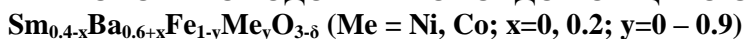


ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА

Трушников А.А., Головачев И.Б., Волкова Н.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование перовскитоподобных фаз состава $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Ni, Co; x = 0–0.3 при $\Delta x = 0.1$) в зависимости от температуры на воздухе.

Сложные оксиды были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100 °С на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что однофазен лишь образец состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Кристаллическая структура данного образца была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Для образцов $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено присутствие сторонних фаз составов $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pmmm*) и $\text{BaNiO}_{3-\delta}$ (пр. гр. *P63/mmc*).

При индексации дифрактограмм кобальт-замещенных составов было установлено, что при малом содержании (до x = 0.5) Со оксиды кристаллизуются в две кубические фазы, отвечающие $\text{Ba}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pm3m*) и $\text{Sm}_2\text{Ba}_3(\text{Fe,Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ (пр. гр. *Pm3m*). Стоит отметить, что последний имеет вид кубической сингонии на дифрактограмме, однако при исследовании методом HRTEM показывает сверхструктурное упорядочение вдоль оси *c*. С увеличением содержания кобальта (x > 0.5) в образцах происходит образование двойного перовскита $\text{SmBa}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{5.5+\delta}$ (пр.гр. *P/4mmm*), гексагонального феррита бария $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. *P63/mmc*) и кубического $\text{Ba}(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pm3m*).

Содержание кислорода в $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (x = 0–0.3), определяли методом йодометрического титрования. Показано, что увеличение концентрации кобальта в оксидах приводит к уменьшению содержания кислорода (3- δ), что связано с меньшей степенью окисления ионов кобальта по сравнению с ионами железа.