

На правах рукописи

ЭЛКАЛАШИ Шимаа Ибрагим Абуелазм

Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ для создания катодов твердооксидных топливных элементов

специальность 02.00.04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Черепанов Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Красненко Татьяна Илларионовна**,
доктор химических наук, профессор, ФГБУН
Институт химии твердого тела УрО РАН
(г. Екатеринбург), ведущий научный
сотрудник лаборатории оксидных систем

Дуношкина Лилия Адиевна,
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург),
старший научный сотрудник лаборатории
электрохимического материаловедения

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Защита состоится «27» сентября 2007 г. в 13-00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
<http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=270631>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

Введение

Актуальность темы

Широкомасштабные исследования сложных оксидов с перовскитовой структурой предпринимаемые в последние несколько десятков лет связаны с перспективой их практического использования в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1–2]. Несмотря на большой объем уже полученной информации до настоящего времени нет полной ясности относительно методологии подбора наиболее оптимальных составов. Для создания научно обоснованных подходов решения этой задачи необходимо дальнейшее накопление систематических знаний о химических особенностях соответствующих систем и физико-химических свойствах образующихся в них фаз. Система $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ является одной из наиболее интересных, в смысле применения в качестве катодных материалов для ТОТЭ. Однако сведения о структуре оксидов различных составов, содержании кислорода и важнейших функциональных свойствах, таких как электропроводность, термическое расширение, химическая совместимость с материалами электролитов, разрознены и порою противоречивы. Поэтому систематическое изучение фазовых равновесий в системе $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, кристаллической структуры в зависимости от состава, содержания кислорода как функции температуры, термического расширения, химических взаимодействий с материалами электролитов и проверка электрохимического поведения в электрохимических ячейках является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

На сегодняшний день достаточно большое количество работ, посвящено исследованию фазовых равновесий и термодинамической стабильности бинарных оксидов $\text{NdMeO}_{3-\delta}$ и $\text{SrMeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}$). В литературе подробно описаны методы их получения, исследованы кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, электрические и магнитные свойства.

Информация, касающаяся твердых растворов на основе феррита неодима с замещением по А- и В-подрешеткам, весьма малочисленна. Сведения о границах существования и структуре образующихся оксидов недостаточны, а порой и противоречивы. Практически полностью отсутствует информация о фазовых равновесиях в квизчетверной системе $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы явилось систематическое изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$, установление взаимосвязи между химическим составом, структурой и функциональными физико-химическими свойствами изучаемых оксидов.

Для достижения поставленной цели было проведено:

1. определение границ существования твердых растворов, образующихся в системах $\text{NdMeO}_{3-\delta} - \text{SrMeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}$), $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$.
2. изучение кристаллической структуры образующихся твердых растворов $(\text{Nd},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ и построение концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек от состава твердых растворов;

3. исследование фазовых равновесий в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ и построение изобарно-изотермического сечения диаграммы состояния при 1373 К на воздухе;

4. определение кислородной нестехиометрии сложных оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе и исследование влияния концентрации и природы допанта на величину кислородной нестехиометрии;

5. измерение общей электропроводности оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе;

6. исследование термической и химической совместимости оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с материалами твердых электролитов ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$);

7. конструирование и аттестация модельной ячейки топливного элемента с использованием в качестве катодного материала оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$.

Научная новизна

1. Впервые проведено систематическое исследование фазовых равновесий, и построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния квазичетверной системы $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе;

2. Уточнены области существования и структурные параметры твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe, Co}$), $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$;

3. Впервые получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe, Co}$) с $0.2 \leq x \leq 0.95$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.8$ и $0.3 \leq y \leq 0.7$;

4. Впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe, Co}$) с $0.6 \leq x \leq 0.9$, $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.3 \leq y \leq 0.7$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.3 \leq x \leq 0.8$ и $0.3 \leq y \leq 0.7$ с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$) от температуры на воздухе;

5. Впервые получены зависимости общей электропроводности сложных оксидов $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.3 \leq y \leq 0.7$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ с $0.3 \leq x \leq 0.7$ от температуры на воздухе;

6. Впервые проведена аттестация ячейки топливного элемента с использованием в качестве катодного материала сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.8$ и $y=0.3; 1.0$).

Практическая ценность

Полученные в работе результаты носят фундаментальный характер; они необходимы при выборе оптимальных составов, условий получения и режимов эксплуатации материалов на основе феррита неодима состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ для создания катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов дожига выхлопных газов, сенсоров.

Построенный в работе изобарно-изотермический ($P_{O_2}=0.21$ атм; $T=1373$ К) разрез диаграммы состояния системы $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ является справочным материалом, и может быть использован при анализе других возможных сечений.

Результаты исследования электропроводности, термического расширения и химической совместимости ферритов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с твердооксидными электролитами могут быть использованы для выбора материала с целью применения в различных электрохимических устройствах.

Температурные зависимости содержания кислорода в сложных оксидах могут быть полезны для определения возможности практического применения, связанного с обменом кислорода между твердой и газовой фазами.

Методология и методы исследования

В работе были использованы современные методы синтеза и аттестации оксидных материалов:

1. Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии.

2. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометров Inel Equinox 3000 в железном излучении ($\lambda=1.93609 \text{ \AA}$) и Shimadzu XRD 7000 в медном излучении ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) с применением монохроматора из пиролитического графита. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки ICDD и программного пакета «Фреак» (ИЕН, УрФУ).

3. Уточнение структурных параметров анализируемых образцов осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы «Fullprof 2011».

4. Для выявления возможных сверхструктурных упорядочений в исследованных сложных оксидах использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая методы высокоразрешающей ПЭМ и электронной дифракции (ЭД). Исследования проводили на микроскопе Tecnaï G2 30 UT производства фирмы FEI с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 300 кВ и оснащенным EDAX EDX детектором. Разрешающая способность данного микроскопа составляет 0.17 нм по точкам при 300 кВ ускоряющим напряжении и UT (ultra twin) объективной линзой (лаборатория CRISMAT, Кан, Франция).

5. Термогравиметрические исследования проводили на термовесах STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода в ТГ-установке, и с использованием метода йодометрического титрования.

6. Измерения термического расширения керамических образцов проводили на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 298–1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин.

7. Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов при температуре 1573 К на воздухе.

8. Измерения общей электропроводности проводили 4-х контактным методом в ячейке оригинальной конструкции на постоянном токе в интервале температур 298–1373 К на воздухе.

9. Аттестацию ячеек модельных топливных элементов проводили путем снятия вольт-амперных характеристик.

На защиту выносятся

1. Фазовые равновесия в квазичетверной системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе.

2. Границы существования и структурные характеристики твердых растворов, образующихся в системах $\text{NdMeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrMeO}_{3-\delta}$ (Me=Fe, Co), $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$.

3. Зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для сложных оксидов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ ($Me=Fe, Co$) и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

4. Зависимости термического расширения от температуры на воздухе оксидов $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$, значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложных оксидов с материалом электролита.

5. Зависимости общей электропроводности частично замещенных ферритов $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

6. Результаты конструирования и аттестации топливных ячеек на основе $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{3-\delta}$ с использованием в качестве катодов оксидов $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, определяется использованием современных физико-химических методов и высокклассного оборудования для исследования сложноксидных материалов, комплексным анализом результатов, а также тем, что они опубликованы в высокорейтинговых международных журналах по профилю работы.

Основные результаты работы доложены, и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2015 – 2017 гг.; Международная научная конференции Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2015. Екатеринбург, 2015 и 2016 гг.; 5th Anniversary of ANSOLE (2011-2016): International Conference on Renewable Energy (INCORE 2016), Zewail City of Science and Technology, Египт, 2016 г.; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 8 тезисов международных и всероссийских конференций.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 109 страницах, работа содержит 26 таблиц, 72 рисунка, список литературы 100 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям, условиям получения, кристаллическим структурам, областям гомогенности и физико-химическим свойствам сложных оксидов, образующихся в системе Nd-Sr-Fe-Co-O. Конкретизированы задачи исследования, поставленные перед настоящей работой.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, методы и условия получения образцов и экспериментальные методы исследования физико-химических свойств оксидов.

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 100–120 ч с последующей закалкой оксидов на комнатную температуру. Скорость охлаждения образцов при этом достигала 300–500 град/мин.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометрах Inel Equinox 3000 и Shimadzu XRD 7000. Съемку проводили в интервале углов $20^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ со скоростью 0.02–0.04 градуса в минуту с выдержкой в точке от 1 до 10 секунд. Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 3» и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof 2011».

Кислородную нестехиометрию определяли по данным термогравиметрии с применением термоанализатора STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH. Измерения на воздухе были выполнены в интервале температур 298–1373 К. Для эксперимента использовали навески образцов 0.4–1.5 г. Восстановление проводили при фиксированной температуре непосредственно в ТГ-установке до оксидов Nd_2O_3 , SrO и металлических кобальта и железа в двух параллелях. Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода Спектр-М. Потенциометрическое титрование осуществляли при помощи автоматического титратора «Аквилон» с использованием растворов тиосульфата натрия и йодида калия на образцах, медленно охлажденных до комнатной температуры со скоростью ~1–1.5 К/мин, в шести/восьми параллелях.

Термическое расширение керамических образцов определяли с помощью дилатометра Netzsch DIL 402. Исследования проводили на воздухе в интервале температур 298–1373 К в режиме нагревания и охлаждения.

Общую удельную электропроводность спеченных оксидов измеряли 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 298–1373 К на воздухе.

Химическую совместимость сложных оксидов с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$) изучали методом контактных отжигов при 1573 К на воздухе с последующим РФА продуктов взаимодействия.

Аттестацию модельных топливных ячеек проводили путем снятия вольт-амперных характеристик в интервале температур 973–1123 К.

В третьей главе обсуждаются результаты исследований фазовых соотношений и кристаллической структуры оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$.

Фазовые равновесия и кристаллическая структура сложных оксидов в системе Nd-Sr-Fe-Co-O

Система Nd-Sr-Fe-Co-O является пятикомпонентной и ее изображение в виде пространственной фигуры затруднительно. При использовании в качестве компонентов простых оксидов, можно перейти к рассмотрению четырехкомпонентной системы $\frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$, пространственной фигурой которой при условиях P_{O_2} , $T = \text{const}$ является правильный тетраэдр, середины ребер которого соответствуют фазам с соотношением металлических компонентов 1:1, т.е. $\text{NdFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ и $\text{NdCoO}_{3-\delta}$. В связи с тем, что степень окисления 3d-переходных металлов в простых и сложных оксидах в изучаемых условиях не совпадают, состав конденсированных фаз по кислороду из диаграммы не определяется, а приписывается равным его равновесному содержанию при P_{O_2} , $T = \text{const}$. Соединяя середины соответствующих ребер тетраэдра, получаем квадратное сечение изобарно-изотермической диаграммы состояния $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$.

Для построения такого рода диаграмм необходимо предварительное изучение фазовых равновесий на разрезах в соответствующих квази-бинарных системах: $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{NdCoO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta}$.

Система $\text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta}$ изучена ранее [3], поэтому дополнительных исследований по ней в данной работе не проводили. Было установлено [3], что однофазные оксиды $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются при 1373 К на воздухе в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.7$. На дифрактограммах образцов с $0.7 < x \leq 0.95$ зафиксированы линии, относящиеся к $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Кристаллическая структура $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ с содержанием кобальта $0.0 \leq x < 0.3$ была описана в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $I4/mmm$), а с $0.3 \leq x \leq 0.7$ – в рамках кубической (пр. гр. $Pm3m$) [3].

Фазовые равновесия в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta}$

По результатам РФА установлено, что в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе образуются твердые растворы с общей формулой $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в интервалах $0.0 \leq x \leq 0.6$ и $0.7 \leq x \leq 0.9$.

Рентгенографические данные ферритов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.6$ были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pbnm$). С увеличением содержания стронция от $x = 0.0$ до $x = 0.3$ на рентгенограммах оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ наблюдается слияние дифракционных пиков при углах рассеяния $30-45^\circ$ и $55-60^\circ$, что свидетельствует об увеличении симметрии и уменьшении орторомбических искажений; в то время как на рентгенограммах образцов с $x = 0.5$ и 0.6 зафиксировано небольшое расщепление пиков при углах 58.5° и 68.7° . Таким образом, изменение концентрации стронция приводит к появлению двух типов орторомбической структуры: O -типа, характеризующегося соотношением параметров $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$ или $b \leq c/\sqrt{2} \leq a$, и O' -типа, с соотношением параметров $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$. Параметры элементарных ячеек и тип орторомбической структуры ферритов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек, тип орторомбической структуры и параметр орторомбических искажений (D) твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$), закаленных с 1373 К на воздухе

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$c/\sqrt{2}, \text{Å}$	Соотношение между $a, b, c/\sqrt{2}$	Тип	$D, \%$
0.0	5.453(1)	5.581(1)	7.763(1)	236.27	5.48927	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.885
0.1	5.463(1)	5.556(1)	7.763(1)	235.66	5.48927	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.644
0.2	5.475(1)	5.519(1)	7.757(1)	234.45	5.48503	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.315
0.3	5.482(1)	5.498(1)	7.752(1)	233.71	5.48149	$c/\sqrt{2} \leq a < b$	O'	0.131
0.4	5.479(1)	5.492(1)	7.743(1)	233.01	5.47513	$c/\sqrt{2} \leq a < b$	O'	0.121
0.5	5.493(1)	5.467(1)	7.733(1)	232.26	5.46806	$b \leq c/\sqrt{2} < a$	O	0.206
0.6	5.490(1)	5.456(1)	7.716(1)	231.18	5.45604	$b \leq c/\sqrt{2} < a$	O	0.276

Степень отклонения от идеальной кубической структуры количественно выражается формулой:

$$D = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} \right| \cdot 100\% \quad (1)$$

где D – параметр орторомбических искажений, %; $\alpha_1=a$; $\alpha_2=b$; $\alpha_3=c/\sqrt{2}$ и $\bar{\alpha}=(a \times b \times c/\sqrt{2})^{1/3}$. Рассчитанные по формуле (1) значения параметра орторомбических искажений для ферритов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ также приведены в таблице 1. Видно, что величина параметра D достигает минимального значения при $x=0.3$ и 0.4 и значительно возрастает при уменьшении или увеличении концентрации введенного стронция, что также свидетельствует об увеличении симметрии указанных составов.

Дальнейшее замещение неодима на стронций приводит к изменению кристаллографической симметрии, и твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ с $0.7 \leq x \leq 0.9$ имеют идеальную кубическую структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Составы с $0.6 < x < 0.7$ в равновесии содержали два типа граничных твердых растворов: с O -орторомбической (пр. гр. $Pbnm$) и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структурой. На рентгенограмме образца с $x=0.95$ помимо основной фазы твердого раствора граничного состава $Nd_{0.1}Sr_{0.9}FeO_{3-\delta}$ присутствовали рефлексы, относящиеся к ферриту стронция $SrFeO_{3-\delta}$.

Зависимости параметров элементарных ячеек от состава $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) представлены на рисунке 1. Отметим, что уменьшение параметров b и c с ростом концентрации введенного стронция более значительно, чем увеличение параметра a , что приводит к монотонному уменьшению объема элементарных ячеек $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.6$.

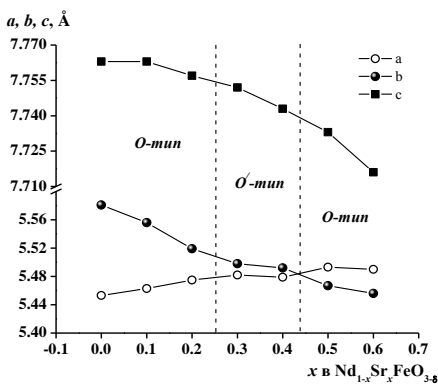


Рисунок 1 – Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердого раствора $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$

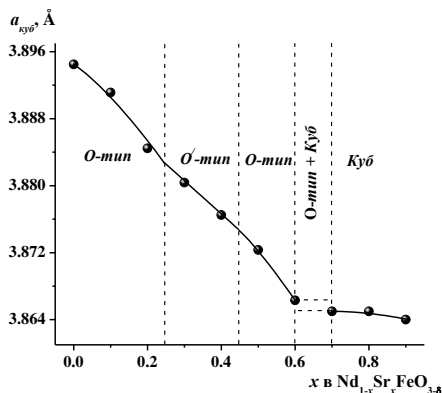


Рисунок 2 – Зависимость параметра a псевдокубической ячейки от состава твердого раствора $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.9$)

Для сравнения полученных результатов во всем интервале концентраций ($0.0 \leq x \leq 0.9$) параметры элементарных ячеек для орторомбической структуры были приведены к кубической с помощью соотношения:

$$a_{cub} = (V / z)^{1/3} \quad (2)$$

где V – объем орторомбической ячейки; z – число формульных единиц (для орторомбической структуры $z=4$) (см. рисунок 2).

При увеличении концентрации стронция, замещающего неодим в $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, параметр a псевдокубической ячейки монотонно уменьшается в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.6$, а при $x > 0.7$ – изменяется незначительно. Вид представленной зависимости определяется описанными выше структурными переходами, а также

совокупностью следующих факторов: соотношением ионных радиусов неодима и стронция, смешенной степенью окисления ионов железа и величиной кислородной нестехиометрии.

Фазовые равновесия в системе $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

По данным РФА установлено, что введение стронция в подрешетку неодима в $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ приводит к образованию твердых растворов общего состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в интервалах $0.0 \leq x \leq 0.50$ и $0.6 \leq x \leq 0.95$.

Кристаллическая структура оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $x = 0.1 - 0.5$, подобно незамещенному $\text{NdCoO}_{3-\delta}$, была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pbnm$). С увеличением концентрации стронция, замещающего неодим в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, параметры a , b , c элементарных ячеек монотонно увеличиваются (см. рисунок 3). Такая зависимость может быть объяснена с точки зрения размерных эффектов: замещение ионов неодима ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.27 \text{ \AA}$, к.ч.=12) большими по размеру ионами стронция ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$, к.ч.=12) [4].

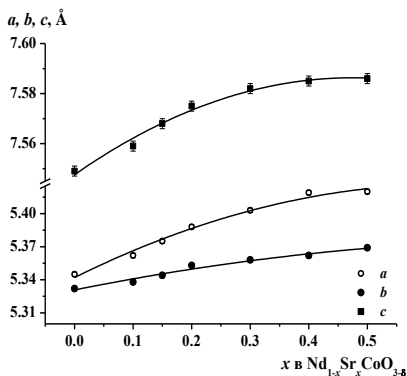


Рисунок 3 – Зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердого раствора $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$)

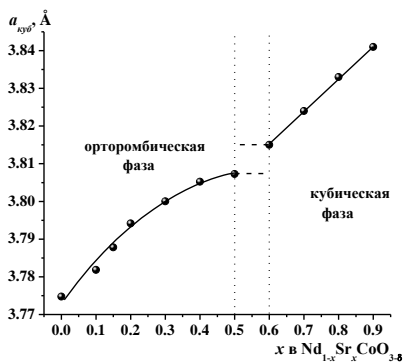


Рисунок 4 – Зависимость параметра a псевдокубической ячейки от состава твердого раствора $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.9$)

Кристаллическая структура кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.95$ была описана в рамках кубической ячейки (пр. гр. $Pm3m$). Составы с $0.5 < x < 0.6$ представляли собой смеси двух равновесно сосуществующих фаз: граничных твердых растворов с орторомбической (пр. гр. $Pbnm$) и кубической (пр. гр. $Pm3m$) структурами.

С помощью соотношения (2), параметры элементарных ячеек $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с орторомбической структурой были приведены к кубической (см. рисунок 4). Нелинейный характер зависимости $a_{\text{куб}} = f(x)$ можно объяснить тем, что увеличение концентрации введенного стронция нелинейно облегчает выход кислорода из кристаллической решетки оксидов, что приводит к уменьшению средней степени окисления ионов кобальта, и, как следствие, к увеличению элементарной ячейки.

Для установления возможности формирования сверхструктуры для кобальтита $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$, закаленного с 1373 К на комнатную температуру, были проведены дополнительные исследования методами электронной дифракции и просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Установлено, что хотя некоторое количество кристаллитов $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ имеют идеальную кубическую решетку, для большей части кристаллитов зафиксированы дополнительные рефлексы вдоль осей плоскости

[001], что приводит к удвоению параметра a_p кубического перовскита вдоль одной из кристаллографических осей (см. рисунок 5). Поэтому, для описания кристаллической структуры $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ была использована тетрагональная ячейка $a_p \times a_p \times 2a_p$. Изображение плоскости [100] в высоком разрешении также отчетливо демонстрирует формирование сверхструктуры в $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ (см. рисунок 6).

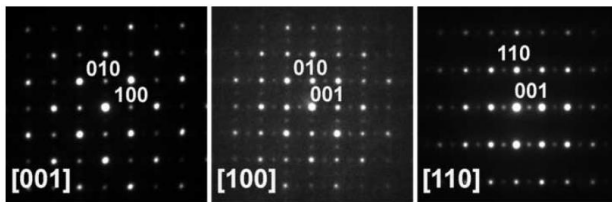


Рисунок 5 – Электронная дифракция оксида $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ вдоль осей плоскости [001], [100] и [110]

Интенсивность светлых точек на рисунке 6, соответствующих колонкам атомов Nd/Sr, прямо пропорциональна порядковому номеру атома ($\sim Z^2$) в периодической таблице ($Z=60$ для Nd и $Z=38$ для Sr). На основании того, что наблюдаемые яркости точек одинаковы, был сделан вывод об отсутствии упорядочения атомов неодима и стронция в структуре оксида $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$, что согласуется с моделью предложенной *van Doorn* и *Burggraaf* [5], согласно которой вакансии кислорода располагаются в каждой второй плоскости $(\text{Ln}/\text{Sr})\text{O}$, а все плоскости CoO_2 заполнены кислородом. Однако нами было установлено, что кислородные вакансии располагаются в каждой второй плоскости $\text{CoO}_{2-\delta}$ (см. рисунок 6). На рисунке 7 демонстрируется модель сверхструктуры с упорядочением кислородных вакансий для сложного оксида $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$.

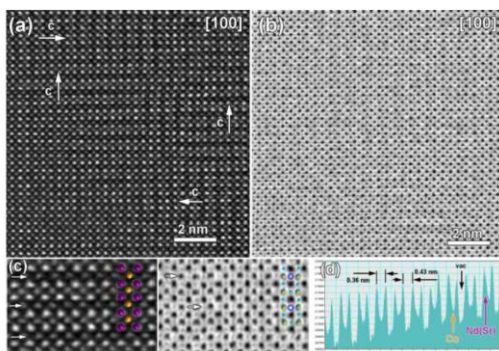


Рисунок 6 – Микроскопия высокого разрешения образца $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ вдоль осей плоскости [100]

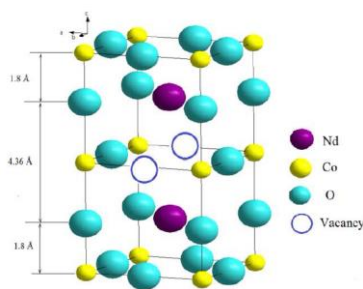


Рисунок 7 – Модель сверхструктуры для $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$

Фазовые равновесия в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$

В системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) с орторомбической структурой. Увеличение содержания кобальта, замещающего железо в $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ приводит к уменьшению орторомбических искажений решетки перовскита, о чем свидетельствует уменьшение расщеплений дифракционных пиков при углах

рассеяния 31–33°, 39–41° и 57–60°, а соотношение параметров a , b , $c/\sqrt{2}$ элементарных ячеек и значения параметра орторомбических искажений (D), указывают на появление двух типов орторомбической структуры (см. таблицу 2).

Таблица 2 – Параметры элементарных ячеек, тип орторомбической структуры и параметр орторомбических искажений (D) твердых растворов $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$), закаленных с 1373 К на воздухе

y	a , Å	b , Å	c , Å	V , (Å) ³	$c/\sqrt{2}$, Å	Соотношение параметров	Тип	D , %
0.0	5.453(1)	5.581(1)	7.763(2)	236.27(3)	5.48927	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.885
0.1	5.440(1)	5.553(1)	7.738(1)	233.78(2)	5.47159	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.785
0.3	5.419(1)	5.498(1)	7.695(1)	229.28(3)	5.44119	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.552
0.5	5.396(1)	5.444(1)	7.649(1)	224.71(3)	5.40866	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.341
0.7	5.375(1)	5.394(1)	7.606(1)	220.54(1)	5.37825	$a < c/\sqrt{2} < b$	O	0.143
0.9	5.354(1)	5.348(1)	7.561(2)	216.51(1)	5.34643	$c/\sqrt{2} < b < a$	O'	0.056
1.0	5.345(1)	5.331(1)	7.549(1)	215.13(1)	5.33795	$b \leq c/\sqrt{2} < a$	O	0.087

Внутри области гомогенности увеличение концентрации кобальта, замещающего железо в $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, приводит к монотонному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом: радиус ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.75$ Å, к.ч. = 6) меньше радиуса ионов железа ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.785$ Å, к.ч. = 6) [4] (см. таблицу 2).

Часто в перовскитоподобных оксидах структурные изменения связаны с изменением содержания кислорода. Однако, по результатам термогравиметрических измерений и йодометрического титрования установлено, что оксиды $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.3; 0.7$) являются стехиометричными по кислороду, и его содержание остается практически неизменным при изменении температуры. Существование O' -типа структуры при небольшой концентрации железа в $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ связано, по-видимому, с тонким взаимодействием изолированных друг от друга ионов железа, через кислородные мостики с окружающими их ионами кобальта. Возрастание содержания железа и большая вероятность сближения ионов железа между собой снимает этот эффект, и структура вновь возвращается к O -типу.

Фазовые равновесия в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$

По данным РФА установлено, что в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе образуются твердые растворы общей формулой $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, кристаллическая структура которых существенно зависит от концентрации введенного стронция (x) и кобальта (y).

Дифрактограммы однофазных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.6$ и $0.0 \leq y \leq 1.0$ были проиндексированы в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. $Pbnm$), тогда как стронций обогащенные твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.7 \leq x \leq 0.9$ и $0.0 \leq y \leq 0.9$ кристаллизовались в идеальной кубической структуре (пр. гр. $Pm3m$). Составы с $x = 0.6$ и $0.1 < y < 1.0$ в равновесии содержали два типа твердых растворов: с O -орторомбической (пр. гр. $Pbnm$) и кубической (пр. гр. $Pm3m$) структурой.

Как и для ферритов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, при увеличении концентрации стронция, замещающего неодим в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ от $x = 0.0$ до $x = 0.3$ наблюдается слияние дифракционных пиков при углах рассеяния $30-45^\circ$ и $55-60^\circ$, свидетельствующие об увеличении симметрии и уменьшении орторомбических искажений; тогда как на рентгенограммах образцов с $x = 0.4$ и 0.5 зафиксировано небольшое расщепление пиков вблизи углов 58.8° и 68.7° . Таким образом, с увеличением содержания допанта от $x = 0.0$ до $x = 0.5$ в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается переход орторомбической структуры: O -тип $\rightarrow O'$ -тип $\rightarrow O$ -тип при $x \approx 0.3$. На существование двух типов орторомбической структуры также указывают значения параметра орторомбических искажений D и соотношение параметров $a, b, c/\sqrt{2}$ элементарных ячеек. Аналогичные переходы орторомбической структуры: O -тип $\rightarrow O'$ -тип $\rightarrow O$ -тип, с ростом содержания стронция зафиксированы в оксидах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq y < 0.9$.

Для всех однофазных образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ из рентгенографических данных были вычислены параметры элементарных ячеек. Типичные зависимости параметров элементарных ячеек оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, от концентрации введенного стронция и кобальта представлены на рисунке 8.

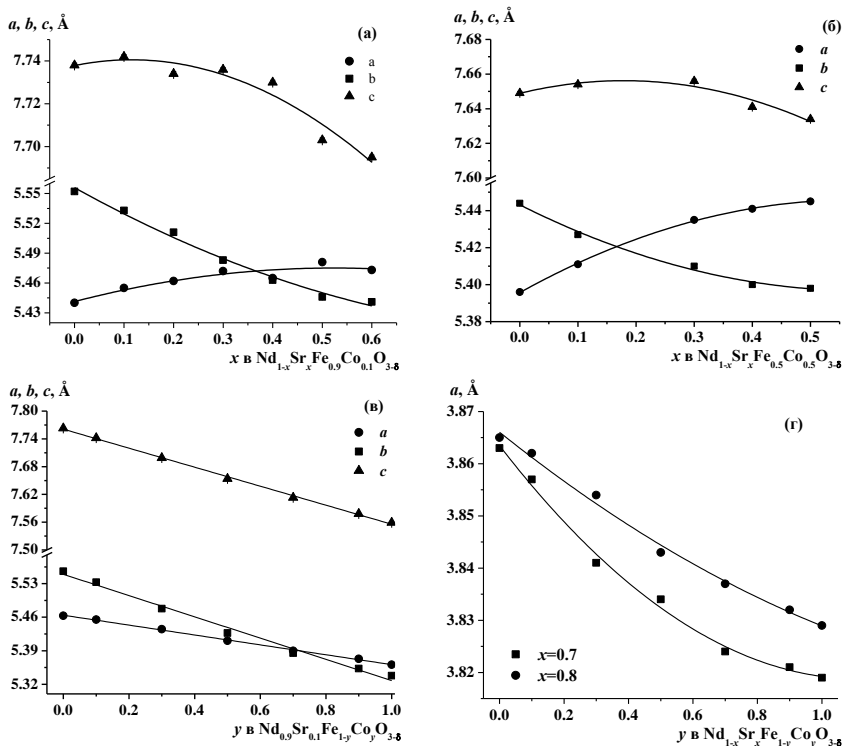


Рисунок 8 – Зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации введенного стронция (а, б) и кобальта (в, г)

Видно, что параметр элементарной ячейки a увеличивается с ростом концентрации стронция в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.6$ при фиксированном содержании кобальта, а параметры b и c постепенно уменьшаются (см. рисунок 8 а, б). Замещение же железа на кобальт приводит к монотонному уменьшению параметров a , b , c и объема элементарной ячейки, что связано с меньшим размером ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) по сравнению с ионами железа ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) [5] (см. рисунок 8 в, г).

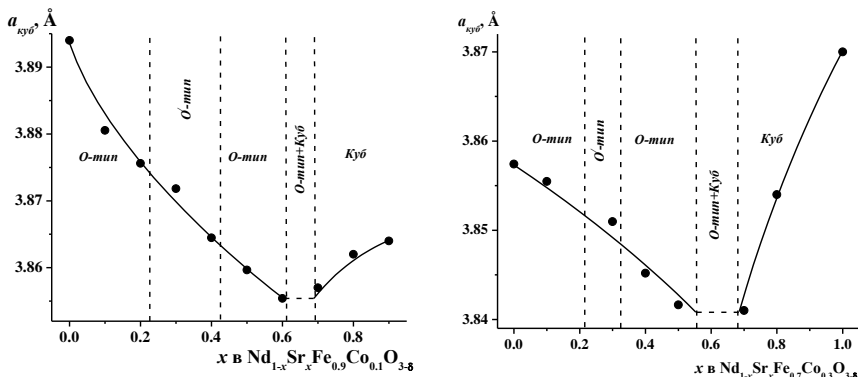


Рисунок 9 – Зависимости параметра a псевдокубической ячейки от состава твердого раствора $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

Для сравнения полученных результатов во всем интервале концентраций ($0.0 \leq x \leq 0.9$) параметры элементарных ячеек $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с орторомбической структурой с помощью соотношения (2) были приведены к кубической. Типичные зависимости параметра a псевдокубической ячейки от состава твердого раствора $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ демонстрируются на рисунке 9. Вид представленных зависимостей определяются соотношением ионных радиусов неодама и стронция, кислородной нестехиометрией и смешанной степенью окисления $3d$ -переходных металлов.

Диаграмма состояния системы $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе была разделена на девять фазовых полей (см. рисунок 10).

Согласно результатам электронной дифракции и микроскопии высокого разрешения в структуре обогащенных стронцием кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x > 0.6$) происходит упорядочение кислородных вакансий вдоль кристаллографической оси c , приводящее к удвоению параметра c элементарной ячейки и образованию сверхструктуры. Вероятно, введение небольшого количества железа в подрешетку кобальта в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ не приводит к исчезновению такого упорядочения, и оксиды $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.7 \leq x \leq 0.9$ и $0.9 < y < 1.0$ также будут кристаллизоваться в тетрагональной ячейке $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $I4/mmm$). На основании этого предположения и фазового состава точки, соответствующей номинальному составу “ $\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ ” на диаграмме состояния системы $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ была выделена область существования твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ со сверхструктурой (фазовое поле VII).

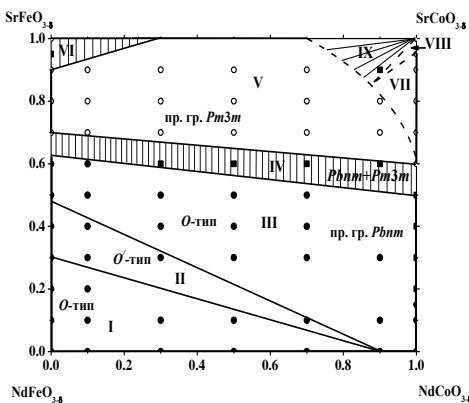


Рисунок 10 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе: I и III – твердые растворы $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с *O*-орторомбической структурой; II – твердые растворы $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с *O'*-орторомбической структурой; IV – два типа твердых растворов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с *O*-орторомбической и кубической структурой; V – твердые растворы $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с кубической структурой; VI – $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq y \leq 0.3$; VII – твердые растворы $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ со сверхструктурой; VIII – твердые растворы $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с кубической и сверх-структурами и SrCoO_3 ; IX – $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ и SrCoO_3 .

В четвертой главе описаны результаты исследования физико-химических свойств оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$.

Кислородная нестехиометрия оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$

Кислородную нестехиометрию сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe,Co}$) и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ изучали методом ТГА как функцию температуры в интервале 298–1373 К на воздухе (см. рисунок 11).

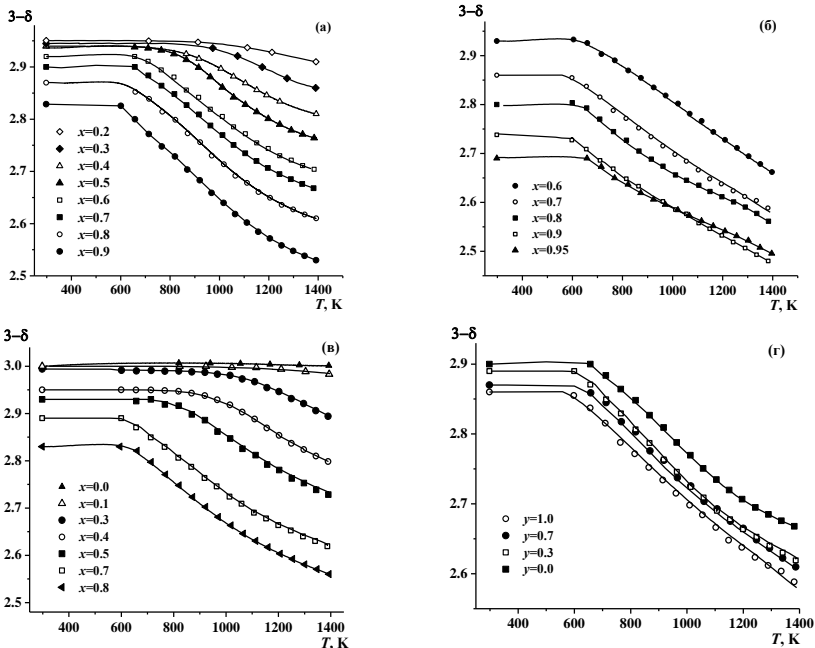
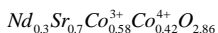
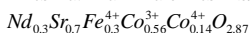
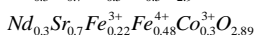
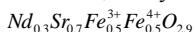


Рисунок 11 – Зависимости изменения содержания кислорода в $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3\text{O}_{3-\delta}$ (а), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_3\text{O}_{3-\delta}$ (б) и $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (г) от температуры на воздухе

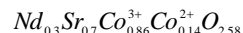
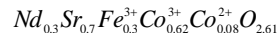
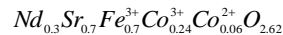
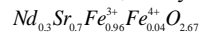
Видно, что введение стронция в позицию неодима и кобальта в позицию железа приводит к увеличению кислородной нестехиометрии. Это связано с тем, что внедряемые в А-подрешетку стронций и в В-подрешетку кобальт облегчают вакансионное разупорядочение кислородной подрешетки, так как становятся полностью или частично акцепторами электронов Sr'_{Nd} и Co'_{Fe} . Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий (V_O^{**}) и электронных дырок, локализованных на ионах 3d-переходных металлов. Необходимо отметить, что при замещении неодима на стронций содержание кислорода в сложных оксидах $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ уменьшается более существенно, по сравнению с его незначительным уменьшением при замещении железа на кобальт.

Поскольку кобальт является более электроотрицательным элементом по сравнению с железом ($\Delta O_{Co} = 1.7$ и $\Delta O_{Fe} = 1.64$), то можно предположить, что в оксидах составов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ при средней степени окисления 3d-переходного металла выше 3+ в степени окисления 4+ преимущественно будут находиться ионы железа. Ионы кобальта начнут повышать свою степень окисления до 4+ лишь после того, как все ионы Fe^{3+} перейдут в состояние Fe^{4+} . В условиях, когда средняя степень окисления 3d-переходного металла в сложном оксиде ниже 3+, все ионы железа будут находиться в состоянии Fe^{3+} , а часть ионов кобальта в состоянии Co^{2+} . Тогда, с учетом условия электронейтральности и экспериментально определенных значений содержания кислорода, формулы твердых растворов $Nd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) могут быть записаны следующим образом:

$T = 298$ К, воздух



$T = 1373$ К, воздух



Так внедряемый в В-подрешетку кобальт незначительно уменьшает величину кислородной нестехиометрии, однако, оказывает существенное влияние на соотношение 3d-переходных металлов в различных степенях окисления.

Используя условие электронейтральности и зависимости изменения содержания кислорода от температуры, были рассчитаны значения средней степени окисления ионов 3d-переходных металлов в твердых растворах $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$ в температурном интервале 298–1373 К на воздухе (см. рисунок 12).

Для ферритов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ при 300–700 К введение стронция существенно увеличивает степень окисления ионов железа, тогда как при 1200–1400 К независимо от концентрации стронция, степень окисления ионов железа стремится к значению 3+. В низкотемпературной области, где практически нет обмена кислородом между твердой и газовой фазами, зарядовая компенсация при замещении Nd^{3+} на Sr^{2+} в $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ осуществляется преимущественно за счет увеличения средней степени окисления ионов железа, тогда как при высоких температурах компенсация избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов, происходит за счет образования дополнительного количества положительно заряженных вакансий кислорода V_O^{**} :

$$O_o^{\cdot} + 2Fe_{Fe}^{\cdot} = \frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2Fe_{Fe}^{\cdot} \quad (3).$$

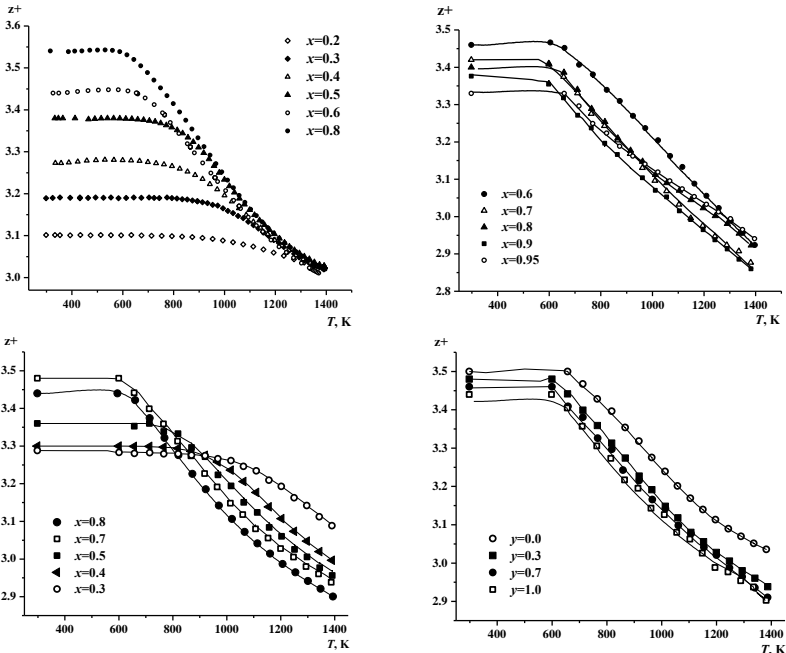


Рисунок 12 – Зависимости изменения средней степени окисления ионов 3d-металлов в твердых растворах $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (а); $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (б); $Nd_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ (в) и $Nd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (г) от температуры на воздухе

Для кобальтитов $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ средняя степень окисления ионов кобальта при увеличении концентрации стронция и фиксированной температуре изменяется незначительно по сравнению с изменением содержания кислорода в образцах. Это свидетельствует о том, что благодаря высокой подвижности кислорода в анионной подрешетке структуры перовскита ионы кобальта стремятся принять наиболее термодинамически выгодную при данных условиях (T, P_{O_2}) степень окисления, а зарядовая компенсация в $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ во всем исследованном интервале температур, осуществляется преимущественно за счет образования кислородных вакансий.

Для ферритов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ при 300–700 К введение стронция существенно увеличивает среднюю степень окисления 3d-переходных металлов от 3+ для $x = 0.0$ до ~3.5+ для $x = 0.8$, тогда как замещение железа на кобальт меняет ее незначительно от ~3.4+ для $y = 1.0$ до ~3.5+ для $y = 0.0$. При температурах выше 600–700 К влияние акцепторных дефектов Sr'_{Nd} и Co'_{Fe} на изменение степени окисления ослабевает, поскольку возрастает подвижность кислорода в анионной подрешетке, что облегчает его выход в газовую фазу и приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, компенсирующих избыточный отрицательный заряд акцепторных дефектов в структуре оксида.

Термические свойства оксидов (Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-δ}

Измерения относительного увеличения размера образцов Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-δ} (Me = Fe, Co) с 0.6 ≤ x ≤ 0.8, NdFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} с 0.3 ≤ y ≤ 0.7 и Nd_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-δ} с 0.3 ≤ x ≤ 0.8 с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе в интервале 298–1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин (см. рисунок 13).

Для описания нелинейных зависимостей $\Delta L/L_0=f(T)$ были использованы уравнения полиномов 2-ой и 3-ей степени, а изобарические коэффициенты термического расширения (α_p) определяли в соответствии с уравнением:

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left(\frac{d\Delta L}{dT} \right) = b_1 + 2 \cdot b_2 \cdot T + 3 \cdot b_3 \cdot T^2 \quad (3),$$

где T – абсолютная температура, К; b_1 , b_2 и b_3 – некоторые постоянные. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР) в температурном интервале 298–1373 К на воздухе представлены в таблице 3. Видно, что величина КТР монотонно увеличивается с увеличением содержания стронция, замещающего неодим в Nd_{1-x}Sr_x(Fe,Co)O_{3-δ} и кобальта, замещающего железо в NdFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} от 16.1·10⁻⁶ К⁻¹ для y = 0.3 до 21.8·10⁻⁶ К⁻¹ для y = 0.7.

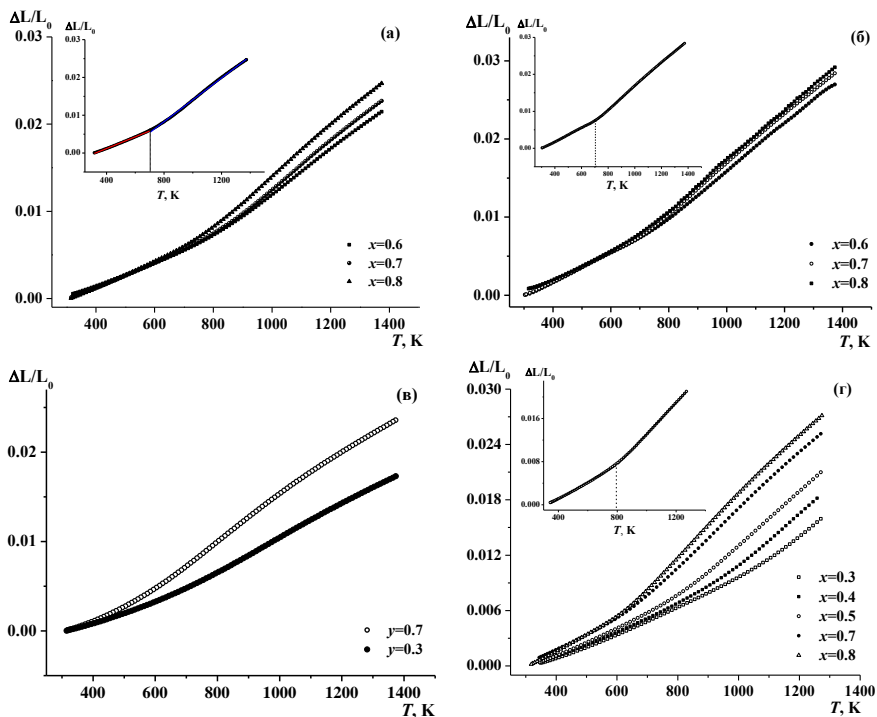


Рисунок 13 – Зависимости относительного линейного расширения Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (а); Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (б); NdFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} (в) и Nd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Co_xO_{3-δ} (г) от температуры на воздухе

Отметим, что с ростом температуры выше 700 К наклон на зависимостях $\Delta L/L_0=f(T)$ заметно увеличивается. Наблюдаемое изменение размеров керамических

брусков связано с влиянием двух факторов – термического и химического. Воздействие температуры, как правило, приводит к линейному относительному удлинению образцов. Это подтверждается линейным участком зависимости в области температур 298–700 К, на котором содержание кислорода практически неизменно. Дальнейшее повышение температуры приводит к заметному изменению содержания кислорода, что влечет за собой уменьшение средней степени окисления 3d-металлов, т.е. увеличение их ионных радиусов. Таким образом, при температурах выше 700 К относительное удлинение образцов вызвано сложением двух составляющих (термической и химической), а на зависимостях $\Delta L/L_0=f(T)$ исследуемых оксидов наблюдается увеличение наклона.

Таблица 3 – Значения средних КТР сложных оксидов (Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-δ} на воздухе

x	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$ 298-1373 К	T, К	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$	x	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$ 298-1273 К	T, К	$\alpha \times 10^6, K^{-1}$
	Nd _{1-x} Sr _x FeO _{3-δ}	0.6	298–700 700–1373		13.2 24.6	Nd _{1-x} Sr _x Fe _{0.7} Co _{0.3} O _{3-δ}	0.3
0.7		298–700 700–1373	14.3 26.4	0.4	298–900 900–1273		14.6 27.1
0.8		298–700 700–1373	15.4 28.9	0.5	298–800 800–1273		15.7 28.8
Nd _{1-x} Sr _x CoO _{3-δ}	0.6	298–700 700–1373	18.7 30.2	Nd _{1-x} Sr _x Fe _{0.7} Co _{0.3} O _{3-δ}	0.7	298–600 600–1273	16.4 30.1
	0.7	298–700 700–1373	18.8 31.7		0.8	298–600 600–1273	18.3 33.3
	0.8	298–700 700–1373	18.3 32.1				

Основываясь на выше сказанном, температурные зависимости относительного удлинения оксидов Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-δ} (Me=Fe, Co) и Nd_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-δ} были разделены на два участка, каждый из которых обработан линейным уравнением. Значения коэффициентов термического расширения в двух температурных интервалах приведены в таблице 3. Установлено, что в низко- и высокотемпературном интервале величина КТР замещенных ферритов существенно возрастает с увеличением концентрации введенного стронция, тогда как для замещенных кобальтитов при 298–700 К величина КТР практически не зависит от содержания допанта.

Зависимости линейного расширения от температуры для NdFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} (y = 0.3; 0.7) также демонстрируют заметное увеличение наклона выше 600 К. Однако, как упоминалось выше, по данным высокотемпературной термогравиметрии установлено, что содержание кислорода в NdFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} не изменяется в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. В этом случае нелинейность кривых $\Delta L/L_0=f(T)$ может быть объяснена переходом Co³⁺ из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние ($r_{Co^{3+}}(LS)=0.685 \text{ \AA}$, $r_{Co^{3+}}(HS)=0.75 \text{ \AA}$ [4]), возможность которого для ионов Co³⁺.

Химическая совместимость оксидов (Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-δ} с твердыми электролитами

Поскольку частично замещенные оксиды Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} рассматриваются в качестве потенциальных катодных материалов для ТОТЭ, то важную роль играет их совместимость с материалом электролита. Проверку химической индифферентности

ферритов по отношению к материалам твердых электролитов проводили на примере Sm-стабилизированного диоксида церия и Sr- и Mg-допированного галлата лантана. Для этого смеси, содержащие оксиды $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$ и $0.0 \leq y \leq 1.0$) и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ или $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\delta}$ в массовом соотношении 1:1, тщательно перетирали в среде этилового спирта и подвергали термообработке в течение 1 часа при 1573 К на воздухе.

По результатам РФА установлено, что все исследованные оксиды не взаимодействуют с электролитом $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ при 1573 К на воздухе. Совместный отжиг ферритов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $x = 0.5; 0.7$ и $y = 0.3$ с $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\delta}$ при 1573 К на воздухе не приводит к взаимодействию материалов, тогда как при контакте стронций обогащенных оксидов $Nd_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) с данным электролитом зафиксировано образование продуктов реакции. В качестве основной фазы на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к твердому раствору на основе галлата неодима $NdGaO_{3-\delta}$.

Электротранспортные свойства оксидов $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$

Общую электрическую проводимость керамических оксидов $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($y = 0.3; 0.7$) и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$ и $y = 0.3; x = 0.8$ и $0.0 \leq y \leq 1.0$) измеряли 4-х контактным методом в температурном интервале 298–1373 К на воздухе (см. рисунок 14).

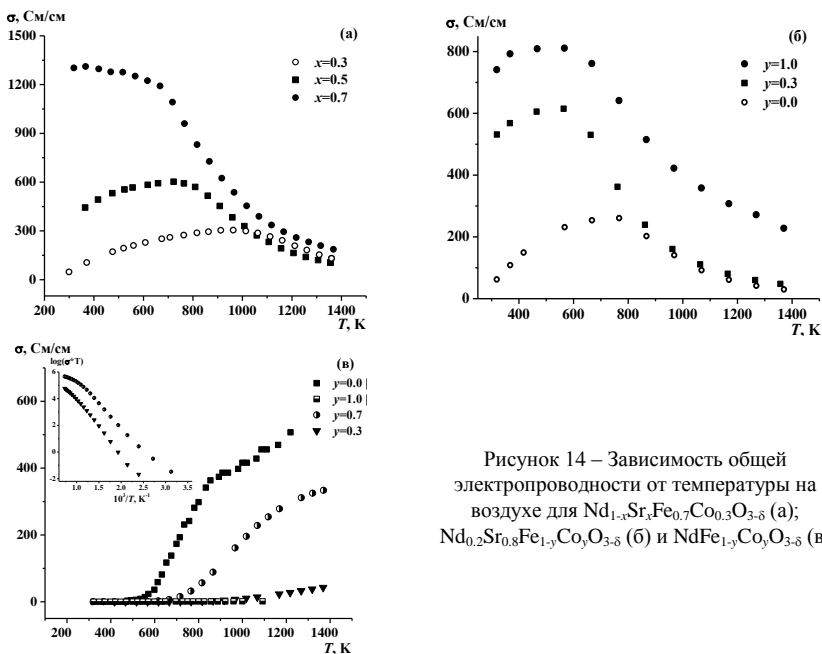


Рисунок 14 – Зависимость общей электропроводности от температуры на воздухе для $Nd_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ (а); $Nd_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (б) и $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (в)

Для $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ наблюдается увеличение электропроводности с ростом температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости во всем исследованном интервале температур. Введение кобальта в позицию железа

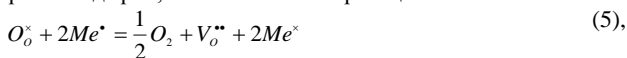
приводит к значительному увеличению электрической проводимости базового $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ при температурах выше 600 К (см. рисунок 14 в).

Замещение неомида на стронций ($x \leq 0.7$) или железа на кобальт в ферритах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ также способствует значительному росту электрической проводимости при температурах ниже 800 К. (см. рисунок 14 а, б). Однако, в высокотемпературном интервале ($T > 800$ К) влияние допантов (Sr и Co) на величину электропроводности исследованных оксидов ослабевает. Увеличение концентрации стронция до $x = 0.8$ приводит к заметному уменьшению величины проводимости.

Отметим, что температурные зависимости электропроводности сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ проходят через максимум, исключением является феррит состава $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, для которого зафиксировано монотонное уменьшение σ во всем исследованном интервале температур. При относительно низких температурах, когда изменение содержания кислорода в ферритах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ незначительно, рост электропроводности можно связать с увеличением подвижности и концентрации электронных носителей заряда по реакции:



где Me – железо или кобальт. Дальнейшее увеличение температуры приводит к выходу кислорода из кристаллической решетки оксидов, существенному увеличению количества кислородных вакансий V_o^{**} и, следовательно, уменьшению концентрации наиболее подвижных электронных дырок, в соответствии с реакцией:



что приводит к уменьшению проводимости замещенных ферритов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Для оксидов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ в условиях сохранения стехиометрического состава по кислороду возникновение носителей заряда также можно связать с процессом диспропорционирования $3d$ -переходных металлов. Существенное возрастание электропроводности выше 600 К для $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{NdCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и малый рост для $\text{NdCo}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ позволяет предположить, что диспропорционированию подвергаются преимущественно ионы кобальта, и в существенно меньшей степени ионы железа.

Рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимостей $\lg(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ значения энергий активации проводимости всех исследованных оксидов характерны для «прыжкового» поляронного механизма переноса заряда.

Атгестация топливных ячеек на основе электролита $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$

Топливные ячейки на основе твердого электролита $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM), с использованием в качестве материала катода стронций замещенных оксидов $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ (NSC) и $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (NSFC), а в качестве материала анода сложного молибдата стронция никеля и магния $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ (SNMM) были сконструированы и атгестованы путем снятия вольт-амперных характеристик (см. рисунок 15). Стабилизированный самарием оксид церия (CDS) использовали в качестве разделяющего слоя, препятствующего взаимодействию материала катода с твердым электролитом на основе галлата лантана. В качестве топлива в анодное пространство подавался увлажненный водород (влажность 2%), в качестве окислителя на катоде использовали кислород воздуха. Исследованные в работе топливные ячейки можно схематически представить следующим образом: 1) NSC | CDS | LSGM | SNMM и 2) NSFC | CDS | LSGM | SNMM.

Можно видеть, что напряжение на ячейке U практически линейно убывает при увеличении плотности тока i , что связано с поляризацией электродов. Зависимости

удельной мощности P от плотности тока имеют типичный параболический вид. Удельная мощность исследованных топливных ячеек увеличивается с ростом температуры. Отметим, что NSC демонстрирует лучшие электродные характеристики, по сравнению с NSFC, увеличивая производительность топливной ячейки в интервале температур 973–1023 К. Однако при 1073 К ячейка с NSFC демонстрирует большую мощность. Нельзя исключить, что это может быть связано с большей реакционной

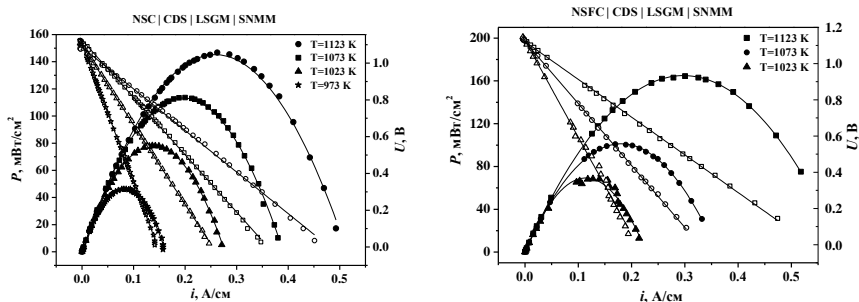


Рисунок 15 – Зависимости напряжения U и удельной мощности P исследованных топливных ячеек от плотности тока i при различных температурах с использованием водорода (2% H_2O) в качестве топливного газа

способностью сложных оксидов с более высоким содержанием кобальта, а введение железа делает материал катода химически более индифферентным по отношению к электролиту. Хотя для выявления истинных причин большей мощности ячейки с железо-содержащим катодом по сравнению с недопированным кобальтитом требуются дополнительные исследования.

ВЫВОДЫ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые систематически изучены фазовые соотношения в квазичетверной системе $NdFeO_{3-\delta} - SrFeO_{3-\delta} - SrCoO_{3-\delta} - NdCoO_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе и построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния исследованной системы;

2. Методами рентгеновской порошковой дифракции и полнопрофильного анализа Ритвелда определены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов: $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.6$ (пр. гр. $Pbnm$) и $0.7 \leq x \leq 0.9$ (пр. гр. $Pm3m$), $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.5$ (пр. гр. $Pbnm$) и $0.6 \leq x \leq 0.95$ (пр. гр. $P4/mmm$), $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $0.0 \leq y \leq 1.0$ (пр. гр. $Pbnm$) и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.6$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$ (пр. гр. $Pbnm$) и $0.7 \leq x \leq 0.9$ и $0.1 \leq y \leq 0.9$ (пр. гр. $Pm3m$). Установлено, что структура исследованных оксидов существенно зависит от концентрации введенного стронция (x) и кобальта (y). Показано, что с увеличением содержания стронция в ферритах $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ наблюдается переход орторомбической структуры: O -тип $\rightarrow O'$ -тип $\rightarrow O$ -тип. Аналогичный структурный переход зафиксирован в оксидах $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ при увеличении содержания кобальта. Получены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от состава всех изученных твердых растворов;

3. Методами просвечивающей микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции подтверждено образование сверхструктуры в стронций обогатенных кобальтитах $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ в интервале составов $0.6 \leq x \leq 0.95$.

Показано, что благодаря упорядочению кислородных вакансий вдоль кристаллографической оси c , для описания структуры сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ необходимо использование тетрагональной ячейки с удвоенным параметром c : $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$);

4. Методом высокотемпературной термогравиметрии получены зависимости содержания кислорода от температуры на воздухе для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$), $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.8$ и $y = 0.3$; $x = 0.7, 0.8$ и $0.3 \leq y \leq 0.7$). Показано, что представленные сложные оксиды являются кислородно-дефицитными во всем исследованном температурном интервале, а величина кислородной нестехиометрии (δ) возрастает с увеличением температуры и содержанием стронция и кобальта в образцах;

5. Получены зависимости общей электропроводности $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.3 \leq x \leq 0.7$ и $0.0 \leq y \leq 0.7$ от температуры на воздухе. Показано, что проводимость частично замещенных ферритов увеличивается с ростом концентрации допантов (Sr и Co) и может быть описана по механизму полярона малого радиуса;

6. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) керамических образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}$) с $0.6 \leq x \leq 0.8$, $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $y = 0.3; 0.7$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ с $0.3 \leq x \leq 0.8$. Показано, что величина КТР возрастает с увеличением концентрации стронция, замещающего неодим, и кобальта, замещающего железо в структуре оксидов. Исследована химическая совместимость оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.5 \leq x \leq 0.8$ и $0.0 \leq y \leq 1.0$ с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$) при 1573 К на воздухе. Показано, что оксиды $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ химически взаимодействуют с электролитом $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ и инертны по отношению к $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ в условиях сборки и аттестации топливной ячейки;

7. Сконструированы и аттестованы топливные ячейки с использованием сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в качестве материала катода. Установлено, что увеличение концентрации железа в сложных оксидах в целом ухудшает электродные характеристики, и уменьшает производительность топливной ячейки.

Цитированная литература

1. Torres-Garibay C., Kovar D., Manthiram A. $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd ; $y = 0$ and 0.5) cathodes with thin yttria-stabilized zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. // J. Power Sources. – 2009. – V. 187. – P. 480–486.
2. Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. // J. Solid State Electrochem. – 2008. – V. 12. – P. 1367–1391.
3. Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Sr–Fe–Co–O system // J. of Solid State Chemistry. – 2008. – V. 10. – P. 1480–1484.
4. Shannon R. D Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta. Cris. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Urusova A.S., Cherepanov V.A. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and conductivity of $(\text{Nd},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ oxides // Solid State Ionics. – 2016. – V. 295. – P. 96–103, 0.5 п.л./0.13 п.л.

2. Aksenova T.V., Efimova T.G., Lebedev O.I., Elkalashy Sh.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ system // J. Solid State Chem. – 2017. – V. 248. – P. 183-191, 0.56 п.л./0.09 п.л.
3. Aksenova T.V., Vakhromeeva A.E., Elkalashy Sh.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of complex oxides in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$ system // J. Solid State Chem. – 2017. –V. 251. – P. 70-78, 0.56 п.л./0.11 п.л.
4. Аксенова Т.В., Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Черепанов В.А. Фазовые равновесия, кристаллическая структура при 1373 К и свойства сложных оксидов в системе Nd-Co-Fe-O. // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 8. – С. 54-63, 0.63 п.л./0.16 п.л.

Тезисы докладов:

1. Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Аксенова Т.В. Структура и свойства твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ // Тез. докл. XXVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 22-24 апреля 2015 г. С. 228-229, 0.08 п.л./0.03 п.л.
2. Элкалаши Ш.И., Аксенова Т.В., Черепанов В.А. Синтез, структура и свойства $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ для создания катодов твердооксидных топливных элементов. // Тез. докл. II Международной молодежной научной конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2015». Екатеринбург. 2015 г. С. 39-40, 0.12 п.л. /0.04 п.л.
3. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure, oxygen content and thermal expansion of complex oxides in the Nd-Sr-Fe-Co-O system. // The proceedings paper of the III international conference of promising and upcoming young scientists «Chemistry in the Federal Universities». CFU-2015, 1–5 November 2015, Ekaterinburg, Russia. P. 38-42, 0.07 п.л./0.03 п.л.
4. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. Properties of A-site nonstoichiometry $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ as electrode material for solid oxide fuel cells. // 32 international conference «The Egyptian Materials Research Society and Aswan Eg-MRS». Egypt. Aswan City. 6-9 January 2016, 0.07 п.л./0.02 п.л.
5. Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Аксенова Т.В. Структура и свойства твердых растворов образующихся в системе Nd-Sr-Fe-Co-O. // Тез. докл. XXVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 27-29 апреля 2016 г. С. 281-282, 0.08 п.л./0.02 п.л.
6. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. The influence of strontium and cobalt content on crystal structure of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ oxides. // Тез. докл. III Международной научной конференции Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2016. Екатеринбург: УрФУ, 2016. С. 45–46, 0.1 п.л./0.04 п.л.
7. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. Characterization of the $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. // 5th Anniversary of ANSOLE (2011-2016): International Conference on Renewable Energy (INCORE 2016 Zewail City of Science and Technology. Egypt. Zewail City of Science and Technology. 3-6 February 2016. P.15, 0.1 п.л./ 0.04 п.л.
8. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. Characterization of $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) potential cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Russia. Ekaterinburg. 26-28 September 2016. P. 219, 0.08 п.л./0.03 п.л.