

УДК-54-165.2

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИО-
МЕТРИЯ $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{4-r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$**

**О.А. Савельева МЕН-360412, 3 курс, Л.В. Хвостова, Н.Е. Волкова,
В.А. Черепанов**

ФГАОУ ВО УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
г. Екатеринбург

Сложные оксиды типа Раддлесдена-Поппера являются перспективными материалами для применения в качестве катодов твердооксидных топливных элементов, кислород проводящих мембран и химических датчиков [1-5]. Свойства этих оксидов зависят от кристаллической структуры, которая в свою очередь определяется содержанием кислорода в образце и степенью замещенности. Исследование перовскитоподобных структур весьма актуально в наше время, так как спектр их применения широк и не все их свойства изучены и систематизированы.

Целью данной работы является определение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{4-r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы «CeIRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термogrавиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе.

По данным РФА установлено, что твердый раствор $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$ является однофазным в интервале $0.75 \leq y \leq 0.8$ (тетрагональная пр. гр. $I4/mmm$).

На рисунке 1 представлена рентгенограмма, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, (a) и модель кристаллической структуры (b) оксида $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$.

Параметры элементарной ячейки $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$ с $y = 0.8, 0.85$, рассчитанные из рентгенографических данных, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки сложных оксидов $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$ ($y = 0.8$ и 0.85)

y	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0.75	3.817(1)	12.547(1)
0.8	3.822(1)	12.524(1)

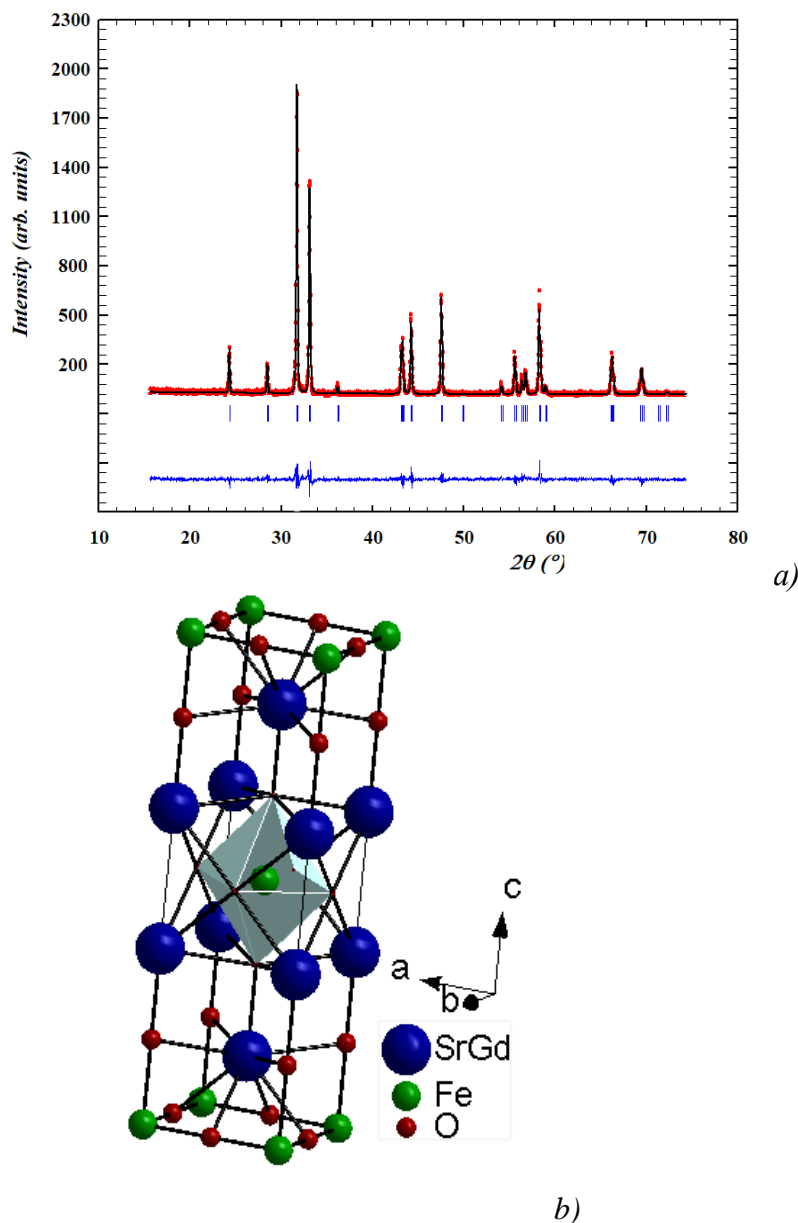


Рис. 1 – Рентгеновские данные (a) и модель кристаллической структуры (b) для $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$

Установлено, что сложные оксиды $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ существуют при $z = 0 - 0.3$ и $z = 1.9$. Кристаллическая структура образцов с $0 \leq z \leq 0.3$ и $z = 1.9$ была описана в рамках тетрагональной ячейки пространственных групп $I4/mmm$ и $P4_2/mmm$, соответственно.

Параметры элементарной ячейки однофазных оксидов $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, рассчитанные из рентгенографических данных, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек сложных оксидов $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($z = 0 - 0.3$ и $z = 1.9$)

Состав	пр. гр.	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$I4/mmm$	3.866(1)	20.152(1)	2.52	1.95
$\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$		3.870(1)	20.076(1)	1.94	2.63

$\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$P42/mnm$	5.493(1)	19.821(1)	0.638	0.719
--	-----------	----------	-----------	-------	-------

Отжигом образцов общего состава $\text{Sr}_{4-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ полученных по глицерин-нитратной технологии, показано, что при 1100°C на воздухе образуется единственный оксид с $r = 0.8$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке пр. гр. $I4/mmm$. По данным РФА образец $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.848(1)\text{Å}$ и $c = 28.139(1)\text{Å}$.

В таблице 3 приведены данные о содержании кислорода и средней степени окисления железа для образцов из ряда Раддлсдена-Поппера при 25°C.

Содержание кислорода в твердых растворах $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ увеличивается при увеличении концентрации гадолиния.

Таблица 3 – Содержание кислорода и средняя степень окисления железа (n_{Fe}) при 25°C в $\text{Sr}_{1.25}\text{Gd}_{0.75}\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$

Состав	Содержание кислорода	n_{Fe}
$\text{Sr}_{1.25}\text{Gd}_{0.75}\text{FeO}_{4-\delta}$	3.97+0.04	3.19
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	6.51±0.04	3.51
$\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	6.69+0.04	3.54
$\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	6.96+0.04	3.01
$\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$	9.46+0.04	3.37

Методом высокотемпературного анализа установлено, что содержание кислорода в $\text{Sr}_{1.25}\text{Gd}_{0.75}\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ близко к стехиометричному и не зависит от температуры в интервале 25-1100°C.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00159)

Список литературы:

1. *Jennings A.J., Skinner S.J.* Thermal stability and conduction properties of the $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4+\delta}$ system // *Solid State Ionics* 2002. V. 152-153. P. 663-667
2. *Kim J.H., Manthiram A.* Characterization of $\text{Sr}_{2.7}\text{Ln}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) intergrowth oxides as cathodes for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics* 2009. V. 180. P. 1478-1483
3. *Manthiram A., Prado F., Armstrong T.* Oxygen separation membranes based on intergrowth structures // *Solid State Ionics* 2002. V. 152–153. P. 647-655
4. *Ling Y., Wang F., Okamoto Y., Nakamura T., Amezawa K.* Oxygen non-stoichiometry and thermodynamic quantities in the Ruddlesden–Popper oxides $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ // *Solid State Ionics* 2016. V. 288. P. 298-302

5. *Zhang Z., Wu H., Meng X., Li J., Zhan Z.* Evaluation of $\text{GdSrCoO}_{4+\delta}$ intergrowth oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Electrochimica Acta* 2014. V. 133. P. 509-514