

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$

Кирпота А.И., Аксенова Т.В.

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

Сложные оксиды с перовскитоподобной структурой состава $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{3-\delta}$, где А – РЗЭ, А' – ЩЗЭ, В, В' – 3d-металлы, являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их практического применения в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии твердых растворов на основе $\text{NdBaCuFeO}_{5\pm\delta}$.

Образцы для исследования состава $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ в интервале $-0,5 \leq x \leq 0,5$ были получены по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали оксиды Nd_2O_3 (99,99%) и CuO (х. ч.), карбонат BaCO_3 (ос. ч.), и оксалат $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.). Отжиг проводили при 1273 К на воздухе в течение 60–80 ч, с последующим медленным охлаждением образцов до комнатной температуры со скоростью 100 град/час. Аттестацию полученных образцов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции. Структурные параметры анализируемых оксидов уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof 2011».

По результатам РФА установлено, что твердые растворы $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ образуются в интервале составов $-0,5 \leq x \leq 0,3$. Дифрактограммы однофазных оксидов $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$, где a_p – параметр ячейки базового перовскита (пр. гр. $P4/mmm$). Чередование слоев, содержащих неодим и барий, приводит к удвоению параметра c элементарной ячейки. Из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек оксидов $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$. Показано, что увеличение содержания железа в $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметра c и незначительному увеличению параметра a элементарной ячейки.

Кислородную нестехиометрию (δ) оксидов $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ с $x = -0,5$; $-0,3$; $0,0$ изучали методом термogrавиметрического анализа как функцию температуры в интервале 298–1223 К на воздухе. Абсолютное содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования в шести параллелях на образцах, медленно охлажденных до комнатной температуры на воздухе. Установлено, что с увеличением концентрации железа в оксидах $\text{NdBaCu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{5\pm\delta}$ содержание кислорода увеличивается от $4,78 \pm 0,03$ для $\text{NdBaCu}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5\pm\delta}$ ($x = -0,5$) до $5,01 \pm 0,03$ для $\text{NdBaCuFeO}_{5\pm\delta}$ ($x = 0,0$).