

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО ОКСИДА $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Седнев А.Л., Цветков Д.С.

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

Последнее время двойные перовскиты с общей формулой $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ привлекают внимание исследователей благодаря своим интересным свойствам: высокой смешанной электронно-ионной проводимости, быстрому кислородному транспорту, особой слоистой структуре кристаллической решетки. Среди этого класса веществ $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ выделяется тем, что обладает наименьшим коэффициентом термического расширения, что весьма перспективно в плане использования данного вещества в качестве катода для твердооксидных топливных элементов.

Широко известно, что знания о дефектной структуре твердого оксида является ключевой информацией для понимания физико-химических свойств данного соединения. Несмотря на это до сих пор не проведен детальный анализ дефектной структуры данного оксида, а также в литературе отсутствуют какие-либо данные по зависимости кислородной нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры (T) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$).

Таким образом, целью данной работы является: 1) установить зависимость кислородной нестехиометрии двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры; 2) на основе данных по кислородной нестехиометрии составить модель дефектной структуры данного соединения.

В настоящей работе образцы $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ синтезировали по стандартной глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали металлический кобальт и предварительно прокаленные оксид иттрия Y_2O_3 , карбонат бария BaCO_3 . Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C . Фазовый состав полученного оксида контролировали рентгенографически.

Методом кулонометрического титрования была изучена зависимость нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от T и $p\text{O}_2$ в диапазоне $800 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1000$ и $-3.5 \leq \log(p\text{O}_2/\text{atm}) \leq -0.68$.

Моделирование дефектной структуры изучаемого двойного перовскита проведено в области его термодинамической стабильности, а именно $900 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1000$ и $-3 \leq \log(p\text{O}_2/\text{atm}) \leq -0.68$. В качестве кристалла сравнения был выбран простой перовскит YCoO_3 , таким образом, следующие дефекты были приняты во внимание: $\text{Ba}^{\times}_{\text{Ba}}$, $\text{Co}^{\times}_{\text{Co}}$, Co'_{Co} , $\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}}$,

$O^{\times}_o, V_o^{\cdot\cdot}$. Следующие квазихимические реакции были предложены нами для описания дефектной структуры $YBaCo_2O_{6-\delta}$:

1. $V_o^{\cdot\cdot} + Ba'_Y = (V_o^{\cdot\cdot} - Ba'_Y)^{\circ}$ - реакция упорядочения кислородных вакансий в электростатический кластер $(V_o^{\cdot\cdot} - Ba'_Y)^{\circ}$

2. $2Co^{\times}_{Co} = Co^{\circ}_{Co} + Co^{\cdot}_{Co}$ - реакция диспропорционирования, определяющая переход электрона между соседними $Co^{\times}_{Co}$ местами.

3. $O^{\times}_o + 2Co^{\circ}_{Co} = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\cdot\cdot} + 2Co^{\times}_{Co}$ - реакция выхода кислорода из кристаллической решетки $YBaCo_2O_{6-\delta}$

Предложенная модель дефектной структуры $YBaCo_2O_{6-\delta}$ прекрасно согласуется с экспериментальными данными.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ A_2NiMoO_6 ($A = Sr, Ba$)

Скутина Л.С.⁽¹⁾, Иванов И.Л.⁽²⁾, Вылков А.И.^(1,2),
Чуйкин А.Ю.⁽²⁾, Филонова Е.А.⁽¹⁾

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

(2) Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Интерес исследователей к сложным оксидам со структурой двойного перовскита с общей формулой $A_2NiMoO_{6-\delta}$ вызван в первую очередь тем, что данные материалы могут быть использованы в качестве анодов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). В связи с этим в настоящей работе поставлена цель по изучению кристаллической структуры и термического расширения образцов состава $Sr_2Ni_{1-y}Mg_yMoO_6$ ($y = 0.0; 0.25; 0.5; 0.75$); $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ ($x = 0.0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0$), $Ba_2Ni_{1-z}Mg_zMoO_6$ ($z = 0.0; 0.25; 0.5; 1.0$).

Все сложнооксидные материалы были получены глицерин-нитратным методом. Рентгенографические исследования образцов проведены на дифрактометре Inel Equinox 3000, снабженной высокотемпературной приставкой HDK S1. Параметры кристаллической структуры уточняли при помощи программы *Fullprof*. Измерения относительного расширения спеченных образцов были проведены на воздухе на дилатометре NETZSCH DIL 402 C. Коэффициент термического расширения