

По результатам РФА установлено, что на воздухе твердые растворы $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 1$. Рентгенограммы оксидов $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки. Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Кислородная нестехиометрия (δ) была изучена методом высокотемпературной термогравиметрии в температурном интервале 25-1100°C на воздухе. Величина абсолютной кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2; 1$) была определена методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительного-восстановительного титрования. Показано, что увеличение содержания ионов кобальта в образцах приводит к незначительному понижению величины содержания кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ НИКЕЛАТОВ ЛАНТАНА $(\text{La,Sr})_2\text{M}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ (M=Mn, Fe)

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

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Сложные оксиды из системы La-Sr-Ni-O со структурой типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$) представляют большой интерес для исследователей благодаря их возможному применению в качестве материалов катодов ТОТЭ, кислородных мембран, катализаторов и других элементов различных электрохимических устройств.

Главной особенностью соединений на основе $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ является сверхстехиометричный состав по кислороду, который реализуется за счет возможности данной кристаллической структуры содержать в междоузлиях атомы кислород.

Работа посвящена изучению температурных зависимостей общей электропроводности и термо-эдс на воздухе для соединений состава $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Me}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$ (Me=Fe, Mn).

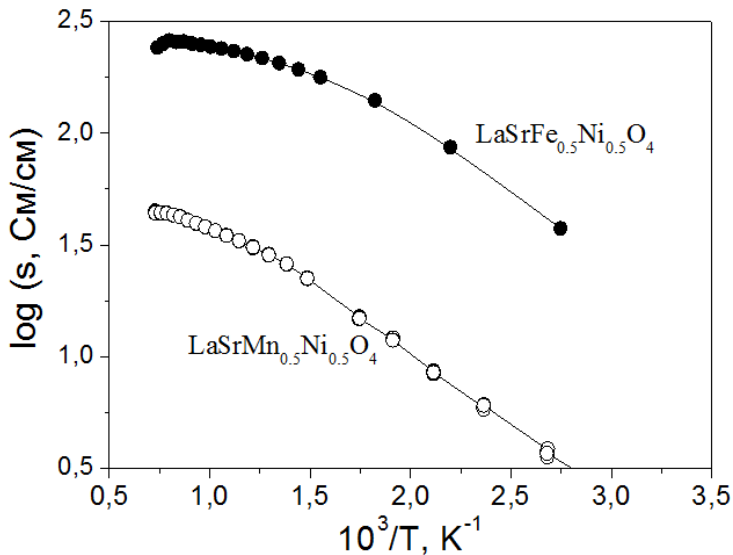
Образцы для измерений электрических свойств были синтезированы через разложение глицин-нитратного и/или глицерин-

нитратного прекурсора. Твердофазный синтез осуществлялся спеканием спрессованных в виде брусков образцов в интервале температур 1350-1400°C. Было показано, что спеканию манганита $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$ благоприятствует использование глицин-нитратной методики, а для феррита $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$ – глицерин-нитратной технологии. Относительная плотность образцов не превышала 90%.

Фазовый состав спеченных образцов определяли методом РФА. Показано, что оба образца были изоструктурны оксиду $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$. Уточненные параметры тетрагональной элементарной ячейки по методу Ле-Бейла составили $a = b = 3,8327(2) \text{ \AA}$, $c = 12,7004(7) \text{ \AA}$ для $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $a = b = 3,8431(1) \text{ \AA}$, $c = 12,5609(7) \text{ \AA}$ для $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$.

Электропроводность и термо-эдс образцов измеряли как функции температуры в интервале от 100° до 1100° С на воздухе с использованием четырех-контактного метода при постоянном токе.

Положительные значения термо-эдс и активационный характер изменения электропроводности с температурой для обоих образцов свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости, осуществляемой за счет электронных дырок. Рассчитанные энергии активации проводимости составили 19 кДж/моль и 11 кДж/моль для $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$ и $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$ соответственно.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-0054) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ce}$)

Гребенюков В.С.⁽¹⁾, Гафиева И.А.⁽²⁾, Чупахина Т.И.^(1,3)

⁽¹⁾Уральский государственный горный университет
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

⁽²⁾Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

⁽³⁾Институт химии твердого тела РАН
620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Известно, что монокристаллический образец на основе сложного оксида $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ имеет «гигантское» значение диэлектрической проницаемости (ϵ) на уровне $\sim 10^6$ [1]. Исследование таких материалов открывает перспективы миниатюризации емкостных элементов. На диэлектрические характеристики керамических образцов слоистой структуры, к которым относятся твердые растворы (ТР) $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}$) влияют как структурно-химические параметры, так и морфология поверхности, зависящая от способа и режимов синтеза. В настоящей работе представлены результаты синтеза, структурной и морфологической аттестации керамических образцов $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{NiO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ce}$) полученных с применением цитрата аммония в качестве органической добавки. Установлено, что структура типа K_2NiF_4 (пр. гр $I4/mmm$), к которой принадлежат исследуемые объекты, формируется при температуре декарбонизации прекурсора 700 °С. Для получения однофазных газоплотных образцов необходимым является прессование нанодисперсного порошка при давлении 100 бар и отжиг при температуре 1200°С. Следует отметить, что получение однофазных образцов методом твердофазного синтеза требует либо предварительной механической активации, либо высоких температур (1500-1600°С) и длительного времени отжига. Исследование структурно-химических характеристик полученных ТР показывает аномальное уменьшение объема элементарной ячейки в зависимости от степени замещения катиона меньшего радиуса La на катион Sr большего радиуса. Последнее связано с существенным уменьшением длины связи Ni-O в плоскости октаэдра по сравнению с изменением других межатомных расстояний. Уменьшение длины связи Ni-O обусловлено наличием в структуре