

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$)

И. Л. Иванов¹, Д. С. Цветков

Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Екатеринбург, Россия

Работа посвящена изучению влияния допирования по подрешетке кобальта на кристаллическую структуру и кислородную нестехиометрию кобальтитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0-0,6$), которые обладают значительной кислородной нестехиометрией и демонстрируют высокие значения кислород-ионной и электронной проводимости. Эти свойства легко варьируются допированием оксида. Получены зависимости параметров элементарной решетки от температуры в диапазоне 25–800 °С.

We study the effect of sublattice doping of cobalt on a crystal structure and oxygen nonstoichiometry of cobaltites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0-0,6$), which have considerable oxygen nonstoichiometry and show high values of oxygen-ionic and electronic conduction. These properties can be varied easily by a doping of oxide. We obtained the temperature dependences of the parameters of an elementary lattice in the range 25–800 °С.

PACS: 72.15.Eb

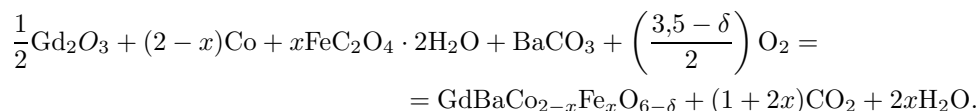
Перовскитоподобные, частично замещенные, кобальтиты гадолиния-бария с общей формулой $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$ обладают значительной кислородной нестехиометрией и демонстрируют высокие значения кислород-ионной и электронной проводимости, что позволяет использовать их в качестве материалов для электродов твердооксидных топливных элементов и кислородных мембран [1–3].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния допирования по подрешетке кобальта на кристаллическую структуру и кислородную нестехиометрию кобальтитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0-0,6$).

Синтез образцов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) осуществляли по глицерин-нитратной технологии, которая позволяет получить более мелкодисперсные порошки, чем твердофазный метод синтеза. В качестве исходных материалов использовали оксид гадолиния Gd_2O_3 квалификации ГдО-Г, металлический кобальт Со, полученный восстановлением Co_3O_4 квалификации «х.ч.» в токе водорода, карбонат бария BaCO_3 квалификации «ос.ч.», оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», азотную кислоту и глицерин квалификации «ос.ч.» и «ч.д.а.» соответственно. По известным навескам Gd_2O_3 рассчитывали необходимые количества других компонентов,

¹E-mail: ivanov.ivan@el.ru

исходя из уравнения реакции



Исходные компоненты растворяли в минимальном количестве азотной кислоты (разведение 1 : 3), смешивали и добавляли рассчитанное количество глицерина. Полученную смесь при нагревании выпаривали в фарфоровой чашке досуха, после чего она самовоспламенялась. Продуктом сгорания являлся тонкий порошок, который дожигали в печи при температуре 1100 °С в течение 10 ч для получения конечного продукта.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре (в $K\alpha$ -излучении меди ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 70^\circ$). Кристаллическую структуру кобальтитов изучали методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа *in situ* в температурном интервале $25 \leq T \leq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Нагрев и охлаждение образца до исследуемой температуры проводили со скоростью 200 °С/ч. При каждой исследованной температуре образец выдерживали до получения дифрактограммы, не меняющейся со временем (не менее 1 ч при каждой температуре). Съемку проводили сначала в режиме нагрева, а затем охлаждения образца, для того чтобы проверить равновесность получаемых данных. Параметры съемки следующие: шаг по 2θ — 0,04°, выдержка в точке 10 с. Для сокращения времени эксперимента снимали только основные рефлексы в интервалах 22–24°, 31–34°, 39,5–41°, 45–48,5°, 57–59°. Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой Edmund Buehler HDK S1. Уточнение параметров элементарных ячеек $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0-0,6$) проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе Rietica 2.1 [4]. Для удобства сравнения полученных результатов на рис. 1, 2 даны параметры псевдокубических ячеек, которые связаны с реальными параметрами кристаллических решеток следующим образом:

$$\text{для пр. гр. } Pmmm : \quad a = a_p, \quad b = 2b_p, \quad c = 2c_p;$$

$$\text{для пр. гр. } P4/mmm : \quad a = b = a_p, \quad c = 2c_p,$$

где a_p, b_p, c_p — соответствующие приведенные псевдокубические параметры.

Относительную кислородную нестехиометрию измеряли методом термогравиметрии на термовесах Netzsch STA 409 PC в интервале температур 25–1100 °С. Изменение кислородной нестехиометрии образца оксида при изменении температуры рассчитывали по известной формуле [5]

$$\Delta\delta = \frac{\Delta m M_{\text{обр}}}{m_0 M_{\text{O}}},$$

где Δm — изменение массы образца; m_0 — исходная масса образца; $M_{\text{обр}}$ — молярная масса образца; M_{O} — молярная масса атома кислорода.

Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определено методом йодометрического титрования и составило при 900 °С на воздухе $\delta = 0,87 \pm 0,02$ для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

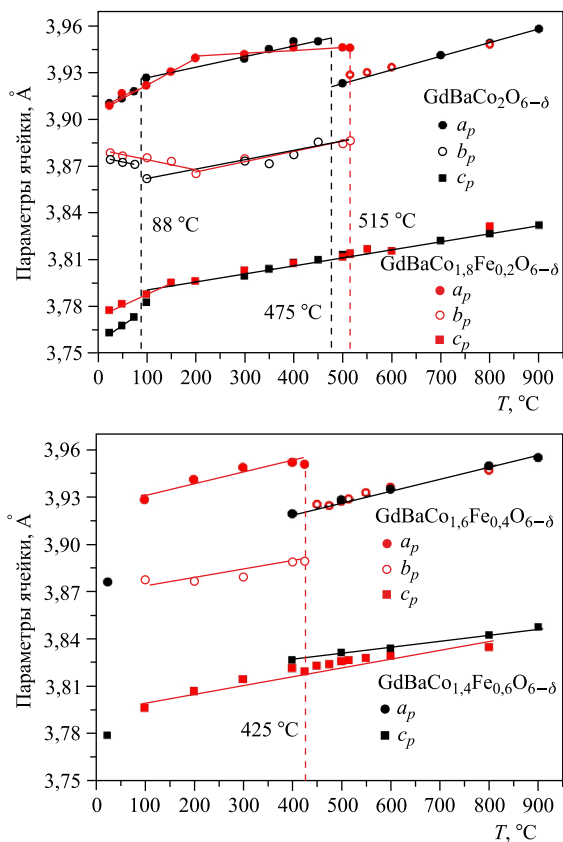


Рис. 1.

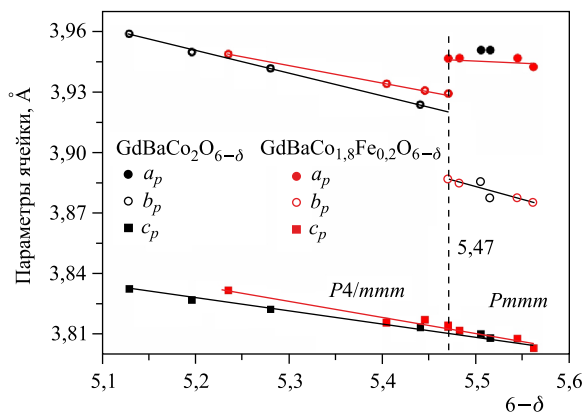


Рис. 2.

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 «Аквилон») с хлорид-серебряным электродом сравнения и платиновым индикаторным электро-

дом. Ниже представлены зависимости параметров элементарных ячеек оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0,2$) от кислородной нестехиометрии δ на воздухе. Хорошо видно, что для обоих изученных сложных оксидов граница сосуществования тетрагональной и орторомбической фаз соответствует содержанию кислорода, равному 5,47.

В результате установлено, что введение железа в позиции кобальта в двойном перовските $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ приводит к увеличению содержания кислорода в нем для $x = 0-0,2$. Для образцов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ с $x = 0, 0,2$ и $0,4$ обнаружен структурный переход с изменением пространственной группы с $Pmmm$ на $P4/mmm$ при 475, 515 и 425 °С соответственно. Дифрактограмма $\text{GdBaCo}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{6-\delta}$ проиндексирована в рамках пространственной группы $P4/mmm$. Показано, что изменение температуры структурного перехода коррелирует с изменением содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0-0,6$).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maignan A. et al.* Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$, Closely Related to the «112» Structure // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142. P. 247–260.
2. *Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y.* Transport and Magnetic Properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ Single Crystals: A Cobalt Oxide with Square-Lattice CoO_2 Planes over a Wide Range of Electron and Hole Doping // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 134414-1–134414-28.
3. *Taracón A. et al.* Effect of Phase Transition on High-Temperature Electrical Properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ Layered Perovskite // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. P. 611–618.
4. *Hunter B. A.* RIETICA. Version 1.7.7 // *IUCR Powder Diffraction.* 1997. V. 22. P. 21–26.
5. *Mizusaki J. et al.* Nonstoichiometry of the Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 80. P. 102–111.