

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА КОБАЛЬТИТА ТЕРБИЯ-БАРИЯ

Яговитин Р.Е.¹, Иванов И.Л.¹, Малышкин Д.А.¹, Цветков Д.С.¹, Серeda В.В.¹,
Зуев А.Ю.¹

¹) Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н.
Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
E-mail: roman.iagovitin@urfu.ru

CRYSTAL AND DEFECT STRUCTURE OF TERBIUM-BARIUM COBALTITE

Yagovitin R.E.¹, Ivanov I.L.¹, Malyshkin D.A.¹, Tsvetkov D.S.¹, Sereda V.V.¹,
Zuev A.Yu.¹

¹) Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

Phase transitions of terbium-barium cobaltite were studied. It was shown that in air atmosphere transitions at 65 °C and 395 °C take place. Both transitions are accompanied by change of oxide's sample volume. Defect structure model was suggested for terbium-barium cobaltite.

Кобальтиты металлов со структурой двойного перовскита и общей формулой $REBaCo_2O_{6-\delta}$, где RE – редкоземельный металл, являются объектами многочисленных исследований со второй половины 20 в. Указанные соединения являются перспективными материалами для использования в качестве компонентов электрохимических устройств (катоды твердооксидных топливных элементов, мембраны электролизеров и пр.). На сегодняшний день свойства многих двойных перовскитов выше комнатной температуры довольно тщательно изучены, однако в литературе практически отсутствуют данные о свойствах кобальтита тербия-бария $TbBaCo_2O_{6-\delta}$ и кобальтита диспрозия-бария $DyBaCo_2O_{6-\delta}$ в высокотемпературной области. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической и дефектной структуры кобальтита тербия-бария.

Образец сложного оксида был получен методом классического твердофазного синтеза. В качестве реагентов были использованы оксид тербия Tb_4O_7 , карбонат бария $BaCO_3$ и оксид кобальта Co_3O_4 . Аттестация продукта синтеза, а также изучение структурных характеристик высокотемпературных модификаций продукта синтеза проводились методом дифракции рентгеновского излучения (дифрактометры Equinox 3000 и XRD 7000). Определение температур фазовых переходов в атмосферах различного состава осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Кислородной нестехиометрии сложного оксида в зависимости от температуры T и парциального давления кислорода в атмосфере pO_2 была изучена методом термогравиметрического анализа (термовесы DynTHERM LPST).

По результатам проведенных исследований было показано, что в воздушной атмосфере кобальтит тербия-бария претерпевает два фазовых перехода при $T \sim 65^\circ\text{C}$ и 395°C соответственно. Первый переход соответствует скачкообразному изменению параметров элементарной ячейки оксида с сохранением пространственной группы $Pmmm$. В свою очередь, второй переход сопровождается скачкообразным изменением объема, содержания кислорода в образце и изменением пространственной группы элементарной ячейки на $P4/mmm$. По результатам высокотемпературной рентгеновской дифракции были рассчитаны температурные зависимости параметров элементарной ячейки кобальтита тербия-бария, представленные на рисунке 1. В целом, можно отметить, что фазовые переходы для кобальтита тербия-бария во многом схожи с фазовыми переходами кобальтита гадолиния-бария [1].

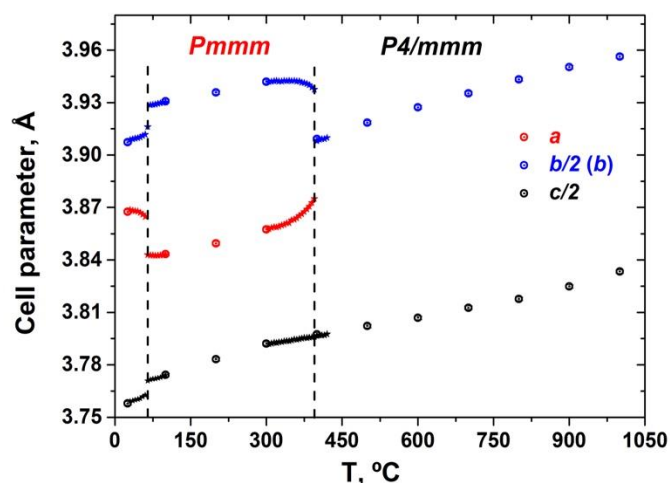


Рис. 1. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки кобальтита тербия-бария

По результатам термогравиметрических измерений для кобальтита тербия-бария была построена равновесная диаграмма вида $\delta - p\text{O}_2 - T$. Для описания полученной диаграммы была предложена модель дефектной структуры сложного оксида. В результате верификации модели были определены термодинамические функции квазихимических реакций, заложенные в основу модели.

1. Цветков Д.С., Кристаллическая структура, термодинамика образования и разупорядочения сложных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) со структурой двойного перовскита, дисс. д-ра хим. наук, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 2021