

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА СВОЙСТВА И ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$

Производные от высокотемпературного сверхпроводящего оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ феррокупраты $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_{7+\delta}$ в последние несколько лет стали объектами исследования в качестве перспективных материалов катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) за счет своей устойчивости в рабочих условиях ТОТЭ, химической совместимости с электролитами и низкими значениями удельного поляризационного сопротивления ASR . Но низкая электропроводность ($\sigma = 20 \text{ См/см}$) и высокие значения коэффициента термического расширения ($KTR = 19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) затрудняют эксплуатацию в качестве катода ТОТЭ. Варьирование соотношения атомов в В-подрешетке является одним из способов решения данной проблемы. Также в литературе данные оксиды изучались в основном в качестве сверхпроводников, поэтому данных о фундаментальных свойствах в условиях работы ТОТЭ практически нет.

Феррокупраты $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0; 0,25; 0,5$) были получены методом твердофазного синтеза. Образец $\text{YSr}_2\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_{7+\delta}$ содержит примесные фазы YCu_2O_4 и SrFeO_3 , поэтому его исследование не продолжалось. Методом Ритвельда было установлено, что однофазные образцы кристаллизовались в тетрагональной кристаллической решетке с пр. гр. $P4/mmm$ и с увеличением концентрации железа увеличивалось его содержание в позиции $3d$ -металла M1 (рис. 1). Методом йодометрического титрования было установлено, что общее содержание кислорода увеличивается с ростом концентрации железа. На данных дилатометрии наблюдается рост КТР после температуры $450 \text{ }^\circ\text{C}$, что, согласно данным

термогравиметрии, можно связать с выходом кислорода, при этом КТР $\text{YSr}_2\text{Cu}_{1,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_{7+\delta}$ меньше, чем у $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_{7+\delta}$. Однако увеличение содержания железа не позволило увеличить электропроводность.

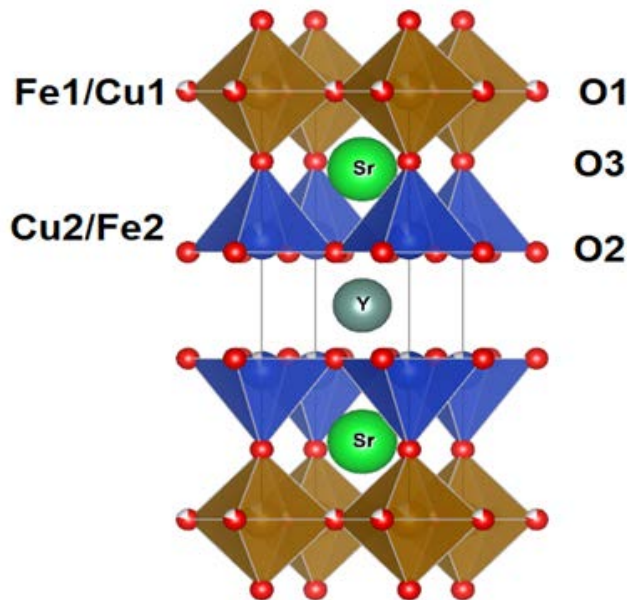


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$

Термогравиметрический анализ и обработка данных кулонометрического титрования показали, что образец с большим содержанием железа обладает большей термодинамической стабильностью. Также данные кулонометрического титрования использовались для модельного анализа дефектной структуры. Предложенная модель учитывает электронный обмен между атомами меди и железа, выход кислорода в газовую среду и кислородное диспропорционирование.