

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В КВАЗИЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ

La_2NiO_4 -“ $\text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3.5}$ ”-“ Sr_2NiO_3 ”

Епифанова А.А., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы являлось уточнение фазовых соотношений на изобарно-изотермическом сечении диаграммы состояния квазичетверной системы La_2NiO_4 -“ $\text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3.5}$ ”-“ Sr_2NiO_3 ” в области, обогащенной по стронцию, и исследование общей электропроводности, кислородной нестехиометрии для составов $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_2\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_2\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{4\pm\delta}$ как функции температуры в интервале 100-1000°C на воздухе.

С этой целью были синтезированы 20 образцов общего состава $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ по глицин-нитратной технологии с использованием следующих реактивов $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, SrCO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Образцы отжигали на воздухе при температуре 1100°C в течение 5-8 суток с промежуточными перетираниями через каждые 20 часов отжига. Для измерения электропроводности составов $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_2\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_2\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{4\pm\delta}$ однофазные образцы прессовали в виде брусков и спекали при 1350°C в течение 12 часов.

Фазовый состав всех синтезируемых образцов контролировали методом РФА. Съемку образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-6 (Cu-K α излучение) и Equinox 3000 (Fe-K α /Cu-K α излучения) в интервале углов $10 \leq 2\theta, ^\circ \leq 90$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки PDF-2 ICDD 2010. Структурные параметры уточняли методом Ритвелда в приложении FullProf.

По результатам РФА из неоднофазной области диаграммы состояния системы La_2NiO_4 -“ $\text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3.5}$ ”-“ Sr_2NiO_3 ” в качестве примесной фазы в трех образцах номинального состава $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_2\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$, $(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_2\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$, $(\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9})_2\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$ была обнаружена новая фаза с соотношением катионов $(\text{La},\text{Sr}):(\text{Fe},\text{Ni})=2:1$, имеющая гексагональную симметрию и кристаллизующаяся в пространственной группе $P6_3mc$ с уточненными параметрами элементарной ячейки $a=b=11.6923$ (3) Å и $c=6.9200$ (2) Å. Методом Ритвелда было оценено максимальное содержание гексагональной фазы (~30 %) в образце номинального состава $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$, который также содержал тетрагональные фазы со структурой типа K_2NiF_4 , твердый раствор $\text{Sr}_3(\text{Fe},\text{Ni})_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и следовые количества оксида стронция.

Исходя из анализа содержания обнаруженной гексагональной фазы и его изоструктурного аналога, предположительная формула нового соединения может быть записана как $\text{Sr}_6\text{La}_2(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{O}_{15}$.

В обогащенной по лантану области диаграммы состояния не было обнаружено новых соединений, а в качестве примесных фаз были обнаружены оксид лантана La_2O_3 и фазы со структурой перовскита $(\text{La},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_3$.

Для составов $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_2\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_2\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{4\pm\delta}$ была измерена общая электропроводность четырех-контактным методом на постоянном токе в диапазоне температур 100-1100°C, которая носит активационный характер. При 1000°C значения общей удельной электропроводности составили 110 См/см и 18 См/см

Методом ТГА была оценена кислородная нестехиометрия для образцов состава $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})_2\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_2\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{4\pm\delta}$ как функция температуры в интервале 100-1000°C на воздухе. Установлено, что оба состава являются сверхстехиометричными соединениями во всем интервале исследуемых параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ $\text{BaFe}_{1-x}(\text{Co},\text{Y})_x\text{O}_{3-\delta}$

Брусилкина А.В., Урусова А.С., Аксёнова Т.В.

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

На сегодняшний день перспектива использования соединений с перовскитоподобной структурой в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов дожига выхлопных газов [1], ставит задачи по оптимизации условий их синтеза и комплексному изучению свойств.

Объектами настоящего исследования являются допированные по В-подрешетке ферриты бария $\text{BaFe}_{1-x}(\text{Co},\text{Y})_x\text{O}_{3-\delta}$. Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицирин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 1123–1373 К на воздухе.

Рентгенографические данные для $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ хорошо описывались в орторомбической ячейке (пр. гр. $P21212$), с параметрами: $a=5.958 \text{ \AA}$, $b=16.502 \text{ \AA}$, $c=11.008 \text{ \AA}$. Было установлено, что введение иттрия в под-