

ПОЛУЧЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{A}$, ($\text{A}=\text{SrMoO}_4, \text{NiO}$)

Л.С. Скутина*, А.И. Вылков, А.К. Демир

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: lubov.skutina@yandex.ru

Двойные перовскиты с общей формулой A_2MMoO_6 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в последнее время интенсивно изучаются в качестве анодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), поскольку они обладают превосходной толерантностью к S- и C-содержащим газам (компонентам топлива) по сравнению с традиционно применяемыми Ni-керметами [7]. К настоящему времени среди указанного класса соединений наиболее изученными являются неустойчивый в восстановительных средах $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ (SNM) [2] и $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ (SMM), который не удается получить однофазным при отжиге на воздухе [2, 3], что затрудняет процессы синтеза и исследования таких материалов. Перспективным для изучения является промежуточный состав $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ (SNMM025), который успешно зарекомендовал себя в качестве анодного материала по причине его оптимальных физико-химических свойств, включающих также хорошую устойчивость как в окислительных, так и в восстановительных средах [4, 5]. Однако, поскольку данное соединение проявляет низкие электротранспортные свойства по сравнению с Ni-YSZ, в настоящей работе была поставлена цель по получению и изучению термических свойств композитов с общей формулой $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{SrMoO}_4$ и $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{NiO}$ на основе молибдата стронция и оксида никеля, которые, как известно, обладают высокой электропроводностью в восстановительных средах [6, 7].

Для приготовления образца SNMM025 в качестве исходных реагентов использовали SrCO_3 (ос. ч.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), MgO (ч. д. а.) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.). Синтез проводили методом пиролиза глицерин-солевых композиций: SrCO_3 и MgO растворяли в азотной кислоте HNO_3 (ос. ч.), затем приливали водные растворы $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и глицерин (ч. д. а.) в качестве органического топлива. Полученную смесь нагревали до испарения воды и самовозгорания с образованием порошка, который отжигали на воздухе при 1373 К в три 24-часовых стадии с последующей закалкой на комнатную температуру. Молибдат стронция SrMoO_4 получали аналогичным способом с использованием в качестве исходных реагентов карбоната стронция SrCO_3 и гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления образцов композитов $(1-y)\text{SNMM025}-y\text{A}$ (где $\text{A}=\text{SrMoO}_4, \text{NiO}$, $y = 0.15; 0.30$ моль %) смешивали соответствующие количества $\text{SrMoO}_4, \text{NiO}$ и SNMM025 и перетирали в среде этилового спирта в течение 60 минут.

Рентгеновские данные получали на воздухе при 298 К и в температурном интервале 298-873 К на дифрактометре Inel Equinox 3000 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение), снабжённом высокотемпературной приставкой HDK S1 (Edmund Buechler GmbH). Съёмку рентгенограмм проводили в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.04 и выдержкой 1 сек в точке. Уточнение параметров кристаллической структуры SNMM025 проводили методом Ритвелда при помощи программы *Fullprof*. Моделирование элементарной ячейки осуществляли при помощи программы *Diamond*. Исследование термического расширения керамических образцов $(1-y)\text{SNMM025}-y\text{A}$, спечённых при 1623 К, проводили на dilatометре Netzsch DIL 402C на воздухе и в 50% H_2 в температурном интервале 498–1073 К со скоростью нагрева/охлаждения 5 К/мин.

Структурно-фазовая аттестация показала, что образец состава SNMM025 является однофазным и имеет тетрагональную кристаллическую решетку ($I4/m$), изоструктурную SNM. Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для SNMM025 представлены на рисунке 1, на котором также проиллюстрирована модель элементарной ячейки.

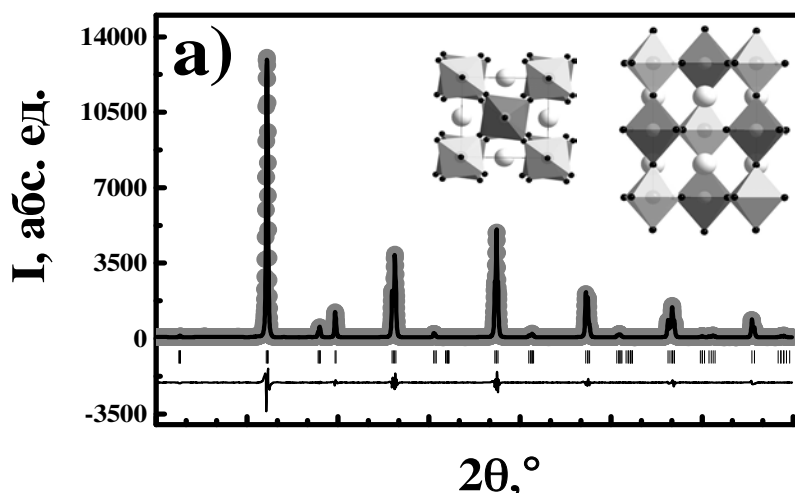


Рисунок 1. Экспериментальный и расчетный профиль рентгенограммы и структурная модель элементарной ячейки SNMM025.

По результатам высокотемпературных рентгенографических исследований для образца SNMM025 были рассчитаны параметры элементарных ячеек рисунок 2а, а по результатам дилатометрии проанализированы зависимости коэффициента термического расширения материала от температуры в интервале 298-873 К (рисунок 2б). По данным двух независимых методов установлено, что для SNMM025 при $T > 523$ К происходит фазовый переход из тетрагональной решетки ($I4/m$) в кубическую ($Fm3m$). Тетрагональная решетка, по сравнению с кубической, характеризуется смещением катиона внутри октаэдров, в результате чего октаэдры $\text{Ni}(\text{Mg})\text{O}_6$ поворачиваются относительно октаэдров MoO_6 на угол, величина которого определяется смещением атомов кислорода в пределах плоскости ab (рисунок 2с).

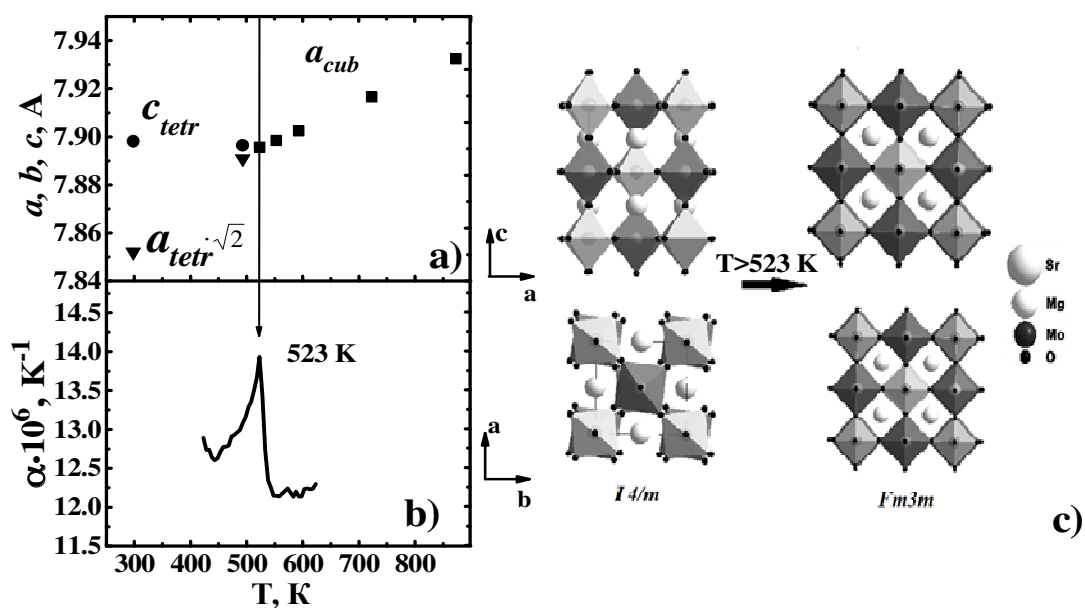


Рисунок 2. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек (а), коэффициента термического расширения α (б) и структурной модели элементарной ячейки SNMM025 (с).

Температурные зависимости относительного линейного удлинения керамических образцов композитов $(1-y)SNMM025-yA$ (где $A=SrMoO_4, NiO$, $y = 0.15; 0.30$ моль %), полученные методом дилатометрии в разных средах представлены на рисунке 3.

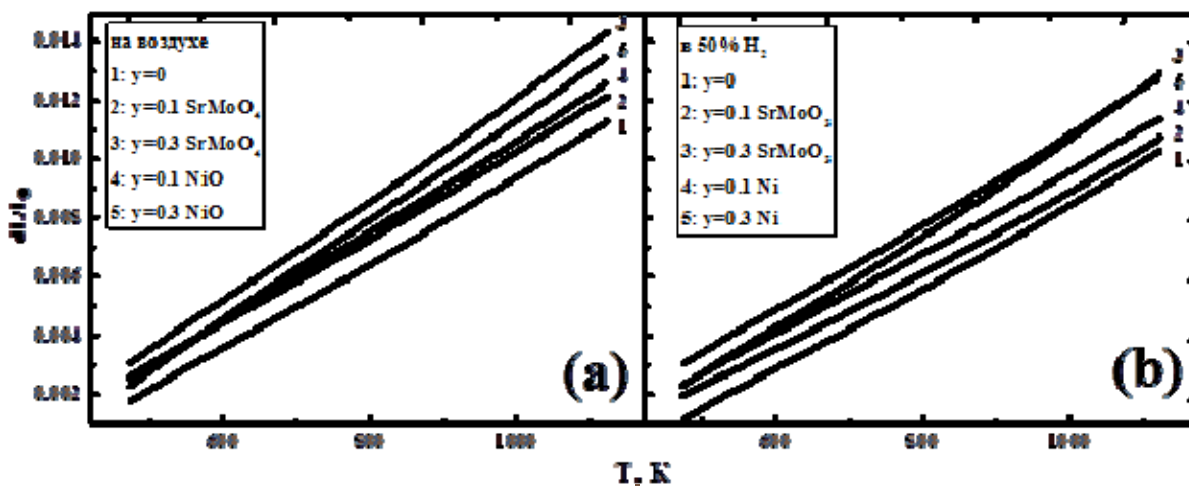


Рисунок 3. Температурные зависимости относительного удлинения $(1-y)SrMg_{0.25}Ni_{0.75}MoO_6-yA$, ($A=SrMoO_4, NiO$) на воздухе (а) и в 50% H_2 (б).

Установлено, что при увеличении мольного содержания $SrMoO_4$ и NiO значение коэффициента термического расширения (α) увеличивается. При смене среды с окислительной на восстановительную происходит восстановление $SrMoO_4$ до $SrMoO_3$ и NiO до Ni , что приводит к снижению α (таблица).

Таблица. Значения коэффициентов термического расширения ($\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$) композитов $(1-y)SrMg_{0.25}Ni_{0.75}MoO_6-yA$ на воздухе и в 50% H_2 (*).

| (1-y)SMNM025 – yA | | A | |
|-------------------|-----|--|------------|
| | | SrMoO ₄ /SrMoO ₃ * | NiO/Ni* |
| y | 0 | 13.8/13.4* | |
| | 0.1 | 14.2/13.6* | 15.5/13.8* |
| | 0.3 | 15.1/13.5* | 17.0/14.8* |

Таким образом, установлено, что все изучаемые композитные составы совместимы по термическим свойствам с традиционно используемыми электролитами.

Работа выполнена в рамках контракта с Министерством образования и науки РФ (Договор № 14.Z50.31.0001). Аналитическая часть исследований была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Zheng K., Swierczek K., Zajac W., Klimkowicz A. // J. Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 9–16.
2. Vasala S., Lehtimäki M., Huang Y. H., Yamauchi H., Goodenough J. B., Karppinen M. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183 (5). P. 1007–1012.
3. Bernuy-Lopez C., Allix M., Bridges C. A., Claridge J. B., Rosseinsky M. J. // J. Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1035–1043.
4. Filonova E. A., Dmitriev A. S., Pikalov P. S., Medvedev D. A., Pikalova E. Yu. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 365–369.
5. Xie Z., Zhao H., Du Z., Chen T., Chen N. // Phys. chem. 2014. V. 262. P. 18853–18860.
6. Taro Sh., Haruo K., Katsuhiko Ya., Manuel E., Harumi Yo. // J. Solid State Ionics. 2012. V. 225. P. 61–64.
7. Seiji H., Ryoza A., Tetsurö N. // J. Materials Research Bulletin. 1979. V. 14, P. 409–413.