

$\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{Bi}; x=0.1-1.0; \Delta x=0.1$ ) и  $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y=0.02-0.10; \Delta y=0.02$ ) и определение их структурных особенностей.

Образцы получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов были взяты оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . Синтез проведен в несколько стадий с промежуточным перетирированием шихты в агатовой ступке и использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Конечная температура составила  $1200^\circ\text{C}$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$  ( $x=0.1-1.0; \Delta x=0.1$ ),  $1250^\circ\text{C}$  для  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$  ( $x=0.1-1.0; \Delta x=0.1$ ) и  $1400^\circ\text{C}$  для  $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y=0.02\dots 0.10; \Delta y=0.02$ ).

Методом рентгенофазового анализа (РФА) определено, что матричное соединение  $\text{LaNbO}_4$  и составы  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$  с  $x=0.1-0.7$  обладают моноклинной структурой (Пр.гр.  $I2/b$ ). Для синтеза однофазных образцов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$  с  $x=0.8-1.0$  требуется увеличение температуры спекания. Образцы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$  с  $x=0.1-0.3$  так же обладают моноклинной структурой (Пр.гр.  $I2/b$ ). В области концентраций висмута  $x=0.4-0.7$  сосуществуют две фазы:  $\text{LaNbO}_4$  и  $\text{BiNbO}_4$ . Последняя фаза определяет триклинную структуру (Пр.гр.  $P-1$ ) образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$  с  $x=0.8-1.0$ . Структура сложных оксидов состава  $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y=0.02-0.1$ ) с увеличением концентрации вольфрама аналогичным образом меняется с матричной на модулированную, также проходя через область сосуществования двух фаз.

Размер частиц синтезированных порошков определен методом лазерной дифракции и находится в диапазоне от 0.4 до 20 мкм.

Для всех образцов проведено измерение общей электропроводности методом импедансной спектроскопии, построены концентрационные и температурные зависимости с целью определения оптимального соотношения допантов для синтеза двузамещенного ниобата лантана  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{M}=\text{Y}$  или  $\text{Bi}$ ).

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Sm–Sr–Co–O

*Маклакова А.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*

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

Целью данной работы явились определение фазовых равновесий, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе Sm–Sr–Co–O.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глиcerin-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при

1100 °С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически.

Согласно результатам РФА в системе Sm-Sr-Fe-O на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ . Установлено, что однофазные сложные оксиды  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  образуются при  $0.05 \leq x \leq 0.50$  и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4\pm\delta}$  - в интервале составов  $0.9 \leq y \leq 1.3$ . Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы  $I4/mmm$ . Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Sm наблюдается уменьшение параметров и объема элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Величину содержания кислорода оксидов определяли методами термогравиметрического анализа и йодометрического титрования. Показано, что кислородная нестехиометрия  $\delta$  увеличивается с ростом содержания самария в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и повышением температуры, а содержание кислорода в кобальтите  $\text{Sm}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{4\pm\delta}$  близко к стехиометричному во всем исследованном интервале температур.

Измерения относительного увеличения размера образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4$ ) и  $\text{Sm}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{4\pm\delta}$  проводили на воздухе в температурном интервале 25 – 1100 °С. Уменьшение КТР с увеличением содержания стронция в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  связано с уменьшением объема элементарной ячейки.

Исследована химическая совместимость сложных оксидов  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{0,6}\text{Sm}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{0,9}\text{Sm}_{1,1}\text{CoO}_{4\pm\delta}$  с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ) в температурном интервале 800-1100 °С. Установлено, что все выбранные сложные оксиды индифферентны к электролиту на основе оксида церия во всем исследуемом интервале температур, а со стабилизированным оксидом циркония взаимодействуют уже при 900 °С, основная образующаяся фаза  $\text{SrZrO}_3$ .

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы Sm-Sr-Co-O при 1100 °С на воздухе была разбита на 10 фазовых полей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 а*