

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫХ ПО КОБАЛЬТУ КОБАЛЬТИТОВ ПРАЗЕОДИМА

Петров Г.С., Лубинский Н.Н., Иванова Е.В., Величко И.А., Кандидатова И.Н.

БГТУ, ул. Свердлова 13^а, 220050, Минск, Беларусь

В продолжение работ по исследованию свойств нестехиометричных по кобальту кобальтитов редкоземельных элементов в настоящей работе изучены структура и физико-химические свойства (электропроводность и термо-ЭДС) кобальтитов празеодима $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (I) и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (II).

Исследованные образцы получали керамическим методом из оксидов Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Co_3O_4 . Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1473 К на воздухе в течение 5 часов. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5x5 мм², которые отжигали при температуре 1473 К на воздухе в течение 6 часов.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучения пошаговым методом съемки (с шагом по углу 2θ – 0,03 градуса и выдержкой в каждой точке 3 секунды) в диапазоне углов 2θ от 20 до 80 градусов.

Для идентификации твердых растворов были использованы данные картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS). Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTR.

Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов празеодима измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1050 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером 5x5x4 мм³ путем вжигания серебряной пасты.

Коэффициент термо-ЭДС (S) определяли относительно серебра в интервале температур 300–1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения (3–5) К·мин⁻¹ при градиенте температур 20–25 К на образцах размером 5x5x27 мм³.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов кобальтитов показал, что все образцы были однофазными и кристаллизовались в кубической сингонии перовскита. Параметры элементарной ячейки кобальтитов (I) и (II) приведены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что параметры кристаллической ячейки практически не изменяются с изменением содержания избыточного кобальта в образцах.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a) и объем элементарной ячейки (V) кобальтитов $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$

Соединение $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$	a , нм	$V \cdot 10^3$, нм ³	Соединение $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$	a , нм	$V \cdot 10^3$, нм ³
PrCoO_3	0,75691	433,643	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{CoO}_3$	0,75520	430,707
$\text{PrCo}_{1,05}\text{O}_3$	0,75668	433,242	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,05}\text{O}_3$	0,75540	431,051
$\text{PrCo}_{1,10}\text{O}_3$	0,75675	433,370	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,10}\text{O}_3$	0,75548	431,82
$\text{PrCo}_{1,15}\text{O}_3$	0,75688	433,600	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,15}\text{O}_3$	0,75522	430,753

Результаты измерений удельной электропроводности (σ) образцов (рис. 1) показали, что зависимости $\ln\sigma$ от T^{-1} носят S-образный характер, при этом наблюдается размытый

фазовый переход полупроводник – металл, сопровождающийся значительным увеличением σ с ростом температуры. Для линейных участков аррениусовских зависимостей $\ln\sigma$ от T^{-1} были рассчитаны значения энергии активации электропроводности (E_A), которые приведены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что в области низких и промежуточных температур величина энергии активации электропроводности слабо зависит от величины x .

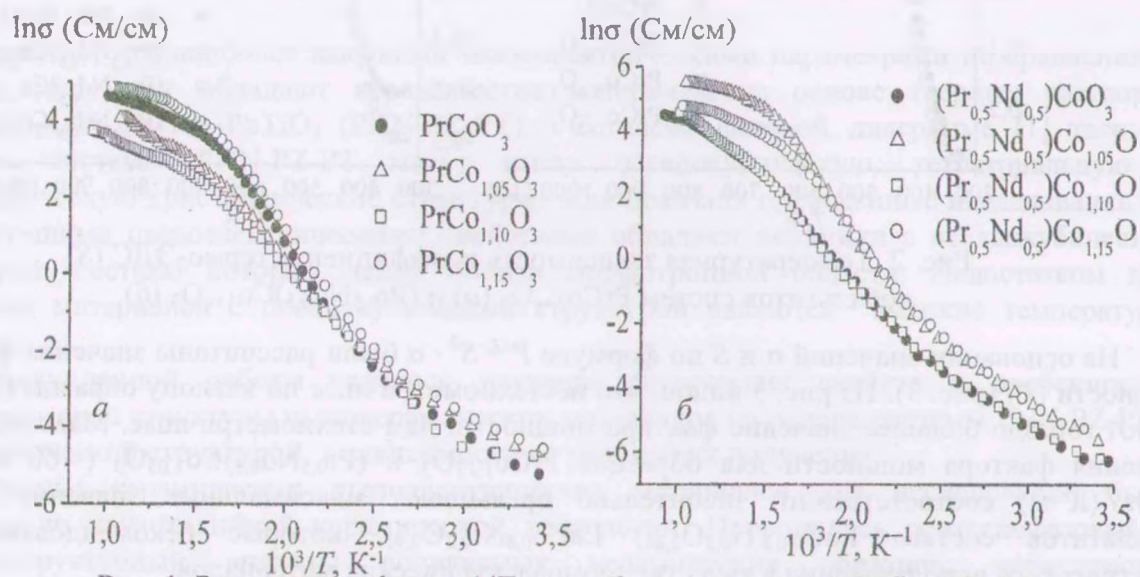


Рис. 1. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для кобальтитов систем $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (а) и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (б)

Таблица 2. Значения энергии активации электропроводности (E_A) в области низких, промежуточных, высоких температур (E_{A1} , E_{A2} , E_{A3} соответственно) для кобальтитов $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$

Соединение, $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$	E_A , эВ			Соединение, $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$	E_A , эВ		
	E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}		E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}
PrCoO_3	0,25	0,62	0,12	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{CoO}_3$	0,28	0,54	0,32
$\text{PrCo}_{0,05}\text{O}_3$	0,23	0,53	0,16	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$	0,31	0,69	0,10
$\text{PrCo}_{0,10}\text{O}_3$	0,19	0,49	0,18	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	0,32	0,55	0,37
$\text{PrCo}_{0,15}\text{O}_3$	0,25	0,57	0,14	$(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{0,15}\text{O}_3$	0,31	0,62	0,09

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС (S) приведены на рис. 2. Из полученных данных видно, что при увеличении температуры от 300 до ≈ 350 К S принимает минимальное значение, при дальнейшем росте температуры он возрастает, проходит через 0 при ≈ 430 К, при ≈ 480 К достигает своего максимального значения, а затем постепенно уменьшается. При этом максимальные значения S для стехиометричных образцов PrCoO_3 и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{CoO}_3$ несколько меньше, чем для нестехиометричных.

На основании полученных данных для перескокового механизма электропроводности проведена оценка доли ионов кобальта, ответственных за электропроводность. Показано, что для температур выше 600 К доля ионов Co^{3+} , ответственных за электропроводность образцов систем (I) – (II), не превышает 40%.

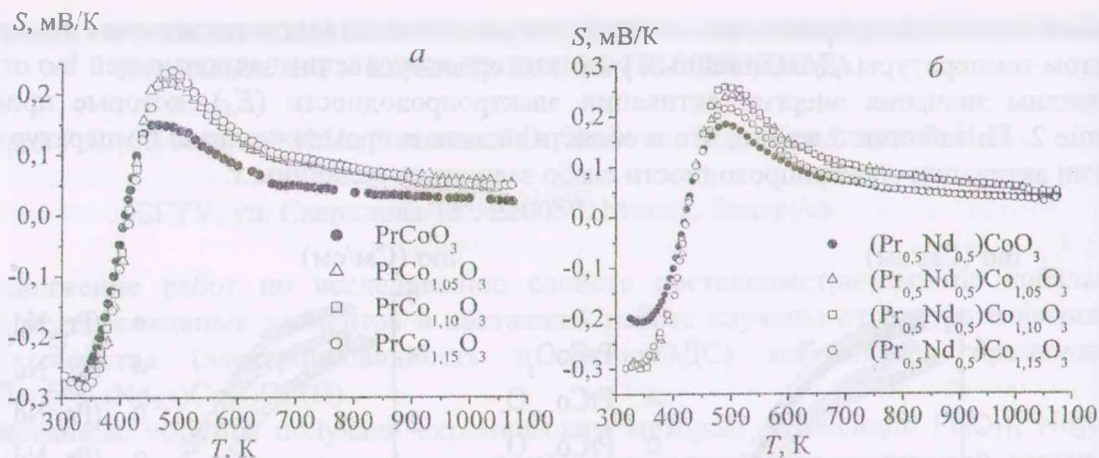


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС (S) кобальтитов систем $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (а) и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (б)

На основании значений σ и S по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$ были рассчитаны значения фактора мощности (P) (рис. 3). Из рис. 3 видно, что нестехиометричные по катиону образцы (I) и (II) имеют гораздо большее значение фактора мощности, чем стехиометричные. Максимальные значения фактора мощности для образцов $\text{PrCo}_{1,15}\text{O}_3$ и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1,05}\text{O}_3$ (≈ 60 и ≈ 140 мкВт / ($\text{K}^2 \cdot \text{м}$) соответственно) значительно превышают максимальные значения P для кобальтитов состава $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{2,86}$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,95}$, которые рекомендованы для практического использования в качестве термоэлектрических материалов.

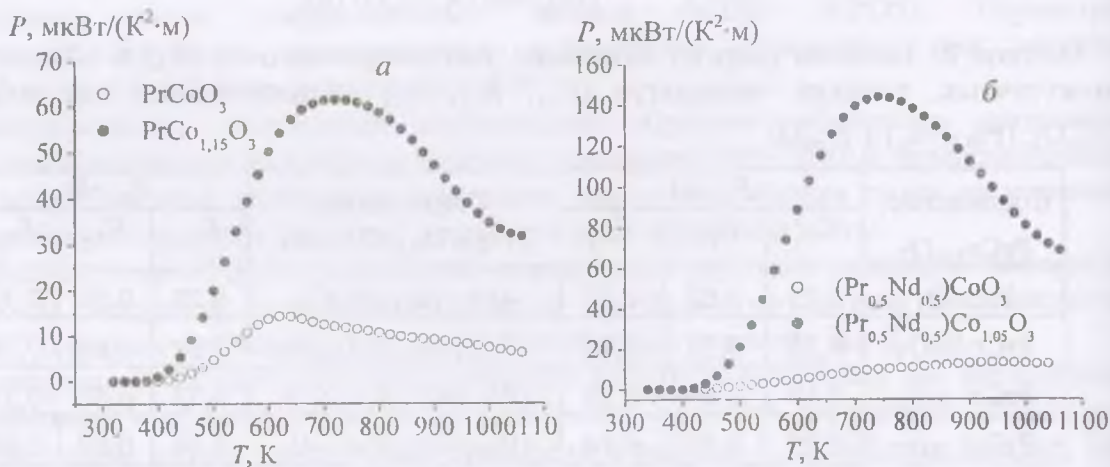


Рис. 3. Температурная зависимость фактора мощности (P) для систем $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$ (а) и $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})\text{Co}_{1+x}\text{O}_3$ (б)

Настоящая работа выполнена в рамках программы ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» (задание № 47).