

Спекание стронцийсодержащего перовскита

T.J. Gray, R.J. Routil and M. Rockwell

Atlantic Industrial Research Institute

Nova Scotia Technical College, Halifax, Nova Scotia, Canada

РЕФЕРАТ

Некоторые перовскиты содержащие стронций, представляют значительный интерес в качестве потенциальных электродных материалов для топливных элементов и электрохимических применений. Их проводимость критически зависит от условий спекания, и часто наблюдаются вариации на несколько порядков. В значительной степени эти характеристики относятся к вторичному разделению фаз на границах зерен или экстремальном беспорядке. Данные микрографического и электронного микроскопического зонда представлены в корреляции с электропроводностью и другими характеристиками для репрезентативных образцов, представляющих особый прикладной интерес.

ВВЕДЕНИЕ

При всевозрастающем исследовании материалов, потенциально пригодных для применения в электродах, значительный интерес был связан с проводящими перовскитными системами «Jonker», «Meadowcroft» и др. Широко известно о лантанах, содержащих перовскиты, включающие ионы переходных металлов из первой или второй группы, и показано, что лантан может легко переносить замещение стронцием.

В 1967-1968 годах в районе Лох-Ломонд мыса Бретон, Новая Шотландия, было обнаружено одно из крупнейших в мире месторождений стронциевого минерала, целестита. Месторождение было исследовано и доказано ученым по имени Кайзер Селестит Майнинг Кейп-Бретон, который добывает и модернизирует минерал, переправляя дорогой в Тойн-Эдвард,

Кейп-Бретон, где он превращается в карбонат стронция очень высокой чистоты (99 %) и гидроксид стронция, промежуточный продукт. Национальный исследовательский совет, Оттава, инициировал крупную исследовательскую программу по стронцийсодержащим соединениям в 1971 году, а в одной из областей критической оценки были представлены стронцийсодержащие перовскиты. Предварительные данные уже опубликованы («Труды Международной конференции по стронцийсодержащим соединениям»).

Когда в этих лабораториях, описанных в литературе, были приготовлены образцы хромита и кобальта стронция лантана, сразу появились очевидные расхождения. Meadowcroftv позже указал, что очень малые недостатки ионов переходного металла резко увеличивают электросопротивление, а также каталитическую активность. Было сочтено необходимым изучить подробные качественные характеристики спекания. Хотя спекание само по себе является увлекательным исследованием, добавленное осложнение спекания очень сложной структуры с возможным сегрегацией других фаз ограничивает исследование одним из качественных.

Термин «перовскит» применяется к широкому классу соединений, как правило, но только приблизительно определен как ABO_3 , который представляет собой $CaTiO_3$. Классически это кубические одиночные клетки, но это редко бывает с искажениями угла и длины и с анизотропными деформациями, дающими псевдокубическую, искаженную кубическую, или без сверхрешетки. Умножение элементарной ячейки довольно общее. В классической форме более крупные катионы А, сравнимые по размеру с ионом $O^=$, расположены в углах кубической элементарной ячейки с меньшими катионами в центре и кислородом в центре граней. Каждый ион А находится в положении 12-кратной координации и каждый ион В в 6-кратной координации. Каждый кислород связан с катионами 4 А и катионами 2 В, причем больший катион занимает участок А. Валентности ионов имеют лишь второстепенное значение, и могут появляться любые пары ионов или

комбинаций, имеющих соответствующие радиусы и суммарную валентность

6. Суммируя структуру перовскита, можно рассматривать как жесткий каркас больших кислородных анионов, чередующихся с меньшими катионами в различных междоузлиях.

В такой структуре фактическое распределение катионов в основном статистическое, а электрическая нейтральность сохраняется за счет решеточных вакансий в анионных и катионных решетках. Решетка допускает два или более химически разных иона, занимающих кристаллографически эквивалентные места. Хотя О'Киф, Хайде и др. предпринимали попытки связать эти и другие соединения со сложными многослойными структурами, во многих отношениях нереалистично защищать такой подход ввиду огромного количества изменений положения и структуры, на самом деле встречающаяся.