

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЕ

Pr – Ca – Ni – O ПРИ 1100 °C

Объектами настоящего исследования являются сложные оксиды, образующиеся в системе Pr – Ca – Ni – O при 1100 °C на воздухе. Образцы были синтезированы по глицерин-нитратному методу. Заключительный отжиг образцов проводили при 1100 °C на воздухе с промежуточными перетираниями и последующей закалкой на массивной металлической пластине со скоростью охлаждения 500 °/мин.

С помощью глицерин-нитратного метода было приготовлено 19 образцов с различным соотношением металлических компонентов. С помощью метода рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Inel Equinox 3000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении было установлено, что однофазными являются 11 составов и образуется два ряда твердых растворов: твердые растворы на основе оксида празеодима и на основе никелата празеодима $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, была построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Pr – Ca – Ni – O при 1100 °C на воздухе, которая поделена на 5 областей.

Абсолютную кислородную нестехиометрию для твердого раствора $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ определяли с помощью дихроматометрического титрования и термогравиметрии. Точку эквивалентности при дихроматометрическом титровании фиксировали потенциометрически с использованием автоматического титратора Titroline 5000. При термогравиметрическом методе определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методом восстановления образцов в токе водорода. Восстановление проводили

непосредственно в ТГ-установке в двух параллелях до исходных оксидов и металлических компонентов. Данные об абсолютной кислородной нестехиометрии, полученные двумя методами, хорошо коррелируют между собой.

Основываясь на результатах по восстановлению однофазных образцов в атмосфере водорода в ТГ-установке и йодометрическому титрованию оксидов, было установлено, что с увеличением содержания кальция в ряду $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ уменьшается содержание кислорода в образцах.

Измерение относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1100 °C со скоростью нагрева и охлаждения 5 °/мин. Электротранспортные свойства были изучены четырех-контактным методом на воздухе в интервале температур 25–1100 °C.