СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ PrO_x-SrO-Fe₂O₃-CoO

Райда М.К., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В качестве потенциальных среднетемпературных катодов для ТОТЭ рассматриваются различные материалы со структурой перовскита ABO₃.

Данная работа направлена на определение возможности формирования, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе $Pr_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

Синтез образцов проводили по стандартной глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Кислородную нестехиометрию всех образцов изучали методом высокотемпературной термогравиметрии с помощью восстановления водородом непосредственно в установке. Термические свойства изучали дилатометрически в интервале температур 25-1100 °C на воздухе. Электротранспортные свойства образцов изучали 4х-контактным методом.

Определены области гомогенности твердых $Pr_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (x=0.5, $0.1 \le y \le 0.5$; x=0.7, x=0.9, $0 \le y \le 1$; $0 \le x \le 0.5$, y=0.5) на воздухе. Рентгенограммы всех однофазных образцов удовлетворительно описываются в рамках кубической ячейки пр.гр. Pm-3m и орторомбической ячейки Pbmn. Установлено, что увеличение концентрации Co в $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, что объясняется размерным эффектом. Для составов ряда $Pr_{0.1}Sr_{0.9}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0 \le y \le 1$) и $Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 1$) зависимости не являются монотонными

На основании ТГА были рассчитаны абсолютный индекс кислородной нестехиометрии (δ) и средняя степень окисления 3d-металлов ($n_{\rm Me}$). Установлено, что увеличение концентрации ионов Со ($x=0.7,\ x=0.9,\ 0 \le y \le 1$) приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах. Из данных ТГА также установлено, что обмен кислородом между образцами и газовой фазой начинается при температуре выше 300 °C, а содержание кислорода уменьшается с ростом температуры. Для образцов с фиксированным содержанием железа и кобальта (y=0.5) с увеличением содержания Sr уменьшается температура выхода кислорода в газовую фазу, немонотонно уменьшается содержание кислорода. Зависимость средней степени окисления 3d-металлов проходит через максимум.

Рассчитаны значения КТР для $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y=0.3,\ 0.9$). Показано, что увеличение содержания кобальта в твёрдом растворе приводит к уменьшению КТР. На температурной зависимости КТР для образца $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$ наблюдается пик, отвечающий фазовому переходу 1 рода.

Изучена электропроводность сложных оксидов $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y=0.3,\,0.9$) Установлено, что сложные оксиды обладают р-типом проводимости.