

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ $\text{PrO}_x\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$**

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 ABO_3 .

Данная работа направлена на определение возможности формирования, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$.

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 °С на воздухе. Электротранспортные свойства образцов изучали 4х-контактным методом.

Определены области гомогенности твердых $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.5, 0.1 \leq y \leq 0.5$; $x = 0.7, x = 0.9, 0 \leq y \leq 1$; $0 \leq x \leq 0.5, y = 0.5$) 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 $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, что объясняется размерным эффектом. Для составов ряда $\text{Pr}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) и $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) зависимости не являются монотонными.

На основании ТГА были рассчитаны абсолютный индекс кислородной нестехиометрии (δ) и средняя степень окисления 3d-металлов (n_{Me}). Установлено, что увеличение концентрации ионов Co ($x = 0.7, x = 0.9, 0 \leq y \leq 1$) 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 °С, 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 $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.3, 0.9$). Показано, что увеличение содержания кобальта в твёрдом растворе приводит к уменьшению КТР. На температурной зависимости КТР для образца $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается пик, отвечающий фазовому переходу 1 рода.

Изучена электропроводность сложных оксидов $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.3, 0.9$). Установлено, что сложные оксиды обладают p-типом проводимости.