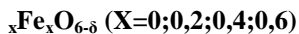


# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $GdBaCo_2$



*Иванов И.Л., Цветков Д.С.*

Уральский государственный университет

620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Перовскитоподобные, частично замещенные, кобальтиты гадолиния-бария с общей формулой  $GdBaCo_{2-x}Me_xO_{6-\delta}$  обладают значительной кислородной нестехиометрией и демонстрируют высокие значения кислород-ионной и электронной проводимости, что позволяет использовать их в качестве материалов для электродов твердооксидных топливных элементов и кислородных мембран.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния допирования по подрешётке кобальта на кристаллическую структуру и кислородную нестехиометрию кобальтитов  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ).

Синтез образцов  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $X=0;0,2;0,4;0,6$ ) осуществляли по глицерин-нитратной технологии, которая позволяет получить более мелкодисперсные порошки, чем твердофазный метод синтеза.

Фазовый состав образцов анализировали методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре (в  $K\alpha$ -излучении меди ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Кристаллическую структуру кобальтитов изучали методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа «in situ» в температурном интервале  $25 \leq T, ^\circ C \leq 800$  на воздухе. Нагрев и охлаждение образца до исследуемой температуры проводили со скоростью  $200 \text{ }^\circ/\text{час}$ . Съёмку проводили сначала в режиме нагрева, а затем охлаждения образца, для того чтобы проверить равновесность получаемых данных. Параметры съёмки следующие: шаг по  $2\theta - 0.04^\circ$ , выдержка в точке 10 сек. Для сокращения времени эксперимента снимали только основные рефлексы в интервалах  $22^\circ - 24^\circ$ ,  $31^\circ - 34^\circ$ ,  $39.5^\circ - 41^\circ$ ,  $45^\circ - 48.5^\circ$ ,  $57^\circ - 59^\circ$ . Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой Edmund Buehler HDK S1. Уточнение параметров элементарных ячеек  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ) проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе Rietica 2.1

Относительную кислородную нестехиометрию измеряли методом термогравиметрии на термовесах Netzsch STA 409 PC в интервале температур  $25 - 1100 \text{ }^\circ C$ . Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определено методом: йодометрического титрования и составило при  $900 \text{ }^\circ C$  на воздухе  $\delta=0.87 \pm 0.02$  для  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  и  $0.86 \pm 0.02$  для  $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$ . Йодометрическое титрование проводили при помощи

автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (НПФ «Авилон») с хлорид-серебряным электродом сравнения и платиновым индикаторным электродом

В результате установлено, что введение железа в позиции кобальта в двойном перовските  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  приводит к увеличению содержания кислорода в нём для  $x=0-0.2$ . Для образцов  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  с  $x=0, 0.2$  и  $0.4$  обнаружен структурный переход с изменением пространственной группы с  $R\bar{3}m$  на  $P4/mmm$  при  $475\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $515\text{ }^\circ\text{C}$  и  $425\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно. Дифрактограмма  $GdBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$  проиндексирована в рамках пространственной группы  $P4/mmm$ . Показано, что изменение температуры структурного перехода коррелирует с изменением содержания кислорода в двойных перовскитах  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.*

## **КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$**

*Кабакова Д.Д., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*

Уральский государственный университет  
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

Соединения с перовскитоподобной структурой  $ABO_{3\pm\delta}$ , где  $A = Ln$  и/или  $\text{ЩЗЭ}$ ,  $B = 3d$ -металл, находят широкое применение в технике в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородпроводящих мембран и т.д. В данной работе изучены особенности кристаллической структуры и кислородная нестехиометрия твердых растворов  $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$  в зависимости от содержания допанта.

Образцы для исследования были получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных реактивов для синтеза использовали оксиды  $Sm_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ , карбонат стронция  $SrCO_3$ . Отжиг образцов проводили в температурном интервале  $1123-1373\text{ K}$  на воздухе. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Съёмку образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $CuK\alpha$  –излучение) в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “freak”. Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы “CelRef 4.0”, уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2008”.