

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

ЭЛКАЛАШИ Шимаа Ибрагим Абуелаэм

**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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

**Научный руководитель**  
доктор химических наук,  
профессор В.А. Черепанов

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института  
естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

|  |    |
|--|----|
| <i>Введение</i> _____  | 5  |
| <i>1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</i> _____  | 10 |
| 1.1 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ _____ | 10 |
| 1.2 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ _____ | 13 |
| 1.3 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ _____ | 20 |
| 1.4 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ _____ | 21 |
| 1.5 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе _____   | 23 |
| $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ _____  | 23 |
| 1.6 Постановка задачи исследования _____   | 27 |
| <i>2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ</i> _____  | 29 |
| 2.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов _____  | 29 |
| 2.2 Методика рентгеновских исследований _____  | 30 |
| 2.3 Метод просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии _____             | 31 |
| 2.4 Термогравиметрический анализ _____   | 31 |
| 2.5 Методика определения абсолютного значения нестехиометрии прямым восстановлением образцов в токе водорода _____   | 33 |
| 2.6 Методика определения абсолютного значения нестехиометрии с использованием йодометрического титрования _____      | 34 |
| 2.7 Методика измерений линейного коэффициента термического расширения _____  | 36 |
| 2.8 Методика измерения общей электропроводности 4-х электродным методом _____  | 37 |
| 2.9 Методика конструирования и аттестации топливного элемента _____  | 39 |
| <i>3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Nd-Sr-Fe-Co-O</i> _____               | 41 |
| 3.1 Фазовые равновесия в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ _____                         | 42 |
| 3.2 Фазовые равновесия в системе $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ _____                         | 48 |
| 3.3 Фазовые равновесия в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ _____                         | 56 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.4 Фазовые равновесия в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ | 60  |
| <i>4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ</i>  | 72  |
| <i>В СИСТЕМЕ Nd–Sr–Fe–Co–O</i>   | 72  |
| 4.1 Кислородная нестехиометрия оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$   | 72  |
| 4.2 Термические свойства оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$   | 80  |
| 4.3 Химическая совместимость оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с твердыми электролитами                                | 85  |
| 4.4 Электротранспортные свойства оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$   | 91  |
| 4.5 Аттестация топливных ячеек на основе электролита $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$     | 95  |
| <i>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</i>  | 98  |
| <i>Список сокращений и условных обозначений</i>  | 100 |
| <i>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</i>   | 102 |

## 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) [1–3]. 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 сложных оксидов 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 состава  $\text{NdMeO}_{3-\delta}$  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. В литературе отсутствует информация о фазовых равновесиях в квазичетверной 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. измерение кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $(\text{Nd}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры на воздухе и исследование влияния концентрации и природы допанта на величину кислородной нестехиометрии;
5. измерение общей электропроводности оксидов  $(\text{Nd}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры на воздухе;
6. исследование термической и химической совместимости оксидов  $(\text{Nd}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  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  $(\text{Nd}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ .

### **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 состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ),  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  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  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) 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  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) 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  $y=0.3; 1.0$ ).

### **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные в работе результаты носят фундаментальный характер; они необходимы при выборе оптимальных составов, условий получения и режимов эксплуатации материалов на основе феррита неодима общего 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 дожигания выхлопных газов, сенсоров.

Построенный в работе изобарно-изотермический ( $P_{\text{O}_2}=0.21$  атм;  $T=1373$  К) разрез диаграммы состояния квазичетверной 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 ( $\lambda=1.93609$  Å) и Shimadzu XRD 7000 в медном излучении ( $\lambda=1.5418$  Å) с применением монохроматора из пиролитического графита. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки ICDD и программного пакета «Fpeak» (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 Tescan 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  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  (Me = Fe, Co) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ .

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



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

6. Результаты конструирования и аттестации топливных ячеек на основе  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  с использованием в качестве катодов оксидов  $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ .

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 7 тезисов международных и всероссийских конференций.

### **Достоверность результатов и апробация работы**

Достоверность экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, определяется использованием современных физико-химических методов исследования сложнооксидных материалов, обширным анализом результатов, а также публикациями в высокорейтинговых зарубежных изданиях.

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, Egypt, 2016 г.; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г.

### **Структура и объём 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 96 наименований.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

Кристаллическая структура и свойства феррита неодима  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  подробно изучены в работах [4–9]. Сложный оксид  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  может быть получен по стандартной керамической [5] и цитратно-нитратной [7] технологиям или разложением полимерных композиций с этиленгликолем [8]. По данным работы [9],  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  может быть получен при температуре около 673 К на воздухе из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при сплавлении с натриевой щелочью.

Феррит неодима  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  имеет перовскитную структуру с орторомбическими искажениями (пространственная группа  $Pbnm$  [5–6, 9] или –  $Pnma$  [7]), с параметрами элементарной ячейки:  $a=5.576 \text{ \AA}$ ,  $b=7.756 \text{ \AA}$ ,  $c=5.447 \text{ \AA}$  [7]. В орторомбической установке (пр. гр.  $Pbnm$ ) атомы занимают следующие кристаллографические позиции:

$$\text{Nd} - 4c - (x; y; 0.25);$$

$$\text{Fe} - 4b - (0.5; 0; 0);$$

$$\text{O1} - 4c - (x; y; 0.25);$$

$$\text{O2} - 8d - (x; y; z).$$

Для изучения влияния температуры на кристаллическую структуру  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  авторами [6] были проведены рентгенографические исследования в широком температурном интервале  $10 \leq T, \text{ K} \leq 1200$  на воздухе. Установлено, что параметры  $a$ ,  $c$  и объем  $V$  элементарной ячейки монотонно увеличиваются с повышением температуры, тогда как температурная зависимость параметра  $b$  проходит сначала через максимум вблизи 40 К, затем через минимум при 160 К, что, вероятно, связано с переориентацией спиновых моментов  $\text{Fe}^{3+}$  [6].

По данным [7, 9] сложный оксид  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  является полупроводником, обладает парамагнитными свойствами с температурой Нееля  $T_N = 687 \text{ K}$  [6].

Термодинамическая стабильность, структура и свойства бинарного оксида  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  подробно описаны в работах [10–19].

Методами рентгеновской порошковой дифракции и термическим анализом установлено, что феррит стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  устойчив на воздухе в широком интервале температур и плавится конгруэнтно при  $\sim 1873 \text{ K}$  (см. рисунок 1.1) [10].

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$  обладает широкой областью гомогенности по кислороду в интервале  $0.0 \leq \delta \leq 0.5$ . Содержание кислорода в образцах зависит от условий синтеза ( $T$  и  $P_{\text{O}_2}$ ) и существенно влияет на кристаллическую структуру образующихся оксидов. При  $2.88 \leq (3-\delta) \leq 3.0$  бинарный оксид  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  имеет идеальную кубическую структуру, при  $2.76 \leq (3-\delta) \leq 2.84$  – тетрагональную, при  $(3-\delta)=2.75$  – орторомбическую и при  $(3-\delta)=2.5$  – структуру браунмиллерита [11–19]. В таблице

1.1 представлены структурные параметры для  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  в зависимости от условий термической обработки.

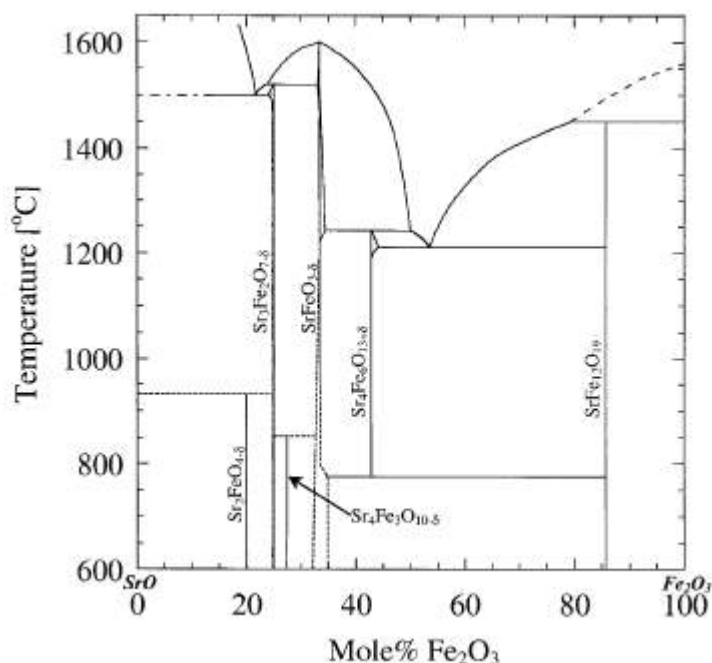


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Sr-Fe-O на воздухе [10]

Таблица 1.1 – Условия синтеза, кристаллическая структура и содержание кислорода в  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

| Методика синтеза        | Условия синтеза  |                       | 3- $\delta$ | Кристаллическая структура   | Источник |
|-------------------------|------------------|-----------------------|-------------|---|----------|
|                         | Температура      | Атмосфера             |             |   |          |
| Керамическая технология | Отжиг при 1323 К | O <sub>2</sub>        | 3.00        | Кубическая<br>$a=3.852 \text{ \AA}$   | [12]     |
| Керамическая технология | Отжиг при 543 К  | O <sub>2</sub>        | 2.902       | Кубическая  |          |
|                         |                  | Ar                    | 2.886       | Кубическая  |          |
| Керамическая технология | Отжиг при 1073 К | воздух                | 2.83        | Тетрагональная<br>$a=10.940 \text{ \AA}$ ,<br>$c=7.701 \text{ \AA}$                             | [13, 14] |
| Керамическая технология | Отжиг при 1250 К | воздух                | 2.844       | Тетрагональная<br>$a=3.866 \text{ \AA}$ ,<br>$c=3.852 \text{ \AA}$                              | [15]     |
| Керамическая технология | Закалка с 893 К  | воздух                | 2.75        | Орторомбическая<br>$a=10.981 \text{ \AA}$ ,<br>$b=7.707 \text{ \AA}$ ,<br>$c=5.474 \text{ \AA}$ | [13, 14] |
| Керамическая технология | Отжиг при 1273 К | Ar                    | 2.53        | Браунмиллерита<br>$a=5.519 \text{ \AA}$ ,<br>$b=15.54 \text{ \AA}$ ,<br>$c=5.662 \text{ \AA}$   | [16]     |
| Разложение нитратов     | Отжиг при 1273 К | 1% H <sub>2</sub> /Ar | 2.50        | Браунмиллерита<br>$a=5.530 \text{ \AA}$ ,<br>$b=15.540 \text{ \AA}$ ,<br>$c=5.666 \text{ \AA}$  | [18]     |

В работе [19] с использованием методов ДТА, ТГА и рентгеновской дифракции подробно исследованы структурные фазовые переходы в  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  (см. рисунок 1.2).

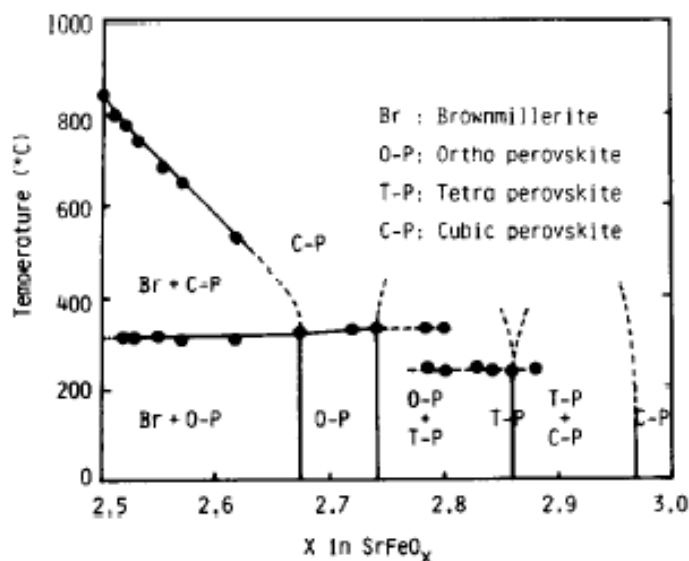


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  для  $0.0 \leq \delta \leq 0.5$  [19]

В системе  $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta}$  на основе феррита неодима образуются стронций-замещенные сложные оксиды общей формулой  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [20–21].

Ряд твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  синтезирован по стандартной керамической технологии при 1473 К на воздухе [21], тогда как по данным [20] область гомогенности ферритов неодима-стронция простирается от  $x = 0.0$  до  $x = 0.4$ . Рентгенографические данные полученных сложных оксидов, подобно недопированному  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ , хорошо описывались в рамках орторомбической ячейки (пр. гр.  $Pbnm$ )  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ , где  $a_p$  – параметр ячейки базового перовскита [20–21]. Теоретически рассчитанные значения фактора толерантности Гольдшмидта для твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  также указывают на возможность образования оксидов с орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейкой [20].

Показано, что увеличение содержания стронция, замещающего неодим в  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ , приводит к уменьшению орторомбических искажений, о чем свидетельствует слияние дифракционных пиков при углах рассеяния  $30\text{--}35^\circ$  и  $55\text{--}60^\circ$  [20]. Согласно данным [20], при увеличении концентрации вводимого стронция происходит переход от орторомбической структуры  $O$ -типа, характеризующейся соотношением  $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$ , к  $O'$ -типу, для  $x=0.4$ , с соотношением параметров ячейки  $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$ . На рисунке 1.3 представлены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ .

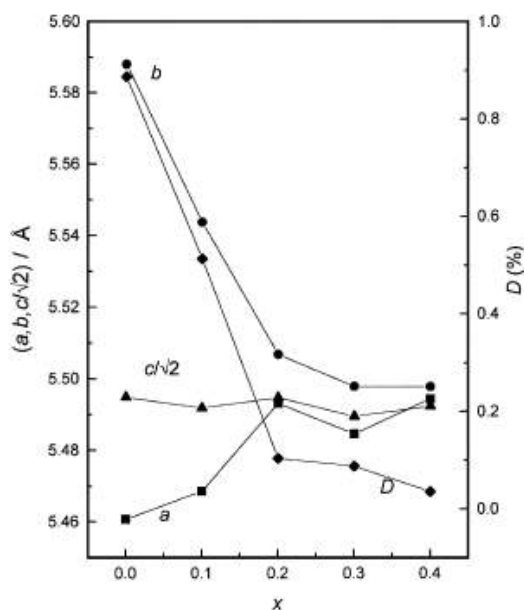


Рисунок 1.3 – Зависимость параметров элементарных ячеек ( $a$ ,  $b$ ,  $c/\sqrt{2}$ ) и значений орторомбических искажений ( $D$ ) от содержания стронция в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [20]

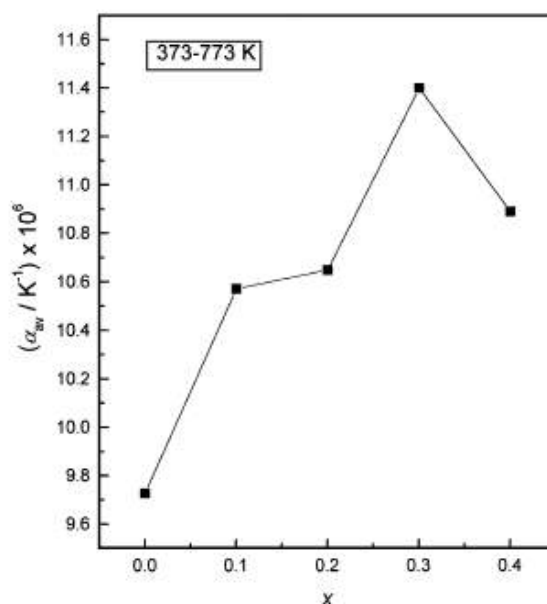


Рисунок 1.4 – Зависимость среднего коэффициента термического расширения ( $\alpha_p$ ) от содержания стронция в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [20]

Термические свойства сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) изучены в широком интервале температур  $373 \leq T, \text{K} \leq 1273$  на воздухе [20]. Показано, что увеличение содержания стронция от  $x=0.0$  до  $x=0.3$  приводит к значительному росту значений средних коэффициентов термического расширения (см. рисунок 1.4).

Авторами [20] показано, что замещенные ферриты  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.4$  проявляют полупроводниковый характер проводимости  $p$ -типа, которая существенно возрастает с увеличением содержания стронция ( $x$ ) в образцах, а рассчитанные значения энергии активации уменьшаются. Зарядовая компенсация двухвалентного иона  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Sr}'_{\text{Nd}}$ ), внедряемого в подрешетку неодима, способствует образованию дополнительного количества ионов  $\text{Fe}^{4+}$  ( $\text{Fe}^*_{\text{Fe}}$ ) и кислородных вакансий ( $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$ ). Установлено, что при малых значениях  $x$  зарядовая компенсация осуществляется преимущественно за счет образования ионов  $\text{Fe}^{4+}$ , тогда как при больших значениях  $x$  – за счет кислородных вакансий.

На зависимостях  $\lg(\sigma T) = f(1/T)$  фиксируется изменение наклона в температурном интервале 665–700 К, что вероятно, связано с переходом антиферромагнетик – парамагнетик при  $\sim 690$  К [20].

## 1.2 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

Кобальтит неодима состава  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  изучен в работах [22–30]. Согласно имеющимся данным,  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  может быть получен по реакции твердофазного синтеза [22–24], золь-гель

методом [25], разложением растворов нитратов [26] или по цитратно-нитратной технологии [27].

В качестве исходных реагентов для синтеза  $\text{NdCoO}_{3.8}$  по стандартной керамической технологии авторы [22–24] использовали предварительно прокаленные оксиды  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Отжиг порошков проводили в температурном интервале 1173–1323 К на воздухе в течение 24–50 часов.

Для получения кобальтита неодима золь-гель методом [25] были использованы водные растворы нитратов  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$ ) и мочевины. Приготовленный раствор выпаривали при температуре 368 К и постоянном перемешивании. После обезвоживания образовывался гель, который термически разлагали в печи при 573 К. Заключительный отжиг порошка проводили в температурном интервале 673–1373 К на воздухе.

При синтезе  $\text{NdCoO}_{3.8}$  по цитратно-нитратной технологии навески исходных компонентов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  растворяли в 4–5 М растворе азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  с последующим добавлением избыточного количества лимонной кислоты. pH раствора доводили до значения 6–7 раствором аммиака. Полученный раствор выпаривали при температуре 450 К. Сухой остаток отжигали при 1425 К на воздухе в платиновом тигле в течение 120 часов с промежуточными перетирами [27].

Кобальтит неодима  $\text{NdCoO}_{3.8}$  может кристаллизоваться в кубической ячейке с параметром:  $a=3.76 \text{ \AA}$  [22–24, 28] (см. рисунок 1.5) или орторомбической ячейке с параметрами:  $a=5.3316 \text{ \AA}$ ,  $b=7.5457 \text{ \AA}$ ,  $c=5.3434 \text{ \AA}$  [25].

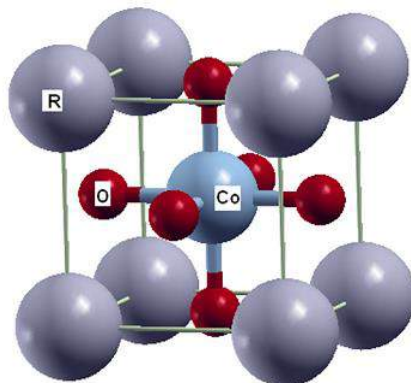


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура оксидов  $\text{RCoO}_{3.8}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) [28]

Электрические свойства кобальтита неодима изучены в температурном интервале 400–900 К на воздухе [23, 31]. Установлено, что  $\text{NdCoO}_{3.8}$  проявляет полупроводниковый характер проводимости  $p$ -типа (см. рисунок 1.6). По данным [24] значение общей электропроводности при комнатной температуре для  $\text{NdCoO}_{3.8}$  составляет  $\approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ .

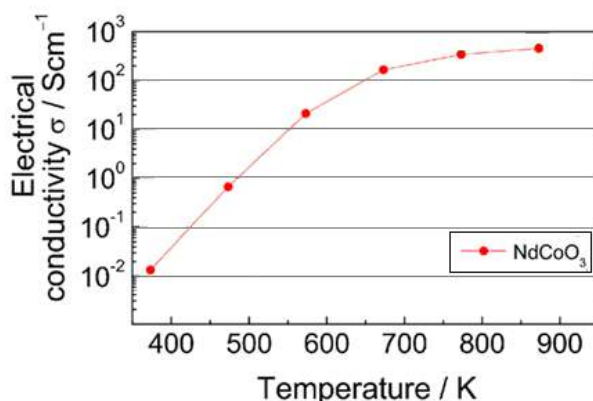
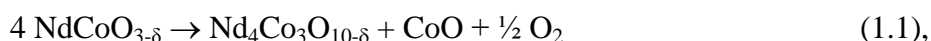


Рисунок 1.6 – Зависимость электрической проводимости от температуры на воздухе для  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  [23]

Согласно данным [28],  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  проявляет ферромагнитные свойства.

В работах [29, 30] подробно изучены фазовые равновесия в квазибинарной системе Nd-Co-O в широком интервале парциальных давлений кислорода от 1 до  $10^{-12}$  атм при температурах 1373–1473 К. Согласно полученным данным температура разложения бинарного оксида  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  по реакции:



составила 1373 К при парциальном давлении кислорода  $\log P_{\text{O}_2} = -3.55$  (атм) и 1473 К при  $\log P_{\text{O}_2} = -2.60$  (атм) [29, 30].

Кобальтиты стронция с общей формулой  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  достаточно подробно описаны в работах [32–42].

Формула  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  описывает ряд фаз, существенно отличающихся содержанием кислорода, получение которых зависит от метода синтеза, способа термической обработки: температуры и парциального давления кислорода и закалки [32–42]. Такеда и сотрудники исследовали фазовую стабильность  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  ( $2.29 \leq (3-\delta) \leq 2.8$ ) при различных температурах и парциальных давлениях кислорода (см. таблицу 1.2) [32].

Таблица 1.2 – Условия термической обработки и структура бинарного оксида  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  [32]

| Состав                | Условия синтеза |                       | Время, ч | Кристаллическая структура |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|----------|---------------------------|
| $\text{SrCoO}_{2.29}$ | 1473 К          | $\text{N}_2$          | 6        | перовскит                 |
| $\text{SrCoO}_{2.34}$ | 1373 К          | $\text{N}_2$          | 12       | перовскит+браунмиллерит   |
| $\text{SrCoO}_{2.42}$ | 1273 К          | $\text{N}_2$          | 24       | браунмиллерит             |
| $\text{SrCoO}_{2.46}$ | 1173 К          | воздух                | 24       | браунмиллерит             |
| $\text{SrCoO}_{2.51}$ | 1073 К          | $\text{O}_2$          | 24       | браунмиллерит             |
| $\text{SrCoO}_{2.6}$  | 673 К           | $\text{O}_2$          | 84       | перовскит+браунмиллерит   |
| $\text{SrCoO}_{2.68}$ | 573 К           | $\text{O}_2$          | 84       | перовскит                 |
| $\text{SrCoO}_{2.78}$ | 573 К           | $\text{O}_2/ 250$ атм | 48       | перовскит                 |
| $\text{SrCoO}_{2.8}$  | 573 К           | $\text{O}_2/ 500$ атм | 24       | перовскит                 |

В высокотемпературной области при низких давлениях кислорода стабильна фаза с относительно малым содержанием кислорода, имеющая структуру перовскита. В интервале составов  $2.3 < (3-\delta) < 2.42$  сосуществуют фазы со структурой перовскита и браунмиллерита. При более низких температурах, но при высоких давлениях кислорода появляется вновь перовскитоподобная фаза  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ . По данным работы [33, 34] кубический перовскит  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  с  $0.05 \leq \delta \leq 0.26$  также может быть получен при 1373 К в атмосфере кислорода или методом электрохимического окисления браунмиллеритовой фазы [35]. Значение параметра кристаллической ячейки для  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  составляет 3.836 Å [33], что хорошо согласуется с данными, представленными в работе [35].

Структурные фазовые переходы для кислород дефицитного  $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$  подробно исследованы в работах [36–39] в широком диапазоне температур и давлений кислорода. На рисунке 1.5 представлена фазовая диаграмма для оксида  $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ .

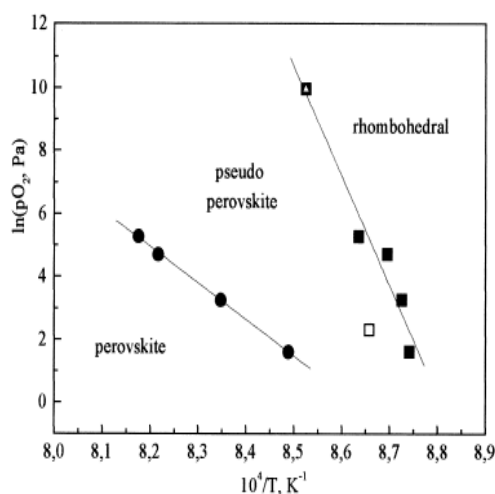


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма  $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$  [36]

Были обнаружены три полиморфные модификации кобальтита стронция: ромбоэдрическая ( $\delta \leq 0.16$ ), псевдокубическая ( $0.16 \leq \delta \leq 0.21$ ) и неупорядоченная кубическая ( $\delta \geq 0.21$ ). Ромбоэдрическая фаза  $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$  при нагревании до 1173 К превращается в псевдокубическую фазу, которая, в свою очередь, при дальнейшем увеличении температуры переходит в перовскитоподобную кубическую фазу с разупорядоченной кислородной подрешеткой.

По данным [40] бинарный оксид  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  был получен по реакции твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовались стехиометрические количества  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Заключительный отжиг был проведен при 1423 К на воздухе в течение 12 часов с последующей закалкой образца в жидкий азот.



По результатам РФА установлено, что сложный оксид  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  имеет структуру браунмиллерита и кристаллизуется в пространственной группе  $Imma$  с параметрами элементарной ячейки:  $a=5.4639(3)$  Å,  $b=15.6486(8)$  Å и  $c=5.5657(3)$  Å (см. рисунок 1.6) [40].

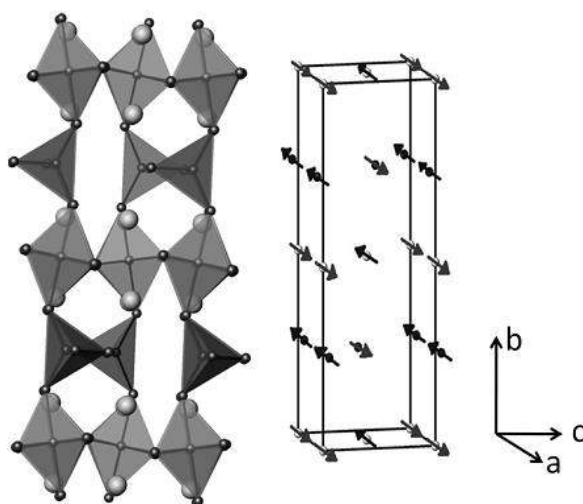


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура оксида  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  [40]

Содержание кислорода существенно влияет и на физико-химические свойства кобальтита стронция: так  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  является ферромагнетиком с температурой Кюри 200 К, а  $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$  проявляет антиферромагнитные свойства с температурой Нееля 570 К [33, 40, 41]. Согласно [42, 43], кубический  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  демонстрирует металлический характер проводимости, тогда как  $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$  проявляет полупроводниковые свойства.

При изучении фазовых равновесий в системе Sr–Co–O на воздухе, помимо описанных выше бинарных оксидов, были получены еще два соединения состава  $\text{Sr}_{14}\text{Co}_{11}\text{O}_{35}$  и  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  [44]. Следует, однако, отметить, что они были зафиксированы только на рентгенограммах образцов, медленно охлажденных до комнатной температуры, и отсутствовали в образцах, закаленных с 1373 К. Диаграмма состояния системы Sr–Co–O на воздухе, полученная в работе [44] приведена на рисунке 1.7.

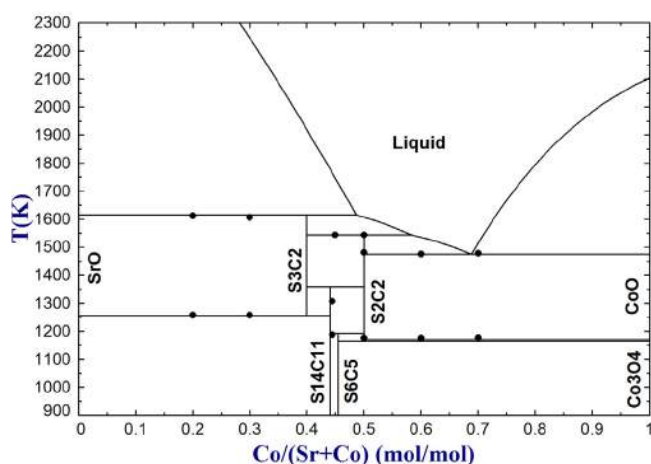


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния системы Sr–Co–O на воздухе [44]

Введение стронция в подрешетку неодима в  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  приводит к образованию твердых растворов общей формулы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

Стронций замещенные твердые растворы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.5$  были получены авторами [45–48] по стандартной керамической технологии из предварительно прокаленных оксидов неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$ . Заключительный отжиг сложных оксидов проведен при 1473 К на воздухе с последующим медленным охлаждением порошков до комнатной температуры со скоростью 100 К/ч.

В работах [49, 50] кобальтиты  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.1 \leq x \leq 0.9$  были получены раствором методом синтеза, с использованием в качестве органических прекурсоров лимонной кислоты и этиленгликоля. Смеси исходных компонентов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , взятых в стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании с последующим добавлением лимонной кислоты или этиленгликоля и раствор выпаривали. Сухой остаток отжигали при 1373 К в токе кислорода в течение трех дней с промежуточными перетирами. Полученные оксиды медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2 К/мин [49, 50].

По результатам РФА установлено, что сложные оксиды  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  имеют перовскитную структуру с орторомбическими искажениями (пр. гр.  $Pbnm$ ) [45–49]. Показано, что увеличение содержания стронция, замещающего неодим в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , приводит к монотонному увеличению параметров и объема элементарных ячеек, что связано с большим радиусом иона стронция по сравнению с ионом неодима.

Дифрактограммы твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.6 < x \leq 0.9$  были проиндексированы в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр.  $Pm-3m$ ) [49, 50]. Однако, согласно данным электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения, при высоких концентрациях стронция ( $x > 0.6$ ) в структуре  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  происходит упорядочение кислородных вакансий вдоль кристаллографической оси  $c$ , приводящее к удвоению параметра ячейки  $c$  и образованию сверхструктуры. Рентгенографические данные для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.6 < x \leq 0.9$  были описаны в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр.  $P4/mmm$ )  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , где  $a_p$  – параметр ячейки базового перовскита [49, 50].

Электротранспортные свойства оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  изучены в работах [45–48]. Проводимость кобальтитов неодима-стронция существенно зависит от количества введенного допанта (см. рисунок 1.8).

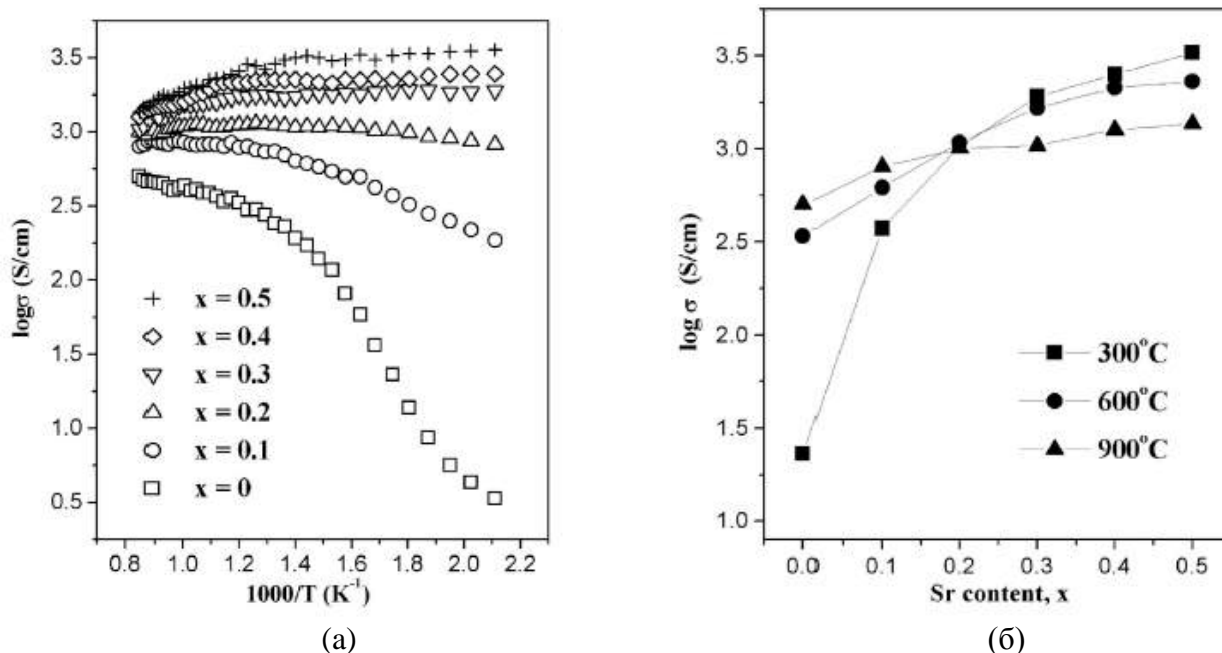


Рисунок 1.8 – Зависимости электрической проводимости от температуры (а) и концентрации стронция (б) для  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  [47]

С увеличением концентрации стронция ( $x$ ) проводимость увеличивается, так как неизоэлектронное замещение неодима на стронций приводит к увеличению средней степени окисления  $3d$ -переходного металла для сохранения условия электронейтральности, т.е. способствует увеличению концентрации носителей заряда  $Co^{4+}$ .

Согласно [48], составы с  $x < 0.3$  демонстрируют полупроводниковый характер проводимости, тогда как оксиды с  $x \geq 0.3$  – металлический. Уменьшение проводимости в высокотемпературном интервале для образцов с  $x \geq 0.3$  связано с выходом кислорода из кристаллической решетки, о чем свидетельствуют термогравиметрические данные, и уменьшением концентрации носителей заряда  $Co^{4+}$ .

Зависимости относительного линейного расширения  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) от температуры в интервале 298–973 К на воздухе представлены на рисунке 1.9 а. Показано, что увеличение содержания стронция в образцах приводит сначала к монотонному уменьшению средних значений коэффициентов термического расширения от  $28 \times 10^6 K^{-1}$  для  $x = 0.0$  до  $17.8 \times 10^6 K^{-1}$  для  $x = 0.3$ , а затем к их незначительному росту до  $19 \times 10^6 K^{-1}$  для  $x = 0.5$  (см. рисунок 1.9 б). По мнению авторов [47], введение  $Sr^{2+}$  в позицию  $Nd^{3+}$  приводит к уменьшению концентрации ионов  $Co^{3+}$  в структуре оксида, за счет их окисления до  $Co^{4+}$ , и, как следствие, к уменьшению количества переходов ионов  $Co^{3+}$  из низкоспинового в высокоспиновое состояние, что в свою очередь приводит к уменьшению КТР твердых растворов  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.3$ . При больших содержаниях стронция  $x \geq 0.4$  зарядовая компенсация осуществляется в основном за счет образования кислородных вакансий, что подавляет переход  $Co^{3+} \Rightarrow Co^{4+}$  и способствует росту коэффициентов термического расширения [47].

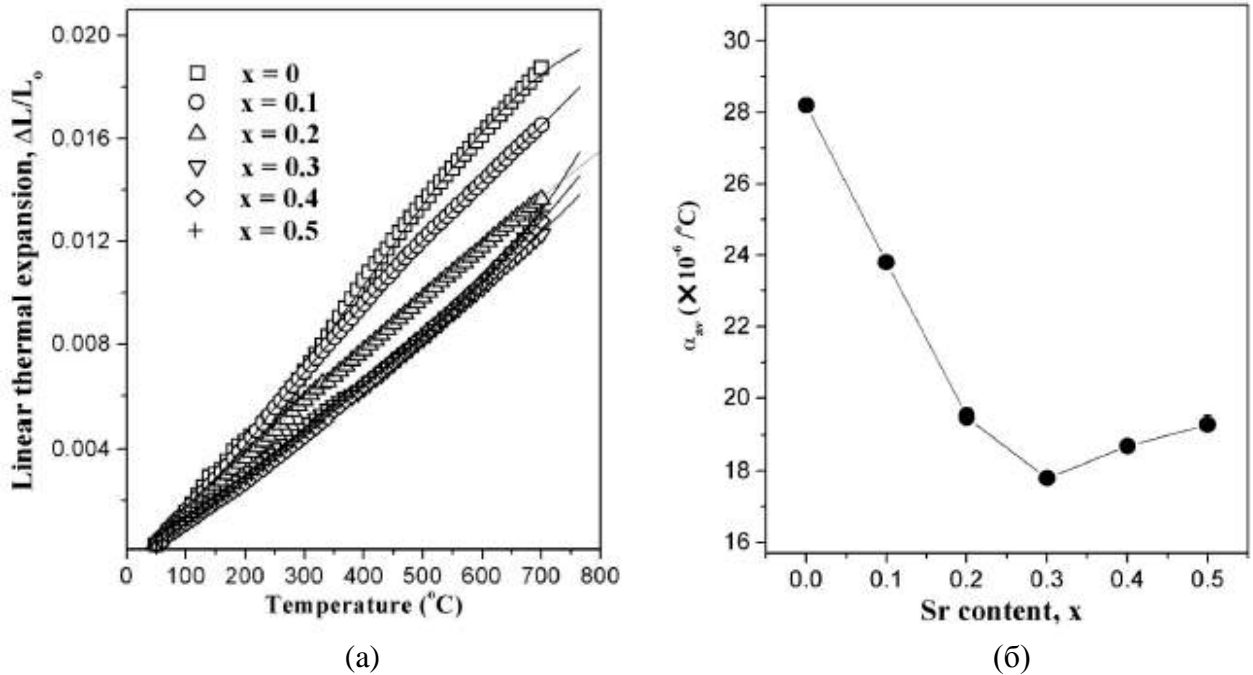


Рисунок 1.9 – Зависимости термического расширения от температуры (а) и средних значений коэффициентов термического расширения от концентрации введенного стронция (б) для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  [47]

### 1.3 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$

Фазовые соотношения в системе  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  –  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  мало изучены [51, 52]. Известно, что введение кобальта в подрешетку железа в  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  приводит к образованию кобальт-замещенных сложных оксидов с общей формулой  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

Твердые растворы  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.5$  были получены по стандартной керамической технологии [52] или раствором методом синтеза, с использованием органических прекурсоров [51].

При синтезе по стандартной керамической технологии смеси оксидов неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , взятых в соответствующих стехиометрических количествах, отжигали на воздухе при 1273 К в течение 2 дней с промежуточными перетирами. Затем образцы были спрессованы в таблетки, и спечены при 1573 К на воздухе [52]. При использовании золь-гель метода оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  растворяли в разбавленной азотной кислоте, нитраты железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  и кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  – в воде. Полученные растворы смешивали с добавлением лимонной кислоты и смесь выпаривали до получения сухого остатка, с последующим отжигом последнего на воздухе при температуре 1073 К в течение 2 часов [51].

На рисунке 1.10 представлены рентгенографические данные для твердых растворов  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) [51]. Можно видеть, что на дифрактограмме оксида номинального состава  $\text{NdFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  помимо основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к оксиду  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

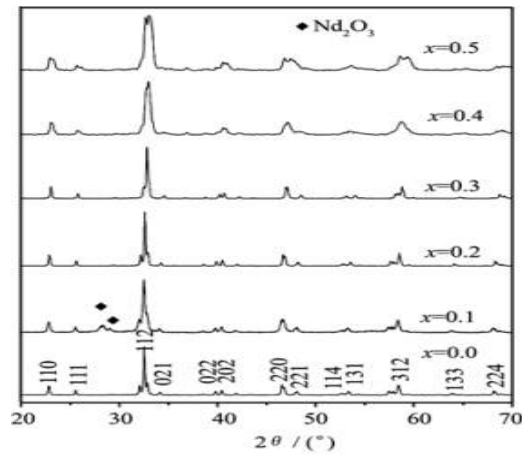


Рисунок 1.10 – Рентгенографические данные твердых растворов  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) [51]

Кристаллическая структура ферритов  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.5$  была описана в рамках орторомбической ячейки пространственной группы  $Pbnm$ . С увеличением концентрации кобальта, замещающего железо в  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются (см. таблицу 1.3) [51].

Таблица 1.3 – Параметры кристаллических решеток твердых растворов  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  [51]

| $x$ | Параметры элементарной ячейки |          |          | Объем, $\text{нм}^3$ |
|-----|-------------------------------|----------|----------|----------------------|
|     | $a$ , нм                      | $b$ , нм | $c$ , нм |                      |
| 0.0 | 0.55640                       | 0.55732  | 0.77936  | 0.236                |
| 0.1 | 0.54438                       | 0.55806  | 0.77848  | 0.236                |
| 0.2 | 0.54329                       | 0.55563  | 0.77607  | 0.234                |
| 0.3 | 0.54139                       | 0.55777  | 0.77218  | 0.233                |
| 0.4 | 0.54190                       | 0.55697  | 0.77125  | 0.232                |
| 0.5 | 0.54187                       | 0.55361  | 0.77480  | 0.232                |

Согласно данным [51] твердые растворы  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  с  $x < 0.3$  проявляют полупроводниковый характер проводимости  $p$ -типа, а с  $x > 0.3$  –  $n$ -типа.

#### 1.4 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

На основе бинарного феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  образуются кобальт-замещенные твердые растворы общей формулой  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

Авторами [53] при 723 К в атмосфере кислорода был получен непрерывный ряд твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ), что хорошо согласуется с результатами, представленными в [54–56]. Полученные оксиды имеют кубическую перовскитоподобную структуру (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и проявляют значительную нестехиометрию по кислороду.

По данным [57], область гомогенности сложных оксидов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , полученных по стандартной керамической и цитратной технологиям при 1373 К на воздухе, лежит в интервале

составов от  $x = 0.0$  до  $x = 0.7$ . На дифрактограммах образцов с  $0.7 < x \leq 0.95$  зафиксированы рефлексы примесной фазы кобальтита стронция  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ .

Кристаллическая структура однофазных оксидов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  с содержанием кобальта  $0.0 \leq x < 0.3$ , подобно незамещенному ферриту стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , была описана в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Дальнейшее замещение ионов железа на ионы кобальта приводило к изменению кристаллографической симметрии и твердые растворы в интервале составов  $0.3 \leq x \leq 0.7$  кристаллизовались в идеальной кубической ячейке (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ).

Параметры элементарных ячеек кобальт-замещенных ферритов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , рассчитанные из рентгенографических данных [57], приведены в таблице 1.4. Внутри области гомогенности оксидов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ) наблюдается монотонное уменьшение параметра кубической ячейки  $a$ , что объясняется размерным эффектом.

Таблица 1.4 – Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , закаленных с 1373 К на воздухе [57]

| $x$                  | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $R_{Br}, \%$ | $R_f, \%$ | $R_p, \%$ |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-----------|-----------|
| пр. гр. $I4/mmm$     |               |               |               |              |           |           |
| 0                    | 10.945(1)     | 10.945(1)     | 7.705(1)      | 0.541        | 1.06      | 10.8      |
| 0.1                  | 10.917(2)     | 10.917(2)     | 7.730(1)      | 0.745        | 1.50      | 12.2      |
| 0.2                  | 10.920(1)     | 10.920(1)     | 7.734(1)      | 1.28         | 1.94      | 11.2      |
| пр. гр. $Pm\bar{3}m$ |               |               |               |              |           |           |
| 0.3                  | 3.870(1)      | 3.870(1)      | 3.870(1)      | 1.94         | 1.94      | 10.6      |
| 0.4                  | 3.867(1)      | 3.867(1)      | 3.867(1)      | 4.90         | 4.98      | 14.0      |
| 0.5                  | 3.865(1)      | 3.865(1)      | 3.865(1)      | 3.69         | 4.13      | 13.6      |
| 0.6                  | 3.864(1)      | 3.864(1)      | 3.864(1)      | 5.20         | 5.88      | 14.3      |
| 0.7                  | 3.863(1)      | 3.863(1)      | 3.863(1)      | 1.22         | 1.14      | 12.1      |

Кристаллическая структура сложного оксида состава  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  как функция от температуры исследована авторами [58, 59] (см. рисунок 1.11).

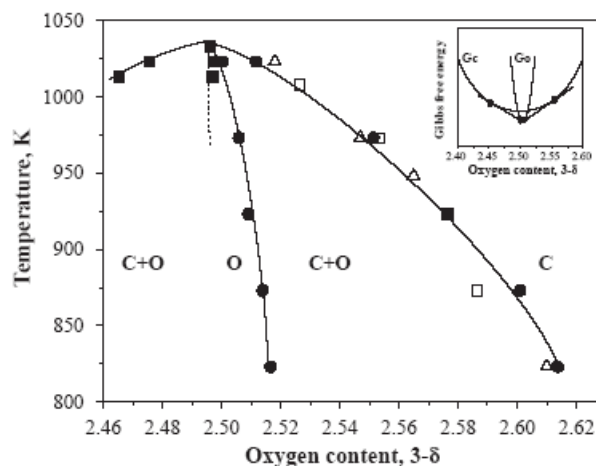


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  для  $2.46 \leq (3-\delta) \leq 2.6$  [58]

Кубическая перовскитоподобная фаза  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  стабильна во всем интервале  $\delta$  при температурах выше 1043 К, тогда как орторомбическая браунмиллеритовая фаза устойчива только при температурах ниже 1043 К и содержании кислорода  $\approx 2.5$  [58, 59].

Согласно данным [58], феррит стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  является антиферромагнетиком с  $T_N = 134$  К, а оксиды  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  с  $x \leq 0.9$  проявляют ферромагнитные свойства с температурой Кюри выше 200 К. Подобно незамещенному ферриту стронция, твердые растворы демонстрируют металлический характер проводимости [53, 58].

### 1.5 Структура и свойства оксидов, образующихся в системе

#### $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$

В системе  $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$  известно о существовании некоторых твердых растворов общей формулой  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  [1, 60–66].

В литературе имеются сведения о методах синтеза, кристаллической структуре и физико-химических свойствах отдельных сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Однако, информация, касающаяся фазовых равновесий в данной системе, отсутствует.

Основные методы синтеза твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Способы получения твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

| Методика синтеза              | Условия синтеза | Состав твердых растворов, $x, y$       | источник |
|-------------------------------|-----------------|--|----------|
| Керамическая технология       | 1273 К, воздух  | $x = 0.2; 0.3$ и $0.0 \leq y \leq 1.0$ | [60]     |
|                               | 1273 К, воздух  | $x = 0.6$ и $y = 0.8$                  | [61]     |
|                               | 1173 К, воздух  | $x = 0.4$ и $0.5 \leq y \leq 1.0$      | [64]     |
| Глицин-нитратный метод        | 973 К, воздух   | $x = 0.4$ и $y = 0.2$                  | [62]     |
| Этиленгликоль-нитратный метод | 1273 К, воздух  | $x = 0.3$ и $0.2 \leq y \leq 1.0$      | [63]     |
| Цитратная технология          | 1373 К, воздух  | $x = 0.2$ и $y = 0.2$                  | [65]     |

Кристаллическая структура твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.2$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$  [60, 65]; с  $x = 0.3$  и  $0.2 \leq y \leq 1.0$  [60, 63] и с  $x = 0.4$  и  $0.5 \leq y \leq 1.0$  [62, 64] хорошо описывалась в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$  [62–64] или  $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$  [60], пространственной группы  $Pbnm$ , тогда как по данным [66], рентгенограмма сложного оксида  $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  была описана в ячейке с ромбоэдрическими искажениями с параметрами:  $a = 5.4232$  Å,  $c = 13.2105$  Å, пространственной группы  $R3c$ . Составы с большим содержанием стронция ( $x = 0.6$ ) кристаллизовались в идеальной кубической структуре [61].

Согласно данным [63], увеличение концентрации кобальта, замещающего железо в структуре  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , приводит к монотонному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , что согласуется с результатами, представленными в [60, 64]. На рисунке 1.12 приведены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек ферритов  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  [63].

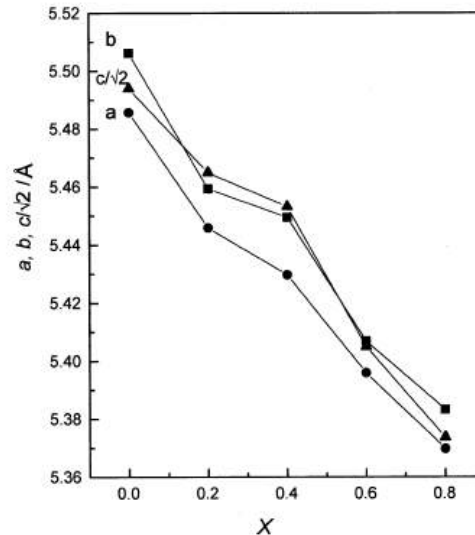


Рисунок 1.12 – Зависимости параметров элементарных ячеек от содержания кобальта в  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  [63]

Электрические свойства сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  изучены в широком интервале температур  $298 \leq T, \text{ K} \leq 1273$  на воздухе [60–66]. Установлено, что введение стронция в подрешетку неодима или кобальта в подрешетку железа приводит к значительному увеличению электропроводности твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  [60, 63].

Показано, что в низкотемпературном интервале проводимость замещенных ферритов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  при  $x = 0.3$  и  $0.2 \leq y \leq 1.0$  и  $x = 0.4$  и  $0.5 \leq y \leq 0.8$  с ростом температуры монотонно увеличивается, достигает своего максимального значения, и, затем, с последующим увеличением температуры, падает [60–64]. В качестве примера, на рисунке 1.13 приведены зависимости общей электропроводности  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.4$ ) от температуры на воздухе.

Составы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.2$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$  [60] и  $x = 0.3$  и  $0.0 \leq y \leq 0.2$  [63] демонстрируют полупроводниковый характер проводимости во всем исследованном интервале температур на воздухе. В ряду твердых растворов  $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  зафиксирован переход от металлического типа проводимости к полупроводниковому при  $y \approx 0.2$  (см. рисунок 1.13 б) [64].



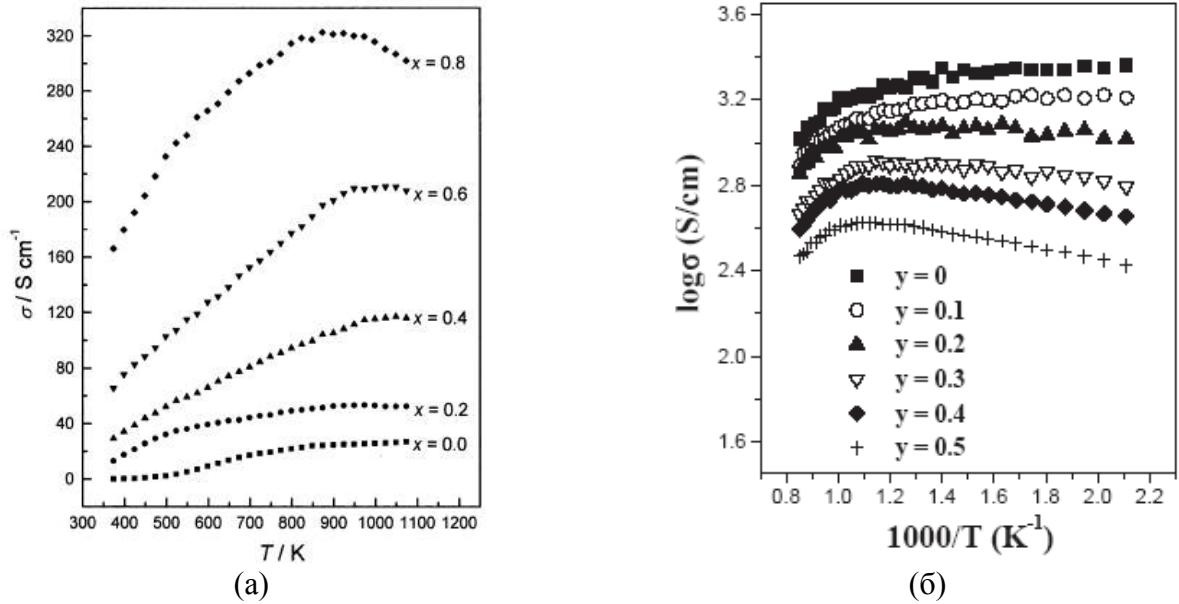


Рисунок 1.13 – Зависимости электрической проводимости от температуры для  $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  [63] (а) и  $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  [64] (б)

Расчитанные значения энергии активации исследованных оксидов характерны для переноса заряда поляронами малого радиуса (см. таблицу 1.6).

Таблица 1.6 – Значения энергий активации проводимости сложных оксидов  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$

| Состав   | Температурный интервал, К | $E_a$ , эВ | источник |
|--|---------------------------|------------|----------|
| $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ | 473–1073                  | 0.11       | [63]     |
| $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$ | 373–623                   | 0.11       |          |
| $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.4}Co_{0.6}O_{3-\delta}$ | 373–648                   | 0.10       |          |
| $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$ | 373–1073                  | 0.08       |          |
| $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ | 298–873                   | 0.12       | [62]     |
| $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$ | 473–973                   | 0.06       | [64]     |
| $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_{3-\delta}$ |                           | 0.07       |          |
| $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.6}O_{3-\delta}$ |                           | 0.084      |          |
| $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ |                           | 0.094      |          |

Термические свойства замещенных ферритов  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  изучены в работах [61–64, 66]. На рисунке 1.14, в качестве примера, представлены зависимости относительного линейного расширения керамических брусков  $Nd_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  от температуры на воздухе.

Увеличение наклона зависимостей  $\Delta L/L_0$  в высокотемпературном интервале ( $T > 900\ K$ ) связано с уменьшением степени окисления ионов железа и кобальта при образовании кислородных вакансий и увеличением радиусов  $3d$ -переходных металлов, что приводит к расширению кристаллической решетки и значительному увеличению величины КТР [63]. Средние значения коэффициентов термического расширения  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  приведены в таблице 1.7.

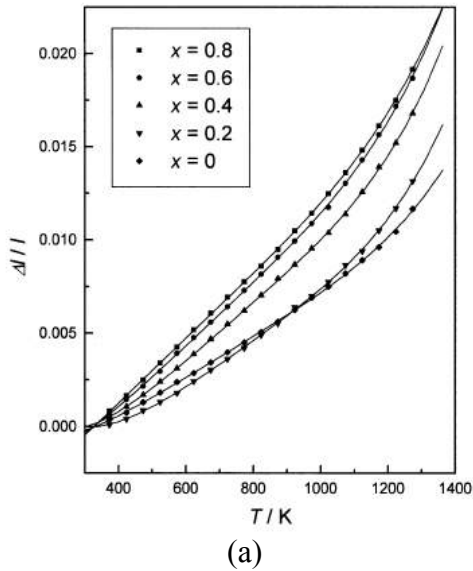


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость относительного линейного расширения  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе [63]

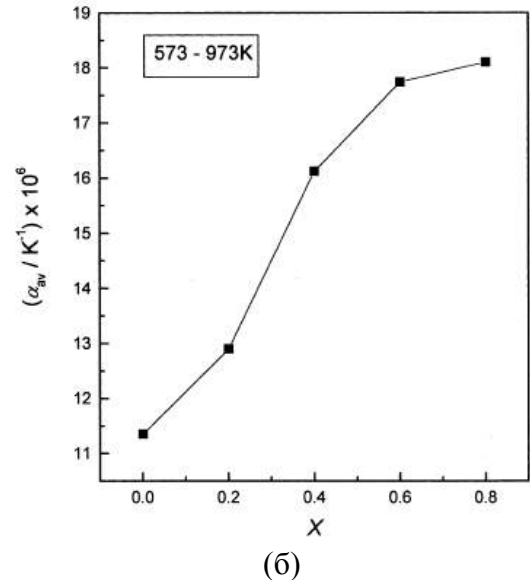


Рисунок 1.15 – Зависимость среднего коэффициента термического расширения ( $\alpha_p$ ) от содержания кобальта в  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  [63]

Таблица 1.7 – Значения средних коэффициентов термического расширения (ЛКТР) для твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе

| Состав  | Температурный интервал, К | $\alpha_p \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ | источник |
|---|---------------------------|--------------------------------------|----------|
| $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ | 298–1273                  | 20.3                                 | [61]     |
| $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 373–1273                  | 17.5                                 | [62]     |
|   | 373–973                   | 13.2                                 |          |
|   | 973–1273                  | 25.7                                 |          |
| $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 773                       | 12.84                                | [63]     |
|   | 973                       | 14.71                                |          |
| $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ | 773                       | 15.86                                |          |
|   | 973                       | 17.74                                |          |
| $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ | 773                       | 17.22                                |          |
|   | 973                       | 19.70                                |          |
| $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ | 773                       | 17.50                                |          |
|   | 973                       | 20.0                                 |          |
| $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ | 323–1073                  | 19.75                                | [64]     |
| $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ |                           | 19.4                                 |          |
| $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ |                           | 18.7                                 |          |
| $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ |                           | 18.1                                 |          |
| $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ |                           | 16.75                                |          |
| $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 973                       | 10.91                                | [65]     |

Отметим, что введение кобальта в подрешетку железа в  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  приводит к существенному росту коэффициентов термического расширения (см. рисунок 1.15).

## 1.6 Постановка задачи исследования

Обзор литературных данных показал, что на сегодняшний день не ослабевает интерес исследователей к перовскитоподобным соединениям на основе редкоземельных и  $3d$ -переходных металлов с целью выявления возможности использования этих материалов в качестве электродов для твердооксидных топливных элементов, кислородных датчиков, катализаторов и кислородных мембран.

К настоящему времени накоплен достаточно обширный материал, касающийся бинарных оксидов состава  $\text{NdMeO}_{3-\delta}$  и  $\text{SrMeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), в частности их термодинамической стабильности и фазовых равновесий в соответствующих системах. Подробно описаны методы получения, кристаллическая структура и физико-химические свойства (кислородная нестехиометрия, электрические, магнитные и каталитические свойства) данных соединений. Информация, касающаяся твердых растворов на их основе, весьма малочисленна. Сведения о структуре и свойствах ферритов, частично замещенных по А- или В-подрешеткам общего состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , представлены только в узком интервале концентраций допанта до  $x/y = 0.5$ . Сложные оксиды с одновременным замещением по А- и В-позициям  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  также изучены недостаточно. В литературе имеются некоторые экспериментальные данные, касающиеся границ существования, структуры и свойств отдельных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Систематических исследований фазовых соотношений в данной системе не проводилось. Все это делает актуальной работу по получению более полной информации об оксидных материалах, образующихся в системах на основе неодима, стронция и  $3d$ -переходных металлов ( $\text{Fe}, \text{Co}$ ).

Таким образом, 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 указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить границы 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. Изучить кристаллическую структуру образующихся твердых растворов  $(\text{Nd}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  и получить концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от их состава;

3. Исследовать фазовые соотношения в системе  $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$  и построить изобарно-изотермическое сечение диаграммы состояния при 1373 К на воздухе;
4. Получить зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$  от температуры на воздухе и исследовать влияние концентрации и природы допанта на величину кислородной нестехиометрии;
5. Измерить общую электропроводность оксидов  $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры на воздухе;
6. Определить термическую и химическую совместимость  $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$  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. Сконструировать и аттестовать модельную ячейку топливного элемента с использованием в качестве катодного материала оксидов  $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ .

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

### 2.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов

Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$ , предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, оксалат железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и металлический кобальт  $\text{Co}$ . Металлический кобальт получили восстановлением из оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 673–873 К в токе водорода. Для синтеза сложных оксидов  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  использовали оксиды самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  и магния  $\text{MgO}$ , нитрат церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  и металлический галлий  $\text{Ga}$ . Квалификации и режимы отжига исходных компонентов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Квалификация и режимы отжига исходных компонентов

| <i>Реактив</i>  | <i>Квалификация</i> | <i>Температура прокаливания, К</i> | <i>Время прокаливания, ч</i> |
|---|---------------------|------------------------------------|------------------------------|
| $\text{Nd}_2\text{O}_3$                               | НО-Л                | 1373                               | 12                           |
| $\text{Sm}_2\text{O}_3$                               | СмО-Л               | 1373                               | 12                           |
| $\text{La}_2\text{O}_3$                               | Лао-Д               | 1373                               | 12                           |
| $\text{SrCO}_3$                                       | ч.д.а.              | 773                                | 5                            |
| $\text{MgO}$  | ч.д.а.              | 773                                | 5                            |
| $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$   | ч.д.а.              | –                                  | –                            |
| $\text{Co}_3\text{O}_4$                               | ч.д.а.              | –                                  | –                            |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ | ч.д.а.              | –                                  | –                            |

После прокаливания оксид неодима вследствие его высокой гигроскопичности, вынимали из разогретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы. Навески необходимых компонентов рассчитывали по известным массам  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  по формуле:

$$m_x = \frac{n_x M_x m_{\text{Nd}_2\text{O}_3}}{n_{\text{Nd}_2\text{O}_3} M_{\text{Nd}_2\text{O}_3}} \quad (2.1)$$

где  $m_x$  – масса навески компонента  $x$ , г;  $m_{\text{Nd}_2\text{O}_3}$  – масса навески  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , г;  $M_{\text{Nd}_2\text{O}_3}$  – молекулярная масса  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , г/моль;  $M_x$  – молекулярная масса компонента  $x$ , г/моль;  $n_{\text{Nd}_2\text{O}_3}$  – число молей  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ;  $n_x$  – число молей компонента  $x$ .

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Для этого навески исходных компонентов оксида неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$ , оксалата железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и металлического кобальта  $\text{Co}$ , взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в 4.5 М азотной кислоте  $\text{HNO}_3$  (квалификация ос.ч.) при нагревании. Далее добавляли эквимольное количество глицерина  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

(квалификация ч.д.а.), необходимое для полного восстановления нитрат-ионов, и полученный раствор выпаривали в фарфоровой чашке. Сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 298–1273 К. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 100–120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта через 10–12 часов. Образцы каждый раз закаливали на воздухе на комнатную температуру, вынимая из горячей печи на металлическую охлажденную пластину. Скорость охлаждения образцов при этом достигала 300–500 град/мин.

Для получения  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  навеску оксида самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании, а навеску нитрата церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  – в большом количестве воды. Далее растворы смешивали, добавляли эквимолярное количество глицерина и выпаривали. Полученный сухой остаток отжигали при 1273 К в течение 12 часов и при 1373 К в течение 36 часов с промежуточными перетираниями.

Для получения  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3.6}$  навески исходных компонентов оксидов лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , магния  $\text{MgO}$  и карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$ , взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Металлический галлий растворяли в азотной кислоте отдельно в течение 24 часов. Далее растворы смешивали, добавляли эквимолярное количество глицерина, и выпаривали в фарфоровой чашке. Сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 298–1273 К, затем отжигали при 1373 К в течение 36 часов на воздухе с промежуточными перетираниями. Окончательную термическую обработку проводили при 1573 К в течение 12 часов на воздухе.

Для определения фазового состава полученные образцы анализировали методом рентгенофазового анализа.

## 2.2 Методика рентгеновских исследований

Метод рентгенофазового анализа (РФА) позволяет идентифицировать вещество в смеси по набору его межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительных интенсивностей рассеивания ( $I/I_0$ ). Межплоскостные расстояния рассчитываются по формуле Вульфа-Брэггов:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2.2)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние;  $\Theta$  – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей;  $n$  – порядок отражения ( $n=1$ );  $\lambda$  – длина волны падающего излучения.

Определение фазового состава исследуемых образцов проводили на дифрактометрах Inel Equinox 3000 в Fe излучении ( $\lambda=1.93609 \text{ \AA}$ ) и Shimadzu XRD 7000 в Cu излучении ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) с применением монохроматора из пиролитического графита. 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, в зависимости от поставленных задач. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak».

Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе «Celref 3» и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof 2011». В основе этой программы лежит сравнение экспериментального профиля дифрактограмм с теоретически рассчитанным для данной структуры. При этом уточняются как структурные параметры (координаты атомов, заселенность позиций), так и профильные параметры (полуширины линий, масштабный коэффициент, параметр функции, описывающий профиль, постоянные кристаллической ячейки, коэффициенты фона, общий тепловой фактор).

Критериями качества уточнения являлись факторы сходимости: профильный –  $R_p$ , взвешенный профильный –  $R_{wp}$ , брэгговский –  $R_{Br}$ , структурный –  $R_f$  и ожидаемый –  $R_{exp}$ .

Уточнение кристаллической структуры было выполнено методом Ритвелда с использованием профильной функции Псевдо-Войта.

### **2.3 Метод просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии**

С целью уточнения структуры, определенной методом рентгеновского анализа, и выявления возможных сверхструктурных упорядочений в сложном оксиде состава  $Nd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3.8}$  использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая методы высокоразрешающей ПЭМ и электронно-дифракционные (ЭД), а также методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследования проводились на микроскопе Tecnai 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 ускоряющем напряжении и UT (ultra twin) объективной линзой.

Порошкообразный образец для ПЭМ исследований перетирался в агатовой ступке с добавлением метанола и полученную суспензию наносили на углеродную микродырчатую пленку, нанесенную на поддерживающую медную сетку.

Исследования проведены на оборудовании лаборатории CRISMAT, Кан, Франция.

### **2.4 Термогравиметрический анализ**

Термогравиметрические исследования проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 PC, позволяющем фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

ТГ-установка состоит из весов непрерывного взвешивания, печи, приборов, регистрирующих температуру и программного регулятора температуры. На рисунке 2.1 показана схема термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH.

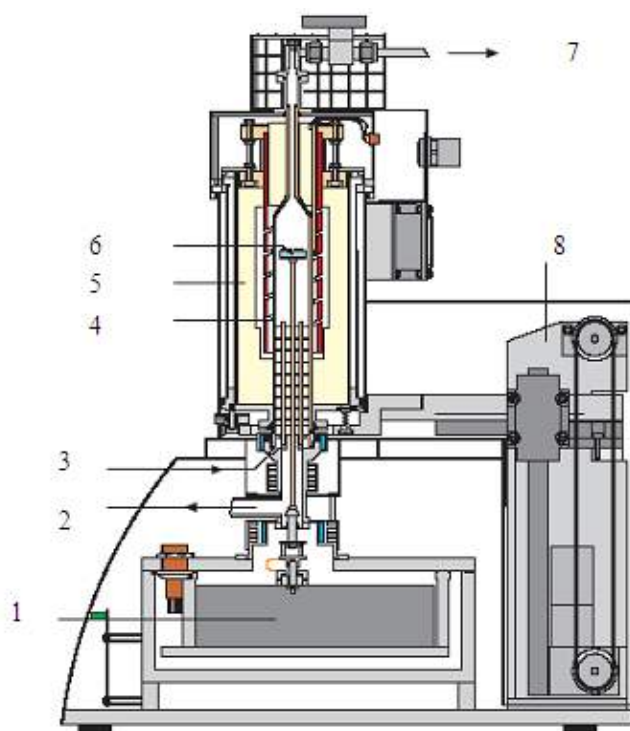


Рисунок 2.1 - Схема термовесов Netzsch STA 409 PC:

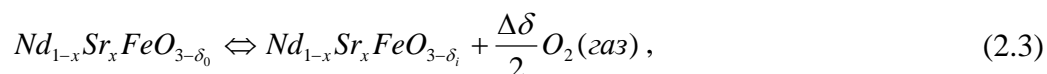
1 – весовой блок; 2 – вакуумный фланец; 3 – ввод газа; 4 – вакуумплотная алундовая защитная труба; 5 – печь; 6 – тигель с образцом; 7 – выход газа; 8 – механизм подъема печи

Измерения проводили в статическом и динамическом режимах.

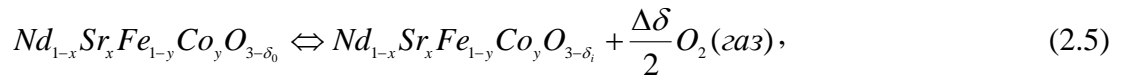
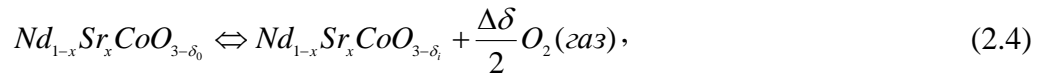
В статическом режиме образец (навеска 0.5–1.5 г), предварительно взвешенный в платиновом или алундовом тигле, нагревали на воздухе до температуры начала измерений и выдерживали в течение 4–8 часов до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Исследуемый интервал температур 298–1373 К на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 100 К.

В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 1–2 К/мин от комнатной температуры до 1373 К на воздухе.

Обратимые изменения массы образцов свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазой происходит только по кислороду по реакции:







где  $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$  – относительная кислородная нестехиометрия;  $\delta_0$  – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при начальных условиях  $T^\circ, P_{\text{O}_2}^\circ$ ;  $\delta_i$  – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих  $T_i, P_{\text{O}_2i}$ .

Величина  $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$  связана с регистрируемыми изменениями массы образцов при переходе от начальных условий к текущим следующим соотношением:

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta m \cdot M}{m_0 \cdot M_{\text{O}}}, \quad (2.6)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим;  $m_0$  – масса образца при фиксированных параметрах  $T^\circ, P_{\text{O}_2}^\circ$ , принятых за начало отсчета;  $M$  – молекулярная масса оксида;  $M_{\text{O}}$  – атомная масса кислорода.

## 2.5 Методика определения абсолютного значения нестехиометрии прямым восстановлением образцов в токе водорода

Для перехода от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной необходимо получить хотя бы одно абсолютное значение  $\delta$  при любых значениях  $T$  и  $P_{\text{O}_2}$ . Определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методом полного восстановления образцов в токе водорода. Восстановление проводили непосредственно в ТГ установке до оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$  и металлических  $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$  в двух параллелях.

Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода Спектр-М. Пропуская водород в ячейку, фиксировали изменение массы образцов во времени. При достижении постоянства массы образцов в течение 10–12 часов, реакцию считали законченной.

Значение абсолютной нестехиометрии  $\delta$  рассчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{M}{15.9994} - \frac{m_0 \cdot M_{\text{Red}}}{15.9994 \cdot m_{\text{Red}}} \quad (2.7),$$

где  $M$  – молекулярная масса стехиометрических оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$  и  $y = 0.3$ ;  $x = 0.7, 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$ );  $M_{\text{Red}}$  – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов;  $m_0$  – навеска  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  при  $T^\circ$  на воздухе;  $m_{\text{Red}}$  – масса образца после восстановления при  $T^\circ$  в атмосфере водорода; 15.9994 – атомная масса кислорода.

## 2.6 Методика определения абсолютного значения нестехиометрии с использованием йодометрического титрования

Определение абсолютного значения кислородного дефицита с использованием метода йодометрического титрования проводили в шести/восьми параллелях на образцах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) 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  $y = 0.3$ ;  $x = 0.7$  и  $0.3 \leq y \leq 0.7$ ), медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе.

Йодометрический метод (косвенный) основан на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком йодида калия (KI). В этом методе титрование йода ведут обычно тиосульфатом натрия.

Рабочие растворы тиосульфата натрия готовили из перекристаллизованного препарата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , с последующей установкой точной концентрации по дихромату калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Определение концентрации раствора тиосульфата натрия проводили в шести параллелях. Для этого точную навеску дихромата калия (~0.005 г) растворяли в растворе хлороводородной кислоты (1:2), содержащей йодид калия. В ходе данного процесса происходит окислительно-восстановительная реакция с выделением йода (2.8). Далее выделившийся йод титровали ~0.01 н раствором тиосульфатом натрия (2.9).



Концентрацию рабочего раствора тиосульфата натрия рассчитывали по формуле:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \cdot m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} \quad (2.10)$$

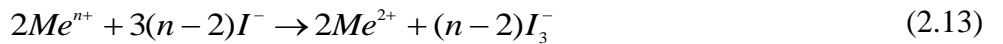
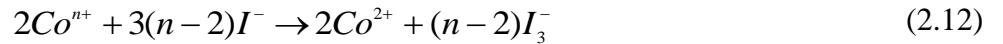
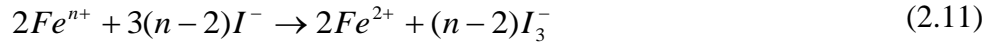
где  $m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  – навеска  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , г;  $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  – молярная масса  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , г/моль;  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – объем тиосульфата натрия, мл, пошедший на титрование данной навески  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Йодометрическое титрование проводили с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (НПФ «Аквилон») с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым индикаторным электродом. При этом титратор автоматически добавлял раствор титранта ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), измерял потенциал ( $\varphi$ ) платинового окислительно-восстановительного электрода относительно хлорсеребряного и строил кривую титрования  $\varphi=f(V_{\text{S}_2\text{O}_3})$ . До точки эквивалентности потенциал платинового электрода определяется потенциалом пары  $\text{I}_2/\text{I}^-$ , после –  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Индикатором окончания титрования, таким

образом, служило резкое и значительное изменение потенциала платинового электрода. Точность определения объема титранта составляет  $\pm 0.001$  мл, потенциал индикаторного платинового электрода определялся с точностью  $\pm 0.1$  В.

Эксперименты по определению содержания кислорода в сложных оксидах проводили следующим образом. Точные навески оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) 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  $y = 0.3$ ;  $x = 0.7$  и  $0.3 \leq y \leq 0.7$ ) растворяли в растворе хлороводородной кислоты в присутствии йодида калия при постоянном перемешивании и небольшом нагревании (кроме кобальтитов). Далее титровали выделившийся йод тиосульфатом натрия с точно установленной концентрацией.

При растворении образцов в растворе соляной кислоты, содержащей избыток KI, происходят следующие процессы:



где  $n^+$  – средняя степень окисления железа в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , кобальта в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и 3d-металла в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ .

Условие электронейтральности для всех исследованных образцов можно записать следующим образом:

$$3 \cdot (1-x) + 2 \cdot x + n = 2 \cdot (3-\delta) \quad (2.14)$$

Используя условия электронейтральности и законы химической эквивалентности, с помощью программы Maple15 были получены окончательные выражения для расчета абсолютной нестехиометрии по кислороду для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.9$ ) 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  $0.3 \leq y \leq 0.7$ ) соответственно:

$$\delta = \frac{1000 \cdot m \cdot (1+x) - 248.0872 \cdot N \cdot V + 56.622 \cdot N \cdot V \cdot x}{2000 \cdot m - 15.9994 \cdot N \cdot V} \quad (2.15)$$

$$\delta = \frac{2 \cdot (2500 \cdot m - 620213 \cdot N \cdot V + 141550 \cdot N \cdot V \cdot x + 2500 \cdot x \cdot m)}{(79997 \cdot N \cdot V - 10000 \cdot m)} \quad (2.16)$$

$$\delta = \frac{-5000 \cdot m + 1240426 \cdot N \cdot V - 283100 \cdot N \cdot V \cdot x + 15431 \cdot N \cdot V \cdot y - 5000 \cdot x \cdot m}{(79997 \cdot N \cdot V - 10000 \cdot m)} \quad (2.17)$$

где  $N_{Na_2S_2O_3}$  – нормальность раствора  $Na_2S_2O_3$ , моль-экв/л;  $V_{Na_2S_2O_3}$  – объем тиосульфата натрия, мл, пошедший на титрование данной навески образца;  $m$  – навеска исследованного оксида;  $x$  – содержание стронция;  $y$  – содержание кобальта.

## 2.7 Методика измерений линейного коэффициента термического расширения

Измерение линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамических материалов необходимо для определения возможности получения прочного контакта материала с другими частями электрохимического устройства (электродами, токопроводами, герметиками и др.).

Порошки исследуемых оксидов  $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ),  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ) и  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$  и  $y = 0.3$ ), полученных по глицерин-нитратной технологии, перетирали в ступке с добавлением 2–3 капель этилового спирта до полусухого состояния и прессовали под давлением 70–80 бар в форме брусков размером 3×3×25 мм с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при температуре 1573 К для  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ); при 1623 К для  $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ), и  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$  и  $y = 0.3$ ) в течение 24 часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1 К/мин. Рассчитанная относительная плотность спеченных брусков оставила 90 – 95% от теоретически возможной.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL 402C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 298–1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин (см. рисунок 2.2).

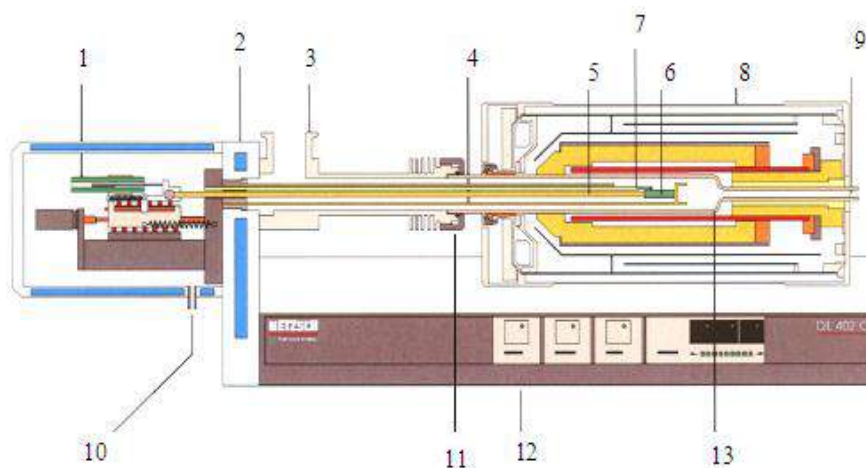


Рисунок 2.2 – Схема dilatометра DIL 402 C:

1 – датчик перемещения; 2 – термостатируемый корпус; 3 – вакуумный фланец; 4 – держатель образца; 5 – толкатель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – печь; 9 – выход газа на анализ; 10 – вход газа; 11 – фиксирующая гайка; 12 – основание dilatометра; 13 – вакуумная алюминиевая труба

Погрешность измерения изменения длины образца составляет 0.01 мкм. Первоначальную длину образца ( $L_0$ ) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Изобарический линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) определяли в соответствии с уравнением:

$$КТР = \sqrt[3]{\alpha_p} = \sqrt[3]{\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (2.18)$$

из наклона экспериментальных зависимостей  $\Delta L/L=f(T)$ , где  $\alpha_p$  – коэффициент термического расширения,  $L_0$  – длина образца при комнатной температуре,  $\Delta L$  – текущее изменение длины образца,  $T$  – температура.

### 2.8 Методика измерения общей электропроводности 4-х электродным методом

Для измерения электропроводности высокопроводящих материалов с  $R < 1$  Ом использовали 4-х электродный метод. Суть 4-х электродного метода измерения проводимости заключается в том, что ток пропускается между двумя внешними «токовыми» электродами, а сопротивление рассчитывается по измеренному току и напряжению между внутренними «потенциальными» электродами. Достоинство используемого метода в том, что в измерительной цепи вследствие большого сопротивления вольтметра (не менее 10 МОм) практически не течет ток, и, следовательно, сопротивление контактов не вносит вклад в измеряемое сопротивление, даже если оно в несколько раз больше сопротивления образца.

На рисунке 2.3 приведена принципиальная электрическая схема измерения электропроводности четырех-контактным методом с помощью вольтметра (в качестве которого можно использовать нановольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401A).

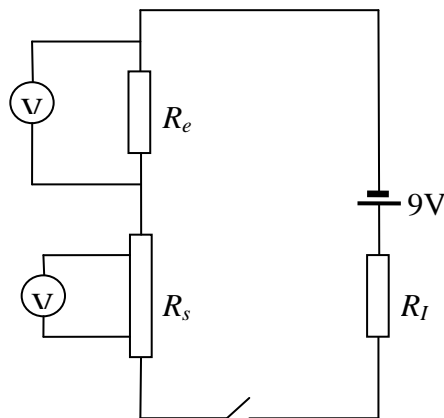


Рисунок 2.3 – Принципиальная электрическая схема измерения общей электропроводности 4-х контактным методом

Измерения общей электропроводности проводили на спеченных образцах  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.3, 0.7$ ) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.7$  и  $y = 0.3$ ), приготовленных по методике, описанной в разделе 2.7. На керамических брусках фиксировали платиновые контакты и закрепляли их в ячейке специальной конструкции (см. рисунок 2.4). Затем ячейку помещали в высокотемпературную печь. Измерения проводили в температурном интервале 298-1373 К на воздухе. Поддержание температурного режима и регистрацию сопротивления осуществляли с помощью регулятора Zirconia318 и программы, написанной в среде LabView 8.5.

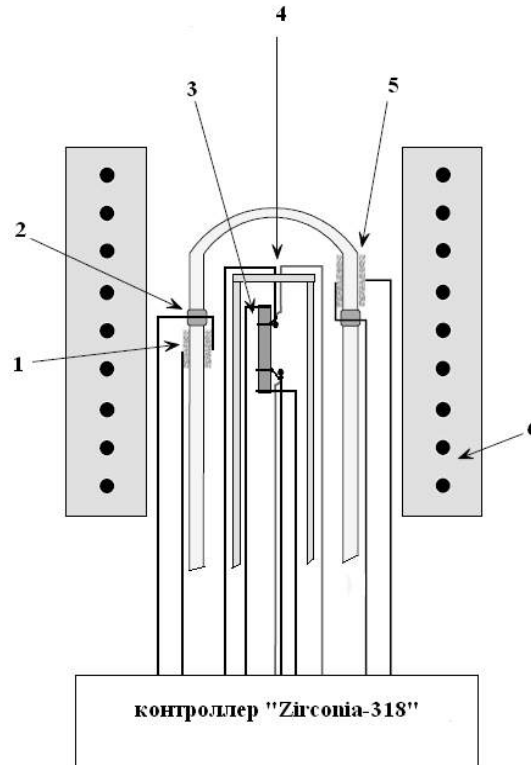


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема установки для измерения общей электропроводности: 1 – датчик парциального давления кислорода; 2 – высокотемпературное герметизирующее стекло; 3 – образец; 4 – термопара; 5 – электрохимический насос; 6 – высокотемпературная печь.

Сопротивление образца определяют по формуле:

$$R_s = \frac{R_e U_s}{U_e} \quad (2.19),$$

где  $U_s$ ,  $U_e$  – падения напряжения на образце и на эталонном резисторе, соответственно.

Удельную электропроводность  $\sigma$  (См/см) рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R_s S} \quad (2.20),$$

где  $R_s$ ,  $l$  и  $S$  – сопротивление (Ом), длина (см) и площадь поперечного сечения (см<sup>2</sup>) образца, соответственно.

## 2.9 Методика конструирования и аттестации топливного элемента

Топливные элементы представляют собой электрохимические устройства, в которых энергия химической реакции топлива и окислителя, непрерывно и отдельно подводимых к электродам, превращается в электрическую энергию.

Твердооксидные топливные элементы состоят из двух пористых электродов (катод и анод), которые разделены плотной газонепроницаемой мембраной из твердого кислород-проводящего или протон-проводящего электролита. Эксплуатация таких устройств происходит обычно при температурах 873–1273 К.

При конструировании топливной ячейки использовали молибдат стронция состава  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  в качестве анодного материала, стронций-замещенные сложные оксиды  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  – в качестве катода и допированный магнием галлат лантана-стронция  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) – в качестве электролита.

Предварительно была проведена оценка химического взаимодействия между материалом катода  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  и электролита  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  в условиях сборки топливного элемента, т.е. при 1573 К на воздухе в течение 1 часа.

Порошок галлата лантана-стронция, полученный по глицерин-нитратной технологии, подробно описанной в разделе 2.1, перетирали в ступке с добавлением 2–3 капель этилового спирта до полусухого состояния и прессовали под давлением 70–80 бар в форме таблеток диаметром 10 мм с помощью гидравлического пресса. Полученные таблетки спекали на воздухе при температуре 1673 К в течение 24 часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1 К/мин. После отжига таблетки подвергали механической обработке. Толщина отшлифованной керамической таблетки составляла 0.5 мм.



Рисунок 2.5 – Схема конструкции ячейки:

1 – катод  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  или  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ; 2 – анод  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ ; 3 – электролит  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ ; 4 – прослойка из  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ; 5 – платиновые коллекторы тока

Для предотвращения химического взаимодействия между материалом катода  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  или  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  и электролита  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  использовали прослойку из стабилизированного самарием диоксида церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . Для этого под действием ультразвука была получена суспензия порошка  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  в этиловом спирте,

которую затем наносили кисточкой на поверхность таблетки электролита, и припекали при температуре 1573 К на воздухе в течение 1 часа.

Аналогично на поверхность таблетки электролита были нанесены суспензии электродов:  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  или  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  (см. рисунок 2.5). Электроды припекали при 1573 К на воздухе в течение 1 часа вместе с платиновыми коллекторами тока, к которым затем были присоединены платиновые токоподводы **5** (см. рисунок 2.6). Нагрев и охлаждение в процессе припекания электродов проводили со скоростью 1 К/мин.

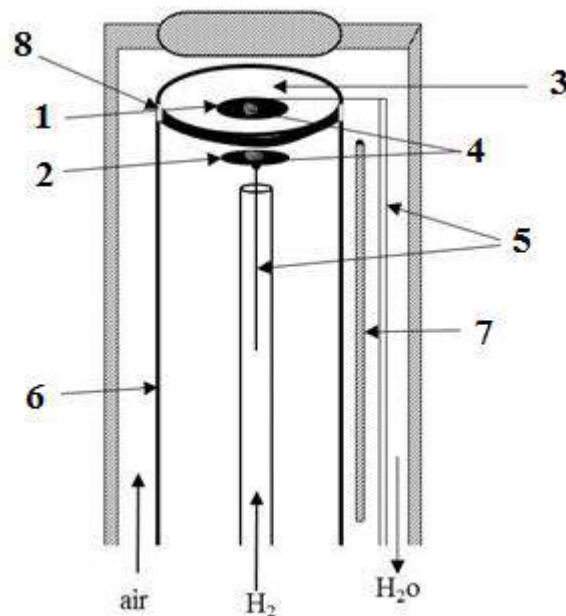


Рисунок 2.6 – Схема тестовой ячейки: 1 – катод  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  или  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ; 2 – анод  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ ; 3 – электролит  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ ; 4 – платиновые коллекторы тока; 5 – платиновые токоподводы; 6 – алуноводная трубка; 7 – термопара; 8 – трубка из YSZ

Для разделения катодного и анодного пространства таблетка электролита с нанесенными электродами была приклеена к керамической трубке **8** при помощи высокотемпературного стекла. Заклейку осуществляли при температуре 1458 К в течение 5 минут (скорость нагрева/охлаждения 1 К/мин).

Подготовленную таким образом ячейку помещали в высокотемпературную печь. В качестве топлива использовали водород (влажность 2%), который получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода Спектр-М. В качестве окислителя выступал кислород воздуха. Аттестацию топливных ячеек осуществляли путем снятия вольт-амперных характеристик при фиксированной температуре.



### 3. 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 даже в виде пространственной фигуры затруднительно. Очевидно, что в данном случае необходимо рационально выбрать компоненты системы. При использовании в качестве компонентов простых оксидов, можно перейти к рассмотрению более простой 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  $P_{\text{O}_2}$ ,  $T = \text{const}$  является правильный тетраэдр, вершины которого соответствуют чистым компонентам, грани – соответствующим тройным системам, а объем тетраэдра – исследуемой четверной системе. Середины ребер такого тетраэдра будут соответствовать составам с соотношением металлических компонентов 1:1, т.е. в нашем случае сложным оксидам составов:  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  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 (кислород участвует при образовании сложных оксидов из соответствующих простых), состав конденсированных фаз по кислороду из диаграммы не определяется, а приписывается равным его равновесному содержанию при этих условиях ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ). Соединяя середины соответствующих ребер тетраэдра, получаем квадратное сечение изобарно-изотермической диаграммы состояния  $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$  (см. рисунок 3.1).

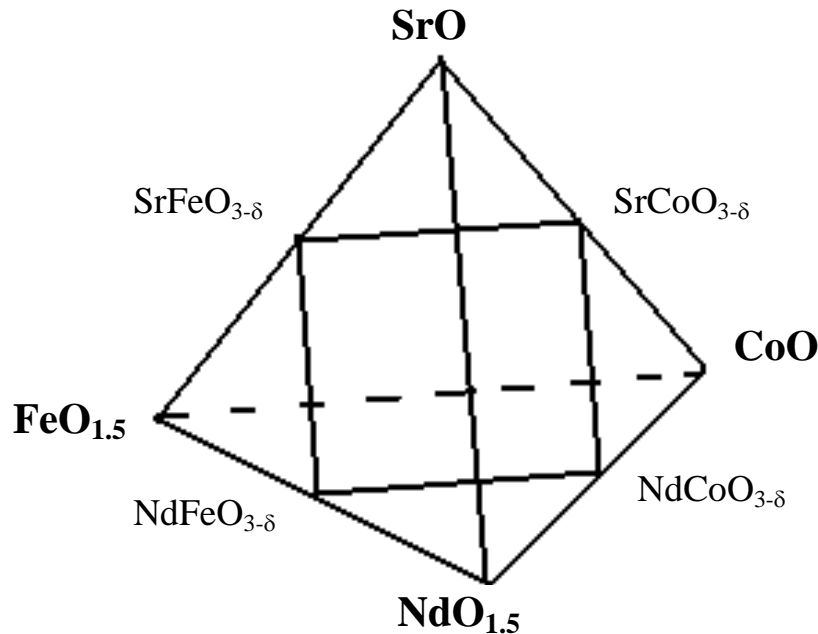


Рисунок 3.1 – Изобарно-изотермическое сечение тетраэдра  $\text{NdO}_{1.5} - \text{SrO} - \text{FeO}_{1.5} - \text{CoO}$  плоскостью, проходящей через середины ребер

Таким образом, удобным геометрическим образом диаграммы состояния квазичетверной системы  $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$  может служить квадрат составов. Для построения такого рода диаграмм необходимо предварительное изучение фазовых равновесий

на разрезах в соответствующих тройных 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  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  –  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  в изучаемых условиях достаточно подробно описана ранее [57], поэтому дополнительных исследований по ней в данной работе не проводили. Было установлено [57], 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 кобальтиту стронция  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ . 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.  $Pm3m$ ) [57].

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

Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  –  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  проводили при 1373 К на воздухе. Для этого по методике, описанной в разделе 2.1, были приготовлены образцы общего состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в интервале  $0.0 \leq x \leq 1.0$  с шагом 0.05–0.1.

По результатам РФА установлено, что бинарные оксиды  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.0$ ) и  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ( $x = 1.0$ ) в условиях эксперимента были получены однофазными.

Дифрактограмма феррита неодима  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  хорошо описывалась в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки с параметрами:  $a = 5.453 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.581 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.763 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Pbnm$ ), что неплохо согласуется с данными [8]. На рис. 3.2 представлена рентгенограмма  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Вид разностной кривой свидетельствует о хорошей сходимости расчета и эксперимента.

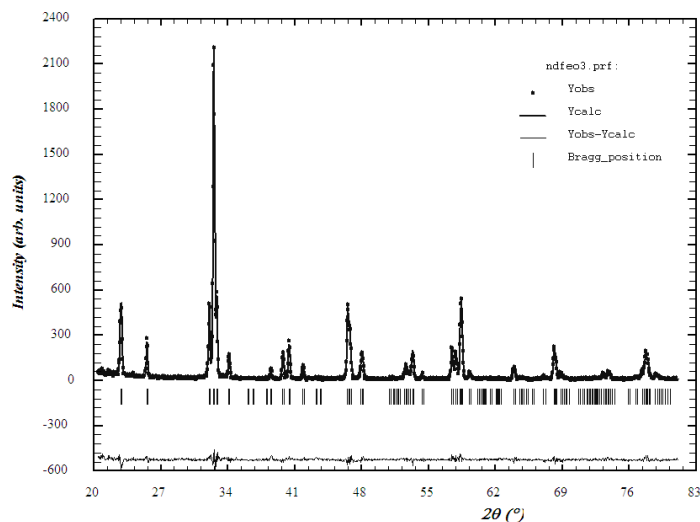


Рисунок 3.2 – Рентгеновские данные для  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

Кристаллическая структура феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  существенно зависит от содержания кислорода, т.е. от условий термической обработки. При закалке с 1373 К была получена фаза  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  с тетрагональной элементарной ячейкой ( $a = 10.945 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.705 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $I4/mmm$ ). На рисунке 3.3 представлена рентгенограмма  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

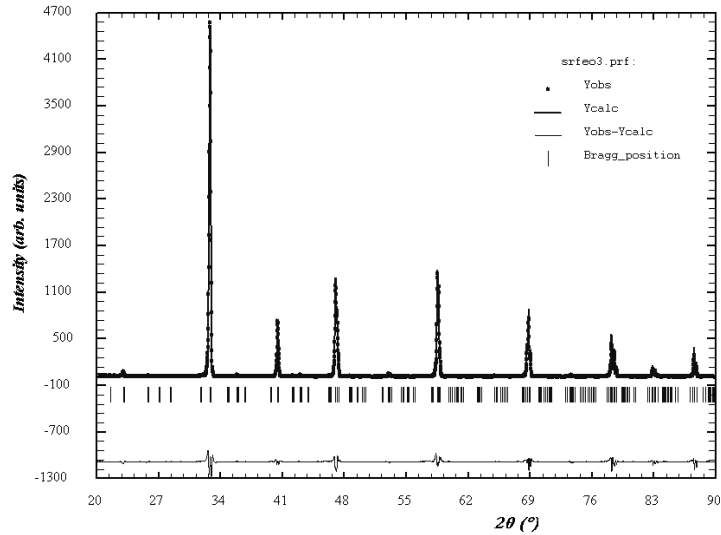


Рисунок 3.3 – Рентгеновские данные для  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

Введение стронция в подрешетку неодима приводит к образованию твердых растворов общего состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в интервалах  $0.0 \leq x \leq 0.6$  и  $0.7 \leq x \leq 0.9$ . Рентгенографические данные оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.6$  представлены на рисунке 3.4.

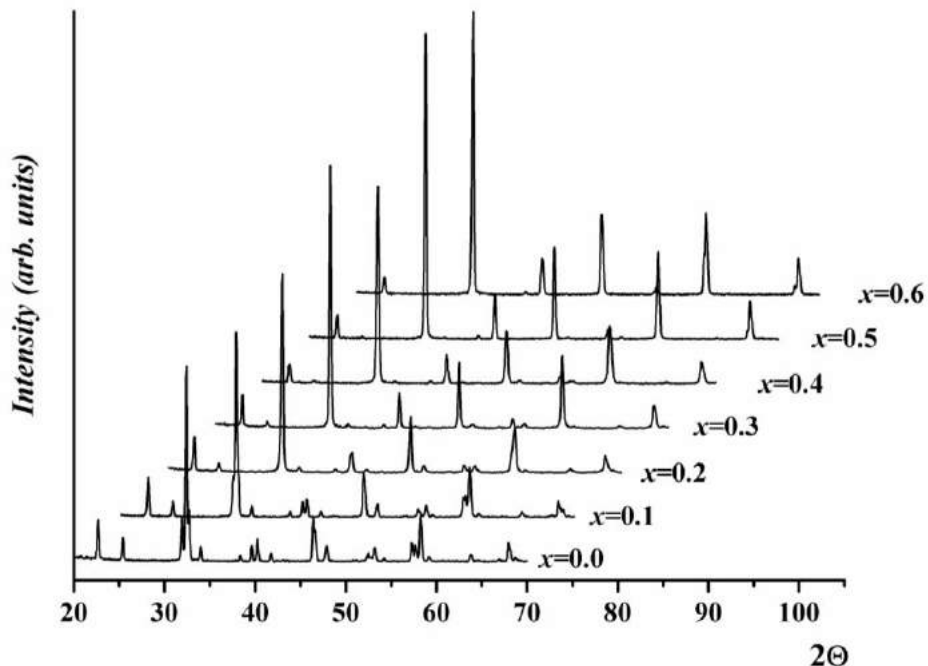


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ )

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  $30\text{--}45^\circ$  и  $55\text{--}60^\circ$ , 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  $58.5^\circ$  и  $68.7^\circ$ .

Рентгенографические данные твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.6$  были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки пространственной группы  $Pbnm$  (см. рисунок 3.5).

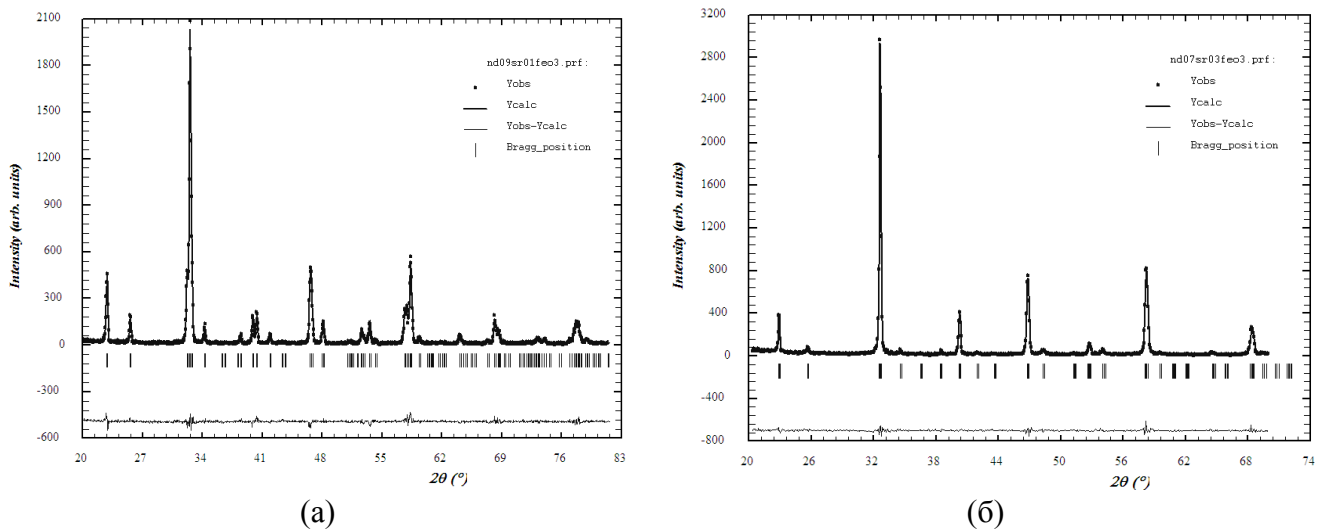


Рисунок 3.5 – Рентгенографические данные для  $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  (а) и  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

Изменение концентрации введенного стронция и, следовательно, содержания кислорода в образцах (что будет показано далее) приводит к появлению двух типов орторомбической структуры:  $O$ -типа, характеризующегося соотношением  $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$  или  $b \leq c/\sqrt{2} \leq a$ , и  $O'$ -типа, с соотношением параметров  $c/\sqrt{2} \leq a \leq b$ . Этот результат хорошо согласуется с данными [21]. Таким образом, твердые растворы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.2$  и  $0.5 \leq x \leq 0.6$  кристаллизуются в  $O$ -орторомбической, а с  $0.3 \leq x \leq 0.4$  –  $O'$ -орторомбической структуре. Параметры и объем элементарных ячеек сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.6$ , рассчитанные из рентгенографических данных, представлены в таблице 3.1.

Степень отклонения от идеальной кубической структуры количественно выражается следующей формулой:

$$D = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} \right| \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где  $D$  – параметр орторомбических искажений, %;  $\alpha_1=a$ ;  $\alpha_2=b$ ;  $\alpha_3=c/\sqrt{2}$  и  $\bar{\alpha}=(a \times b \times c/\sqrt{2})^{1/3}$  [20, 21]. Рассчитанные по формуле (3.1) значения параметра орторомбических искажений для ферритов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  также приведены в таблице 3.1. 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.

Таблица 3.1 – Параметры элементарных ячеек, тип орторомбической структуры и параметр орторомбических искажений 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                | $c/\sqrt{2} < a < b$                 | $O'$ | 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   |

Таким образом, с увеличением содержания стронция от  $x = 0.0$  до  $x = 0.6$  в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе наблюдается переход орторомбической структуры:  $O$ -тип  $\rightarrow O'$ -тип  $\rightarrow O$ -тип. Первый структурных переход  $O \rightarrow O'$  для сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при  $x = 0.4$  ранее был описан в [21]. Информация, касающаяся обратного перехода  $O' \rightarrow O$  для стронций обогащенных составов получена впервые в настоящей работе.

В таблице 3.2 приведены структурные параметры (координаты атомов и длины связей) элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ), уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Дальнейшее замещение неодима на стронций приводит к изменению кристаллографической симметрии, и твердые растворы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  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  $\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$  присутствовали рефлексы, относящиеся к ферриту стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ .

Структурные переходы, обнаруженные в ряду однофазных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , отличаются от структурных переходов, описанных в подобной системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , в которой

реализуется переход от орторомбической структуры, существующей в узком интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.2$  (пр. гр.  $Pbnm$ ), к ромбоэдрической для  $x = 0.50$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) и к кубической для  $0.6 \leq x \leq 0.8$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) [67].

Таблица 3.2 – Координаты атомов и длины связей элементарных ячеек твердых растворов  $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ), закаленных с 1373 К на воздухе (пр.гр.  $Pbnm$ )

| Nd/Sr ( $x; y; 0.25$ ); O1 ( $x; y; 0.25$ ); O2 ( $x; y; z$ ); Fe ( $0.5; 0; 0$ ) |            |            |           |           |           |           |            |
|---|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| $x$   | 0.0        | 0.1        | 0.2       | 0.3       | 0.4       | 0.5       | 0.6        |
| $x(Nd/Sr)$  | -0.0079(7) | -0.0073(6) | -0.005(1) | 0.004(2)  | 0.006(1)  | 0.0050(6) | -0.0065(6) |
| $y(Nd/Sr)$  | 0.0480(4)  | 0.0436(4)  | 0.0354(5) | 0.0242(6) | 0.0199(5) | 0.0151(2) | 0.0043(8)  |
| $x(O1)$   | 0.092(5)   | 0.099(6)   | 0.06(1)   | 0.09(1)   | -0.05(1)  | -0.052(5) | -0.015(8)  |
| $y(O1)$   | 0.477(4)   | 0.473(4)   | 0.481(4)  | 0.481(6)  | 0.487(5)  | 0.502(3)  | 0.512(8)   |
| $x(O2)$   | 0.290(4)   | 0.288(4)   | 0.215(6)  | 0.22(1)   | 0.281(8)  | 0.257(5)  | 0.240(6)   |
| $y(O2)$   | 0.276(4)   | 0.268(3)   | 0.210(5)  | 0.211(7)  | 0.281(8)  | 0.263(4)  | 0.248(8)   |
| $z(O2)$   | 0.051(3)   | 0.058(2)   | -0.042(5) | -0.026(6) | 0.030(6)  | 0.028(2)  | 0.021(2)   |
| $2 \times d_{Fe-O1}, \text{ \AA}$   | 2.01(1)    | 2.02(1)    | 1.97(1)   | 2.02(2)   | 1.96(1)   | 1.95(1)   | 1.93(3)    |
| $2 \times d_{Fe-O2}, \text{ \AA}$   | 1.96(2)    | 1.94(2)    | 1.97(4)   | 1.90(5)   | 1.97(4)   | 1.97(3)   | 1.97(5)    |
| $2 \times d_{Fe-O2}, \text{ \AA}$   | 2.06(2)    | 2.08(2)    | 2.01(4)   | 2.03(5)   | 1.96(4)   | 1.93(2)   | 1.91(6)    |
| $R_{Br}, \%$  | 5.67       | 5.00       | 3.77      | 3.73      | 3.76      | 3.49      | 3.46       |
| $R_f, \%$   | 7.90       | 5.46       | 4.18      | 4.98      | 5.98      | 6.31      | 5.95       |
| $R_p, \%$   | 11.0       | 10.8       | 9.90      | 9.12      | 10.3      | 10.0      | 9.56       |

В качестве примера на рисунке 3.6, представлены рентгенографические данные для  $Nd_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3-\delta}$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ), обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. В таблице 3.3 приведены уточненные по методу Ритвелда структурные параметры для однофазных оксидов  $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  с  $0.7 \leq x \leq 0.9$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ).

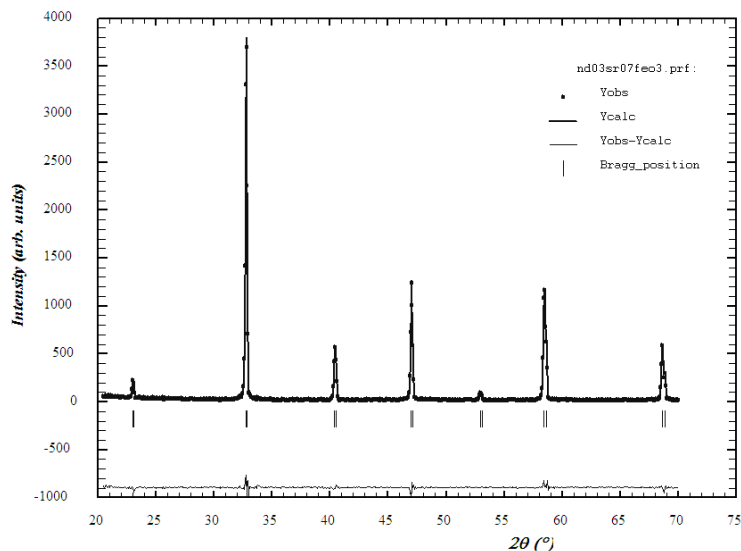


Рисунок 3.6 – Рентгенографические данные для  $Nd_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

Зависимости параметров и объема элементарных ячеек от состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ) приведены на рисунке 3.7. 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  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.0 \leq x \leq 0.6$ .

Таблица 3.3 – Структурные параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ), закаленных с 1373 К на воздухе (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ )

| Nd/Sr (0.5; 0.5; 0.5); O1 (0.5; 0; 0); Fe (0; 0; 0) |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|
| $x$   | 0.7      | 0.8      | 0.9      |
| $a, \text{Å}$                                       | 3.865(1) | 3.863(1) | 3.861(1) |
| $V, (\text{Å})^3$                                   | 57.74(1) | 57.64(1) | 57.57(1) |
| $8 \times d_{\text{Nd/Sr-Fe}}, \text{Å}$            | 3.345(1) | 3.343(1) | 3.342(1) |
| $12 \times d_{\text{Nd/Sr-O}}, \text{Å}$            | 2.731(1) | 2.730(1) | 2.729(1) |
| $6 \times d_{\text{Fe-O}}, \text{Å}$                | 1.931(1) | 1.930(1) | 1.929(1) |
| $R_{Br}, \%$  | 3.00     | 2.24     | 3.77     |
| $R_f, \%$   | 1.87     | 1.44     | 2.32     |
| $R_p, \%$   | 7.06     | 6.23     | 7.20     |

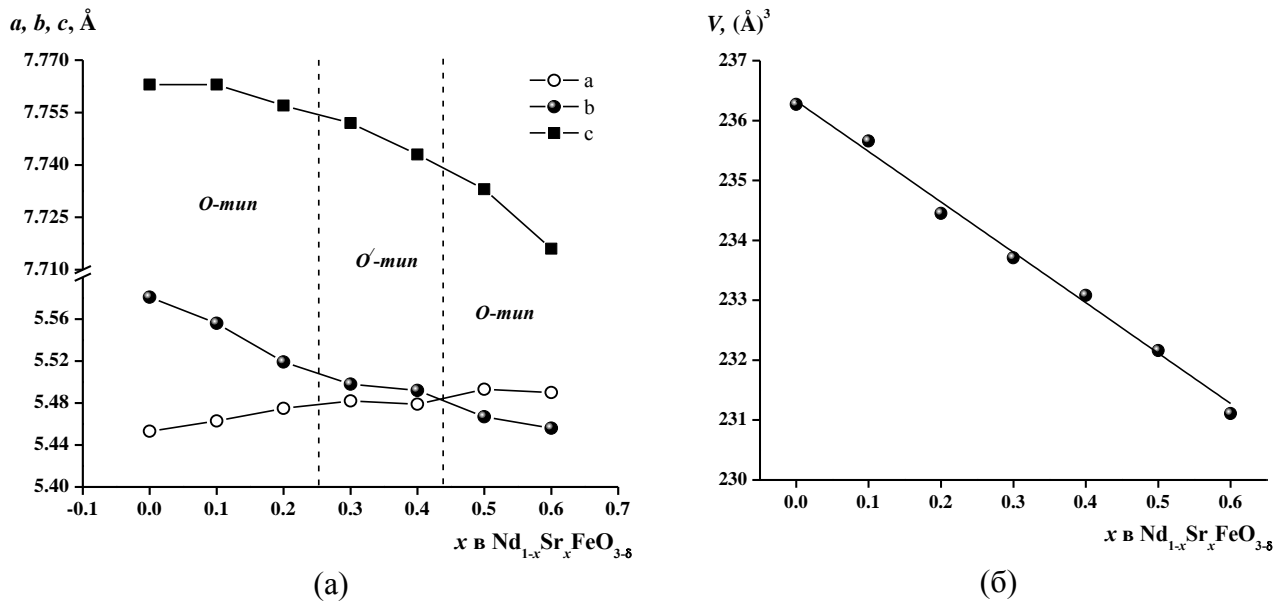


Рисунок 3.7 – Зависимости параметров (а) и объема (б) элементарных ячеек от состава твердого раствора  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ )

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:

$$a_{cub} = (V / z)^{1/3} \quad (3.2)$$

где  $V$  – объем орторомбической ячейки;  $z$  – число формульных единиц (для орторомбической структуры  $z=4$ ) (см. рисунок 3.8).

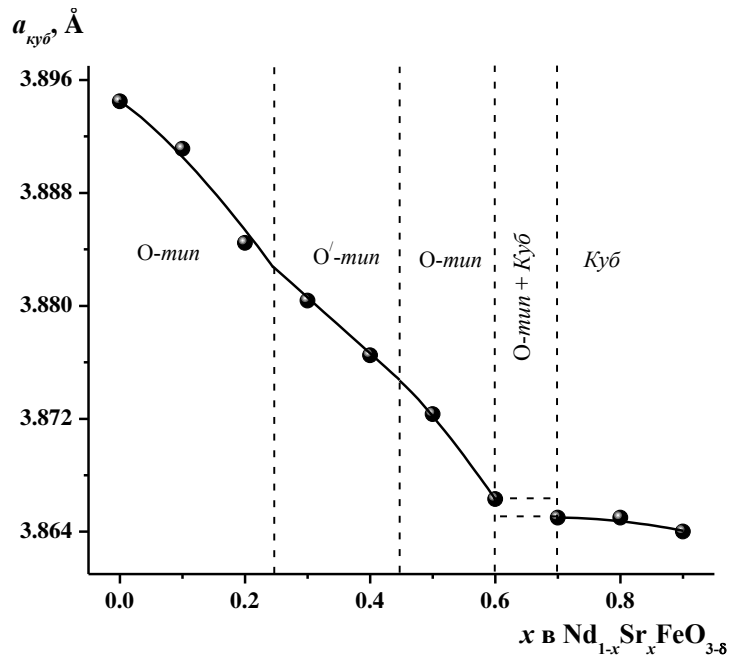


Рисунок 3.8 – Зависимость параметра  $a$  псевдокубической ячейки от состава твердого раствора  $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.9$ )

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  $x > 0.7$  – остается практически постоянным. 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.

### 3.2 Фазовые равновесия в системе $NdCoO_{3-\delta}$ – $SrCoO_{3-\delta}$

Изучение фазовых равновесий в системе  $NdCoO_{3-\delta}$  –  $SrCoO_{3-\delta}$  проводили при 1373 К на воздухе. Для этого по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы общего состава  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  в интервале  $0.0 \leq x \leq 1.0$  с шагом 0.05–0.1.

По результатам РФА установлено, что полученный кобальтит неодима  $NdCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0.0$ ) имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки:  $a = 5.345(1) \text{ Å}$ ,  $b = 5.331(1) \text{ Å}$ ,  $c = 7.549(1)$  (пр. гр.  $Pbnm$ ), что хорошо согласуется с имеющимися в литературе сведениями [23, 24]. На рисунке 3.9 представлена рентгенограмма  $NdCoO_{3-\delta}$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.



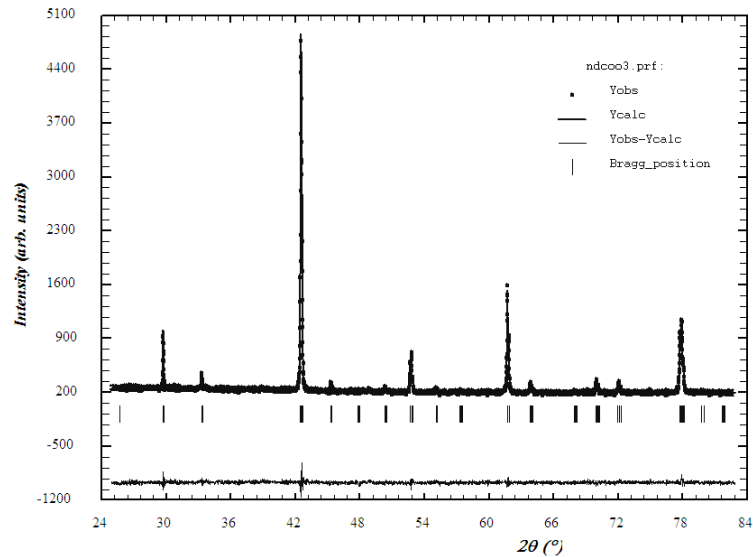


Рисунок 3.9 – Рентгенографические данные для  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ , обработанные по методу Ритвелда. Точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Рентгенограмма оксида  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  ( $x = 1.0$ ), закаленного с 1373 К на воздухе на комнатную температуру, была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки с параметрами:  $a = 5.615 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.580 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.563 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $Pnma$ ), что неплохо согласуется с данными, представленными в [40, 47]. В то же время на рентгенограмме  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , медленно охлажденного с 1373 К до комнатной температуры на воздухе, зафиксированы рефлексы, относящиеся к бинарному оксиду  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15-\delta}$  и  $\text{CoO}$ . На рисунке 3.10 приведены рентгенографические данные для  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

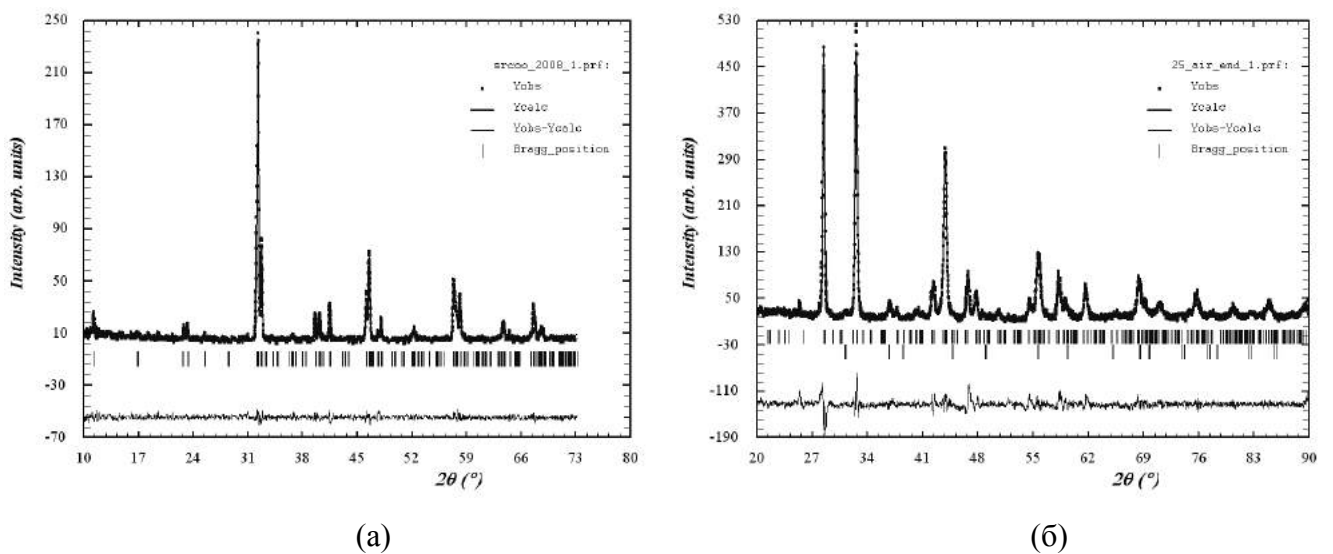


Рисунок 3.10 – Рентгенографические данные для  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , закаленного (а) и медленно охлажденного (б) с 1373 К на воздухе. Точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Замещение неодима на стронций 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  $0.6 \leq x \leq 0.95$ .

Рентгенографические данные твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  представлены на рисунке 3.11.

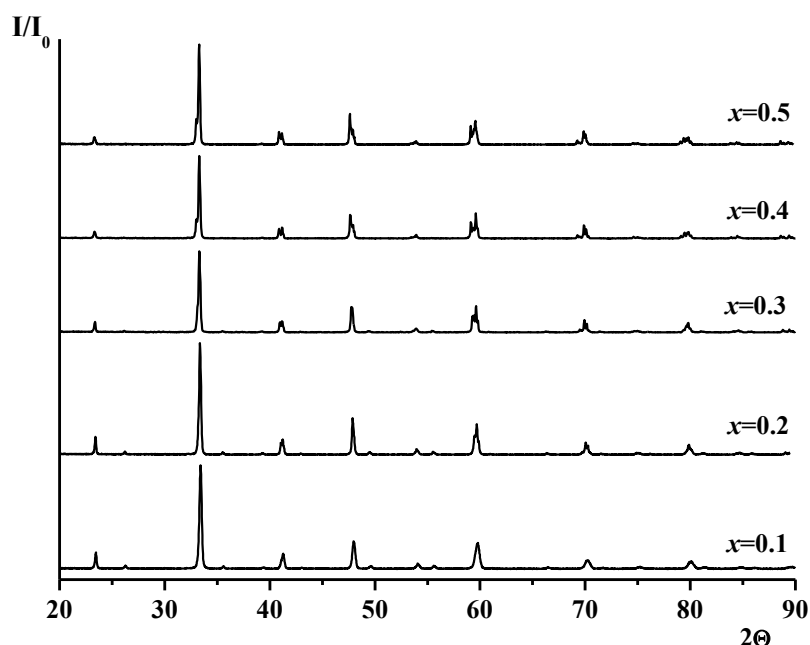


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$

Кристаллическая структура оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.1 - 0.5$ , подобно незамещенному кобальтиту неодима  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ , была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр.  $Pbnm$ ), что согласуется с данными [48]. В качестве примера, на рисунке 3.12 представлены рентгенограммы твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.2$  и  $0.5$ , обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

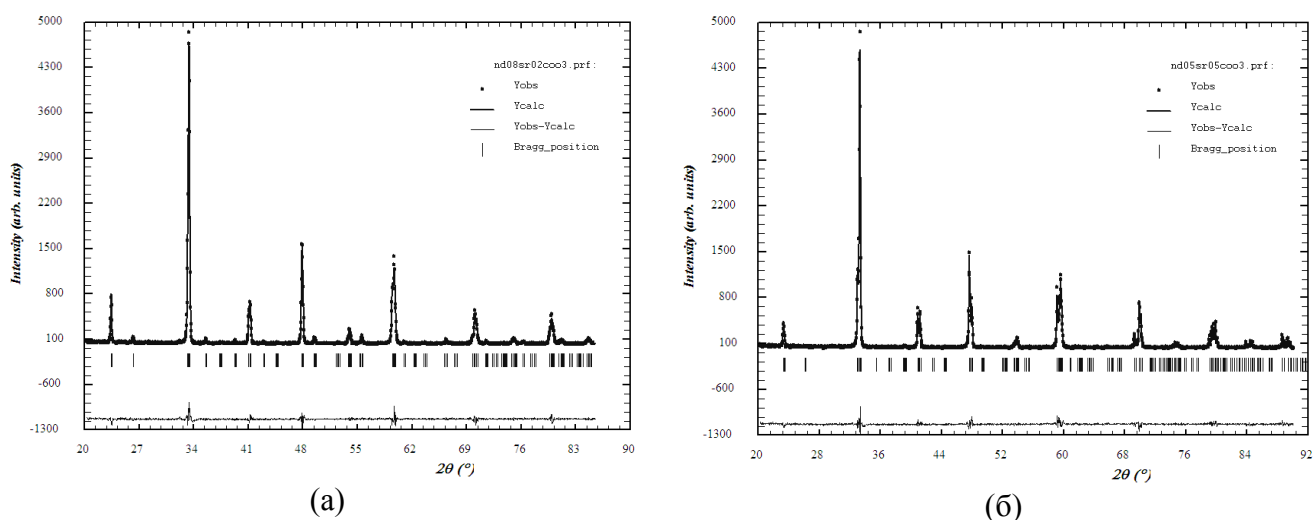


Рисунок 3.12 – Рентгенографические данные для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.2$  (а) и  $x = 0.5$  (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Уточненные по методу Ритвелда значения параметров и объема элементарных ячеек  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Структурные параметры для твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ), закаленных с 1373 К на воздухе

| пр. гр. <i>Pbnm</i> : Nd/Sr ( <i>x</i> ; <i>y</i> ; 0.25); Co (0.5; 0; 0); O1 ( <i>x</i> ; <i>y</i> ; 0.25); O2 ( <i>x</i> ; <i>y</i> ; <i>z</i> ) |            |            |           |             |           |           |            |
|--|------------|------------|-----------|-------------|-----------|-----------|------------|
| <i>x</i>   | 0.0        | 0.1        | 0.15      | 0.2         | 0.3       | 0.4       | 0.5        |
| <i>a</i> , Å   | 5.345(1)   | 5.362(1)   | 5.375(1)  | 5.388(1)    | 5.403(1)  | 5.419(1)  | 5.420(1)   |
| <i>b</i> , Å   | 5.332(1)   | 5.338(1)   | 5.344(1)  | 5.353(1)    | 5.358(1)  | 5.362(1)  | 5.369(1)   |
| <i>c</i> , Å   | 7.549(3)   | 7.559(2)   | 7.568(2)  | 7.575(3)    | 7.582(2)  | 7.585(2)  | 7.586(2)   |
| <i>V</i> , (Å) <sup>3</sup>  | 215.14(2)  | 216.35(2)  | 217.38(3) | 218.48(1)   | 219.49(2) | 220.39(3) | 220.75(2)  |
| <i>x</i> (Nd/Sr)   | -0.0094(9) | -0.0039(2) | -0.001(1) | -0.0054 (8) | -0.002(1) | -0.004(1) | -0.0008(1) |
| <i>y</i> (Nd/Sr)   | 0.0334(5)  | 0.0309(6)  | 0.0272(3) | 0.0259(3)   | 0.0200(3) | 0.001(5)  | -0.004(1)  |
| <i>x</i> (O1)  | 0.0959(6)  | 0.1054(1)  | 0.061(5)  | 0.056(6)    | 0.059(4)  | 0.041(5)  | 0.045(4)   |
| <i>y</i> (O1)  | 0.4931(4)  | 0.4808(6)  | 0.495(2)  | 0.500(3)    | 0.499(3)  | 0.444(4)  | 0.495(9)   |
| <i>x</i> (O2)  | -0.2419(6) | -0.2547(1) | -0.256(5) | -0.269(5)   | -0.270(5) | -0.242(1) | -0.265(6)  |
| <i>y</i> (O2)  | 0.1806(3)  | 0.2947(7)  | 0.282(3)  | 0.285(3)    | 0.264(4)  | 0.245(1)  | 0.239(3)   |
| <i>z</i> (O2)  | -0.0157(4) | 0.0195(8)  | 0.033(3)  | 0.034(3)    | 0.0195(8) | 0.021(3)  | 0.026(2)   |
| $2 \times d_{\text{Nd/Sr-Co}}$ , Å   | 3.235(4)   | 3.267(9)   | 3.282(5)  | 3.273(4)    | 3.293(4)  | 3.264(6)  | 3.304(5)   |
| $2 \times d_{\text{Co-O}_1}$ , Å   | 1.956(3)   | 1.975(2)   | 1.920(5)  | 1.920(5)    | 1.926(5)  | 1.932(5)  | 1.913(3)   |
| $2 \times d_{\text{Co-O}_2}$ , Å   | 2.14(3)    | 1.76(2)    | 1.82(2)   | 1.87(2)     | 1.95(3)   | 1.90(8)   | 1.82(4)    |
| $2 \times d_{\text{Co-O}_2}$ , Å   | 1.69(3)    | 2.06(6)    | 2.02(2)   | 1.99(2)     | 1.90(3)   | 1.92(8)   | 2.02(4)    |
| $R_{Br}$ , %   | 4.50       | 2.95       | 5.92      | 4.06        | 3.97      | 4.58      | 3.72       |
| $R_f$ , %  | 6.47       | 3.79       | 8.31      | 6.36        | 5.43      | 7.29      | 7.38       |
| $R_p$ , %  | 4.77       | 8.62       | 9.46      | 9.71        | 9.00      | 9.68      | 9.29       |

Зависимости параметров и объема элементарных ячеек от состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) представлены на рисунке 3.13. С увеличением концентрации стронция, замещающего неодим в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , параметры *a*, *b*, *c* и объем *V* элементарных ячеек монотонно увеличиваются. Такая зависимость может быть объяснена с точки зрения размерных эффектов: замещение ионов неодима ( $r_{\text{Nd}^{3+}}=1.27$  Å, к.ч.=12) большими по размеру ионами стронция ( $r_{\text{Sr}^{2+}}=1.44$  Å, к.ч.=12) [68].

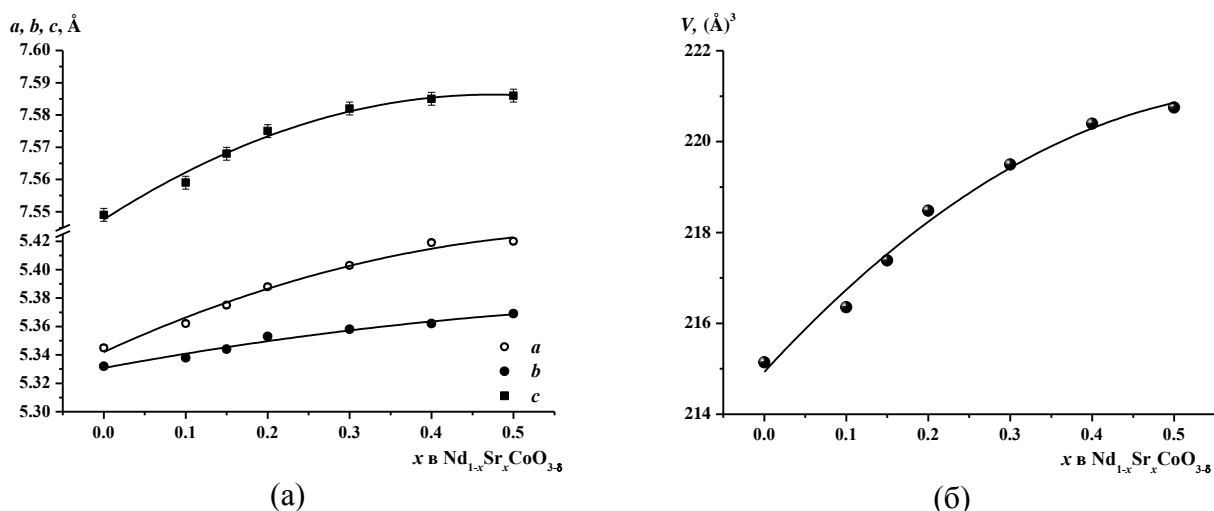


Рисунок 3.13 – Зависимости параметров (а) и объема (б) элементарных ячеек от состава твердого раствора  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ )

Дальнейшее замещение неодима на стронций приводит к изменению симметрии, и твердые растворы  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.6 \leq x \leq 0.95$  имеют идеальную кубическую структуру (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) (см. рисунок 3.14). 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.  $Pm\bar{3}m$ ) структурами.

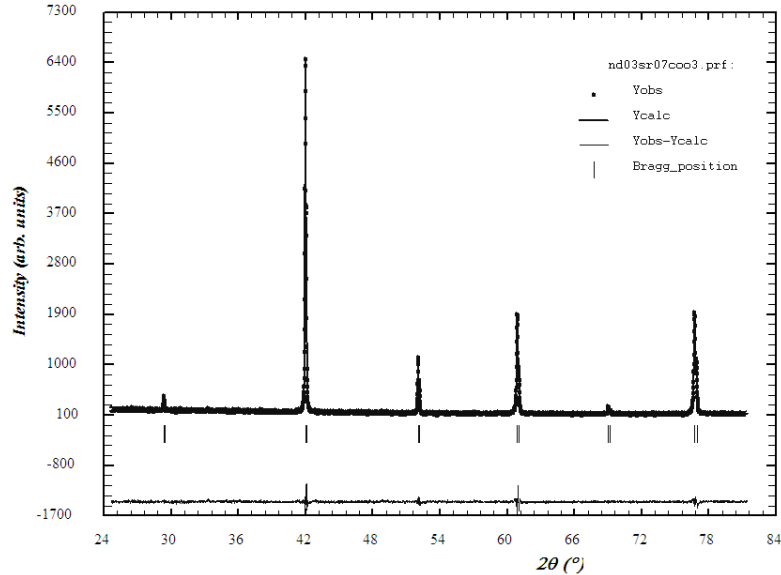


Рисунок 3.14 – Рентгенографические данные для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $x=0.7$ , обработанные по методу Ритвелда. Точки – экспериментальные данные; сплошная черная линия – теоретический спектр; сплошная синяя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

В таблице 3.5 приведены структурные параметры сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.6 \leq x \leq 0.95$ .

Таблица 3.5 – Структурные параметры твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.6 \leq x \leq 0.95$ , закаленных с 1373 К на воздухе

| Пр. гр. $Pm\bar{3}m$ :<br>Nd/Sr (0.5; 0.5; 0.5); O1 (0.5; 0; 0); Co (0; 0; 0) |          |          |          |          |          |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| $x$   | 0.6      | 0.7      | 0.8      | 0.9      | 0.95     |
| $a, \text{Å}$   | 3.815(1) | 3.824(1) | 3.833(1) | 3.841(1) | 3.863(1) |
| $V, (\text{Å})^3$   | 55.55(1) | 55.93(1) | 56.33(1) | 56.67(1) | 57.66(1) |
| $8 \times d_{\text{Nd/Sr-Co}}, \text{Å}$                                      | 3.304(1) | 3.312(1) | 3.319(1) | 3.326(1) | 3.331(1) |
| $12 \times d_{\text{Nd/Sr-O}}, \text{Å}$                                      | 2.698(1) | 2.704(1) | 2.710(1) | 2.716(1) | 2.722(1) |
| $6 \times d_{\text{Co-O}}, \text{Å}$  | 1.907(1) | 1.912(1) | 1.916(1) | 1.920(1) | 1.924(1) |
| $R_{Br}, \%$  | 2.70     | 3.05     | 3.75     | 3.83     | 2.90     |
| $R_f, \%$   | 2.35     | 2.73     | 3.55     | 3.16     | 2.86     |
| $R_p, \%$   | 9.53     | 7.07     | 8.37     | 6.88     | 7.58     |

Отметим, что параметр  $a$  и объем элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.6 \leq x \leq 0.95$  линейно увеличивается с увеличением концентрации стронция.

С помощью соотношения (3.2), параметры элементарных ячеек оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с орторомбической структурой ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) были приведены к кубической (см. рисунок 3.15). Нелинейный характер зависимости  $a_{\text{куб}} = f(x)$  можно объяснить тем, что увеличение концентрации введенного стронция способствует выходу кислорода из кристаллической решетки оксидов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению средней степени окисления ионов кобальта, и, как следствие, к увеличению элементарной ячейки.

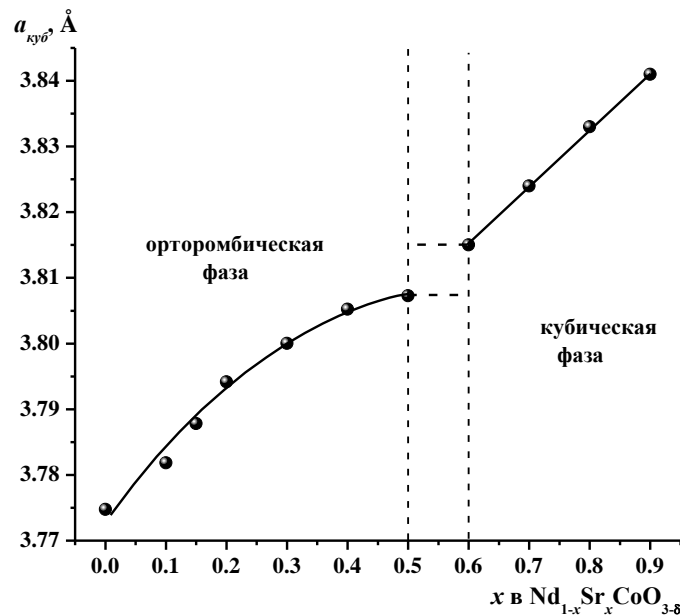


Рисунок 3.15 – Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  (приведенные к псевдокубической ячейке) и  $0.6 \leq x \leq 0.9$

Согласно данным [49, 50], при больших концентрациях допанта ( $x > 0.6$ ), в структуре оксидов  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) происходит упорядочение кислородных вакансий вдоль кристаллографической оси  $c$ , приводящее к образованию сверхструктуры.

Для установления возможности формирования сверхструктуры для кобальтита состава  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ , закаленного с 1373 К на комнатную температуру на воздухе, были проведены дополнительные исследования методами электронной дифракции и просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Установлено, что некоторое количество кристаллитов  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  имеет идеальную кубическую решетку, тогда как для большей части кристаллитов зафиксированы дополнительные позиции вдоль осей плоскости [001], что приводит к удвоению параметра  $a_p$  кубического перовскита вдоль одной из кристаллографических осей (см. рисунок 3.16). Таким образом, для описания кристаллической структуры кобальтита  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  была использована тетрагональная ячейка с удвоенным параметром  $c$ :  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , что согласуется с данными [49, 50]. Изображение плоскости [100] в

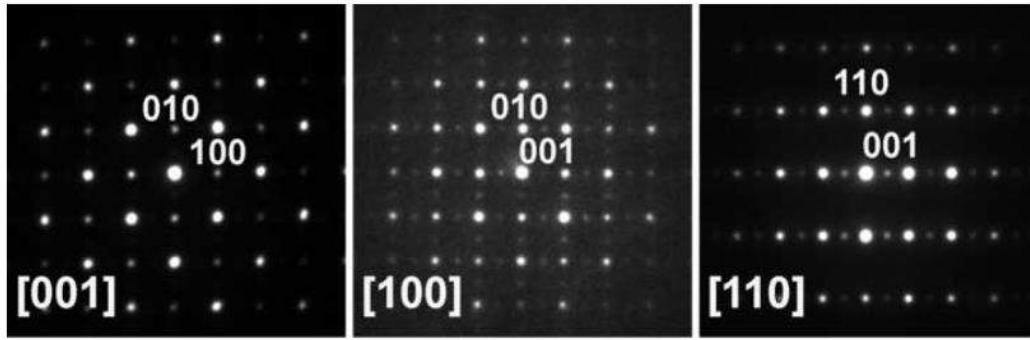


Рисунок 3.16 – Электронная дифракция оксида  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  вдоль осей плоскости [001], [100] и [110]

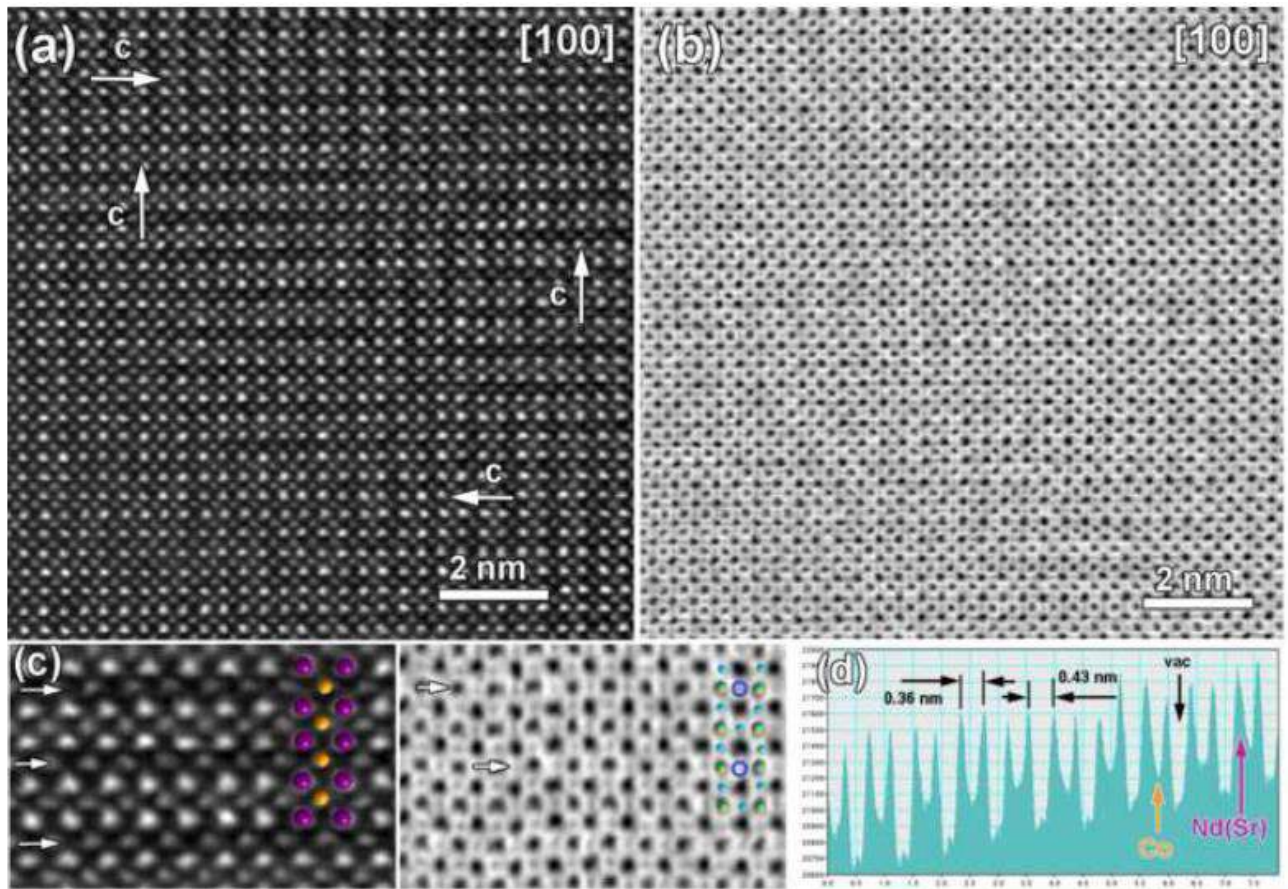


Рисунок 3.17 – Микроскопия высокого разрешения образца  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  вдоль осей плоскости [100]

высоком разрешении (см. рисунок 3.17) отчетливо демонстрирует формирование сверхструктуры в  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ , что коррелирует с результатами электронной дифракции.

Интенсивность светлых точек на рисунке 3.17, 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* [69] для

$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ , которая позднее была использована *James* [49, 50] для структурной характеристики кобальтитов неодима-стронция  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.67 \leq x \leq 0.9$ . Действительно, разница радиусов Nd (1.27 Å) и Sr (1.44 Å) не настолько критична, по сравнению, например, с разницей радиусов Nd и Ba (1.61 Å) [68], которая приводит к чередованию слоев, содержащих ионы неодима и бария в структуре кобальтита  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [70, 71].

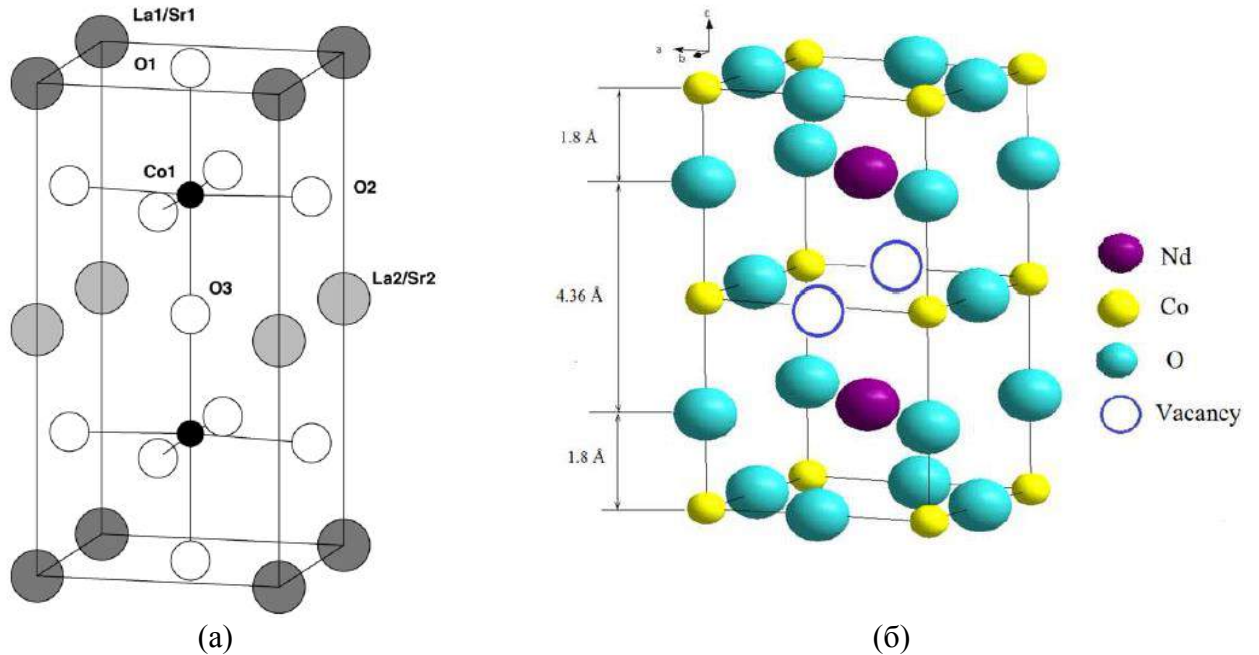


Рисунок 3.18 – Модель сверхструктуры с упорядоченными кислородными вакансиями для  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$  (а) [50] и для  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  (б) настоящая работа

В модели, представленной в [50, 69], вакансии кислорода располагались в каждой второй плоскости (Ln/Sr)O, а все плоскости  $\text{CoO}_2$  были заполнены кислородом (см. рисунок 3.18 а). Однако результаты, полученные нами, не подтверждают этот факт. Методом светлопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что удвоение проявляется в виде чередования более темных и светлых линий, соответствующих слоям  $\text{CoO}_2$  (см. рисунок 3.17 с). Интенсивности, относящиеся к слоям  $\text{CoO}_2$ , закономерно чередуются, а расстояние между соседними слоями (Nd/Sr)O, разделенными слоем  $\text{CoO}_2$  соответствующим темной линии, заметно больше ( $\approx 4.36$  Å) по сравнению с расстоянием между слоями (Nd/Sr)O, разделенными  $\text{CoO}_2$  соответствующим светлой линии (3.60 Å) (рис. 3.17 d). Это можно объяснить чередованием кислород-дефицитных плоскостей  $\text{CoO}_2$  с плоскостями, полностью заполненными кислородом. На рисунке 3.18 б демонстрируется модель сверхструктуры с упорядочением кислородных вакансий для сложного оксида  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ , формула которого с учетом удвоения также может быть записана как  $\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Таким образом, вакансии кислорода, статистически распределенные в

структуре орторомбических  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ), упорядочиваются в оксидах обогащенных стронцием ( $x > 0.6$ ), располагаясь в каждой второй плоскости  $\text{CoO}_{2-\delta}$ .

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

Фазовые равновесия в системе  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  –  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  изучали при 1373 К на воздухе. Для этого по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы с общей формулой  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.1 \leq y \leq 0.9$  с шагом 0.2.

По результатам РФА установлено, что все полученные образцы  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , закаленные с 1373 К на воздухе, были однофазными. Рентгенографические данные ферритов  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.1 \leq y \leq 1.0$  приведены на рисунке 3.19.

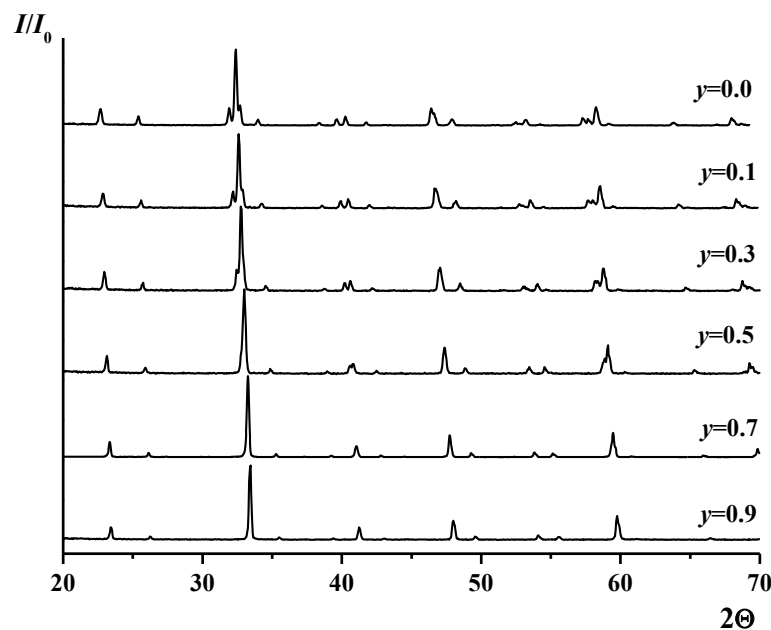


Рисунок 3.19 – Рентгенограммы однофазных твердых растворов  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq y \leq 1.0$ )

С увеличением содержания кобальта, замещающего железо в  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , на рентгенограммах образцов уменьшается расщепление дифракционных пиков, наблюдаемых при углах рассеяния  $31\text{--}33^\circ$ ,  $39\text{--}41^\circ$  и  $57\text{--}60^\circ$ , что свидетельствует об уменьшении орторомбических искажений решетки перовскита. Подобно незамещенным  $\text{NdMeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), рентгенограммы смешанных оксидов  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.1 \leq y \leq 1.0$  были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$  (пр. гр.  $Pbnn$ ), где  $a_p$  – параметр ячейки кубического перовскита, что согласуется с данными [52]. В качестве примера, на рисунке 3.20 представлены дифрактограммы твердых растворов  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $y = 0.3$  и  $0.7$ , обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

Однако соотношение параметров  $a, b, c / \sqrt{2}$  элементарных ячеек и значения параметра орторомбических искажений  $D$ , рассчитанного по формуле (3.1), указывают на появление 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  $c/\sqrt{2} \leq b \leq a$ .

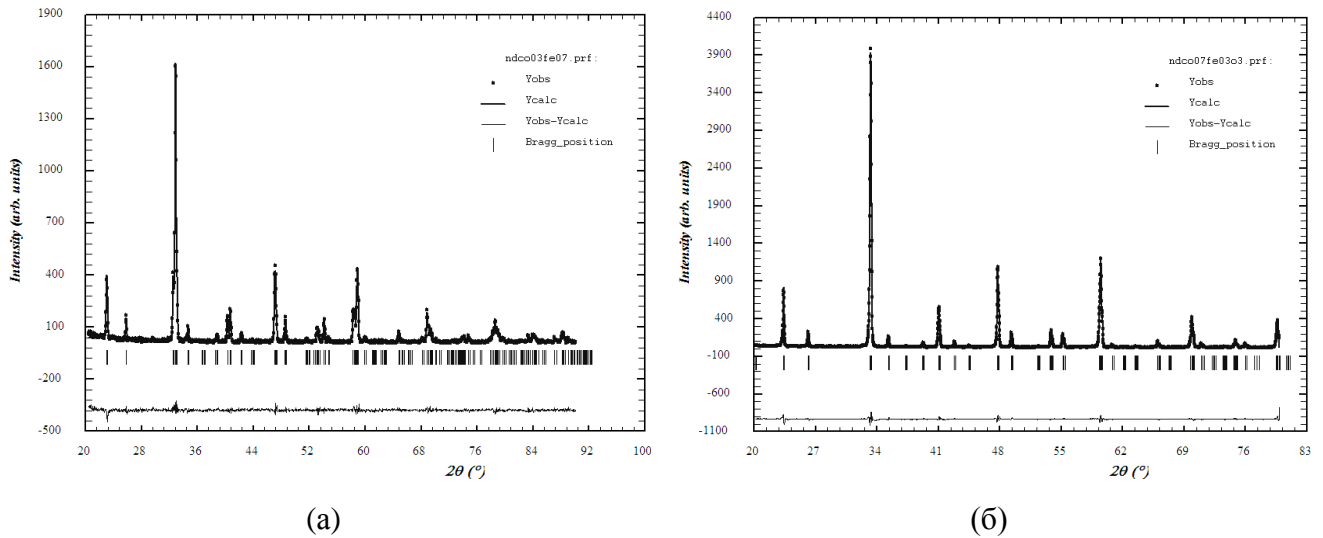


Рисунок 3.20 – Рентгенографические данные для  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $y=0.3$  (а) и  $y=0.7$  (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Твердые растворы  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq y < 0.9$  и  $0.9 < y \leq 1.0$  обладают  $O$ -типом орторомбической ячейки, а оксид с  $y = 0.9$  –  $O'$ -типом. Параметры, объем элементарных ячеек и значения параметра орторомбических искажений оксидов  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq y \leq 1.0$ , приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Параметры элементарных ячеек, тип орторомбической структуры и параметр орторомбических искажений 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

| $y$ | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, (\text{Å})^3$ | $c/\sqrt{2}, \text{Å}$ | 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   |

Видно, что значение параметра  $D$  минимально для  $\text{NdFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  и значительно увеличивается с уменьшением концентрации введенного кобальта. Таким образом, с увеличением содержания допанта (Co) в  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе наблюдается

переход орторомбической структуры:  $O$ -тип  $\rightarrow O'$ -тип в интервале значений  $y = 0.0-0.9$  и обратное превращение  $O'$ -тип  $\rightarrow O$ -тип в интервале значений  $y = 0.9-1.0$ .

Часто в перовскитоподобных оксидах структурные изменения связаны с изменением содержания кислорода. Однако, согласно данным литературы для кобальтита и феррита неодима [29, 30, 72], по результатам термогравиметрических измерений и йодометрического титрования для твердых растворов  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $y = 0.3; 0.7$ ), полученным в настоящей работе, все оксиды являются стехиометричными по кислороду, и его содержание остается практически неизменным при изменении состава образцов и температуры. Существование  $O'$ -типа структуры при небольшой концентрации железа в  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  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.

В таблице 3.7 приведены координаты атомов в элементарных ячейках твердых растворов  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Таблица 3.7 – Координаты атомов в элементарных ячейках твердых растворов  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ), закаленных с 1373 К на воздухе

| Пр. гр. $Pbnm$ : Co/Fe (0.5;0;0); Nd ( $x$ ; $y$ ; 0.25); O1 ( $x$ ; $y$ ; 0.25); O2 ( $x$ ; $y$ ; $z$ ) |            |            |           |           |            |           |            |
|--|------------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| $x$  | 0.0        | 0.1        | 0.3       | 0.5       | 0.7        | 0.9       | 1.0        |
| $x(Nd)$  | -0.0079(7) | -0.0089(9) | -0.008(1) | -0.007(1) | -0.0082(1) | -0.007(1) | -0.0094(9) |
| $y(Nd)$  | 0.0480(4)  | 0.0473(6)  | 0.0435(6) | 0.0408(6) | 0.0372(1)  | 0.0347(6) | 0.0334(5)  |
| $x(O1)$  | 0.092(6)   | 0.099(8)   | 0.088(9)  | 0.066(4)  | 0.070(2)   | 0.073(8)  | 0.095(6)   |
| $y(O1)$  | 0.477(4)   | 0.465(6)   | 0.485(6)  | 0.481(6)  | 0.486(1)   | 0.495(6)  | 0.493(4)   |
| $x(O2)$  | 0.290(4)   | 0.285(6)   | 0.288(6)  | 0.292(7)  | -0.285(2)  | -0.282(1) | -0.241(6)  |
| $y(O2)$  | 0.276(4)   | 0.284(5)   | 0.278(6)  | 0.260(8)  | 0.289(2)   | 0.286(1)  | 0.180(3)   |
| $z(O2)$  | 0.051(3)   | 0.045(4)   | 0.043(4)  | 0.048(5)  | 0.034(1)   | 0.029(9)  | -0.015(4)  |
| $R_{Br}$ , %   | 5.67       | 6.49       | 4.61      | 5.80      | 2.08       | 2.80      | 4.50       |
| $R_f$ , %  | 7.90       | 8.14       | 7.25      | 7.05      | 2.97       | 3.23      | 6.47       |
| $R_p$ , %  | 11.01      | 12.4       | 11.10     | 11.02     | 5.71       | 8.80      | 4.77       |

Внутри области гомогенности увеличение концентрации кобальта, замещающего железо в  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ , приводит к монотонному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом: радиус ионов кобальта ( $r_{Co^{3+}} = 0.75 \text{ \AA}$ , к.ч. = 6) меньше радиуса ионов железа ( $r_{Fe^{3+}} = 0.785 \text{ \AA}$ , к.ч. = 6) [68] (см. рисунок 3.21).

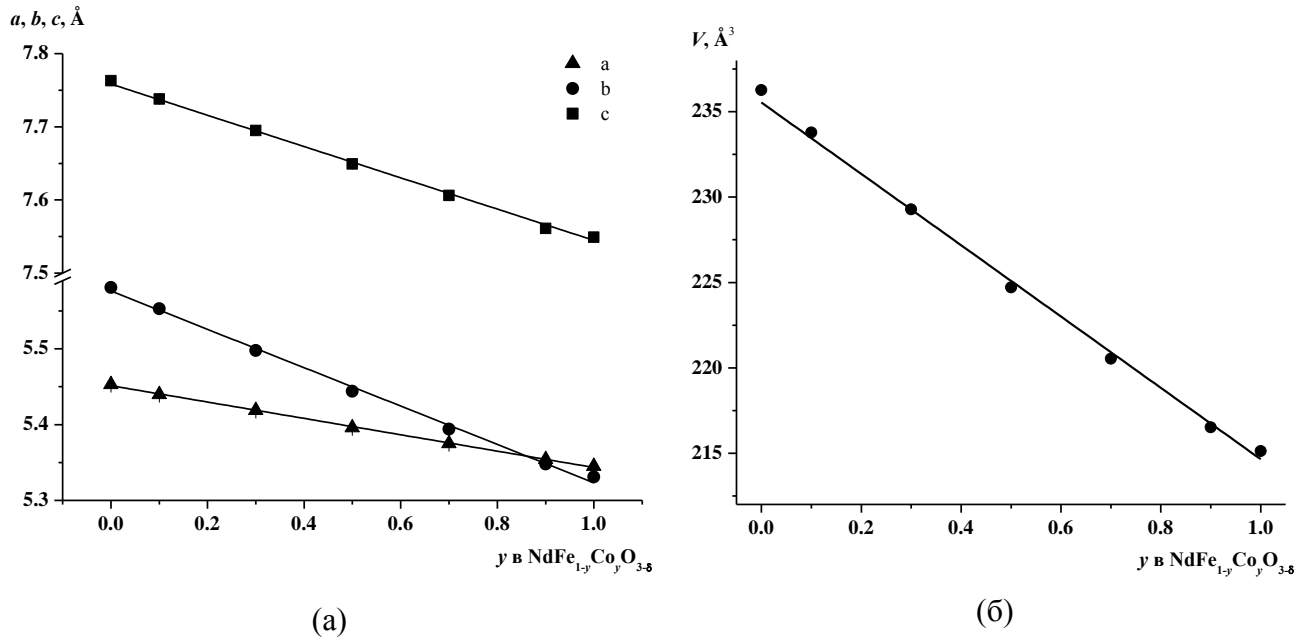


Рисунок 3.21 – Зависимости параметров (а) и объема (б) элементарных ячеек от состава твердого раствора  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ )

### 3.4 Фазовые равновесия в системе NdFeO<sub>3-δ</sub> – SrFeO<sub>3-δ</sub> – SrCoO<sub>3-δ</sub> – NdCoO<sub>3-δ</sub>

Фазовые соотношения и кристаллическую структуру твердых растворов, образующихся в системе NdFeO<sub>3-δ</sub> – SrFeO<sub>3-δ</sub> – SrCoO<sub>3-δ</sub> – NdCoO<sub>3-δ</sub>, изучали при 1373 К на воздухе. Для этого по глицерин-нитратной технологии было синтезировано 39 образцов с различным соотношением металлических компонентов  $N_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Nd} + n_{Sr} + n_{Fe} + n_{Co}}$ . Составы образцов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Состав образцов, выраженный в мольных долях по металлическим компонентам  $N_{Me} = n_{Me} / (n_{Nd} + n_{Sr} + n_{Fe} + n_{Co})$

| №  | $N_{Nd}$ | $N_{Sr}$ | $N_{Fe}$ | $N_{Co}$ | №  | $N_{Nd}$ | $N_{Sr}$ | $N_{Fe}$ | $N_{Co}$ |
|----|----------|----------|----------|----------|----|----------|----------|----------|----------|
| 1  | 0.45     | 0.05     | 0.05     | 0.45     | 21 | 0.2      | 0.3      | 0.15     | 0.35     |
| 2  | 0.45     | 0.05     | 0.15     | 0.35     | 22 | 0.2      | 0.3      | 0.25     | 0.25     |
| 3  | 0.45     | 0.05     | 0.25     | 0.25     | 23 | 0.2      | 0.3      | 0.35     | 0.15     |
| 4  | 0.45     | 0.05     | 0.35     | 0.15     | 24 | 0.2      | 0.3      | 0.45     | 0.05     |
| 5  | 0.45     | 0.05     | 0.45     | 0.05     | 25 | 0.15     | 0.35     | 0.05     | 0.45     |
| 6  | 0.4      | 0.1      | 0.45     | 0.05     | 26 | 0.15     | 0.35     | 0.15     | 0.35     |
| 7  | 0.35     | 0.15     | 0.05     | 0.45     | 27 | 0.15     | 0.35     | 0.25     | 0.25     |
| 8  | 0.35     | 0.15     | 0.15     | 0.35     | 28 | 0.15     | 0.35     | 0.35     | 0.15     |
| 9  | 0.35     | 0.15     | 0.25     | 0.25     | 29 | 0.15     | 0.35     | 0.45     | 0.05     |
| 10 | 0.35     | 0.15     | 0.35     | 0.15     | 30 | 0.1      | 0.4      | 0.05     | 0.45     |
| 11 | 0.35     | 0.15     | 0.45     | 0.05     | 31 | 0.1      | 0.4      | 0.15     | 0.35     |
| 12 | 0.3      | 0.2      | 0.05     | 0.45     | 32 | 0.1      | 0.4      | 0.25     | 0.25     |
| 13 | 0.3      | 0.2      | 0.15     | 0.35     | 33 | 0.1      | 0.4      | 0.35     | 0.15     |
| 14 | 0.3      | 0.2      | 0.25     | 0.25     | 34 | 0.1      | 0.4      | 0.45     | 0.05     |
| 15 | 0.3      | 0.2      | 0.35     | 0.15     | 35 | 0.05     | 0.45     | 0.05     | 0.45     |
| 16 | 0.25     | 0.25     | 0.05     | 0.45     | 36 | 0.05     | 0.45     | 0.15     | 0.35     |
| 17 | 0.25     | 0.25     | 0.15     | 0.35     | 37 | 0.05     | 0.45     | 0.25     | 0.25     |
| 18 | 0.25     | 0.25     | 0.25     | 0.25     | 39 | 0.05     | 0.45     | 0.35     | 0.15     |
| 19 | 0.25     | 0.25     | 0.35     | 0.15     | 39 | 0.05     | 0.45     | 0.45     | 0.05     |
| 20 | 0.2      | 0.3      | 0.05     | 0.45     |    |          |          |          |          |

По данным рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическая структура твердых растворов Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> 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.  $Pm\bar{3}m$ ).

В качестве примера, на рисунке 3.22 приведены типичные рентгенограммы твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x < 0.6$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) с орторомбической структурой.

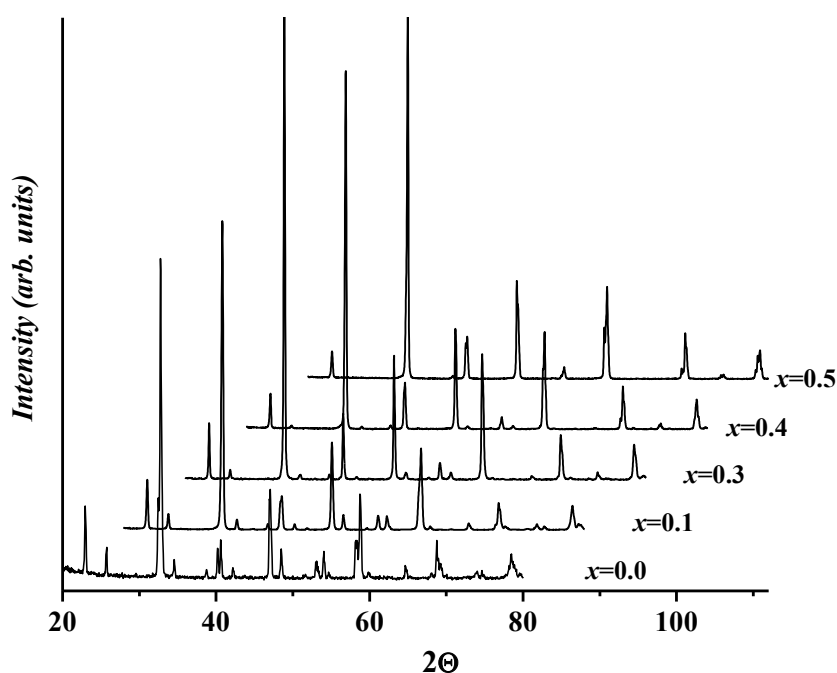


Рисунок 3.22 – Рентгенографические данные твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$

Также 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 (см. рисунок 3.22); тогда как на рентгенограммах образцов с  $x = 0.4$  и  $0.5$  зафиксировано небольшое расщепление пиков вблизи углов  $58.8^\circ$  и  $68.7^\circ$ . Таким образом, с увеличением содержания допанта от  $x = 0.0$  до  $x = 0.5$  в твердых растворах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  при  $1373\text{ K}$  на воздухе 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 (см. таблицу 3.9).

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  $0.0 \leq y < 0.9$ .

Таблица 3.9 – Параметры элементарных ячеек, тип орторомбической структуры и параметр орторомбических искажений твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ), 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 параметров  | Тип  | $D, \%$ | $R$ факторы                                      |
|---|---------------|---------------|---------------|-------------------|------------------------|-------------------------|------|---------|--|
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}</math></b> |               |               |               |                   |                        |                         |      |         |  |
| 0.1   | 5.455(1)      | 5.533(1)      | 7.742(1)      | 233.74(1)         | 5.47442                | $a < c/\sqrt{2} < b$    | $O$  | 0.552   | $R_{Bf}=3.92\%$<br>$R_f=3.79\%$<br>$R_p=6.93\%$  |
| 0.2   | 5.462(1)      | 5.511(1)      | 7.734(1)      | 232.85(1)         | 5.46876                | $a < c/\sqrt{2} < b$    | $O$  | 0.369   | $R_{Bf}=4.43\%$<br>$R_f=4.55\%$<br>$R_p=8.96\%$  |
| 0.3   | 5.472(1)      | 5.483(1)      | 7.736(1)      | 232.17(3)         | 5.47018                | $c/\sqrt{2} < a < b$    | $O'$ | 0.097   | $R_{Bf}=3.55\%$<br>$R_f=4.59\%$<br>$R_p=11.40\%$ |
| 0.4   | 5.465(1)      | 5.463(1)      | 7.730(1)      | 230.85(4)         | 5.46594                | $c/\sqrt{2} < b < a$    | $O'$ | 0.020   | $R_{Bf}=2.17\%$<br>$R_f=3.15\%$<br>$R_p=7.03\%$  |
| 0.5   | 5.481(1)      | 5.446(1)      | 7.703(1)      | 229.99(1)         | 5.44684                | $b \leq c/\sqrt{2} < a$ | $O$  | 0.281   | $R_{Bf}=3.02\%$<br>$R_f=4.92\%$<br>$R_p=10.2\%$  |
| 0.6   | 5.473(1)      | 5.441(1)      | 7.695(1)      | 229.23(2)         | 5.44119                | $b \leq c/\sqrt{2} < a$ | $O$  | 0.260   | $R_{Bf}=2.21\%$<br>$R_f=4.55\%$<br>$R_p=5.66\%$  |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}</math></b> |               |               |               |                   |                        |                         |      |         |  |
| 0.1   | 5.435(1)      | 5.477(1)      | 7.699(1)      | 229.24(1)         | 5.44402                | $a < c/\sqrt{2} < b$    | $O$  | 0.305   | $R_{Bf}=2.16\%$<br>$R_f=2.18\%$<br>$R_p=5.63\%$  |
| 0.3   | 5.453(1)      | 5.444(1)      | 7.693(1)      | 228.44(1)         | 5.43977                | $c/\sqrt{2} < b < a$    | $O'$ | 0.091   | $R_{Bf}=3.37\%$<br>$R_f=4.37\%$<br>$R_p=8.87\%$  |
| 0.4   | 5.456(1)      | 5.427(1)      | 7.678(1)      | 227.41(1)         | 5.42917                | $b < c/\sqrt{2} < a$    | $O$  | 0.228   | $R_{Bf}=3.83\%$<br>$R_f=4.93\%$<br>$R_p=7.48\%$  |
| 0.5   | 5.461(1)      | 5.419(1)      | 7.664(1)      | 226.74(1)         | 5.41927                | $b \leq c/\sqrt{2} < a$ | $O$  | 0.342   | $R_{Bf}=2.85\%$<br>$R_f=4.31\%$<br>$R_p=6.72\%$  |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}</math></b> |               |               |               |                   |                        |                         |      |         |  |
| 0.1   | 5.411(1)      | 5.427(1)      | 7.654(1)      | 224.84(2)         | 5.41219                | $a < c/\sqrt{2} < b$    | $O$  | 0.126   | $R_{Bf}=3.31\%$<br>$R_f=4.11\%$<br>$R_p=7.16\%$  |
| 0.3   | 5.435(1)      | 5.410(1)      | 7.656(1)      | 225.18(1)         | 5.41361                | $b < c/\sqrt{2} < a$    | $O$  | 0.190   | $R_{Bf}=2.92\%$<br>$R_f=4.92\%$<br>$R_p=6.81\%$  |
| 0.4   | 5.441(1)      | 5.400(1)      | 7.641(1)      | 224.57(1)         | 5.40301                | $b < c/\sqrt{2} < a$    | $O$  | 0.324   | $R_{Bf}=3.22\%$<br>$R_f=4.29\%$<br>$R_p=6.70\%$  |
| 0.5   | 5.445(1)      | 5.398(1)      | 7.634(1)      | 224.38(1)         | 5.39810                | $b \leq c/\sqrt{2} < a$ | $O$  | 0.385   | $R_{Bf}=2.47\%$<br>$R_f=3.78\%$<br>$R_p=6.37\%$  |

| Продолжение таблицы 3.9   |          |          |          |           |         |                      |          |       |  |
|---|----------|----------|----------|-----------|---------|----------------------|----------|-------|--|
| $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ |          |          |          |           |         |                      |          |       |  |
| 0.1   | 5.390(1) | 5.385(1) | 7.613(1) | 221.01(1) | 5.38320 | $b < c/\sqrt{2} < a$ | <i>O</i> | 0.048 | $R_{B_r}=3.81\%$<br>$R_f=4.12\%$<br>$R_p=7.98\%$ |
| 0.3   | 5.420(1) | 5.385(1) | 7.620(1) | 222.46(1) | 5.38815 | $b < c/\sqrt{2} < a$ | <i>O</i> | 0.275 | $R_{B_r}=3.89\%$<br>$R_f=4.17\%$<br>$R_p=9.63\%$ |
| 0.4   | 5.427(1) | 5.382(1) | 7.615(1) | 222.47(1) | 5.38462 | $b < c/\sqrt{2} < a$ | <i>O</i> | 0.359 | $R_{B_r}=2.67\%$<br>$R_f=4.07\%$<br>$R_p=6.90\%$ |
| 0.5   | 5.427(1) | 5.384(1) | 7.619(1) | 222.69(2) | 5.38745 | $b < c/\sqrt{2} < a$ | <i>O</i> | 0.339 | $R_{B_r}=3.55\%$<br>$R_f=4.31\%$<br>$R_p=9.21\%$ |
| $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ |          |          |          |           |         |                      |          |       |  |
| 0.1   | 5.373(1) | 5.353(1) | 7.578(1) | 218.01(1) | 5.35845 | $b < c/\sqrt{2} < a$ | <i>O</i> | 0.143 | $R_{B_r}=3.13\%$<br>$R_f=3.04\%$<br>$R_p=7.15\%$ |
| 0.3   | 5.409(1) | 5.365(1) | 7.595(1) | 220.49(1) | 5.37048 | $b < c/\sqrt{2} < a$ | <i>O</i> | 0.340 | $R_{B_r}=4.56\%$<br>$R_f=5.82\%$<br>$R_p=9.64\%$ |

На рисунке 3.23, в качестве примера, представлены дифрактограммы твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

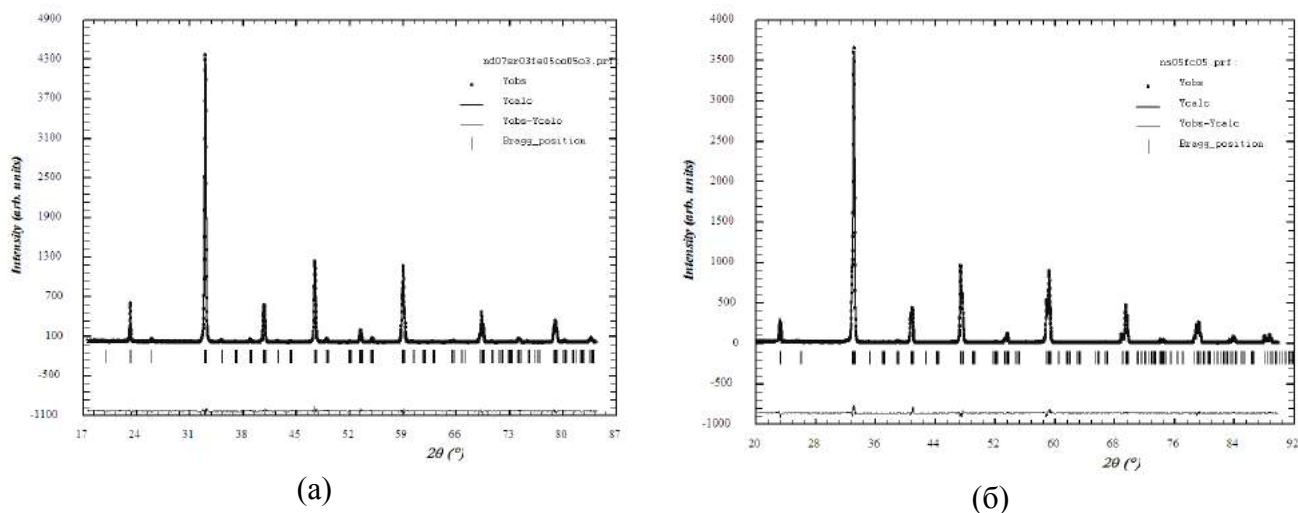


Рисунок 3.23 – Рентгенографические данные для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x=0.3$  (а) и  $x=0.5$  (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

В таблице 3.10 приведены координаты атомов элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ), уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Таблица 3.10 – Координаты атомов в элементарных ячейках оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ), закаленных с 1373 К на воздухе (пр.гр. *Pbnm*)

| Пр. гр. <i>Pbnm</i> : Fe/Co (0.5;0;0); Nd/Sr ( $x$ ; $y$ ; 0.25); O1 ( $x$ ; $y$ ; 0.25); O2 ( $x$ ; $y$ ; $z$ ) |                   |                   |                |                |                |                |                |
|--|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $x$  | $x(\text{Nd/Sr})$ | $y(\text{Nd/Sr})$ | $x(\text{O1})$ | $y(\text{O1})$ | $x(\text{O2})$ | $y(\text{O2})$ | $z(\text{O2})$ |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}</math></b>                  |                   |                   |                |                |                |                |                |
| 0.1  | -0.0087(4)        | 0.0421(1)         | 0.087(3)       | 0.483(1)       | -0.280(2)      | 0.292(1)       | 0.036(1)       |
| 0.2  | -0.0071(1)        | 0.0346(2)         | 0.067(4)       | 0.477(2)       | -0.264(3)      | 0.289(2)       | 0.040(2)       |
| 0.3  | -0.0061(1)        | 0.0258(2)         | 0.093(1)       | 0.486(3)       | -0.252(5)      | 0.282(3)       | 0.023(4)       |
| 0.4  | 0.0011(2)         | 0.0191(1)         | 0.026(2)       | 0.491(1)       | -0.261(2)      | 0.266(2)       | 0.045(2)       |
| 0.5  | 0.0044(3)         | 0.0012(1)         | -0.029(4)      | 0.455(4)       | -0.256(4)      | 0.232(1)       | 0.027(2)       |
| 0.6  | -0.0051(1)        | -0.0014(1)        | 0.006(1)       | 0.525(1)       | 0.754(3)       | 0.283(2)       | -0.037(1)      |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}</math></b>                  |                   |                   |                |                |                |                |                |
| 0.1  | -0.0075(2)        | 0.0378(1)         | 0.082(2)       | 0.481(2)       | -0.282(1)      | 0.285(1)       | 0.035(1)       |
| 0.3  | -0.0017(9)        | 0.0242(2)         | 0.093(2)       | 0.489(2)       | 0.253(4)       | 0.211(2)       | -0.016(2)      |
| 0.4  | -0.0033(5)        | 0.0160(2)         | 0.058(4)       | 0.497(2)       | -0.255(4)      | 0.255(4)       | 0.026(1)       |
| 0.5  | -0.0021(2)        | -0.0018(8)        | 0.039(2)       | 0.507(6)       | -0.265(3)      | 0.252(2)       | 0.026(1)       |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}</math></b>                  |                   |                   |                |                |                |                |                |
| 0.1  | -0.0068(2)        | 0.0344(1)         | 0.068(1)       | 0.487(1)       | 0.277(2)       | 0.274(2)       | 0.040(2)       |
| 0.3  | -0.0062(3)        | 0.0215(1)         | 0.063(3)       | 0.492(1)       | 0.278(2)       | 0.267(3)       | 0.018(2)       |
| 0.4  | -0.0029(4)        | 0.0130(2)         | 0.050(2)       | 0.499(1)       | -0.247(4)      | 0.266(2)       | 0.025(1)       |
| 0.5  | -0.0028(3)        | 0.0058(3)         | 0.049(1)       | 0.494(2)       | -0.275(1)      | 0.239(2)       | 0.026(1)       |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}</math></b>                  |                   |                   |                |                |                |                |                |
| 0.1  | -0.0030(1)        | 0.0317(1)         | 0.060(4)       | 0.491(1)       | -0.276(2)      | 0.278(2)       | 0.039(2)       |
| 0.3  | -0.0074(3)        | 0.0207(2)         | 0.034(2)       | 0.493(2)       | 0.270(3)       | 0.272(3)       | 0.023(1)       |
| 0.4  | -0.0022(4)        | 0.0125(2)         | 0.046(2)       | 0.496(1)       | -0.238(3)      | 0.265(2)       | 0.027(1)       |
| 0.5  | -0.0029(1)        | 0.001(2)          | 0.036(3)       | 0.526(5)       | -0.265(1)      | 0.265(1)       | 0.024(1)       |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}</math></b>                  |                   |                   |                |                |                |                |                |
| 0.1  | -0.0057(4)        | 0.0305(1)         | 0.044(2)       | 0.490(1)       | -0.283(2)      | 0.283(2)       | 0.039(1)       |
| 0.3  | -0.0064(2)        | 0.019(2)          | 0.022(4)       | 0.505(2)       | 0.232(2)       | 0.273(2)       | 0.031(1)       |

Увеличение содержания стронция, замещающего неодим в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , до  $x \geq 0.7$  приводит к изменению кристаллографической симметрии, и кобальт-замещенные ферриты неодима-стронция в интервале составов  $0.7 \leq x < 1.0$  и  $0.0 \leq y \leq 0.9$  имеют практически идеальную кубическую структуру (пр. гр. *Pm3m*). На рисунке 3.24, в качестве примера, представлены типичные рентгенограммы твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с кубической структурой, обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

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.

На дифрактограмме образца номинального состава  $\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  помимо основной фазы – твердого раствора с кубической структурой, присутствовали рефлексы, относящиеся к кобальтиту стронция  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ . Отжиг данного оксида при 1473 К на воздухе в течение 20 часов позволил получить однофазный образец, рентгенограмма которого хорошо описывалась в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Однако, последующий



отжиг оксида  $\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе вновь привел к появлению второй фазы –  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  (см. рисунок 3.25).

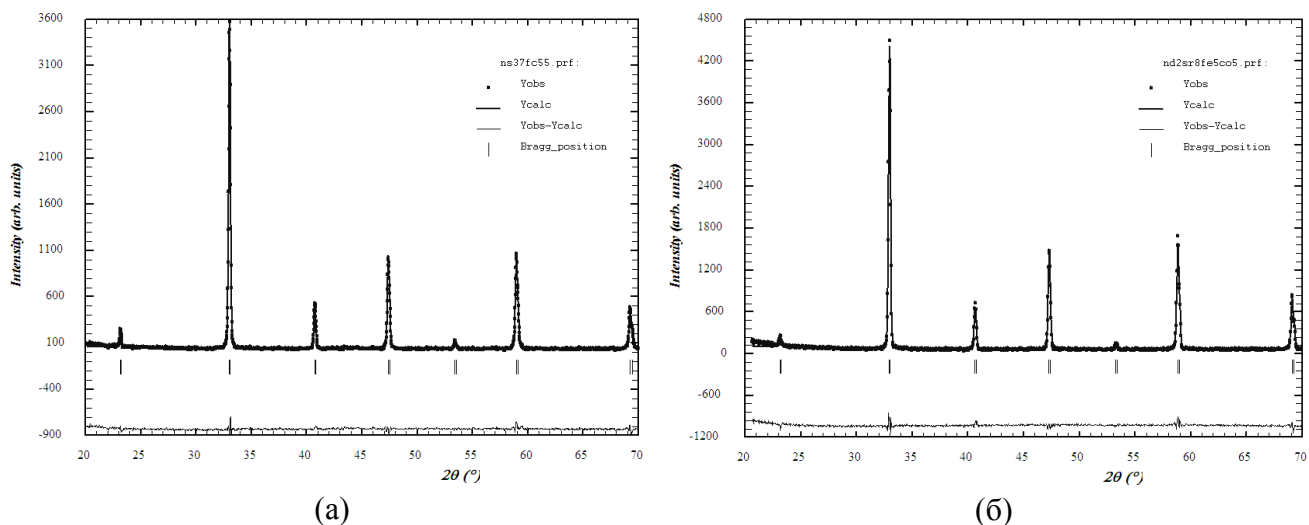


Рисунок 3.24 – Рентгенографические данные для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x=0.7$  (а) и  $x=0.8$  (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

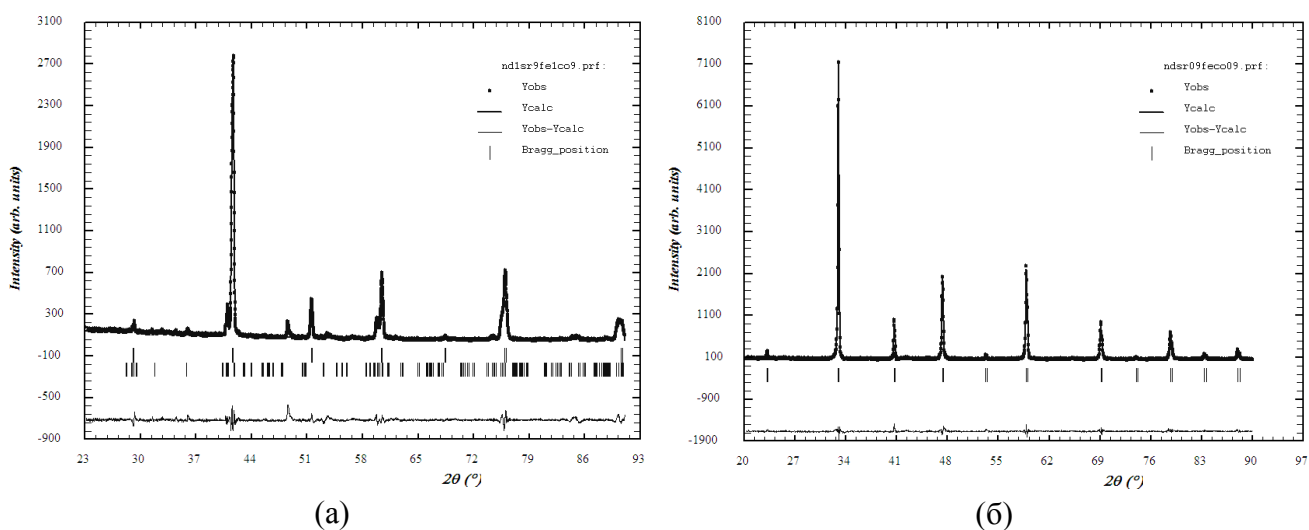


Рисунок 3.25 – Рентгенографические данные для  $\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ , отожженного при 1373 К (а) и 1473 К (б) на воздухе, обработанные по методу Ритвелда. Точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

В таблице 3.11 приведены структурные параметры элементарных ячеек сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.7 \leq x \leq 0.9$  и  $0.0 \leq y \leq 0.9$ .

Таблица 3.11 – Структурные параметры элементарных ячеек оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.7 \leq x \leq 0.9$ ), закаленных с 1373 К на воздухе

| Пр. гр. $Pm\bar{3}m$ : Nd/Sr (0.5;0.5;0.5); Fe/Co (0; 0; 0); O (0.5; 0; 0)    |               |                   |   |  |   |   |
|---|---------------|-------------------|---|--|---|---|
| $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ |               |                   |   |  |   |   |
| $y$   | $a, \text{Å}$ | $V, (\text{Å})^3$ | $6 \times d_{\text{Fe/Co-O}}, \text{Å}$ | $12 \times d_{\text{Nd/Sr-O}}, \text{Å}$ | $8 \times d_{\text{Nd/Sr-Fe/Co}}, \text{Å}$ | $R$ факторы                                     |
| 0.1   | 3.857(1)      | 57.38(1)          | 1.928(1)                                | 2.727(1)                                 | 3.340(1)                                    | $R_{Br}=2.84\%$<br>$R_f=2.11\%$<br>$R_p=6.21\%$ |
| 0.3   | 3.841(1)      | 56.69(1)          | 1.920(1)                                | 2.716(1)                                 | 3.326(1)                                    | $R_{Br}=4.08\%$<br>$R_f=2.88\%$<br>$R_p=8.29\%$ |
| 0.5   | 3.834(1)      | 56.39(1)          | 1.917(1)                                | 2.711(1)                                 | 3.321(1)                                    | $R_{Br}=2.69\%$<br>$R_f=1.81\%$<br>$R_p=6.51\%$ |
| 0.7   | 3.824(1)      | 55.93(1)          | 1.912(1)                                | 2.704(1)                                 | 3.311(1)                                    | $R_{Br}=3.54\%$<br>$R_f=2.55\%$<br>$R_p=7.57\%$ |
| 0.9   | 3.821(1)      | 55.81(1)          | 1.910(1)                                | 2.702(1)                                 | 3.309(1)                                    | $R_{Br}=2.77\%$<br>$R_f=2.00\%$<br>$R_p=7.78\%$ |
| $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ |               |                   |   |  |   |   |
| 0.1   | 3.862(1)      | 57.60(1)          | 1.931(1)                                | 2.730(1)                                 | 3.344(1)                                    | $R_{Br}=5.75\%$<br>$R_f=3.86\%$<br>$R_p=7.49\%$ |
| 0.3   | 3.854(1)      | 57.27(1)          | 1.927(1)                                | 2.725(1)                                 | 3.338(1)                                    | $R_{Br}=5.76\%$<br>$R_f=4.19\%$<br>$R_p=8.05\%$ |
| 0.5   | 3.843(1)      | 56.76(1)          | 1.921(1)                                | 2.717(1)                                 | 3.328(1)                                    | $R_{Br}=4.43\%$<br>$R_f=3.31\%$<br>$R_p=7.60\%$ |
| 0.7   | 3.837(1)      | 56.53(1)          | 1.918(1)                                | 2.713(1)                                 | 3.323(1)                                    | $R_{Br}=4.73\%$<br>$R_f=3.56\%$<br>$R_p=6.92\%$ |
| 0.9   | 3.832(1)      | 56.29(1)          | 1.916(1)                                | 2.709(1)                                 | 3.318(1)                                    | $R_{Br}=5.06\%$<br>$R_f=3.47\%$<br>$R_p=6.32\%$ |
| $\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ |               |                   |   |  |   |   |
| 0.1   | 3.864(1)      | 57.69(1)          | 1.932(1)                                | 2.731(1)                                 | 3.345(1)                                    | $R_{Br}=7.78\%$<br>$R_f=5.17\%$<br>$R_p=9.58\%$ |
| 0.3   | 3.862(1)      | 57.63(1)          | 1.931(1)                                | 2.731(1)                                 | 3.345(1)                                    | $R_{Br}=4.88\%$<br>$R_f=3.63\%$<br>$R_p=9.28\%$ |
| 0.5   | 3.855(1)      | 57.30(1)          | 1.928(1)                                | 2.727(1)                                 | 3.340(1)                                    | $R_{Br}=8.23\%$<br>$R_f=5.78\%$<br>$R_p=9.56\%$ |
| 0.7   | 3.844(1)      | 56.76(1)          | 1.922(1)                                | 2.718(1)                                 | 3.328(1)                                    | $R_{Br}=4.01\%$<br>$R_f=2.85\%$<br>$R_p=8.50\%$ |

Структурные переходы, обнаруженные в ряду однофазных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , отличаются от структурных переходов, описанных в подобной системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , в которой был зафиксирован переход от орторомбической структуры (пр. гр.  $Pbnm$ ), существующей в узком интервале составов ( $x \leq 0.2$  и  $y \leq 0.2$ ), к ромбоэдрической для  $0.0 \leq x \leq 0.6$  и  $0.6 \leq y \leq 1.0$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) и к кубической для  $0.6 \leq x \leq 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) [73].

Зависимости параметров элементарных ячеек оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , с орторомбической и кубической структурой, от концентрации введенного стронция и кобальта представлены на рисунках 3.26 – 3.28.

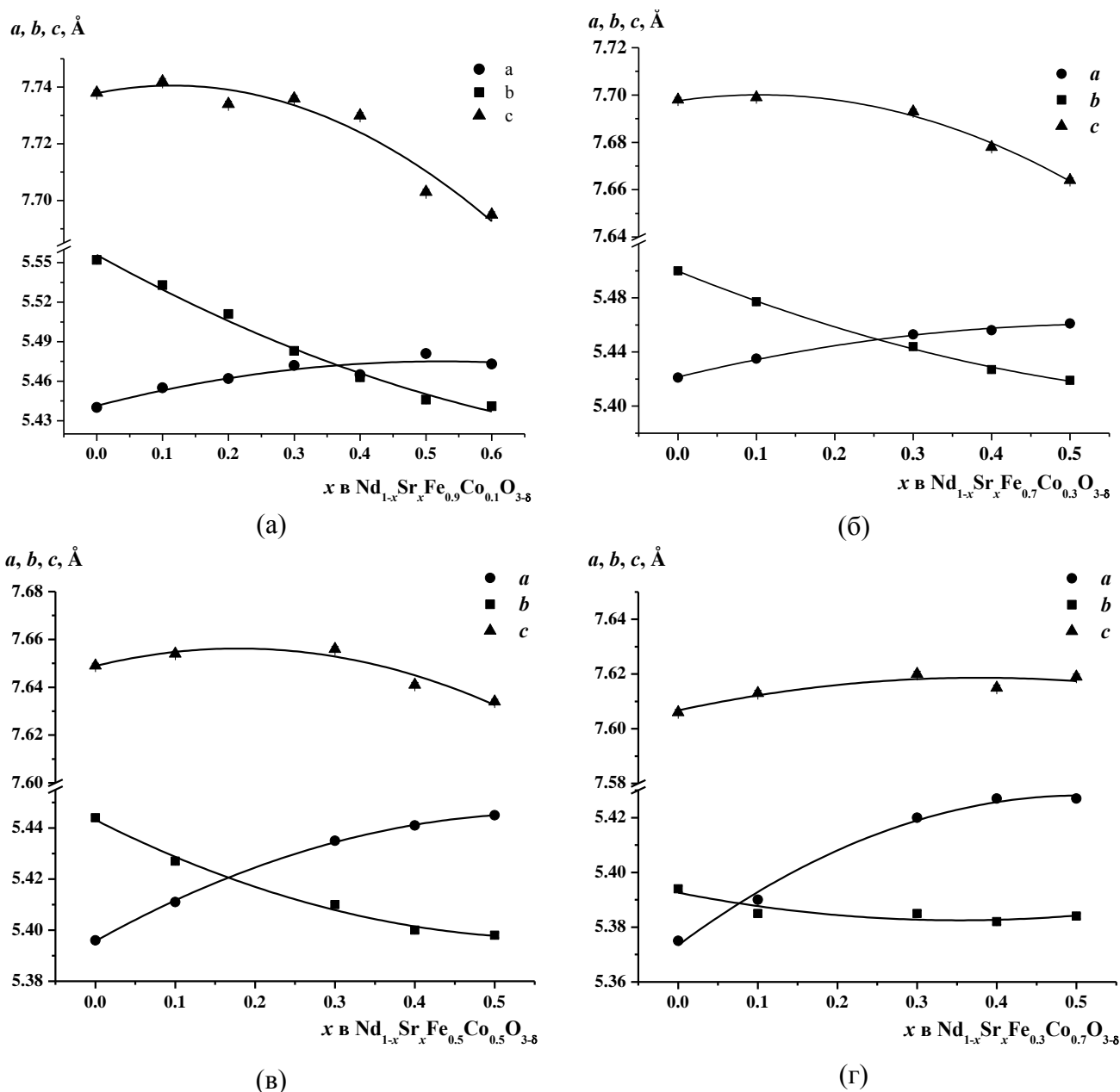


Рисунок 3.26 – Зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $y = 0.1$  (а),  $y = 0.3$  (б),  $y = 0.5$  (в) и  $y = 0.7$  (г) от концентрации стронция

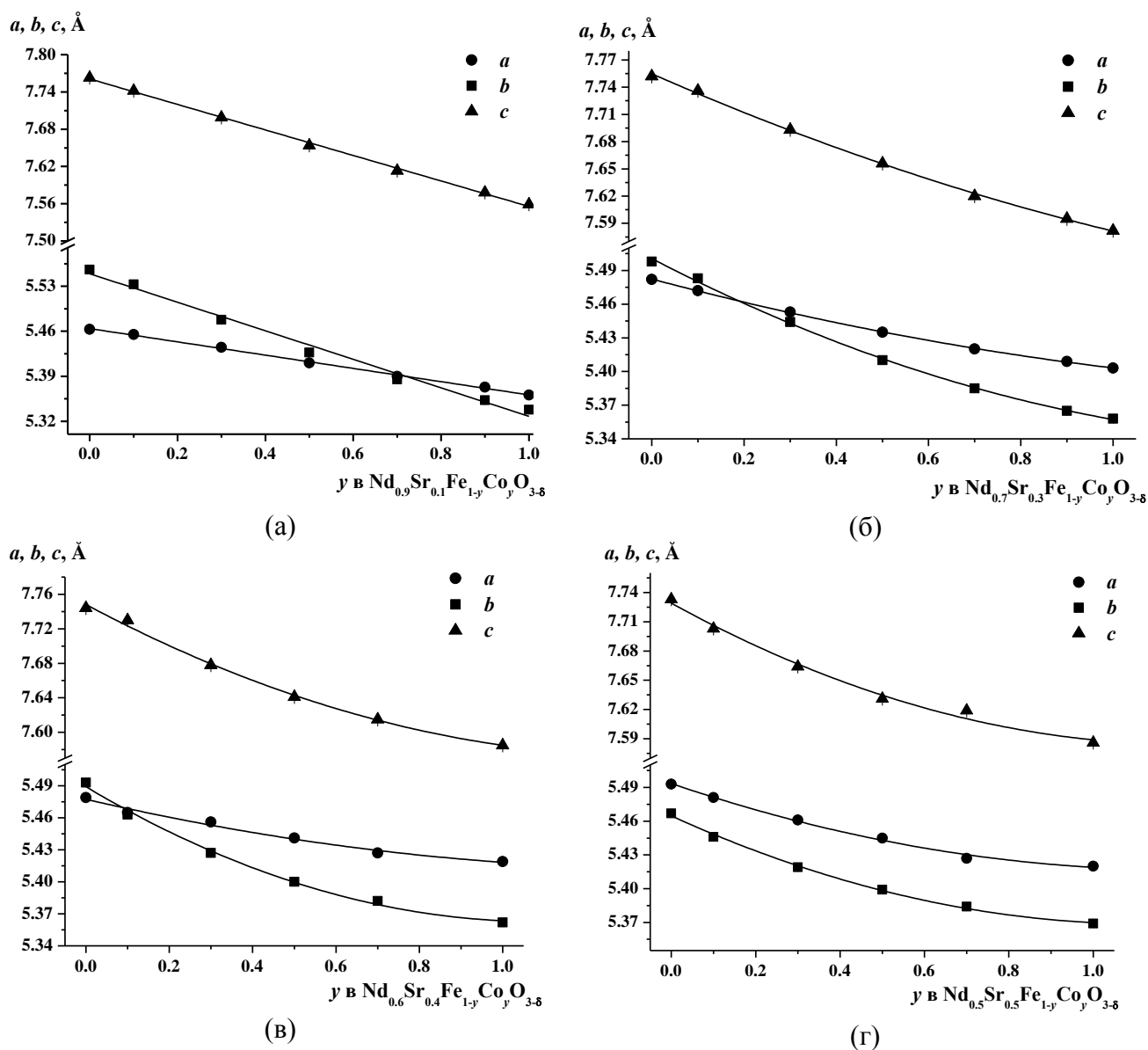


Рисунок 3.27 – Зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.1$  (а),  $x = 0.3$  (б),  $x = 0.4$  (в) и  $x = 0.5$  (г) от концентрации кобальта

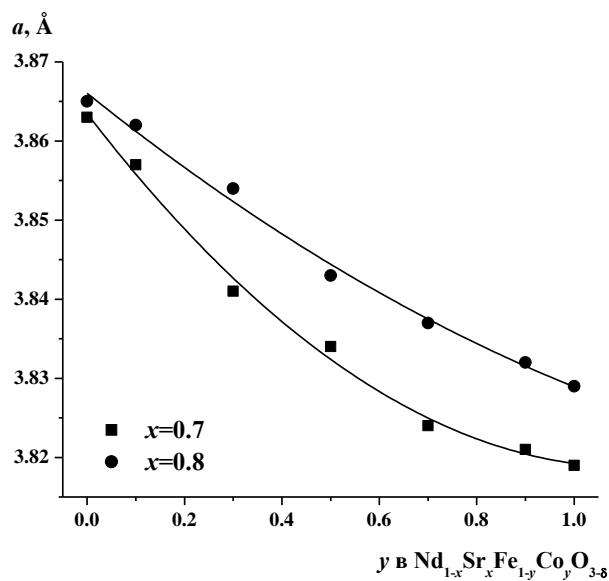


Рисунок 3.28 – Зависимости параметров элементарных ячеек  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  от содержания кобальта

Также как и для ферритов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , параметр элементарной ячейки  $a$  увеличивается с ростом концентрации стронция, замещающего неодим 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 3.26). Замещение 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) (см. рисунки 3.27 и 3.28) [68].

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 (3.2) были приведены к кубической. 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 3.29.

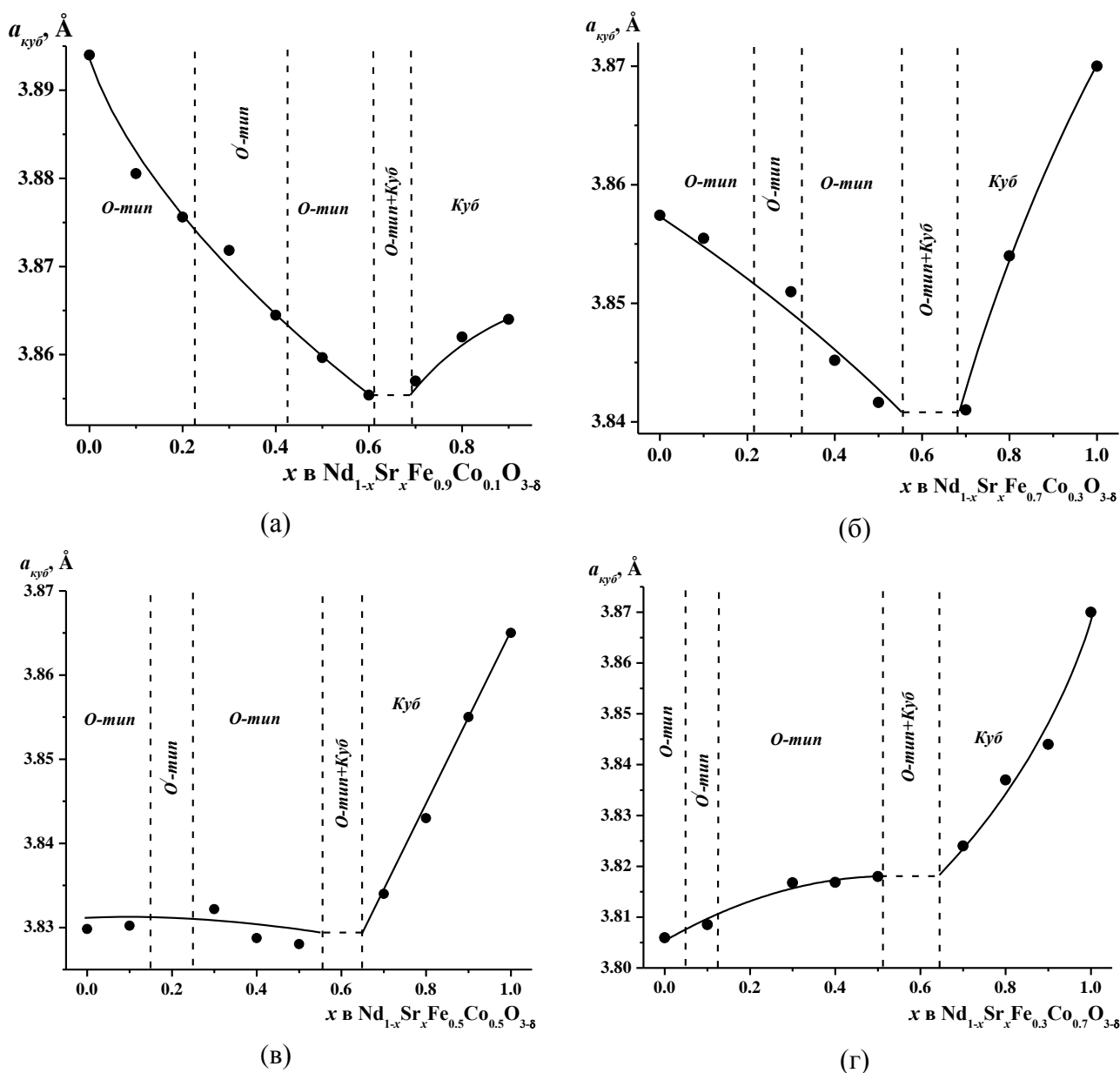


Рисунок 3.29 – Зависимости параметра  $a$  псевдокубической ячейки от состава твердого раствора  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $y = 0.1$  (а),  $y = 0.3$  (б),  $y = 0.5$  (в) и  $y = 0.7$  (г)

Видно, что параметр  $a$  псевдокубической ячейки уменьшается с увеличением содержания стронция в интервале  $0.0 \leq x \leq 0.6$  для рядов твердых растворов с  $y = 0.1$  и  $0.3$ , практически не изменяется для оксидов с  $y = 0.5$  и увеличивается для составов с содержанием кобальта  $y = 0.7$ . Для стронций обогатенных образцов  $a_{куб}$  растет в интервале составов  $0.7 \leq x \leq 1.0$  при любой концентрации кобальта (см. рисунок 3.29). Вид зависимостей параметра псевдокубической ячейки и структурные переходы в исследованных оксидах определяются совокупностью следующих факторов: соотношением ионных радиусов неодима и стронция, кислородной нестехиометрией и смешанной степенью окисления  $3d$ -переходных металлов.

*Диаграмма состояния системы  $NdFeO_{3-\delta} - SrFeO_{3-\delta} - SrCoO_{3-\delta} - NdCoO_{3-\delta}$*

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $NdFeO_{3-\delta} - SrFeO_{3-\delta} - SrCoO_{3-\delta} - NdCoO_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе была разлена девять фазовых полей (см. рисунок 3.30). Информация о фазовых равновесиях на стороне  $SrFeO_{3-\delta} - SrCoO_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе взята из работы [57]. Состав фазовых полей представлен в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Состав фазовых полей диаграммы состояния системы  $NdFeO_{3-\delta} - SrFeO_{3-\delta} - SrCoO_{3-\delta} - NdCoO_{3-\delta}$

| № поля на диаграмме | Фазовый состав поля  |
|---------------------|--|
| I                   | твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $O$ -орторомбической структурой (пр. гр. $Pbnm$ )  |
| II                  | твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $O'$ -орторомбической структурой (пр. гр. $Pbnm$ )   |
| III                 | твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $O$ -орторомбической структурой (пр. гр. $Pbnm$ )  |
| IV                  | два типа твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $O$ -орторомбической и кубической структурой ( $Pbnm$ и $Pm3m$ )                                 |
| V                   | твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с кубической структурой (пр. гр. $Pm3m$ )  |
| VI                  | $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ и $SrFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $0.0 \leq y \leq 0.3$ ( $Pm3m$ и $I4/mmm$ )  |
| VII                 | твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ со сверхструктурой (пр. гр. $I4/mmm$ )   |
| VIII                | твердые растворы $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с кубической (пр. гр. $Pm3m$ ) и сверхструктурами (пр. гр. $I4/mmm$ ) и $SrCoO_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pnma$ ) |
| IX                  | $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pm3m$ ) и $SrCoO_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pnma$ )  |

Согласно результатам электронной дифракции и микроскопии высокого разрешения в структуре обогатенных стронцием кобальтитов  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x > 0.6$ ) происходит упорядочение кислородных вакансий вдоль кристаллографической оси  $c$ , приводящее к удвоению параметра элементарной ячейки  $c$  и образованию сверхструктуры (см. раздел 3.2).

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.  $I4/mmm$ ), где  $a_p$  – параметр ячейки кубического перовскита. 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). Следует помнить, что структурный переход «порядок $\leftrightarrow$ беспорядок» относится к фазовым переходам второго рода, а граница такого перехода является размытой, и не может быть отнесена к строго зафиксированным параметрам, поэтому на диаграмме она проведена пунктирной линией.

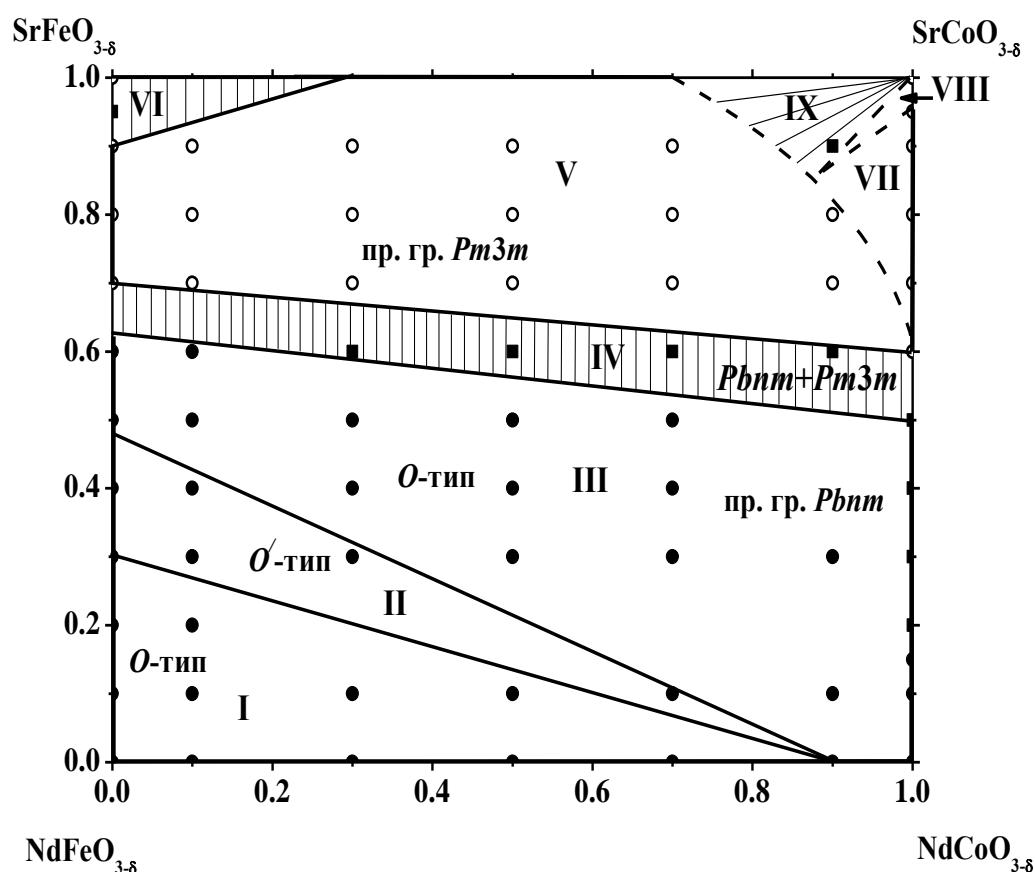


Рисунок 3.30 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе

#### 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Nd–Sr–Fe–Co–O

##### 4.1 Кислородная нестехиометрия оксидов (Nd,Sr)(Fe,Co)O<sub>3-δ</sub>

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) сложных оксидов Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ), Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) и Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $0.0 \leq x \leq 0.8$  и  $y = 0.3$ ;  $x = 0.7, 0.8$  и  $0.3 \leq y \leq 0.7$ ) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Отметим, что для удобства сравнения экспериментальных данных, полученных для кобальтитов Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) с другими исследованными перовскитами, мы не учитывали удвоения параметра элементарной ячейки  $c$ , и использовали формулу простого перовскита.

Образцы для исследований были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Однофазность полученных оксидов была подтверждена методом РФА. Для термогравиметрического эксперимента использовали навески образцов 0.4–1.5 г.

По методике, описанной в разделе 2.4, были получены экспериментальные зависимости изменения массы образцов от температуры на воздухе. В качестве примера, на рисунке 4.1 представлены зависимости изменения массы оксидов с ростом температуры.

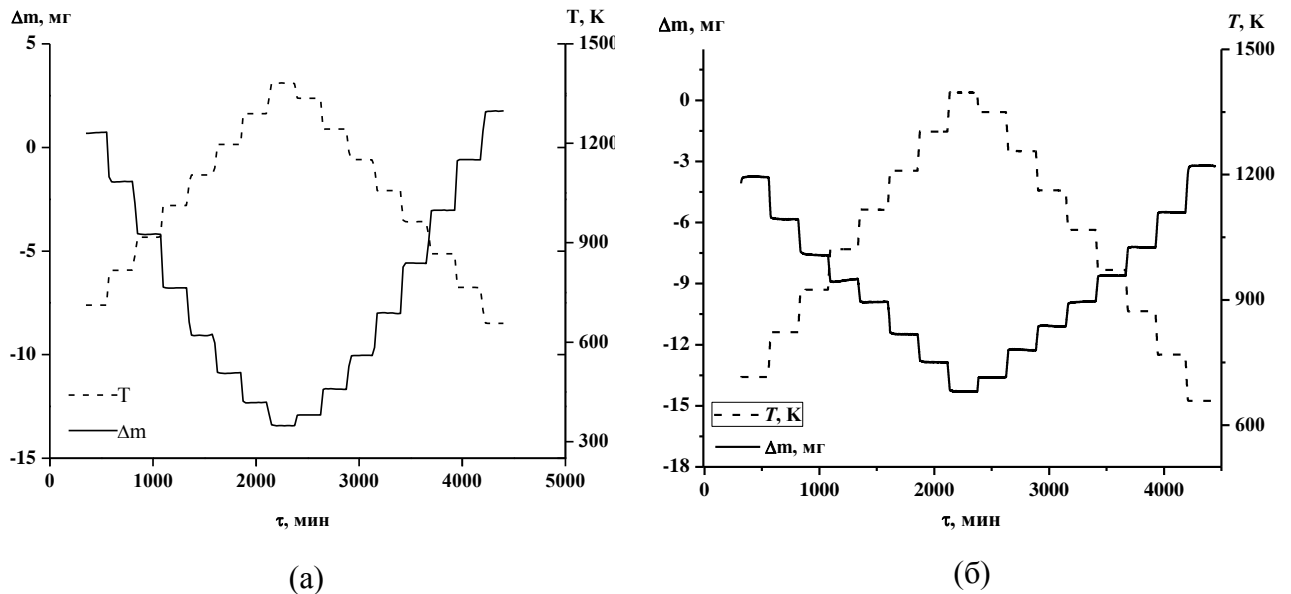


Рисунок 4.1 – Зависимость изменения массы образца Nd<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (а) и Nd<sub>0.05</sub>Sr<sub>0.95</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (б) от температуры на воздухе

По формуле (2.6) для всех исследованных составов были рассчитаны значения относительной кислородной нестехиометрии в интервале температур 298–1373 К на воздухе. В качестве начальных условий были выбраны  $T = 298$  К и  $P_{O_2} = 0.21$  атм, т.е. точка, в которой образцы имели наибольшую массу. На рисунке 4.2 приведены типичные зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для всех типов твердых растворов. Сплошные линии – данные, полученные в динамическом режиме (скорость



охлаждения 2 К/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 4–8 часов).

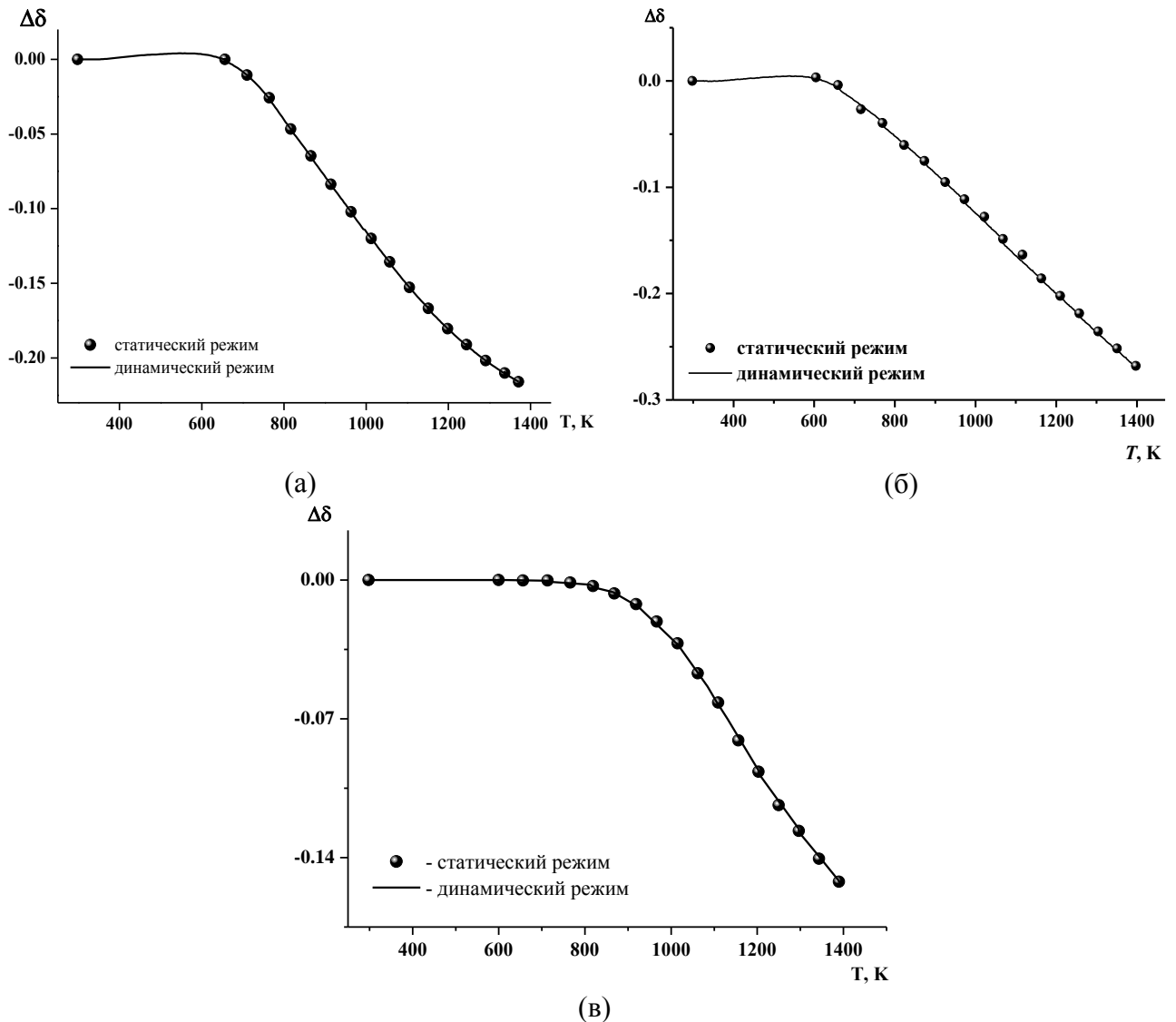


Рисунок 4.2 – Зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для  $Nd_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$  (а) и  $Nd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$  (б) и  $Nd_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$  (в)

Абсолютные значения кислородного дефицита определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1373 К в двух параллелях и методом йодометрического титрования на образцах, медленно охлажденных до комнатной температуры на воздухе со скоростью  $\sim 1 - 1.5$  К/мин, в шести/восьми параллелях. Данные о содержании кислорода и средней степени окисления  $3d$ -металлов в сложных оксидах  $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ),  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) и  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$  и  $y = 0.3$ ;  $x = 0.7, 0.8$  и  $0.3 \leq y \leq 0.7$ ) на воздухе представлены в таблицах 4.1 и 4.2.

Введение стронция в позицию неодима и кобальта в позицию железа приводит к увеличению кислородной нестехиометрии (см. таблицы 4.1 и 4.2). 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.

Таблица 4.1 – Значения содержания кислорода и средней степени окисления железа/кобальта в  $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$  на воздухе

| <b><math>Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}</math></b> |        |                     |                                    |      |        |                     |                                    |
|--|--------|---------------------|------------------------------------|------|--------|---------------------|------------------------------------|
| $x$  | $T, K$ | $3-\delta$          | Средняя степень окисления железа   | $x$  | $T, K$ | $3-\delta$          | Средняя степень окисления железа   |
| 0.0  | 298    | $3.00^{*\pm 0.01}$  | 3.00                               | 0.6  | 298    | $2.92^{*\pm 0.01}$  | 3.44                               |
|  | 1373   | $3.00^{*\pm 0.01}$  | 3.00                               |      | 1373   | $2.94^{**\pm 0.03}$ | 3.48                               |
| 0.2  | 298    | $2.95^{*\pm 0.01}$  | 3.10                               | 0.7  | 298    | $2.90^{*\pm 0.01}$  | 3.50                               |
|  | 1373   | $2.91^{*\pm 0.01}$  | 3.02                               |      | 1373   | $2.67^{*\pm 0.01}$  | 3.04                               |
| 0.3  | 298    | $2.94^{*\pm 0.01}$  | 3.18                               | 0.8  | 298    | $2.87^{*\pm 0.01}$  | 3.54                               |
|  | 1373   | $2.86^{*\pm 0.01}$  | 3.02                               |      | 1373   | $2.86^{**\pm 0.03}$ | 3.52                               |
| 0.4  | 298    | $2.94^{*\pm 0.01}$  | 3.28                               | 0.9  | 298    | $2.83^{*\pm 0.01}$  | 3.56                               |
|  | 1373   | $2.81^{*\pm 0.01}$  | 3.02                               |      | 1373   | $2.80^{**\pm 0.03}$ | 3.50                               |
| 0.5  | 298    | $2.94^{*\pm 0.01}$  | 3.38                               | 1.0  | 298    | $2.81^{*\pm 0.01}$  | 3.62                               |
|  | 1373   | $2.76^{*\pm 0.01}$  | 3.02                               |      | 1373   | $2.52^{*\pm 0.01}$  | 3.04                               |
| <b><math>Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}</math></b> |        |                     |                                    |      |        |                     |                                    |
| $x$  | $T, K$ | $3-\delta$          | Средняя степень окисления кобальта | $x$  | $T, K$ | $3-\delta$          | Средняя степень окисления кобальта |
| 0.6  | 298    | $2.93^{*\pm 0.01}$  | 3.46                               | 0.9  | 298    | $2.74^{*\pm 0.01}$  | 3.38                               |
|  | 1373   | $2.93^{**\pm 0.03}$ | 3.46                               |      | 1373   | $2.74^{**\pm 0.03}$ | 3.38                               |
| 0.7  | 298    | $2.86^{*\pm 0.01}$  | 3.42                               | 0.95 | 298    | $2.69^{*\pm 0.01}$  | 3.33                               |
|  | 1373   | $2.87^{**\pm 0.03}$ | 3.44                               |      |        |                     |                                    |
| 0.8  | 298    | $2.80^{*\pm 0.01}$  | 3.40                               |      | 1373   | $2.69^{**\pm 0.03}$ | 3.33                               |
|  | 1373   | $2.80^{**\pm 0.03}$ | 3.40                               |      |        |                     |                                    |
|  |        | $2.56^{*\pm 0.01}$  | 2.92                               |      |        | $2.49^{*\pm 0.01}$  | 2.93                               |

\* – ТГА данные;

\*\* – данные йодометрического титрования

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 (см. таблицу 4.2). Аналогичные результаты были получены ранее для перовскитоподобных оксидов общего состава  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$  ( $Me = Fe, Ni$ ) [74, 75].

Таблица 4.2 – Значения содержания кислорода и средней степени окисления 3d-переходного металла в  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  на воздухе

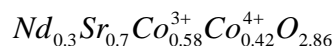
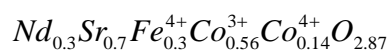
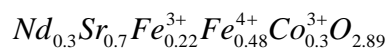
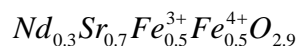
| $Nd_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ |      |                   |                                      | $Nd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ |      |                   |                                      |
|--|------|-------------------|--------------------------------------|--|------|-------------------|--------------------------------------|
| x  | T, К | 3- $\delta$       | Средняя степень окисления 3d-металла | y  | T, К | 3- $\delta$       | Средняя степень окисления 3d-металла |
| 0.0  | 298  | 3.00* $\pm$ 0.01  | 3.00                                 | 0.3  | 298  | 2.89* $\pm$ 0.01  | 3.48                                 |
|  | 1373 | 3.00* $\pm$ 0.01  | 3.00                                 |  | 1373 | 2.88** $\pm$ 0.03 | 3.46                                 |
| 0.1  | 298  | 3.00* $\pm$ 0.01  | 3.10                                 | 0.7  | 298  | 2.87* $\pm$ 0.01  | 3.44                                 |
|  | 1373 | 2.98* $\pm$ 0.01  | 3.06                                 |  | 1373 | 2.88** $\pm$ 0.03 | 3.46                                 |
| 0.3  | 298  | 2.99* $\pm$ 0.01  | 3.28                                 | $Nd_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ |      |                   |                                      |
|  | 1373 | 2.90* $\pm$ 0.01  | 3.10                                 |  |      |                   |                                      |
| 0.4  | 298  | 2.95* $\pm$ 0.01  | 3.30                                 | 0.3  | 298  | 2.83* $\pm$ 0.01  | 3.46                                 |
|  | 1373 | 2.80* $\pm$ 0.01  | 3.00                                 |  |      |                   |                                      |
| 0.5  | 298  | 2.93* $\pm$ 0.01  | 3.36                                 | 0.7  | 1373 | 2.56* $\pm$ 0.01  | 2.92                                 |
|  | 1373 | 2.73* $\pm$ 0.01  | 2.96                                 |  |      |                   |                                      |
| 0.7  | 298  | 2.89* $\pm$ 0.01  | 3.48                                 | 0.7  | 298  | 2.81* $\pm$ 0.01  | 3.32                                 |
|  | 1373 | 2.88** $\pm$ 0.03 | 3.46                                 |  |      |                   |                                      |
| 0.8  | 298  | 2.83* $\pm$ 0.01  | 3.46                                 | 0.7  | 1373 | 2.54* $\pm$ 0.01  | 2.88                                 |
|  | 1373 | 2.56* $\pm$ 0.01  | 2.92                                 |  |      |                   |                                      |

\* – ТГА данные;

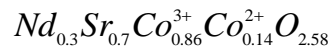
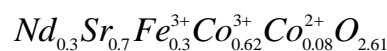
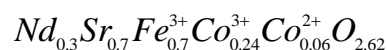
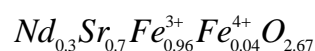
\*\* – данные йодометрического титрования

Поскольку кобальт является более электроотрицательным элементом по сравнению с железом ( $\text{ЭО}_{\text{Co}} = 1.7$  и  $\text{ЭО}_{\text{Fe}} = 1.64$ ), то можно предположить, что в сложных оксидах составов  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.7; 0.8$ ) 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  $Co^{2+}$ . Основываясь на сформулированных выше допущениях, 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:

$T = 298 \text{ K}$ , воздух



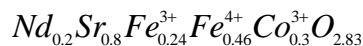
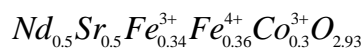
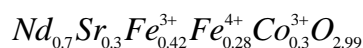
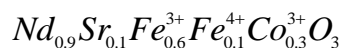
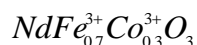
$T = 1373 \text{ K}$ , воздух



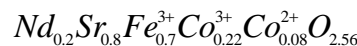
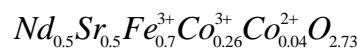
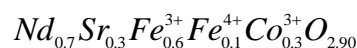
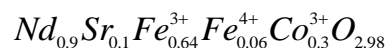
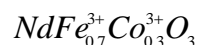
Видно, что внедряемый в В-подрешетку кобальт незначительно уменьшает величину кислородной нестехиометрии, однако, оказывает существенное влияние на соотношение  $3d$ -переходных металлов в различных степенях окисления.

Аналогичную тенденцию в изменении степени окисления  $3d$ -переходных металлов можно проследить и при замещении неодима на стронций в оксидах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ ):

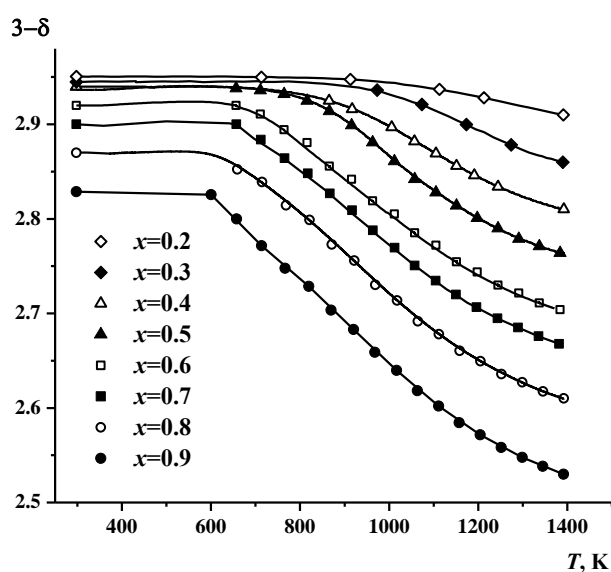
$T = 298 \text{ K}$ , воздух



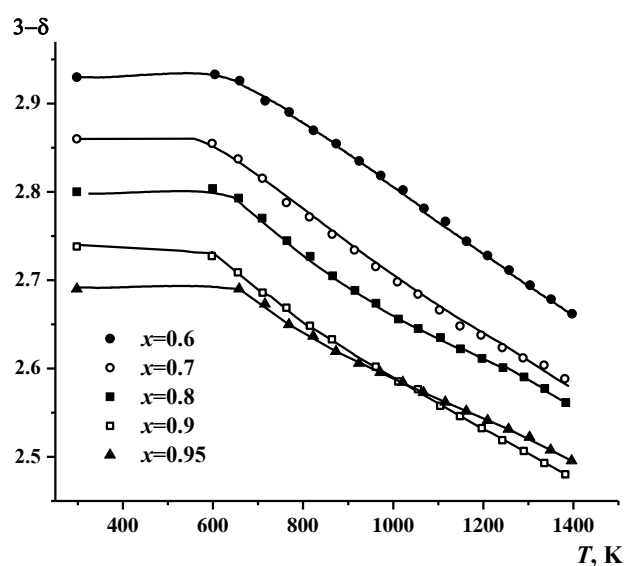
$T = 1373 \text{ K}$ , воздух



Абсолютные значения  $\delta$  сложных оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) 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  $0.3 \leq y \leq 0.7$ ) во всем исследованном интервале температур на воздухе представлены на рисунках 4.3 и 4.4.



(а)



(б)

Рисунок 4.3 – Зависимости изменения содержания кислорода в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.9$ ) (а) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) (б) от температуры на воздухе

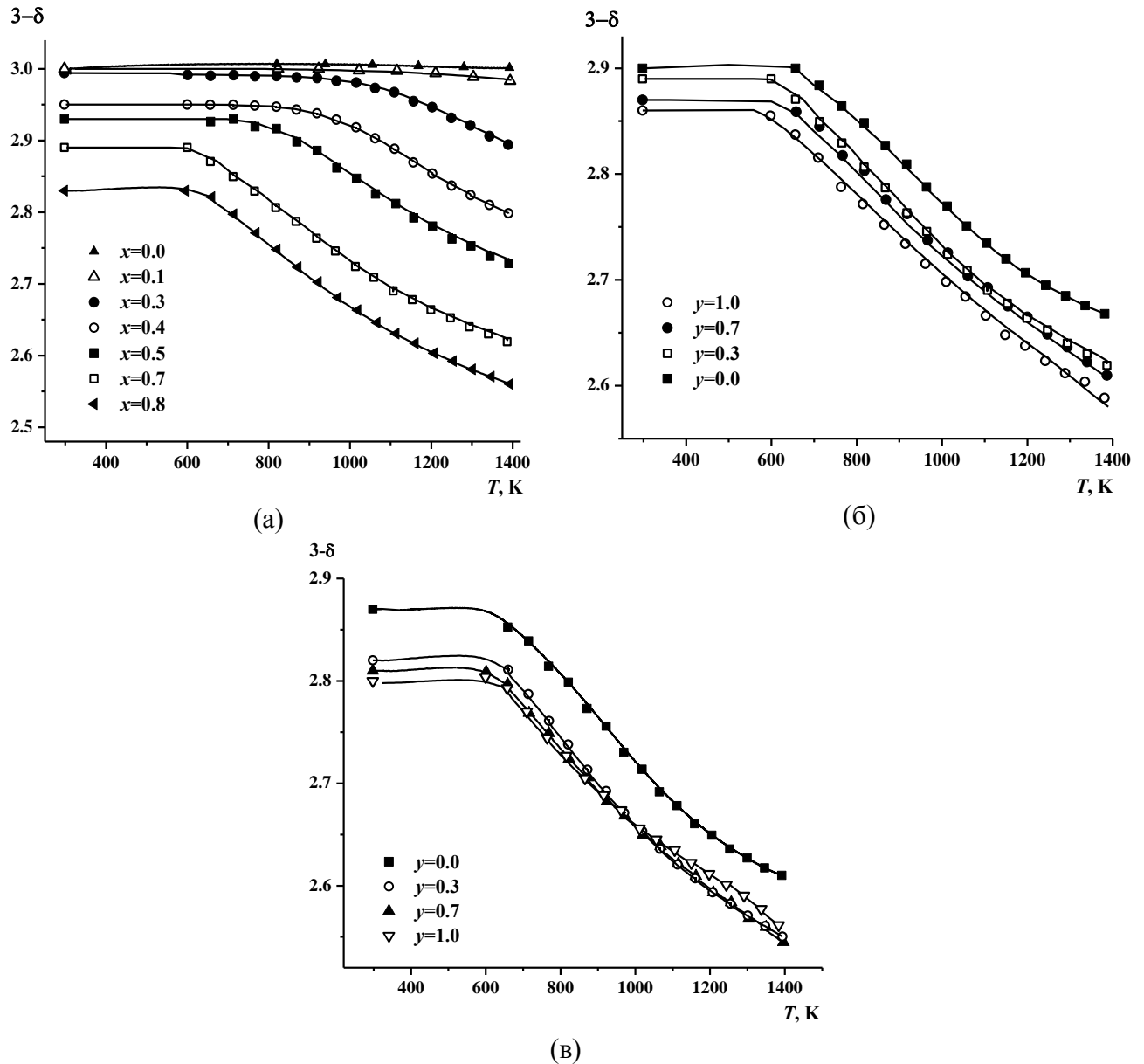
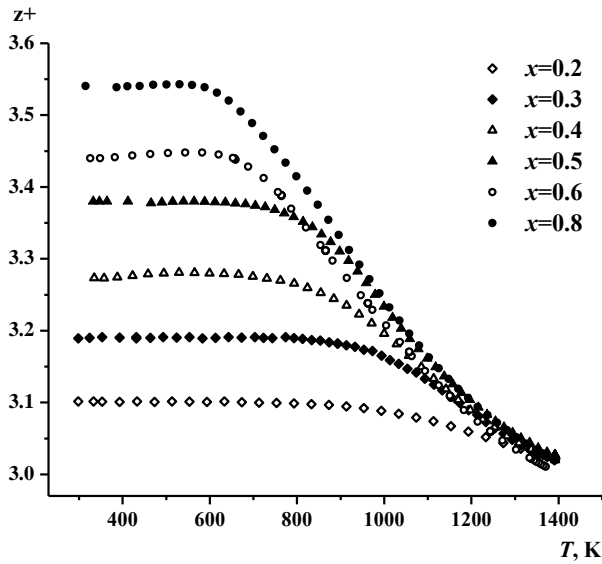


Рисунок 4.4 – Зависимости изменения содержания кислорода в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ ) (а),  $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) (б) и  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) (в) от температуры на воздухе

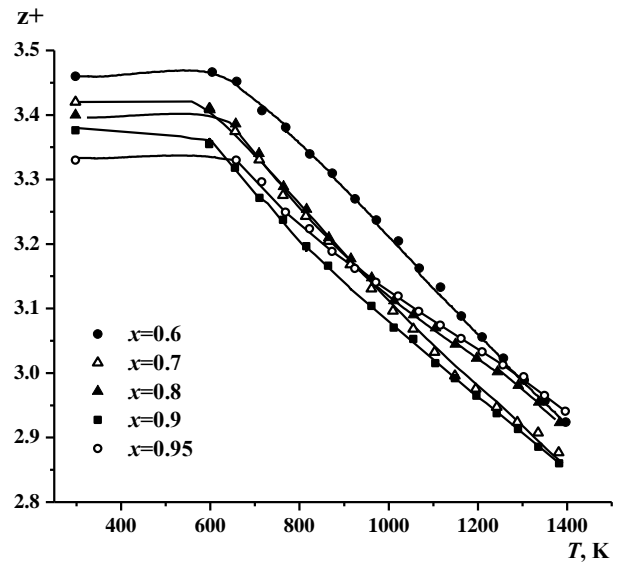
Используя условие электронейтральности и зависимости изменения содержания кислорода от температуры ( $3-\delta=f(T)$ ), были рассчитаны значения средней степени окисления ионов  $3d$ -переходных металлов в твердых растворах  $(\text{Nd},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  в температурном интервале 298–1373 К на воздухе (см. рисунки 4.5 и 4.6).

Видно, что средняя степень окисления ионов  $3d$ -переходных металлов для всех исследованных составов монотонно уменьшается с ростом температуры.

Для ферритов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  в интервале температур 300–700 К на воздухе введение стронция существенно увеличивает среднюю степень окисления ионов железа, тогда как при 1200–1400 К степень окисления ионов железа, независимо от концентрации стронция, стремится к значению  $\sim 3$  (см. рисунок 4.5 а).

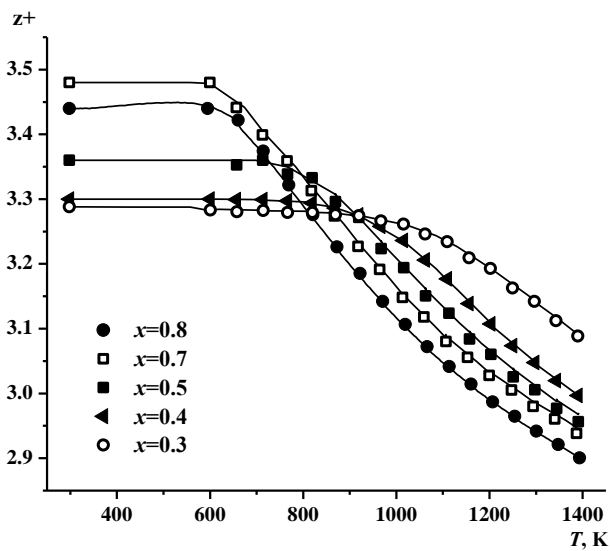


(a)

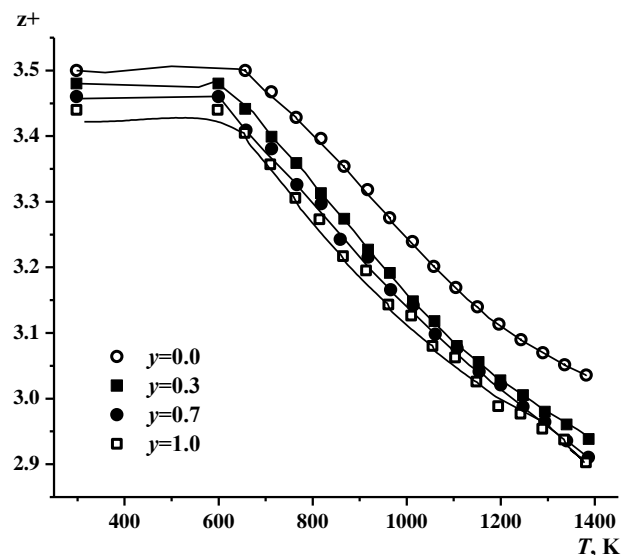


(б)

Рисунок 4.5 – Зависимости изменения средней степени окисления ионов железа в твердых растворах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.9$ ) (a) и ионов кобальта в твердых растворах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) (б) от температуры на воздухе



(a)



(б)

Рисунок 4.6 – Зависимости изменения средней степени окисления ионов  $3d$ -переходных металлов в твердых растворах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (a) и  $\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (б) от температуры на воздухе

Таким образом, в низкотемпературной области, где практически нет обмена кислородом между твердой и газовой фазами, зарядовая компенсация при неизовалентном замещении  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в твердых растворах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  осуществляется преимущественно за счет увеличения средней степени окисления ионов железа, тогда как при высоких температурах компенсация избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов ( $\text{Sr}'_{\text{Nd}}$ ), происходит за счет

образования дополнительного количества положительно заряженных вакансий кислорода  $V_o^{**}$  по реакции:



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 (см. рисунки 4.4 б и 4.5 б). Этот факт 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 [76], а зарядовая компенсация в  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  во всем исследованном интервале температур на воздухе, осуществляется преимущественно за счет образования кислородных вакансий.

Для ферритов  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  в низкотемпературном интервале 300–700 К введение стронция существенно увеличивает среднюю степень окисления  $3d$ -переходных металлов от  $3+$  для  $x = 0.0$  до примерно  $3.5+$  для  $x = 0.8$ , тогда как замещение железа на кобальт меняет ее незначительно от приблизительно  $3.4+$  для  $y = 1.0$  до примерно  $3.5+$  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 выход кислорода в газовую фазу и приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, компенсирующих избыточный отрицательный заряд акцепторных дефектов в структуре оксида. Последнее объясняет малое уменьшение средней степени окисления  $3d$ -переходных металлов с ростом концентрации стронция или кобальта.

По результатам термогравиметрических исследований можно сделать вывод, что оксиды  $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ),  $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) и  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$  и  $y = 0.3$ ;  $x = 0.7, 0.8$  и  $0.3 \leq y \leq 0.7$ ) являются кислородно-дефицитными при всех исследованных температурах на воздухе. Величина кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) возрастает с увеличением температуры и содержанием стронция и кобальта в образцах.

#### 4.2 Термические свойства оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$

Измерения относительного увеличения размера 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  $0.3 \leq x \leq 0.8$  с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе в температурном интервале 298–1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин.

Зависимости относительного линейного расширения исследованных образцов от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения полностью совпадают. На рисунках 4.7 и 4.8 представлены кривые, полученные в режиме охлаждения.

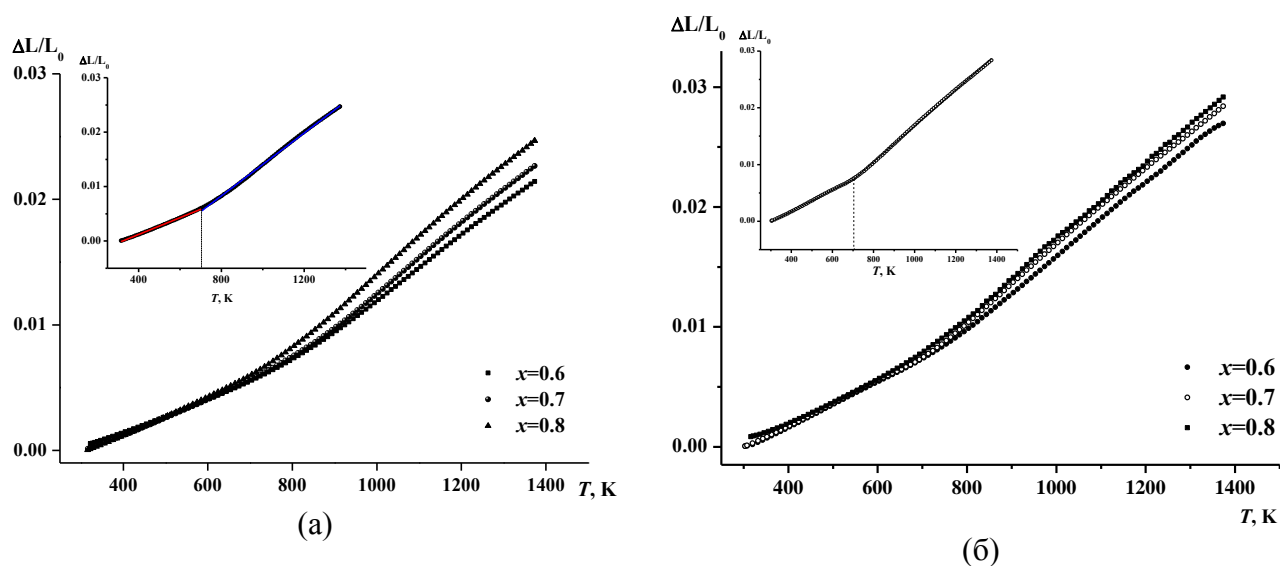


Рисунок 4.7 – Зависимости относительного линейного расширения  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  от температуры на воздухе:  $\text{Me}=\text{Fe}$  (а) и  $\text{Me}=\text{Co}$  (б)

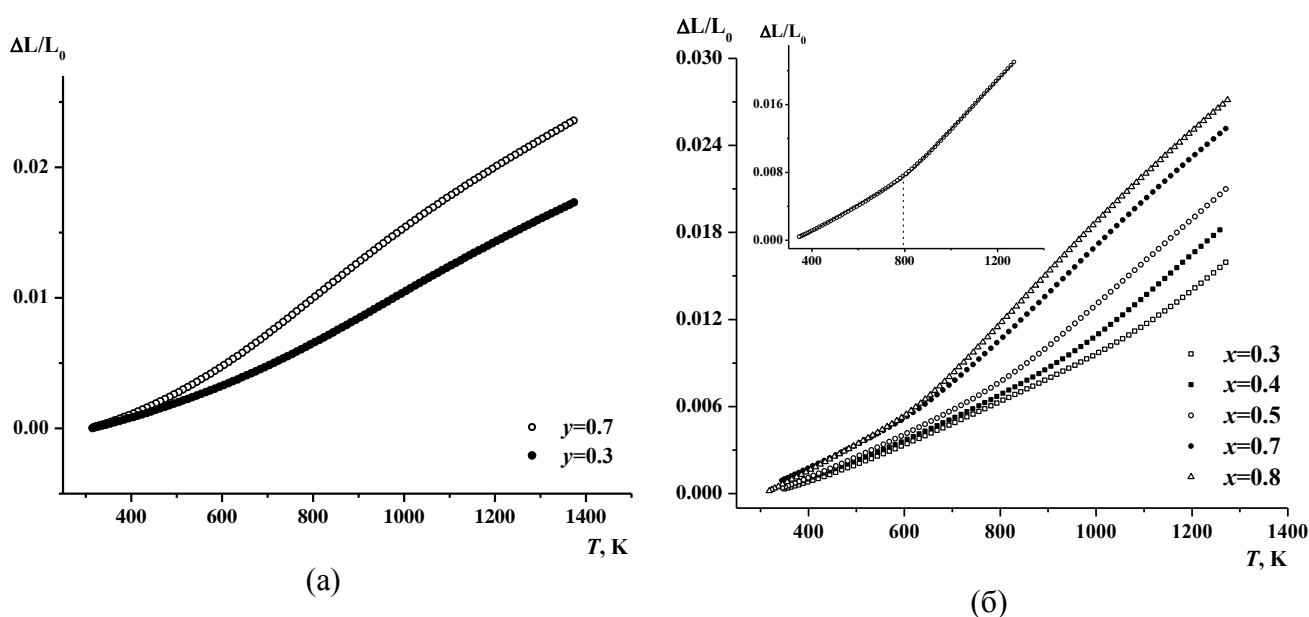


Рисунок 4.8 – Зависимости относительного линейного расширения  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (а) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (б) от температуры на воздухе



Видно, что изобарические зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$  имеют нелинейный характер. Для описания полученных кривых  $\Delta L/L_0=f(T)$  были использованы уравнения полиномов 2-ой и 3-ей степени:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 \quad (4.2),$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 + b_3 \cdot T^3 \quad (4.3),$$

где  $T$  – абсолютная температура, К;  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  – некоторые постоянные. Изобарические коэффициенты термического расширения ( $\alpha_p$ ) определяли в соответствии с уравнением:

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left( \frac{d\Delta L}{dT} \right) = b_1 + 2 \cdot b_2 \cdot T \quad (4.4),$$

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left( \frac{d\Delta L}{dT} \right) = b_1 + 2 \cdot b_2 \cdot T + 3 \cdot b_3 \cdot T^2 \quad (4.5).$$

Коэффициенты уравнений (4.2) и (4.3) и рассчитанные по формуле (4.4) и (4.5) значения средних коэффициентов термического расширения (КТР) в температурном интервале 298–1373 К на воздухе представлены в таблице 4.3 и 4.4. Видно, что величина КТР монотонно увеличивается с увеличением содержания стронция, замещающего неодим в  $Nd_{1-x}Sr_x(Fe,Co)O_{3-\delta}$  и кобальта, замещающего железо в  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ .

Из графиков видно, что с ростом температуры выше 700 К наклон на зависимостях  $\Delta L/L_0=f(T)$  для оксидов  $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$  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 (см. врезки рисунков 4.7 и 4.8) в области температур 298–700 К, на котором содержание кислорода практически неизменно, т.е. состав оксида остается неизменным (см. рисунки 4.3 и 4.4). Дальнейшее повышение температуры приводит к заметному изменению содержания кислорода (см. рисунки 4.3 и 4.4), что влечет за собой уменьшение средней степени окисления 3d-металлов (железа/кобальта), 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.

Зависимости линейного расширения от температуры для  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $y = 0.3; 0.7$ ) также демонстрируют заметное увеличение наклона выше 600 К. Однако, как упоминалось выше, по данным высокотемпературной термогравиметрии установлено, что содержание кислорода в  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $y = 0.3; 0.7$ ) 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  $\text{Co}^{3+}$  из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние ( $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{LS})=0.685 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{HS})=0.75 \text{ \AA}$  [68]), возможность которого для ионов  $\text{Co}^{3+}$  была описана в  $\text{NdCoO}_{3-\delta}$  [45] и других родственных сложных оксидах [20].

Таблица 4.3 – Коэффициенты уравнений, описывающих изобарические зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$  и значения средних КТР для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  (Me = Fe, Co) и  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  на воздухе

| $x/y$   | $\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 + b_3 \cdot T^3$ |                       |                      |                        | $R^2$   | $\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$<br>298–1373<br>К | Температурный<br>интервал, К | $\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$ |
|---|--|-----------------------|----------------------|------------------------|---------|--|------------------------------|-------------------------------------|
|   | $a$  | $b_1$                 | $b_2$                | $b_3$                  |         |  |                              |                                     |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}</math></b> |  |                       |                      |                        |         |  |                              |                                     |
| 0.6   | $6.91 \cdot 10^{-4}$   | $-6.43 \cdot 10^{-6}$ | $2.25 \cdot 10^{-8}$ | $-4.88 \cdot 10^{-12}$ | 0.99941 | 19.7   | 298–700<br>700–1373          | 13.2<br>24.6                        |
| 0.7   | $2.57 \cdot 10^{-4}$   | $-6.35 \cdot 10^{-6}$ | $2.36 \cdot 10^{-8}$ | $-5.04 \cdot 10^{-12}$ | 0.99921 | 21.2   | 298–700<br>700–1373          | 14.3<br>26.4                        |
| 0.8   | 0.0018   | $-1.54 \cdot 10^{-5}$ | $3.83 \cdot 10^{-8}$ | $-1.08 \cdot 10^{-11}$ | 0.99928 | 22.9   | 298–700<br>700–1373          | 15.4<br>28.9                        |
| <b><math>\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}</math></b> |  |                       |                      |                        |         |  |                              |                                     |
| 0.6   | $-6.36 \cdot 10^{-4}$  | $-4.86 \cdot 10^{-6}$ | $2.90 \cdot 10^{-9}$ | $-7.78 \cdot 10^{-12}$ | 0.99942 | 25.2   | 298–700<br>700–1373          | 18.7<br>30.2                        |
| 0.7   | 0.0012   | $-1.40 \cdot 10^{-5}$ | $4.27 \cdot 10^{-8}$ | $-1.31 \cdot 10^{-11}$ | 0.99927 | 26.0   | 298–700<br>700–1373          | 18.8<br>31.7                        |
| 0.8   | 0.0024   | $-1.79 \cdot 10^{-5}$ | $4.73 \cdot 10^{-8}$ | $-1.46 \cdot 10^{-11}$ | 0.99972 | 26.3   | 298–700<br>700–1373          | 18.3<br>32.1                        |
| <b><math>\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}</math></b> |  |                       |                      |                        |         |  |                              |                                     |
| 0.3   | $3.53 \cdot 10^{-4}$   | $-8.49 \cdot 10^{-6}$ | $2.75 \cdot 10^{-8}$ | $-9.05 \cdot 10^{-12}$ | 0.99992 | 16.1   | –                            | –                                   |
| 0.7   | $6.74 \cdot 10^{-4}$   | $-1.54 \cdot 10^{-5}$ | $4.84 \cdot 10^{-8}$ | $-1.82 \cdot 10^{-11}$ | 0.99984 | 21.8   | –                            | –                                   |

Таблица 4.4 – Коэффициенты уравнений, описывающих изобарические зависимости  $\Delta L/L_0=f(T)$  и значения средних КТР для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.8$ ) на воздухе

| $x$ | $\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2$ |                       |                      | $R^2$   | $\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$<br>298–1273 К | Температурный<br>интервал, К | $\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$ |
|-----|--|-----------------------|----------------------|---------|---|------------------------------|-------------------------------------|
|     | $a$  | $b_1$                 | $b_2$                |         |   |                              |                                     |
| 0.3 | -0.0021  | $4.66 \cdot 10^{-6}$  | $7.27 \cdot 10^{-9}$ | 0.99914 | 16.4  | 298–1000<br>1000–1273        | 14.3<br>23.4                        |
| 0.4 | $-7.73 \cdot 10^{-4}$                                    | $-9.57 \cdot 10^{-8}$ | $1.19 \cdot 10^{-8}$ | 1       | 18.6  | 298–900<br>900–1273          | 14.6<br>27.1                        |
| 0.5 | -0.0014  | $1.12 \cdot 10^{-6}$  | $1.32 \cdot 10^{-8}$ | 0.99954 | 22.0  | 298–800<br>800–1273          | 15.7<br>28.8                        |
| 0.7 | -0.0040  | $9.39 \cdot 10^{-6}$  | $1.12 \cdot 10^{-8}$ | 0.99784 | 25.1  | 298–600<br>600–1273          | 16.4<br>30.1                        |
| 0.8 | -0.0058  | $1.37 \cdot 10^{-5}$  | $1.01 \cdot 10^{-8}$ | 0.99669 | 29.8  | 298–600<br>600–1273          | 18.3<br>33.3                        |

Принимая во внимание влияние увеличения кислородной нестехиометрии на термическое расширение оксидов, температурные зависимости относительного удлинения  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  были разделены на два участка, каждый из которых обработан линейным уравнением, как показано на врезках рисунков 4.7 и 4.8. Значения коэффициентов термического расширения в двух температурных интервалах приведены в таблице 4.3 и 4.4. 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.

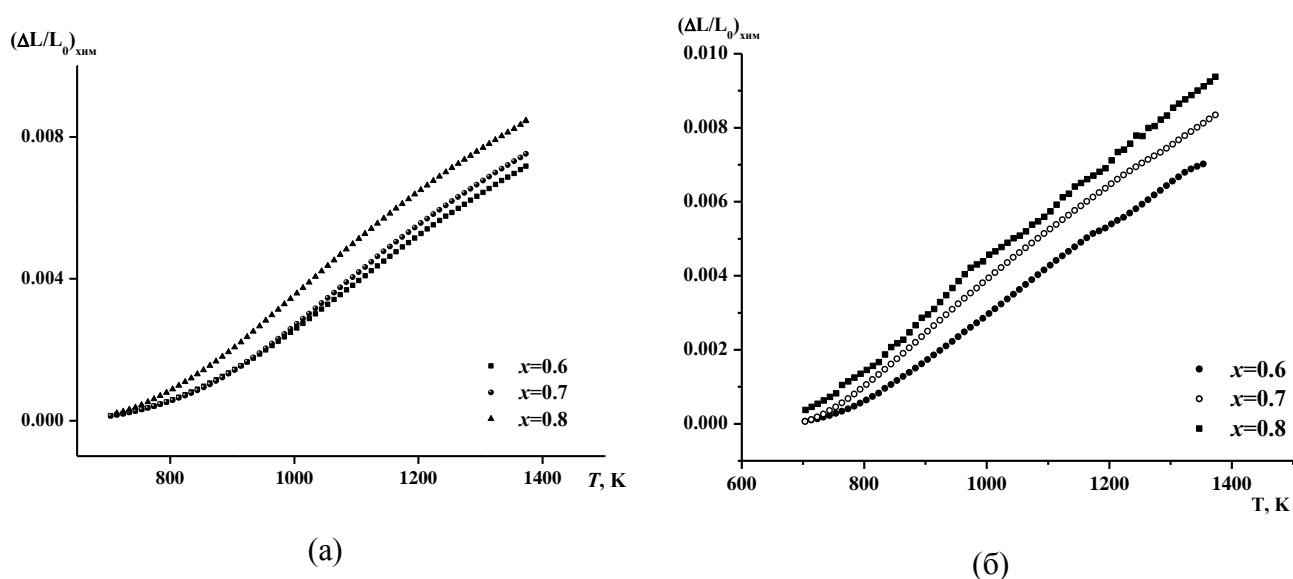


Рисунок 4.9 – Зависимости химического расширения для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (а) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (б) от температуры на воздухе

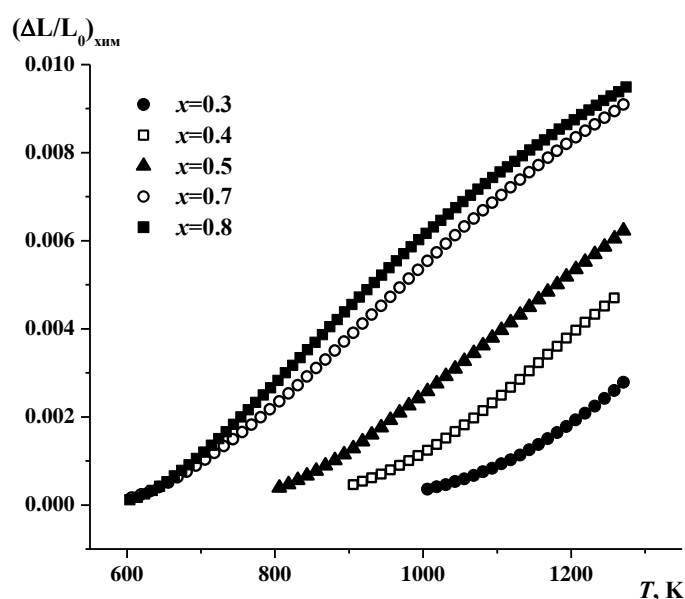


Рисунок 4.10 – Зависимости химического расширения для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры на воздухе

Полученные значения коэффициентов термического расширения сопоставимы с величиной КТР для кобальтитов неодима-бария состава  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  [77, 78], несмотря на то, что в отличие от стронций-замещенных оксидов, они имеют слоистую структуру, в которой ионы неодима и бария располагаются упорядоченно в разных плоскостях.

Если предположить, что термическая составляющая и при более высоких температурах имеет тот же линейный характер, то из общей зависимости можно вычленим химическую составляющую, так называемое химическое расширение (см. рисунки 4.9 и 4.10). Нелинейный характер полученных зависимостей свидетельствует о сложном механизме перераспределения заряда в подрешетке  $3d$ -металла, особенно при высоких температурах. Действительно, в разделе 4.1 было показано, что с ростом температуры и увеличением кислородной нестехиометрии в сложных оксидах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  изменяется соотношение  $3d$ -переходных металлов в разных степенях окисления, и, следовательно, среднее значение их степени окисления. Для оксидов с содержанием стронция  $x \leq 0.4$  средняя степень окисления выше  $3+$  при всех исследованных температурах, тогда как для составов с  $x > 0.4$  в высокотемпературной области она становится несколько меньше чем  $3+$ . Также необходимо учитывать, что существенное влияние на вид зависимостей химического расширения от температуры может оказывать спиновое состояние ионов железа и кобальта, которое также может изменяться при изменении температуры и содержания кислорода в образцах [79, 80].

### 4.3 Химическая совместимость оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ с твердыми электролитами

Поскольку частично замещенные оксиды  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  рассматриваются в качестве потенциальных катодных материалов для высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, то важную роль играет их совместимость с материалом электролита. Среди известных кислородпроводящих твердых электролитов наиболее широко применимыми являются следующие: диоксид циркония  $\text{ZrO}_{2-\delta}$ , допированный оксидом иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , материалы на основе галлата лантана  $\text{LaGaO}_{3-\delta}$  и допированный гадолинием или самарием диоксид церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ . Значения коэффициентов термического расширения различных электролитов сведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Значения коэффициентов термического расширения электролитов

| материал   | Температурный интервал, К | $\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$ | Ссылка |
|--|---------------------------|---------------------------------------|--------|
| $\text{ZrO}_2 + 0.08 \text{Y}_2\text{O}_3$   | 298 – 1073                | 10.8                                  | [81]   |
| $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 370 – 1270                | 11.1                                  | [82]   |
|  | 400 – 1200                | 11.4                                  | [83]   |
|  | 100 – 1000                | 11.1                                  | [85]   |
| $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  | 300 – 1100                | 11.5                                  | [82]   |
|  | 298 – 1073                | 8.13                                  | [84]   |

Отметим, что исследованные в настоящей работе ферриты и кобальтиты неодима-стронция имеют существенно большие значения коэффициентов термического расширения по сравнению с материалом электролита даже в низкотемпературном интервале.

Сильное различие КТР материалов твердооксидных топливных элементов приводит к механическим повреждениям ячейки в процессе ее изготовления и эксплуатации. Однако, различие в КТР катодного и электродного материалов можно эффективно уменьшить путем создания композиционных катодов [86–88].

Проверку химической индифферентности сложных 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  $0.0 \leq y \leq 1.0$  по отношению к материалам твердых электролитов проводили на примере Sm-стабилизированного диоксида церия и Sr- и Mg-допированного галлата лантана.

Синтез образцов  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  осуществляли по глицерин-нитратной технологии, подробно описанной в разделе 2.1. Заключительный отжиг оксида  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  осуществляли при 1373 К в течение 36 часов на воздухе, а  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  – при 1573 К в течение 12 часов.

По результатам РФА установлено, что электролит  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  был получен однофазным. Рентгенограмма  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  была проиндексирована в рамках кубической ячейки (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром:  $a = 5.432(1)$  Å. На рисунке 4.11 демонстрируется рентгенограмма электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

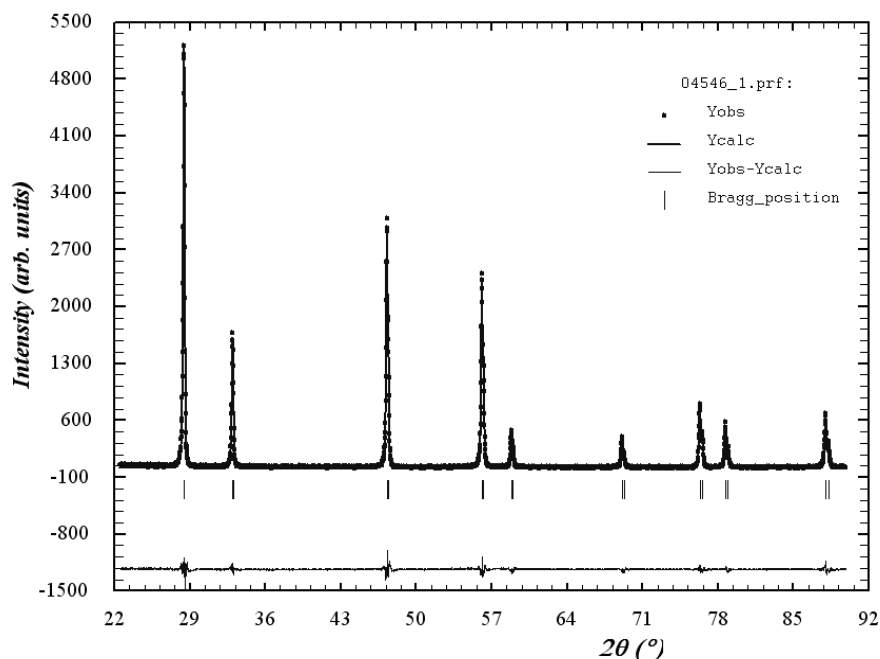


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма оксида  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная верхняя линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

На рентгенограмме оксида  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  после отжига при 1373 К на воздухе в течение 36 часов помимо основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к  $\text{SrLaGaO}_{4-\delta}$  и оксиду  $\text{La}_2\text{O}_3$  (см. рисунок 4.12 а). Последующий отжиг галлата лантана-стронция при более высокой температуре 1573 К на воздухе привел к значительному уменьшению интенсивности линий, относящихся к примесным фазам (см. рисунок 4.12 б).

По результатам РФА установлено, что электролит  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  имеет орторомбически искаженную перовскитоподобную ячейку (пр. гр.  $Pbnm$ ) с параметрами:  $a=5.518(1)$  Å,  $b=5.532(1)$  Å и  $c=7.811(1)$  Å.

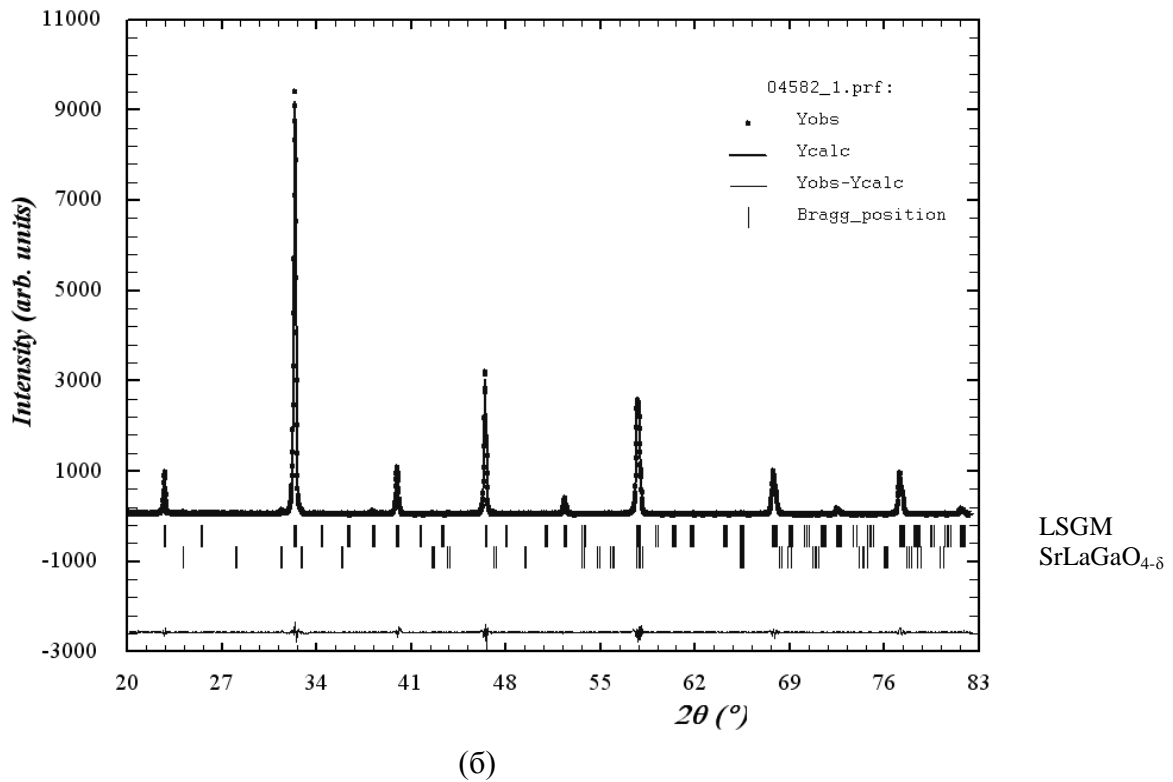
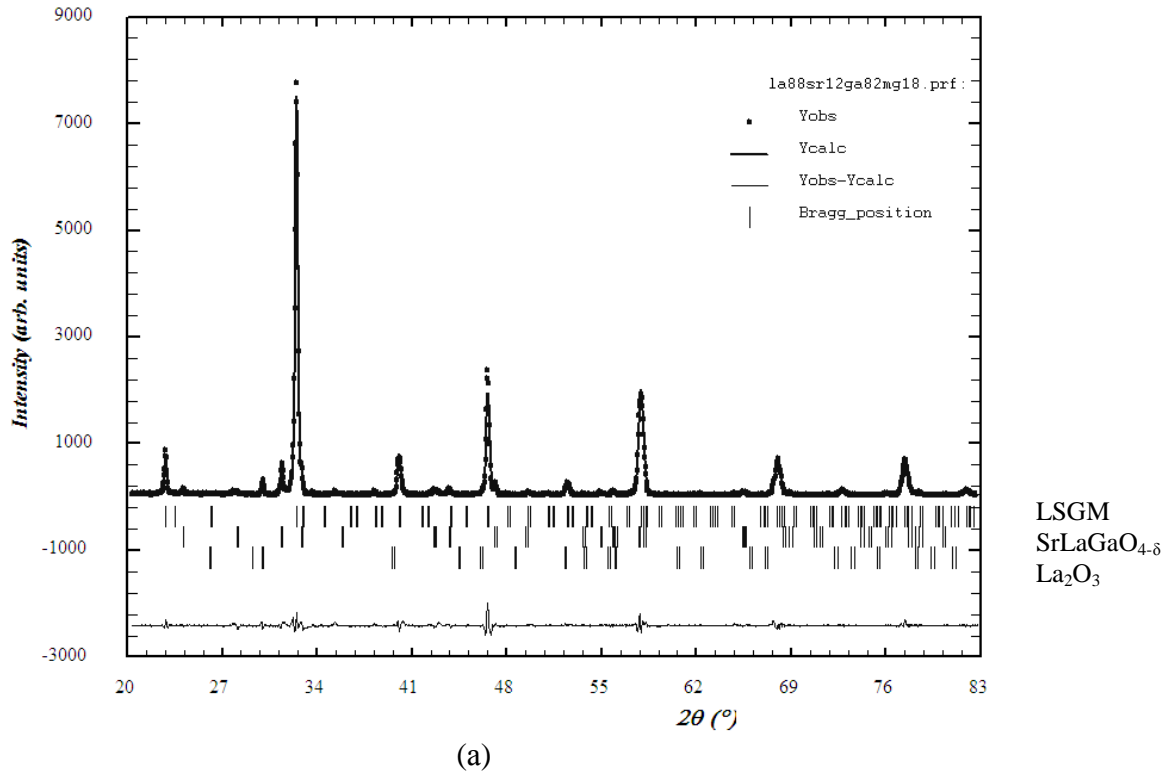
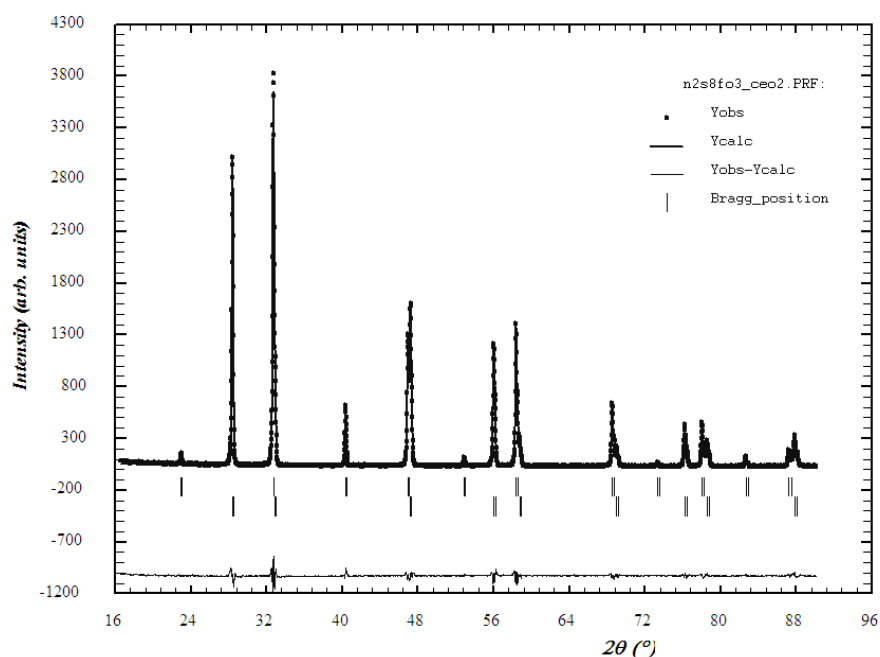


Рисунок 4.12 – Рентгенограмма оксида  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ , отожженного при 1373 К (а) и 1573 К (б) на воздухе

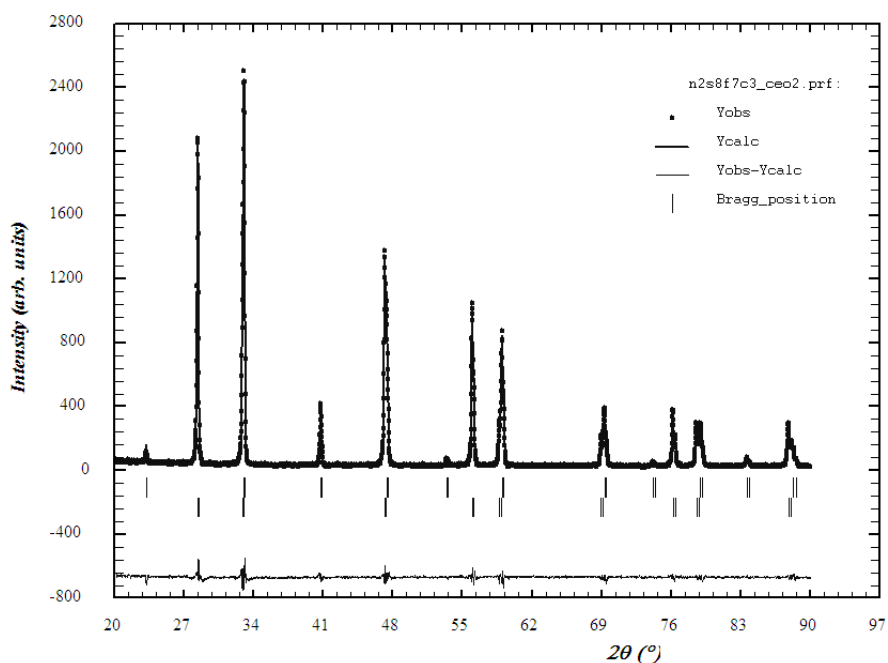
Химическая совместимость  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.5 \leq x \leq 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$  по отношению к материалу электролита ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ ) изучена методом контактных отжигов. Для этого смеси, содержащие кобальтиты  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

( $0.5 \leq x \leq 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  или  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  в массовом соотношении 1:1, тщательно перетерли в среде этилового спирта и подвергли термообработке в течение 1 часа при 1573 К на воздухе.

По результатам РФА установлено, что все исследованные оксиды  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.5 \leq x \leq 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) не взаимодействуют с электролитом  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  при 1573 К на воздухе. На рисунке 4.13, в качестве примера, представлены рентгенографические данные смесей  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  после термической обработки при 1573 К на воздухе.



(a)

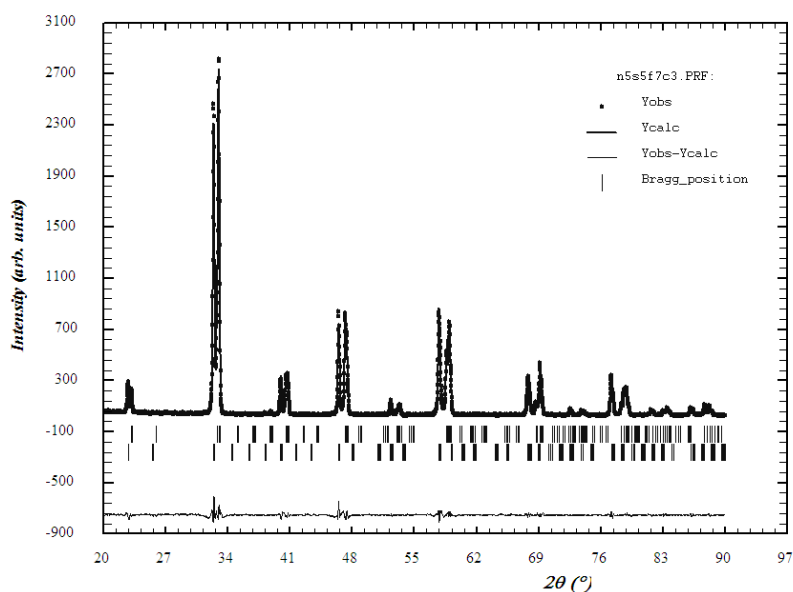


(б)

Рисунок 4.13 – Рентгенографические данные смесей  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  с  $x = 0.8$  и  $y = 1.0$  (а) и  $x = 0.8$  и  $y = 0.3$  (б) после термической обработки при 1573 К на воздухе

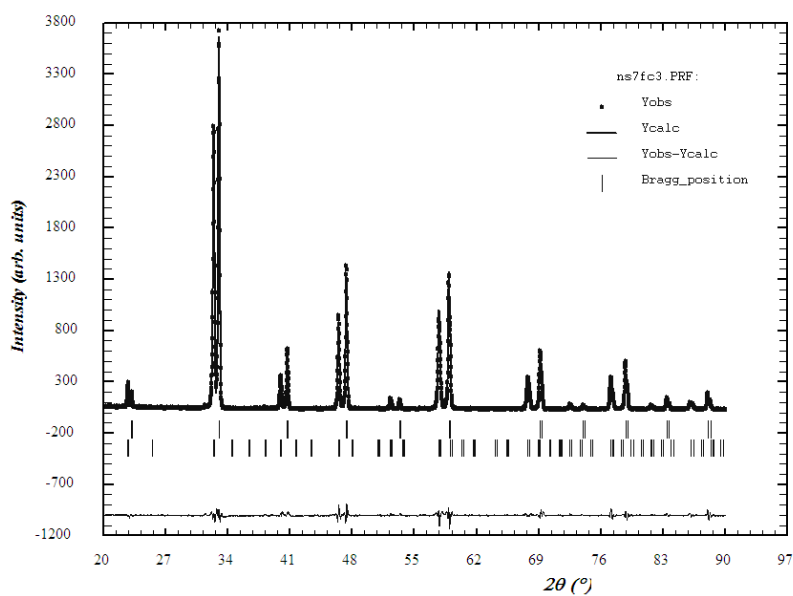


Показано, что совместный отжиг ферритов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.5; 0.7$  и  $y = 0.3$  частично-замещенным галлатом лантана-стронция  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  при 1573 К на воздухе не приводит к взаимодействию материалов, тогда как при контакте стронций обогащенных оксидов  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) с электролитом зафиксировано образование продуктов реакции. В качестве основной фазы на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к твердому раствору на основе галлата неодима  $\text{NdGaO}_{3-\delta}$ . На рисунках 4.15 и 4.16 представлены рентгенографические данные смесей оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с электролитом  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ .



$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$   
LSGM

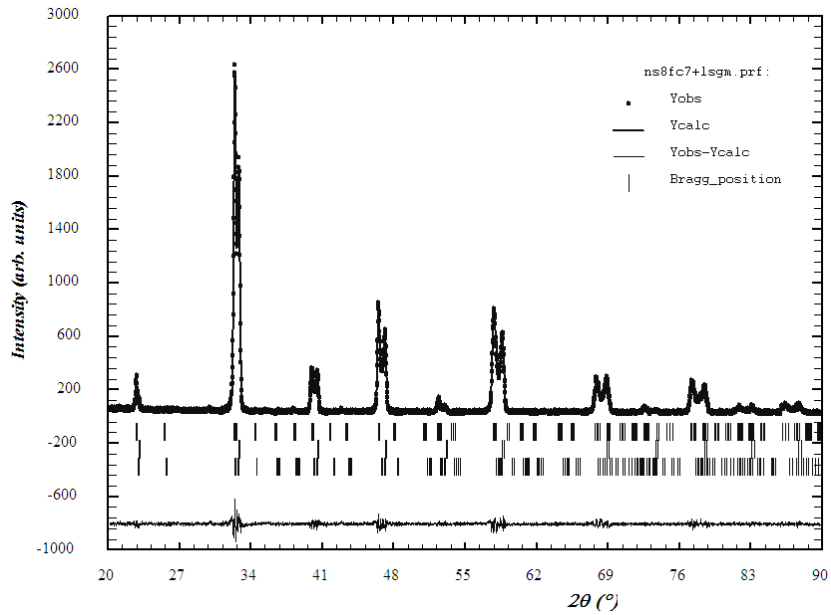
(a)



$\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$   
LSGM

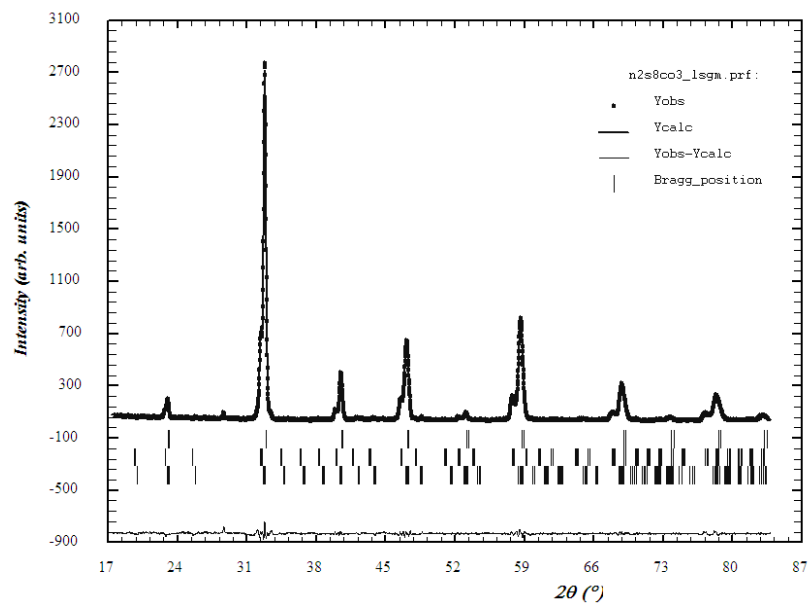
(б)

Рисунок 4.15 – Рентгенографические данные смесей  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta} + \text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.5$  и  $y = 0.5$  (а) и  $x = 0.7$  и  $y = 0.3$  (б) после термической обработки при 1573 К на воздухе



LSGM  
 $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$   
 $(\text{Nd,Sr})\text{GaO}_{3-\delta}$

(a)



$\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$   
 LSGM  
 $(\text{Nd,Sr})\text{GaO}_{3-\delta}$

(б)

Рисунок 4.16 – Рентгенографические данные смесей  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta} + \text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$  с  $x = 0.8$  и  $y = 0.7$  (а) и  $x = 0.8$  и  $y = 1.0$  (б) после термической обработки при 1573 К на воздухе

#### 4.4 Электротранспортные свойства оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$

Общую электрическую проводимость керамических оксидов  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.3; 0.7$ ) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.7$  и  $y = 0.3; x = 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) измеряли четырехконтактным методом в температурном интервале 298–1373 К на воздухе, по методике, описанной в разделе 2.8.

Изобарические зависимости электрической проводимости исследованных составов от температуры представлены на рисунках 4.17 и 4.18.

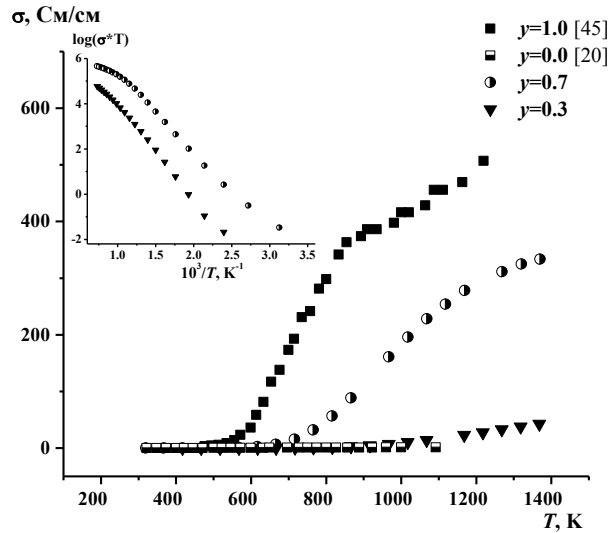


Рисунок 4.17 – Зависимость общей электропроводности от температуры на воздухе для  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

Для смешанных ферритов кобальтитов неодима  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  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, что согласуется с данными [51].

Введение стронция в подрешетку неодима ( $x = 0.3\text{--}0.7$ ) или кобальта в подрешетку железа ( $y = 0.0\text{--}1.0$ ) 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 4.18). Однако, в высокотемпературном интервале ( $T > 800$  К) влияние допантов (Sr и Co) на величину электропроводности исследованных оксидов ослабевает.

Дальнейшее увеличение концентрации стронция в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  до  $x = 0.8$  приводит к заметному уменьшению величины проводимости (см. рисунок 4.18 б). Подобная зависимость проводимости от содержания стронция ранее наблюдалась при изучении электротранспортных

свойств кобальтитов лантана-стронция состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.6$  [89]. Было показано, что максимальной электропроводностью обладает состав с  $x = 0.4$ .

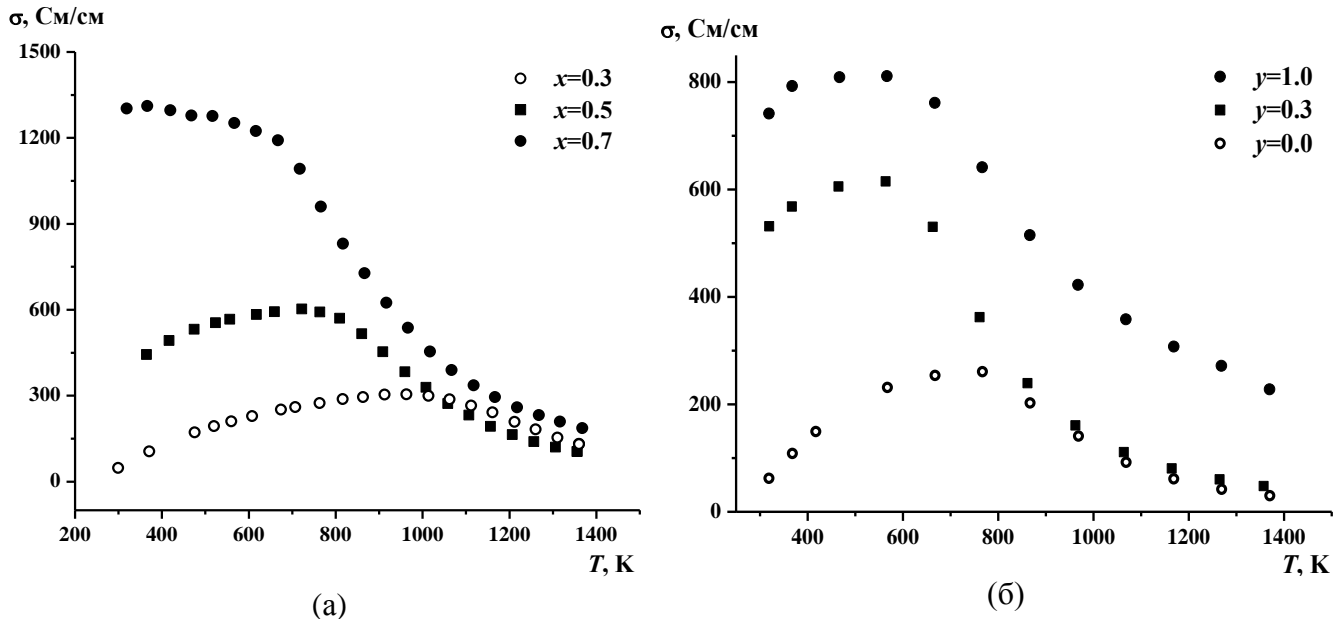


Рисунок 4.18 – Зависимость общей электропроводности от температуры на воздухе для  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.3 \leq x \leq 0.7$  (а) и  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq y \leq 1.0$  (б)

Отметим, что температурные зависимости проводимости 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  $\sigma$  во всем исследованном интервале температур.

Аналогичный ход температурных зависимостей проводимости ( $\sigma=f(T)$ ) характерен для подобной системы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  [89, 90] и неплохо согласуется с результатами, полученными ранее для других составов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  [63, 64].

Известно, что носителями заряда в кобальтитах и ферритах редкоземельных элементов и стронция с перовскитоподобной структурой являются электронные дырки, локализованные на ионах  $3d$ -переходных металлов, а проводимость может быть описана по механизму полярона малого радиуса [63, 89–91].

При относительно низких температурах, когда изменение содержания кислорода в сложных оксидах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.5$  и  $y = 0.3$ ;  $x = 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ) незначительно, рост электропроводности можно связать с увеличением подвижности и концентрации электронных носителей заряда по реакции:



где  $\text{Me}$  – железо или кобальт.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к выходу кислорода из кристаллической решетки оксидов, существенному увеличению количества кислородных вакансий  $V_o^{\bullet\bullet}$  и, следовательно, уменьшению концентрации наиболее подвижных электронных дырок, в соответствии с реакцией:



что приводит к уменьшению проводимости замещенных ферритов  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.5$  и  $y = 0.3$ ;  $x = 0.8$  и  $0.0 \leq y \leq 1.0$ ).

Как было показано выше, содержание кислорода в сложных оксидах  $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $y = 0.3$ ;  $0.7$ ) не изменяется в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. В условиях сохранения стехиометрического состава по кислороду возникновение носителей заряда также можно связать с процессом диспропорционирования  $3d$ -переходных металлов в соответствии с реакцией 4.6. Существенное возрастание электропроводности выше 600 К для  $NdCoO_{3-\delta}$  и  $NdCo_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$  и малый рост для  $NdCo_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$  позволяет предположить, что диспропорционированию подвергаются преимущественно ионы кобальта, и в существенно меньшей степени ионы железа.

Необходимо отметить, что введение кобальта в позицию железа может оказывать влияние на степень локализации электронных носителей заряда на  $3d$ -переходных металлах. Ранее при детальном изучении дефектной структуры кобальтитов лантана-стронция  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  было показано, что модель делокализованных электронов также необходимо учитывать при интерпретации данных по электрической проводимости [92, 93].

По тангенсу угла наклона зависимостей  $\lg(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  (см. врезку рисунка 4.17) были рассчитаны значения энергий активации проводимости, представленные в таблице 4.6. В этой же таблице для сравнения приведены энергии активации проводимости недопированных кобальтита и феррита неодима [20, 48].

Таблица 4.6 – Значения энергий активации проводимости сложных оксидов  $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$

| Состав   | Температурный интервал, К | $E_a$ , эВ | ссылка           |
|--|---------------------------|------------|------------------|
| NdCoO <sub>3</sub>                                   | 473–523                   | 0.32       | [48]             |
|  | 523–673                   | 0.69       |                  |
|  | 673–1073                  | 0.22       |                  |
| NdCo <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub> | 367–417                   | 0.51       | настоящая работа |
|  | 417–916                   | 0.72       |                  |
|  | 916–1369                  | 0.32       |                  |
| NdCo <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub> | 417–916                   | 0.63       |                  |
|  | 916–1369                  | 0.83       |                  |
| NdFeO <sub>3</sub>                                   | 323–398                   | 0.461      | [20]             |
|  | 398–690                   | 0.276      |                  |
|  | 690–1073                  | 0.242      |                  |

| Продолжение таблицы 4.6   |          |       |                     |
|---|----------|-------|---------------------|
| $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ | 370–1000 | 0.11  | настоящая<br>работа |
| $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ | 360–860  | 0.062 |                     |
| $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ | 300–600  | 0.045 |                     |
| $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$                             | 300–700  | 0.11  |                     |
| $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$                             | 300–700  | 0.041 |                     |

Значения энергии активации проводимости для всех оксидов являются характерными для «прыжкового» поляронного механизма переноса заряда.

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

Конструирование и аттестацию топливных ячеек на основе твердого электролита  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ , с использованием в качестве материала катода стронций замещенных оксидов  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , а в качестве материала анода сложного молибдата стронция никеля и магния  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  [94–96], проводили по методике, детально описанной в разделе 2.9.

Исследованные в работе топливные ячейки можно схематически представить следующим образом:

- 1)  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} \mid \text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta} \mid \text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ ,
- 2)  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} \mid \text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta} \mid \text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ .

Стабилизированный самарием оксид церия 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.

Вольт-амперные характеристики изученных топливных ячеек представлены на рисунках 4.19 и 4.20.

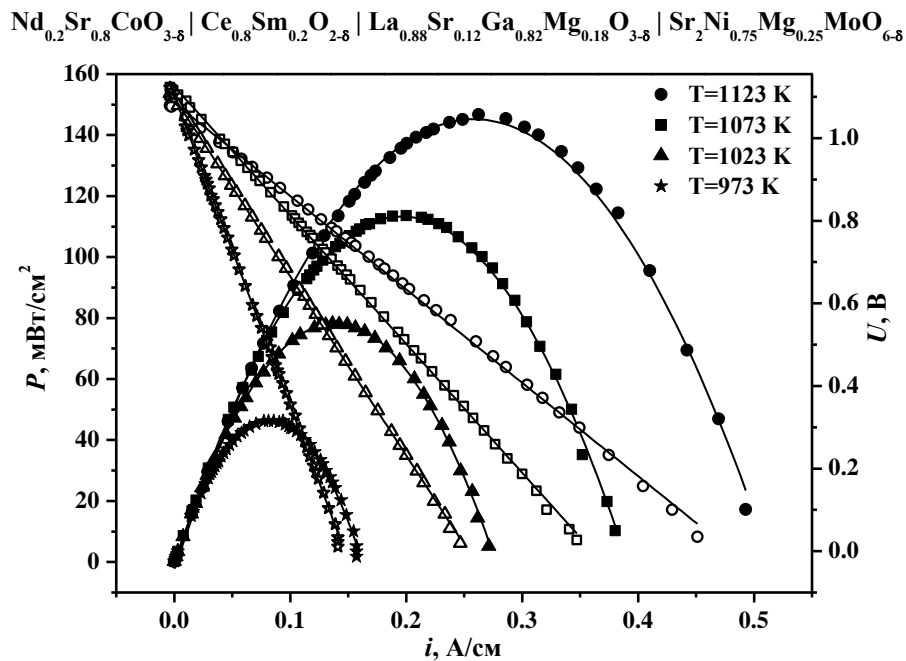


Рисунок 4.19 – Зависимости напряжения  $U$  и удельной мощности  $P$  исследованных топливных ячеек от плотности тока  $i$  при различных температурах с использованием водорода (2%  $\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве топливного газа

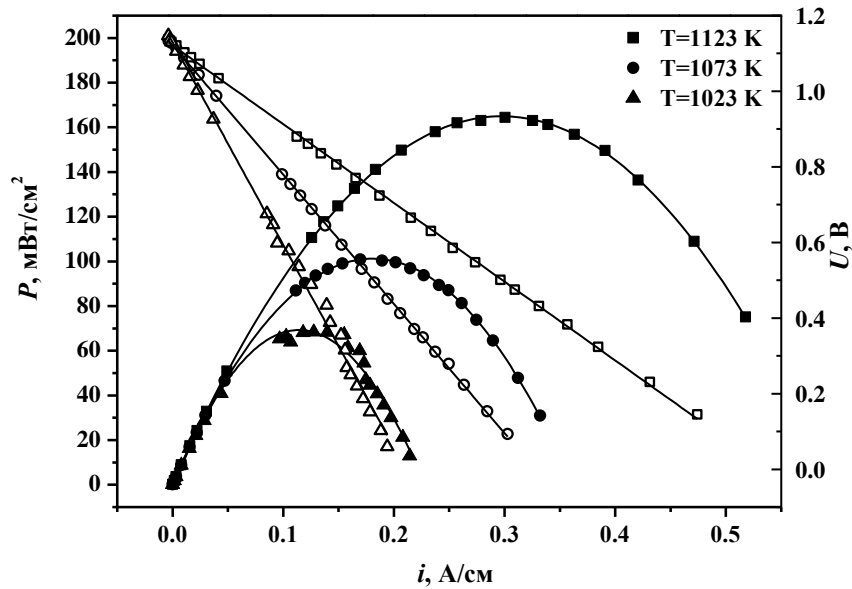
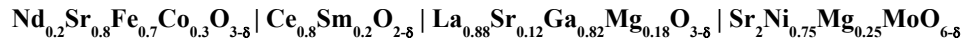


Рисунок 4.20 – Зависимости напряжения  $U$  и удельной мощности  $P$  исследованных топливных ячеек от плотности тока  $i$  при различных температурах с использованием водорода (2%  $\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве топливного газа:

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, значения максимальной мощности при 1023 К составили 113 мВт/см<sup>2</sup> и 101 мВт/см<sup>2</sup> для топливных ячеек с  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , соответственно.

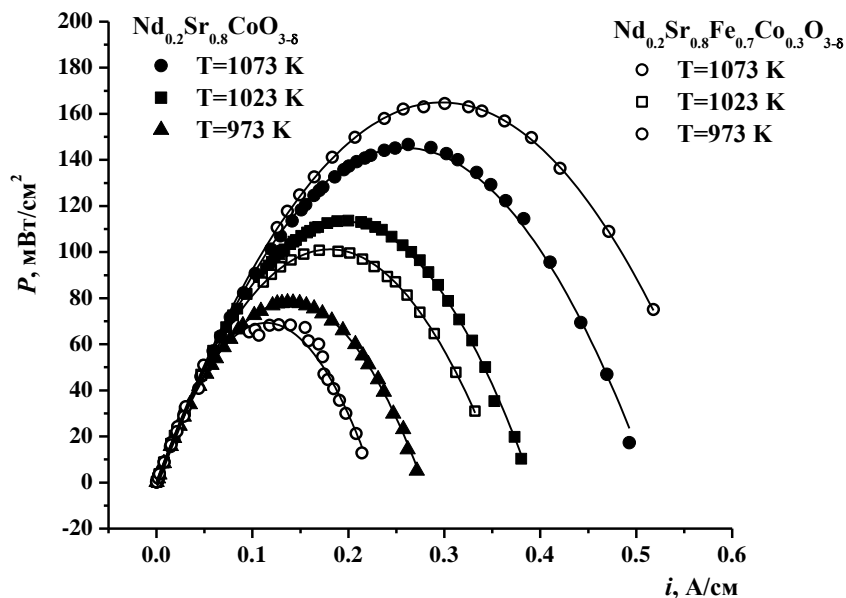


Рисунок 4.21 – Зависимости удельной мощность двух исследованных топливных ячеек в зависимости от плотности тока



На рисунке 4.21, для сравнения полученных экспериментальных данных, представлены зависимости удельной мощности для двух сконструированных топливных ячеек в зависимости от плотности тока. Можно констатировать, что полученные результаты в целом сопоставимы с имеющимися в литературе для родственных соединений, использованных в качестве катодов [1, 97-100].

Отметим, что кобальтит неодима-стронция  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$  демонстрирует лучшие электродные характеристики, по сравнению с железо-содержащим составом  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , увеличивая производительность топливной ячейки в интервале температур 973–1023 К. Полученный результат согласуется с данными, представленными в [64] для топливных ячеек на основе галлата лантана-стронция и использованием в качестве катодов твердых растворов общего состава  $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.5 \leq y \leq 1.0$ . Однако при 1073 К ячейка с  $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  демонстрирует большую мощность. Нельзя исключить, что это может быть связано с большей реакционной 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые систематически изучены фазовые соотношения в квазичетверной системе  $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$  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:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.6$  (пр. гр. *Pbnm*) и  $0.7 \leq x \leq 0.9$  (пр. гр. *Pm3m*),  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.5$  (пр. гр. *Pbnm*) и  $0.6 \leq x \leq 0.95$  (пр. гр. *P4/mmm*),  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq y \leq 1.0$  (пр. гр. *Pbnm*) и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  с  $0.0 \leq x \leq 0.6$  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  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  наблюдается переход орторомбической структуры: *O*-тип  $\rightarrow$  *O'*-тип  $\rightarrow$  *O*-тип. Аналогичный структурный переход зафиксирован в оксидах  $\text{NdFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  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  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  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 ( $\delta$ ) возрастает с увеличением температуры и содержанием стронция и кобальта в образцах;

5. Получены зависимости общей электропроводности оксидов  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  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.

Развитием настоящей диссертационной работы, может явиться проведение более детальных исследований электрохимической активности катодных материалов на основе исследованных сложных оксидов, а также решение вопросов, связанных с конструированием и испытанием модельных топливных элементов.

### Список сокращений и условных обозначений

- А – редкоземельный элемент или щелочноземельный элемент;  
 В –  $3d$ -переходный металл;  
 О – орторомбическая структура перовскита;  
 С – кубическая структура перовскита;  
 Т – тетрагональная структура перовскита;  
 РЗЭ – редкоземельный элемент;  
 ЩЗЭ – щелочноземельный элемент;  
 Т – температура;  
 К – Кельвин;  
 $T_N$  – температура Нееля;  
 $x$  – содержание стронция в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ;  
 $y$  – содержание кобальта в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ;  
 $V$  – объем элементарной ячейки;  
 $a, b, c$  – параметры элементарной ячейки;  
 к.ч. – координационное число;  
 $P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода;  
 РФА – рентгенофазовый анализ;  
 $R_{Br}$  – брэгговский фактор сходимости;  
 $R_f$  – структурный фактор сходимости;  
 $R_p$  – профильный фактор сходимости;  
 $\delta$  – кислородная нестехиометрия;  
 $r$  – радиус иона;  
 $I/I_0$  – относительная интенсивность рассеяния рентгеновского излучения;  
 $d$  – межплоскостное расстояние;  
 $\lambda$  – длина волны излучения;  
 $\Theta$  – угол рассеяния;  
 ЭО – относительная электроотрицательность;  
 КТР – коэффициент термического расширения;  
 $n$  – порядок отражения;  
 ТГА – термогравиметрический анализ;  
 $\sigma$  – общая электропроводность;  
 См – Сименс, единица измерения электропроводности,  $\text{Ом}^{-1}$ ;

$E_a$  – энергия активации;

$i$  – плотность тока.

Номенклатура Крегера-Винка:

$V_O^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода;

$Sr'_{Nd}$  – ион стронция на месте неодима с эффективным зарядом  $-1$ ;

$Me^{\bullet}$  – ион  $3d$ -переходного металла с эффективным зарядом  $+1$ ;

$Me'$  – ион  $3d$ -переходного металла с эффективным зарядом  $-1$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Torres-Garibay C., Kovar D., Manthiram A.  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = 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. Richter J., Holtappels P., Graule T., Nakamura T., Gauckler L.J. Materials design for perovskite SOFC cathodes. // *Monatsh Chem.* – 2009. – V. 140. – P. 985–999.
4. Chen T., Shen L., Liu F., Zhu W., Zhang Q., Chu X.  $\text{NdFeO}_3$  as anode material for  $\text{S/O}_2$  solid oxide fuel cells // *J. of Rare Earths*. – 2012. – V. 30, № 11. – P. 1138–1141.
5. Sajad Ahmad Mir, Ikram M., Asokan K. Structural, optical and dielectric properties of Ni substituted  $\text{NdFeO}_3$  // *Optic*. – 2014. – V. 125. – P. 6903–6908.
6. Slawiński W., Przeniosło R., Sosnowska I., Brunelli M., Bieringer M. Anomalous thermal expansion in polycrystalline  $\text{NdFeO}_3$  studied by SR and X-ray diffraction // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* – 2007. – V. B 254. – P. 149–152.
7. Sadhan Chanda, Sujoy Saha, Alo Dutta, Sinha T. P. Raman spectroscopy and dielectric properties of nanoceramic  $\text{NdFeO}_3$  // *Mat. Res. Bull.* – 2013. – V. 48. – P. 1688–1693.
8. Opuchovic O., Kreiza G., Senvaitiene J., Kazlauskas K., Beganskiene A., Kareiva A. Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) // *Dyes and Pigments*. – 2015. – V. 118. – P. 176–182.
9. Shivakumara C. Low temperature synthesis and characterization of rare earth orthoferrites  $\text{LnFeO}_3$  (Ln = La, Pr and Nd) from molten NaOH flux // *Solid State Comm.* – 2006. – V. 139. – P. 165–169.
10. Fossdal A., Einarsrud M. A., Grande T. Phase equilibria in the pseudo-binary system  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 2933–2942.
11. Bocquet A. E., Fujimori A., Mizokawa T., Saitoh T., Namatame H., Suga S., Kimizuka N., Takeda Y., Takano M. Electronic structure of  $\text{SrFeO}_3$  and related Fe perovskite oxides // *Phys. Rev.* – 1992. – V. 45, № 4. – P. 1561–1569.
12. Taguchi H. Electrical properties of  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  under various partial pressures of oxygen // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1983. – V. 2. – P. 665–666.
13. Fournes L., Potin Y., Grenier J.C., Demazeau G., Pouchard M. High temperature mossbauer spectroscopy of some  $\text{SrFeO}_{3-y}$  phases // *Solid State Comm.* – 1987. – V. 62, № 4. – P. 239–244.

14. Takano M., Okita T., Nakayama N., Bando Y., Takeda Y., Yamamoto O., Goodenough J. B. Dependence of the structure and electronic state of  $\text{SrFeO}_x$  ( $2.5 \leq x \leq 3$ ) on composition and temperature // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V. 73. – P. 140–150.
15. Gibb T. C. Magnetic exchange interactions in perovskite solid solutions. Part 5. The unusual defect structure of  $\text{SrFeO}_{3-y}$  // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1985. – P. 1455–1470.
16. Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., Bernabeni N., Grenier J. C., Pouchard M. A novel preparation method of the  $\text{SrFeO}_3$  cubic perovskite by electrochemical means // *Solid State Comm.* – 1991. – V. 77, № 7. – P. 489–493.
17. Schmidt M. Composition adjustment of non-stoichiometric strontium ferrite  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – V. 61. – P. 1363–1365.
18. Grenier J. C., Pouchard M., Hagenmuller P. Structural transition at high temperature in  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . // *J. Solid State Chem.* – 1985. – V. 58. – P. 243–252.
19. Takeda Y., Kanno K., Takada T., Yamamoto O., Takano M., Nakayama N., Bando Y. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system  $\text{SrFeO}_x$  ( $2.5 \leq x \leq 3$ ) // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 63. – P. 237–249.
20. Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Thomas J.K. Crystal structure and thermal and electrical properties of the perovskite solid solution  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 149. – P. 227–236.
21. Ahmad I., Akhtar M.J., Siddique M., Iqbal M., Hasan M.M. Origin of anomalous octahedral distortions and collapse of magnetic ordering in  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) // *Ceram. Intern.* – 2013. – V. 39. – P. 8901–8909.
22. Петров А.Н., Кропанев А.Ю., Жуковский В.М., Черепанов В.А., Неудачина Г.К. Условия и механизм твердофазного синтеза кобальтитов РЗЭ состава  $\text{RCoO}_3$  ( $\text{R}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$ ). // *Ж. Неорган. Хим.* – 1981. – Т. 26. – № 12. – С. 3190–3194.
23. Hashimoto H., Kusunose T., Sekino T. Influence of ionic sizes of rare earths on thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxides  $\text{RCoO}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy}$ ) // *J. of Alloys and Comp.* – 2009. – V. 484. – P. 246–248.
24. Tealdi C., Saiful Islam M., Fisher C., Malavasi L., Flor G. Defect and transport properties of the  $\text{NdCoO}_3$  catalyst and sensor material // *Progr. in Solid State Chem.* – 2007. – V. 35. – P. 491–499.
25. Malavasi L., Tealdi C., Flor G., Chiodelli G., Cervetto V., Montenero A., Borell M.  $\text{NdCoO}_3$  perovskite as possible candidate for CO-sensor: thin films synthesis and sensing properties // *Sensors and Actuators.* – 2005. – V. 105. – P. 407–411.

26. Choudhary V. R., Mondal K. C. CO<sub>2</sub> reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO<sub>3</sub> perovskite-type mixed metal-oxide catalyst // *Applied Energy*. – 2006. – V. 83. – P. 1024–1032.
27. Patil A., Parida S. C., Dash S., Venugopal V. Heat capacities of RCoO<sub>3</sub>(s) (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy and Ho) by differential scanning calorimetry // *Thermochim. Acta*. – 2007. – V. 465. – P. 25–29.
28. Ali Z., Ahmad I., Amin B., Maqbool M., Murtaza G., Khan I., Akhtar M. J., Ghaffor F. Theoretical studies of structural and magnetic properties of cubic perovskites PrCoO<sub>3</sub> and NdCoO<sub>3</sub> // *Physica B*. – 2011. – V. 406. – P. 3800–3804.
29. Kitayama K. Thermodynamic study of the Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Co–Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system II. Ln=Nd and Gd // *J. of Solid State Chem.* – 1988. – V. 76. – P. 241–247.
30. Kitayama K. Thermogravimetric study of the Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Co–Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: V. Ln=Nd at 1100 and 1150°C. // *J. of Solid State Chem.* – 1998. – V. 137. – P. 255–260.
31. Черепанов В.А., Петров А.Н., Кропанев А.Ю., Горчакова О.В., Жуковский В.М. Электрические свойства двойных оксидов редкоземельных элементов и кобальта состава RCoO<sub>3</sub>. // *Ж. Физ. Хим.* – 1981. – Т. 55. – № 7. – С.1856–1857.
32. Takeda J., Kanno R., Takada T., Yamamoto O. Phase relation and oxygen nonstoichiometry of perovskite-like compounds SrCoO<sub>x</sub> (2.29≤x≤2.80) // *J. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – V. 540-541. – P. 259–270.
33. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M. The effect of oxygen vacancy on the magnetic properties in the system SrCoO<sub>3-δ</sub> (0<δ<0.5) // *J. Solid State Chem.* – 1979. – V. 29. – P. 221–225.
34. Godzhieva O. V., Porotnikov N. V., Nikiforova G. E., Tishcheko E. A. Preparation and physicochemical study of BaCoO<sub>3-x</sub> and SrCoO<sub>3-x</sub> compounds // *J. Inorg. Chem.* – 1990. – V. 35. № 1. – P. 24–26.
35. Bezdzicka P., Wattiaux J., Grenier J. G., Pouchard M., Hagenmuller P. Preparation and characterization of fully stoichiometric SrCoO<sub>3</sub> by electrochemical oxidation // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – V. 619. – P.7–12.
36. Vashuk V. V., Zinkevich M.V., Zonov Yu.G. Phase relation in oxygen-deficient SrCoO<sub>2.5-δ</sub> // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 116. – P. 129–138.
37. Rodriguez J., Gonzalez-Calbet J. M. Rhombohedral Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a new A<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase // *Mat. Res. Bull.* – 1986. – V. 21. – P. 429–439.
38. Grenier J. C., Fournes L., Pouchard M., Hagenmuller P. A. A mössbauer resonance investigation of <sup>57</sup>Fe doped Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Mat. Res. Bull.* – 1986. – V. 21. – P. 441–449.
39. Grenier J. C., Ghodbane S., Demazeau G. Le cobaltite de strontium Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: characterization et propriétés magnetiques // *Mat. Res. Bull.* – 1979. – V. 14. – P. 831–839.



40. Sullivan E., Hadermann J., Greaves C. Crystallographic and magnetic characterisation of the brownmillerite  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184. – P. 649–654.
41. Takeda T., Yamaguchi Y., Watanabe H. Magnetic structure of  $\text{SrCoO}_{2.5}$  // *J. Phys. Soc.* – 1972. – V. 33. № 4. – P. 970–972.
42. Zinkevich M. V., Vashuk V.V. Electrical conductivity of the binary strontium-cobalt oxide  $\text{SrCoO}_x$  // *J. Inorg. Chem.* – 1992. – V. 28. № 4. – P. 816–821.
43. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M. The electrical properties of ferromagnetic  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.5$ ) // *Mat. Res. Bull.* – 1980. – V. 15. – P. 165–169.
44. Jankovský O., Sedmidubský D., Víték J., Šimek P., Sofer Z. Phase diagram of the Sr-Co-O system // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35. – P. 935–940.
45. Morchshakov V., Haupt L., Barner K., Troyanchuk L. O., Rao G. H., Ghoshray A., Gmelin E. Heat conductivity and thermopower of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ceramic // *J. of Alloys and Comp.* – 2004. – V. 372. – P. 17–24.
46. Zhang L., Wang F., Wang T., Shi W. Colossal electroresistance and magnetoresistance effect in polycrystalline perovskite cobaltites  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) // *Mat. Res. Bull.* – 2013. – V. 48. – P. 1088–1092.
47. Lee K. T., Manthiram A. Characterization of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFCs // *J. of Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152, № 1. – P. A197–A204.
48. Lee K. T., Manthiram A. Characterization of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln=La, Pr, Nd, Sm and Gd) as Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *J. of Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153, № 4. – P. A794–A798.
49. James M., Cassidy D., Goossens D. J., Withers R. L. The phase diagram and tetragonal super structures of the rare earth cobaltate phases  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln =  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ) // *J. of Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 1886–1895.
50. James M., Tedesco T., Cassidy D. J., Withers R. L. Oxygen vacancy ordering in strontium doped rare earth cobaltate perovskites  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln = La, Pr, Nd;  $x > 0.60$ ) // *Mat. Res. Bull.* – 2005. – V. 40. – P. 990–1000.
51. Zhang Ru, Hu Jifan, Han Zhouxiang, Zhao Ma, Wu Zhanlei, Zhang Yongjia, Qin Hongwei. Electrical and CO-sensing properties of  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite system // *J. of Rare Earths.* – 2010. – V. 28. – P. 591–595.
52. Bartolomé F., Bartolomé J. Inhibition of Nd magnetic order in  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.5$ ) // *Solid State Scienc.* – 2005. – V. 7. – P. 700–709.

53. Takeda T., Watanabe H. Magnetic properties of the system  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$  // *J. Phys. Soc.* – 1972. – V. 33. – № 4. – P. 973–978.
54. Patel R., Hochst H., Zajac G.W., Pei S., Faber J. Resonant photoemission in  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskites // *J. Electc. Spectr. Rel. Phenom.* – 1994. – V. 68. – P. 461–468.
55. Mcintosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Phase stability and oxygen nonstoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  measure by in situ neutron diffraction // *Solid State Ionic.* – 2006. – V. 177. – P. 833–842.
56. Wiik K., Aasland S., Hansen H.L., Tangen I.L., Odegard R. Oxygen permeation in the system  $\text{SrFeO}_{3-x} - \text{SrCoO}_{3-y}$  // *Solid State Ionic.* – 2002. – V. 152-153. – P. 675–680.
57. 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.
58. Grunbaum N., Mogni L., Prado F., Caneiro A. Phase equilibrium and electrical conductivity of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. P. 2350-2357.
59. Liu L.M., Lee T.H., Qiu L., Yang Y.L., Jacobson A.J. A thermogravimetric study of the phase diagram of strontium cobalt iron oxide  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  // *Mat. Res. Bull.* – 1996. – V. 31. – № 1. – P. 29–35.
60. Qiu L., Ichikawa T., Hirano A., Imanishi N., Takeda Y.  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Pr, Nd, Gd;  $x = 0.2, 0.3$ ) for the electrodes of solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 158. – P. 55–65.
61. Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O.  $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 1999. – V. 117. – P. 277–281.
62. Xu Q., Huang D., Chen W., Zhang F., Wang B. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) perovskite-type complex oxides // *J. of Alloys and Comp.* – 2007. – V. 429. – P. 34–39.
63. Dasgupta N., Krishnamoorthy R., Thomas J.K. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) // *Mat. Sci. Eng.* – 2002. – V. B 90. – P. 278–286.
64. Lee K.T., Manthiram A. Characterization of  $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 1521–1527.
65. Riza F., Ftikos Ch., Tietz F., Fischer W. Preparation and characterization of  $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) // *J. of Europ. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21. – P. 1769–1773.

66. Xu Q., Huang D., Chen M., Chen W., Liu H., Kim B. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) // *J. of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2008. – V. 23. – № 3. – P. 386–390.
67. Гаврилова Л.Я., Аксенова Т.В., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура сложных оксидов в системе La-M-Fe-O (M=Ca, Sr) // *Ж. Неорг. Хим.* – 2008. – V. 53, № 6. – С. 1027–1033.
68. Shannon R. D Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta. Cryst.* – 1976. – V. 32. – P. 751–767.
69. Doorn R.H.E., Burggraaf A.J. Structural aspects of the ionic conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 128. – P. 65–78.
70. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen – Deficient Perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , Closely Related to the “112” Structure // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
71. Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J., Reaney I.M. West A.R. Structural characterization of  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) // *J. Solid State Scienc.* – 2005. – V. 7. – P. 1149–1156.
72. Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю. Кислородная нестехиометрия кобальтитов лантана, празеодима и неодима со структурой перовскита // *Ж. Физ. Хим.* – 1987. – Т. 61. – № 3. – С. 630–637.
73. Аксенова Т.В., Ананьев М.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура твердых растворов в системе  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{2.5\pm\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  // *Ж. Неорг. Мат.* – 2007. – Т 43. – № 3. – С.347–351.
74. Aksenova T.V., Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Ananyev M.V., Bucher E., Caraman G. Sitte W., Voronin V.I. Synthesis, structure and oxygen nonstoichiometry of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  // *J. of Progress in Solid State Chemistry.* – 2007. – V. 35. – P. 175–182.
75. Cherepanov V., Aksenova T., Kiselev E., Gavrilova L. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of perovskite-type oxides in the La-Sr-Co-(Fe,Ni)-O system // *Solid State Scienc.* – 2008. – V. 10. – P. 438–443.
76. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N. Phase equilibria in the Ln-Mn-O system (Ln=Pr,Nd) and general aspects of the stability of the perovskite phase  $\text{LnMeO}_3$  // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – V. 55. – P. 229-235.
77. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A. Synthesis and properties of  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  (Ln = Nd, Sm, Gd) // *Inorg. Mater.* – 2013. – V. 49. – № 3. – P. 319–324.

78. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Yu., Mikhaleva K.N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the  $\text{NdBa}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$  layered perovskite // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 188. – P. 53–57.
79. Adler S.B. Chemical expansivity of electrochemical ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84. – P. 2117–2119.
80. Zuev A.U., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Defect structure and defect-induced expansion of MIEC oxides: doped lanthanum cobaltites // *J. Electrochem. Soc.* 2012. – V. 159. – P. F594–F599.
81. Laurencin J., Delette G., Morel B., Lefebvre-Joud F., Dupeux M. Solid oxide fuel cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: case of the anode supported cell // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 192. – P. 344–352.
82. Tsipis E.V., Kharton V.V., Frade J. R. Electrochemical behavior of mixed-conducting oxide cathodes in contact with apatite-type  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$  electrolyte // *Electrochem. Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 4428–4435.
83. Kharton V.V., Shaula A.L., Vyshatko N.P., Marques F. M.B. Electron-hole transport in  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte: effects of ceramic microstructure // *Electrochem. Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 1817–1828.
84. Peng C., Zhang Z. Nitrate-citrate combustion synthesis of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  powder and its characterization // *Ceram. Internat.* – 2007. – V. 33. – P. 1133–1136.
85. Shaula A.L., Kharton V.V., Marques F.M. B. Phase interaction and oxygen transport  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ - $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  composites // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 2631–2639.
86. Zhou Q., Wang F., Shen Y., He T. Performances  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  –  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *J. Power Sourc.* – 2010. – V. 195. – P. 2174–2181.
87. Chen D., Ran R., Shao Z. Assessment of  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  –  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composites prepared by physical mixing as electrodes of solid oxide fuel cells // *J. Power Sourc.* – 2010. – V. 195. – P. 7187–7195.
88. Li N., Wei B., Lü Z., Huang X., Su W.  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  –  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite cathode for intermediate temperature SOFCs // *J Alloys and Compound*. – 2011. – V. 509. – P. 3651–3655.
89. Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V., Cherepanov V.A., Kofstad P. Crystal structure, electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 80. – P. 189–199.

90. Bucher E., Sitte W., Caraman G.B., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Ananyev M.V. Defect equilibria and partial molar properties of  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 3109–3115.
91. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 199. – P. 154–159.
92. Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. High-Temperature Coulometric Titration of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ : Evidence for the Effect of Electronic Band Structure on Nonstoichiometry Behavior // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 133. – P. 555–567.
93. Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. Importance of electronic band structure to nonstoichiometric behaviour of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 96. – P. 21–27.
94. Xie Z., Electrical, chemical and electrochemical properties of double perovskite oxides  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  as anode materials for solid oxide fuel cells // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 18853–18860.
95. Filonova E.A., Dmitriev A.S., Pikalov P.S., Medvedev D.A., Pikalova E.Yu. The structural and electrical properties of  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  and its compatibility with solid state electrolytes // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 365–369.
96. Marrero-López D., Peña-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Gabás M., Núñez P., Aranda M.A.G., Romas-Barrado J.R. Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  as SOFC anode // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 180. – P. 1672–1682.
97. Han D., Wu H., Li J., Wang S., Zhan Z. Nanostructuring of  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathodes for reduced-temperature solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. – 2014. – V. 246. – P. 409-416.
98. Świerczek K. Physico-chemical properties of  $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln: La, Sm; A: Sr, Ba) cathode materials and their performance in electrolyte-supported Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 7110-7116.
99. Jun A., Kim J., Shin J., Kim G. Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology // *ChemElectroChem*. – 2016. – v. 3. – P. 511-530.
100. Ni Q., Chen H., Ge L., Yu S., Guo L. Investigation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_{x-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_{3-\delta}$  cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *J. Power Sources*. – 2017. – V. 277. – P. 130-137.