

48. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В. // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. № 1. С. 166.
49. Кучин А. В., Спивак А. Ю., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 696.
50. Neumann W. P. // Liebigs. Ann. Chem. 1962. V. 653. P. 157.
51. Охлобыстин О. Ю., Захаркин Л. И. // Изв. АН СССР. ОХН. 1958. № 8. С. 1006.
52. Пат. США 3311650, 1967.
53. Reinheckel H., Haage K., Jahnke D. // Organometal. Chem. Rev. 1969. V. A4. № 1. P. 47.
54. Брикштейн Х.-М. А., Матковский П. Е., Руссиян Л. Н., Старцева Г. П., Семенов А. А., Герасина М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 7. Черноголовка, 1978. С. 83.
55. Плаксунов Т. К., Серебряков Б. Р., Трущелев Г. И. // Хим. промышленности. 1984. № 1. С. 6.
56. Андреева Н. И., Кучин А. В., Толстиков Г. А. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. Вып. 6. С. 1316.
57. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1980. Т. 50. Вып. 12. С. 2715.
58. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1981. Т. 51. Вып. 7. С. 1682.
59. Толстиков Г. А., Валитов Ф. Х., Кучин А. В. Там же. 1982. Т. 52. Вып. 6. С. 1328.
60. Wagwel S., Schiffers H. // Journ. Organometal. Chem. 1975. V. 97. P. 21.
61. Папасенко А. А., Сенченко О. Г., Султанова В. С., Арбузова Л. И., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. 1974. Т. Б16. № 9. С. 645.
62. Сенченко О. Г. Сополимеризация некоторых производных маленовой кислоты со стиролом в присутствии высших алюминийалкилов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1976. 20 с.
63. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Минскер Д. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 675.
64. Толстиков Г. А., Спивак А. Ю., Кучин А. В., Ломакина С. И. Там же. 1983. № 5. С. 1146.
65. Толстиков Г. А., Романова Т. Ю., Кучин А. В. Там же. № 3. С. 629.
66. Толстиков Г. А., Романова Т. Ю., Кучин А. В. // Тез. докл. 3-й Всесоюз. конференц. по металлоорганич. хим. Ч. 2. Уфа, 1985. С. 199.
67. Спивак А. Ю., Толстиков Г. А. Там же. С. 200.
68. Толстиков Г. А., Спивак А. Ю., Ломакина С. И., Кучин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1109.
69. Haward R. N., Roper A. N., Fletcher K. L. // Polymer. 1973. V. 14. № 8. P. 365.
70. Сангалов Ю. А., Баншева А. У., Минскер К. С. // Пластические массы. 1976. № 7. С. 27.
71. Сангалов Ю. А., Баншева А. У., Минскер К. С. // Карбоцепные полимеры. М., 1977. С. 53.
72. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Иванова А. М., Минченкова Н. Х., Савельева И. Г. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 3. С. 667.
73. Северова Н. Н., Веселовская Е. В., Печенкин А. Д., Наливайко Е. И., Сажин Б. И. // Пластические массы. 1976. № 12. С. 24.
74. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 5. С. 733.
75. Берг А. А., Козлов В. Г., Будтов В. П., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. 1980. Т. А22. № 3. С. 532.
76. Berg A. A., Monakov Yu. B., Rafikov S. R. // IUPAC MACRO'83. Bucharest. 1983. S. 373.
77. Марина Н. Г., Гаделева Х. К., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 641.
78. Сергеев С. А., Захаров В. А. // Высокомолек. соед. 1983. Т. Б25. С. 512.
79. Антипова А. М., Морозова Т. К., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. // Там же. 1986. Т. Б28. № 3. С. 182.
80. Пат. ГДР 243171, 1986.

УДК 541.133:537.312.6

Л. А. ТИХОНОВА, А. А. ВЕЧЕР, Г. И. САМАЛЬ,
П. П. ЖУК, А. А. ТОНОЯН, М. П. ГИЛЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

Сложные оксиды редкоземельных элементов LnTO_3 ($T = \text{Mn, Sr, Co, Fe}$) со структурой перовскита являются перспективными электродными материалами различных электрохимических устройств и МГД-генераторов.

ров [1, 2], находят широкое применение в качестве катализаторов [3, 4].

Исследования показали эффективность применения манганита лантана и твердых растворов на его основе в качестве электродного материала электрохимических устройств с твердыми и жидкими электролитами [1, 5]. Большие возможности открываются при использовании манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве кислородных электродов высокотемпературных топливных элементов [6]. Однако в литературе практически отсутствуют данные по влиянию различных факторов на электро- и теплофизические свойства манганитов РЗЭ, модифицированных щелочноземельными элементами.

Цель настоящей работы — исследование влияния различных факторов (условия синтеза, термообработка) на электро- и теплофизические свойства манганита лантана, легированного кальцием.

Экспериментальная часть

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0,5$) получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использованы La_2O_3 ($\text{LaO}-\text{CC}_T$), Mn_2O_3 (полупроводниковой чистоты), а также CaCO_3 (осч, хч); La_2O_3 предварительно отжигался на воздухе при 1470 К в течение 6 ч для удаления адсорбционной воды и CO_2 . Рассчитанные в необходимых молярных соотношениях компоненты смешивались и тщательно перетирались до полной однородности смеси (шихты). Синтез проводили на воздухе при 1620—1670 К в течение 8—10 ч с промежуточным измельчением спеков.

Рентгенографическое исследование полученных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ осуществлялось при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр). Химический анализ на содержание Mn^{4+} проводился по методике [7]. Абсолютная ошибка в определении Mn^{4+} — 3 % от общего содержания марганца. Измерение термического расширения образцов проводилось на кварцевом dilatометре ДКВ-4 в области температур 300—1070 К со скоростью 3—5 К/мин.

По данным спектрометрического анализа, суммарное количество примесей в образцах: Bi — 10^{-2} %; Sr — 10^{-3} — 10^{-2} %.

Из синтезированных оксидов методом гидравлического прессования (600 МПа) формовались образцы в виде брусков $(4 \times 4 \times 30) \cdot 10^{-3}$ м³. Плотность спеченных образцов (пикнометрическая) составляла более 85 % рассчитанной.

Электропроводность спеченных образцов определяли на воздухе 4-зондовым методом на постоянном токе в области температур 300—1100 К. Отдельные измерения проводили на переменном токе (1 500 Гц). Термо-ЭДС измеряли по методике [8] при разности температур на концах образцов 25—30 К.

Относительная погрешность определения электропроводности — 2 %, термо-ЭДС — 8 %, коэффициента термического расширения (КТР) $\mp (0,3-0,5) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Проведенные рентгенографические исследования позволили определить параметры решетки, которые уменьшаются с ростом x (см. таблицу) и подчиняются закону Vegarda. Анализ характера изменения параметров кристаллической решетки и рентгеновской плотности исследуемых образцов дает основание предположить, что образуются твердые растворы замещения общей формулы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\lambda}$ с искаженной перовскитной структурой. Симметрия решетки идентифицируется как ромбоэдрическая ($x=0-0,1$) и кубическая ($x=0,2-0,5$).

По данным химического анализа, содержание ионов Mn^{4+} для составов с $x=0,3-0,5$ несколько меньше количества вводимой добавки кальция и находится в пределах 25—32 % общего количества марганца.

Твердые растворы манганита лантана обладают заметной нестехио-

Электрофизические свойства $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

x	Режим термообработки	Рентгеновская плотность, d , кг/м ³	Содержание Mn^{4+} , %	Параметры* элементарной ячейки a , нм; α' , град.	Энергия активации проводимости, ΔE , кДж/моль	$\text{КТР} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
0	М. о.	6816	24	0,5468 $\alpha' = 60,57$	10,6 ± 0,3 (300—520 К)	9,3 (325—650 К)
	З.					9,8 (650—1050 К)
0,1	М. о.	6593	22	0,5460 $\alpha' = 60,40$	16,2 ± 0,4 (300—520 К)	4,6 (320—650 К)
	З.					6,8 (650—1050 К)
0,2	М. о.	6288	20	0,3877	13,0 ± 0,3	7,2 (320—490 К)
	З.		16	—	16,7 ± 0,4	11,0 (490—1050 К)
0,3	М. о.	6027	25	0,3873	8,1 ± 0,3	3,6 (320—600 К)
	З.		22	—	11,8 ± 0,3	8,9 (600—1050 К)
0,4	М. о.	5796	30	0,3862	11,5 ± 0,3	6,3 (320—520 К)
	З.		25	—	11,8 ± 0,3	10,6 (550—1050 К)
0,5	М. о.	5590	32	0,3848	8,1 ± 0,3	8,6 (350—550 К)
	З.		33	—	13,3 ± 0,3	10,3 (550—1050 К)

Примечания: М. о.— 1720 К, 4 ч и последующее медленное охлаждение с печи; З.— 1720 К, 4 ч, закалка.

* Параметры приведены с точностью ± 0,0001 нм.

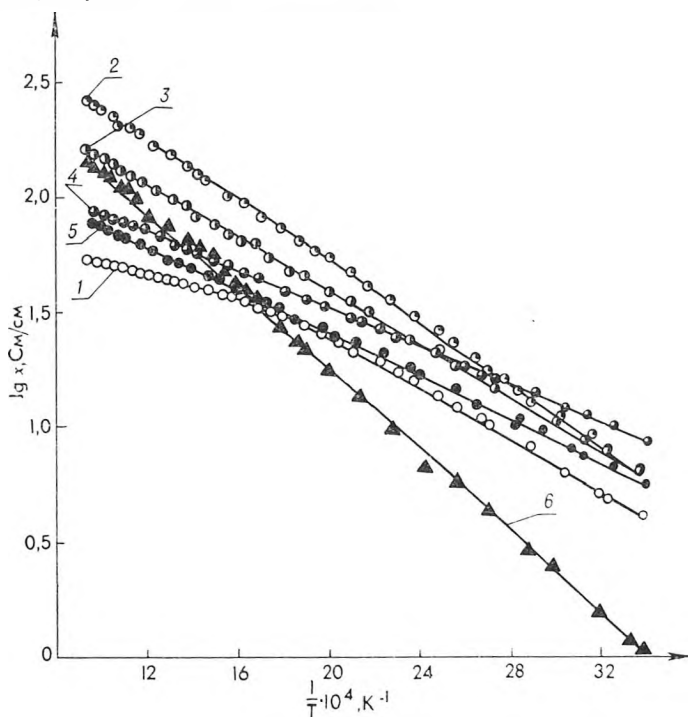


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности образцов системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$:

$x = 0$ (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.3 (4); 0.4 (5); 0.5 (6)

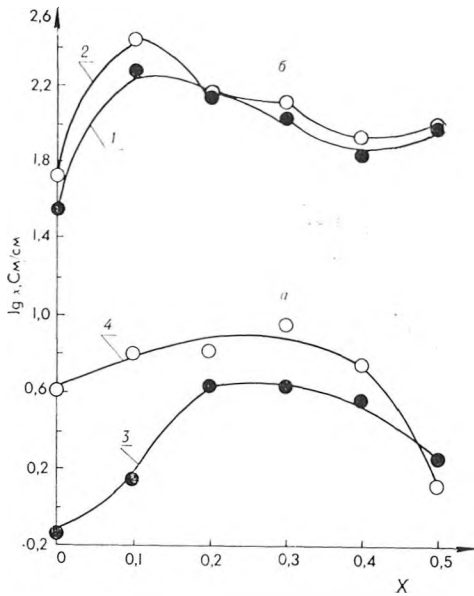


Рис. 2. Концентрационная зависимость электропроводности закаленных (1, 3) и медленно охлажденных (2, 4) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при 300 К (а) и 1073 К (б)

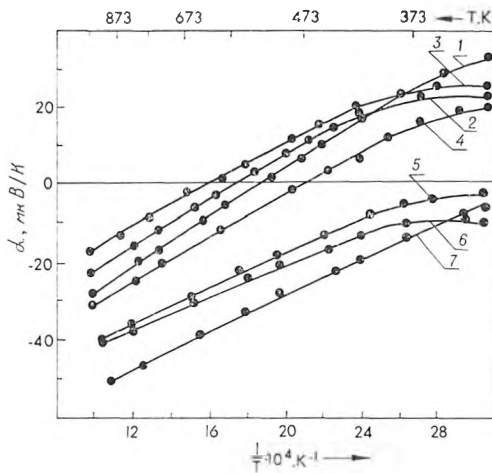


Рис. 3. Зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$:
 $x=0.1$ (1); 0 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (7); 0,5 (6);
 0,1 (5) — после отжига в среде аргона

По данным измерения термо-ЭДС (рис. 3), образцы состава с $x=0-0,3$ при комнатной температуре обладают p -типом проводимости. Примесная проводимость p -типа вызвана присутствием катионов Mn^{4+} вследствие частичного замещения ионов La^{3+} на ионы Ca^{2+} . Характерной особенностью является малое значение коэффициента термо-ЭДС α (20—40 мкВ/К) для $x=0-0,3$ и уменьшение α с ростом x . В области температур 450—570 К наблюдается инверсия типа проводимости. Отрицательный знак подтверждает, что манганит лантана, легированный кальцием, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,4$ и $0,5$) при комнатной температуре обладает n -типом проводимости.

метрией по кислороду. В нашем случае с ростом x (при $x=0,2$) не происходит существенного увеличения количества ионов Mn^{4+} , что соответствует возрастающему дефициту по кислороду при высоких температурах. Процесс потери кислорода увеличивается при отжиге в среде аргона, но является обратимым при замене среды отжига вновь на воздух.

Как видно из рис. 1, легирование манганита лантана кальцием до $x=0,4$ приводит к незначительному росту электропроводности. Все исследованные образцы в области температур 300—1100 К проявляют полупроводниковый характер проводимости. Повышение электропроводности с увеличением концентрации оксида кальция при малых содержаниях последнего, по-видимому, связано с возрастанием подвижности носителей тока, поскольку концентрация Mn^{4+} практически не изменяется (рис. 2). С дальнейшим увеличением концентрации кальция проводимость x уменьшается, что является следствием упорядочения дефектов и перехода перовскитной структуры в сторону повышения симметрии (от ромбоэдрической к кубической) или возможного взаимодействия дефектов и их ассоциатов, т. е. образования менее проводящих комплексов, включающих ионы кальция.

Уменьшение проводимости при комнатной температуре для состава $x=0,5$ объясняется прежде всего его неоднородностью, образованием ионов Mn^{2+} (на дифрактограммах обнаружены слабые линии, относящиеся к Mn_3O_4 и La_2O_3).

Следует заметить, что в зависимости от условий синтеза и последующей термообработки в различных газовых средах можно получать образцы как дырочного, так и электронного типа проводимости. Так, например, образцы с $x=0,1$ при дополнительном отжиге в инертной атмосфере (аргон, 1450 К; 4 ч) при комнатной температуре проявляют n -тип проводимости (см. рис. 3, кривая 5).

Исследования электропроводности и термо-ЭДС поликристаллических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0,3$) показали, что при малых x механизм проводимости достаточно хорошо описывается в рамках теории локализованных электронов моделью прыжков поляронов малого радиуса, что связано с присутствием ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Низкие значения энергии активации проводимости подтверждают поляронный механизм электропроводности. Величины энергий активации проводимости для медленно охлажденных и закаленных образцов находятся в пределах $(8,0-17,3) \pm 0,3$ и $(10,0-16,7) \pm 0,3$ кДж/моль соответственно (см. таблицу).

Исследовано термическое расширение образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, подвергнутых термообработке на воздухе при 1723 К в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением ($x=0-0,5$), и образцов с $x=0-0,2$ — закаленных. Отмечен линейный рост относительного удлинения образцов с температурой. Для составов с $x=0-0,2$ на кривых относительного удлинения образцов отмечаются незначительные изломы в области температур 420—500 К. Как видно из таблицы, значения КТР в области температур 300—1000 К существенно не изменяются при замещении лантана на кальций в манганите лантана и составляют $(6,3-11,0) \cdot 10^{-6}$ и $(3,6-10,3) \cdot 10^{-6}$ K^{-1} для обеих партий образцов соответственно. Анализ показывает, что величины КТР для закаленных образцов несколько ниже, чем медленно охлажденных. Наличие изломов, возможно, связано с проявлением структурных превращений, вызванных как термообработкой материала, так и вводимыми добавками.

Таким образом, исследования электрических и теплофизических свойств $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ позволили определить оптимальные составы образцов ($x=0,2-0,3$), которые по своим электрофизическим характеристикам могут быть рекомендованы как электродные материалы в различных электрохимических устройствах с твердыми электролитами.

Список литературы

1. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager, Rohr F.-J. // Journ. Power Sources. 1976/77. V. 1. N 1. P. 203.
 2. Meadowcroft D. B. // Energie Convers. 1972. V. 12. N 1. P. 145.
 3. Tedmon C. S., Spacil H. S., Mitoff S. P. // Journ. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. N 9. P. 170.
 4. Libby W. F. // Science. 1971. V. 171. N 3970. P. 499.
 5. Жук П. П., Самохвал В. В., Вечер А. А. // Вести, Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Бюл. Геогр. 1985. № 1. С. 3.
 6. Easler T. E., Flandermeyer B. K., Claar T. D., Dusch D. E., Fousek R. J., Picciolo J. J., Poeppel R. B. Electrode development for monolithic fuel cells: Fuel Cell Seminar / Tucson, Arizona, USA, Oct. 26—29, 1986. P. 72.
 7. Рубинчик Я. С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов. Минск, 1974. С. 144.
 8. Kivelson D., Lee S. K. // Journ. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 7. P. 1896.
- А. С. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников. М., 1969.

УДК 541.67

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, П. В. КУЗОВКОВ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ ВАНАДИЛА И СЕРЕБРА

Синтетические металлопорфирины, в частности производные меди и кобальта, применяются для исследования явления экстраординации в ряду хлорофиллоподобных молекул [1—6], тогда как экстракомплексы