

Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решетки. Показано, что при введении стронция в позицию иттрия в $YCoO_{3-\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Методом термогравиметрического анализ для $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=0$; 0.8; 1.0) получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры в интервале 298–1173 К на воздухе. Показано, что введение стронция в позицию иттрия в $YCoO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах. Абсолютное содержание кислорода в сложных оксидах $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($x=0$; 0.8; 1.0) было определено методом прямого восстановления оксида в токе водорода и йодометрическим титрованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Sr_2Mg_{0.25}M_{0.75}MoO_6$ ($M = Ni, Zn$)

*Дмитриев А.С.⁽¹⁾, Цветков Д.С.⁽¹⁾, Медведев Д.А.⁽²⁾,
Пикалова Е.Ю.⁽²⁾, Филонова Е.А.⁽¹⁾*

⁽¹⁾Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Разработка и исследование новых материалов для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является весьма популярной областью исследований в физической химии и материаловедении. Использование традиционных никелевых и никель-керметных анодов сопряжено с рядом технологических трудностей. Было обнаружено, что двойные перовскиты Sr_2MMoO_6 ($M = Mg, Ni$) являются перспективными анодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ благодаря проводимости смешанного типа.

Образцы $Sr_2Mg_{0.25}M_{0.75}MoO_6$ ($M = Ni, Zn$) были синтезированы на воздухе из жидких прекурсоров. Анализ фазового состава и кристаллической структуры был проведён на дифрактометре Inel Equinox 3000 (*Сi К α* -излучение), снабжённого высокотемпературной приставкой HDK S1 (Edmund Buechler GmbH). Проводимость керамических образцов была

исследована стандартным четырёх зондовым методом. Термическое расширение образцов было измерено на dilatометре TesaTronic TT 80. Термодинамическая устойчивость образцов в восстановительной атмосфере была изучена при помощи ТГ установки STA 409 PC, Netzsh.

Было обнаружено, что сложные оксиды $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{M}_{0.75}\text{MoO}_6$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$) при 298 К обладают тетрагональной структурой (пр. гр. $I4/m$). Установлено, что при температуре выше 510 К происходит фазовый переход в кубическую структуру (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) для $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6$ и при 708 К – для $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{MoO}_6$.

Была изучена зависимость общей проводимости $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6$ от температуры и парциального давления кислорода. Обнаружено, что в окислительной атмосфере ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм) с ростом температуры в интервале 673–1073 К происходит соответствующий рост проводимости с 0.004 до 0.007 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, энергия активации при этом составляет 0.46 эВ. С уменьшением парциального давления кислорода проводимость образца возрастает, и при 1073 К и $p\text{O}_2 = 1\cdot 10^{-18}$ атм её значение составило 33.37 $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Термическое расширение образцов $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{M}_{0.75}\text{MoO}_6$ было изучено методом высокотемпературной рентгеновской дифракции (298–873 К) для $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$ и dilatометрии (298–1073 К) для $\text{M}=\text{Ni}$. Полученные усреднённые значения коэффициентов термического расширения соответствуют значениям КТР наиболее часто используемых электролитов для ТОТЭ. Изотермическое расширение образца $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6$ было исследовано при температуре 1073 К в диапазоне парциальных давлений кислорода $1\cdot 10^{-18} \leq p\text{O}_2, \text{ атм} \leq 0.21$. Заметных изменений размеров образца в области высоких и средних давлений не обнаружено вплоть до 10^{-15} атм.

При изучении термодинамических свойств $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.25}\text{M}_{0.75}\text{MoO}_6$ было установлено, что в смеси 50% H_2/N_2 образец с $\text{M}=\text{Ni}$ начинает терять массу при 900 К, а при температуре 1173 К начинает разлагаться, тогда как образец с $\text{M} = \text{Zn}$ начинает терять массу при 860 К, а разлагаться начинает при температуре 1020 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00282-а).