

СВОЙСТВА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Pr – Co – Ni – O

При изучении фазовых равновесий в системе Pr – Co – Ni – O было установлено, что при 1373 K на воздухе образуется два ряда твердых растворов: на основе кобальтита празеодима $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) со структурой перовскита и на основе Co-замещенного никелата празеодима $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($0,8 \leq y \leq 1,5$), относящегося к гомологическому ряду Раддлесдена – Поппера с $n = 3$. Методом пиролиза глицерин-нитратных композиций было приготовлено 44 образца с различным соотношением металлических компонентов. С помощью рентгенографической аттестации образцов, закаленных на комнатную температуру, была построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Pr – Co – Ni – O при 1373 K на воздухе и поделена на восемь областей (рис. 1).

Для изучения зависимости содержания кислорода от температуры использовали метод термогравиметрического анализа. Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью полного восстановления образцов в потоке H_2 в ТГ-установке. Анализ температурной зависимости кислородной нестехиометрии показал, что содержание кислорода в сложных оксидах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,4$) и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($0,8 \leq y \leq 1,5$) слабо зависит от изменения температуры. Содержание кислорода в твердых растворах $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ близко к стехиометричному.

Температурная зависимость относительного линейного расширения измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298–1373 K на

воздухе. Электротранспортные свойства были изучены четырехконтактным методом на воздухе в интервале температур 298–1373 K.

Были получены температурные зависимости относительного линейного удлинения образцов и рассчитаны КТР на воздухе в интервале температур $298 \leq T, K \leq 1273$. Увеличение содержания никеля в образцах состава $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1; 0,2$) приводит к уменьшению величины КТР, а для образцов состава $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($y = 0,9; 1,1; 1,5$) наблюдается обратная тенденция.

Получены зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека от температуры на воздухе для $\text{PrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ($y = 0,9; 1,1; 1,5$). Установлено, что во всем исследуемом интервале температур исследуемые оксиды обладают полупроводниковым типом проводимости.

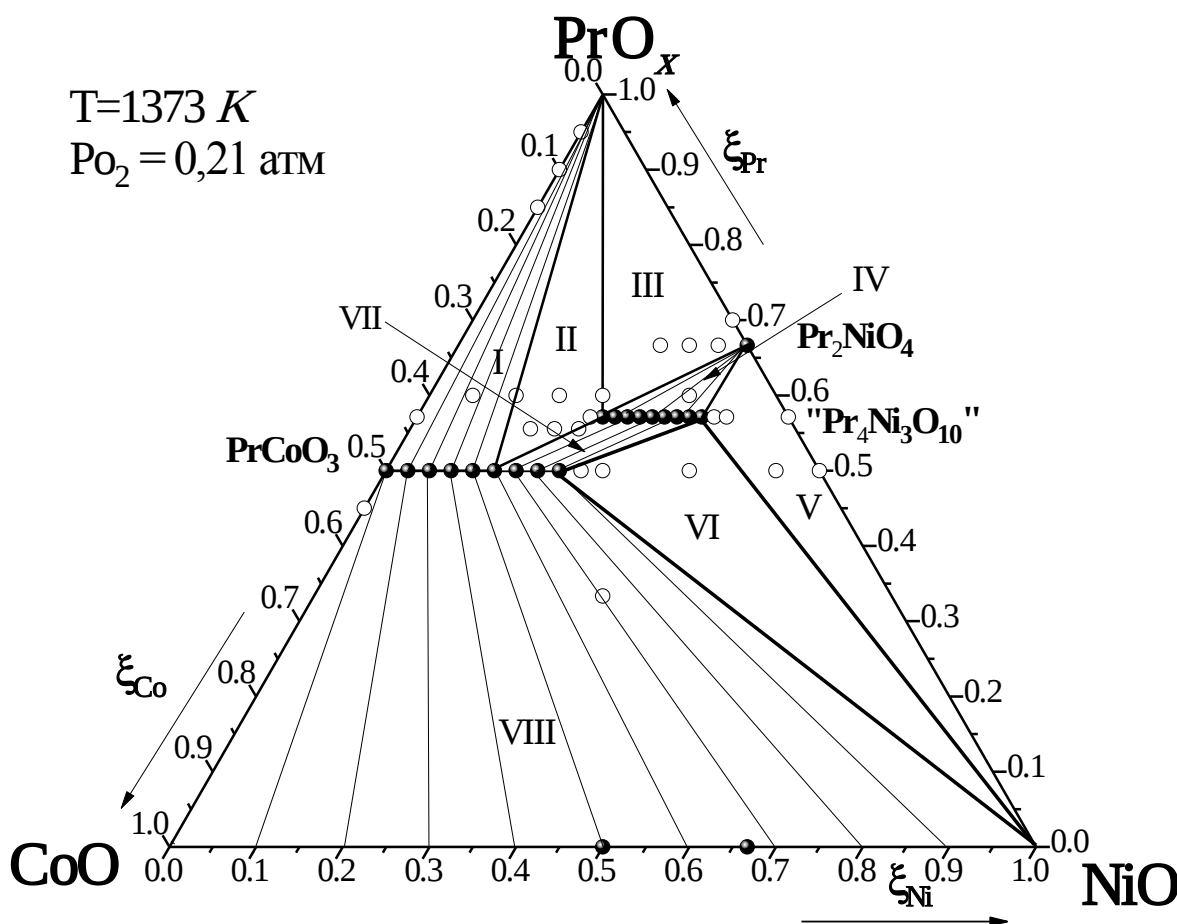


Рис. 1 Диаграмма состояния системы Pr – Co – Ni – O на воздухе при 1373 K