

И. А. Бастрон, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов

Уральский федеральный университет

e-mail: i.a.bastron@urfu.ru

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНООКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ



Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях техники. Благодаря химической и термической устойчивости, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов. Поэтому целью настоящей работы стало получение, изучение кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложного оксида $Ba_{0,6}Dy_{0,4}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$.

Синтез образца осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Отжиг прекурсоров проводили в течение 120 часов при 1100 °С с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученного оксида устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Образец $Ba_{0,6}Dy_{0,4}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ был получен по вышеуказанной технологии. Из полученных данных порошковой дифрактограммы (рис. 1) синтезированного образца $Ba_{0,6}Dy_{0,4}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ было установлено, что в данном образце, помимо основной фазы, содержится 0,1 % примеси: Fe_2CoO_4 и $DyFeO_3$. Установлено, что исследуемая нами основная фаза кристаллизуется в

тетрагональной ячейке $a_p \times a_p \times 3a_p$ (где a_p – параметр ячейки кубического перовскита) пространственной группы $R4/mmm$ со следующими параметрами: $a = 3,9028(1) \text{ \AA}$, $c = 11,6846(5) \text{ \AA}$. Утроение параметра c относительно параметра идеального кубического перовскита связано с большим различием ионных радиусов диспрозия и бария ($r_{\text{Dy}^{3+}} = 1,223 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$ для к.ч. = 9), вследствие чего наблюдается последовательное чередование слоев, содержащих только атом диспрозия или бария. Данное упорядочение было доказано методом ПЭМ.

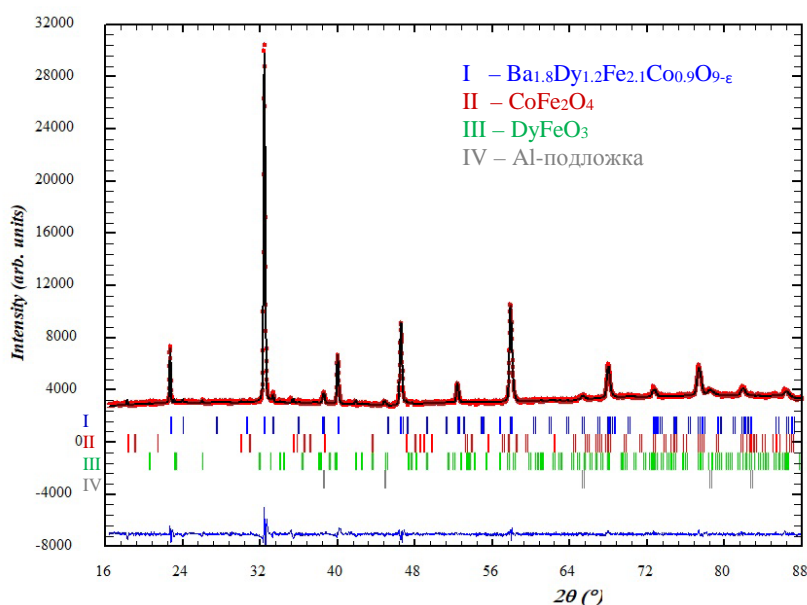


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Ba}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$

Методом окислительно-восстановительного титрования сложного оксида $\text{Ba}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ были определены содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-металлов при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа была изучена зависимость кислородной нестехиометрии данного образца от температуры. Было установлено, что образец слабо обменивается кислородом с окружающей средой в изученном температурном интервале.