

## ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В ОКСИДЕ $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$

*Гржегоржевский К.В., Прокофьева А.В.,  
Ананьев М.В.<sup>(1)</sup>, Поротникова Н.М.<sup>(1)</sup>, Курумчин Э.Х.<sup>(1)</sup>*

Уральский государственный университет  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51.

<sup>(1)</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая 22

Исследование кинетики обмена и диффузии кислорода в твердых оксидах со смешанной проводимостью,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , является актуальной задачей, так как скорости этих процессов определяют основные параметры работы высокотемпературных электрохимических устройств, в которых данные материалы могут использоваться в качестве электродов, токоподводов (топливные элементы, электролизёры, сенсоры и др.).

Ранее нами методом изотопного обмена исследована кинетика обмена и диффузия кислорода в оксидах  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$  [1, 2] и  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  [3] в диапазоне температур 600-900°C при давлении кислорода 10 Торр. Подробное описание установки изложено в [4].

В настоящей работе образцы оксида  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  синтезировали цитратно-нитратным методом, в качестве исходных реагентов использовали  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ЛаО–Д),  $\text{SrCO}_3$  (х.ч.) и металлический кобальт, восстановленный из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.д.а). Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V в  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении при комнатной температуре на воздухе. Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы являются однофазными, со структурой перовскита,  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 0.383$  нм.

Кинетику обмена и диффузию кислорода оксида  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  изучали методом изотопного обмена с анализом газовой фазы в диапазоне температур 600-850°C и давления кислорода 1-20 Торр. Определены значения скорости межфазного обмена и коэффициентов диффузии. Показано, что обмен кислорода осуществляется по механизму диссоциативной адсорбции-десорбции.

Значения эффективных энергий активации обмена и диффузии составили  $0.15 \pm 0.06$  эВ и  $1.21 \pm 0.13$  эВ, соответственно. Порядок скорости межфазного обмена по кислороду составил  $1.05 \pm 0.03$ , что указывает на преобладание второго типа обмена [5].

При сравнении полученных данных с имеющимися в литературе показано, что по мере увеличения содержания стронция в подрешетке лантана в кобальтатах лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  можно говорить о тенденции роста значений константы обмена. Это, по-видимому,

связано с ростом влияния на обмен процесса диффузии кислорода из-за увеличения кислородной нестехиометрии за счет акцепторной примеси стронция. В  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  допирование железом приводит к росту эффективной энергии активации обмена и диффузии.

Коэффициент диффузии кислорода растет с увеличением содержания стронция, с ростом температуры и уменьшением давления кислорода, что хорошо коррелирует с влиянием этих факторов на кислородную нестехиометрию.

1. Ezin A.N., Kurumchin E.Kh., Murygin I.V., Tsidilkovski V.I., Vdovin G.K. // *Solid State Ionics*. 1998. V. 112. P. 117-122.

2. Вдовин Г.К., Кузин Б.Л., Курумчин Э.Х. // *Поверхность*. 1991. Т. 10. С. 30-35.

3. Ананьев М.В., Курумчин Э.Х. // *Журнал физической химии*. 2010. Т. 84. С. 1-6.

4. Курумчин Э.Х., Ананьев М.В., Вдовин Г.К., Суркова М.Г. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. №2. С. 213-220.

5. Музыкантов В.С. Панов Г.И. Боресков Г.К. // *Кинетика и катализ*. 1973. Т. 14. Вып. 4. С. 948-955.

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА-БАРИЯ**

*Дмитриев А.С., Митрофанова М.Ю., Цветков Д.С., Филонова Е.А.*

Уральский государственный университет  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Сложнооксидные соединения на основе манганитов лантана находят все большее применение в науке и технике, благодаря возможности варьирования их свойств путем допирования. Замещённый по А- и В-подрешёткам  $\text{LaMnO}_3$  может быть использован в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, сенсоров, катализаторов, а также для создания источников записи и хранения информации. Одним из требований, предъявляемых к оксидным материалам при конструировании подобных устройств, является механотермическая совместимость манганита с другими компонентами устройства, количественно которую можно охарактеризовать коэффициентом термического расширения материала.

В ходе данной работы была изучена динамика спекания и проведено измерение КТР образцов состава  $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  ( $y = 0.1, 0.2$ ) на dilatометре Netzsch DIL402C в диапазоне температур 293 – 1373 К. Зависимость относительного линейного расширения от температуры была аппроксимирована полиномом третьей степени по