

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА



Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В'- атомы 3d-металла) является перспективной задачей современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т. д. Поэтому целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,9$ при $\Delta x = 0,2$) в зависимости от температуры.

Образцы общего состава $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,9$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100 °С на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт-замещенные твердые растворы являются однофазными в интервале $x = 0,1 - 0,5$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pm-3m$). Для образца $\text{Sm}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено присутствие посторонних фаз состава $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pmmm$), $\text{SmBa}(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_{6-\delta}$ (пр. гр. $P63/mmc$), а для номинальных составов $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,6; 0,7$) фазовый состав оказался следующим: $\text{Ba}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SmBa}(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_{6-\delta}$.

Кислородную нестехиометрию в оксидах $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,5$), определяли термогравиметрически (рис. 1).

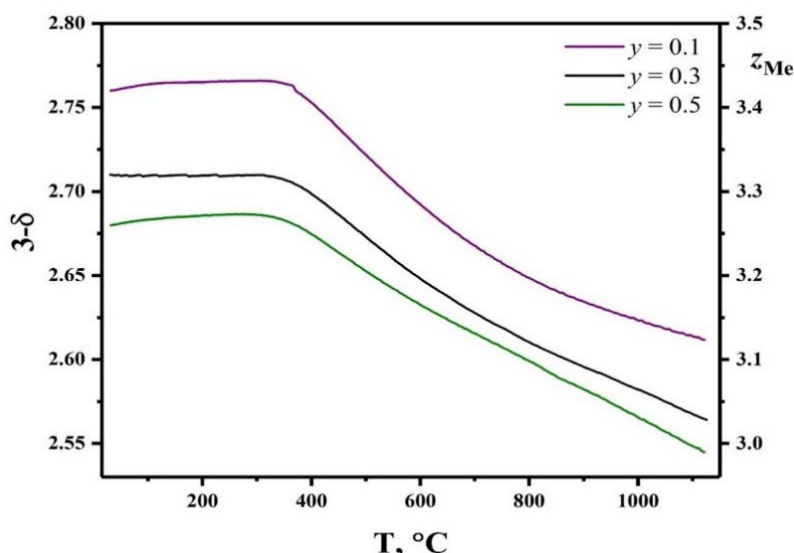


Рис. 1. Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления кобальта и железа в образцах $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

Увеличение содержания кобальта приводит к уменьшению содержания кислорода и средней степени окисления металлов. Данную тенденцию можно связать с разницей электроотрицательностей железа и кобальта ($\text{ЭО}_{\text{Fe}} = 1,64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}} = 1,70$ по шкале Полинга), которая обуславливает большую устойчивость высоких степеней окисления для железа, чем для кобальта.

Из однофазных образцов была получена керамика, для которой измерены зависимости линейного расширения от температуры и электропроводности от температуры (рис. 2) и парциального давления кислорода.

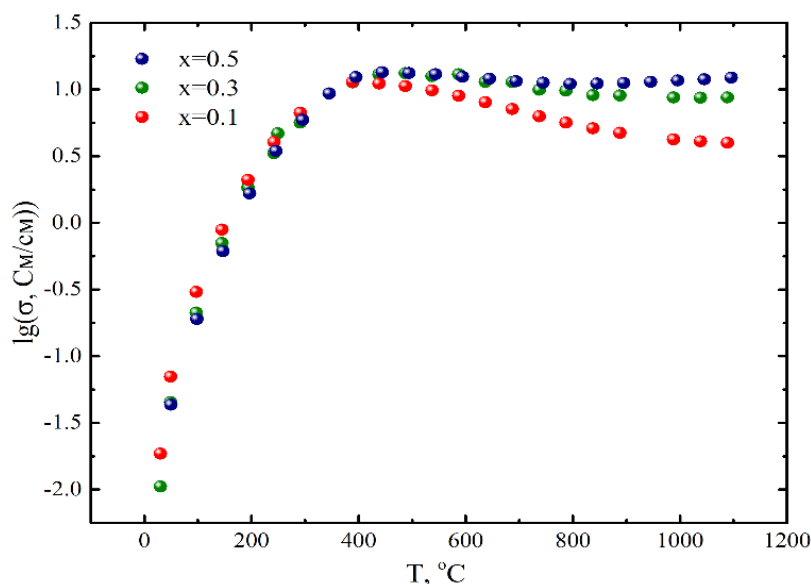


Рис. 2. Зависимость общей электропроводности от температуры при постоянном давлении для $\text{Sm}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

На температурной зависимости проводимости наблюдается рост общей электропроводности, достигающий максимального значения при 400 °С, сопровождающийся уменьшением коэффициента термо-ЭДС. Данная тенденция связана с повышением концентрации вследствие протекания реакции электронного диспропорционирования 3d-металлов и увеличением подвижности электронных дырок, локализованных на 3d-металлах.

При дальнейшем повышении температуры электрическая проводимость образцов уменьшается. Понижение общей электропроводности с ростом температуры главным образом связано с ростом количества кислородных вакансий и, как следствие, с уменьшением концентрации наиболее подвижных носителей заряда – локализованных на атоме железа или кобальта электронных дырок, что компенсирует возникновение кислородных вакансий.