

## УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В КВАЗИЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ

$\text{La}_2\text{NiO}_4$ -“ $\text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ ”

*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  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -“ $\text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ ” 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  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 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 $\alpha$  излучение) и Equinox 3000 (Fe-K $\alpha$ /Cu-K $\alpha$  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  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ -“ $\text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3.5}$ ”-“ $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ ” 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 (La,Sr):(Fe,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  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , твердый раствор  $\text{Sr}_3(\text{Fe,Ni})_2\text{O}_{7\pm\delta}$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$  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-