

СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ *Добрыненко Е.С., Брюзгина А.В., Урусова А.С.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы является изучение физико-химических свойств сложных оксидов состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Согласно литературным данным особое внимание исследователей привлекает слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, так как обладает положительными термоэлектрическими характеристиками и высокой химической стабильностью. Предполагается, что использование данного слоистого оксида при работе при средних температурах ТОТЭ будет более предпочтительным, по сравнению с, например, материалами со смешанной проводимостью.

Оксиды $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,5$) были синтезированы по цитрат-нитратной технологии. Исходные компоненты растворяли в избытке азотной кислоты HNO_3 (ч. д. а), используя лимонную кислоту (ч. д. а.) в качестве органического прекурсора. Заключительный отжиг проводили при 900°C на воздухе, после обработки медленно охлаждали до комнатной температуры.

На основе данных РФА показано, что однофазные оксиды $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образуются в интервале составов $0,0 \leq x \leq 1,0$ и кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/m$. При введении иттрия в подрешетку кальция в $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ наблюдается уменьшение параметров и объема ячеек твердых растворов, объясняемое разницей радиусов ионов кальция и иттрия.

Содержание кислорода в образцах $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) определяли дихроматометрическим титрованием на воздухе. Показано, что с увеличением концентрации иттрия незначительно увеличивается содержание кислорода. Для незамещенного кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ содержание кислорода составило 9.35, для $\text{Ca}_2\text{YCo}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 9.40.

Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{Ca}_{3-x}\text{Y}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) с повышением температуры проводили на dilatометре DIL 402 C в диапазоне температур от 25 до 800°C на воздухе при скорости нагрева и охлаждения $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Значения КТР определялись по наклону экспериментальных температурных зависимостей относительных линейных размеров образцов $\Delta L/L_0 = f(T)$. Определено, что с увеличением содержания иттрия в образцах коэффициент термического расширения увеличивается. Так, например, у кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в низкотемпературной области КТР составил $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; для Y-замещенных составов, во всем исследованном интервале, КТР составил $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для состава $\text{Ca}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – $\text{Ca}_2\text{YCo}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке госпроекта ГЗ:123031300049-8.