

Т. Ю. Жуланова^{1,2}, Е. Ю. Пикалова^{1,2}, Е. А. Филонова², А. С. Иванова²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

²Уральский федеральный университет

e-mail: vfrcbvxernfyz@mail.ru

СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА В МАТЕРИАЛАХ



Сложные оксиды типа Раддлесдена – Поппера являются многообещающими материалами благодаря наличию у них характеристик, требуемых для применения в качестве катодов твердооксидных топливных элементов и кислород-проводящих мембран. Функциональные свойства оксидов $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,0-0,4$) зависят от кристаллической структуры, которую обуславливает в первую очередь стехиометрический состав, для данных материалов определяющий степенью замещения никеля.

Целью данной работы является определение параметров элементарной ячейки и кислородной нестехиометрии твердых растворов $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,0-0,4$), а также установление зависимости между ними.

Образцы состава $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,0-0,4$) были синтезированы методом пиролиза цитрат-нитратных композиций. Финальная температура синтеза составила 1100 °С.

Рентгенографическую аттестацию порошковых материалов проводили на дифрактометре Inel Equinox 3000 в Cu-K_α излучении при комнатной температуре на воздухе. Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале $10 \leq 2\theta \leq 90$ с шагом 0,024 °. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что составы ряда $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ являются однофазными и обладают орторомбической структурой в интервале концентраций допанта $y = 0,0-0,4$ (пр. гр. *Vmab*).

Уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда при помощи программного обеспечения FullProf Suite параметры элементарной ячейки и длины связей изучаемых оксидов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллоструктурные параметры и длины связей $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Показатель	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	
$a, \text{Å}$	5,3537(1)	5,3441(2)	5,3340(3)	5,3270(1)	5,3220(2)	
$b, \text{Å}$	5,3726(2)	5,3686(3)	5,3626(3)	5,3580(1)	5,3560(2)	
$c, \text{Å}$	12,3706(3)	12,4166(3)	12,4659(3)	12,5051(4)	12,5521(4)	
$V, \text{Å}^3$	355,82(2)	356,24(1)	356,58(1)	356,98(2)	357,8(2)	
$L, \text{Å}$	Pr/Ca–Pr/Ca	3,458(2)	3,473(2)	3,490(2)	3,507(2)	3,525(2)
	Ni/Cu–Pr/Ca	3,187(1)	3,187(1)	3,187(1)	3,189(1)	3,192(1)
	Ni/Cu–Ni/Cu	3,7923	3,7875	3,7818	3,7780	3,7753
	Ni/Cu–O1x4	1,8961	1,8937	1,8909	1,8889	1,8876
	Ni/Cu–O2x2	2,19(1)	2,22(1)	2,21(1)	2,22(1)	2,24(1)
	Pr/Ca–O1x4	2,566(1)	2,569(1)	2,573(1)	2,578(1)	2,583(1)
	Pr/Ca–O2x4	2,717(2)	2,716(2)	2,706(2)	2,704(2)	2,703(2)
	Pr/Ca–O2x1	2,26(1)	2,25(1)	2,28(1)	2,27(1)	2,27(1)
χ^2	2,33	1,41	1,44	1,57	1,25	

Параметры a и b линейно уменьшаются, в то время как параметр c и объем решетки линейно возрастают с увеличением содержания меди в образцах. Уменьшение параметров a и b связано с уменьшением величины длины связи Ni/Cu–O1, что также, вероятно, приводит к уменьшению содержания кислорода в оксидах, компенсирующего напряжения в структуре.

Определение абсолютной кислородной нестехиометрии в $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,0; 0,2; 0,4$) проводили методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов Netzsch STA 409 PC. Измерения проводили на воздухе и в атмосфере смеси азота и водорода. При скорости нагрева и охлаждения $2 \text{ }^\circ\text{C} \times \text{мин}^{-1}$ с выдержкой в течение 5 часов при $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

На основе данных полного восстановления образцов (рис. 1) был проведен расчет величины абсолютной кислородной нестехиометрии (δ). Значение δ для

состава с содержанием меди $y = 0,0, 0,2, 0,4$ составило $0,04, 0,02$ и $0,00$ соответственно. Следовательно, содержание кислорода в $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ уменьшается при увеличении концентрации Cu в ряду образцов.

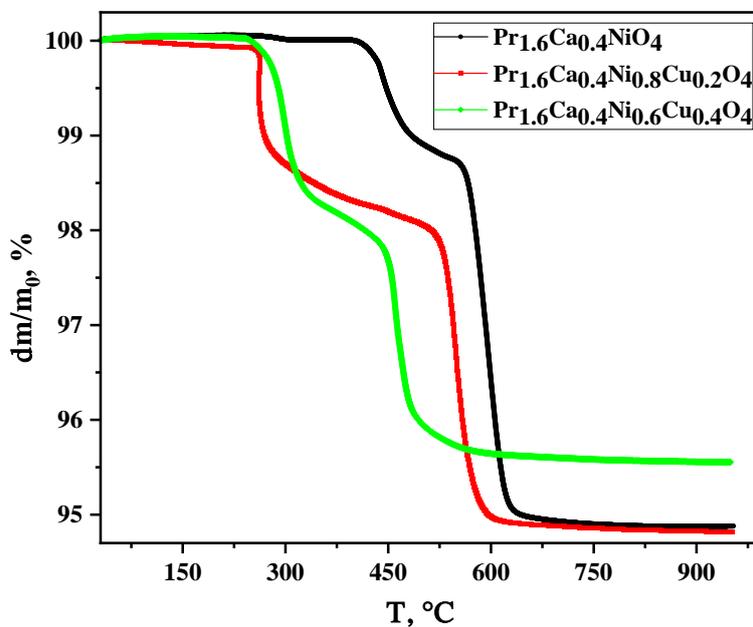


Рис. 1. Температурные зависимости веса порошковых материалов $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,0; 0,2; 0,4$) в атмосфере $\text{H}_2\text{-N}_2$

Полученные данные свидетельствуют о высокой кислородной нестехиометрии и позволяют предположить наличие высокой смешанной ионно-электронной проводимости изучаемого ряда $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ с заметным вкладом ионной составляющей. Следовательно, данные материалы представляют интерес в качестве электродов твердооксидных топливных элементов.