

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$)

Мильченко А.Д., Волкова Н.Е., Малышкин Д.А.

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

Одной из ключевых задач развития водородной энергетики является поиск новых материалов для катодов ТОТЭ, позволяющих снизить их рабочую температуру до 500–600 °С. Зачастую для решения этой задачи используются материалы на основе кобальтита или феррита бария ($\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$), структура которых зависит от содержания кислорода ($3-\delta$). Одним из популярных способов стабилизации кубической перовскитоподобной фазы является частичное замещение атомов бария или 3d-металлов. В рамках настоящей работы будет рассмотрена возможность образования индий-замещенных твёрдых растворов $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$). Использование In в качестве замещающего агента связано с высоким водопоглощением получаемых образцов. Данная работа посвящена изучению области гомогенности, кислородной нестехиометрии, общей электропроводности и термического расширения образцов $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) в широком диапазоне температур.

Синтез образцов для исследования осуществлялся прокаливанием смеси нитратов металлов, полученных растворением исходных веществ в азотной кислоте. В качестве исходных реагентов были использованы карбонат бария BaCO_3 , оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, металлические кобальт Co и индий In. Карбонат бария предварительно прокаливали для удаления абсорбционной влаги. Металлический кобальт получали восстановлением из его оксида Co_3O_4 при 500–600 °С в токе водорода. Образцы подвергали ступенчатому обжигу на воздухе в интервале температур 600 – 1100 °С с шагом 100 °С с промежуточным перетирированием в среде этилового спирта. Аттестация полученных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии. Анализ дифрактограмм осуществляли методом полнопрофильного анализа.

По данным РФА установлено, что полученные образцы являются однофазными и кристаллизуются в кубической элементарной ячейке. Для однофазных оксидов $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) ($0.2 \leq x \leq 0.8$) были рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Кислородная нестехиометрия сложных оксидов $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) при комнатной температуре была определена методом йодометрического титрования. Зависимость содержания кислорода интервале температур 25 – 1100 °С определяли с использованием метода высокотемпературной термогравиметрии.

Коэффициенты термического расширения и общая электропроводность были определены для составов $\text{BaM}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$, $x = 0.2; 0.6$), предварительно спрессованных в бруски и спеченных при температуре 1150 °С.