на два полупродукта. В основу метода была положена азотнокислотная технология извлечения РЗЭ, а также особенность химического поведения церия (склонность солей церия (IV) к гидролизу):



Т.о. была предложена схема разделения РЗЭ-содержащего типичного стеклополировального отхода на два полупродукта: а) обедненный церием (в дальнейшем использовался нами в качестве источника РЗЭ для  $\text{ABO}_3$ -материалов), б) обогащенный церием (до 80-85 %), - пригоден для получения из него высококачественных кристалло- и стеклополировальных порошков по обычной промышленной технологии.

В основе синтеза полилантаноидных манганитов, кобальтитов, хромитов лежит следующая брутто-реакция:



На примере получения порошков  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Al}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{O}_3$  был отработан режим электродугового плазмохимического синтеза  $\text{ABO}_3$ -материалов, который далее использовался для серии полилантаноидных манганитов.

С помощью седиментометрического анализа (на приборе Sedigraph-5100 (США) с диапазоном измерения размеров 0,1-100 мкм) на примере материала  $\text{La}_{0,4}\text{Ln}'_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  показано различие в функции распределения частиц по размерам при синтезе методами ПХС и ТХС из одинакового нитратного раствора с концентрацией в пересчете на оксиды  $\gamma = 0,20$  кг/(кг раствора). Среднемассовый размер частиц ПХС-порошка ( $d_{\text{CP}} = 1,2$  мкм) был меньше в 4,5 раза, при этом его удельная поверхность по БЭТ равна  $6,3$  м<sup>2</sup>/г.

При исследовании фазового и химического состава и структуры данных материалов (в форме порошков, керамики и пленок на  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ -подложках) использованы методы микрозондового анализа, электронографии, просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ-125), термогравиметрии, рентгенофотозлектронной и ИК-спектроскопии (Specord 75IR, диапазон волновых чисел 300-4000 см<sup>-1</sup>) и химического анализа. Рентгенографическое исследование материалов проведено на базе программного комплекса автоматизированного структурного анализа «PDWIN» (программа X-Ray, версия 2.1) с дифрактометрами ДРОН-3, работающими с  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучением, в диапазоне дифракционного угла  $2\theta$  - 20-120°, с применением непрерывного режима и по-

шаговой съемки с шагом 0,01-0,1°. При фазовой идентификации использовались справочные данные для фаз: гексагональный  $\text{LaMnO}_{3,15}$ , моноклинный  $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ , орторомбический  $\text{LaMnO}_3$  (№ 33-713, 35-1353 по картотеке JCPDS), орторомбический  $\text{La}_2\text{MnO}_{4,15}$ , орторомбический  $\text{La}_8\text{Mn}_8\text{O}_{23}$ , тетрагональный  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ , орторомбический  $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ , ромбоэдрический и орторомбический  $\text{LaCrO}_3$  (№ 24-1016, 33-702), орторомбический  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  (№ 35-1251), кубический  $\text{CeO}_2$ , гексагональный  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (№ 23-1048), кубический  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , фазы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (№№ 24-734, 16-154, 13-162, 4-732) и другие. Относительная погрешность определения содержания фаз в  $\text{ABO}_3$ -материалах не превышала 7%, точность определения параметров элементарной ячейки 0,03-0,04% (они рассчитаны с применением специальной аппроксимации значений, полученных на разных углах, в т.ч. функцией Нельсона-Райли). Для фазового анализа материалов с близколежащими пиками на рентгенограммах, применен метод спектрального разделения линий с процедурами Фурье-анализа.

**Электропроводность** керамических образцов измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в температурном интервале 300-1200 К на воздухе. Относительная погрешность измерения не превышала 4-5%.

Полученные в работе экспериментальные данные подвергались статической компьютерной обработке методами регрессионного анализа.

**В третьей главе** приведены результаты исследования **условий синтеза, фазового состава, структуры фаз и электропроводности материалов на основе полилантаноидных манганитов** систем  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_3$  (см. табл.1)..

Плотность исследованных образцов полилантаноидных манганитов трех серий составляла 3000-4200  $\text{кг/м}^3$  (это отвечает пористости  $p = 30-55\%$ ), что соответствует пористости электродных пленок, формируемых из манганитов на твердом оксидном электролите ( $0,9\text{ZrO}_2+0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ ), т.е. моделирует реальные условия высокотемпературных электрохимических устройств.

На рис.1-2 приведены характеристики некоторых поликристаллических образцов полилантаноидных манганитов. Данные ИК-спектральных измерений в наиболее характерной области 300-800  $\text{см}^{-1}$ , указывают на возможность наличия в манганитах смеси перовскитной и флюоритной (на основе  $\text{CeO}_2$ ) фаз с кубической решеткой, как и в материале  $\text{La}_{0,32}\text{Ce}_{0,57}\text{Nd}_{0,07}\text{Pr}_{0,04}\text{Sm}_{0,003}\text{MnO}_{3+\delta}$ , полученном методом ТХС Г.С.Сердюком с соавт., 1998. (В нем ими были обнаружены пики ИК-поглощения при 605 и 400  $\text{см}^{-1}$ , причем второй пик характерен как для перовскитной фазы (со структурой лопарита, как у  $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}$  и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}$  /А.И.Леонов, 1969/), так и для флюоритной фазы). Выполненное нами специальное рентгенографическое и электронографическое исследование данных керамических образцов выявило формирование в них, а также в других манганитах после спекания при 1500 К однофазной перовскитной или чаще двухфазной структуры. Последняя представляет собой однородную смесь кристаллитов кубической перовскитной фазы на основе дефектного в А-положении манганита и кубической флюоритной фазы на основе  $\text{CeO}_2$  с его содержанием, меняющимся от 50 до 98 %.

Идентифицирована новая перовскитная кубическая фаза  $\text{La}_{0,6}\text{Ln}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}$

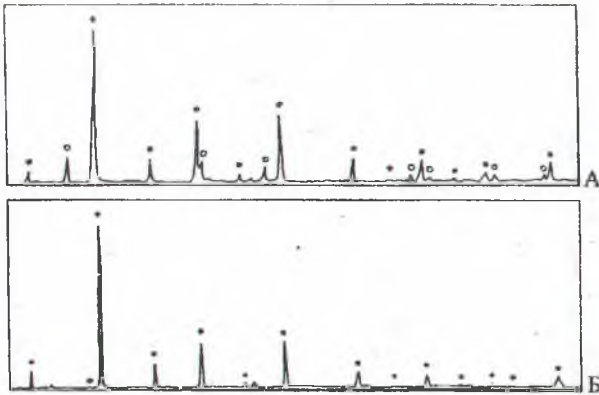


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы керамик манганитной  $\text{La}_{0,4}\text{Ln}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  (А) и хромитной  $\text{La}_{0,4}\text{Ln}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  (Б) систем, полученных методом ТХС на основе полилантаноидного лопаритового концентрата. Интервал дифракционного угла  $2\theta - 20-100^\circ$ . • – фаза I (перовскитовая кубическая), о – фаза II (флюоритовая).

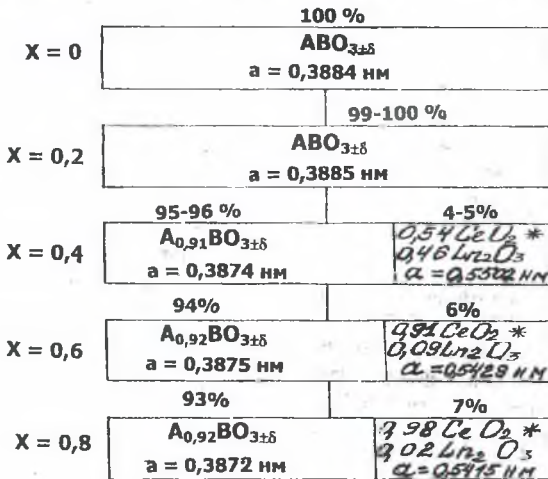


Рис.3. Схема трансформации фаз в полилантаноидных манганитных материалах багнетезитового типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  (полученных методом ТХС при температуре спекания керамики 1500 К) в зависимости от степени замещения (x) лантана в материале на полилантаноидную смесь.

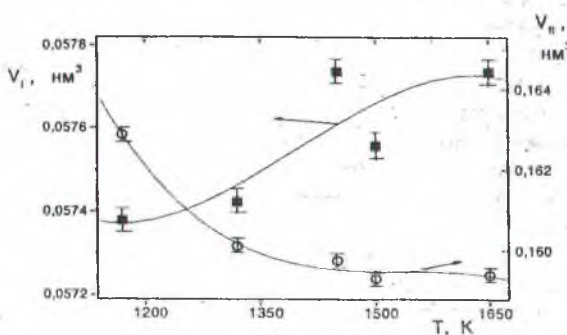


Рис.4. Зависимости объема элементарной ячейки фаз (перовскитовой -  $V_I$  и флюоритовой -  $V_{II}$ ) от температуры обработки при получении образцов манганита отходного типа  $\text{Ln}^m\text{MnO}_3$ . (Здесь и далее при аппроксимации экспериментальных данных использованы полиномы 2 и 3 степени).

$\text{Sr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  ( $\text{Ln}_{0,2} = \text{La}_{0,12}\text{Nd}_{0,04}\text{Ce}_{0,03}\text{Pr}_{0,02}$ ) с параметром  $a = 0,3885$  нм, соответствующая пределу растворимости церия в манганитной  $\text{ABO}_3$ -структуре.

Определено влияние химического состава полилантаноидного концентрата (содержания в нем церия) и способа получения манганитов на фазовый состав, параметры структуры, проводимость и спекаемость при 1500 К.

На основании полученных данных предложен механизм трансформации фаз (заключающийся в образовании перовскитовой фазы с различной дефектностью по А-положению), реализующийся при переходе к составам с повышенным содержанием церия (см. схема на рис.3) или в ходе роста температуры термообработки при получении материала индивидуального состава (на примере материала  $\text{Ln}^m\text{MnO}_3$  отходной серии). С ростом температуры А-катионная дефицитность перовскитной фазы изменялась от составов  $\text{Ln}^{m}_{0,7}\text{MnO}_3$  (при 1170 К) до состава  $\text{Ln}^{m}_{(0,85-0,90)}\text{MnO}_3$  (1370-1650 К), что способствует изменению параметра решетки перовскитовой фазы (см. рис.4).

По результатам исследования температурных зависимостей электропроводности, а также коэффициента Зеебека установлено, что полилантаноидные манганиты всех трех серий в температурном интервале 300-1270 К на воздухе являются полупроводниками р-типа. Линеаризация температурных зависимостей проводимости в координатах  $\lg(\sigma T) - (1/T)$  (коэффициенты корреляции 0,98-0,998), а также невысокие значения энергии активации  $E_A = 0,043$ -0,116 эВ (для 1-го участка),  $E_A = 0,113$ -0,166 эВ (для 2-го участка), и большие значения предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  ( $10^4$ - $(3 \cdot 10^5)$  См\*К/см) свидетельствуют о преимущественно прыжковом мало-поляронном механизме переноса заряда в исследованных полилантаноидных манганитах.

При этом для материалов, имевших двухфазную структуру, для определения электропроводности отдельно перовскитной фазы использована зависимость (Ю.Н. Крючков и др.), описывающая (с погрешностью ~10%) проводимость трехмерных композитов из смеси двух сортов сферических частиц:

$$\sigma_{\text{com}} = [(\sigma_I - \sigma_{II}) ((C_I - C_{\text{КР}}) / (1 - C_{\text{КР}}))^{1,8 \pm 0,2}] + \sigma_{II}, \quad (3)$$

где  $\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$  – проводимости матричной фазы (фазы I, т.е. перовскитной) и добавки (фазы II),  $C_I$  – объемная концентрация матричной фазы в композите (допускалась унидисперсность и изометричность частиц фаз I и II),  $C_{\text{КР}} = 0,157$  – расчетная критическая перколяционная концентрация этой фазы.

На рис.5 приведены примеры зависимости проводимости манганитов двух серий от степени замещения в них лантана на полилантаноидную смесь.

Установлено влияние степени замещения лантана багнетозитовым концентратом (х) в материалах системы  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  на параметр элементарной ячейки и электропроводность отдельно перовскитной фазы (рис.6). Величина электропроводности однофазного материала (с  $x = 0,2$ ) уменьшается, что объясняется в соответствии с моделью Раккаха–Гудинафа присутствием в А-положении РЗЭ с большим порядковым номером (Pr, Nd, Ce). Параметр элементарной ячейки (а) перовскитной фазы снижается при  $x > 0,2$ , что связано как со снижением эффективного радиуса катионов в дефектной А-подрешетке, так и с частичным переходом  $\text{Mn}^{+3}$  (ионный радиус

$r = 0,070$  нм) в  $Mn^{+4}$  ( $r = 0,052$  нм) для компенсации катионной дефицитности фазы. Рост концентрации носителей заряда в виде дырок  $Mn^{+4}$ , а также исчезновение геометрических затруднений переноса заряда по связям  $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$  при стабилизации дефектной кубической структуры приводит к увеличению электропроводности как перовскитной фазы, так и материала в целом.

Обнаружено, что наименьшее значение параметра элементарной кубической ячейки перовскитной фазы (на примере  $La_{0,4}Ln'_{0,4}Ca_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  материала)  $a = 0,3860$  нм характерно для пленки, нанесенной на стальную подложку плазмохимическим напылением из нитратного раствора. Наибольшее значение параметра  $a = 0,3871$  нм обнаружено для керамики из ТХС- порошка, промежуточное значение – для керамики из ПХС-порошка. Причиной этого является как характерная для ПХС-оксидов большая дефектность по А-положению, так и специфическая кинетика образования материала при высокотемпературном напылении, где происходит быстрая ( $\sim 0,01$  сек) кристаллизация материала из оксидного расплава на подложке.

Установлено, что максимальная электронная проводимость в диапазоне 300-1270 К достигается именно для двухфазных манганитов следующего состава: в наиболее низкоцериевой системе баэстнезитового типа  $La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  - для материала с  $x = 0,6$  - 39 См/см при плотности керамики 50 % от теоретической; в наиболее высокоцериевой системе  $La_{0,8-x}Ln'_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  лопаритовой серии (синтез методом ТХС) - для материала со стехиометрией  $x = 0,4$  - 50,5 См/см (при плотности 70,3% от теоретической); в полилантаноидных манганитах лопаритовой серии (метод

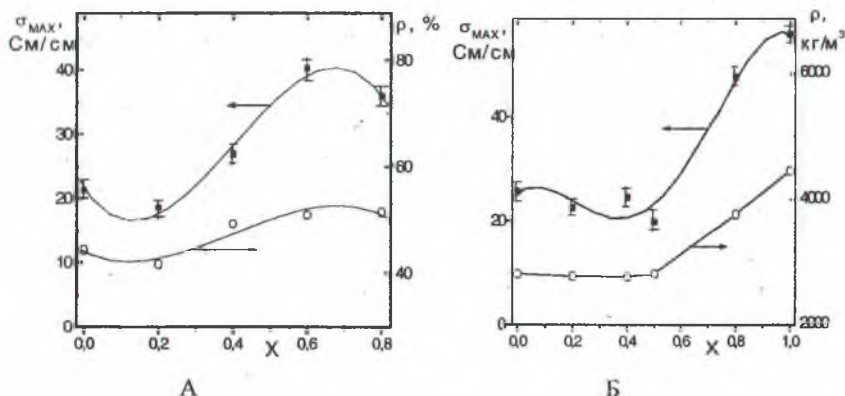


Рис.5. Зависимости максимальной электропроводности  $\sigma_{MAX}$  в диапазоне 290-1270 К и плотности  $\rho$  керамических материалов манганитных систем  $La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  (А) и  $La_{1-x}Ln'_xMnO_3$  (Б), синтезированных методом ТХС, от содержания в материалах (стехиометрического коэффициента  $x$ ) полилантаноидной смеси баэстнезитового (А) и отходного (Б) типов

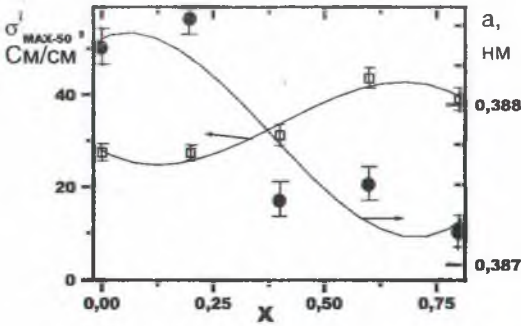


Рис.6. Максимальная проводимость  $\sigma_{\text{MAX-50}}$  в области 290-1270 К перовскитной кубической фазы (приведенная к 50%-ой пористости материала) и параметр элементарной ячейки данной фазы в материалах  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Sr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  в зависимости от содержания в материале полилантаноидной смеси бастнезитового типа.

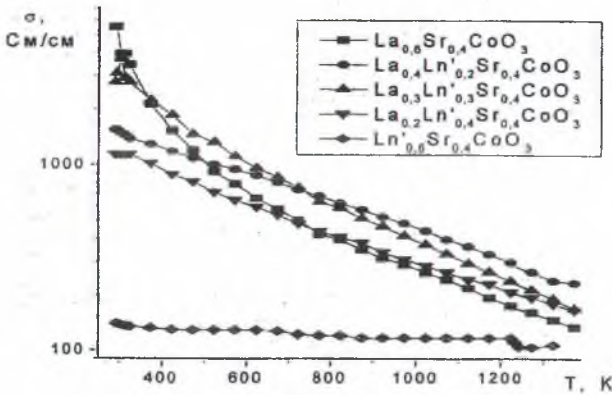


Рис.7. Температурные зависимости проводимости керамических материалов состава  $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$  на основе кобальтитов лопаритовой серии.

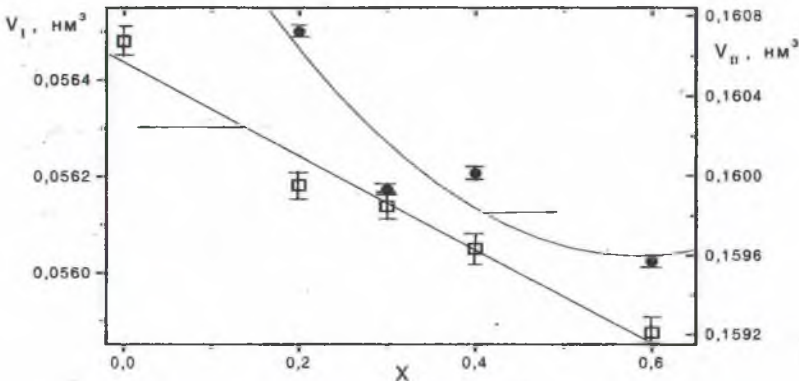


Рис.8. Зависимость объема элементарной ячейки для перовскитной ( $V_I$ ) и флюоритной фазы ( $V_{II}$ ) от степени замещения лантана в полилантаноидных кобальтитах  $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ . Для фазы I объем отнесен к 1 формульной единице вещества.

ПХС) - для материалов со стехиометрией  $x = 0,6 - 71,1$  См/см (при плотности образца  $3900 \text{ кг/м}^3$ ). В полилантаноидных манганитах отходной серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{MnO}_3$  максимальная проводимость -  $57,2$  См/см (при плотности керамики 74 % от теоретической) достигается для материала со стехиометрией  $x = 1$ , т.е. для полностью замещенного по лантану -  $\text{Ln}'\text{MnO}_3$  (с дефектностью перовскитной фазы, отвечающей формуле  $\text{A}_{(0,87\pm 0,03)}\text{BO}_{3-\delta}$ ).

**В главе 4** приведены результаты исследования **условий синтеза фазового состава, структуры фаз и электропроводности материалов на основе полилантаноидных кобальтитов  $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}'_x\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  и хромитов  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}'_x\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$**  (см. табл.1), синтезированных из нитратного сырья с использованием наиболее дешевого полилантаноидного концентрата лопаритового типа.

Для поликристаллических материалов  $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}'_x\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  ( $x = 0,2-0,6$ ) выявлено формирование после спекания при  $1500 \text{ K}$  двухфазной системы (смеси кубических фаз - перовскитной на основе дефектного в А-положении кобальтита и флюоритной на основе  $\text{CeO}_2$  с его содержанием 88-93%). В кобальтитной системе (как и в исследованных манганитах) введение полилантаноидного концентрата в  $\text{ABO}_3$ , а также специальные условия синтеза (нитратное сырье и др.) способствуют стабилизации перовскитной фазы в кубической сингонии. Объем элементарной ячейки дефектной перовскитной фазы в системе  $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}'_x\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  уменьшается с ростом  $x$  (рис.7), что обусловлено снижением среднего радиуса катионов в А-подрешетке кобальтита.

Для материалов системы  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}'_x\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  с  $x = 0-0,4$  установлено, что после спекания при  $1650 \text{ K}$  сформировывается однофазная кубическая перовскитная структура (см. рис.2.Б); хромиты же состава с  $x = 0,6-0,8$  еще содержат как перовскитную фазу (орторомбическую), так и флюоритную высокоцериевую фазу. Полученные данные свидетельствуют о различной растворимости  $\text{CeO}_2$  в кобальтитах, хромитах и манганитах ПЗЭ, т.е. о ее зависимости от вида 3d-металла в В-положении  $\text{ABO}_3$ -соединения. Идентифицирована новая перовскитная кубическая фаза  $\text{La}_{0,4}\text{Ln}'_{0,4}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,94}\text{Cr}_{0,04}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_3$  ( $\text{Ln}'_{0,4} = \text{La}_{0,13}\text{Ce}_{0,20}\text{Nd}_{0,05}\text{Pr}_{0,02}\text{Fe}_{0,002}$ ) с параметром решетки  $a = 0,3854 \text{ нм}$ , соответствующая пределу растворимости церия в хромите (температура спекания материала  $1650 \text{ K}$ ).

Для кобальтитов состава  $\text{La}_{0,6-x}\text{Ln}'_x\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  установлен полупроводниковый р-тип проводимости и металлоподобный характер ее изменения в области температур  $350-1370 \text{ K}$  (в области до  $700 \text{ K}$  ТКС находится на уровне  $(1,6-38) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ), - см. рис.8. Для хромитов  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}'_x\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  характерен полупроводниковый прыжковый механизм проводимости малополяронного типа, с энергией активации  $0,04-0,11 \text{ эВ}$  (на первом участке) и  $0,20-0,26 \text{ эВ}$  (на втором участке). В полилантаноидных кобальтитах, в отличие от манганитов, с ростом степени замещения лантана смесью ПЗЭ (La, Nd, Pr, Ce) наблюдается сильный спад проводимости. Это связано с различием механизмов компенсации заряда при образовании катион-дефицитной перовскитной фазы, а именно с преобладанием у кобальтитов компенсации заряда за счет десорбции кислорода и образования кислородных вакансий, а не за



счет образования дополнительных носителей заряда как в манганитах (дырок  $Mn^{4+}$ ).

**В главе 5 даны результаты изучения синтезированных  $ABO_3$ -материалов в условиях высокотемпературного электрохимического устройства (топливного элемента) и проведена оценка их эффективности как материалов электрохимического и электротермического назначения.**

С использованием гальваностатических электрохимических измерений изучены полилантаноидные манганиты и хромиты в качестве катодных материалов (для хромитов также анодных) в ВТТЭ; при этом проведено специальное исследование 20 видов ВТТЭ трубчатого типа с  $(ZrO_2-Y_2O_3)$ -электролитом, работавших на спирто-аммиачном и углеродном топливах при 970-1220 К, с регистрацией вольтамперных и мощностных характеристик.

Лучшие характеристики ВТТЭ (при 1170 К на углеродном топливе - напряжение 1-1,1 В, удельная мощность - 75,1 % от мощности ВТТЭ с катодом из более дорогого (лантан-кальциевого) традиционного манганитного материала) и ресурсная стабильность достигнуты: с катодной пленкой, изготовленной из материала  $Ln^{III}MnO_3$  (полилантаноидного отходного типа); а также с катодом, изготовленным из плазмохимически полученного порошка  $La_{0,4}Ln'_{0,4}Ca_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  (с нанесением пленки при 1400 К) - напряжение 1,05 В, удельная мощность 6,9 мВт/см<sup>2</sup>, - что на 2,5% выше мощности в ВТТЭ с катодом из традиционного дорогого манганитного материала.

В целом показано, что изучаемая группа полилантаноидных материалов по совокупности функциональных и стоимостных характеристик перспективна для оптимизации ВТТЭ и других высокотемпературных электрохимических и смежных устройств (в т.ч. электротермических, работающих при температурах до 1600 К и выше в воздушной среде). При этом на материалах лопаритового типа  $La_{0,8-x}Ln'_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  ( $x = 0,4; 0,8$ ) был апробирован новый плазмохимический процесс (так называемое «суспензионное плазменное напыление», модифицированное нами в электродуговом воздушном варианте с распылом нитратного сырья). Установлено, что он обеспечивает получение плотных оксидных слоев толщиной 30 мкм и выше на проводящих и непроводящих подложках, что позволяет изготавливать на их основе резистивные пленочные нагреватели. При этом энергозатраты на получение пленки составляют 15-25 кВтч/кг, при общей себестоимости процесса 4-6 долларов/м<sup>2</sup>, что значительно (в 3-4 раза) ниже, чем для традиционных технологий порошкового плазменного напыления электротермических материалов, таких как напыление стандартного хромита лантана  $La_{0,95}Ca_{0,05}CrO_3$ .

Выполненная в данной главе технико-экономическая оценка эффективности исследованных в работе полупроводниковых материалов, в частности, перспективного материала  $Ln^{III}MnO_3$  на основе полилантаноидного отходного концентрата, - показала значительно более низкую их себестоимость по сравнению не только с платиной (в 50 и более раз), но и с обычными  $ABO_3$ -материалами (в 1,46-2,91 раза) на основе чистого лантана (типа электродного материала  $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен новый способ синтеза многокомпонентных полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов на основе смесей РЗЭ цериевой группы, сочетающий использование в качестве сырья дешевых полилантаноидных концентратов и рациональные процессы – термохимический и плазмохимический. Апробирован процесс получения полилантаноидных концентратов с различным содержанием церия из промышленных отходов белорусских оптико-механических производств. Результаты отражены в работах [3,5,6,9,11].

2. С использованием данного способа синтезированы ряд новых полилантаноидных  $ABO_3$ -материалов на основе манганитов ( $La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$ ,  $La_{1-x}Ln_xMnO_3$ ), кобальтитов ( $La_{0,6-x}Ln_xSr_{0,4}CoO_3$ ) и хромитов ( $La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Cr_{0,9}Mn_{0,1}O_3$ ) с варьируемым составом Ln-компоненты (смеси La, Ce, Nd, Pr с содержанием церия 13-50 мол.%), соответствующим трем видам промышленных полилантаноидных концентратов [1,3,4,9].

3. Исследованы химический, фазовый состав и структура синтезированных полилантаноидных манганитов, кобальтитов, хромитов и выявлена их связь с условиями синтеза. Установлено, что  $ABO_3$ -материалы исследованных систем являются однофазными или двухфазными, причем во втором случае они состоят из дефектной по А-положению перовскитовой фазы с примитивной кубической решеткой и кубической флюоритной фазы на основе  $SeO_2$ . При этом количественное соотношение фаз зависит от доли церия, содержащегося в исходном полилантаноидном концентрате и вида 3d-металла в В-положении. При температуре 1400-1650 К наибольшую растворимость церия в перовските (до 20% церия в А-положении) показывают полилантаноидные хромиты в отличие от полилантаноидных манганитов и кобальтитов (до 3-5% церия). Для манганитов предложен механизм трансформации фаз, заключающийся в формировании перовскитовой фазы с различной степенью дефектности по А-положению  $A_{1-y}BO_3$  ( $y \leq 0,3$ ) при переходе к составам с повышенным содержанием церия или в ходе роста температуры (до 1650 К) при спекании материала одного состава [3,4,8,10].

4. Получены параметры электропроводности полилантаноидных манганитов, кобальтитов и хромитов. Температурные зависимости удельной электропроводности указывают на различный характер электропереноса в этих полупроводниковых материалах в области температур 350-1370 К: для полилантаноидных манганитов и хромитов – полупроводниковый прыжковый мало-поляронный механизм; для кобальтитов – металлоподобный характер. Энергия активации проводимости полилантаноидных манганитов для первого и второго участков составляет 0,043-0,116 и 0,113-0,166 эВ. Проводимость полилантаноидных манганитов  $La_{0,8-x}Ln_xCa_{0,2}Mn_{0,94}Cr_{0,04}Ni_{0,02}O_3$  и  $La_{1-x}Ln_xMnO_3$  со степенью замещения лантана  $x \geq 0,4$  выше на 30-100%, чем у незамещенных по лантану манганитов [3,4,8].

5. Выявлено влияние степени дефектности перовскитовой фазы по А-положению на структурные параметры и электропроводность материалов. С ростом степени замещения лантана на смеси РЗЭ цериевой группы в поли-

лантаноидных манганитах и кобальтитах наблюдается монотонное снижение объема элементарной ячейки перовскитовой фазы, что обусловлено ростом ее катионной дефицитности и уменьшением эффективного радиуса РЗЭ в А-положении. Для полилантаноидных хромитов  $\text{La}_{0,8-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$  зависимость объема элементарной ячейки перовскитовой фазы от степени замещения лантана  $x$  на лопаритовый концентрат РЗЭ носит немонотонный характер, что связано с растворимостью церия (при 1550-1650 К) в перовските вплоть до степени замещения  $x=0,4$  и формированием дефектной перовскитовой фазы только при  $x > 0,4$  [3,4]. В полилантаноидных кобальтитах, в отличие от полилантаноидных манганитов, с ростом степени замещения лантана на лопаритовую смесь РЗЭ цериевой группы наблюдается значительное снижение электропроводности, что связано с различным механизмом компенсации заряда при образовании катион-дефицитной перовскитовой фазы, а именно с преобладанием у кобальтитов механизма компенсации заряда за счет образования кислородных вакансий, а не за счет образования дополнительных носителей заряда как в манганитах (дырок  $\text{Mn}^{4+}$ ) [8].

6. Полученные данные по фазовому составу, структуре, электропроводности полилантаноидных манганитов и хромитов, а также результаты испытания этих материалов в условиях топливного элемента позволяют рекомендовать их и, в частности, состав  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{MnO}_3$  на основе отходного концентрата - в качестве кислородных электродов ВТЭ и аналогичных устройств. При получении данных материалов из нитратного сырья целесообразно применение плазмохимического синтеза. Техничко-экономическая оценка эффективности исследованных полилантаноидных материалов показала в 1,5-3 раза более низкую их себестоимость по сравнению с традиционными аналогами -  $\text{ABO}_3$ -материалами на основе чистого лантана [1-3,7,10].

### **Основные положения диссертации изложены в работах:**

1. Гаманович Н.М., Горбунова В.А., Новиков Г.И. Исследование окисления спирто-аммиачных смесей в высокотемпературном топливном элементе с различными электродами // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74, Вып.5. – С.725-728.
2. Гаманович Н.М., Горбунова В.А., Ламоткин А.И., Новиков Г.И. Высокотемпературный топливный элемент на продуктах неполного сгорания древесного угля // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74, Вып.2. – С.330-332.
3. Горбунова В.А., Новиков Г.И., Гаманович Н.М. Синтез  $\text{ABO}_3$ -материалов электрохимического назначения с использованием лантаноидных концентратов // Весці НАН Беларусі, серыя хім. навук. – 2002. - №1. - С.17-23.
4. Горбунова В.А., Гаманович Н.М., Новиков Г.И. Структурные характеристики и проводимость электродных материалов на основе манганитов сме-

- шанных РЗЭ цериевой группы // Весті НАН Беларусі, серыя хім. навук. – 2002. №2. - С.13-20.
5. Mosse A.L., Gorbunov A.V., Marotta A., Knack A.N., Gamanovitch N.M., Gorbunova V.A. Doped lanthanum chromite powders for ceramic heating elements and electrodes synthesized by electric arc plasma technique // Proceedings of 14<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, Prague. – 1999, - Vol.4. – P.2253-2258.
  6. Горбунов А.В., Мосэ А.Л., Горбунова В.А., Дорошкевич А.Г. Химико-термический метод получения материалов на основе оксидов РЗМ из промышленных отходов. // Материалы докладов МНТК «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (7-8 октября 1999 г., БГТУ, Минск). - С.19-21.
  7. Гаманович Н.М., Горбунова В.А., Новиков Г.И. «Исследование высокотемпературного топливного элемента для электрохимической утилизации отходящих углеводородсодержащих газов» // Труды МНТК «Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и в производстве строительных материалов» (9-10 ноября 2000 г., БГТУ, Минск), С.318-320.
  8. Gorbunova V.A., Gamanovitch N.M., Novikov G.I. Investigation of structure and charge transport parameters for high temperature electrochemical materials based on mixed lanthanide manganites and cobaltite // Сб. трудов МНТК «Физико-химические процессы в неорганических материалах». - КГУ, Кемерово, Россия. (5-8 октября 2001). - С.150-151.
  9. Мосэ А.Л., Горбунова В.А., Горбунов А.В., Новиков Г.И. Плазмотермический синтез высокотемпературных полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов для электротермических и электрохимических устройств // Сборник тр. МНТК «ФИЗПРОМ-2001» (Физика и промышленность). - Москва, Россия. (15-18 мая 2001 г., Евразийское физическое общество). - С. 305.
  10. Gorbunov A.V., Gorbunova V.A., Novikov G.I. Plasmachemical process for the fabrication of SOFC and heating devices components based on new semiconducting  $ABO_3$ -materials // Abstracts of 7<sup>th</sup> European conference on thermal plasma processes (TPP-7). – Strasbourg. – France. (may, 2002).
  11. Заявка на изобретение РБ «Способ получения электропроводных полилантаноидных материалов  $ABO_3$ -типа», № а20020475 от 31.05.2002 г. / Горбунова В.А., Новиков Г.И., Гаманович Н.М., Горбунов А.В. – 10 с.

## РЕЗЮМЕ

Горбунова Вера Алексеевна

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ $ABO_3$ -МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАНТАНОИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Ключевые слова: полупроводниковые материалы  $ABO_3$ -типа, перовскитовая структура, полилантаноидные концентраты, редкоземельные промышленные отходы, термохимический и плазмохимический синтез, физико-химические свойства, электропроводность, электродные материалы, высокотемпературный топливный элемент.

Объект исследования - новые полилантаноидные полупроводниковые  $ABO_3$ -материалы на основе манганитов, кобальтитов и хромитов с перовскитовой структурой. Предмет исследования - условия синтеза данных высокотемпературных материалов, их структура и физико-химические свойства.

Цель работы состоит в определении условий синтеза высокотемпературных полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов нового типа – на основе манганитов, кобальтитов, хромитов РЗЭ, с использованием дешевых полилантаноидных концентратов, а также в выявлении взаимосвязи между условиями синтеза, составом и физикохимическими характеристиками этих материалов.

Методологически работа основана на экспериментальном изучении свойств материалов данного типа, синтезированных с использованием термохимического и плазмохимического методов. Применялся комплекс физико-химических методов исследования образцов (в форме порошков, керамики и пленок): седиментометрический, рентгенографический, микрозондовый, ИК-спектроскопия, электронография, 4-зондовый метод измерения электропроводности, электрохимические измерения и др.

В результате исследования получены новые экспериментальные данные по условиям синтеза перспективных  $ABO_3$ -материалов (с использованием трех видов гидрометаллургических и отходных смесей РЗЭ цериевой группы с концентрацией церия 13-50 мол.%) на основе манганитов, кобальтитов, хромитов. Исследован их фазовый состав, структура, электрические характеристики в температурном диапазоне 300-1400 К, пригодность этих материалов для электрохимических устройств, а также связь свойств с условиями синтеза. Предложен механизм структурообразования в материалах данного типа.

На основании выявленных химических закономерностей предложен экономичный комплексный способ получения ряда полупроводниковых  $ABO_3$ -материалов, который может составить основу промышленной технологии, использующей дешевое техногенное сырье (в т.ч. белорусское) и термохимический и плазмохимический процессы для производства электрохимических и других, в т.ч. электротермических материалов, перспективных для отечественной и зарубежной промышленности.

## РЭЗЬЮМЭ

Гарбунова Вера Аляксееўна

СІНТЭЗ І ЎЛАСЦІВАСЦІ ВЫСОКАТЭМПЕРАТУРНЫХ ПАЎПРАВАНІКОВЫХ АВО<sub>3</sub>-МАТЕРЫЯЛАЎ НА АСНОВЕ ПОЛІЛАНТАНОЇДНЫХ КАНЦЭНТРАТАЎ

Ключавыя словы: паўправадніковыя матэрыялы АВО<sub>3</sub>-тыпу, пераўскітавая структура, полілантаноідныя канцэнтраты, рэдказемельныя прамысловыя адходы, тэрмахімічны і плазмахімічны сінтэз, фізіка-хімічныя ўласцівасці, электраправоднасць, электродныя матэрыялы, высокатэмпэратурны паліўны элемент.

Аб'ект даследавання – новыя полілантаноідныя паўправадніковыя АВО<sub>3</sub>-матэрыялы на аснове манганітаў, кабальтытаў, храмітаў з пераўскітнай структурай. Прадмет даследавання – умовы сінтэзу дадзеных высокатэмпэратурных матэрыялаў, іх структура і фізіка-хімічныя ўласцівасці.

Мэта работы заключаецца ў вызначэнні ўмоў сінтэзу высокатэмпэратурных паўправадніковых АВО<sub>3</sub>-матэрыялаў новага тыпу - на аснове манганітаў, кабальтытаў, храмітаў РЗЭ, з выкарыстаннем таных полілантаноідных канцэнтратаў, а таксама ў вызначэнні ўзаемасувязі паміж умовамі сінтэзу, саставам і фізіка-хімічнымі характэрнымі гэтых матэрыялаў.

Метадалагічна работа заснавана на эксперыментальным вывучэнні ўласцівасцяў матэрыялаў дадзенага тыпу, сінтэзаваных з выкарыстаннем тэрмахімічнага і плазмахімічнага метадаў. Ужываўся комплекс фізіка-хімічных метадаў даследавання пробаў (у форме парашкоў, керамікі і плёнак): седзіментаметрычны, рэнтгенаграфічны, мікразондавы, ІК-спектраскапія, электронаграфія, 4-зондавы метады вымярэння электраправоднасці, электрахімічныя вымярэнні і інш.

У выніку даследавання атрыманы новыя эксперыментальныя даныя па ўмовах сінтэзу перспектыўных АВО<sub>3</sub>-матэрыялаў (з выкарыстаннем трох відаў гідраметалургічных і адходных сумесяў РЗЭ цэрыевай групы з канцэнтрацыяй цэрыю 13-50 мал.%) на аснове манганітаў, кабальтытаў, храмітаў. Даследаваны іх фазавы састаў, структура, электрычныя характарыстыкі ў тэмпературным дыяпазоне 300-1400 К, прыгоднасць гэтых матэрыялаў для электрахімічных устройстваў, а таксама сувязь ўласцівасцяў з умовамі сінтэзу. Прапанаваны механізм структураўтварэння ў матэрыялах названага тыпу.

На аснове выяўленых хімічных заканамернасцяў прапанаваны эканамічныя комплексы спосабы атрымання шэрагу паўправадніковых АВО<sub>3</sub>-матэрыялаў, які можа склаці аснову прамысловай тэхналогіі з выкарыстаннем таннай тэхнагеннай сыравіны (у тым ліку беларускай) і тэрмахімічнага і плазмахімічнага працэсаў для вытворчасці электрахімічных і іншых, у т.л. электратэрмічных, матэрыялаў, перспектыўных для айчыннай і замежнай прамысловасці.

## SUMMARY

Vera A. Gorbunova

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE SEMICONDUCTING $ABO_3$ -MATERIALS BASED ON MIXED LANTHANIDE CONCENTRATES

Key words: semiconducting materials of  $ABO_3$ -type, perovskite structure, mixed lanthanide concentrates, rare earth elements (REE) industrial wastes, thermochemical and plasmachemical synthesis, physical and chemical properties, electrical conductivity, electrode materials, high temperature fuel cell.

The subject of inquiry is new mixed lanthanide semiconducting  $ABO_3$ -materials based on manganites, cobaltites and chromites with perovskite structure. The direction of the research includes the conditions of synthesis of these high temperature materials and their structure and physical and chemical properties.

The thesis subjective is to determine the conditions of synthesis of high temperature semiconducting  $ABO_3$ -materials of new type based on REE manganites, cobaltites and chromites (using of low cost mixed lanthanide concentrates) as well as to bring out the interrelation between of synthesis parameters and composition and physical and chemical characteristics of these materials.

The methodology of thesis bases on experimental investigation of properties of these materials, which are synthesized using of thermochemical and plasmachemical processes. The complex of physical and chemical techniques was used to investigation of samples (in form of powders, ceramics and films), including of sedimentation analysis, X-ray diffraction, micro probe analysis, IR-spectroscopy, electron diffraction, four-probe technique of electrical conductivity determination, electrochemical measurements, etc.

The new experimental results were obtained after research, which are referred to the synthesis conditions of advanced  $ABO_3$ -materials (using of three types of hydrometallurgical and wasted mixtures of cerium group elements with cerium concentration of 13-50 mol. %) based on manganites, cobaltites and chromites. Their phase composition, structure, electrical characteristics for the temperature range of 300-1400 K and the materials usability for electrochemical devices as well as properties – synthesis conditions relation were investigated. The mechanism of structure forming have proposed which refer to this type of materials.

Taking into account determined chemical mechanisms the economical combined technique has been offered for semiconducting  $ABO_3$ -materials production. This technique can be applied as background of industrial practice which uses low cost industrial raw materials (from Belarus etc.) and thermochemical and plasmachemical processes for production of electrochemical and other materials including of electrothermal ones. These materials will be prospective for internal and foreign plants.

Горбунова Вера Алексеевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
AVO<sub>3</sub>-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАНТАНОИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Подписано в печать 27.09.2002. Формат 60 × 84 1/16. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,4. Усл. кр.-отт. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.  
Тираж 80 экз. Заказ № 438.

УО «Белорусский государственный технологический университет».  
220050, Минск, ул. Свердлова, 13а.  
Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.98.

Отпечатано на ротапринте УО «Белорусский государственный  
технологический университет».  
220050, Минск, ул. Свердлова, 13.