

проводили при помощи автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (НПФ «Аквилон») с хлорид-серебряным электродом сравнения и платиновым индикаторным электродом

В результате установлено, что все образцы  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ ) в интервале температур  $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 900$  на воздухе претерпевают фазовые переходы со сменой пространственной группы. Выявлено увеличение содержания кислорода в оксидах и уменьшение температуры начала газообмена кислородом оксидов с атмосферой с увеличением содержания железа. Определена стандартная энтальпия образования оксидов  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ ) методом калориметрии растворения. С увеличением кислородной нестехиометрии в  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  увеличивается стандартная энтальпия образования, что свидетельствует об уменьшении относительной устойчивости оксида. С увеличением содержания железа в  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  уменьшается стандартная энтальпия образования, что говорит об увеличении относительной устойчивости оксида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007-2013 гг.*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

### **$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$**

*Кабакова Д.Д., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*

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

Сложные оксиды на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов с перовскитоподобной структурой привлекают внимание как перспективные материалы для использования в электрохимических устройствах. Для эксплуатации этих соединений необходимо знать условия их получения, границы существования, кристаллическую структуру, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому целью настоящей работы является оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

Синтез образцов общего состава  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ ) проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CeRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Установлено, что однофазные сложные оксиды  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  образуются в интервале составов  $0.05 \leq x \leq 0.50$ . Необходимо отметить, что на рентгенограмме сложного оксида  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , полученного методом твердофазного синтеза, после 240 часов отжига присутствовали рефлексы примесных фаз, тогда как применение глицерин-нитратной технологии позволило получить однофазные оксиды. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы  $I4/mmm$ .

Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решетки. Показано, что при увеличении концентрации самария в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  наблюдается монотонное уменьшение параметров и объема элементарных ячеек, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) была изучена методом высокотемпературной термогравиметрии в температурном интервале 25-1100°C на воздухе. Величина абсолютной кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  была определена методом окислительного-восстановительного титрования. Показано, что увеличение содержания ионов самария в образцах приводит к уменьшению величины кислородной нестехиометрии  $\delta$ .

Химическая совместимость оксидов  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x=0.1; 0.4$ ) с материалом твердого электролита ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ), была исследована методом контактных отжигов при  $900 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$  и  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм. Показано, что твердые растворы состава  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  взаимодействуют со стабилизированным оксидом циркония и не взаимодействуют со стабилизированным оксидом церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  вплоть до температуры 1100°C.

*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»*