

УДК 546.05:544.022.3
**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И
КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
СОСТАВА $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$**

**М.В. Базуева, гр. МЕН-450411, курс 4, А.Э. Макарова, аспирант,
Н.Е. Волкова, к.х.н., доцент**
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
г. Екатеринбург

Сложные оксиды на основе перовскита со структурой $AA'BO_3$ (где А – редкоземельный элемент, А' – щелочноземельный элемент, В – 3d-металл) являются объектом многочисленных исследований в связи с их уникальными физико-химическими свойствами: устойчивость в широком интервале температур, химическая и термическая стабильность, а также высокая электрическая проводимость. Вследствие этого материалы на их основе используют для получения катодов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов и сенсоров [1]. При введении добавок в А- и В-подрешетки оксида общей формулы ABO_3 происходит изменение структуры и свойств сложных оксидов [2]. Из литературных данных известно, что введение 5 мол.% допанта РЗЭ в феррит $BaFeO_{3-\delta}$ способствует стабилизации структуры идеального кубического перовскита [3, 4].

Данная работа посвящена получению сложных оксидов общего состава $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, определению областей гомогенности, кристаллической структуры и исследованию кислородной нестехиометрии.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Исходные вещества: оксид празеодима Pr_6O_{11} , карбонат бария $BaCO_3$, гидратированный оксалат железа $FeC_2O_4 \times 2H_2O$, металлический кобальт Co , азотная кислота HNO_3 и глицерин. Заключительный отжиг проводили при $1100^\circ C$ на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью $100^\circ / \text{час}$. Фазовый состав полученных оксидов определяли методом рентгенофазового анализа. Съёмку проводили в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ со скоростью 0.1 градус в минуту с выдержкой в точке 2 секунды. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета "fpeak". Расчёт параметров элементарных ячеек проводили с помощью программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Абсолютный индекс кислородной нестехиометрии (δ) определяли методом йодометрического анализа, основанным на окислительно-восстановительных процессах. Выделившийся йод при реакции определяемого окислителя с неконтролируемым избытком KJ , оттитровывали стандартным раствором

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который готовили из перекристаллизованного препарата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, с последующей установкой точной концентрации по навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для учета образовавшегося I_2 за счет окисления йодид-ионов кислородом воздуха, был проведен холостой опыт. Конечную точку титрования фиксировали потенциометрически с использованием автоматического титратора Аквилон АТП-02. Зависимость содержания кислорода в сложных оксидах от температуры изучали с использованием метода термогравиметрического анализа (ТГА). Исследования проводились в статическом (выдержка в точке при заданной температуре 10 часов) и динамическом (скорость нагрева/охлаждения – $2^\circ/\text{мин}$) режимах в температурном интервале $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ на воздухе.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе образуются в интервалах составов, указанных в таблице 1.

Таблица 1. Области гомогенности оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

x	y
0.1	0 – 0.8
0.2	0 – 0.7
0.3	0 – 0.6
0.4	0 – 0.3
0.5	0 – 0.25
0.6	0.1 – 0.2
0.7	0.1 – 0.2

Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы $R\bar{m}3m$. Рентгенограмма образца $\text{Ba}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, обработанного по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, в качестве примера, представлена на рисунке 1.

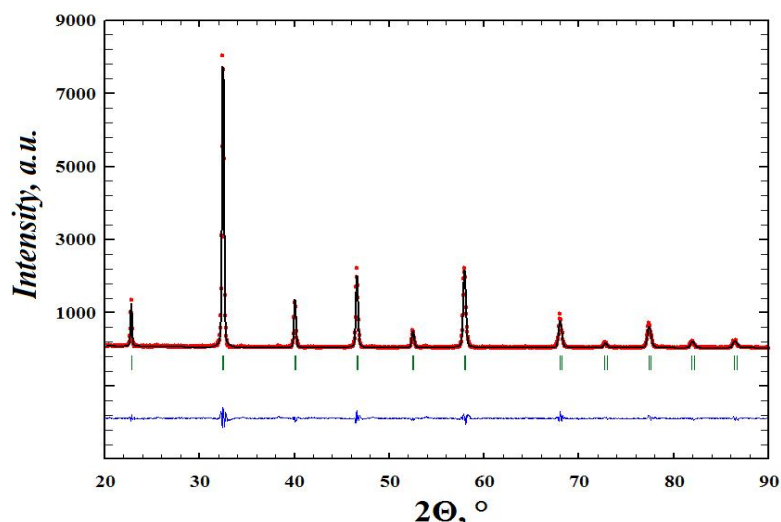


Рисунок 1. Обработка по методу Ритвелда рентгеновских данных для $\text{Ba}_{0.3}\text{Pr}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: красные точки – экспериментальные данные; сплошная черная линия – теоретический спектр; сплошная синяя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Из рентгенографических данных для твердых растворов на основе феррита бария были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что параметр и объем элементарной ячейки уменьшаются при увеличении концентрации празеодима, тогда как концентрация металла в В-подрешетке незначительно влияет на размер ячейки, что согласуется с данными [5, 6]. Подобная зависимость объясняется существенным различием радиусов металлов А-подрешетки и небольшой разностью величин ионных радиусов железа и кобальта (таблица 2).

Таблица 2. Ионные радиусы металлов А- и В-подрешетки [7]

Ион	Ионный радиус, Å
Ba ²⁺	1.570
Pr ³⁺	1.179
Fe ⁴⁺	0.585
Fe ³⁺	0.645
Co ⁴⁺	0.530
Co ³⁺	0.545

На рисунке 2 приведены зависимости параметра a при разных концентрациях ионов празеодима и кобальта в Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ}.

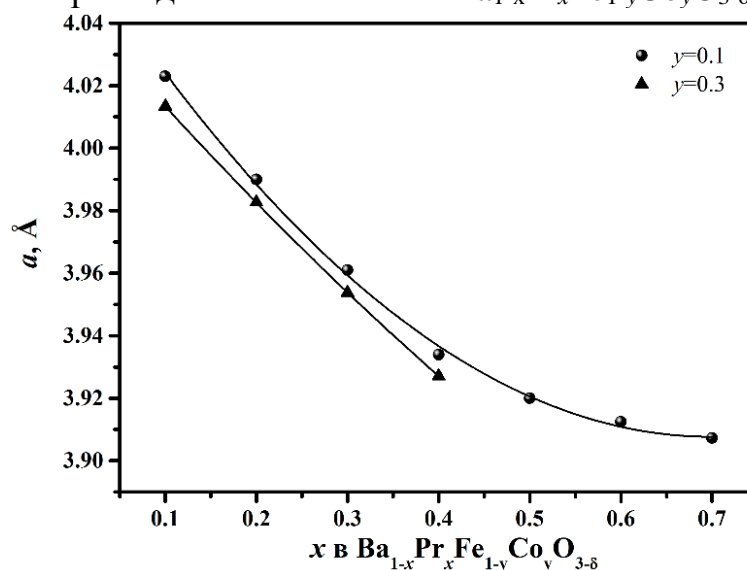


Рисунок 2. Зависимость параметра элементарной ячейки от концентрации ионов празеодима в образцах Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ}

По результатам йодометрического титрования были рассчитаны значения содержания кислорода на воздухе и средняя степень окисления ионов 3d-металлов в оксидах общего состава Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} (таблица 3) при комнатной температуре на воздухе.

Таблица 3. Содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-металлов (n_{Me}) в Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} при 25°C на воздухе

x	y	$3-\delta$	n_{Me}
0.1	0.2	2.69±0.04	3.28
0.2	0.1	2.71±0.04	3.23
0.2	0.2	2.79±0.04	3.39
0.3	0.1	2.89±0.04	3.48
0.3	0.2	2.85±0.04	3.39
0.3	0.3	2.83±0.04	3.36
0.3	0.4	2.73±0.04	3.17
0.4	0.1	2.90±0.04	3.40
0.4	0.2	2.88±0.04	3.35
0.4	0.3	2.86±0.04	3.31
0.5	0.2	2.90±0.04	3.30

Установлено, что при увеличении концентрации кобальта происходит уменьшение содержания кислорода в образцах, так как кобальт более электроотрицательный, чем железо, следовательно, склонен проявлять более низкие степени окисления, что приводит к уменьшению суммарного положительного заряда в соединении и как следствие условия электронейтральности уменьшается суммарный отрицательный заряд. При увеличении концентрации ионов празеодима, увеличивается суммарный положительный заряд и вследствие соблюдения электронейтральности увеличивается суммарный отрицательный заряд, т.е. происходит увеличение содержания кислорода.

Результаты термогравиметрического анализа показали, что индекс кислородного дефицита увеличивается с ростом температуры. Обмен кислородом между сложными оксидами и газовой фазой начинается вблизи 400°C.

Список литературы:

1. *Tsipis E.V.* Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review / E.V. Tsipis, V.V. Kharton // J. Solid State Electrochem. -2008. V. 12. –P. 1367-1391.
2. *Wang J.* The effect of A-site and B-site substitution on BaFeO_{3-δ}: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Wang, M. Saccoccio, D. Chen [et al.] // J. Power Sources. – 2015. – V. 297. – P. 511-518.
3. *Dong F.* La-doped BaFeO_{3-δ} perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte / F. Dong, D. Chen, Y. Chen [et al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 15071-15079.

4. Wang Y. Cobalt-free gadolinium-doped perovskite $Gd_xBa_{1-x}FeO_{3-\delta}$ as high-performance materials for oxygen separation / Y. Wang, Q. Liao, Y. Chen [et al.] // Chin. J. Chem. Eng. – 2015. – V. 23. – P. 1763-1767.

5. Setevich C. Stabilization of the cubic perovskite in the system $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.7 \leq x \leq 0.9$) and its electrochemical performance as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / C. Setevich, F. Prado, D. Z. Florio [et al.] // J. Power Sources. – 2014. – V. 247. – P. 264-272.

6. Tsvetkov D.S. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ double perovskites / D.S. Tsvetkov, I.L. Ivanov, D.A. Malyshkin [et al.] // Dalton Trans. – 2014. – V. 43. – P. 11862-11866.

7. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V. A32 – P. 751-767.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-73-00159.