

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Sr-Fe-Ni-O

Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького

Сложные оксиды стронция и 3d-переходных металлов исследуются в настоящее время благодаря их специфическим электрическим, магнитным и кислородпроводящим свойствам.

Фазовые равновесия в системе Sr-Fe-Ni-O исследовали на образцах отожженных при 1100°C и закаленных до комнатной температуры методом РФА. Порошкообразные образцы были получены по глицин-нитратной технологии, отжигались при 1100°C на воздухе в течение 5-7 суток с промежуточными перетираниями через кадые 20 часов термообработки.

Согласно РФА в системе Sr-Fe-Ni-O обнаружено два ряда твердых растворов: $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0.15$) с тетрагональной структурой (пр.гр. $I4/mmm$) и $\text{SrFe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \leq 0.075$) с орторомбической структурой (пр.гр. $Cmmm$). Уточненные методом Ритвелда параметры и объем элементарных ячеек для обоих типов твердых растворов монотонно убывают при замещении железа на никель, что может быть связано уменьшением среднего ионного радиуса металла в подрешетке железа: $r(\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}) = 0.585/0.645 \text{ \AA}$ и $r(\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}) = 0.48/0.56 \text{ \AA}$ [1].

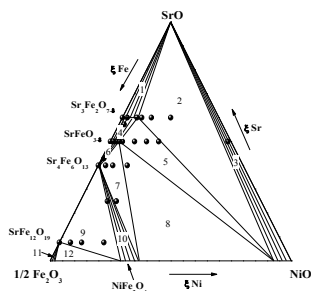
Существование твердых растворов $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z)_6\text{O}_{13-\delta}$ и $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-p}\text{Ni}_p)_{12}\text{O}_{19}$ при 1100°C на воздухе не было установлено.

По результатам РФА 25 образцов и ранее изученных нами фазовых равновесий в квазибинарной системе Fe_2O_3 -NiO при 1100°C на воздухе [2] было построено изобарно-изотермическое сечение фазовой диаграммы SrO - Fe_2O_3 -NiO.

1. Shannon. R.D. // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. N. 5. P. 751–767.

2. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Воронин В.И., Черепанов В.А. // Неорг. матер. 2007. Т.43. № 2. С. 209-217

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 09-03-00620 и 07-03-96079-Урал



№ поля	Фазовый состав
1	$\text{SrO}, \text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta} \ (0 < y \leq 0.15)$
2	$\text{SrO}, \text{Sr}_3\text{Fe}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}, \text{Ni}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$
3	$\text{SrO}, \text{Ni}_{1-m}\text{Fe}_m\text{O} \ (0 \leq m \leq 0.075)$
4	$\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta} \ (0 < y \leq 0.15),$ $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta} \ (0 < x \leq 0.075)$
5	$\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}, \text{SrFe}_{1.925}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_{3-\delta},$ $\text{Ni}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$
6	$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{14-\delta}, \text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta} \ (0 < x \leq 0.075)$
7	$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{14-\delta}, \text{SrFe}_{1.925}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_{3-\delta},$ $\text{Ni}_{1.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$
8	$\text{SrFe}_{1.925}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_{3-\delta}, \text{Ni}_{1.05}\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4,$ $\text{Ni}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$
9	$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{14-\delta}, \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{2.19}\text{O}_4$
10	$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{14-\delta}, \text{Ni}_k\text{Fe}_{3-k}\text{O}_4 \ (0.81 \leq k \leq 1.05)$
11	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Fe}_{2-p}\text{Ni}_p\text{O}_3 \ (0 \leq p \leq 0.04)$
12	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Fe}_{1.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_3, \text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{2.19}\text{O}_4$

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.3, 0.6$), $\text{La}_4\text{Ni}_{2.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{10-\delta}$

Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького

Твердые растворы $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита широко исследуются в настоящее время благодаря их перспективному использованию в качестве катодов топливных элементов, работающих при умеренно высоких температурах.

Электропроводность образцов измеряли четырех-контактным методом при постоянном токе. Кислородную нестехиометрию определяли по данным ТГА. Абсолютные значения определяли методом прямого восстановления в токе водорода.

Было показано, что каждое последующее 30%-ное замещение железа на никель в феррите лантана $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ приводит к увеличению на порядок дефицита по кислороду (δ), который при 1000°C составляет $\sim 1 \times 10^{-4}$ [1], 1×10^{-3} и 2.82×10^{-2} для составов с $x=0, 0.3$ и 0.6 соответственно. Для железозамещенного никелата $\text{La}_4\text{Ni}_{2.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{10-\delta}$ в сравнении с