

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

На правах рукописи



Хоссейн Аслам

**Синтез, кристаллическая структура и свойства сложных оксидов со структурой
перовскита на основе неодима, щелочноземельных и 3d-переходных металлов**

специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Черепанов Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Дунюшкина Лилия Адиевна,**
доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения

Проскурнина Наталья Владимировна,
кандидат химических наук, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества

Митрофанов Валентин Яковлевич,
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории статки и кинетики процессов

Защита состоится 30 апреля 2020 г. в 12:00 часов
на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01
по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=1163>

Автореферат разослан « » марта 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда
Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень развития темы

Возрастающее мировое потребление электроэнергии, экологические проблемы и истощение природных ресурсов стимулируют поиск современного и альтернативного способа использования возобновляемых источников энергии. Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) являются одним из надежных альтернативных источников возобновляемой энергии [1]. Снижение рабочей температуры ТОТЭ до промежуточного температурного диапазона (600–800°C) является одной из основных задач при создании надежных долговременных рабочих устройств с улучшенными характеристиками. Различные оксиды перовскитного типа были изучены с целью улучшения характеристик катода при промежуточной температуре [1]. Среди этих перовскитов материалы на основе кобальта привлекают большое внимание из-за их высокой проводимости и хороших электрохимических свойств, однако значение коэффициента термического расширения (КТР) для них является слишком высоким по сравнению с возможными электролитами, такими как $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) или $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). Таким образом, термомеханическая несовместимость и, как следствие, кратковременная стабильность элементов с катодными материалами на основе кобальта является основным недостатком.

Эффективность стандартного катодного материала ТОТЭ на основе LaMnO_3 может быть заметно повышена при замене лантана неодимом. Умеренное значение КТР было обнаружено для материалов, легированных Co, а также для Ni-замещенных оксидов, предложенных в качестве потенциальных катодных материалов для среднетемпературных твердоокисных топливных элементов (СТ-ТОТЭ) [2]. Несмотря на то, что имеется значительное количество публикаций о манганитах лантана, информация о замещенном в А-подрешетке манганите неодима и его производных, допированных железом, кобальтом и никелем весьма ограничена.

Вышеприведенная информация подтверждает актуальность настоящей работы, выполненной на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцин. Работа поддержана программой Правительства Российской Федерации № 211, соглашение 02.A03.21.0006.

Цели и задачи работы

Целью данной работы было систематическое изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и транспортных свойств сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0, 0.25$), для установления взаимосвязи между химическим составом, структурой и функциональными свойствами, а также проверки возможности их использования в качестве катодных материалов в ТОТЭ.

Для достижения вышеупомянутой цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0, 0.25$) и уточнение их кристаллической структуры.
2. Определение кислородной нестехиометрии $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0, 0.25$) в зависимости от температуры на воздухе, с последующим анализом влияния допирования.
3. Определение термического расширения исследуемых оксидов с помощью высокотемпературного рентгеноструктурного анализа (ВТ-РСА) и дилатометрических измерений.
4. Определение общей электропроводности и коэффициента Зеебека для исследованных оксидов в зависимости от температуры.
5. Исследование химической совместимости исследуемых оксидов со средним значением КТР и высокой общей электропроводностью ($\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$) с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.
6. Исследование катодов $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ методом импедансной спектроскопии для оценки возможного применения в ТОТЭ.

Научная новизна

1. Выполнено систематическое исследование структуры однофазных сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0$ и 0.25) при комнатной температуре и впервые определены структурные параметры для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.25$ и 0.5) и $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ при высокой температуре.
2. Впервые получены температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0, 0.25$) на воздухе.

3. Впервые измерено термическое расширение $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (Fe, Co) методом дилатометрии, а для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.25$ и 0.5) и $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с использованием ВТ-РСА.

4. Впервые измерены общая проводимость и коэффициент Зеебека для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($A = \text{Ba, Sr, Ca}$; $B = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $x = 0, 0.25$) в зависимости от температуры.

5. Проверена химическая совместимость между $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, и впервые проведено тестирование симметричной ячейки $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ методом импедансной спектроскопии.

Теоретическая и практическая значимость

Экспериментальные результаты, полученные в работе, могут рассматриваться как базовые знания, которые можно использовать в теоретических расчетах и техническом проектировании для достижения наилучших характеристик при использовании материалов в качестве катодных материалов в ТОТЭ. Экспериментальные результаты по кристаллической структуре, температурной зависимости кислородной нестехиометрии, значениям КТР, общей проводимости и коэффициенту Зеебека исследованных материалов послужат основой для установления теоретических связей между составом, структурой и свойствами. Рассчитанные значения энергии активации проводимости в $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ дают дополнительную информацию для понимания механизма переноса заряда.

Таким образом, результаты экспериментальных измерений и теоретических исследований $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($A = \text{Ba, Sr, Ca}$; $B = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $x = 0, 0.25$) могут служить основой выбора наиболее оптимального материала для применения в ТОТЭ.

Положения, выносимые на защиту

1. Информация о синтезе и кристаллической структуре $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($A = \text{Ba, Sr, Ca}$; $B = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $x = 0, 0.25$) при комнатной температуре.
2. Структурные параметры для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.25$ и 0.5), $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ при высоких температурах и расчетные значения коэффициентов термического расширения.
3. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($A = \text{Ba, Sr, Ca}$; $B = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $x = 0, 0.25$) на воздухе.
4. Значения коэффициентов термического расширения для исследованных сложных оксидов на воздухе, полученные методом высокотемпературной дилатометрии.

5. Температурные зависимости общей проводимости и коэффициента Зеебека для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A = Ba, Sr, Ca; B = Mn, Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25) на воздухе.

6. Результаты проверки химической совместимости $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и данные импедансной спектроскопии для симметричной ячейки $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.

Личный вклад автора Аслама Хоссейна состоит в самостоятельном проведении анализа научной литературы по тематике диссертационной работы; личном получении, систематизации и обработке результатов исследований физико-химических свойств сложнооксидных материалов. Аслам Хоссейн участвовал в постановке конкретных задач исследования, обсуждении, анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных, подготовке публикаций.

Достоверность результатов и апробация работы

Надежность результатов достигается за счет комплексного подхода с использованием различных методов, которые являются независимыми, и дополняют друг друга. Апробация работы выполнена в форме презентаций на международных и российских конференциях и в журнальных публикациях. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на: XXVII конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2017); Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies, and Devices (Ekaterinburg, 2018); National Seminar on Design Synthesis, Characterization, Reactivity, Theoretical Study and Application of Different Advanced Functional Materials (Barddhaman, India, 2017); II International conference on Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials (MOSM2018) (Екатеринбург, 2018).

Публикации

Основные материалы диссертации были представлены в 4 статьях и 4 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Материал представлен на 123 страницах, работа содержит 23 таблицы, 42 рисунка, список литературы включает 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования. Кратко обсуждаются основные цели и задачи, практическая и научная значимость и новизна.

В первой главе рассматриваются доступные в литературе результаты исследований, касающиеся кристаллической структуры, нестехиометрии кислорода, термического расширения и транспортных свойств манганита лантана и его производных.

Вторая глава описывает экспериментальные методы, использованные в работе. Представлена характеристика исходных материалов и конструкция ячеек для измерения физико-химических свойств.

Синтез образцов проводился цитрат-нитратным методом. Чистота реагентов, использованных в качестве прекурсоров, составляла $\geq 99\%$. Полученные порошки отжигали при 1100°C на воздухе. На заключительном этапе образцы спекались в виде спрессованных таблеток при $1250\text{--}1350^{\circ}\text{C}$ на воздухе.

Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА) при различных температурах с использованием дифрактометра Maxima XRD-7000 оснащенного высокотемпературной камерой НТК 1200N (Anton Paar). Во всех случаях использовалось $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение. Уточнение параметров элементарной ячейки исследованных образцов проводилось с использованием программного обеспечения Fullprof.

Кислородную нестехиометрию определяли с помощью термогравиметрии и методов окислительно-восстановительного титрования. Термогравиметрия проводилась с использованием термического анализатора NETZSCH STA 409 PC Luxx в интервале температур $30\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ на воздухе.

Термическое расширение образцов измеряли с помощью dilatометра Netzsch DIL 402, а также рассчитывали по данным высокотемпературной рентгенографии. Дилатометрические исследования проводили на воздухе в интервале температур $30\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева/охлаждения 2 K/мин .

Общую проводимость спеченных образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур $25\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ на воздухе.

Коэффициенты Зеебека измеряли одновременно с электропроводностью при градиенте температуры вдоль образца $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$.

Химическая совместимость исследуемого образца $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ была изучена методом контактного отжига при 1373 К в течение 70 часов на воздухе. Возможное взаимодействие в порошковых смесях исследовали методом РФА до и после отжига.

Измерения импеданса проводились с помощью прибора Elins Z-2000 в интервале температур 500–850 °С и в диапазоне частот от 0.1 Гц до 2 МГц при напряжении 300 мВ.

Третья глава содержит основные результаты исследования кристаллической структуры изученных сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{B} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $x = 0, 0.25$) в интервале температур 25–1000 °С на воздухе.

Кристаллическая структура $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{B} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $x = 0, 0.25$)

Уточненные параметры элементарной ячейки и R -факторы для синтезированных образцов приведены в таблице 1. Обработка рентгенограмм образцов $\text{Nd}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $x = 0, 0.25$) методом Ритвелда показала, что оксиды имеют орторомбическую элементарную ячейку с пространственной группой (пр. гр.) $Pnma$. Замещение неодима щелочноземельными металлами приводит к увеличению параметров b и c и к уменьшению параметра a ; объемы элементарной ячейки уменьшаются в следующем порядке: $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ (NBMO) > $\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ (NSMO) > $\text{Nd}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_{3-\delta}$ (NCMO). Хотя ионный радиус Nd^{3+} (1.27 Å) меньше, чем для щелочноземельных элементов, объем элементарной ячейки $\text{NdMnO}_{3-\delta}$ (NMO) является наибольшим по сравнению с замещенными по А-подрешетке твердыми растворами. Это можно объяснить повышением степени окисления марганца с Mn^{3+} до Mn^{4+} в допированных оксидах вследствие гетеровалентного замещения.

Аналогичная модель кристаллической структуры была применена для серии $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $x = 0, 0.25$) (рисунке 1). Рентгенограммы $\text{NdMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (NMFO) и $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (NBMFO) удовлетворительно описываются ромбической ячейкой. Более тщательная проверка обработанной рентгенограммы для $\text{Nd}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (NCMFO) показала, что пик вблизи $2\theta \approx 44^\circ$ недостаточно хорошо описывается теоретическим профилем (см. вставку на рисунке 1). Аналогичное расхождение между экспериментальными результатами и расчетным профилем наблюдается для рентгенограммы $\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (NSMFO) вблизи пика $2\theta \approx 54^\circ$. Уточнение структуры NSMFO и NCMFO с использованием моноклинной

элементарной ячейки с пр. гр. $P2_1/n$ показало лучшую сходимость экспериментальных точек с рассчитанным профилем.

Таблица 1 - Параметры элементарной ячейки для $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca$; $B = Mn, Fe, Co, Ni$; $x = 0, 0.25$) уточненные методом Ритвелда.

Composition	Sp.gr.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$R_b, \%$	$R_f, \%$
NMO	$Pnma$	5.723(4)	7.567(3)	5.406(1)	234.19(1)	16.8	10.9
NBMO	$Pnma$	5.495(1)	7.756(2)	5.478(1)	233.50(1)	12.2	10.1
NSMO	$Pnma$	5.466(3)	7.694(1)	5.452(3)	229.35(4)	13.1	9.43
NCMO	$Pnma$	5.481(2)	7.653(2)	5.409(1)	226.91(1)	11.3	8.76
NMFO	$Pnma$	5.673(2)	7.679(4)	5.431(3)	236.56(1)	4.82	4.80
NBMFO	$Pnma$	5.503(1)	7.776(3)	5.511(7)	235.89(2)	7.67	7.67
NSMFO	$P2_1/n$	5.462(3)	5.480(1)	7.723(4)	231.24(2)	5.16	7.32
	$Pnma$	5.464(3)	7.723(1)	5.479(4)	231.19(2)	8.80	12.7
NCMFO	$P2_1/n$	5.418(1)	5.488(3)	7.684(1)	228.53(1)	5.74	8.43
	$Pnma$	5.489(1)	7.685(3)	5.419(1)	228.59(1)	6.12	8.92
NMC0	$P2_1/n$	5.416(1)	5.534(1)	7.681(1)	230.32(8)	6.64	6.95
	$Pnma$	5.533(1)	7.681(1)	5.416(5)	230.23(7)	11.6	9.71
NBMCO	$Pnma$	5.445(8)	7.711(2)	5.469(8)	229.69(6)	11.9	13
NSMCO	$P2_1/n$	5.438(4)	5.430(4)	7.672(8)	226.60(1)	10.6	9.48
	$Pnma$	5.430(7)	7.671(3)	5.436(1)	226.47(3)	8.67	6.78
NCMCO	$P2_1/n$	5.391(6)	5.423(7)	7.625(2)	222.98	5.71	7.06
	$Pnma$	5.385(4)	7.626(3)	5.414(3)	222.36(9)	13.3	15.1

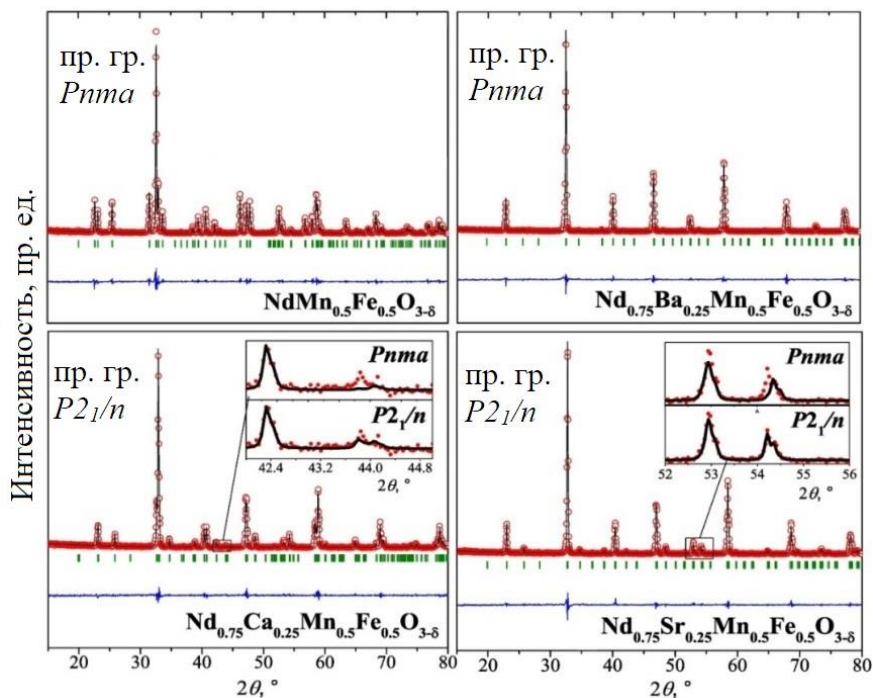


Рисунок 1 – Обработанные методом Ритвелда дифрактограммы $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr$ и Ca ; $x = 0$ и 0.25). Точки – экспериментальные данные, верхняя линия – рассчитанная дифрактограмма, нижняя линия – разница между экспериментальными данными и рассчитанной дифрактограммой, вертикальные линии – положение брегговских рефлексов.

При изучении $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr$ и Ca ; $x = 0$ и 0.25) орторомбическая структура была подтверждена для $Nd_{0.75}Ba_{0.25}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ (NBMCO) и $Nd_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ (NSMCO), а $NdMn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ (NMCO), $Nd_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ (NCMCO), $NdNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ и его производные обладали моноклинной структурой.

Высокотемпературные рентгенографические измерения были выполнены для NBMFO, $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (NBMF55) и $NdNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Данные получали с шагом $200\text{ }^\circ\text{C}$. NBMFO имеет орторомбическую структуру с пр. гр. $Pnma$, которая не изменяется во всем исследованном интервале температур ($25\text{--}1000^\circ\text{C}$). Небольшое количество примесной фазы ($BaFeO_{2.5}$ или $BaMnO_3$) было зафиксировано при $T = 200^\circ\text{C}$,

интенсивность пика этой фазы, наблюдаемого в диапазоне $31^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$, оставалась почти постоянной до $T = 1000^\circ\text{C}$. Высокотемпературный PCA для NBMF55 и $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ показал, что кубическая и моноклинная фазы, соответственно, в исследуемом интервале температур были стабильны вплоть до 1000°C на воздухе без разложения и структурных переходов.

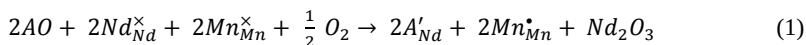
Данные для NBMCО позволяют предположить наличие кубической примесной фазы $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$ ($\approx 1\%$) при комнатной температуре, которая практически исчезла при 900°C вследствие процесса восстановления и образования $(\text{Co},\text{Mn})\text{O}$.

В четвертой главе представлены результаты исследования физико-химических свойств сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0, 0.25$), а именно, анализ кислородной нестехиометрии в зависимости от температуры, термическое расширение, температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека на воздухе.

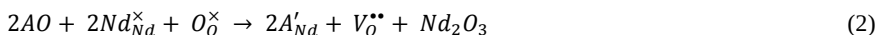
Кислородная нестехиометрия $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $x = 0, 0.25$)

На рисунке 2а показаны температурные зависимости относительного изменения массы ($\Delta m/m$) для $\text{Nd}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $x = 0$ и 0.25), связанного с выходом кислорода. Полученные кривые показывают относительно слабую зависимость содержания кислорода от температуры. Максимальная потеря массы ($\sim 0.5\%$) была обнаружена для недопированного образца NMO при 1000°C . Известно, что манганит неодима обладает избытком кислорода при относительно низких температурах, и наблюдаемое уменьшение массы при $T > 600^\circ\text{C}$ связано с потерей сверхстехиометричного кислорода. Если мы предположим, что NMO является идеальным кристаллом, то частичное замещение Nd щелочноземельным металлом вызывает как минимум два сопутствующих процесса для сохранения условия электронейтральности, которые можно записать с использованием номенклатуры Крёгера-Винка следующим образом:

1. Частичное замещение Nd на щелочноземельные металлы может приводить к увеличению степени окисления ионов Mn:



2. Частичное замещение Nd на щелочноземельные металлы может приводить к образованию кислородных вакансий:



3. Выход кислорода при нагревании можно представить следующим образом:



Для всех допированных по А-подрешетке образцов выделение кислорода начинается при 600–700°C и может быть интерпретировано в рамках уравнения (3).

Экспериментальные кривые $\delta = f(T)$ и $Z^+ = f(T)$ на воздухе для оксидов $Nd_xA_{1-x}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca$; $x = 0$ и 0.25) приведены на рисунке 2б (где Z^+ средняя степень окисления 3d-металлов). Выход кислорода для NMFO и NBMFO начинается только при 750–800°C, тогда как для NSMFO и NCMFO дефицит кислорода заметно возрастает уже при сравнительно более низкой температуре (350–400°C). Допирование щелочноземельными металлами влияет на степень окисления 3d-металлов, что очевидно из рассчитанных значений средней степени окисления Z^+ (рисунок 2б). В первом приближении, мы предполагаем, что все катионы железа находятся в состоянии Fe^{3+} , и только катионы Mn изменяют свою степень окисления в $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$. Значения Z^+ (>3 для NBMFO и <3 для NSMFO и NCMFO) демонстрируют наличие Mn^{4+} в $Nd_{0.75}Ba_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ и Mn^{2+} в $Nd_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ и $Nd_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$.

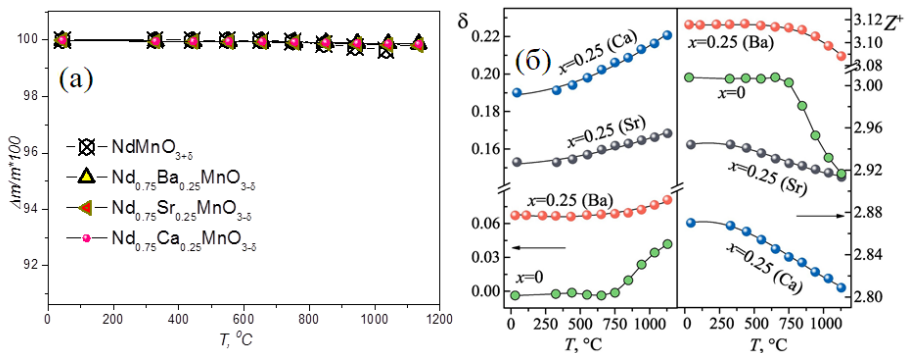


Рисунок 2 – Температурные зависимости относительного изменения массы для $Nd_{1-x}A_xMnO_{3\pm\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca$) (а); температурные зависимости кислородной нестехиометрии δ и средней степени окисления 3d-металлов Z^+ в $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca$; $x = 0$ и 0.25) на воздухе (б).

Данные ТГА для серии $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca$; $x = 0, 0.25$) демонстрируют резкое изменение значений δ в диапазоне 800–900°C. Эти результаты указывают на то, что исследованные образцы $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ могут содержать примеси, например,

оксид кобальта, допированный Mn, или оксид марганца, допированный Co. Это предположение было подтверждено результатами высокотемпературного PCA для NBMCO. Известно, что при нагревании на воздухе Co_3O_4 восстанавливается до CoO при $900\text{--}910^\circ\text{C}$, и это равновесие является обратимым. Частичное замещение Co на Mn должно повышать стабильность $(\text{Co,Mn})_3\text{O}_4$ и, следовательно, увеличивать температуру превращения на воздухе. Однако ранее было показано, что температура окисления $(\text{Co,Mn})\text{O}$, отожженного в течение некоторого времени при 1300°C , смещается в сторону значительно более низких значений по сравнению с температурой восстановления вплоть до 800°C [3]. Представленные в настоящей работе данные ТГА были получены в процессе охлаждения образцов, которые предварительно были отожжены в течение длительного периода времени при 1100°C . Таким образом, при охлаждении мы наблюдали увеличение массы образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ввиду поглощения кислорода и окисления $(\text{Co,Mn})\text{O}$ вблизи 800°C , что хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [3].

Коэффициент термического расширения определенный методом высокотемпературного PCA

Термическое расширение $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.25, 0.5$) и $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ было оценено по результатам ВТ-PCA. Уточненные параметры и объем элементарной ячейки представлены в виде температурных зависимостей на рисунке 3. Значения КТР вдоль осей a (α_a), b (α_b), c (α_c) и для объема элементарной ячейки (α_V) NBMFO с орторомбической структурой были рассчитаны по наклону соответствующих температурных зависимостей и представлены в таблице 2.

Расчет объемных КТР α_V и линейных КТР (ЛКТР) α_L был проведен по следующим уравнениям:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{1}{a_0} \left(\frac{da}{dT} \right)_p + \frac{1}{b_0} \left(\frac{db}{dT} \right)_p + \frac{1}{c_0} \left(\frac{dc}{dT} \right)_p \quad (4)$$

$$\alpha_L = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{a_0} \left(\frac{da}{dT} \right)_p + \frac{1}{b_0} \left(\frac{db}{dT} \right)_p + \frac{1}{c_0} \left(\frac{dc}{dT} \right)_p \right) \quad (5)$$

где V_0 и a_0 , b_0 , c_0 обозначают объем элементарной ячейки и параметры элементарной ячейки при комнатной температуре, соответственно.

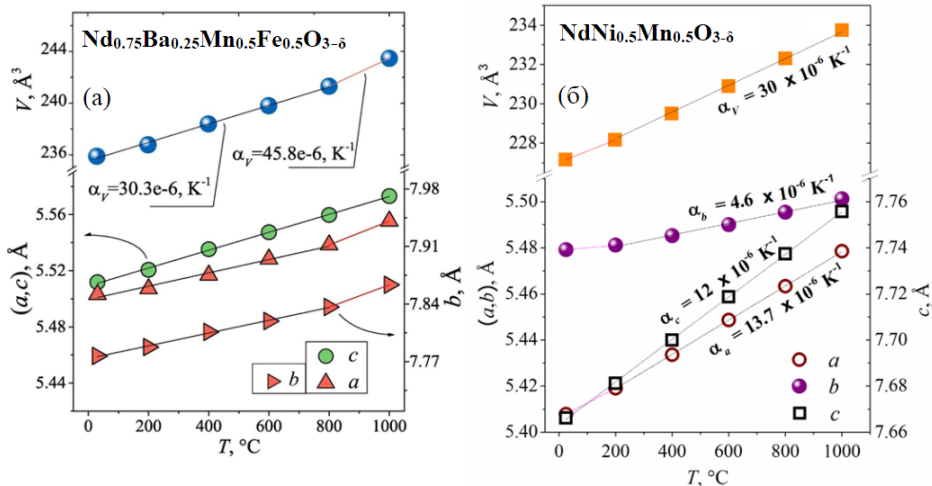


Рисунок 3 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки (a , b , c) и объема элементарной ячейки (V) для (а) $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и (б) $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

Таблица 2 – Значения КТР для исследуемых образцов, определенные из данных ВТ-РСА и дилатометрии.

Результаты ВТ-РСА		
$\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	200–800 $^{\circ}\text{C}$	800–1000 $^{\circ}\text{C}$
$\alpha_V \times 10^6, \text{K}^{-1}$	41.5	50.5
$\alpha_a \times 10^6, \text{K}^{-1}$	13.6	16.4
$\alpha_L \times 10^6, \text{K}^{-1}$	13.8	16.8
$\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	$T=25\text{--}200^{\circ}\text{C}$	$T=200\text{--}1000^{\circ}\text{C}$
$\alpha_V \times 10^6, \text{K}^{-1}$	25.2	29.98 ± 0.5
$\alpha_a \times 10^6, \text{K}^{-1}$	11.87	13.73 ± 0.05
$\alpha_b \times 10^6, \text{K}^{-1}$	2.05	4.58 ± 0.17
$\alpha_c \times 10^6, \text{K}^{-1}$	12.04 ± 0.07	12.04 ± 0.07
$\alpha_L \times 10^6, \text{K}^{-1}$	8.65	10.12 ± 0.19
Результаты дилатометрии		
$\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	200-800	11.6
	500-1000	12.66
$\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	200-800	14.75
	500-1000	14.95

Как видно из рисунка 3а, для NBMFO наблюдаются практически линейные температурные зависимости параметров элементарной ячейки в интервале 25-800 $^{\circ}\text{C}$. Увеличение наклона зависимостей $V=f(T)$, $b=f(T)$ and $c=f(T)$ при $T>800$ $^{\circ}\text{C}$. можно

объяснить началом выхода кислорода. Подобное поведение наблюдалось и для NBMF55. Рассчитанные значения α_a и α_v были равны $14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $43.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур 25–800 °С, $16.44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $50.59 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 800–1000 °С, соответственно. На рисунке 3б показано, что элементарная ячейка $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ расширяется при повышении температуры преимущественно в направлениях a и c . Анализ длин связей $\text{Me} - \text{O}$ показал, что сильное искажение октаэдров MnO_6 может быть причиной наблюдаемой анизотропии.

Коэффициент термического расширения определеннй методом дилатометрии

На рисунке 4 показано относительное удлинение ($\Delta L/L_0$) как функция температуры для твердых растворов NBMFO и NBMCO. Было обнаружено, что наклон зависимости $\Delta L/L_0$ является бóльшим для образца NBMCO по сравнению с таковым для NBMFO. Для NBMCO наблюдается значительный гистерезис между зависимостями $\Delta L/L_0$ полученными в режимах нагрева и охлаждения, тогда как для NBMFO гистерезис между аналогичными зависимостями отсутствует. Это хорошо коррелирует с изменением содержания кислорода в зависимости от температуры, что подтверждает данные ТГА. На рисунке 4 показан увеличенный фрагмент температурной зависимости относительного удлинения для NBMCO при высоких температурах. Отклонение от линейного поведения вблизи 930 °С объясняется присутствием примеси оксида $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$, который начинает восстанавливаться при этой температуре. Значения коэффициента термического расширения были рассчитаны из данных дилатометрии (см. таблицу 2) с использованием следующего уравнения:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \left(\frac{d\Delta L}{dT} \right)_P \quad (6)$$

где L_0 - длина образца при комнатной температуре.

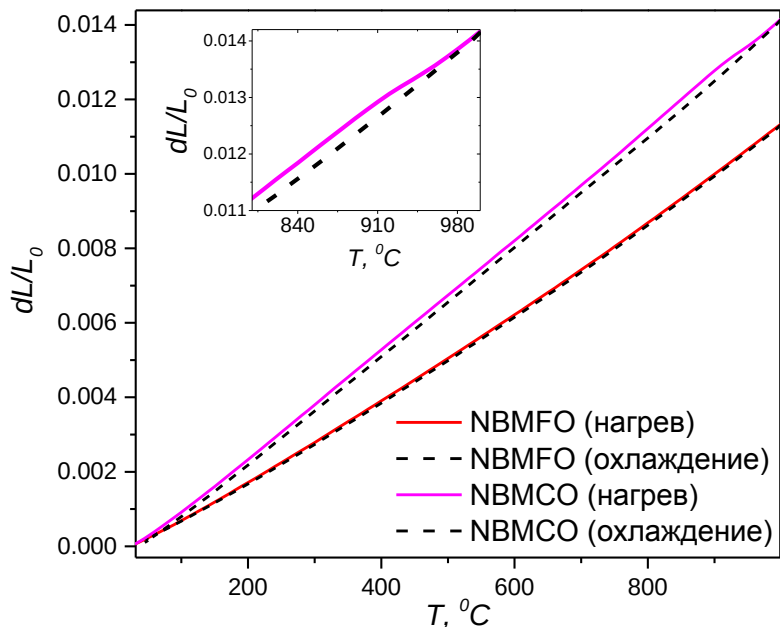


Рисунок 4 – Температурные зависимости $\Delta L/L_0$ для NBMCO и NBMFO. На вставке увеличенное изображение $\Delta L/L_0$ для NBMCO при высоких температурах.

Общая электропроводность (σ) и коэффициент Зеебека (S) для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $\text{B} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $x = 0, 0.25$)

Зависимости общей электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S) от температуры демонстрируют, что все исследованные образцы являются полупроводниками в диапазоне температур 25-1000 °C на воздухе. Наименьшие значения проводимости в системе $\text{Nd}_{2-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ наблюдаются для NMO. Электропроводность NMO достигала максимального значения 56 См/см при 1000°C. Значения σ увеличивались в ряду $\text{NCMO} < \text{NSMO} < \text{NBMO}$ при $T > 600^\circ\text{C}$. Аналогичное поведение было обнаружено для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{B} = \text{Fe, Co}$; $x = 0, 0.25$) (см. рисунок 5а). Допированный железом манганит и его производные демонстрируют меньшую проводимость по сравнению с недопированными манганитами. Самая высокая проводимость была получена для ряда в котором в качестве допанта В выступал Co. Наибольшее значение общей электропроводности, 285 См/см, было получено для NBMCO при 1000°C.

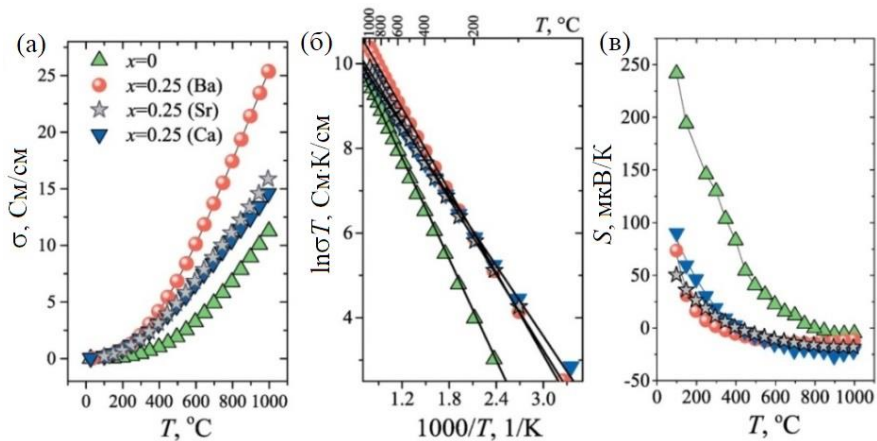


Рисунок 5 – Температурные зависимости общей проводимости (а, б) и коэффициента Зеебека (в) для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $x = 0, 0.25$) на воздухе.

Значения энергии активации (E_a) для допированных оксидов очень близки друг к другу и указывают на прыжковый механизм переноса заряда поляронами малого радиуса с участием катионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Эти образцы содержат значительное количество ионов Mn^{4+} даже при относительно низкой температуре. Энергия активации для оксидов NMO, NMFO и NMCO была значительно больше таковой для составов допированных щелочноземельными металлами ввиду более высокого значения теплоты переноса (Q), или, другими словами, энергии необходимой для образования носителя заряда.

Коэффициент Зеебека для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $x = 0, 0.25$) является положительным при низких температурах, что указывает на проводимость p -типа (рисунок 5в). Уменьшение значений коэффициента Зеебека с переходом в отрицательную область при увеличении температуры указывает на проводимость n -типа при высоких температурах. Обратное поведение было обнаружено для $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $x = 0, 0.25$).

Линейная форма зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $x = 0, 0.25$) (рисунок 5(б)) указывает на то, что проводимость в этих оксидах термически активирована. Это говорит о прыжковом механизме проводимости поляронами малого радиуса в $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}$; $x = 0, 0.25$). Следовательно,

общая проводимость и коэффициент Зеебека могут быть интерпретированы следующим образом:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{RT}\right) \quad (7)$$

$$S = \pm \frac{R}{F} \left(B + \frac{Q}{RT} \right) \quad (8)$$

где A и B означают независимые от температуры константы; E_{σ} и Q – энергия активации общей проводимости и теплота переноса, соответственно; R и F – универсальная газовая постоянная и постоянная Фарадея, соответственно. Уравнение (7) справедливо при относительно низких температурах, где концентрации электронов и/или электронных дырок, как и содержание кислорода, остаются постоянными.

В пятой главе обсуждаются результаты проверки химической совместимости материала катода NBMF55 и электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC), а также данные об электрохимических характеристиках симметричной ячейки NBMF55/SDC. NBMF55 был выбран в качестве катодного материала вследствие умеренного КТП и относительно высокой проводимости в интервале температур 600-800 °С.

Исследование химической совместимости NBMF55 с электролитом SDC

Результаты РФА порошковой смеси оксидов NBMF55 и SDC, после отжига при 1100 °С в течение 70 ч на воздухе, представлены на рисунке 6. Исследование фазового состава выявило отсутствие примесных пиков, что демонстрирует отсутствие химического взаимодействия между NBMF55 и SDC в исследованных условиях.

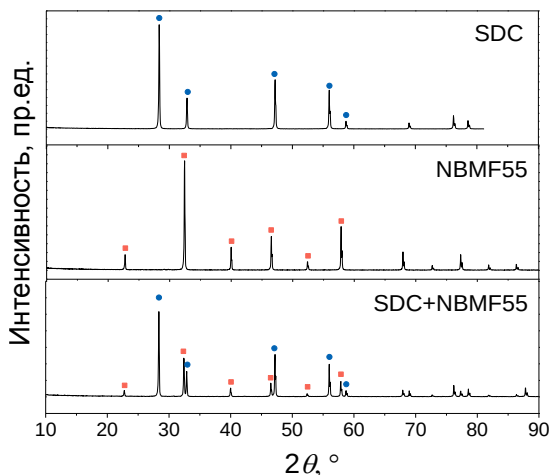


Рисунок 6 – Рентгенограммы SDC и NBMF55 и смеси SDC/NBMF55, отожженной при 1100 °С в течение 70 часов на воздухе.

Результаты импедансной спектроскопии для симметричной ячейки NBMF55/SDC

Зависимость удельного поляризационного сопротивления (R_p) от температуры, эквивалентная схема и годограф импеданса при 779 °C для симметричной ячейки NBMF55/SDC показаны на рисунке 7.

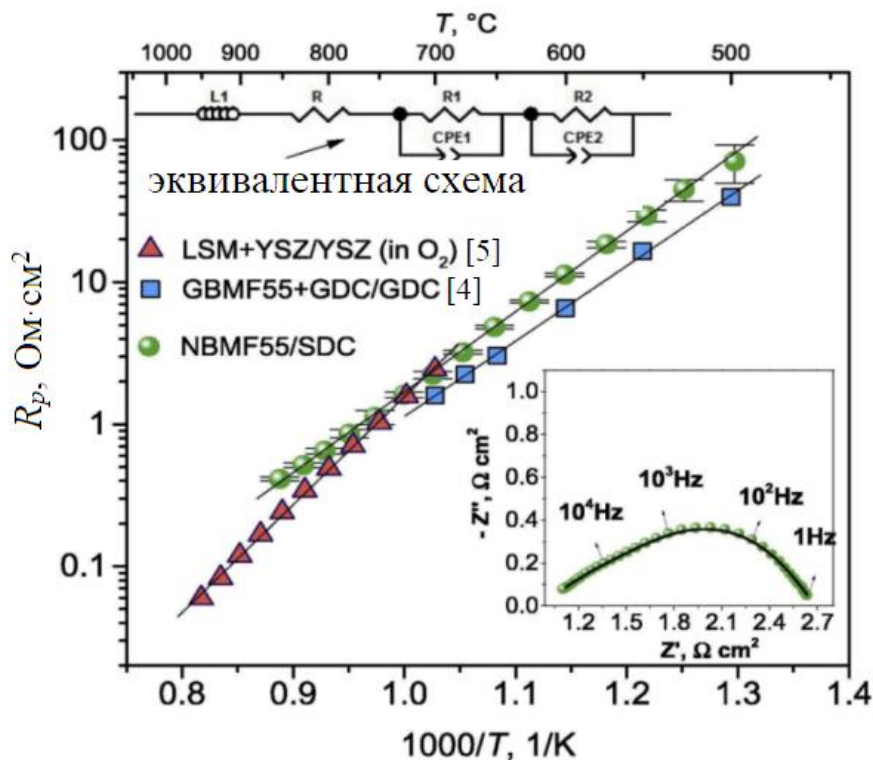


Рисунок 7 – Температурная зависимость R_p для симметричной ячейки NBMF55/SDC. На вставке, в качестве примера, показан график Найквиста при 779 °C и соответствующая эквивалентная схема.

Значение удельного поляризационного сопротивления для NBMF55/SDC, равное $2.2 \Omega \text{ cm}^2$ при 700°C на воздухе, немного выше, чем для ячейки $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta} / \text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) [4], и сравнимо со значениями, полученными для

модифицированного катода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [5]. Следовательно, вследствие сопоставимых электродных характеристик LSM и NBMF55, последний можно рассматривать как потенциальный катод для ТОТЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам экспериментальной и теоретической работы можно сделать следующие выводы:

1. На основании результатов РФА и PCA определены кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки в зависимости от концентрации допанта и температуры: $\text{Nd}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; x = 0, 0.25$) являются ромбическими с пр. гр. $Pnma$; $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; x = 0, 0.25$) обладают орторомбической кристаллической структурой, а Sr- и Ca-допированные, $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, так же как и $\text{NdNi}_{1-x}(\text{Co}, \text{Cu})_x\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ имели моноклинную ($P2_1/n$) структуру; $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; x = 0, 0.25$) имели ромбическую кристаллическую структуру (пр. гр. $Pnma$), а Ca-допированный образец обладал моноклинной структурой. Объем элементарной ячейки всех образцов увеличивался с увеличением радиуса щелочноземельных металлов.
2. Результаты высокотемпературного РФА для орторомбической фазы $\text{Nd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, кубической фазы $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и моноклинной фазы $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ показали отсутствие фазовых переходов вплоть до 1000°C .
3. Термогравиметрический анализ для $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; \text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; x = 0, 0.25$) показал, что данные сложные оксиды являются кислород-дефицитными, при этом значение кислородной нестехиометрии (δ) увеличивалось с повышением температуры и при допировании щелочноземельными металлами (Ba, Sr, Ca).
4. Значения КТР для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}; x = 0.25, 0.5$), и $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, полученные методами дилатометрии и высокотемпературного PCA хорошо совпадают между собой и сопоставимы со значениями для известных электролитов в среднетемпературном диапазоне.
5. Изученные сложные оксиды $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; \text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; x = 0, 0.25$) демонстрируют полупроводниковое поведение во всем исследованном интервале температур. Электропроводность может быть описана прыжковым механизмом проводимости в рамках модели поляронов малого радиуса. Было показано, что оксиды,

допированные Co, имели наибольшую электропроводность, тогда как составы, допированные Fe, обладали самой низкой проводимостью. Значения и знак коэффициентов Зеебека зависели от соотношения концентраций электронов и электронных дырок, которые определяются содержанием допанта и кислородной нестехиометрией.

6. Было показано, что оксид $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ химически инертны друг к другу после отжига при 1100 °C в течение 70 часов.

7. Методом импедансной спектроскопии показано, что значения удельного поляризационного сопротивления симметричной ячейки $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($2.2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) сопоставимы с таковыми для современных катодных материалов.

Дальнейшая работа по этой теме будет направлена на изучение сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A = Ba, Sr, Ca; B = Mn, Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25) в качестве катодных материалов для ТОТЭ на основе электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Используя методы сканирующей электронной микроскопии и импедансной спектроскопии, будет исследована микроструктура этих катодов и определено ее влияние на эффективность работы топливного элемента.

Список цитированной литературы

1. Gao Z. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells / Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback and S.A. Barnett // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9. – P. 1602-1644.
2. Li H. Electrochemical performance of double perovskite $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ as a potential IT-SOFC cathode / H. Li, L. Sun, Q. Li, T. Xia, H. Zhao, L. Huo, J. Bassat, A. Rougier, S. Fourcade, J.C. Grenier // *International journal of hydrogen energy*. – 2015. – V. 40. – P. 12761-12769.
3. Bordeneuve H. Cation distribution in manganese cobaltite spinels $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) determined by thermal analysis / H. Bordeneuve, A. Rousset, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch // *J Therm Anal Calorim*. – 2010. – V. 101. – P. 137-142.
4. Gil D.M. Ordering effects in the crystal structure and electrochemical properties of the $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite / D.M. Gil, D.A. Brande, E.U. Garrote and S.G. Martín // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44. – P. 10867-10874.

5. Flores J.C.P. A- and B-site ordering in the A-cation-deficient perovskite series $\text{La}_{2-x}\text{NiTiO}_{6-\delta}$ ($0 \leq x < 0.20$) and evaluation as potential cathodes for solid oxide fuel cells / J.C.P. Flores, D.P. Coll, S.G. Martín, C. Ritter, G.C. Mather, J.C. Vázquez, M.G. Sánchez, F.G. Alvarado, U. Amador // Chemistry of Materials. – 2013. – V. 25. – P. 2484–2494.

Основное содержание диссертации представлено в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. Gilev A.R. A-site substitution effect on crystal structure and properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; x=0, 0.25$) / A.R. Gilev, A. Hossain, E.A. Kiselev, V.A. Cherepanov // Solid State Ionics. – 2018. – V. 323. – P. 64–71. (0,97 п.л./0,24 п.л.) Scopus, WoS.
2. Hossain A. Synthesis, crystal structure and properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) / A. Hossain, A. R. Gilev, E. A. Kiselev, and V. A. Cherepanov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2063. – P. 040018. (0,34 п.л./0,085 п.л.) Scopus.
3. Gilev A.R. High-temperature studies on crystal structure, properties and electrochemical performance of $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ / A.R. Gilev, A. Hossain, E.A. Kiselev, D.V. Korona, V.A. Cherepanov // Materials Letters. – 2019. – V. 238. – P. 298–300. (0,29 п.л./0,07 п.л.) Scopus, WoS.

Другие публикации:

4. Hossain A. Crystal structure, oxygen non-stoichiometry and conductivity of $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / A. Hossain, A. R. Gilev, E. A. Kiselev, and V. A. Cherepanov // XXVII Конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Тезисы докладов. – Екатеринбург, 2017 г. – С. 246. (0,07 п.л./0,18 п.л.)
5. Hossain A. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ – A Possible Cathode Material for IT-SOFCs / A. Hossain, A. R. Gilev, E. A. Kiselev, and V. A. Cherepanov // Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies, and Devices, KnE Materials Science. – 2018. – V. 2018. – P. 123–131. (0,36 п.л./0,09 п.л.)
6. Hossain A. Effect of hole doping of $\text{NdMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; impacts on crystal structure and magneto-transport properties / A. Hossain, A. R. Gilev, E. A. Kiselev, Md. M. Seikh and

V. A. Cherepanov // Design Synthesis, Characterization, Reactivity, Theoretical Study and Application of Different Advanced Functional Materials. – Book of abstracts. – Burdwan, India, 2017. – P. 62. (0,06 п.л./0,012 п.л.)

7. Hossain A. Synthesis, crystal structure and properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (A = Ba, Sr and Ca) / A. Hossain, A.R. Gilev, E.A. Kiselev, V.A. Cherepanov // II International conference on Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials. – Book of abstracts. – Ekaterinburg, Russia, 2018. – P. 109. (0,04 п.л./ 0,01 п.л.)
8. Hossain A. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ – A Possible Cathode Material for IT-SOFCs / A. Hossain, A. R. Gilev, E. A. Kiselev, and V. A. Cherepanov // ASRTU Conference on Alternative Energy : Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies, and Devices. – Book of abstracts. – Ekaterinburg, Russia, 2018. – P. 63. (0,02 п.л./0,005 п.л.)

Подписано в печать 19.03.2020 г. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № .

Отпечатано: 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 66

Центр оперативной печати ООО ПолиПринт