

Перовскитоподобные соединения состава $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$

В.В. Рудик*, А.С. Урусова, Т.В. Аксенова, В.А. Черепанов

ВГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург. тел.: +79041605378; E-mail: Vika_19_93@mail.ru

Для определения возможности замещения кобальта на другие $3d$ металлы, образования твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.1 \leq x \leq 0.4$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ методом твердофазного синтеза и по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.3$ с шагом 0.05. Из рентгенографических данных установлено, что замещение кобальта на железо или медь в указанных условиях не приводит к образованию твердых растворов состава $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.1 \leq x \leq 0.4$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$. А замещение кобальта на никель приводит к образованию однофазных оксидов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$: при содержании иттрия $0.1 \leq x \leq 0.2$ область гомогенности сложных оксидов простирается до 0.2. Получены зависимости кислородной нестехиометрии и КТР для ряда твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, ($0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$).

Введение

Перовскитоподобные соединения ABO_3 (где А – редкоземельный элемент или щелочноземельный элемент; В – $3d$ переходный металл) в настоящее время вызывают повышенный интерес, благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств, таких как высокая смешанная электронно-ионная проводимость и подвижность кислородной подрешетки, устойчивость к окислительным средам и высоким температурам¹⁻². Перспектива использования данных соединений в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и кислородпроводящих мембран, ставит задачи по оптимизации условий их синтеза и комплексному изучению свойств³⁻⁵.

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и термомеханических свойств частично замещенных по В-подрешетке кобальтитов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3\delta}$ с $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.2$.

Экспериментальная часть

Синтез образцов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ осуществляли методом твердофазного синтеза и по глицерин-нитратной технологии.

По методу твердофазного синтеза навески требуемых исходных веществ смешивали, перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и подвергали ступенчатой термообработке. Образцы отжигали в течение 10–15 часов при температурах 1123 К и 1273 К и при 1373 К в течение 120–240 часов, с промежуточными перетираниями через каждые 10–15 часов на воздухе. По окончании отжига образцы медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

По глицерин-нитратному методу синтеза навески требуемых исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в небольшом избытке разбавленной азотной кислоты при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимолярное количество глицерина и раствор упаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали до температуры 1273–1373 К.

Для определения фазового состава и проведения структурных исследований, съемку исследуемых образцов проводили на дифрактометрах Дрон-6 и Inel Equinox 3000 в медном излучении излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку проводили в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 100$ со скоростью от 1.0 до 0.02 градуса в минуту с

выдержкой в точке от 1 до 10 секунд, в зависимости от поставленных задач. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета "freak".

Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе "Celref 3" и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе "Fullprof 2010".

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$) изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры (в интервале 298 - 1373 К) на воздухе.

Абсолютные значения содержания кислорода были определены путем прямого восстановления образца в токе водорода и йодометрическим титрованием.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL 402 С фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 298 - 1373 К со скоростью нагрева и охлаждения $5^\circ\text{K}/\text{мин}$. Погрешность измерения изменения длины образца составляет 0.01 мкм. Первоначальную длину образца (L_0) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Измерение линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамических материалов необходимо для определения возможности получения прочного контакта составляющих электрохимического устройства (такowymi составляющими являются: электролит, электроды, токоподводы, герметики и др.).

Результаты и обсуждение

Кобальтит бария $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ был синтезирован методом твердофазного синтеза. По данным РФА установлено, что сложный оксид, медленно охлажденный с 1373 К до комнатной температуры на воздухе, был однофазным.

Рентгенографические данные для $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ хорошо описывались в гексагональной ячейке (пр. гр. $P6_3/mmc$), с

параметрами: $a = b = 5.665 \text{ \AA}$,
 $c = 28.493 \text{ \AA}$.

Было установлено, что введение иттрия в подрешетку кобальта приводит к образованию твердого раствора $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитовую структуру. Для определения области гомогенности оксидов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.6$ с шагом 0.1.

По результатам РФА, установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.4$. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm\bar{3}m$. Структура и свойства оксидов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ более подробно были описаны в ранее сделанной работе⁶.

Для определения возможности замещения кобальта на другие $3d$ металлы, образования твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.1 \leq x \leq 0.4$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ методом твердофазного синтеза и по глиcerin-нитратной технологии были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.3$ с шагом 0.05.

Из рентгенографических данных установлено, что замещение кобальта на железо или медь в указанных условиях не приводит к образованию твердых растворов состава $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.1 \leq x \leq 0.4$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$.

А замещение кобальта на никель приводит к образованию однофазных оксидов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$: при содержании иттрия $0.1 \leq x \leq 0.2$ область гомогенности сложных оксидов простирается до 0.2 (рис. 1). При замещении кобальта на никель в образцах с содержанием иттрия $0.2 < x \leq 0.4$ на рентгенограммах были зафиксированы рефлексы, относящиеся к соответствующему твердому раствору $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.2 < x \leq 0.4$) и BaY_2NiO_5 .

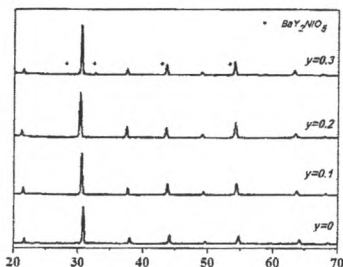


Рис.1. Рентгенографические данные твердых растворов $BaCo_{0.9-y}Y_{0.1}Ni_yO_{3-\delta}$

Подобно незамещенным твердым растворам $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, кристаллическая структура оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ была описана в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

При введении никеля в подрешетку кобальта в $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$, что связано с размерным эффектом. Замещение ионов кобальта ($r_{Co^{3+}/Co^{4+}} = 0.75 / 0.67 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) большими по размеру ионами никеля ($r_{Ni^{2+}/Ni^{3+}} = 0.83 / 0.74 \text{ \AA}$, к.ч. = 6), приводит к постепенному увеличению длины связи В-О и, как следствие, - к увеличению параметра элементарной ячейки (рис. 2.).

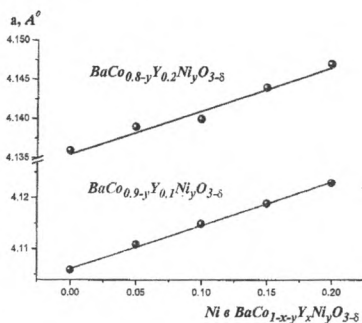


Рис.2. Зависимости параметров элементарных ячеек для $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ от содержания Ni

По данным РФА образцы $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ с $(0.3 \leq x \leq 0.4, 0 \leq y \leq 0.3)$ являются многофазными. В равновесии находятся две фазы: граничный твердый раствор $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ ($0.2 < x \leq 0.4, 0 \leq y \leq 0.2$) и NiO.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.2$) изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры (в интервале 298 - 1373 K) на воздухе.

Абсолютные значения кислородного индекса δ для $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1373 K и методом йодометрического титрования, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры. На рисунке 3 представлены зависимости содержания кислорода от содержания никеля в твердых растворах $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$.

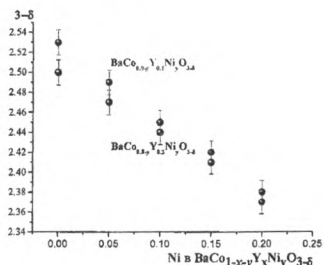


Рис.3. Зависимость содержания кислорода от содержания никеля в $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$

Внедряемый в В-подрешетку никель облегчает вакансионное разупорядочение кислородной подрешетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов (Ni_{Co}^{\prime}) ($\text{ЭО}_{Ni} = 1.75, \text{ЭО}_{Co} = 1.70$). Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов - кислородных вакансий (V_O^{**}) и/или электронных дырок.

Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C в температурном интервале 298 – 1373 К на воздухе со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин.

Зависимости относительного линейного расширения $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры в интервале 298 – 1273 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 4

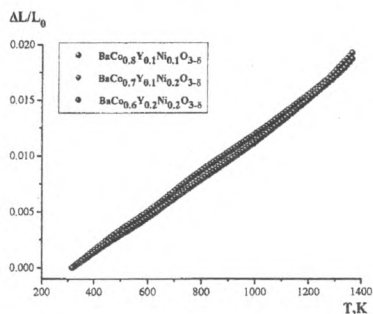


Рис. 4. Зависимости относительного линейного расширения $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры

Табл.1 - Значения средних коэффициентов термического расширения для $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$

x	y	ΔT, К	KTP×10 ⁶ , К ⁻¹
0.0	0.0	298 – 600	13.68
		600 – 1200	26.16
0.1	0.0	298 – 600	18.60
		600 – 1200	19.21
	0.1	298 – 600	17.76
		600 – 1300	17.46
	0.2	298 – 600	15.44
		600 – 1300	15.17
0.2	0.0	298 – 600	17.13
		600 – 1200	19.69
	0.2	298 – 600	15.78
		600 – 1300	15.44

Монотонный характер зависимостей $\Delta L/L=f(T)$ для $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$

свидетельствует об отсутствии фазовых переходов.

Изобарические зависимости $\Delta L/L=f(T)$ для $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ были статистически обработаны линейными уравнениями в температурных интервалах 298 – 600 и 600 – 1200 К. Значения средних коэффициентов термического расширения (KTP), рассчитанных из dilatометрических данных, приведены в таблице 1.

Уменьшение KTP с увеличением содержания иттрия связано с уменьшением количества 3d-металла, имеющего переменную степень окисления. А уменьшение значения KTP с увеличением содержания никеля, может быть связано с лучшей спекаемостью образцов по сравнению с незамещенным составом.

Выводы

1. Синтезированы сложные оксиды $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) при 1373 К на воздухе;

2. Определены границы существования твердых растворов на основе кобальтита бария состава $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.2$) при 1373 К на воздухе;

3. Рассчитаны параметры элементарных ячеек образующихся твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$. Построены зависимости параметров ячеек от состава. Установлено, что при увеличении степени замещения кобальта на никель происходит монотонное увеличение параметров элементарной ячейки;

4. Для $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.2$) получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе. Показано, что содержание кислорода в сложных оксидах уменьшается с ростом температуры и увеличением содержания никеля;

5. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (KTP) сложных оксидов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ в широком температурном интервале на воздухе. Установлено, что увеличение содержания никеля приводит к уменьшению величины KTP.

Библиографический список

- 1 Maignan A., Martin C., Hervieu M., Raveau B., *Magnetism and Magnetic Mater.*, **2000**, 211, 173.
- 2 Han P., Jin K., Lu H., Hu C., Yang G., *Physics Letters A*, **2011**, 375, 1690–1694.
- 3 Taguchi H., Shimada M., Kanamaru F., Koizumi M., *J. Solid State Chem.*, **1976**, 18, 299.
- 4 Dokiya M. *SOFC system and technology, Solid State Ionics*, **2002**, 152-153, 383.
- 5 Bouwmeester H. J.M., *Catal. Today*, **2003**, 82, 141-150.
- 6 Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Kiselev E.A., *J. Solid State Chem.*, **2013**, 202, 207.
- 7 Олдред А., Рохов Е.В., *Ж. неорганич. хим.* **1958**, 5, (6), 264.