

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

На правах рукописи



Хвостова Лада Вячеславовна

**Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства  
оксидов в системах  $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln = Sm, Gd)**

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 «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
**Черепанов Владимир Александрович**

Официальные оппоненты:

**Зуев Михаил Георгиевич**, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем

**Шкери́н Серге́й Николаевич**, доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения

**Ворони́н Влади́мир Ива́нович**, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества

Защита состоится 10 декабря 2020 года в 12:00

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?d=12&rid=1372>

Автореферат разослан « ..... » ..... 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

  
Н.А. Кочетова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Сложные оксиды со структурами перовскита  $ABO_3$  и его производных, принадлежащих гомологической серии Раддлсдена-Поппера ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ), образующиеся в системах  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$ , вызывают значительный интерес благодаря высоким значениям смешанной электронной и кислород-ионной проводимости, умеренным значениям коэффициента теплового расширения (КТР) и стабильности в восстановительной атмосфере. Такой набор свойств позволяет использовать эти материалы в качестве катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1 - 4]. Помимо этого, они являются перспективными материалами для использования в качестве кислородопроницаемых мембран [2 - 4], химических сенсоров и катализаторов [3, 4].

Перспективы практического использования вышеупомянутых материалов ставят задачи по комплексному изучению условий их получения, областей существования и границ устойчивости, кристаллической структуры и электротранспортных свойств. Многие важнейшие физико-химические свойства оксидов зависят не только от природы и соотношения катионов, образующих данный оксид, но и от содержания кислорода, которое может существенно изменяться при варьировании температуры и давления кислорода.

Поэтому целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в системах  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$  (Sm, Gd).

### Степень разработанности темы:

К моменту начала выполнения работы в литературе были описаны свойства и способы получения различных сложных оксидов, образующихся в квазибинарных системах  $SrO-Fe_2O_3$ ,  $Ln_2O_3-Fe_2O_3$  ( $Ln=Sm, Gd$ ), однако, систематического изучения фазовых равновесий в квазитройных системах  $Ln_2O_3-SrO-Fe_2O_3$  (Sm, Gd) не проводилось, сведения о границах областей гомогенности твердых растворов в этих системах, их кислородной нестехиометрии и функциональных свойствах (например, КТР, электропроводность) были разрознены и порою противоречивы.

### Цели и задачи работы

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системах  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$  ( $Ln=Sm, Gd$ ). Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Определить границы существования твердых растворов в системах  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$  ( $Ln=Sm, Gd$ ) и определить их кристаллическую структуру;
2. Определить фазовые равновесия в системах  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$  ( $Ln=Sm, Gd$ );
3. Получить зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  и  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln=Sm, Gd$ ) в температурном интервале  $25 \leq T, ^\circ C \leq 1100$  на воздухе;
4. Получить зависимость кислородной нестехиометрии  $Sr_{0.3}Sm_{0.7}FeO_{3-\delta}$  от давления кислорода, проанализировать дефектную структуру;
5. Определить температурную зависимость общей электропроводности однофазных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  и  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$  ( $Ln = Sm, Gd$ ) на воздухе;

6. Рассчитать коэффициент термического расширения для сложных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  и  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$ ;

7. Исследовать химическую совместимость сложных оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0 - 0.5$ ) и  $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-\delta}$  ( $y = 0.8$ ) с материалом твердого электролита ( $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ ).

#### Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$  ( $Ln=Sm, Gd$ ) при  $1100^\circ C$  на воздухе;

2. Получены неописанные ранее сложные оксиды семейства Раддлесдена-Поппера:  $Sr_{1.2}Sm_{1.8}Fe_2O_{7-\delta}$ ,  $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$ ,  $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$ ,  $Sr_{3.2}Gd_{0.8}Fe_3O_{10-\delta}$ ;

3. Впервые получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ),  $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$  ( $z = 0.3; 1.8$ ),  $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$  и  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_2O_{7-\delta}$  от температуры;

4. Впервые получена зависимость кислородной нестехиометрии  $Sr_{0.3}Sm_{0.7}FeO_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода, его дефектная структура проанализирована в рамках известной модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения;

5. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  и  $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$  в широком интервале температур на воздухе;

6. Впервые получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4; 0.5$ ),  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.8; 0.9$ ),  $Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{1.2}Sm_{1.8}Fe_2O_{7-\delta}$ ,  $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$ ,  $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$ ,  $Sr_{3.2}Gd_{0.8}Fe_3O_{10-\delta}$  от температуры;

7. Впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.5$ ) и  $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-\delta}$  ( $y = 0.8$ ) с материалом твердого электролита ( $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_2$ ) от температуры на воздухе.

#### Теоретическая и практическая ценность:

Построенные изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем  $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$  ( $Ln=Sm, Gd$ ) являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе других возможных сечений или более сложных систем.

Полученные в работе результаты могут быть использованы для выбора оптимального химического состава сложных оксидов  $(Sr, Ln)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$  с требуемым набором свойств, условий их синтеза и эксплуатации при создании электродов высоко- и средне-температурных топливных элементов, газовых сенсоров, катализаторов дожигания угарного газа.

Результаты исследования электротранспортных свойств и КТР оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.5$ ) и  $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-\delta}$  ( $y=0.8$ ) их химической совместимости с электролитами могут быть использованы для оценки их возможного применения в электрохимических устройствах.

#### Методология и методы исследования:

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Определение фазового состава образцов проводили

методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах Equinox-3000 (CuK $\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=10^\circ-90^\circ$ , шагом  $0.012^\circ$ ), Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=20^\circ-90^\circ$ , шагом  $0.01^\circ$  и выдержкой в точке 2 секунды) и Дрон-6 (CuK $\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta=20^\circ-120^\circ$ , с шагом  $0.01-0.04^\circ$ , с выдержкой в точке 10 сек) при  $25^\circ\text{C}$  на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНИМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2008”. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH. в интервале температур  $25 - 1100^\circ\text{C}$ . Определение абсолютного значения кислородного дефицита проводили методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур  $25-1000^\circ\text{C}$ . Измерения термического расширения керамических образцов проводились на dilatometре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в интервале температур  $30-1100^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева и охлаждения  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов в температурном интервале  $800-1100^\circ\text{C}$  на воздухе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln=Sm, Gd) при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе;
2. Значения ширины областей гомогенности и структурные параметры твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-7}\text{Ln}_7\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Ln = Sm, Gd);
3. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z = 0.3; 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ;
4. Зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода, анализ дефектной структуры в рамках известной модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения;
5. Зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4; 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.8; 0.9$ ),  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  от температуры;
6. Значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложных оксидов, образующихся в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln=Sm, Gd) с материалами твердого электролита топливного элемента.

Степень достоверности и апробация работы:

Достоверность результатов обеспечена использованием современного высокоточного оборудования, сравнением полученных данных с литературой по данной теме и апробацией результатов в рецензируемых изданиях. Основные результаты, полученные в работе, доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: 15<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Vienna, Austria, 2015; 12<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry, Prague. Czech Republic, 2016; Всероссийская научная конференция с международным участием «Байкальский материаловедческий форум», Улан Удэ, 2015 и 2018; Российская молодежная научная конференция “Проблемы теоретической и

экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2017–2020; International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT), Novosibirsk, Russia, 2017; 16<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Glasgow, United Kingdom, 2017; Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 2017–2019, Нижний Новгород; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017; 16<sup>th</sup> IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, 2018; Всероссийская конференция с международным участием и 12-ый Всероссийский симпозиум с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы», Санкт Петербург, 2018; 13<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry, Pardubice, Czech Republic, 2018; VI Международная молодежная научная конференция ФТИ, Екатеринбург, 2019; Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Saint Petersburg, Russia, 2019; Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск, 2019.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, дается краткая характеристика изучаемых объектов, отмечены новизна, практическое и научное значение работы.

**В первой главе** проведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям в подсистемах составляющих систему  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln = Sm, Gd); условиям получения, областям гомогенности, кристаллической и дефектной структуре, кислородной нестехиометрии, электротранспортным и термомеханическим свойствам сложных оксидов, образующихся в изучаемых системах.

**Во второй главе** на основе анализа литературных данных сформулирована цель работы и обозначены конкретные задачи для ее достижения.

**В третьей главе** представлены характеристики исходных материалов, методы и условия получения образцов и экспериментальные методы исследования физико-химических свойств сложных оксидов.

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям, а также методом соосаждения. Чистота всех используемых исходных реактивов превышала 99%. Заключительный отжиг проводили при 1000-1100°C на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач.

Рентгенофазовый анализ Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометрах Equinox-3000, Shimadzu XRD-7000 и Дрон-6 при 25°C на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Gpeak” (ИЕНИМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2008”.

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

Определение абсолютного значения содержания кислорода проводили методами восстановления образцов в токе водорода и йодометрического титрования.

Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 25-1000°С.

Измерения термического расширения керамических образцов проводились на dilatометре DIL 402 С фирмы Netzsch GmbH на воздухе в интервале температур 30-1100°С со скоростью нагрева и охлаждения 2°С/мин.

Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$  и  $\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_2$ ) изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 900-1100°С на воздухе.

**В четвертой главе** приведены результаты изучения фазовых равновесий в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln=Sm, Gd), кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и свойств сложных оксидов, образующихся в изученных системах.

#### Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$

Изучение фазовых равновесий в системе  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  проводили при 1100°С на воздухе. Были приготовлены 85 образцов с различным соотношением металлических компонентов.

В квазибинарной системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  в условиях эксперимента подтверждено существование четырех сложных оксидов:  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ .

Соединение состава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  имеет гексагональную структуру (пр. гр.  $P63/mmc$ ) с параметрами  $a = 5.878(1) \text{ \AA}$  и  $c = 23.040(1) \text{ \AA}$ .

Феррит  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр.  $Iba2$ ), с параметрами  $a = 11.114(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 18.963(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 5.582(1) \text{ \AA}$ .

По данным РФА сложный оксид  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  имеет тетрагональную структуру (пр. гр.  $I4/mmm$ ), параметры элементарной ячейки  $a = 3.866(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 20.152(1) \text{ \AA}$ .

Рентгенограмма феррита стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , закаленного с 1100°С на комнатную температуру, была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки пр. гр.  $I4/mmm$  с параметрами  $a = 10.942(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.707(1) \text{ \AA}$ .

В системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 1100°С на воздухе подтверждено образование двух бинарных соединений  $\text{SmFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Ортоферрит самария  $\text{SmFeO}_{3-\delta}$  имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями (пр.гр.  $Pbnm$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.400(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.593(1) \text{ \AA}$  и  $c = 7.708(1) \text{ \AA}$ .

Однофазный оксид со структурой феррограната  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (пр.гр.  $Ia3d$ ) с параметром  $a = 12.526(1) \text{ \AA}$  был получен по глицерин-нитратной технологии.

В системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  подтверждено образование единственного соединения состава  $\text{Sm}_2\text{SrO}_4$ , кристаллизующегося в орторомбической ячейке (пр. гр.  $Pnma$ ) с параметрами  $a = 10.136(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 12.111(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 3.519(1) \text{ \AA}$ .

Согласно результатам РФА в системе  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  на воздухе установлено образование четырех типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Sm}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ .

#### Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

По глицерин-нитратной технологии были синтезированы образцы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0$ ; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.85; 0.9; 0.95; 1. По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды образуются в интервалах составов  $0.05 \leq x \leq 0.50$  (пр.гр.  $Pm3m$ ) и  $0.85 \leq x \leq 1.00$  (пр. гр.  $Pbnm$ ).

При увеличении содержания самария наблюдается незначительное уменьшение объема элементарных ячеек сложных оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ , что связано с меньшим радиусом иона самария по сравнению с ионом стронция ( $r_{Sm^{3+}}=1.38 \text{ \AA}$ ;  $r_{Sr^{2+}}=1.58 \text{ \AA}$ , к.ч. 12 [5]).

По данным РФА образцы  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  с  $0.6 \leq x \leq 0.8$  являются двухфазными и представляют собой смесь равновесно сосуществующих граничных твердых растворов составов  $Sr_{0.5}Sm_{0.5}FeO_{3-\delta}$  и  $Sr_{0.15}Sm_{0.85}FeO_{3-\delta}$ .

#### Твердые растворы $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-\delta}$

Частичное замещение стронция на самарий в  $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-\delta}$  понижает среднюю степень окисления железа, что может стабилизировать фазу со структурой типа  $K_2NiF_4$ . Нами была предпринята попытка получения сложных оксидов  $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-\delta}$  и с этой целью синтезированы образцы с  $y = 0.05; 0.3; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0; 1.2; 1.4; 1.95$ .

По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды образуются при содержании самария  $y = 0.7-0.8$ .

#### Твердые растворы $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$

Для установления возможности образования замещенных ферритов  $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$  были синтезированы образцы с  $z = 0; 0.3; 0.6; 1.0; 1.25; 1.5; 1.7; 1.8; 1.9; 2.0; 2.1; 2.2$ .

Согласно рентгенографическим данным сложные оксиды  $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$  образуются в интервале составов  $0 \leq z \leq 0.3$  и при  $z = 1.8$ . Дифрактограммы твердых растворов  $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$  ( $z = 0 - 0.3$ ), подобно незамещенному ферриту  $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ , удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Структура образца  $Sr_{1.2}Sm_{1.8}Fe_2O_{7-\delta}$  была описана в рамках тетрагональной сингонии (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ).

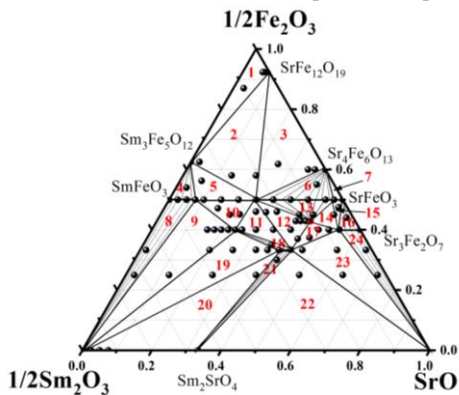


Рисунок 1 – Изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} Sm_2O_3 \cdot SrO \cdot \frac{1}{2} Fe_2O_3$  при  $1100^\circ C$  на воздухе

#### Твердые растворы $Sr_{4-r}Sm_rFe_3O_{10-\delta}$

Для проверки возможности получения однофазных оксидов в ряду  $Sr_{4-r}Sm_rFe_3O_{10-\delta}$  были приготовлены образцы с  $r = 0.9; 1.0; 1.1; 1.2$ . По результатам РФА было установлено образование единственного соединения состава  $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$ , кристаллизующегося в тетрагональной ячейке пространственной группы  $I4/mmm$  с параметрами  $a = 3.850(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.060(1) \text{ \AA}$  и  $V = 415.92(3) \text{ \AA}^3$ .

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} Sm_2O_3 \cdot SrO \cdot \frac{1}{2} Fe_2O_3$  при  $1100^\circ C$  на воздухе была разделена на 24 фазовых поля (рисунок 1).

#### Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} Gd_2O_3 \cdot SrO \cdot \frac{1}{2} Fe_2O_3$

Фазовые равновесия в системе  $\frac{1}{2} Gd_2O_3 \cdot SrO \cdot \frac{1}{2} Fe_2O_3$  изучали при  $p_{O_2} = 0.21 \text{ атм}$  и  $1100^\circ C$ .

По глицерин-нитратной технологии были приготовлены 84 образца.

В квазибинарной системе  $Gd_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  в изучаемых условиях подтверждено образование двух сложных оксидов:  $GdFeO_{3-\delta}$  и  $Gd_3Fe_5O_{12}$ . Феррит гадолиния  $GdFeO_{3-\delta}$  имеет орторомбическую структуру (пр. гр.  $Pbmm$ ) с параметрами элементарной ячейки:



$a = 5.348(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.602(1) \text{ \AA}$  и  $c = 7.665(1) \text{ \AA}$ . Феррогранат гадолиния  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  имеет кубическую структуру (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ) с параметром  $a = 12.468(1) \text{ \AA}$ .

В квазибинарной системе  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  подтверждено существование единственного соединения состава  $\text{Gd}_2\text{SrO}_4$  с орторомбической структурой (пр. гр.  $Pnma$ ) и параметрами элементарной ячейки  $a=10.126(1) \text{ \AA}$ ,  $b=12.055(1) \text{ \AA}$  и  $c=3.473(1) \text{ \AA}$ .

По результатам РФА в системе  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO}-\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ , аналогично  $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO}-\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ , при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе установлено образование четырех типов твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ .

Твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Образцы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.35; 0.4; 0.6; 0.7; 0.75; 0.8; 0.9; 1.0$  были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Согласно данным рентгенофазового анализа однофазные сложные оксиды  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  образуются в интервалах составов  $0.05 \leq x \leq 0.30$  и  $0.80 \leq x \leq 1.00$ .

Установлено, что  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с  $x = 0.05 - 0.30$  и  $0.8 - 1.0$  кристаллизуются в кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и орторомбической (пр. гр.  $Pbnm$ ) ячейках, соответственно.

Твердые растворы  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$

С целью проверки возможности образования твердых растворов  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  на воздухе при  $1100^\circ\text{C}$  были приготовлены составы с  $y = 0.4; 0.75; 0.8; 0.85; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2; 1.6$ . По данным РФА установлено, что однофазные сложные оксиды образуются при  $y = 0.75-0.80$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ).

Твердые растворы  $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$

Образцы с общей формулой  $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  с  $z = 0; 0.3; 0.4; 0.5; 0.8; 1.2; 1.6; 1.7; 1.8; 1.9; 2.0; 2.6$  были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Установлено, что сложные оксиды  $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , принадлежащие к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера, существуют при  $z = 0 - 0.3$  и  $z = 1.9$ . Кристаллическая структура образцов с  $0 \leq z \leq 0.3$  и  $z = 1.9$  была описана в рамках тетрагональной ячейки пространственных групп  $I4/mmm$  и  $P4_2/mnm$ , соответственно.

Твердые растворы  $\text{Sr}_{4-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$

Отжигом образцов общего состава  $\text{Sr}_{3-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_4\text{O}_{10-\delta}$  с  $r = 0.7; 0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2; 1.3; 1.4$ , полученных по глицерин-нитратной технологии, показано, что при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе образуется единственный оксид с  $r = 0.8$ .  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  кристаллизуется в тетрагональной ячейке пространственной группы  $I4/mmm$  с параметрами  $a = 3.846(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.131(1) \text{ \AA}$  и  $V = 416.17(3) \text{ \AA}^3$ .

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO}-\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе была разделена на 24 фазовых поля (рисунок 2).

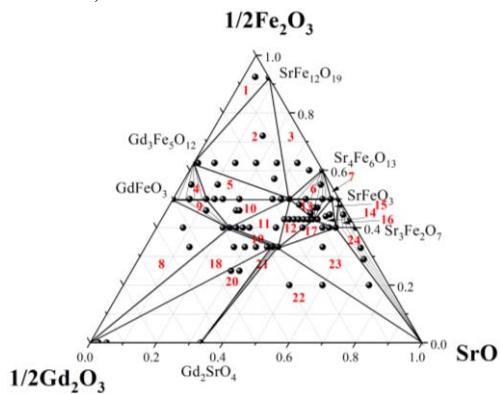


Рисунок 2 – Изобарно-изотермическая диаграмма состояния системы  $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO}-\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе

Кислородную нестехиометрию ( $\delta$ ) сложных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ,  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$  и  $Sr_{4-7}Ln_7Fe_3O_{10-\delta}$  изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Абсолютное значение содержания кислорода определяли методом полного восстановления образца в токе водорода непосредственно в ТГ установке, а для медленно охлажденных до комнатной температуры образцов – методом йодометрического титрования.

В недопированном феррите стронция  $SrFeO_{3-\delta}$  большой дефицит кислорода за счет образования вакансий ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) приводит к тому, что практически половина ионов железа при комнатной температуре (или 85% при 1100°C) находится в устойчивом состоянии  $Fe^{3+}$ . Гетеровалентное замещение  $Sr^{2+}$  на  $Ln^{3+}$  способствует переходу  $Fe^{4+}$  в более устойчивое состояние  $Fe^{3+}$ , а если трактовать ионы РЗЭ как положительно заряженные дефекты  $Ln_{Sr}^{\bullet}$ , то их появление будет препятствовать образованию вакансий кислорода ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ). На рисунке 3 представлена концентрационная зависимость содержания кислорода и средней степени окисления ионов железа в  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $p_{O_2} = 0.21$  атм).

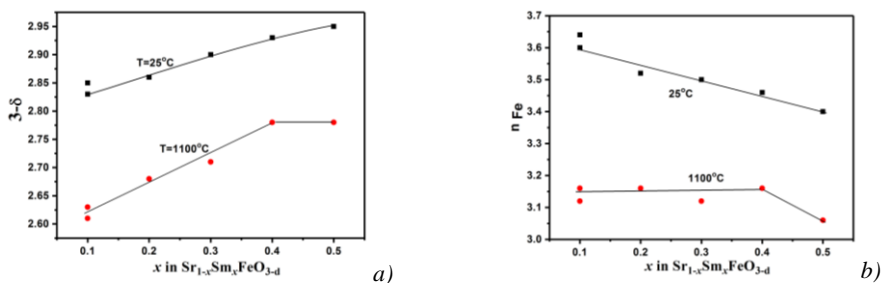


Рисунок 3 – Зависимость содержания кислорода (a) и средней степени окисления ионов железа (b) в  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  от состава ( $p_{O_2}=0.21$  атм)

Взяв за точку отсчета результаты йодометрического титрования сложных оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ , из экспериментальных данных термогравиметрии были рассчитаны абсолютные значения  $\delta$  для всех твердых растворов во всем исследованном интервале температур на воздухе. При комнатной температуре кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) и средняя степень окисления железа ( $n_{Fe}$ ) уменьшаются при увеличении содержания лантаноида практически линейно. Иными словами, при гетеровалентном замещении стронция самарием компенсация заряда при комнатной температуре происходит в равной мере как за счет изменения содержания кислорода, так и за счет изменения степени окисления ионов железа ( $Sr_{1-x}Sm_xFe_{1-x-2\delta}^{4+}Fe_{x+2\delta}^{3+}O_{3-\delta}$ ) во всем интервале составов. При 1100°C ситуация несколько иная. В интервале составов ( $0.1 < x < 0.4$ ) компенсация заряда реализуется в основном за счет увеличения содержания кислорода при практически неизменной средней степени окисления ионов железа ( $\approx 15\% Fe^{4+}$ ), тогда как при приближении к насыщению твердого раствора самарием  $x = 0.4 - 0.5$  содержание кислорода практически не изменяется, но уменьшается средняя степень окисления железа, приближаясь к значению 3+. Можно предположить, что граница области гомогенности  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  с кубической структурой при  $x=0.5$  соответствует ситуации, когда все ионы железа перешли в

состояние  $\text{Fe}^{3+}$  и дальнейшее увеличение содержания самария (при соизмеримом содержании стронция и достигнутом содержании кислорода) становится кристаллографически и термодинамически невыгодным. Введение дополнительных количеств самария в систему при сохранении соотношения  $(n_{\text{Sm}}+n_{\text{Sr}})/n_{\text{Fe}}=1$  приводит к образованию двухфазной смеси граничных твердых растворов –  $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  с кубической структурой и  $\text{Sr}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}$  с орторомбической структурой.

Поведение Gd-содержащих оксидов, в целом, аналогично системе  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , хотя и несколько отличается. Введение гадолиния и при комнатной, и при высокой температуре, оказывает гораздо меньшее влияние на изменение содержания кислорода, а компенсация заряда в большей степени происходит за счет уменьшения средней степени окисления железа. При этом степень окисления железа  $3+$  достигается быстрее, а область гомогенности при  $1100^\circ\text{C}$  сужается до  $x=0.3$ .

Заметное изменение содержания кислорода в оксидах с температурой на воздухе начинается с  $400^\circ\text{C}$ . Доля выделяющегося из решетки кислорода при нагревании сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  уменьшается при увеличении содержания лантанаида, что объясняется большей энергией связи  $\text{Ln}-\text{O}$  по сравнению с энергией связи  $\text{Sr}-\text{O}$  [6].

Средняя степень окисления железа в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  монотонно уменьшается при увеличении температуры (при  $T > 400^\circ\text{C}$ ) и концентрации гадолиния.

Содержание кислорода ферритов стронция, замещенных гадолинием, меньше, по сравнению с самарий-содержащими оксидами, во всем исследуемом температурном интервале. Это типичная зависимость содержания кислорода в рядах родственных фаз различных РЗЭ и связано с большей энергией связи  $\text{Sm}-\text{O}$ , по сравнению с  $\text{Gd}-\text{O}$  [6].

Содержание кислорода и средняя степень окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ ) в оксидах, принадлежащих гомологическому ряду Раддлсдена-Поппера  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  с  $n=1$   $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  при  $25^\circ\text{C}$  было определено йодометрическим титрованием и гравиметрическим методом.

Увеличение степени замещения ( $y$ ) в  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  от 0.75 до 0.8 приводит к уменьшению содержания кислорода и, как следствие, к понижению средней степени окисления железа до  $+3$ . Последующее увеличение содержания допанта в образце не приводит к образованию однофазного соединения, так как понижение средней степени окисления ниже  $+3$  в условиях воздуха термодинамически невыгодно для железа, и образование большого дефицита кислорода не характерно для структуры типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Замещение стронция на РЗЭ в  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) со стороны  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  происходит в равной степени для  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$  в интервале  $0 \leq z \leq 0.3$  однако компенсация заряда при замещении, по крайней мере при  $25^\circ\text{C}$ , происходит не одинаково. Если допантом является  $\text{Sm}$ , гетеровалентное замещение компенсируется как уменьшением степени окисления железа, так и увеличением содержания кислорода. При использовании в качестве допанта  $\text{Gd}$  средняя степень окисления железа практически не изменяется, а избыточный положительный заряд катионов компенсируется только увеличением содержания кислорода.

Зависимость содержания кислорода в  $\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  от температуры на воздухе получена методом термогравиметрического анализа. Изгиб на зависимости содержания кислорода при температуре около  $450^\circ\text{C}$  связан с началом выхода кислорода из структуры оксида. Содержание кислорода при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе в  $\text{Sr}_{2.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  составляет  $6.14 \pm 0.01$ , средняя степень окисления железа 2.99.

Оксиды этого же ряда Раддлесдена-Поппера ( $n = 2$ ), но из области среднего содержания РЗЭ ( $z = 1.8-1.9$ ) характеризуются средней степенью окисления железа близкой к  $3+$ . Экспериментально зафиксированные по данным ТГА потери кислорода в  $\text{Sm}_{1.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  при изменении температуры в интервале  $25-1100^\circ\text{C}$  не превышали  $0.05$  по значению формульного индекса содержания кислорода. Небольшое выделение кислорода начиналось примерно при  $400^\circ\text{C}$ . Таким образом, для оксидов гомологической серии Раддлесдена-Поппера, с  $n = 1$  и  $2$ , в которых степень окисления железа близка к  $3+$ , изменения содержания кислорода на воздухе при изменении температуры невелики.

Из термогравиметрических данных было рассчитано, что содержание кислорода в образце  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе составляет  $9.24 \pm 0.01$ , а средняя степень окисления ионов железа, рассчитанная из уравнения электронейтральности равна  $3.19$ . Обмен кислородом с газовой фазой начинается при температуре примерно  $350^\circ\text{C}$ .

Кислородная нестехиометрия  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода

Кислородная нестехиометрия  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода была исследована методом кулонометрического титрования при температурах  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1050^\circ\text{C}$  и  $950^\circ\text{C}$ . Температуры приведены в той последовательности, в которой были проведены измерения в кулонометрической ячейке.

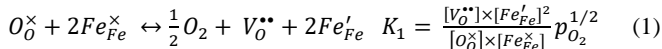
Общий вид полученных зависимостей похож на те, которые описаны в литературе для родственных ферритов лантана  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [7, 8]. Такие зависимости характеризуются наличием плато, соответствующем содержанию кислорода, при котором средняя степень окисления железа равна  $3+$  (так называемая «точка электронной стехиометрии» при  $\delta = \frac{x}{2}$ ). Действительно, точка перегиба полученных зависимостей лежит вблизи  $\delta = 0.35$ , или  $(3-\delta) = 2.65$ . Однако, все зависимости демонстрируют заметный гистерезис значений, полученных в режимах «откачки» и «закачки» кислорода. Гистерезис, в первую очередь свидетельствует о том, что система не достигала состояния равновесия. Другой причиной гистерезиса, характерной для области «средних давлений» кислорода ( $10^{-4}-10^{-9}$  атм) является низкая чувствительность датчика из стабилизированного диоксида циркония и, связанная с этим погрешность в определении  $p_{\text{O}_2}$ . Эту методическую и систематическую погрешность можно минимизировать усреднением полученных результатов. Другой проблемой, помимо гистерезиса, явилось еще и то, что точки перегиба изотермических кривых (кроме «закачка» при  $900^\circ\text{C}$ ) смещены от теоретического значения  $(3-\delta) = 2.65$ . Это может свидетельствовать о имевшихся неэлектрохимических «натечках» кислорода в ячейку, хотя использованная конструкция ячейки должна была предотвратить такую возможность.

Поскольку только результаты, полученные при  $900^\circ\text{C}$  в процессе «закачки», могут быть признанными корректными, именно они были использованы для проведения модельного анализа дефектной структуры  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

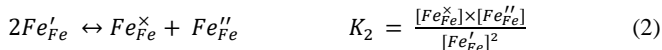
В рамках общепринятой модели дефектной структуры ферритов со структурой перовскита учитывают обмен кислородом между кристаллической решеткой и газовой средой, а также электронное разупорядочение на атомах железа [7, 8]. Если кристаллом сравнения выбрать  $\text{SrFeO}_3$  [8], то возможно образование следующих дефектов (все обозначения приведены в номенклатуре Крёгера-Винка):  $\text{Sm}_{\text{Sr}}^\bullet$  - однократно положительно ионизированный атом самария в позиции стронция;  $\text{Fe}_{\text{Fe}}''$ ,  $\text{Fe}_{\text{Fe}}'$ ,  $\text{Fe}_{\text{Fe}}^x$  - атомы железа,

которым в ионной модели отвечают степени окисления +2, +3 и +4 соответственно;  $O_O^\times$  - атом кислорода в регулярной позиции;  $V_O^{\bullet\bullet}$  - двукратно ионизированная вакансия кислорода. Процессы разупорядочения могут быть представлены следующим образом:

Реакция кислородного обмена между сложным оксидом и газовой фазой:



Реакция диспропорционирования:



Для дальнейшего анализа потребуется также условие электронейтральности:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Sm_{Sr}^*] = [Fe'_{Fe}] + 2[Fe''_{Fe}] \quad (3)$$

Принимая во внимание уравнения материального баланса и принятые обозначения, можно записать систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] \times [Fe'_{Fe}]^2}{[O_O^\times] \times [Fe_{Fe}^\times]^2} p_{O_2}^{1/2} = K_1^0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \\ K_2 = \frac{[Fe_{Fe}^\times] \times [Fe''_{Fe}]}{[Fe'_{Fe}]^2} = K_2^0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \\ 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Sm_{Sr}^*] = [Fe'_{Fe}] + 2[Fe''_{Fe}] \\ [Fe_{Fe}^\times] + [Fe'_{Fe}] + [Fe''_{Fe}] = 1 \\ Sm_{Sr} = 0.3 \\ [V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [O_O^\times] = 3 - \delta \end{array} \right. \quad (4)$$

Решая систему уравнений (4) получим следующую модельную зависимость логарифма парциального давления кислорода от величины  $\delta$ :

$$\log(p_{O_2}) = \frac{4 \ln\left(\frac{0.5\sqrt{K_1}(80K_2\delta - 68K_2\sqrt{-1600K_2\delta^2 + 1120K_2\delta + 400\delta^2 + 204K_2 + 280\delta + 49 - 20\delta + 7})\sqrt{3-\delta}}{\sqrt{\delta(-10 + \sqrt{-1600K_2\delta^2 + 1120K_2\delta + 400\delta^2 + 204K_2 + 280\delta + 49})}}\right)}{\ln(10)} \quad (5)$$

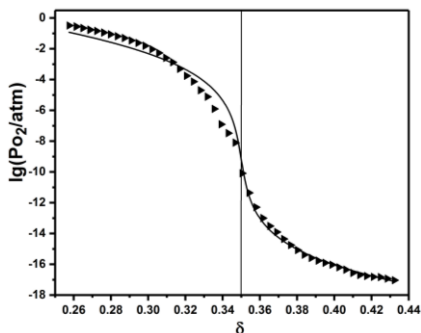


Рисунок 4 – Зависимость логарифма давления от величины кислородной нестехиометрии для  $Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$  при 900°C

она описывает зависимость изменения кислородной нестехиометрии от  $p_{O_2}$  в  $Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$  при 900°C. Из полученных в ходе эксперимента данных можно оценить область термодинамической стабильности оксида  $Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$ . Практически неизменное давление кислорода, устанавливающееся при реализации нескольких шагов откачки кислорода из ячейки,

На рисунке 4 представлены результаты математической обработки экспериментальных данных для сложного оксида  $Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$  при 900°C, полученных с помощью программного пакета Origin. Хотя модельная кривая, как и следовало ожидать, имеет расхождения с экспериментальными точками, особенно в области относительно высоких давлений, связанные как с недостижением равновесного состояния образца, так и возможными неэлектрохимическими процессами переноса кислорода, в целом

свидетельствует о достижении границы, после которой оксид химически разлагается с выделением кислорода и твердых продуктов разложения. Это абсолютно справедливо в случае, когда исследуемый оксид является индивидуальным соединением с узкой областью гомогенности по металлическим компонентам, и в результате разложения система становится невариантной, например  $2\text{ABO}_3 = \text{A}_2\text{BO}_4 + \text{BO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ . В случае, когда оксид представляет собой определенный состав твердого раствора с достаточно широкой областью гомогенности по металлическим компонентам, разложение идет с изменением химического состава твердого раствора и выделением дополнительных твердых продуктов (например,  $\text{A}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_3 \rightarrow \frac{1-x}{1-x'}\text{A}_{1-x'}\text{M}_x\text{BO}_3 + \frac{x(x-x')}{1-x'}\text{MO} + \frac{(3-x)(x-x')}{2(1-x')}\text{O}_2$ , где  $x > x'$ ), при этом реализуется моновариантное равновесие. При малом объеме ячейки и достаточно большой массе образца, а также небольших порциях откачки кислорода, даже в случае разложения, соответствующего моновариантному равновесию, состав твердого раствора изменяется незначительно и наблюдается практически такой же эффект постоянства  $p_{\text{O}_2}$ .

Постоянные значения постоянства  $p_{\text{O}_2}$  в процессе откачки были зафиксированы на кулонометрической кривой, полученной при 950°C, и несколько менее явно при 900°C. Если проэкстраполировать зависимость, полученную при 1050°C, при которой постоянство давлений не было достигнуто, и результаты представить в координатах “ $\lg(p_{\text{O}_2}) - 1/T, \text{K}$ ”, то точки неплохо ложатся на прямую (рисунок 5).

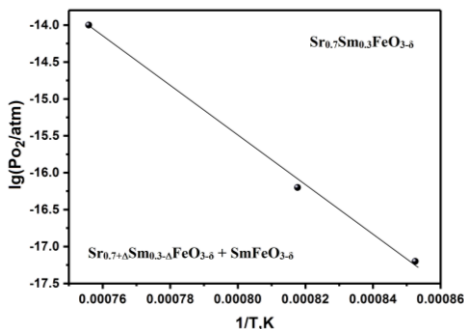


Рисунок 5 – Граница термодинамической стабильности  $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$

#### Физико-химические свойства сложных оксидов

#### Термическое расширение сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln = Gd, Sm) на воздухе

Температурные зависимости относительного линейного расширения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-l}\text{Ln}_l\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в интервале 25–1100°C на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают. На рисунке 6 (а), 7 (а), в качестве примера, представлены зависимости относительного линейного расширения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd) от температуры на воздухе.

Пик на зависимости первой производной  $\Delta L/L_0$  от температуры для  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  (рисунок 6 (а), вставка) свидетельствует о наличии фазового перехода при температуре 295°C, подтвержденного результатами рентгенографических исследований, и практически совпадает с температурой изгиба температурной зависимости коэффициента Зеебека.

В интервале температур 300–400°C наблюдается значительное увеличение наклона зависимостей термического расширения  $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$  ( $Ln = Sm, Gd$ ). Линейная зависимость при температурах ниже 400°C соответствует возрастанию колебательной энергии атомов в решетке при увеличении температуры при постоянстве состава. Заметное выделение кислорода начинается при температуре выше 400°C, что приводит к появлению еще одной составляющей, называемой «химическим расширением». Химическое расширение вызвано уменьшением средней степени окисления ионов железа ( $n_{Fe}$ ), приводящем к увеличению их радиуса, сопровождающих увеличение дефицита кислорода (рисунок 6 (b), 7 (b)).

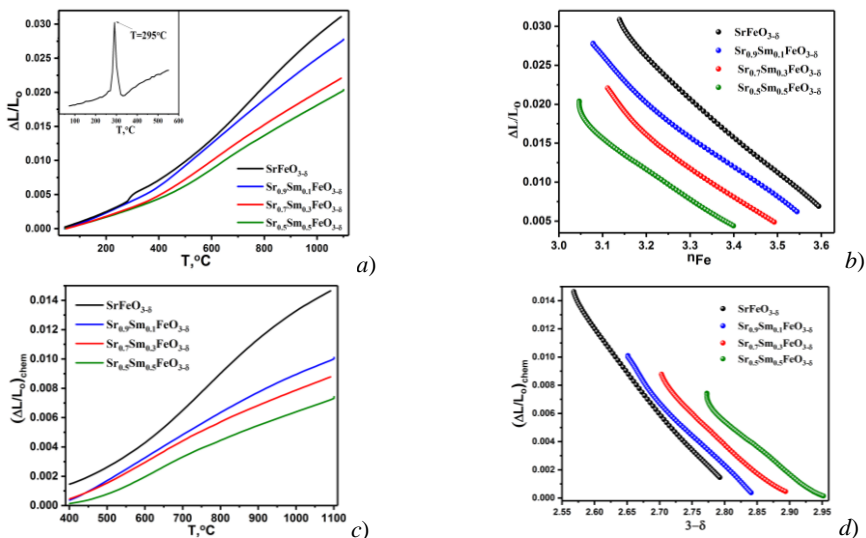


Рисунок 6 – Зависимости относительного линейного расширения  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ ) от температуры (a) и средней степени окисления ионов железа ( $n_{Fe}$ ) (b) на воздухе. На вставке (a) – зависимость первой производной  $\Delta L/L_0$  от температуры для  $SrFeO_{3-\delta}$ . Химическое расширение образцов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  в зависимости от температуры (c) и величины кислородной нестехиометрии (d) на воздухе

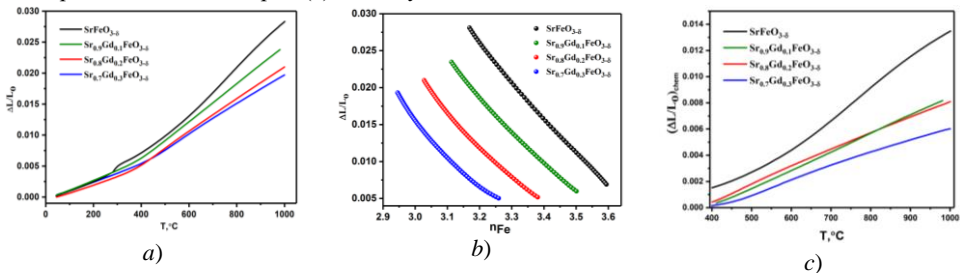


Рисунок 7 – Зависимости относительного линейного расширения  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) от температуры (a) и средней степени окисления ионов железа ( $n_{Fe}$ ) (b) на воздухе. Химическое расширение образцов  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  в зависимости от температуры (c) на воздухе

Таким образом, весь температурный интервал измерений термического расширения можно разделить на два участка. Если предположить, что значения КТР на низкотемпературном участке, связанные с колебанием атомов, остаются постоянными во всем диапазоне температур, то из общего значения термического расширения при  $T > 400^\circ\text{C}$  можно вычленить его другую составляющую – «химическое расширение». Температурные зависимости химического расширения представлены на рисунках 6 (с), 7 (с). Учитывая, что химическое расширение, связано с изменением степени окисления ионов железа, рисунок 6 (с) интересно рассмотреть зависимость химического расширения от средней степени окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ ), используя данные о нестехиометрии оксидов (рисунок 6 (d)). Видимое отклонение от линейности при относительно высокой температуре (в области, где степень окисления ионов железа стремится к 3+) может быть связано с изменением спинового состояния  $\text{Fe}^{3+}$ , или некорректности допущения о постоянстве колебательной составляющей КТР для существенно отличающегося по кислороду составу оксида.

Значения коэффициентов термического расширения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  увеличиваются с ростом концентрации ионов стронция в оксидах.

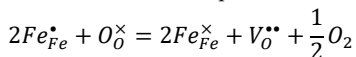
Зависимость относительного линейного расширения для  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$  от температуры имеет линейный характер, так как содержание кислорода в оксидах остается практически неизменным.

В отличие от оксидов со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  зависимости термического расширения других представителей гомологической серии типа Раддлсдена-Поппера, в которых изменение содержания кислорода при изменении температуры существенно, имеют два температурных участка. Например, в  $\text{Sr}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ), при температуре выше  $380^\circ\text{C}$ , как и в перовскитах, заметен вклад химического расширения. Аналогичный тип зависимостей для соединений состава  $\text{LnSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) получали и ранее. Изобарические зависимости  $\Delta L/L = f(T)$  на каждом из двух температурных участков были статистически обработаны линейными уравнениями.

Электротранспортные свойства сложных оксидов в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$ ) на воздухе

На рисунке 8 представлены зависимости общей электропроводности (а, b) и коэффициента термо-ЭДС (с, d) образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) от температуры при  $p_{\text{O}_2} = 0.21$  атм.

Температурные зависимости проводимости образцов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) имеют экстремальный характер, электропроводность достигает максимального значения при температуре около  $300\text{-}500^\circ\text{C}$ . Увеличение общей проводимости в низкотемпературной области, в которой обмен кислородом между твердой и газообразной фазами практически не происходит, связано, с увеличением подвижности локализованных электронных дырок ( $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet$ ) при увеличении температуры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к понижению общей проводимости, что связано с увеличением кислородной нестехиометрии  $\delta$ , и как следствие, с ростом концентрации кислородных вакансий  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ , что вызывает уменьшение концентрации основных носителей заряда:





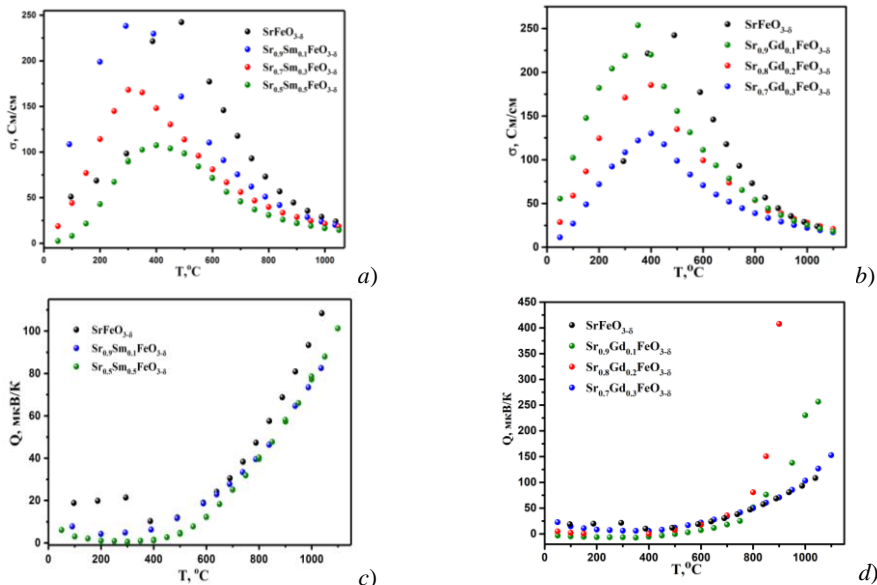


Рисунок 8 – Температурные зависимости общей электропроводности (а)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ), (b)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) и коэффициента Зеебека (c)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , (d)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  на воздухе

Коэффициент термо-ЭДС (рисунок 8 (c, d)) принимает положительные значения во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости. Изгиб на зависимости коэффициента Зеебека в интервале 250-400°C феррита  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  связан с фазовым переходом.

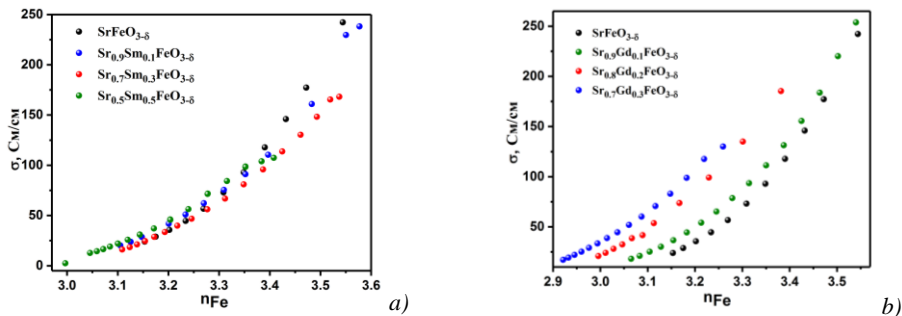


Рисунок 9 – Зависимость общей электропроводности сложных оксидов (а)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) (b)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) от средней степени окисления ионов железа ( $n_{\text{Fe}}$ )

При том, что Sm- и Gd-содержащие оксиды являются проводниками  $p$ -типа, они несколько отличаются друг от друга. Зависимости проводимости от средней степени окисления железа  $\sigma = f(n_{\text{Fe}})$  (рисунок 9 (a)) для  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с разным содержанием допанта, довольно близки между собой, образуя некую «генеральную» зависимость, тогда как значения проводимости  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с различным  $x$  при одинаковой средней степени

окисления ионов железа (рисунок 9 (b)) различаются. Эти различия можно объяснить, привлекая для анализа температурные зависимости содержания кислорода в этих оксидах. При фиксированной температуре увеличение содержания самария в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  приводит к возрастанию содержания кислорода во всем температурном интервале (см. например, рисунок 3 при  $1100^\circ\text{C}$ ), при этом средняя степень окисления ионов железа (концентрация носителей) зависит от температуры, но не изменяется при варьировании концентрации допанта. Иными словами, одинаковая концентрация носителей (в предположении того, что степень диспропорционирования практически не зависит от концентрации допанта) в оксидах с различным содержанием самария достигается при примерно одинаковой температуре. Т.е. электропроводность ( $\sigma = |ze|c_i B_i$ ), определяемая концентрацией носителей,  $c_i$  (в нашем случае она связана со средней степенью окисления железа) и подвижностью ( $B_i$ ) мало зависит от концентрации допанта. Напротив, в Gd-содержащих оксидах содержание кислорода существенно зависит от температуры, но мало отличается при изменении концентрации допанта. В то же время одинаковая средняя степень окисления ионов железа в оксидах с разным содержанием гадолиния соответствует существенно разной температуре. Так, например, средняя степень окисления ионов железа  $3.25+$  в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  для  $x=0.1$  достигается при  $\sim 750^\circ\text{C}$ , для  $x=0.2$  при  $\sim 570^\circ\text{C}$ , а для  $x=0.3$  при  $\sim 420^\circ\text{C}$ . То есть в условиях одинаковой концентрации носителей будет существенно различаться подвижность. При температурах  $T > 400^\circ\text{C}$ , когда максимум проводимости уже пройден, уменьшение подвижности определяется нарушением путей миграции носителей заряда ( $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ ) за счет возрастания концентрации вакансий кислорода.

Величина общей электропроводности больше у образцов с самарием, так как среднее значение степени окисления ионов железа выше при прочих равных условиях.

На рисунке 10 приведены зависимости общей электропроводности оксидов семейства Раддлсдена-Поппера  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (b) от температуры на воздухе. Зависимости общей электропроводности  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  имеют характер, аналогичный таковым для перовскитов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Электропроводность при увеличении температуры увеличивается, достигая максимума, а затем уменьшается. Электропроводность Sm-содержащего оксида значительно выше, что, по-видимому, связано с большей концентрацией носителей заряда при прочих равных условиях.

Вследствие того, что средняя степень окисления ионов железа в  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z=1.8$  для  $\text{Ln}=\text{Sm}$  и  $z=1.9$  для  $\text{Ln}=\text{Gd}$ ) примерно равна  $3+$  и содержание кислорода мало изменяется при варьировании температуры их электропроводность заметно ниже, хотя в целом характер схож. Оксиды ряда Раддлсдена-Поппера с  $n=2$  имеют сглаженный и практически вырожденный максимум и более низкие значения электропроводности. При увеличении содержания стронция в  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  электропроводность оксидов растет из-за увеличения количества носителей заряда ( $F e_{Fe}^2$ ).

Значения общей электропроводности оксидов, содержащих в своем составе самарий, выше. Максимальная общая электропроводность  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  в два раза больше, чем для  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (рисунок 10 (a)), а общая электропроводность  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в 4 раза больше, чем у  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  (рисунок 10 (b)).

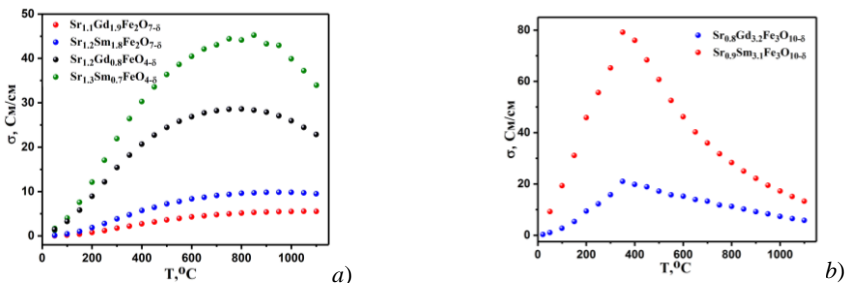


Рисунок 10 – Температурные зависимости общей электропроводности  $Sr_{2-x}Ln_xFe_2O_{7-\delta}$ ,  $Sr_{3-2}Ln_2Fe_2O_{7-\delta}$  (a) и  $Sr_{4-x}Ln_xFe_3O_{10-\delta}$  (b) оксидов на воздухе

При увеличении средней степени окисления ионов железа в сложном оксиде  $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$  общая электропроводность увеличивается. В этом также проявляется их схожесть с перовскитами.

Химическая реакционная способность твердых растворов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  по отношению к материалам твердых электролитов

Поскольку изучаемые сложные оксиды обладают высокой смешанной электронно-ионной проводимостью, то возможно их использование в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов.

Температура эксплуатации современного высокотемпературного топливного элемента составляет 700-900°C. В процессе изготовления топливных элементов электроды припекаются к электролиту при температуре около 1100°C, поэтому очень важно, чтобы материалы электрода и электролита не взаимодействовали между собой при данной температуре.

Широко распространенными электролитами в топливных элементах являются стабилизированные диоксид циркония или церия. В качестве электролита в данном исследовании были взяты сложные оксиды  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$  и  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ .

Для исследования химической совместимости были выбраны твердые растворы  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x=0; 0.1; 0.4; 0.5$ ) и  $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_{4-\delta}$ . Материал электролита смешивали со сложными оксидами в массовом соотношении 1:1, перетирали в агатовой ступке и отжигали последовательно при температурах 800°C, 900°C, 1000°C и 1100°C в течение 24 часов. После каждого отжига проводили рентгенофазовый анализ.

Установлено, что электролит  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  индифферентен ко всем образцам при всех указанных температурах. На рисунке 11 (a) в качестве примера представлены рентгенографические данные смеси  $Sr_{0.9}Sm_{0.1}FeO_{3-\delta}$  и  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  после термической обработки при 1100°C на воздухе.

Электролит на основе диоксида циркония уже при температуре 900°C взаимодействует с образцами  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x=0; 0.1; 0.4; 0.5$ ) и  $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_{4-\delta}$ , основная образующая фаза – цирконат стронция  $SrZrO_3-\delta$  (рисунок 11 (b)).

Таким образом, показано, что твердые растворы состава  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$  ( $x=0; 0.1; 0.4; 0.5$ ) нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, по крайней мере, без использования защитных разделяющих слоев, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает

стабилизированный оксид церия  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ , то использование электродов из  $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  возможно при температурах, не превышающих  $1100^\circ\text{C}$ .

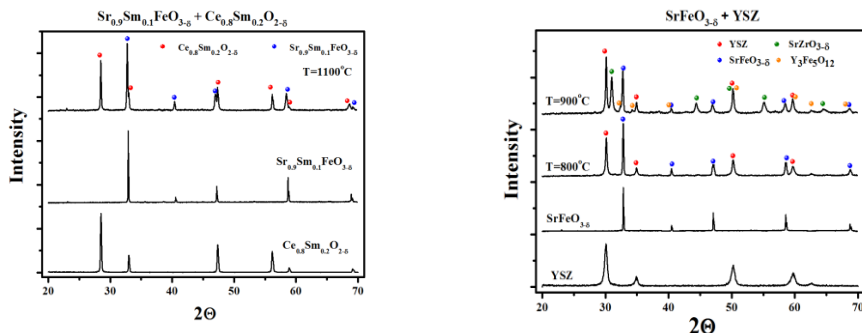


Рисунок 11 – Рентгенограммы смеси сложного оксида  $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  после совместного отжига при  $1100^\circ\text{C}$  (a), оксидов  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  и  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  – при  $900^\circ\text{C}$  (b)

### Выводы:

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлены области гомогенности твердых растворов:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.50$  и  $0.85 \leq x \leq 1.00$ ),  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 0.8$ ),  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $z = 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ;  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$  и  $0.8 \leq x \leq 1.0$ ),  $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $0.75 \leq y \leq 0.80$ ),  $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 \leq z \leq 0.3$ ,  $z = 1.9$ ),  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ , определена их кристаллическая структура, рассчитаны структурные параметры;
2. Построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе;
3. Получены зависимости кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z = 0.3; 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  от температуры на воздухе. Установлено, что содержание кислорода увеличивается с уменьшением температуры и ростом содержания лантаноида в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , проанализированы закономерности изменения кислородной нестехиометрии и зарядового состояния ионов железа при изменении состава твердых растворов;
4. Получена зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от давления кислорода, дефектная структура проанализирована в рамках модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения;
5. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-w}\text{Ln}_w\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в широком интервале температур на воздухе. Показано, что в оксидах с широкой областью гомогенности по кислороду в КТР помимо составляющей, связанной с колебательной энергией, входит также и «химическое» расширение, связанное с изменением состава по кислороду;
6. Определена температурная зависимость проводимости и коэффициентов термо-ЭДС оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-w}\text{Ln}_w\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  на воздухе. Показано, что основными носителями заряда являются электронные дырки, концентрация которых во многом определяется кислородной нестехиометрией и концентрацией допантов;

7. Исследована химическая совместимость сложных оксидов  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-δ}$  ( $x = 0 - 0.5$ ) и  $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-δ}$  ( $y = 0.8$ ) с материалом твердого электролита ( $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-δ}$ ). Показано, что изученные твердые растворы можно использовать в качестве электродов топливных элементов, с твердым электролитом  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}$ , в то время как использование стабилизированного диоксида циркония требует дополнительных предосторожностей, предотвращающих химическое взаимодействие.

#### Цитируемая литература

- 1 Dokiya, M. SOFC system and technology // Solid State Ionics. – 2002. –V. 152-153. – P. 383-392.
- 2 Taylor, F.H., Buckenridge, J., Catlow, C.R.A. Defects and Oxide Ion Migration in the Solid Oxide Fuel Cell Cathode Material  $LaFeO_3$  // Chem. Mater. – 2016. – V. 28(22). – P. 8210–8220.
- 3 Selbach, S. M., Tolchard, J.R., Fossdal, A., Grande, T. Non-linear thermal evolution of the crystal structure and phase transitions of  $LaFeO_3$  investigated by high temperature X-ray diffraction // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – V. 196. – P.249–254.
- 4 Kotnana, G., Jammalamadaka, S.N. Enhanced spin – Reorientation temperature and origin of magnetocapacitance in  $HoFeO_3$  // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. - V. 418. - P. 81–85.
- 5 Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. - 1976. - A. 32. - P. 751-767.
- 6 Cottrell T. L. The Strengths of Chemical Bonds. - L: Butterworth, London, 1958. - P. 310.
- 7 Mizuzaki J., Yoshihiro M., Yamauchi Sh., Fueki K. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  // Solid State Chemistry. –1985. –V. 58. – P. 257-266.
8. Sereda V. V., Tsvetkov D. S., Ivanov I. L., Zuev A. Yu. Interplay between chemical strain, defects and ordering in  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  materials // Acta Materialia. –2019. –V. 162. – P. 33-45.

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Volkova N.E., Khvostova L.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and properties of novel Ruddlesden-Popper phase  $Sm_{1.8}Sr_{1.2}Fe_2O_{7-δ}$  // Materials Letters, 2018, v. 213, p. 158–161. (0.25 п.л./0.0625 п.л.) Scopus, Web of Science.
2. Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Role of Sm content to the crystal structure and properties of  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-δ}$  // J. Solid State Chem., 2018, v.267, p. 113-118. (0.375 п.л./0.094 п.л.) Scopus, Web of Science.
3. Хвостова Л.В., Галайда А.П., Маклакова А.В., Батенькова А.С., Старцева А.А., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Кристаллическая структура твердых растворов в системах  $Sm_2O_3-CaO-MO$  и  $Ln_2O_3-SrO-MO$  ( $Ln = Sm, Gd; M = Fe, Co$ ) // Неорганические материалы, 2019, т. 55, с. 1059-1064. (0.375 п.л./0.047 п.л.)
4. Khvostova L.V., Galayda A. P., Maklakova A.V., Baten'kova A.S., Startseva A.A., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya, Cherepanov V.A. Crystal structure of solid solutions in the  $Sm_2O_3-CaO-MO$  and  $Ln_2O_3-SrO-MO$  systems ( $Ln = Sm, Gd; M = Fe, Co$ ) // Inorganic Materials, 2019, т. 55, с. 1001-1006. (0.375 п.л./0.047 п.л.) Scopus, Web of Science.

Другие публикации:

5. Петрова А.В., Зубаткина (Хвостова) Л.В., Волкова Н.Е, Черепанов В.А. Кристаллическая структура и свойства фаз, образующихся в системе  $Gd-Sr-Fe-O$  // Тезисы докладов Проблемы

теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVII Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 175-летию со дня рожд. проф. Н.А. Меншуткина, Екатеринбург, 26-28 апр. 2017 г., с. 231-232. (0.125 п.л./0.031 п.л.)

6. Зубаткина (Хвостова) Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Катодные материалы на основе феррита стронция допированного самарием // Тезисы докладов XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 18-20 апреля 2017 г., с. 425-426. (0.125 п.л./0.042 п.л.)

7. Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства индивидуальных соединений в системе Gd-Sr-Fe-O // Тезисы докладов Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием, Улан-Удэ, 18–20 мая 2017 г., с. 100-101. (0.125 п.л./0.042 п.л.)

8. Волкова Н.Е., Галайда А.П., Маклакова А.В., Мычинко М.Ю., Зубаткина (Хвостова) Л.В. Структура и физико-химические свойства перспективных оксидных материалов общего состава  $M_{1-x}Ln_xMeO_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd; M = Sr, Ba; Me = Fe, Co) // Сборник науч. трудов: Химия и химическое образование: 7-й международный симпозиум, Владивосток, 17–20 октября 2017 г., с. 63. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)

9. Хвостова Л.В. Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия соединений, образующихся в ряду  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  // Сборник трудов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", Москва, 2017 г., с. 287-288. (0.0625 п.л./0.0625 п.л.)

10. Volkova N.E., Maklakova A.V., Zubatkina (Khvostova) L.V., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure and properties of the complex oxides in the Ln–Sr–Fe–Co–O (Ln = Sm, Gd) system // Book of abstracts "XXI<sup>th</sup> International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2017)". - Novosibirsk, Russia. June 26–30, 2017, p. 313. (0.0625 п.л./0.0156 п.л.)

11. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Volkova N.E., Urusova A.S., Galayda A.P., Mychinko M.Yu., Bryuzgina A.V., Zubatkina (Khvostova) L.V. Peculiarities of the perovskite-type phases formation in the  $Ln_2O_3 - MO - TO_x$  systems (Ln – rare earth, M - alkali earth T = Fe and Co) // 16<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Glasgow, United Kingdom, July 23<sup>rd</sup> – 26<sup>th</sup> 2017. (0.0625 п.л./0.007 п.л.)

12. Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Структура и физико-химические свойства индивидуальных соединений, образующихся в системе Gd-Sr-Fe-O // Материалы III Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов» Уфа, 21-22 февраля 2018 г. с. 110-111. (0.125 п.л./0.042 п.л.)

13. Khvostova L.V., Galayda A.P., Maklakova A.V., Petrova A.V., Startseva A.A., Volkova N.E., Cherepanov V.A. Phase equilibria in the (Sm, Gd)-(Ca, Sr)-(Fe, Co)-O systems // Book of Abstracts 16<sup>th</sup> IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, July 2-6 2018, p. 28. (0.0625 п.л./0.009 п.л.)

14. Volkova N.E., Makarova A.E., Kholmiraeva D.U., Khvostova L.V., Cherepanov V.A. Structure, oxygen nonstoichiometry and properties of the complex oxides in the Ln–M–Fe–Co–O (Ln =Pr, Sm; M = Sr, Ba) system // 13<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry 2018. Book of abstracts, Pardubice, Czech Republic, 16-21 September 2018, p. 149. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)

15. Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.  $Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-\delta}$ : Перспективный материал для катода топливного элемента // Тезисы докладов XII конкурса проектов молодых ученых, Москва, 2018 г., с. 64-65. (0.125 п.л./0.042 п.л.)
16. Хвостова Л.В., Петрова А.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Кристаллическая структура сложных оксидов общего состава  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$  // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (Секция 4): Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018, Екатеринбург, 14–18 мая 2018 г., с. 117-118. (0.125 п.л./0.031 п.л.)
17. Чекушина Я.В., Савельева О.А., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Твердый раствор  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ : кристаллическая структура и физико-химические свойства // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVIII Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В. А. Кузнецова, Екатеринбург, 25–27 апр. 2018 г., с. 246. (0.0625 п.л./0.0125 п.л.)
18. Петрова А.В., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Сложные оксиды структуры Раддлесдена-Поппера, образующиеся в системе Gd-Sr-Fe-O // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVIII Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию со дня рожд. проф. В. А. Кузнецова, Екатеринбург, 25–27 апр. 2018 г., с. 235. (0.0625 п.л./0.0156 п.л.)
19. Черепанов В.А., Волкова Н.Е., Урусова А.С., Гаврилова Л.Я., Аксенова Т.В., Брюзгина А.В., Мычинко М.Ю., Хвостова Л.В. Особенности формирования перовскитоподобных фаз в системах  $Ln_2O_3 - MO - TO_x$  ( $Ln - P3Э, M - ЦЗМ, T - Fe, Co$ ) // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием, Санкт Петербург, 21–27 мая 2018 г., с. 29. (0.0625 п.л./0.008 п.л.)
20. Хвостова Л.В., Петрова А.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Твердые растворы  $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$  ( $Ln = Sm, Gd$ ) // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием, Санкт Петербург, 21–27 мая 2018 г., с. 336. (0.0625 п.л./0.0156 п.л.)
21. Савельева О.А., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия  $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$ ,  $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$ ,  $Sr_{4+r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$  // Материалы IV Всероссийской конференции. Химия и химическая технология: достижения и перспективы, Кемерово, 2018, с. 139.1-139.4. (0.25 п.л./0.0625 п.л.)
22. Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Кристаллическая структура гомологического ряда Раддлесдена-Поппера при  $n=2$ :  $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$  // Материалы IV Всероссийской конференции. Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Кемерово, 2018, с. 154.1-154.2. (0.125 п.л./0.042 п.л.)
23. Чекушина Я.В., Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Структура и свойства оксидов на основе P3Э // Материалы IV Всероссийской конференции. Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Кемерово, 2018, с. 156.1-156.4. (0.25 п.л./0.0625 п.л.)
24. Хвостова Л.В., Петрова А.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Твердые растворы  $Sr_{4+r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$  // Материалы Всероссийской научной конференции с международным

участием: III Байкальский материаловедческий форум, Улан-Удэ, 9–15 июля 2018 г., с. 140-141. (0.125 п.л./0.031 п.л.)

25. Хвостова Л.В., Чекушина Я.В., Савельева О.А., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Фазовые равновесия в системах Ln-Sr-Fe-O (Ln = Pr, Gd, Ho) // Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск, 1-5 октября 2019г., с. 266. (0.0625 п.л./0.01 п.л.)

26. Волкова Н.Е., Толстов К.С., Мычинко М.Ю., Хвостова Л.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. Структура и свойства сложных оксидов в системах Sm-Me-Fe-O (Me = Sr, Ba) // Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск, 1-5 октября 2019г., с. 72. (0.0625 п.л./0.01 п.л.)

27. Хвостова Л.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А. Физико-химические свойства индивидуальных соединений, образующихся в системах Ln-Sr-Fe-O (Ln = Sm, Gd) // Тезисы докладов XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 23–25 апреля 2019 г., с.546. (0.0625 п.л./0.02 п.л.)