

По данным литературы [1], кобальтит $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ на воздухе существует при температурах, не превышающих 1000°C . Однако, существуют данные о возможности стабилизации данной структуры путем введения в подрешетку кальция атомов лантанидов [2]. Согласно данным РФА область гомогенности твердых растворов $\text{Ca}_{3-y}\text{Sm}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ простирается вплоть до $y=0.5$. Рентгенограммы полученных оксидов были проиндексированы в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пр.гр. $R\text{-}3\text{C}$). Для всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

Была предпринята попытка синтеза сложных оксидов с перовскитоподобной структурой общего состава $\text{Sm}_{1-u}\text{Ca}_u\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq u \leq 1$), аналогично существующим в системе La-Ca-Co-O [3]. Однако, было установлено, что в изучаемых условиях, твердые растворы указанного состава не существуют.

Кислородную нестехиометрию сложного оксида $\text{SmCaCoO}_{4\pm\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале $25 - 1100^\circ\text{C}$) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом прямого восстановления образца в токе водорода непосредственно в ТГ-установке и окислительно-восстановительного титрования.

1. Tran H., Mehta T., Zeller M. et al. // Materials Research Bulletin. 2013. V. 48. P. 2450–2456.
2. Hervoches C.H., Fjellva H., Kjekshus A. et al. // Journ. of Solid State Chemistry. 2007. V. 180. P. 628–635.
3. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Y., Barkhatova L.Y. et al. // Ionics. 1998. V. 4. P. 309.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Бобина Е.В., Зубаткина Л.В., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

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

Сложные оксиды со структурой перовскита $\text{AA}'\text{BO}_{3-\delta}$, (где А – РЗЭ, А' – ШЗЭ; В – 3-d металл) используются в качестве электродов топливных элементов, кислород-проницаемых мембран и катализаторов. Широкое применение указанных соединений обусловлено высокой ста-

бильностью структуры перовскита, что позволяет проводить легирование катионами в А- и В-позициях решетки с минимальным изменением структуры. Для успешной эксплуатации этих соединений необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры, зависимости физико-химических свойств от внешних термодинамических параметров. Поэтому целью данной работы явилось исследование фазовых равновесий, установление областей гомогенности и структуры твердых растворов, образующихся в системе Sm-Sr-Co-Fe-O.

Для этой цели были синтезированы сложные оксиды общего состава $Sr_{1-x}Sm_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ с различными значениями x и y . Образцы были получены с использованием глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что на воздухе при 1100°C твердые растворы $Sr_{0,6}Sm_{0,4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ и $Sr_{0,8}Sm_{0,2}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq y \leq 1$. Рентгенограммы полученных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$. Для всех однофазных образцов определены параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации железа в образцах с фиксированным содержанием самария и стронция параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно растут, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.