

УДК 544.228

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—CaO—MO}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—SrO—MO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$)¹

© 2019 г. Л. В. Хвостова¹, А. П. Галайда¹, А. В. Маклакова¹, А. С. Батенькова¹,
А. А. Старцева¹, Н. Е. Волкова¹, *, Л. Я. Гаврилова¹, В. А. Черепанов¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, 620000, Россия

*e-mail: nadezhda.volkova@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.12.2018 г.

После доработки 11.03.2019 г.

Принята к публикации 08.04.2019 г.

Сложные оксиды в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—CaO—MO}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—SrO—MO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) получены по глицерин-нитратной технологии при 1100°C на воздухе. Определены границы существования твердых растворов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$); $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$ и $0.80 \leq x \leq 1.0$); $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.70 \leq x \leq 1.0$); $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 0.8$); $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($0.75 \leq y \leq 0.8$); $\text{Ca}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($y = 0.90$); $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.3$ и $z = 1.8$) и $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.3$ и $z = 1.9$). Для всех однофазных оксидов определена кристаллическая структура, рассчитаны параметры, объем элементарной ячейки и структурные параметры.

Ключевые слова: сложные оксиды, перовскиты, фазы Раддлсдена–Поппера, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура

DOI: 10.1134/S0002337X19080049

ВВЕДЕНИЕ

Сложнооксидные материалы со смешанной электронной и ионной проводимостью находят широкое применение в качестве электродов топливных элементов [1–5], кислородных мембран [6–8], катализаторов дожигания выхлопных газов [9, 10] и пр. Особый интерес вызывают фазы Раддлсдена–Поппера с общей формулой $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где позицию А занимает атом лантаноида и/или щелочноземельный элемент; позицию В – атомы 3d-металла (Mn, Fe, Co). Их структура построена путем чередования перовскитных слоев (ABO_3) со слоями типа каменной соли [11]. В этом случае перовскиты ABO_3 представляют собой предельный гомолог ряда при $n = \infty$. Физико-химические свойства этих оксидов существенно зависят от особенностей кристаллической структуры, поэтому ее подробное описание, так же как и сведения об условиях получения и границах областей гомогенности, необходимо для успешной эксплуатации подобных материалов.

Настоящая работа посвящена установлению влияния природы и концентрации атомов в А- и

В-подрешетках на область существования и кристаллическую структуру фаз, образующихся в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—CaO—MO}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—SrO—MO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования были получены по глицерин-нитратной технологии. Для приготовления образцов использовали оксиды самария Sm_2O_3 (СмО-Л) и гадолиния Gd_2O_3 (ГдО-Л), карбонаты кальция CaCO_3 (“ч. д. а.”) и стронция SrCO_3 (“ч. д. а.”), оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), а также металлический кобальт, азотную кислоту (“ос. ч.”) и глицерин (“ч. д. а.”). Металлический кобальт получали восстановлением оксида Co_3O_4 (“ос. ч.”) при 600°C в токе водорода. Навески исходных компонентов растворяли в 4 М HNO_3 при нагревании, добавляли глицерин и выпаривали в фарфоровой чашке. После обезвоживания вязкий гель при нагревании превращался в коричневатый порошок. Сухой остаток ступенчато нагревали до температуры 1100°C. Суммарное время отжига при 1100°C на воздухе составило 120 ч. После заключительного отжига образцы медленно охлаждали до комнатной температуры (скорость охлаждения 100°C/ч).

¹ Работа была представлена на 16-й Международной конференции ИУРАС по химии высокотемпературных материалов (НТМС-ХVI), 2–6 июля 2018 г., Екатеринбург, Россия.

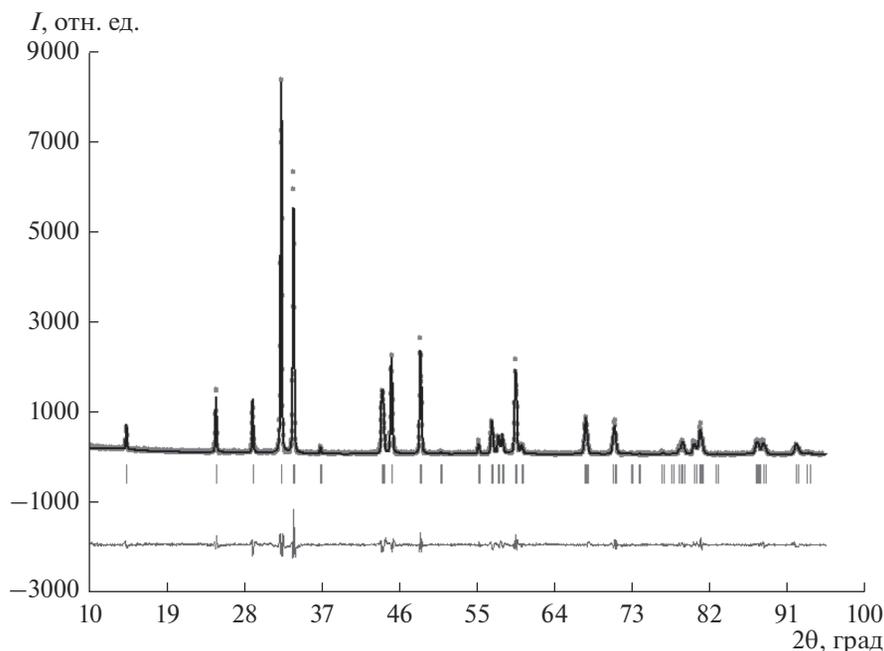


Рис. 1. Рентгенограмма сложного оксида $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвельда: точки – данные эксперимента; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

Фазовый состав определяли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$, шаг $0.01^\circ\text{--}0.04^\circ$, экспозиция 2–10 с) при комнатной температуре на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD. Уточнение структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы Fullprof 2008.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}$ образуется единственный ряд твердых растворов, со структурой типа K_2NiF_4 [12]. При замене кальция на больший по размеру стронций помимо $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ происходит образование второго ряда твердых растворов со структурой перовскита $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

Кристаллическая структура $\text{M}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$). Твердые растворы $\text{Ca}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ при 1100°C на воздухе образуются в интервале $1.0 \leq y \leq 1.2$ [12], а в Sr-содержащих системах отжиг при этих условиях приводит к формированию твердых растворов $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) с более широкими областями гомогенности: $0.9 \leq y \leq 1.3$ [13] и $0.8 \leq y \leq 1.2$ для $\text{Ln} = \text{Sm}$ и Gd соответственно.

Кристаллическая структура сложных оксидов $\text{Ca}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ существенно зависит от концентрации ионов самария. Рентгенограмма образца $\text{CaSmCoO}_{4-\delta}$ была описана в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $I4/mmm$). Увеличение содержания Sm^{3+} в $\text{Ca}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($y = 1.1\text{--}1.2$) приводит к изменению кристаллической структуры до орторомбической (пр. гр. $Bmab$) [12].

Все однофазные твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке, пр. гр. $I4/mmm$. На рис. 1 в качестве примера приведена рентгенограмма $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$, обработанная методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были рассчитаны структурные параметры. Увеличение концентрации ионов самария и гадолиния в $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметра c элементарной ячейки, тогда как параметр a изменяется незначительно. Подобную тенденцию можно объяснить с точки зрения размерных эффектов ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.24 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$, $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}$ [14]) (рис. 2).

Кристаллическая структура $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Ранее Джеймсом с соавторами [15] было показано, что кристаллическая структура $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания и радиуса лантаноида. При введении ионов РЗЭ средних ради-

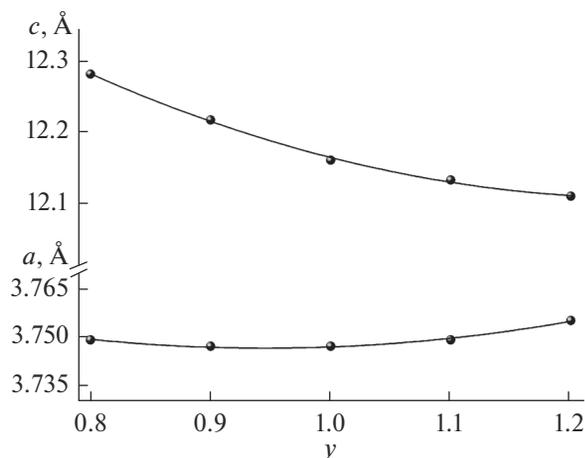


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$).

усов (таких, как самарий и гадолиний) упорядочение катионов Ln^{3+} и Sr^{2+} в А-подрешетке и кислородных вакансий приводит к формированию сверхструктуры $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (где a_p – параметр элементарной ячейки кубического перовскита). Элементарная ячейка содержит три неэквивалентные А-позиции, которые заполняются последовательно при постепенном увеличении концентрации самария. При $x < 0.25$ ионы Sm^{3+} заполняют узлы А1, тогда как позиции А2 и А3 остаются полностью занятыми ионами Sr^{2+} . Дальнейшее увеличение содержания самария приводит к замещению в А3-позициях, в то время как А1 и А2 полностью заняты ионами Sm^{3+} и Sr^{2+} соответственно.

По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ образуются в интервале $0.05 \leq x \leq 0.50$ [13]. При переходе от Sm^{3+} к Gd^{3+} область гомогенности сужается ($0.1 \leq x \leq 0.4$), что можно объяснить увеличением разницы радиусов ионов стронция и лантаноидов ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.24 \text{ \AA}$; $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.58 \text{ \AA}$ [14]).

Рентгенограммы однофазных образцов были описаны в рамках тетрагональной ячейки $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ пр. гр. $I4/mmm$, что согласуется с данными [13, 15, 16].

Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки для твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, рассчитанных из рентгеновских данных, от содержания гадолиния представлена на рис. 3. При увеличении концентрации ионов лантаноида наблюдается уменьшение параметров и объема элементарной ячейки сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, что связано с меньшим радиусом ионов самария и гадолиния по

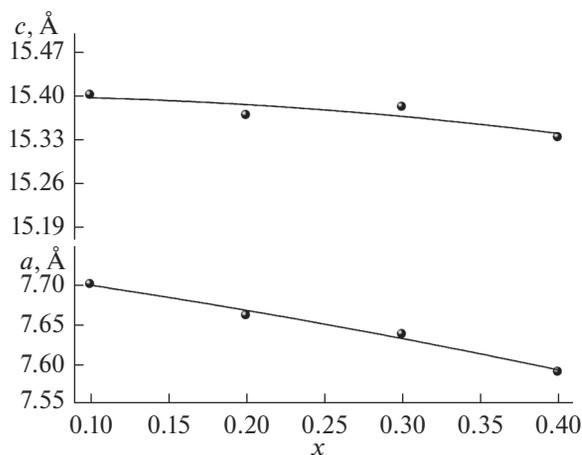


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$).

сравнению с ионом стронция ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.24 \text{ \AA}$, $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.58 \text{ \AA}$ [14]).

Системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--FeO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). В железосодержащих системах установлено образование трех типов перовскитоподобных твердых растворов $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \infty$) с различной степенью замещения в А-подрешетке.

Кристаллическая структура $M_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$). По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды со структурой перовскита образуются в двух интервалах составов. Твердые растворы, обогащенные стронцием – $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) [17], $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$), описываются в рамках кубической элементарной ячейки пр. гр. $Pm\bar{3}m$. На рис. 4 в качестве примера представлена рентгенограмма образца $\text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвельда.

Несколько большие элементарные ячейки ферритов РЗЭ LnFeO_3 по сравнению с кобальтитами LnCoO_3 [12] позволяют провести частичное замещение Ln^{3+} более крупными ионами щелочноземельных металлов Ca^{2+} и Sr^{2+} . Твердые растворы с большим содержанием ионов лантаноидов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.70 \leq x \leq 1.0$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.85 \leq x \leq 1.0$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.80 \leq x \leq 1.0$) кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. $Pbnm$) и являются изоструктурными ферритам самария и гадолиния $\text{LnFeO}_{3-\delta}$.

Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры и объемы элементарных ячеек, а также координаты атомов. В табл. 1 в качестве примера представлены данные для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

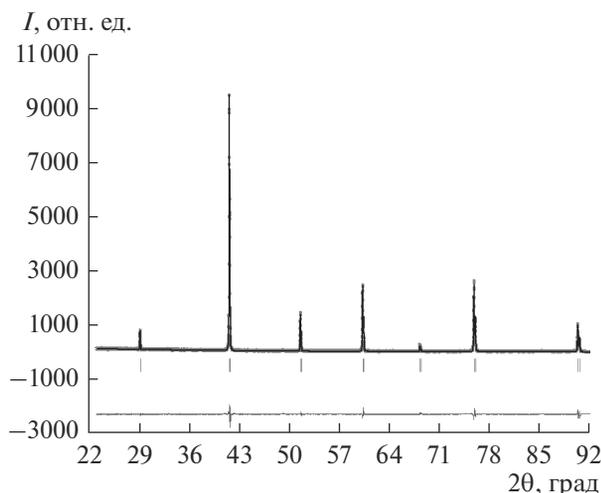


Рис. 4. Рентгенограмма, обработанная по методу Ритвельда, сложного оксида $\text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Концентрационные зависимости параметров и объема элементарных ячеек твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ приведены на рис. 5. Уменьшение параметров элементарной ячейки связано с ростом средней степени окисления железа при увеличении концентрации кальция в образцах

($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.585 \text{ \AA}$ [14]). Аналогичные зависимости получены для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

Кристаллическая структура $M_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$). По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ образуются при $y = 0.7-0.8$, а $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ — при $y = 0.75-0.80$ и имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $I4/mmm$). В ряду $\text{Ca}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ образуется единственный оксид при $y = 0.90$, обладающий орторомбической структурой (пр. гр. $Bmab$) (рис. 6). Необходимо отметить, что ферриты со структурой типа K_2NiF_4 имеют более узкую область гомогенности по сравнению с таковой для кобальтитов.

На рис. 6 представлена модель кристаллической структуры, построенная при помощи программного пакета Diamond 3.2, а также рентгенограмма оксида $\text{Ca}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{FeO}_{4-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвельда.

Параметры элементарной ячейки для $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, рассчитанные из рентгенографических данных, приведены в табл. 2.

Кристаллографические параметры для оксида $\text{Ca}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{FeO}_{4-\delta}$, вычисленные методом Ритвельда из рентгеновских данных, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pbnm$): $\text{Ca}/\text{Sm} - (x, y, 0.25)$; $\text{Fe} - (0.5, 0, 0)$; $\text{O1} - (x, y, 0.25)$; $\text{O2} - (x, y, z)$ и $\text{Ca}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{FeO}_{4-\delta}$ (пр. гр. $Bmab$): $\text{Ca}/\text{Sm} - (0, y, z)$; $\text{Fe} - (0, 0, 0)$; $\text{O1} - (0.25, 0.25, z)$; $\text{O2} - (0, y, z)$

Образец	$\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$				$\text{Ca}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{FeO}_{4-\delta}$	
	$x = 1.0$	$x = 0.9$	$x = 0.8$	$x = 0.7$		
$a, \text{ \AA}$	5.401(1)	5.399(1)	5.398(1)	5.399(1)	5.386(1)	
$b, \text{ \AA}$	5.591(1)	5.567(1)	5.552(1)	5.544(1)	5.448(1)	
$c, \text{ \AA}$	7.710(1)	7.696(1)	7.689(1)	7.686(1)	12.030(2)	
$V, \text{ \AA}^3$	232.80(2)	231.34(2)	230.45(2)	230.08(2)	353.00(2)	
$R_{Br}, \%$	5.51	5.09	5.53	4.79	6.31	
$R_f, \%$	8.98	9.36	8.44	9.53	6.22	
x	Sm	0.0131	0.0099	0.0089	0.0085	0.0000
y		-0.0557	-0.0526	-0.0510	-0.0503	-0.0123
z		0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.3565
x	O1	-0.0837	-0.0853	-0.0832	-0.0637	0.2500
y		0.5260	0.5264	0.5209	0.5130	0.2500
z		0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	-0.0190
x	O2	-0.2008	-0.2121	-0.2082	-0.2043	0.0000
y		0.2237	0.2271	0.2184	0.2054	0.0474
z		0.0458	0.0460	0.0424	0.0530	0.7350

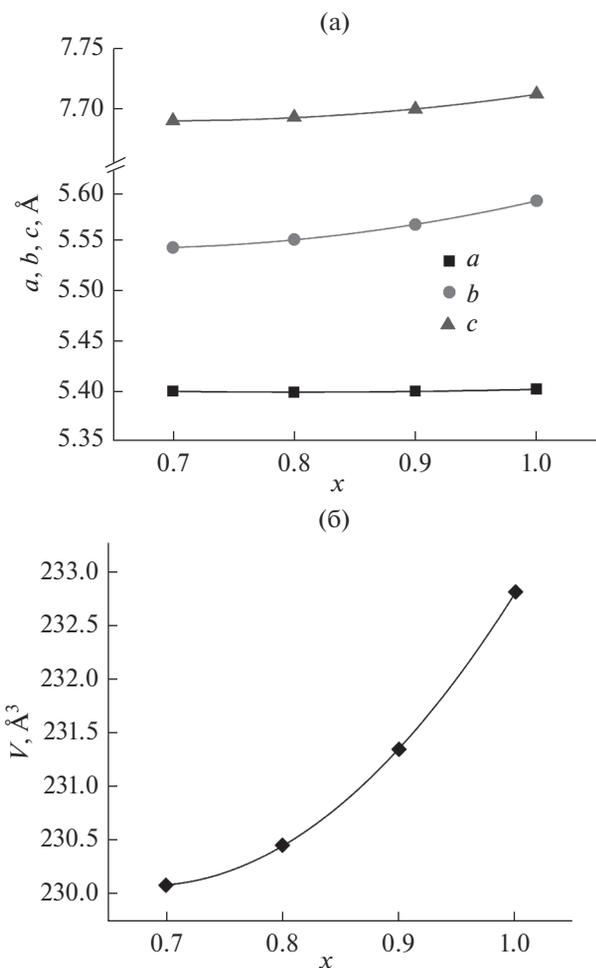


Рис. 5. Концентрационные зависимости параметров (а) и объема (б) элементарной ячейки $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

Кристаллическая структура $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$. Для установления возможности образования замещенных ферритов $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ были синтезированы образцы с $z = 0.3-2.2$.

Согласно рентгенографическим данным, сложные оксиды $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ образуются

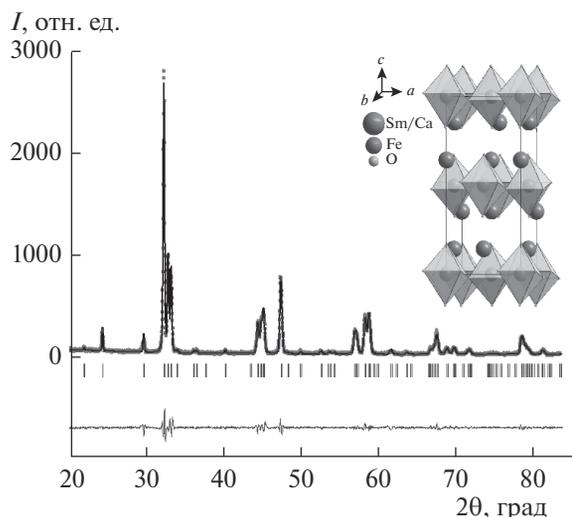


Рис. 6. Рентгенограмма $\text{Ca}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($y = 1.1$), обработанная по методу Ритвельда; на вставке – модель элементарной ячейки образца, полученная с помощью программы Diamond 3.2.

в интервале составов $0 \leq z \leq 0.3$ и при $z = 1.8$, а $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $0 \leq z \leq 0.3$ и $z = 1.9$. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($z = 0-0.3$) подобно незамещенному ферриту $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $I4/mmm$). Структура образцов $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ [18] и $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ была описана в рамках тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4_2/mnm$), что согласуется с данными [19], полученными для оксида $\text{Nd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

На рис. 7 представлена рентгенограмма образца $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвельда.

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

Таблица 2. Параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$

Состав	Пр. гр.	a , Å	c , Å	V , Å ³	R_{Br} , %	R_f , %
$\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$	$I4/mmm$	3.825(1)	12.577(1)	184.05(2)	7.83	5.66
$\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$	$I4/mmm$	3.816(1)	12.596(1)	183.38(2)	7.24	5.07
$\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$I4/mmm$	3.869(1)	20.08(1)	300.57(2)	0.952	1.23
$\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$P4_2/mnm$	5.489(1)	20.014(1)	602.81(2)	7.54	7.85
$\text{Sr}_{1.25}\text{Gd}_{0.75}\text{FeO}_{4-\delta}$	$I4/mmm$	3.817(1)	12.547(1)	182.83(2)	4.25	3.68
$\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$	$I4/mmm$	3.822(1)	12.524(1)	182.99(2)	4.35	3.84
$\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$I4/mmm$	3.870(1)	20.076(1)	300.74(2)	1.94	2.63
$\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	$P4_2/mnm$	5.493(1)	19.821(1)	598.06(2)	0.64	0.72

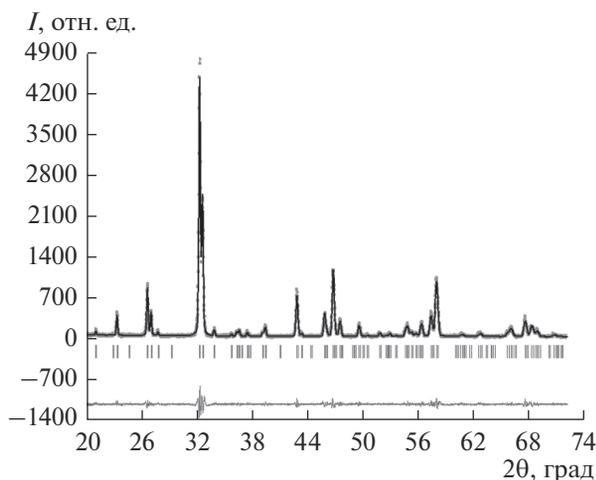


Рис. 7. Рентгенограмма $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, обработанная по методу Ритвельда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФА в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--MO}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--MO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) установлено образование перовскитоподобных твердых растворов $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ трех типов ($n = 1, 2, \infty$) с различной степенью замещения в А-подрешетке. Для всех однофазных оксидов определена кристаллическая структура, рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов лантаноида в твердых растворах наблюдается уменьшение параметров и объема элементарных ячеек.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 4.2288.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$) for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 1997. V. 100. P. 283–288.
2. Park I., Im J., Choi J., Ahn J., Shin D. Enhanced Performance of the $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Double Layer Porous Cathode for Solid Oxide Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 2011. V. 184. P. 35–38.
3. Dong F., Chen D., Ran R., Park H., Kwak C., Shao Z. A Comparative Study of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Mn) as Oxygen Reduction Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 4. P. 4377–4387.
4. Fukunaga H., Koyama M., Takahashi N., Wen C., Yamada K. Reaction Model of Dense $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ as SOFC Cathode // *Solid State Ionics*. 2000. V. 132. № 3–4. P. 279–285.
5. Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode Materials and Reaction Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells: a Brief Review. III. Recent Trends and Selected Methodological Aspects // *J. Solid State Electrochem*. 2011. V. 15. № 5. P. 1007–1040.
6. Petric A., Huang P., Tietz F. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O Perovskites for Solid Oxide Fuel Cells and Gas Separation Membranes // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. № 1–4. P. 719–725.
7. Michel C.R., Delgado E., Santillan G., Martínez A.H., Chavez-Chavez A. An Alternative Gas Sensor Material: Synthesis and Electrical Characterization of SmCoO_3 // *Mater. Res. Bull.* 2007. V. 42. P. 84–93.
8. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Tikhonovich V.N., Naumovich E.N., Tonoyan A.A., Reut O.P., Boginsky L.S. Oxygen Permeation through $\text{Sr}(\text{Ln})\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) Ceramic Membranes // *Mater. Sci. Eng. B*. 1998. V. 52. № 2–3. P. 105–116.
9. Nitadori T., Ichiki T., Misono M. Catalytic Properties of Perovskite-Type Mixed Oxides (ABO_3) Consisting of Rare Earth and 3d Transition Metals. The Roles of the A- and B-Site Ions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988. V. 61. P. 621–626.
10. Arakawa T., Yoshida A., Shiokawa J. Catalytic Properties and Activity of Rare-Earth Orthoferrites in Oxidation of Methanol // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15. № 2. P. 347–352.
11. Skinner S.J. Characterisation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Using in-situ High Temperature Neutron Powder Diffraction // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. P. 419–426.
12. Galayda A.P., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Balytov K.G., Cherepanov V.A. Phase Equilibria, Structure and Properties of Intermediate Phases in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}$ systems // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 718. P. 288–297.
13. Volkova N.E., Maklakova A.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ System // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 3285–3292.
14. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta. Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. P. 751–767.
15. James M., Avdeev M., Barnes P., Morales L., Wallwork K., Withers R. Orthorhombic Superstructures within the Rare Earth Strontium-Doped Cobaltate Perovskites: $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Dy}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$; $0.750 \leq x \leq 0.875$) // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 2233–2247.
16. Istomin S.Y., Drozhzhin O.A., Svensson G. Synthesis and Characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm--Tm}$, $0.1 \leq x \leq 0.5$ // *J. Solid State Sci.* 2004. V. 6. P. 539–546.
17. Volkova N.E., Khvostova L.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Role of Sm Content to the Crystal Structure and Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 267. P. 113–118.
18. Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Crystal Structure, Oxygen Nonstoichiometry and Properties of Novel Ruddlesden-Popper Phase $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ // *Mater. Lett.* 2018. V. 213. P. 158–161.
19. Gurusinghe N., de la Figuera J., Marco J., Thomas M.F., Berry F.J., Greaves C. Synthesis and Characterisation of the $n = 2$ Ruddlesden-Popper Phases $\text{Ln}_2\text{Sr}(\text{Ba})\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$) // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. P. 3537–3544.