

температура аралығындағы ТЫЛ шыңының пішіні [1] жұмыста калий дигидрофосфаты кристалдарын осы қоспа иондарының сульфат аниондарымен белсендіргенде алынған нәтижелермен ұқсас екендігін айтуға болады. Нысанның ТЫЛ шыңында 125 К температура облысында анық максимум пайда болады. [1] жұмыста берілген ТЫЛ шыңының төменгі температуралық шыңында рекомбинациялық жарықталудың шығысының күрт артуы байқалды. Берілген аномалияның температуралық жарықталуы Кюри температурасының мәнімен, яғни сегнетоэлектрик-параэлектрик полиморфты фазалық ауысуымен сәйкес келуімен түсіндіруге болады [2]. KDP-Co²⁺ кристалы үшін алынған ТЫЛ қисығының төменгі температуралық шыңының пішіні бойынша кристал торының қайта құрылуы кезінде рекомбинациялық процестің активация энергиясы төмендейтінін айтуға болады, яғни матрицаға берілген қоспа иондарын енгізу арқылы нысанның радиациялық орнықтылығын арттыруға болады.

Әдебиеттер

1. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Тагаева Б.С., Балтабеков А.С. Особенности рекомбинационных процессов в KDP в температурном диапазоне 100-130 К // Вестник ЕНУ им. Л. В. Гумилева. - 2009. - №2 (69). - С. 91 - 95.
2. Koketai T., Tagayeva B., Tussupbekova A., Mussenova E. A mechanism of formation of radicals in crystal KDP (KH₂PO₄) // Physics Procedia. - 2015. – V. 76. – P. 101-105.

УДК 542.91:546.33 47 244+536.6+537.226.33

Е.С. МУСТАФИН*, Д.А. КАЙКЕНОВ, Р.З. КАСЕНОВ, А.М. ПУДОВ,
А.Т. ДЮСЕКЕЕВА, А.Т. КЕЗДИКБАЕВА

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТИТОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова,
Республика Казахстан,
E-mail: edigemus@mail.ru

Solid-phase synthesis at high temperatures of lanthanum oxide and terbium (III), cobalt (II), alkaline earth metal carbonates first synthesized compounds 8 LnM^{II}CoO_{3,5} composition (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba). X-ray diffraction method is defined types of symmetry and unit cell parameters of the synthesized compounds. The method of atomic absorption spectrometry examined cobalt, calcium and magnesium compounds synthesized and compared with the calculations according to their chemical formulas.

Одним из перспективных материалов для твердооксидных топливных элементов являются сложные оксиды со структурой перовскита. Их использование в качестве твердых электролитов в электрохимических

устройствах имеет существенные преимущества перед растворами или ионными расплавами. Это простота и надежность конструкционного исполнения ячеек. Электрические и транспортные свойства твердых электролитов определяется кристаллической и дефектной структурой [1]. Создание новых твердых электролитов со смешанным электронно-ионным характером проводимости является одной из важных задач неорганического материаловедения. В качестве исходного материала исходной матрицы наибольшее применение находят сложные оксиды со структурой перовскита, так например $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ частичное замещение La^{3+} катионами с меньшим зарядом Sr^{2+} повышает кислородионную электропроводность. В результате был создан катодный материал $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) который является наиболее широко используемым материалом в ТОТЭ.

Синтез и исследование исходной матрицы, на которую в дальнейшем можно воздействуя на нее разными физико-химическими методами получить соединение с нужными свойствами является одним из возможных путей решения создания новых твердых электролитов

Цель настоящей работы – синтез, рентгенографическое и атомно-абсорбционное исследование сложных кобальтитов щелочно-земельных и редкоземельных металлов состава $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$, где Ln – редкоземельный металл (La, Tb), а M^{II} – щелочноземельный металл (Mg, Ca, Sr, Ba).

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез соединений проводили твердофазным отжигом в три стадии при различных температурах. Исходными компонентами для синтеза служили оксиды лантаноидов марки «ос.ч», оксид кобальта (II) марки «ч» и карбонаты щелочноземельных металлов квалификации «х.ч». Навески исходных веществ взвешивались согласно стехиометрических количеств из уравнения реакции с точностью до четвертого знака. Расчеты проводились в пересчете на конкретные конечные составы сложных кобальтитов. Смеси реагентов тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли для отжига на воздухе в селитовой печи. Синтез проводили следующим образом: I стадия в течение 10 часов при температуре 800°C , II стадия 1300°C – 10 часов при периодическом перетирании в ступке; далее при 400°C в течение 20 часов проводили отжиг с целью получения стабильных при обычных условиях соединений.

Образование равновесного состава контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0. Условия съемки: CuK_α –излучение, Ni – фильтр, $U = 30\text{кВ}$, $I = 10\text{мА}$, скорость вращения счетчика – 2 оборота в минуту, диапазон шкалы 1000 имп/с, постоянная времени $\tau = 5\text{ с}$, интервал углов 2θ от 10° до 90° , интенсивность дифракционных максимумов 100 баллов. Дифрактограммы порошков новых кобальтитов индицировали методом гомологии [2], в качестве гомолога принят структурный тип перовскита. По данным индицирования рентгенограмм были определены типы сингонии, параметры элементарных ячеек исследованных кобальтитов.

Ниже в таблицах 1 и 2 приведены результаты индицирования дифрактограмм порошков исследуемых соединений. Как видно из данных таблиц величины опытных и расчетных значений $10^4/d^2$ и значения рентгеновской и пикнометрической плотностей удовлетворительно согласуются между собой, что показывает достоверность и корректность результатов индицирования.

Таблица 1 - Индицирование рентгенограмм порошков $\text{LaM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}(\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba})$

I/I ₀ , %	d, Å	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
La Mg CoO _{3,5}				
1	2	3	4	5
20	5,598	319,1	112	324,1
26	3,82	685,3	220	689,8
9	3,414	858	310	862,3
16	3,061	1067	214	1037
20	2,977	1128	320	1121
91	2708	1364	6	1364
100	2,694	1377	400	1380
6	2,431	1692	332	1704
9	2,273	1936	107	1943
24	2,218	2033	117	2030
10	2,187	2091	306	2080
8	2,114	2196	501	2194
20	2,11	2298	510	2242
9	1,964	2592	208	2598
56	1,906	2755	440	2759
7	1,753	3254	602	3256
7	1,724	3365	444	3365
9	1,703	3448	620	3448
7	1,64	3717	604	3710
38	1,56	4100	517	4099
17	1,546	4184	329	4190
56	1,906	2755	440	2759
7	1,753	3254	602	3256
7	1,724	3365	444	3365
9	1,703	3448	620	3448

I/I ₀ , %	d, Å	10 ⁴ /d ² _{ЭКСП}	hkl	10 ⁴ /d ² _{БЫЧ}
7	1,64	3717	604	3710
8	1,56	4100	517	4099
17	1,546	4184	329	4190
11	1,487	4522	641	4522
13	1,359	5263	715	5260
15	1,346	5518	800	5518
7	1,877	6132	1.0.12	6145
15	1,204	6898	840	6898
LaCa CoO _{3,5}				
17	3,834	6803	220	678,5
5	3,644	7531	300	763,3
8	3,079	1055	115	1061
6	2,993	1116	320	1103
23	2,792	1283	6	1283
100	2,715	1357	400	1357
4	2,48	1626	206	1622
7	2,425	1701	420	1696
20	2,222	2025	414	2018
8	2,192	2081	207	2085
4	2,148	2167	217	2170
6	2,067	2341	415	2339
9	2,028	2431	227	2425
51	1,918	2718	440	2714
7	1,725	3389	620	3393
12	1,703	3448	534	3454
5	1,594	3936	605	3943
39	1,57	4057	544	4047
15	1,549	4168	536	4167
4	1,4	5102	3.3.10	5091
4	1,39	5176	650	5174
14	1,345	5528	800	5428
12	1,214	6785	840	6785
LaSr CoO _{3,5}				
18	3,834	6803	220	684,1

I/I ₀ , %	d, Å	10 ⁴ /d ² _{ЭКСП}	hkl	10 ⁴ /d ² _{БЫЧ}
25	3,661	7461	213	741,9
24	3,133	1019		
19	3,079	1055	115	1044
16	2,985	1122	320	1112
95	2,821	1257	6	1257
100	2,711	1361	400	1368
9	2,47	1639	305	1643
8	2,281	1922	404	1926
12	2,218	2033	306	2027
32	2,09	2289	502	2278
35	2,042	2398	118	2406
8	1,972	2574	208	2577
41	1,913	2733	410	2736
8	1,689	3505	229	3513
16	1,65	3673	1.1.10	3663
34	1,574	4036	615	4037
17	1,407	5051	519	5052
8	1,361	5399	618	5399
7	1,352	5473	800	5473
11	1,232	6588	41307	6589
20	1,209	6841	820	6841
LaBa CoO _{3,5}				
23	3,834	6803	220	674,9
35	3,68	7388	213	729,6
21	3,425	8525	310	843,6
31	3,189	9833	223	982,7
19	3,035	1085	320	1097
26	2,93	1182	205	1192
100	2,85	1231	006	1231
93	2,721	1351	100	1350
12	2,567	1518	330	1518
12	2,521	1574	412	1571
12	2,43	1695	420	1687
12	2,291	1905	226	1906
17	2,227	2016	207	2013
40	2,18	2204	510	2193

I/I ₀ , %	d, Å	10 ⁴ /d ² _{ЭКСП}	hkl	10 ⁴ /d ² _{БЫЧ}
38	2,071	2332	326	2328
42	1,925	2699	440	2700
7	1,864	2878	538	2868
12	1,704	3444	229	3445
14	1,677	3556	445	3555
26	1,65	3673	526	3677
35	1,597	3921	446	3931
16	1,58	4016	544	4006
5	1,534	4250	711	4252
16	1,43	4890	730	4892
11	1,379	5259	2.0.12	5261
16	1,361	5399	800	5399
15	1,254	6359	4.1.12	6358
14	1,23	6610	421	6611
16	1,216	6740	840	6749

Таблица 2 - Индицирование рентгенограмм порошков
TbM^{II}CoO_{3,5}(Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

I/I ₀ , %	d, Å	10 ⁴ /d ² _{ЭКСП.}	Hkl	10 ⁴ /d ² _{БЫЧ}
TbMgCoO _{3,5}				
1	2	3	4	5
11	4,252	553,1	004	555,6
17	3,862	670,5	220	673,8
16	3,739	715,3	614	724,0
7	3,436	847,0	310	842,2
7	3,349	891,6	204	892,4
100	3,019	1097	320	1095
8	3,828	1250	006	1250
53	2,735	1337	400	1348
97	2,695	1377	401	1383
14	2,640	1435	410	1432
9	2,458	1655	324	1651
6	2,350	1811	422	1823
25	2,213	2042	207	2038
32	2,134	2196	510	2190

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	Hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
17	1,945	2646	218	2643
17	1,928	2690	440	2695
17	1,876	2841	442	2834
38	1,740	3303	328	3317
6	1,689	3504	622	3508
23	1,579	4011	544	4009
19	1,549	4168	449	4160
17	1,510	4386	640	4379
7	1,362	5391	800	5390
7	1,218	6734	840	6738
$\text{TbCaCoO}_{3,5}$				
13	3,742	714,3	221	723,4
11	3,541	798,0	301	808,6
11	3,349	891,6	311	895,4
87	3,065	1064	115	1063
13	2,944	1154	321	1153
11	2,858	1224	205	1235
27	2,792	1285	006	1283
86	2,697	1375	400	1376
100	2,630	1446	401	1455
13	2,544	1545	330	1547
10	2,475	1632	206	1627
12	2,442	1677	324	1687
7	2,309	1876	333	1868
13	2,192	2081	207	2090
14	2,160	2146	316	2143
21	2,135	2194	501	2192
21	1,982	2546	513	2557
27	1,960	2604	317	2606
22	1,905	2755	440	2751
55	1,873	2833	336	2830
45	1,860	2890	442	2894
11	1,812	3046	308	3055
5	1,771	3188	610	3181
10	1,705	3440	620	3439

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	Hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
12	1,657	3642	445	3642
25	1,598	3916	2.0.10	3908
13	1,575	4032	446	4034
25	1,537	4233	527	4239
27	1,530	4272	409	4263
23	1,508	4397	1.0.11	4398
9	1,485	4535	703	4534
9	1,465	4659	2.0.11	4656
5	1,358	5423	3.2.11	5430
15	1,348	5503	800	5503
$\text{TbSrCoO}_{3,5}$				
13	4,168	575,6	004	583,1
10	3,779	700,2	220	692
7	3,561	789,0	300	778,5
6	3,328	902,9	311	901,4
61	3,037	1084	115	1084
52	2,944	1154	321	1161
100	2,688	1384	400	1384
43	2,636	1439	314	1448
14	2,192	2081	306	2091
9	2,126	2212	217	2219
20	2,086	2298	405	2295
7	2,027	2434	324	2437
21	1,897	2779	440	2768
26	1,864	2878	336	2869
18	1,701	3456	620	3460
16	1,590	3956	337	3949
24	1,555	4,136	544	4130
6	1,522	4317	710	4325
7	1,504	4421	3.0.10	4423
6	1,477	4584	1.1.11	4582
8	1,345	5528	800	5536
7	1,211	6934	840	6920
$\text{TbBaCoO}_{3,5}$				
100	3,054	1072	115	1072

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	Hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
56	2,655	1419	400	1422
21	2,454	1661	412	1654
34	2,125	2216	500	2221
50	1,875	2846	440	2844
41	1,594	3936	2.0.10	3932
9	1,528	4283	2.2.10	4287
18	1,499	4450	710	4443
11	1,328	5688	800	5687
7	1,279	6113	707	6106
7	1,186	7109	840	7108

В стеклянных пикнометрах ($V = 1$ мл) измеряли плотность образцов по методике [3]. Далее по данным, приведенным в таблицах 1 и 2, были определены типы сингонии, параметры элементарных ячеек исследованных кобальтитов. По результатам индицирования определено, что кобальтиты лантана и тербия кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами решеток, которые представлены в таблице 3.

Как видно из данных таблиц 1, 2 и 3 величины опытных и расчетных значений $10^4/d^2$ и значения рентгеновской и пикнометрической плотностей удовлетворительно согласуются между собой, что показывает достоверность и корректность результатов индицирования.

Таблица 3 -Рентгенографические характеристики соединений $\text{LnM}^{\text{II}}\text{CoO}_{3,5}$

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		$V^o, \text{Å}^3$	$V^o_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см^3	
		a	c				рент.	пикн.
$\text{LaMgCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,77	16,25	1884,88	117,8	16	3,92	3,96
$\text{LaCaCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,86	16,75	1975,49	123,47	16	3,96	4,01
$\text{LaSrCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,81	16,92	1977,21	123,58	16	4,59	4,66
$\text{LaBaCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,89	17,10	2027,93	126,75	16	5,12	5,22
$\text{TbMgCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,89	16,97	2012,51	125,78	16	3,93	4,00
$\text{TbCaCoO}_{3,5}$	тетрагон.	10,78	16,75	1946,49	121,66	16	4,28	4,31
$\text{TbSrCoO}_{3,5}$	тетрагон	10,75	16,57	1914,87	119,6	16	5,02	5,11
$\text{TbBaCoO}_{3,5}$	тетрагон	10,61	16,72	1882,21	117,63	16	5,80	5.88

На атомно- абсорбционном спектрометре AA 140 VARIANисследованы содержания кобальта, кальция и магния в синтезированных соединениях и сравнены с расчетами согласно их химическим формулам (табл.4).

Таблица 4 - Содержание металлов в синтезированных соединениях

Соединение	Содержание кобальта, масс. %		Содержание магния и/или кальция, масс. %	
	согласно химической формуле	атомно-абсорбционная спектрометрия	согласно химической формуле	атомно-абсорбционная спектрометрия
LaMgCoO _{3,5}	21,2	18,8	8,7	8,4
LaCaCoO _{3,5}	20,0	17,5	13,6	13,4
TbMgCoO _{3,5}	18,8	18,5	8,2	8,0
TbCaCoO _{3,5}	19,8	19,6	12,8	13,0

Как видно из данных таблиц 4 величины расчетных и опытных значений содержания элементов удовлетворительно согласуются между собой, что показывает корректность результатов анализов. Также был проведен атомно-абсорбционный анализ содержания лантана в соединениях LaMgCoO_{3,5} и LaCaCoO_{3,5}, которые показали, что расчетные и опытные значения содержания лантана в этих соединениях составляют 49,9 и 50,0; 47,3 и 47,2 соответственно.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что синтезированные кобальтиты имеют пространственную группу искаженного перовскита *Rm3m* согласно [4] можно предположить, что ионы Ln³⁺ и Me²⁺ находятся в центрах элементарных ячеек и имеют КЧ по кислороду, равное 12, а в узлах элементарных ячеек находится ион Co³⁺, КЧ которого по кислороду равно 6.

Таким образом, впервые по керамической технологии в интервале 400 – 1300°С синтезированы 8 кобальтитов состава LnM^{II}CoO_{3,5}. Методом рентгенографии установлено, что полученные вещества кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Методом атомно-абсорбционной спектрометрии исследованы содержания кобальта, кальция и магния в синтезированных соединениях и сравнены с расчетами согласно их химическим формулам.

Литература

1. Пальгубев С.Ф., Гильдерман В.К., Земнов В.И. Высокотемператур-ные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990.-197 с.
2. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ. 2006. 256 с.
3. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
4. Мустафин Е.С., Омаров Х.Б., Касенов Р.З. и др. Синтез и рентгенографическое исследование соединений Tm^{III}Fe₅O₁₂(Me^{II} – Ca, Sr, Ba) // Журнал неорганической химии. 2012. Т.57. № 9. С.1341-1343.