

Третья премия

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

В. В. Середа

Уральский государственный университет,
химический факультет, 4 курс

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 частичного окисления метана.

Возможность применения оксида в качестве основы для создания мембран зависит от его физико-химических 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 $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ($x = 0.0-1.0$ 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 °С с шагом 100° и промежуточными перетираниями. Однофазность образцов подтверждена методом РФА. Установлено, что область гомогенности твердых растворов простирается по меньшей мере до $x = 0.2$. 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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-8}$ измерена в интервале температур 950–1100 °С и парциальных давлений кислорода $-4 \leq \log(p\text{O}_2/\text{атм}) \leq 0$. Абсолютная кислородная нестехиометрия была установлена методами термogrавиметрии 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, кислородного датчика и системы подачи инертного газа. Кислородная проницаемость оксида $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-8}$ была измерена в интервале температур 850–1000 °С.

Научный руководитель А. Ю. Зуев,
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии,
Уральский государственный университет