

группы с Pmmm на P4/mmm, что может быть связано с разупорядочением кислородных вакансий в слоях Gd. Для всех однофазных оксидов были определены КТР, которые уменьшаются с ростом содержания допанта.

Для определения относительной кислородной нестехиометрии $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ выбран метод кулонометрического титрования, позволяющий добиться большей точности, чем альтернативные методы. Была изготовлена автоматизированная установка, состоящая из высокотемпературной печи, буфера, ячейки и регулятора (Zr318), в среде визуального программирования LabView 8.5 написана программа для управления установкой. Относительная кислородная нестехиометрия $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ была измерена в интервале температур 950-1100°C и парциальных давлений кислорода $-4 \leq \log(p\text{O}_2/\text{атм}) \leq 0$. Абсолютная кислородная нестехиометрия была установлена методами термогравиметрии и окислительно-восстановительного титрования. Проведено моделирование дефектной структуры, предложена модель, наиболее адекватно описывающая поведение нестехиометрии в заданных границах $\log(p\text{O}_2)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 07-03-00840).

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ



Середа В.В., Цветков Д.С.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Класс перовскитоподобных оксидов включает в себя множество соединений, проявляющих такие свойства, как, например, высокая электронная и ионная проводимости, что позволяет применять перовскиты для изготовления различных электрохимических устройств и открывает перспективы для исследования их практически важных свойств. Объектом изучения в данной работе служат двойные перовскиты $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5-\delta}$: они обладают повышенной кислород-ионной проводимостью и кислородной проницаемостью, что делает их перспективными материалами мембран для парциального окисления метана.

Возможность применения оксида в качестве основы для создания мембран зависит от его физикохимических свойств, которые определяются дефектной структурой. С целью создания подобных мембран на основе $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ были проведены исследования его

кислородной нестехиометрии, напрямую связанной с дефектной структурой оксида, КТР и кислородной проницаемости.

Порошкообразные образцы $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ($x=0-0.8$ с шагом 0.2) синтезированы керамическим методом, в качестве исходных материалов использовали Co_3O_4 (ч.д.а.), Fe_2O_3 (ч.д.а.), BaCO_3 (ос.ч.) и Gd_2O_3 (ГДО-Д). Синтез вели в интервале температур 800-1200°C с шагом 100° и промежуточными перетираниями. Однофазность образцов подтверждена методом РФА. Установлено, что область гомогенности твердых растворов простирается по меньшей мере до $x=0.6$. Для всех однофазных оксидов были определены КТР, которые уменьшаются с ростом содержания допанта.

Для определения относительной кислородной нестехиометрии $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ выбран метод кулонометрического титрования, позволяющий добиться большей точности, чем альтернативные методы. Была изготовлена автоматизированная установка, состоящая из высокотемпературной печи, буфера, ячейки и регулятора (Zr318), в среде визуального программирования LabView 8.5 написана программа для управления установкой. Относительная нестехиометрия $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ измерена в интервале температур 950-1100°C и парциальных давлений кислорода $-4 \leq \log(p\text{O}_2/\text{атм}) \leq 0$. Абсолютная кислородная нестехиометрия была установлена методами термогравиметрии и окислительно-восстановительного титрования. Проведено моделирование дефектной структуры, предложена модель, наиболее адекватно описывающая поведение нестехиометрии в заданных границах $\log(p\text{O}_2)$.

Для измерения кислородной проницаемости была собрана установка, состоящая из высокотемпературной печи, терморегулятора, твердооксидной мембраны и системы подачи инертного газа. Состав газовой смеси до и после прохождения через мембрану определялся с помощью хроматомасс-спектрометр Clarus 500 фирмы Perkin Elmer. Кислородная проницаемость оксида была измерена $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ в интервале температур 600-1000°C.