

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

**Синтез и исследование
НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА**

Работа студента 2-го курса

Курлова А.В.

Научные руководители:

студент 5 курса Ломаков М.В.

к.х.н., доцент Истомин С.Я.,

МОСКВА-2007

Содержание.

Содержание.	2
1. Введение.	3
2. Литературный обзор.	4
2.1. Электродные материалы на основе соединений со структурой гомологов ряда Раддлесдена-Поппера.	4
3. Экспериментальная часть.	6
3.1 Синтез и исследование $Sr_{3-x}Sm_xMn_{2-y}Co_yO_{7-\delta}$	6
3.2. Синтез и исследование $Sr_{1.4}R_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$ (R=Sm, Gd, Nd, Dy, Y).	11
4. Выводы.	14
5. Список литературы.	15

1. Введение.

Кислородефицитные сложные оксиды с перовскитоподобной структурой привлекают внимание огромного числа исследователей по всему миру как перспективные материалы для создания электрохимических, каталитических и магнитных устройств. В настоящее время проведено много исследований взаимосвязи состав – свойства оксидов ABO_3 и $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где А – катион РЗЭ, катионы Ca, Sr, Ba; а В - катион переходного металла, а также Ga, In. Одна из перспективных областей применения таких оксидов – катодные материалы в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ).

В настоящее время уже разработаны и построены прототипы ТОТЭ с твердым электролитом на основе диоксида циркония. В качестве материала катода в них чаще всего применяются сложные оксиды марганца со структурой перовскита $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$. Однако такой материал не является оптимальным ввиду слишком низкой ионной проводимости, что приводит к понижению эффективности работы топливного элемента. Сейчас активно ведутся поиски новых материалов электродов на основе манганита лантана с замещением части катионов марганца на железо или кобальт, что увеличивает их электрокаталитическую активность за счет существенного повышения кислород-ионной проводимости. Однако материалы с наилучшими электрокаталитическими характеристиками, такие, например, как $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1$ и $0.5 \leq y \leq 1$), обладают низкой химической стабильностью и неприемлемо высоким коэффициентом термического расширения (КТР), что делает невозможным их использование в качестве катодного материала для твердооксидного топливного элемента. Возможный способ снижения КТР материала – замещение части кобальта на другой В-катион, например, марганец, а также использование соединений с анизотропной кристаллической структурой.

Целью данной работы является синтез и исследование новых перспективных материалов катодов ТОТЭ - сложных оксидов кобальта-марганца $(Sr, Ln)_3(Co, Mn)_2O_{7-y}$ со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера.

2. Литературный обзор.

2.1. Электродные материалы на основе соединений со структурой гомологов ряда Раддлесдена-Поппера.

Кристаллическую структуру членов ряда Раддлесдена-Поппера можно рассматривать как производную от структуры перовскита. В данной структуре присутствуют слои состава BX_2 связанных по вершинам октаэдров BX_6 (перовскитный блок), чередующиеся со слоями состава AX . Ионы в слоях AX расположены по мотиву, напоминающему кристаллическую структуру хлорид натрия. Перовскитные блоки в соседних слоях сдвинуты относительно друг друга на $1/2 \langle 110 \rangle_{\text{пер}}$. В результате, общая формула соединений со структурой данного гомологического ряда может быть представлена в виде $(AX+nABX_3)$, где n соответствует числу разделенных перовскитных слоев и показывает порядковый номер структуры в гомологическом ряду (Рис. 1).

В литературе описан синтез и исследование многих ферратов, никелатов, манганитов и кобальтитов со структурой первого гомолога ряда Раддлесдена-Поппера, у которых в позиции А-катиона находятся ионы La и Sr. Было показано, что высокотемпературная электропроводность оксидов A_2MO_4 достаточно высока. Кроме того, измерения КТР для данных оксидов показали, что он имеет более низкую величину, по сравнению с аналогичными оксидами со структурой перовскита.

Электропроводность никелатов $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ на воздухе составляет $80-100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в температурном интервале $200-1000^\circ\text{C}$, а их КТР изменяется от $11 \cdot 10^{-6}$ до $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в зависимости от степени замещения La на Sr. При этом невозможно выделить четкую зависимость КТР от степени замещения, что вероятно, связано с различной кислородной нестехиометрией [1]. Проводимость ферритов $La_{2-x}Sr_xFeO_{4-\delta}$ достигает $10-25 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при степени замещения лантана на стронций 1,2-1,3, при более низком или высоком содержании стронция проводимость материала уменьшается. КТР этих фаз составляет примерно $12-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]. Кобальтиты $La_{2-x}Sr_xCoO_{4-\delta}$ с аналогичной структурой имеют максимальную проводимость $80-100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в температурном интервале $600-1000^\circ\text{C}$, при этом их КТР по данным из различных источников составляет от $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1] (для $(La,Sr)CoO_3$ КТР $> 22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

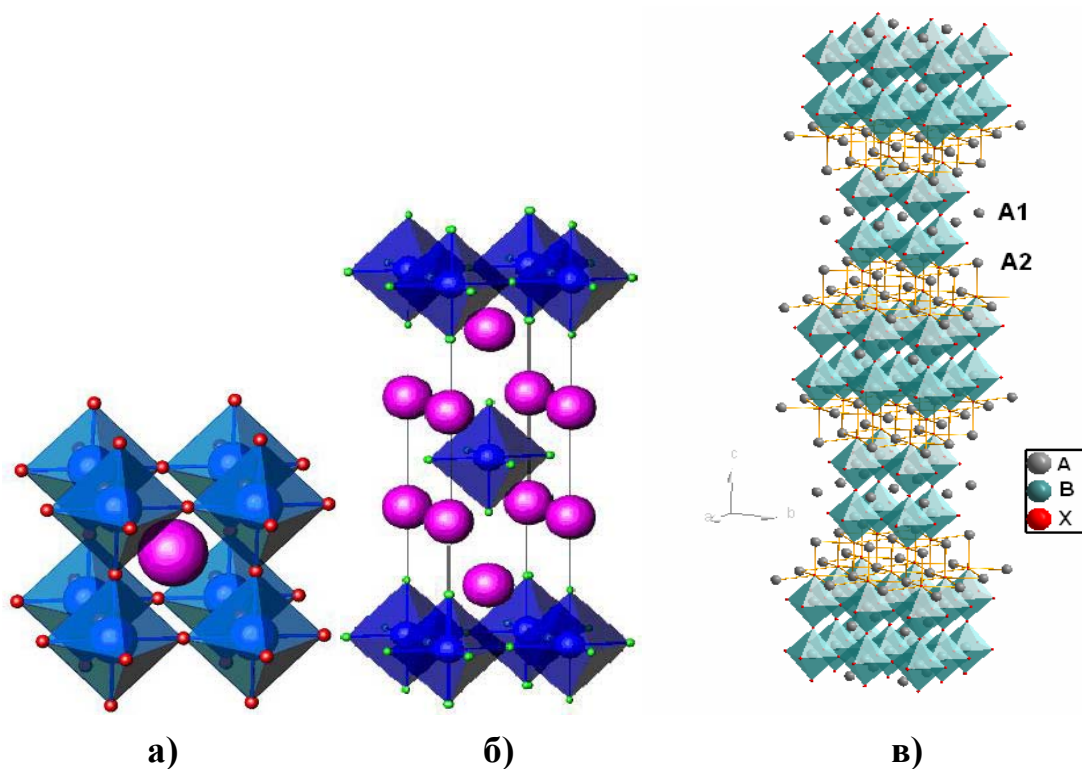


Рис. 1 Структура оксидов-членов ряда Раддлесдена-Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$: перовскита ($n=\infty$) (а), K_2NiF_4 ($n=1$) (б) и $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($n=2$) (в).

Некоторые из полученных материалов, например $La_{1,7}Sr_{0,3}NiO_{4-\delta}$, $La_{1,4}Sr_{0,6}NiO_{4-\delta}$, $La_2NiO_{4-\delta}$, $LaSrCoO_{4-\delta}$, $La_{1,3}Sr_{0,7}CoO_{4-\delta}$, $La_{1,4}Sr_{0,6}CoO_{4-\delta}$ и $La_{0,8}Sr_{1,2}CoO_{4-\delta}$ были запатентованы в качестве катодных материалов ТОТЭ [2].

Так же описаны манганиты $La_{2-x}Sr_xMnO_{4-\delta}$ со структурой первого гомолога Раддлесдена-Поппера. Была измерена температурная зависимость электропроводности соединений на воздухе до $900^\circ C$. Они обладают полупроводниковым типом проводимости, и максимальная проводимость наблюдается при $T=900^\circ C$ и составляет $6 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [3].

Структурой второго гомолога Раддлесдена-Поппера (Рис.1в) обладают некоторые сложные оксиды кобальта и железа, например, $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$. [4]. Было отмечено, что в процессе их синтеза существуют определенные проблемы. Так, в образцах с большим содержанием кобальта ($x=1$), наблюдалось значительное количество примеси неизвестной фазы. Для сложных оксидов данного состава была измерена температурная зависимость электропроводности. В результате было показано, что при увеличении концентрации Co, увеличивалось максимальное значение электропроводности, а также уменьшалась

температура, при которой этот максимум достигался. Так наибольшее значение проводимости для $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ при $x=0,6$ составляет $110 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и достигается при 650°C , а при $x=0,25$ максимальное значение проводимости лишь $100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C .

Для сложных оксидов железа и кобальта со структурой третьего гомолога Раддлесдена-Поппера $LaSr_3Fe_{3-x}Co_xO_{10-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.5$) были измерены зависимости электропроводности от температуры. Показано, что до 400°C с увеличением температуры возрастала и проводимость, а при $T > 400^\circ\text{C}$ проводимость с возрастанием температуры уменьшается, т.е. наблюдается переход типа полупроводник-металл. Кроме этого было показано, что наибольшая проводимость достигается при максимальном содержании кобальта в системе, так для $x=1,5$ $\sigma=325 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для $x=0$ $\sigma=150 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Также было отмечено нелинейное поведение КТР с ростом температуры. Усредненные значения КТР составили от $15,5 \text{ ppm K}^{-1}$ для $x=0$ до $21,5 \text{ ppm K}^{-1}$ для $x=1,5$. В ряду твердых растворов КТР растет с увеличением содержания кобальта, что может быть связано с возможностью спинового перехода для Co^{3+} (d6) с ростом температуры.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны новые сложные оксиды состава $Sr_{3-x}Ln_xMn_{2-y}Co_yO_{7-\delta}$ ($Ln = Sm, Dy, Gd, Nd$) со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера (Рис. 1в). Выбор таких составов обусловлен тем, что в связи с анизотропностью структуры данных оксидов, их КТР ниже, чем КТР оксидов аналогичного состава со структурой перовскита $(Sr, Ln)CoO_{3-y}$. Основная цель работы - синтез составов $Sr_{3-x}Ln_xMn_{2-y}Co_yO_{7-\delta}$, содержащих максимальное количество катионов Co^{3+} , поскольку, как отмечалось в литературном обзоре, с ростом содержания кобальта наблюдается увеличение электропроводности перовскитоподобных сложных оксидов. Кроме того, появление в структуре Co^{3+} должно способствовать существенному увеличению кислород-ионной проводимости этих фаз, что должно увеличивать их эффективность в качестве катодных материалов в ТОТЭ.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

3.1 Синтез и исследование $Sr_{3-x}Sm_xMn_{2-y}Co_yO_{7-\delta}$.

Синтез образцов $Sr_{3-x}Sm_xMn_{2-y}Co_yO_{7-\delta}$ проводился тремя различными методами: твердофазным, цитратным и золь-гель методом.

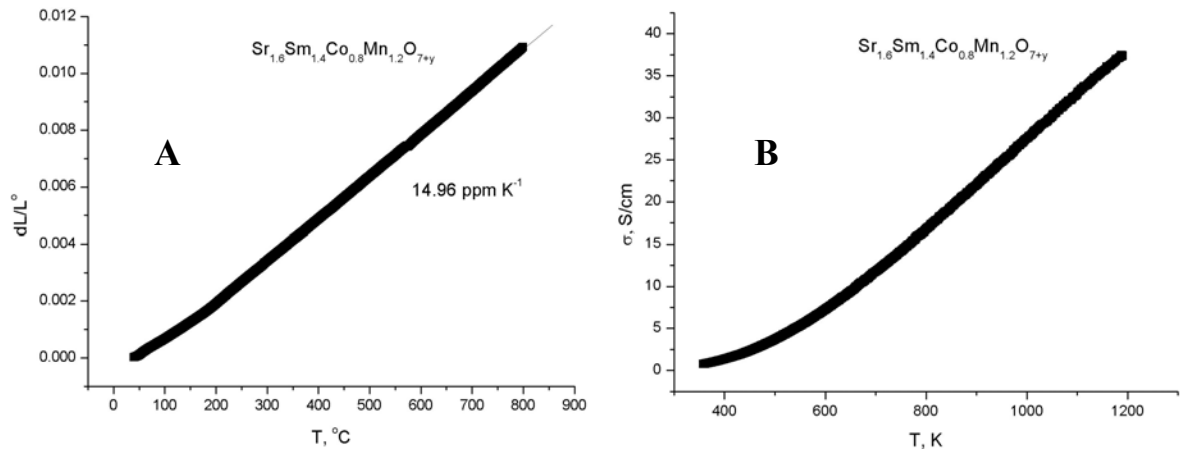
Для твердофазного синтеза в качестве исходных веществ брали SrCO_3 , Sm_2O_3 , MnO_2 и Co_3O_4 . Перетёртую стехиометрическую смесь исходных веществ отжигали 24 часа на воздухе при $T=900^\circ\text{C}$. После первого отжига образцы перетирали, прессовали, после чего отжигали на воздухе в течение 48 часов при температурах $T=1300-1400^\circ\text{C}$. Данным методом было получено несколько образцов, данные РФА которых представлены в Таблице 1. Рентгенофазовый анализ показал, что в большинстве образцов, кроме $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{MnCoO}_{7-\delta}$ содержатся примеси фаз со структурами перовскита и первого гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. Образец ML-17 состава $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{MnCoO}_{7-\delta}$ не содержит примесей.

Данный состав ($\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{MnCoO}_{7-\delta}$) был также получен цитратным методом. Отличительной особенностью данного метода является наличие стадии химической гомогенизации, когда исходные вещества растворяются в расплаве лимонной кислоты. Полученный расплав затем упаривают на газовой горелке и отжигают на воздухе при $600-700^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Затем проводят отжиги аналогично стандартному керамическому способу. Такой метод, как правило, позволяет несколько снизить температуру синтеза. В качестве исходных веществ для синтеза использовались SrCO_3 , Sm_2O_3 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$. После первоначального отжига при 900°C образец перетирали и прессовали в 3 таблетки, которые отжигали в течение 48 часов при температурах 1200°C , 1250°C и 1300°C . Полученные образцы были изучены методом РФА, который показал, что они неоднородны. Основной является фаза со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. В качестве примеси наблюдается фаза со структурой ромбически искаженного перовскита (структурный тип GdFeO_3). Невозможность снизить температуру синтеза для получения однофазного образца даже при использовании цитратного метода синтеза говорит о существовании кинетических затруднений в процессе синтеза, которые могут быть частично преодолены за счет увеличения времен отжига или использования методов синтеза, которые позволяют получать еще более реакционные полупродукты в процессе реакции по сравнению с цитратным синтезом.

Таблица 1 Данные РФА для образцов составов $Sr_{3-x}Sm_xMn_{2-y}Co_yO_{7-\delta}$, полученных твердофазным синтезом.

Образец	Состав	Основная тетрагональная фаза	Примесные фазы, структурный тип, параметры
ML-11	$Sr_{1.6}Sm_{1.4}Mn_{1.2}Co_{0.8}O_{7-\delta}$	a=3.815(2), c=20.05(1)	Несколько слабых линий (I ≈5%)
ML-12	$Sr_{1.6}Sm_{1.4}MnCoO_{7-\delta}$	a=3.807(1), c=20.08(2)	K_2NiF_4 a=3.810(1) c=13.391(5) (33%); перовскит a=5.385(5) b=7.824(6) c=5.420(3) (33%)
ML-13	$Sr_{1.6}Sm_{1.4}Mn_{0.8}Co_{1.2}O_{7-\delta}$	a=3.8109(9), c=20.07(3)	K_2NiF_4 a=3.804(1) c=12.45(1) (40%); перовскит a=5.403(2) b=7.660(7) c=5.427(2) (40%)
ML-17	$Sr_{1.4}Sm_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$	a=3.8301(5), c=19.883(2)	Однофазный
ML-18	$Sr_{1.8}Sm_{1.2}MnCoO_{7-\delta}$	a=3.8058(9), c=20.110(6)	K_2NiF_4 a=3.8082(6) c=12.391(2) (33%); перовскит a=5.383(1) b=7.775(1) c=5.4142(6) (33%)
ML-22	$Sr_{1.4}Sm_{1.6}Mn_{0.8}Co_{1.2}O_{7-\delta}$	a= 3.8266(7), c=19.856(4)	K_2NiF_4 a=3.8246(6) c=12.2250(18) (33%); перовскит a=5.389(3) b=7.721(3) c=5.425(4) (33%)
ML-26	$Sr_{1.3}Sm_{1.7}Mn_{0.9}Co_{1.1}O_{7-\delta}$	a=3.7992(15), c=19.975(12)	K_2NiF_4 a=3.8242(16) c=12.173(12) (20%); перовскит a=5.401(4) b=8.482(13) c=5.423(5) (20%)
ML-27	$Sr_{1.3}Sm_{1.7}Mn_{0.8}Co_{1.2}O_{7-\delta}$	a=3.8162(21), c=19.863(12)	K_2NiF_4 a=3.7944(13) b=12.271(9) (20%)
ML-28	$Sr_{1.2}Sm_{1.8}Mn_{0.9}Co_{1.1}O_{7-\delta}$	a=3.8320(5), c=19.802(4)	перовскит a=5.412(4) b=7.822(3) c=5.4349(25) (33%)
ML-29	$Sr_{1.2}Sm_{1.8}Mn_{0.8}Co_{1.2}O_{7-\delta}$	a=3.8272(6), c=19.793(4)	Определение примесных фаз затруднено.

Дилатометрическая кривая образца $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ приведена на Рис. 2А. Видно, что КТР данного образца линейен в температурном интервале 200-800°C и равен 15.0 ppm K⁻¹. Температурная зависимость электропроводности образца $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ приведена на Рис. 2В. Электропроводность образца невелика при 600 и 900°C и составляет соответственно 20.6 S/см и 36.5 S/см. Однако можно ожидать, что электропроводность можно повысить при увеличении содержания кобальта в фазе.



С

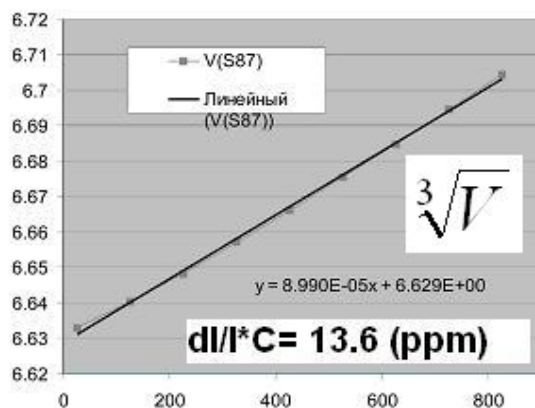
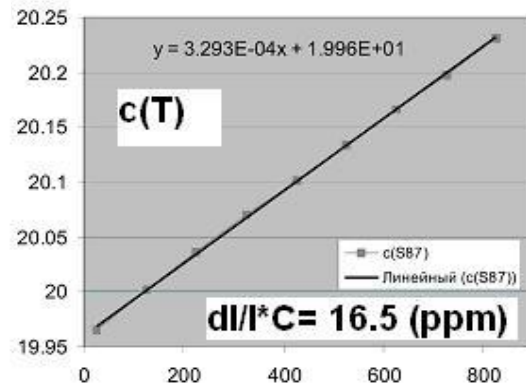
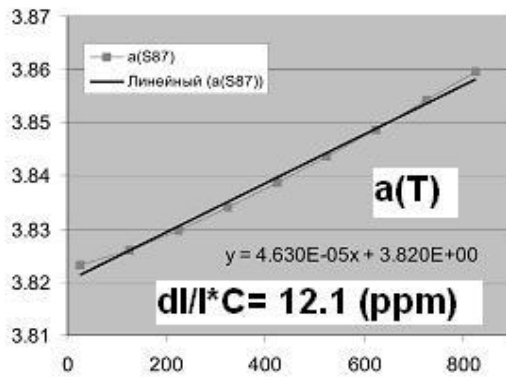


Рис. 2.

- А) Данные дилатометрии для образца $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$.
- Б) Температурная зависимость электропроводности $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$
- В) Зависимость параметров a и c , а также $\sqrt[3]{V}$ от температуры.

Также для образца состава $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ были проведены высокотемпературные рентгеновские исследования. Параметры элементарной ячейки и объем в зависимости от температуры приведены на Рис. 2С. Необходимо отметить наличие анизотропии термического расширения кристаллической структуры $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$: КТР вдоль оси a составляет 12.1 ppm K^{-1} , тогда как вдоль c – 16.5 ppm K^{-1} . Необходимо отметить, что КТР, вычисленный из результатов высокотемпературной рентгенографии (из зависимости $\sqrt[3]{V}$ от температуры), отличается от КТР, полученного из дилатометрических данных: 13.6 и 15.0 ppm K^{-1} . Тщательный анализ рефлексов на рентгенограмме $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ дал возможность высказать предположение о присутствии в образце второй перовскитоподобной фазы, имеющей перекрывающиеся с основной субъячеичные рефлексы. Введение второй фазы предположительного состава $(\text{Sr},\text{Sm})(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$ со структурой ромбически искаженного перовскита позволило полностью проиндексировать рентгенограмму $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$. Уточнение кристаллических структур фаз $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ и $(\text{Sr},\text{Sm})(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$ методом Ритвельда позволило определить процентное содержание каждой из них. Содержание $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ составляет 74 вес. %, а $(\text{Sr},\text{Sm})(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$ – 26 вес. %.

По-видимому, присутствие второй фазы со структурой перовскита ответственно за завышенную величину КТР этого образца, по сравнению с КТР, найденного из данных высокотемпературной рентгенографии.

Для однофазного образца состава $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{MnCoO}_{7-\delta}$ было проведено уточнение структуры по порошковым данным методом Ритвельда. В качестве модели была выбрана структура неискаженного второго гомолога Раддлесдена-Поппера, пространственная группа $I4/mmm$. В результате уточнения было показано, что большая часть стронция находится в перовскитных слоях (заселенность позиции Sr1, Таблица 2, стронцием $0,80(2)$, самарием – $0,20(2)$). Самарий же предпочтительно располагается в блоке NaCl (заселенность позиции Sr2 самарием $0,60(3)$, стронцием – $0,40(3)$) с координационным числом 9. Таким образом, можно говорить о наличии предпочтительного расположения более мелкого катиона редкоземельного элемента в слоях со структурой NaCl, имеющих более низкое координационное число 9. Для данного уточнения значения факторов достоверности составили $R_{\text{wp}}=2,19\%$, $R_p=1,72\%$, $\chi^2=1,231$. Атомные параметры приведены в Таблице 2. Здесь стоит отметить, что геометрия Гинье при съемке порошковых

дифрактограмм приводит к появлению значительной асимметрии наблюдаемых пиков. Это приводит к затруднениям в процессе уточнения методом Ритвельда, связанным с необходимостью учета этого. Из-за специфических особенностей профиля при уточнении все тепловые параметры были зафиксированы и не уточнялись.

Таблица 2. Координаты и заселенности позиций атомов в $Sr_{1.4}Sm_{1.6}CoMnO_{7-\delta}$ из результатов уточнения по порошковым данным методом Ритвельда (пространственная группа I4/mmm).

Атом	x	y	z	$U_{iso} * 100$	Симметрия позиции	Кратность позиции	Заселенность
M1	0	0	0.5	1.5	4/mmm	2	Sr:Sm = 0.80(2):0.20(2)
M2	0	0	0.3188(1)	1.5	4mm	4	Sr:Sm = 0.40(3):0.60(3)
Co1	0	0	0.0973(3)	1.5	4mm	4	1.0
O1	0	0	0.1027(8)	2.5	mm2	8	1.0
O2	0	0	0.2072(9)	2.5	4mm	4	1.0
O3	0	0	0.0	2.5	4/mmm	2	1.0

3.2. Синтез и исследование $Sr_{1.4}R_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$ (R=Sm, Gd, Nd, Dy, Y).

Для исследования влияния радиуса замещающего А-катиона на образование фазы со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера были синтезированы образцы состава $Sr_{1.4}R_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$ (R=Gd, Nd, Dy, Y). Синтез образцов проводили твердофазным методом. В качестве исходных соединений были взяты $SrCO_3$, Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , MnO_2 и Co_3O_4 . Стехиометрическую смесь исходных веществ перетирали и отжигали при температуре $900^\circ C$ на воздухе в течение 24 часов. Затем образцы снова перетирали, прессовали и отжигали при температуре $1500^\circ C$ в течение 48 часов на воздухе. Результаты РФА показали, что в образцах с Nd и Y фаза второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера не образуется, а в образцах с Gd и Dy фаза второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера образуется, но присутствует значительное количество примеси со структурой перовскита.

Поскольку для образцов с Gd и Dy было обнаружено образование фазы со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера, было решено осуществить их синтез золь-гель методом с использованием ПАМ геля. В таком методе синтеза исходные растворы смешиваются с раствором в цитрата аммония с последующим добавлением акриламида и бисакриламида в качестве сшивающего реагента. В результате происходит гомогенизация исходных соединений в более мягких условиях, чем при использовании цитратного метода синтеза.

Полученный гель отжигали при температуре 800°C в течение 1 часа на воздухе, а затем проводили основной синтез при температурах от 1000°C до 1300°C. Время отжига также варьировалось и составляло от 1 часа до 140 часов. Результаты РФА для полученных образцов представлены в Таблице 3. Как видно, наблюдается корреляция образования однофазного образца со структурой второго гомолога Раддлесдена-Поппера с радиусом редкоземельного катиона. Однофазный образец не получается с Dy, как с самым маленьким по радиусу из представленных. В результате в случае Dy разница в размерах А катионов оказывается самой большой, что и может сказываться на возможности образования фазы данного состава.

Таблица 3. Результаты РФА для образцов $Sr_{1.4}R_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$ (R=Sm, Gd, Dy), синтезированных золь-гель методом.

	$Sr_{1.4}Sm_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$	$Sr_{1.4}Gd_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$	$Sr_{1.4}Dy_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$
1 час 800°C порошок	Перовскит + оксиды исходных металлов	Перовскит + оксиды исходных металлов	Перовскит + оксиды исходных металлов
1 час 1000°C порошок	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит	2-ой гомолог ряда Р-П + первый гомолог ряда Р-П + перовскит	2-ой гомолог ряда Р-П + первый гомолог ряда Р- П + перовскит
1 час 1100°C порошок	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит
70+70 часов 1200°C	2-ой гомолог ряда Р-П + первый гомолог	2-ой гомолог ряда Р-П + первый гомолог ряда Р-П	2-ой гомолог ряда Р-П + первый гомолог ряда Р-

порошок	ряда Р-П + перовскит	+ перовскит	П + перовскит
70+70 часов 1300°С порошок	Однофазный	Однофазный	2-ой гомолог ряда Р-П + DyMnO ₃ (22-0258), DyMn ₂ O ₅ (72-1696)
140 часов 1200°С таблетка	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит(20%)	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит(33%)	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит(40%)
140 часов 1300°С таблетка	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит (10%)	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит (20%)	2-ой гомолог ряда Р-П + перовскит (20%)

Для образца $Sr_{1.4}Gd_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$ было проведено уточнение структуры по порошковым рентгеновским данным методом Ритвельда с использованием модели неискаженной структуры второго гомолога Раддлесдена-Поппера, пространственная группа $I4/mmm$ ($R_{wp}=3,12\%$, $R_p=2,45\%$, $\chi^2=1,778$). В результате уточнения было показано, что, как и в случае образца $Sr_{1.4}Sm_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$, большая часть стронция находится в перовскитных блоках (заселенность позиции стронцием 0,76(3), гадолинием – 0,24(3)). Самарий же предпочтительно располагается в слоях NaCl (заселенность гадолиния 0,90(3), стронция – 0,10(3)) с координационным числом 9. Атомные параметры, полученные в результате уточнения, представлены в Таблице 4. В процессе уточнения определялись также и параметры атомного смещения в изотропном приближении. Полученные отрицательные значения весьма малы и могут быть объяснены не очень хорошим качеством рентгенограммы. Стоит отметить довольно большое значение параметра атомного смещения для атома кислорода O2, который является аксиальным в слое с перовскитоподобной структурой. Такое значение в первом приближении может говорить о существовании кислородных вакансий в этом соединении, частично локализованных на границе слоев с перовскитоподобной структурой и структурой NaCl

Таблица 4. Координаты и заселенности позиций атомов в $\text{Sr}_{1.4}\text{Gd}_{1.6}\text{MnCoO}_{7-\delta}$.

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}*100$	Симметрия позиции	Кратность позиции	Заселенность
M1	0	0	0,5	-0.1(3)	4/mmm	2	Sr:Gd = 0.76(3):0.24(3)
M2	0	0	0,3208(2)	-0.2(1)	4mm	4	Sr:Gd = 0.10(3):0.90(3)
Co1	0	0	0,0971(3)	-0.9(2)	4mm	4	1.0
O1	0	0,5	0,1016(9)	2.0(5)	mm2	8	1.0
O2	0	0	0,2038(13)	4.7(9)	4mm	4	1.0
O3	0	0	0	2.1(1)	4/mmm	2	1.0

4. Выводы.

1. Получены новые сложные оксиды кобальта и марганца $\text{Sr}_{1.4}\text{Sm}_{1.6}\text{CoMnO}_{7-\delta}$, и $\text{Sr}_{1.4}\text{Gd}_{1.6}\text{CoMnO}_{7-\delta}$ со структурой второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера. На основании рентгенографических данных уточнены их кристаллические структуры и показано наличие упорядочения А-катиона по различным позициям.

2. Для образца $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ измерена температурная зависимость электропроводности в области высоких температур до 900°C . Установлено, что электропроводность составляет 36.5 S/cm при 900°C , что позволяет использовать данные соединения в качестве катодного материала для ТОТЭ в виде тонкоплённых покрытий.

3. Изучена зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ в температурном интервале от 200 до 800°C . Установлено, что КТР фазы $\text{Sr}_{1.6}\text{Sm}_{1.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_{7-\delta}$ составляет $13,6 \text{ ppm K}^{-1}$, что позволяет использовать данную фазу в качестве катодного материала ТОТЭ с электролитом на основе GDC (КТР= 12,5).

5. Список литературы.

M. Al Daroukh, V.V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, *Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion*, Solid State Ionics, **158**, (2003), 141-150 p

2 Patent WO 03/075377 A2

3 Christopher N. Munnings, Stephen J. Skinner, Gisele Amow, Pamela S. Whitfield, Isobel J. Davidson, *Structure, stability and electrical properties of the $La_{2-x}Sr_xMnO_{4-\delta}$ solid solution series*, Solid State Ionics, **177**, (2006), 1849-1853 p

4 F. Prado and A. Manthiram, *Synthesis, Crystal Chemistry, and Electrical and Magnetic Properties of $Sr_3Fe_{2-x}Co_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$)*, J. Solid State Chem. **158**, (2001), 307-314 p