

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук (ИФТТ РАН)

На правах рукописи

Никитин Сергей Сергеевич

РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ОКСИДАХ С ДВУМЯ
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМИ КАТИОНАМИ

1.3.8 Физика конденсированного состояния
(физико-математические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Патракеев Михаил Валентинович

Черноголовка – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 16 |
| 1.1. Перовскитоподобные оксиды | 16 |
| 1.1.1. Влияние молибдена на свойства ферритов | 17 |
| 1.1.2. Влияние церия на свойства ферритов | 20 |
| 1.1.3. Влияние марганца на свойства ферритов | 21 |
| 1.2. Кислородная нестехиометрия перовскитоподобных оксидов..... | 22 |
| 1.3. Выводы по главе..... | 24 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 28 |
| 2.1. Синтез материалов | 28 |
| 2.2.1. Твердофазный синтез..... | 29 |
| 2.2.2. Метод сжигания органических прекурсоров | 29 |
| 2.2. Методы исследования материалов | 30 |
| 2.2.1. Порошковая рентгеновская дифракция | 30 |
| 2.2.2. Кулонометрическое титрование | 31 |
| 2.2.3. Измерение электропроводности | 34 |
| ГЛАВА 3. МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ | 36 |
| 3.1. Структура молибденсодержащих ферритов..... | 36 |
| 3.2. Исследование кислородной нестехиометрии и моделирование равновесия дефектов | 38 |
| 3.3. Термодинамическое моделирование..... | 45 |
| 3.4. Изучение электропроводности и моделирование переноса заряда | 51 |

| | |
|--|----|
| 3.5. Выводы по главе..... | 57 |
| ГЛАВА 4. ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ | 58 |
| 4.1. Изучение структуры..... | 58 |
| 4.1.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 58 |
| 4.1.2. Система $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 59 |
| 4.1.3. Система $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ | 61 |
| 4.2. Исследование кислородной нестехиометрии и моделирование равновесия дефектов | 63 |
| 4.2.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 67 |
| 4.2.2. Система $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ | 69 |
| 4.2.3. Система $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 71 |
| 4.3. Термодинамическое моделирование..... | 73 |
| 4.3.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 75 |
| 4.3.2. Система $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 78 |
| 4.3.3. Система $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ | 79 |
| 4.4. Изучение электропроводности и моделирование переноса заряда | 80 |
| 4.4.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 81 |
| 4.4.2. Система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ | 85 |
| 4.4.3. Система $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ | 86 |
| 4.5. Выводы по главе..... | 91 |
| ГЛАВА 5. МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ | 93 |
| 5.1. Изучение структуры..... | 93 |
| 5.1.1. Система $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ | 93 |
| 5.1.2. Система $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ | 94 |

| | |
|--|-----|
| 5.2. Исследование кислородной нестехиометрии и моделирование равновесия дефектов | 96 |
| 5.2.1. Система $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ | 102 |
| 5.2.2. Система $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ | 104 |
| 5.3. Термодинамическое моделирование..... | 107 |
| 5.4. Выводы по главе..... | 115 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 116 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 118 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 121 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Оксиды со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью (смешанные проводники) применяются в высокоэффективных электрохимических устройствах [1–4]: твердооксидных топливных элементах, высокотемпературных электролизерах, мембранных реакторах парциального окисления углеводородов и газовых сенсорах. Эти материалы используются также как аккумуляторы кислорода [5, 6] и катализаторы окисления [7, 8]. Высокий потенциал применимости перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью обусловлен их высокими транспортными характеристиками, стабильностью и возможностью регулирования эксплуатационных параметров путем замещения катионов в *A*- и *B*-подрешетках [9, 10].

Среди смешанных проводников особое внимание привлекают ферриты стронция, легированные редкоземельными элементами [11, 12]. Феррит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях склонен к нежелательному фазовому переходу в структуру браунмиллерита при понижении температуры, что сопровождается упорядочением кислородных вакансий и резким падением проводимости [13, 14]. Частичное замещение стронция на лантан подавляет этот переход и существенно повышает кислород-ионную проводимость [15, 16]. В частности, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ демонстрирует рекордные значения ионной проводимости среди ферритов, однако его электронная проводимость остается недостаточной [17, 18]. Поэтому актуальной задачей является поиск допантов, способных улучшить электронный перенос при сохранении высоких характеристик ионного транспорта. Наиболее перспективными допантами выступают элементы с переменной степенью окисления – молибден [19, 20], церий [21, 22] и марганец [23, 24], – которые могут участвовать в переносе заряда наравне с железом. Оксиды, содержащие два электроактивных катиона, дают дополнительные возможности для направленного регулирования свойств, что

и определяет высокий потенциал их использования для электрохимических технологий.

Характерной особенностью смешанных проводников является переменное содержание кислорода в кристаллической решетке, связанное со способностью металлов в структуре перовскита в зависимости от условий изменять свою степень окисления. Изучение кислородной нестехиометрии необходимо для определения областей устойчивости фаз [25] и анализа дефектной структуры [26], влияющей на ионную и электронную проводимость оксидов [27]. Кроме того, это позволяет рассчитать такие термодинамические параметры, как энтальпия и энтропия реакций, протекающих в системе при различных температурах и парциальных давлениях кислорода [28]. Однако моделирование равновесия дефектов в подобных системах остаётся сложной задачей. Несмотря на прогресс в интерпретации свойств нестехиометрических проводников, ряд ключевых проблем остаётся нерешённым. В частности, известные модели точечных дефектов не всегда адекватно описывают дефектную структуру сложных оксидов и механизмы переноса заряда [29, 30]. Взаимодействие кислородных вакансий приводит к образованию упорядоченных кластеров типа «вакансия-дефект» и «вакансия-дефект-вакансия» [31, 32]. Наличие нескольких электроактивных катионов или неэквивалентных позиций кислорода вызывает перераспределение электронов и вакансий [33, 34]. Это увеличивает число реакций дефектообразования и требует развития новых подходов к термодинамическому моделированию. В литературе в настоящее время отсутствуют работы, посвященные анализу равновесия дефектов для случаев, когда более одного электроактивного катиона, входящего в состав оксида, может находиться в нескольких зарядовых состояниях (например, $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}\text{--Fe}^{4+}$ и $\text{Mn}^{2+}\text{--Mn}^{3+}\text{--Mn}^{4+}$). Изучение таких систем представляет огромный интерес как с точки зрения развития подходов к описанию дефектной структуры материалов, так и для совершенствования методов прогнозирования их свойств.

В основе выполненных исследований лежит измерение содержания кислорода и электропроводности оксидов в широких интервалах температуры

и парциальных давлений кислорода. Анализ данных позволяет рекомендовать подходы к созданию материалов с заданными свойствами и решению прикладных задач. Выполненные исследования, несомненно, являются **актуальными**, поскольку раскрывают взаимосвязь химического состава, структуры, дефектообразования, термодинамики и транспорта заряда в оксидных смешанных проводниках.

Актуальность работы подтверждается ее поддержкой Российским научным фондом (проекты № 17-79-30071 «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок» и № 21-79-30051 «Формирование научно-технологического задела по созданию энергоустановки, совмещенной с каталитическим риформером и сочетающей компактность, высокую эффективность и быстроту запуска»). Тематика исследований включена в планы ИФТТ РАН.

Целью настоящей работы является получение соединений на основе феррита стронция, содержащих второй электроактивный катион (молибден, церий или марганец), и исследование их кристаллической структуры, равновесия дефектов, а также особенностей кислород-ионного и электронного переноса.

Для достижения поставленной цели сформулированы **задачи**:

- синтез и определение структурных параметров серии сложных оксидов на основе феррита стронция, допированных молибденом, церием или марганцем;
- измерение содержания кислорода и электропроводности полученных оксидов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода;
- анализ процессов дефектообразования на основе моделирования экспериментальных данных, определение термодинамических параметров реакций и расчет концентраций носителей заряда;
- анализ кислород-ионного и электронного транспорта путем моделирования зависимостей электропроводности с использованием рассчитанных

концентраций носителей заряда, определение подвижностей и парциальных вкладов ионов кислорода, электронов и электронных дырок в электропроводность;

- определение особенностей влияния разных электроактивных допантов на равновесие дефектов и перенос заряда в сложных оксидных материалах на основе комплексного анализа теоретических положений и экспериментальных данных.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в настоящей работе выбраны оксидные системы, содержащие два электроактивных катиона: $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$), $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1/3$), полученные твердофазным способом или методом сжигания органических прекурсоров.

Научная новизна работы

1. Впервые исследовано влияние парциального давления кислорода и температуры на содержание кислорода и электропроводность для серий сложных оксидов ($\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$), $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1/3$)) и вскрыты специфические особенности влияния молибдена, церия и марганца на свойства ферритов.
2. Разработана и впервые применена методика реконструкции данных о содержании кислорода в целевых оксидах на основе анализа результатов кулонометрического титрования ферритов, содержащих примесь $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.
3. Впервые предложены аналитические решения для термодинамических моделей дефектной структуры оксидов с двумя электроактивными катионами, что исключает необходимость численного моделирования. Адекватность моделей подтверждена независимыми статистическими термодинамическими расчетами. На основе моделей определены константы

равновесия и термодинамические параметры реакций дефектообразования, рассчитаны концентрации носителей заряда.

4. Рассчитаны подвижности и энергии активации для ионных и электронных носителей заряда в сериях оксидов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) и $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).
5. Установлены ключевые закономерности влияния замещения в ферритах:
 - Замещение 10 % железа в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ на молибден утраивает электронную проводимость, сохраняя высокую ионную проводимость.
 - Введение церия в ферриты лантана-стронция повышает ионную и электронную проводимости в определенном интервале концентраций, за пределами которого свойства резко ухудшаются. Критическая концентрация церия зависит от соотношения лантан/стронций. Определенная доля ионов церия в степени окисления +4 находится в электрохимически неактивном состоянии. Эта доля определяется соотношением лантан/стронций.
 - Марганец в отличие от железа может одновременно находиться в феррите в трех степенях окисления в сопоставимых концентрациях. Соотношение лантан/стронций является эффективным инструментом управления концентрацией $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ в восстановительных условиях.

Теоретическая значимость работы

1. Развита методика к анализу дефектного равновесия материалов, содержащих два электроактивных катиона: предложены аналитические решения как для термодинамических моделей дефектной структуры, так и для статистических термодинамических моделей, учитывающих вплоть до четырех реакций дефектообразования.
2. Развита методика к описанию сопряженного ионно-электронного транспорта в сложных оксидах со смешанной проводимостью: предложены модели, учитывающие возможность как совместного, так и независимого вклада электронов, локализованных на ионах железа и церия, в перенос заряда.

3. Разработана методика анализа дефектной структуры сложных оксидов, содержащих электроактивную примесь.

Практическая значимость работы

1. Установленные в работе условия получения однофазных образцов и определенные кристаллографические характеристики могут быть непосредственно использованы для воспроизводимого синтеза данных оксидов при создании лабораторных прототипов электрохимических устройств (мембран, топливных элементов, датчиков).
2. Полученные массивы структурных, термодинамических и транспортных данных создают основу для целенаправленного поиска новых функциональных материалов для высокотемпературных применений. На основе этих данных могут быть разработаны модели для предсказания свойств перспективных составов с заданными характеристиками, что сократит время и ресурсы на их экспериментальный поиск.
3. Выявленные высокоперспективные составы открывают возможности для их практического применения. В частности, $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$, демонстрирующий рекордную ионную проводимость ($\sim 0.6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $950 \text{ }^\circ\text{C}$), может быть рекомендован для использования в качестве мембранного материала в установках разделения кислорода и в качестве электрода в средне- и высокотемпературных твердооксидных топливных элементах, что является одной из приоритетных задач мировой энергетики. Дальнейшие исследования данного состава должны быть направлены на измерение долговременной стабильности его характеристик и механической прочности в рабочих условиях.

Методология и методы исследования

В рамках настоящего исследования использованы различные способы синтеза и экспериментальные методы изучения структурных и физико-химических свойств. Синтез оксидов проведен твердофазным методом и методами сжигания органических прекурсоров (глицин-нитратный и цитрат-нитратный синтезы). Для аттестации полученных образцов и определения параметров кристаллической

решетки использован метод порошковой рентгеновской дифракции. Для получения рентгенограмм использовались дифрактометры Shimadzu XRD-7000 и SmartLab Se Rigaku. Съемка осуществлялась в геометрии Брэгга-Брентано с использованием медного излучения $K\alpha_{12}$. Обработка дифрактограмм выполнена с использованием программного обеспечения GSAS-II методами Ле Бейля и Ритвельда. Данные по содержанию кислорода в образцах в зависимости от температуры и парциального давления кислорода получены с использованием метода кулонометрического титрования в двойной электрохимической ячейке. Измерения электропроводности образцов при различных значениях температуры и парциального давления кислорода проведены четырехконтактным методом на постоянном токе в электрохимической ячейке. Для обработки данных по содержанию кислорода и электропроводности использованы методы математического моделирования равновесия дефектов и статистические термодинамические расчеты.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние замещения в *A*-подрешетке (Nd, La, Ce) и *B*-подрешетке (Mo, Ce, Mn) на кристаллическую структуру ферритов со смешанной проводимостью определяется соотношением ионных радиусов и зарядовым состоянием допантов. Увеличение содержания редкоземельного элемента приводит к росту параметра псевдокубической элементарной ячейки, а замещение железа марганцем – к ее закономерному уменьшению вследствие меньшего радиуса Mn^{4+} .
2. Разработана и экспериментально обоснована методика реконструкции данных кислородной нестехиометрии, позволяющая корректно описывать равновесие дефектов в образцах, содержащих электроактивную примесь гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$). Достоверность метода подтверждена прямым экспериментом и термодинамическим моделированием.
3. Предложены аналитические решения термодинамических моделей дефектной структуры оксидов с двумя электроактивными катионами (Fe/Mo, Fe/Ce, Fe/Mn), исключая необходимость численного моделирования.

Адекватность моделей подтверждена независимыми статистическими термодинамическими расчетами.

4. Замещение 10 % железа на молибден в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ приводит к трехкратному росту электронной проводимости при сохранении высокой кислород-ионной проводимости, что связано с увеличением как концентрации, так и подвижности электронных носителей. Снижение концентрации кислородных вакансий компенсируется ростом их подвижности за счет стерического фактора, обусловленного увеличением параметра решетки.
5. Введение церия в ферриты стронция и лантана-стронция повышает ионную и электронную проводимость в ограниченном интервале концентраций (до 5 мол.% для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и до 15 мол.% для $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$), за пределами которого свойства резко ухудшаются. Установлено, что часть ионов Ce^{4+} находится в электрохимически неактивной форме, причем эта доля определяется соотношением La/Sr.
6. Марганец в ферритах, легированных марганцем, может сосуществовать в трех зарядовых состояниях (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) в сопоставимых концентрациях, что принципиально отличает его от железа. Изменение соотношения La/Sr является эффективным инструментом управления концентрацией $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ в восстановительных условиях.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного оборудования, стандартных и проверенных методик в области физики и химии твердого тела, а также тщательным контролем качества получаемых материалов и экспериментальных данных. Кроме того, все полученные результаты проверяются на внутреннюю самосогласованность, воспроизводимость и соответствие известным физико-химическим закономерностям. Проводится оценка погрешностей и расчет доверительных интервалов как для экспериментальных данных, так и для определяемых модельных параметров. Основные результаты прошли верификацию

на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в международных рецензируемых журналах высокого уровня.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих всероссийских и международных конференциях:

1. Исследование дефектной структуры перовскитоподобных ферритов, содержащих примесь $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ / Восьмая Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021» // 17–21.05.2021, Екатеринбург.
2. Влияние концентрации марганца на содержание кислорода и равновесие дефектов в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ / Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» // 20–23.06.2022, Черноголовка.
3. Содержание кислорода и перенос заряда в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / XII конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» // 10–13.10.2022, Екатеринбург.
4. Влияние церия на кислородную нестехиометрию, равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ / Десятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» // 18–21.09.2023, Черноголовка.
5. Влияние температуры и парциального давления кислорода на концентрации ионов железа и марганца в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ / 17-ое Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионички твердого тела» // 17–23.06.2024, Черноголовка.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 работ в трудах конференций.

Список публикаций в научных журналах

1. Oxygen and electron transport in $\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, **S.S. Nikitin**, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeeve // *Solid State Ionics*. – 2020. Vol. 344. – P. 115131.
2. Impact of oxygen content on preferred localization of p- and n-type carriers in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, A.A. Markov, O.V. Merkulov [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2021. – Vol. 50. – P. 17967–17980.
3. Impact of cerium content on ion and electron transport in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeeve // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – P. 17546–17555.
4. Electrochemical determination of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ impurity in perovskite ferrites / **S.S. Nikitin**, O.V. Merkulov, A.D. Bamburov, M.V. Patrakeeve // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 873. – P. 159677.
5. The impact of cerium content on oxygen stoichiometry, defect equilibrium, and thermodynamic quantities of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, **S.S. Nikitin**, B.V. Politov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 875. – P. 160051.
6. Exploring the defect equilibrium and charge transport in electrode material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, **S.S. Nikitin**, O.V. Merkulov, M.V. Patrakeeve // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Vol. 24. – P. 21892–21903.
7. The effect of temperature and oxygen partial pressure on the concentration of iron and manganese ions in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, A.D. Koryakov, E.A. Antipinskaya [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2024. – Vol. 26. – P. 1125–1134.
8. Oxygen nonstoichiometry, electrical conductivity, and electrochemical activity of $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, M.S. Dyakina, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeeve // *Journal of Power Sources*. – 2024. – Vol. 597. – P. 234115.
9. Nikitin, S.S. High-temperature properties of mixed conductors $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, V.D. Nikonov, M.V. Patrakeeve // *Ionics*. – 2024. – Vol. 31. – P. 675–687.

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в работе, получены автором или при его непосредственном участии. Синтез оксидных порошков проведен с участием автора и соавторов исследований. Непосредственно личный вклад автора заключается в обработке и анализе результатов исследования оксидных материалов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, кулонометрического титрования и четырехконтактного измерения электропроводности на постоянном токе. Автором модифицированы ранее применявшиеся подходы, а также разработаны новые подходы к комплексному моделированию и изучению данных о нестехиометрии, термодинамике и электропроводности. Постановка задач, обсуждение полученных результатов, подготовка и написание научных статей и докладов проведены автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Съемка дифракционных рентгенограмм проводилась сотрудниками Лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН и Центра коллективного пользования ИФТТ РАН.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния в пункте 1 области исследований: теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических соединений в кристаллическом состоянии в зависимости от их химического состава, температуры и давления.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах, текст работы содержит 50 рисунков, 17 таблиц, 144 наименования в списке литературы.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории водородной энергетики ИФТТ РАН.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Перовскитоподобные оксиды

Оксиды со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью (смешанные проводники) находят широкое применение в высокоэффективных электрохимических устройствах: твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1, 35–37], высокотемпературных электролизерах [2, 38–40], мембранных реакторах парциального окисления углеводородов [3, 41–43], установках для термохимического расщепления воды [44–47] и газовых сенсорах [4, 48–50]. Данные материалы используются также в качестве аккумуляторов кислорода [5, 6, 51, 52] и катализаторов окисления [7, 8, 53, 54]. Высокий потенциал перовскитоподобных оксидов обусловлен их высокими транспортными характеристиками, стабильностью и возможностью регулирования эксплуатационных параметров путем замещения катионов в *A*- и *B*-подрешетках [9, 10, 55–57].

Среди сложных оксидов железа значительное внимание уделяется ферритам стронция, легированным редкоземельными элементами $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Gd}$) [11, 12, 58, 59]. Феррит стронция в восстановительных условиях склонен к фазовому переходу в браунмиллерит ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), приводящему к упорядочению кислородных вакансий и значительному снижению проводимости [13, 14, 60]. Частичное замещение стронция на Ln позволяет снизить концентрацию кислородных вакансий и подавить неблагоприятный фазовый переход. Ферриты лантана-стронция ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, LSF) демонстрируют наибольшую кислород-ионную проводимость в сочетании с хорошей стабильностью в восстановительных условиях [15, 16, 61]. В частности, ионная проводимость $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ при $900\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\sim 0.3\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [17], что существенно превышает показатели широко используемых электролитов ТОТЭ при низких и средних парциальных давлениях кислорода [62, 63]. Однако LSF обладают

недостаточной электронной проводимостью, что ограничивает амбиполярную проводимость и снижает эксплуатационные характеристики функциональных материалов [18]. В литературе описаны попытки решения данной проблемы путем создания композитов, содержащих компонент с высокой электронной проводимостью [64-67]. Другой подход к решению этой проблемы, который представляется более надежным, заключается в повышении электронной проводимости за счет легирования оксида с сохранением его однофазного состояния [68–71]. Оптимальным способом является частичное замещение катионов *A*- и *B*-подрешетки катионами, обеспечивающими более высокую концентрацию носителей заряда. Важно отметить, что перенос электронных носителей *n*- и *p*- типа в ферритах осуществляется по прыжковому механизму [72, 73]. Наиболее благоприятными допантами являются элементы, способные изменять степень окисления и, таким образом, участвовать в переносе заряда. Показано, что для этой цели наиболее подходят молибден [19, 20, 33, 74], церий [21, 22, 75, 76] и марганец [23, 24, 77, 78]. Оксиды, содержащие два элемента с переменной степенью окисления, представляют особый интерес еще и потому, что модификация их состава открывает дополнительные возможности для направленного регулирования свойств.

1.1.1. Влияние молибдена на свойства ферритов

Феррит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ склонен к фазовому переходу в орторомбическую структуру браунмиллерита при температурах ниже 870 °С, что сопровождается упорядочением кислородных вакансий и резким падением проводимости. Введение молибдена подавляет этот переход, стабилизируя высокопроводящую кубическую структуру [79]. При введении Mo^{6+} для сохранения электронейтральности часть ионов Fe^{4+} восстанавливается до Fe^{3+} . В восстановительных условиях часть Mo^{6+} восстанавливается до Mo^{5+} , что приводит к появлению дополнительных электронных носителей; при этом их подвижность увеличивается с ростом содержания молибдена, что способствует

росту общей проводимости. При относительно небольшом содержании молибдена ($x = 0.05$ в $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$) наблюдается увеличение вклада ионной проводимости, но дальнейшее увеличение его концентрации приводит к ухудшению ионной проводимости. Это связано с тем, что молибден находится в высоких степенях окисления и тем самым уменьшает число кислородных вакансий. Кроме того, было показано, что ионы кислорода, входящие в октаэдрическое окружение молибдена, не участвуют в транспортных процессах [33].

Двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO), как материал с наибольшей электронной проводимостью, изучался как потенциальный анод [80–83]. Главным его недостатком является крайне узкая область термодинамической стабильности. Исследования показывают, что при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ однофазный SFMO существует только в очень узком диапазоне парциальных давлений кислорода ($\log(p_{\text{O}_2})$ от -13.7 до -10.2) [80]. При повышении p_{O_2} он разлагается на SrMoO_4 и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, что делает его непригодным для использования в качестве электрода симметричных ТОТЭ и требует тщательного контроля атмосферы как при синтезе, так и в процессе работы. Кроме того, проводящие свойства SFMO сильно ухудшаются из-за антиструктурных дефектов (Fe на месте Mo и наоборот) и кислородной нестехиометрии [81].

В отличие от $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ (SFM) кристаллизуется в простой кубической структуре перовскита (разупорядоченной по позициям Fe/Mo) и не испытывает фазовых переходов [84]. Он стабилен как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах, что позволяет использовать его одновременно в качестве анода и катода в симметричных ТОТЭ [85]. SFM проявляет высокую устойчивость к сере и образованию углеродных отложений при работе на углеводородном топливе [86]. Более того, даже в случае отравления, его работоспособность можно полностью восстановить кратковременной обработкой в окислительной атмосфере [84]. Однако при длительной высокотемпературной эксплуатации в режиме катода на поверхности SFM происходит сегрегация стронция с образованием вторичных фаз, что приводит к деградации электрохимических характеристик [85]. Кроме того, высокое содержание

молибдена в этом составе является компромиссом: ценой за высокую электронную проводимость и стабильность становится снижение кислород-ионной проводимости [79].

В последнее время молибденсодержащий состав $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ рассматривается как перспективный электродный материал для ТОТЭ [87–89]. Введение молибдена в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ способствует повышению структурной стабильности в восстановительных средах и существенному увеличению проводимости в водородсодержащих атмосферах [20]. Симметричные ТОТЭ с электродами данного состава демонстрируют низкое поляризационное сопротивление [19]. Кроме того, отмечены приемлемое термическое расширение, высокая окислительно-восстановительная устойчивость, каталитическая активность и химическая совместимость с электролитами $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [87]. Таким образом, электрохимические характеристики $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в качестве анода [87], катода [88] и электрода симметричных ячеек [89] изучены достаточно подробно. В то же время механизмы улучшения свойств $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ за счет допирования молибденом не до конца выяснены и требуют дальнейшего изучения.

В ряде случаев измерения содержания кислорода в перовскитоподобных ферритах (особенно сильно легированных) дают искаженные результаты, непригодные для термодинамического моделирования равновесия дефектов, что отмечалось, например, в работах [90] и [91]. Предварительные измерения выявили наличие подобных искажений и для состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Недавнее исследование показало, что несовершенства изотерм содержания кислорода часто обусловлены присутствием незначительного количества примеси $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [92]. В связи с этим актуальной задачей является разработка метода количественного определения примесной фазы и коррекции экспериментальных данных. Получение достоверных значений нестехиометрии позволит провести детальный анализ структуры, термодинамических и транспортных свойств $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ для выяснения природы эффектов, инициированных введением молибдена.

1.1.2. Влияние церия на свойства ферритов

Ряд работ посвящен изучению свойств перовскитоподобных ферритов стронция с частичным замещением стронция церием – $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Установлено, что присутствие церия стабилизирует кубическую структуру [21] и повышает электрокаталитическую активность материала [93]. Дополнительным благоприятным эффектом легирования церием стало улучшение кислородной проницаемости [75]. С помощью метода импедансной спектроскопии выявлено снижение удельного сопротивления для состава $\text{Sr}_{0.94}\text{Ce}_{0.06}\text{FeO}_{3-\delta}$ [21], при этом отмечено, что дальнейшее увеличение содержания церия приводит к ухудшению электрохимических характеристик. При превышении предела растворимости церия (~14 мол.%) примесь диоксида церия образуется по границам зерен, что приводит к значительному снижению проводимости [94]; однако также отмечается, что это может приводить к увеличению каталитической активности [95].

Интересный эффект обнаружен в материале на основе феррита лантана-стронция – $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [96]. Совместное допирование церием и рутением значительно улучшило электрохимические характеристики: поляризационное сопротивление было снижено более чем в два раза по сравнению с $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (0.22 Ом·см² против 0.53 Ом·см² при 800 °С на воздухе).

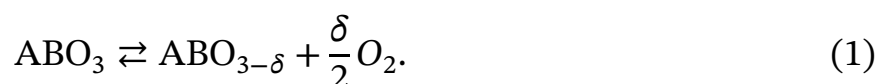
Данные явления тесно связаны с влиянием церия на равновесие дефектов и перенос заряда. По этой причине механизм воздействия ионов церия в *A*-подрешетке на образование кислородных вакансий и электронный транспорт представляет значительный как научный, так и практический интерес. Для детального понимания этих процессов необходимо комплексное изучение системы (La, Sr, Ce)FeO_{3-δ}. Варьирование содержания церия и соотношения La/Sr позволит количественно оценить их влияние на структуру и транспортные характеристики, а также подобрать оптимальное соотношение катионов для электрохимических применений.

1.1.3. Влияние марганца на свойства ферритов

Манганиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) являются традиционными катодными материалами для высокотемпературных ТОТЭ [97, 98]. Они обладают высокой электронной проводимостью ($240 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ для $x = 0.3$), однако их кислород-ионная проводимость незначительна даже при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [97]. Данный недостаток, ограничивающий применение LSM в среднетемпературной области, объясняется дефицитом кислородных вакансий при $x < 0.5$ [98]. Одним из способов решения проблемы является совместное использование железа и марганца в *B*-подрешетке [23, 99–101]. Исследования показали, что скорость переноса кислорода в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSFM) растет с увеличением концентрации кислородных вакансий, определяемой соотношением Sr/Mn. Тем не менее, в работе [24] при изучении транспортных свойств серии $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0-1$) был сделан вывод, что только крайние составы ($y = 0$ и $y = 1$) перспективны для применения в ТОТЭ. Несомненно, эти результаты предоставляют полезную информацию о системе LSFМ. Противоречивость имеющихся данных затрудняет формирование единой картины влияния катионного состава на свойства оксидов. Для более глубокого понимания специфических свойств оксидов LSFМ необходимо исследовать дефектную структуру оксидов LSFМ. Результаты такого исследования позволят получить представление о фактическом состоянии окисления как Mn, так и Fe в оксиде при определенных условиях, что необходимо не только для точной характеристики материалов, но и для правильной интерпретации физических свойств, особенно электропроводности. Рассмотрение двух оксидных серий с разным соотношением лантана и стронция позволит оценить влияние соотношения La/Sr на свойства системы LSFМ.

1.2. Кислородная нестехиометрия перовскитоподобных оксидов

Характерной особенностью соединений со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью является переменное содержание кислорода в кристаллической решетке. Поскольку переходные металлы в структуре перовскита в зависимости от условий могут менять свою степень окисления, возможно отклонение от стехиометрии состава и образование кислород-дефицитных структур:



Изучение кислородной нестехиометрии необходимо для определения областей устойчивости фаз [25] и анализа дефектной структуры [26], влияющей на ионную и электронную проводимость оксидов [27]. Кроме того, это позволяет рассчитать такие термодинамические параметры, как энтальпия и энтропия реакций, протекающих в системе при различных температурах и парциальных давлениях кислорода (p_{O_2}) [28].

Зависимость кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода для $SrFeO_{3-\delta}$ описана в работе [102]. Наличие гистерезиса при температурах, не превышающих 850 °С, является признаком существования двухфазной области (рис. 1), состоящей из смеси перовскита и фазы с упорядоченными кислородными вакансиями. Моделирование дефектной структуры (рис. 2) хорошо описывает данные при 1040 °С, однако при температурах ниже 1000 °С наблюдаются значительные отклонения, что связано с взаимодействием между дефектами [102].

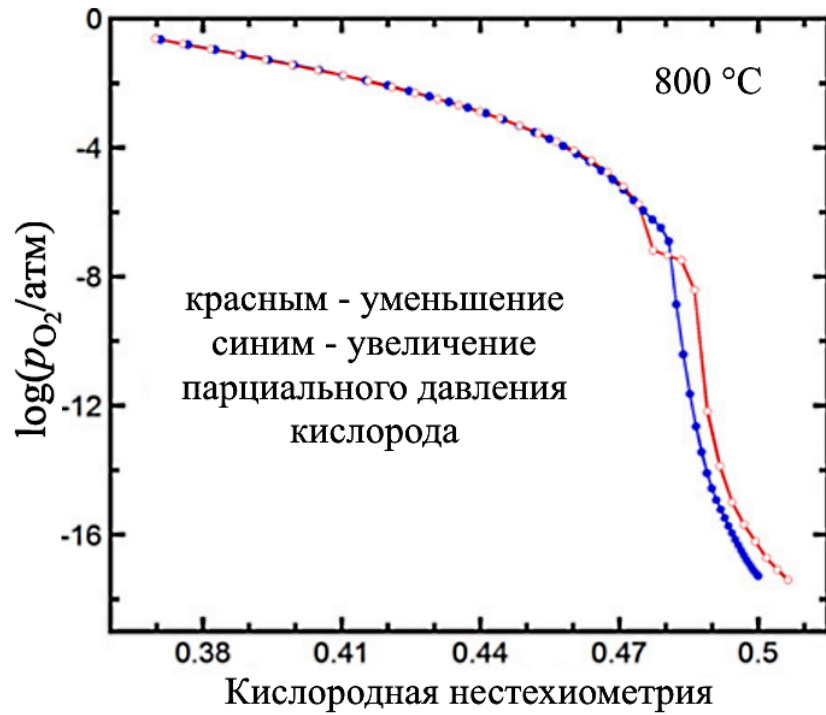


Рисунок 1. Зависимость парциального давления кислорода от величины кислородной нестехиометрии $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ [102].

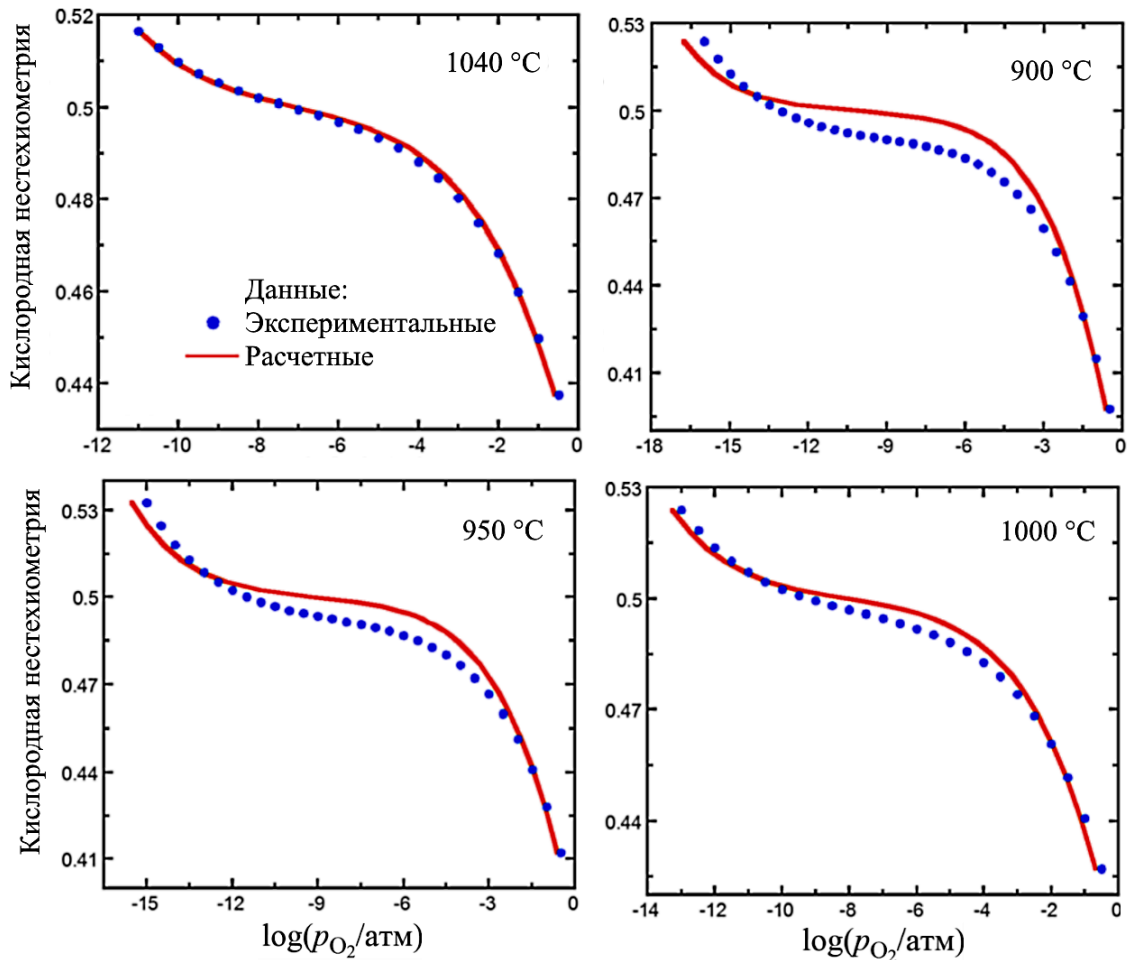


Рисунок 2. Зависимость величины кислородной нестехиометрии $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода [102].

Значительный интерес с точки зрения потенциального применения в электрохимических технологиях представляют перовскитоподобные оксиды, содержащие два элемента с переменной степенью окисления. Такие оксиды дают возможность более гибкого изменения эксплуатационных характеристик применительно к конкретным условиям. Однако при описании равновесия дефектов в подобных системах авторы обычно упрощают модель, учитывая изменение заряда только одного элемента. Например, при описании дефектной структуры оксидов $\text{LaCr}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti}$) использована модель, предполагающая изменение степени окисления только ионов хрома [29]. В другой работе [30] при анализе дефектной структуры оксидов $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cr}, \text{M})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}$) применен альтернативный подход, учитывающий лишь изменение степени окисления допанта: титана для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, железа для $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и марганца для состава $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. В работах [33] и [34] при анализе дефектной структуры допированных молибденом ферритов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ использована модель, учитывающая изменение степени окисления двух электроактивных катионов, находящихся на одной позиции; однако полученная система уравнений требует численного решения. Важно отметить, что в литературе в настоящее время отсутствуют работы, посвященные анализу равновесия дефектов для случаев, когда более одного электроактивного катиона, входящего в состав оксида, может находиться в нескольких зарядовых состояниях (например, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$ и $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$). Изучение таких систем представляет огромный интерес как с точки зрения развития подходов к описанию дефектной структуры материалов, так и для совершенствования методов прогнозирования их свойств.

1.3. Выводы по главе

Исходя из проведенного литературного обзора, целью настоящей работы является получение соединений на основе феррита стронция, содержащих второй электроактивный катион (молибден, церий или марганец), и исследование

их кристаллической структуры, равновесия дефектов, а также особенностей кислород-ионного и электронного переноса. Выбор элементов обусловлен тем, что они часто используются в прикладных исследованиях в качестве допантов для улучшения эксплуатационных свойств функциональных материалов, в то время как механизмы их влияния не всегда ясны.

Молибденсодержащие системы. Поскольку допированный молибденом феррит стронция изучен достаточно подробно, в качестве базового перспективного состава выбран допированный феррит лантана-стронция $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Этот материал обладает высоким потенциалом для применения в электродах ТОТЭ, однако механизмы улучшения его свойств при введении молибдена остаются не до конца выясненными. Кроме того, экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии для этого состава могут быть искажены присутствием примесных фаз. В связи с этим для верификации метода реконструкции экспериментальных данных и более глубокого понимания роли молибдена в качестве модельного объекта исследования выбрана серия $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

Церийсодержащие системы. Исследование влияния церия проводится на трех сериях образцов, что позволяет разделить эффекты, связанные с допированием в *A*-подрешетку:

1. Серия $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) выбрана для изучения влияния церия на кристаллическую структуру, равновесие дефектов и транспортные свойства базового феррита стронция.
2. Серия $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) представляет интерес, поскольку исходный состав $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ демонстрирует максимальную кислород-ионную проводимость среди ферритов лантана-стронция. Легирование церием в этом случае позволит оценить, как частичное замещение лантана влияет на дефектную структуру и перенос заряда в материале.
3. Серия $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) выбрана исходя из литературных данных о пределе растворимости церия, близком к 15 мол.%. Фиксированное

содержание церия на этом уровне позволяет систематически исследовать влияние вариации соотношения La/Sr на свойства материала и определить катионный состав, обеспечивающий наилучший набор характеристик.

Марганецсодержащие системы. Выбор марганца в качестве допанта обусловлен необходимостью изучения систем с двумя катионами, способными к множественным изменениям зарядового состояния. В отличие от молибдена, для которого характерны степени окисления +6 и +5, и церия, для которого характерны степени окисления +4 и +3, марганец, как и железо, может находиться в состояниях Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Это создает уникальную ситуацию, требующую анализа равновесия дефектов с участием четырех квазихимических реакций. Для решения этой задачи выбраны две серии:

1. $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$), где исходный состав $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ обладает наивысшей кислород-ионной проводимостью, что позволяет проследить влияние марганца на особенности структуры и равновесия дефектов.
2. $La_{1/3}Sr_{2/3}Fe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1/3$), отличающийся соотношением La/Sr и за счет этого обладающий большим числом кислородных вакансий. Сравнение результатов, полученных для этих двух серий, дает возможность оценить не только влияние концентрации марганца, но и влияние соотношения La/Sr на сложное равновесие дефектов в системе $(La,Sr)(Fe,Mn)O_{3-\delta}$.

Для достижения цели исследования сформулированы задачи:

- синтез и определение структурных параметров серии сложных оксидов на основе феррита стронция, допированных молибденом, церием или марганцем;
- измерение содержания кислорода и электропроводности полученных оксидов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода;

- анализ процессов дефектообразования на основе моделирования экспериментальных данных, определение термодинамических параметров реакций и расчет концентраций носителей заряда;
- анализ кислород-ионного и электронного транспорта путем моделирования зависимостей электропроводности с использованием рассчитанных концентраций носителей заряда, определение подвижностей и парциальных вкладов ионов кислорода, электронов и электронных дырок в электропроводность;
- определение особенностей влияния разных электроактивных допантов на равновесие дефектов и перенос заряда в сложных оксидных материалах на основе комплексного анализа теоретических положений и экспериментальных данных.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Синтез материалов

Для получения оксидных материалов применяются различные методы, включая твердофазные реакции, соосаждение, гидротермальные процессы, распылительную сушку, криохимический синтез, а также золь-гель технологию [103–107]. Свойства материалов с перовскитоподобной структурой (физические, химические, оптические), их кристаллическая структура и морфология существенно зависят от выбранного способа получения. Уникальная микроструктура, формирующаяся при использовании конкретного метода, может оказывать влияние на ионную и электронную проводимость материала [108].

В настоящее время наиболее распространены методы твердофазного синтеза и сжигания нитрат-органических прекурсоров (в частности, глицин-нитратный и цитрат-нитратный). Твердофазный синтез требует длительного высокотемпературного прокаливания для обеспечения диффузии ионов металлов и достижения однородности продукта. К недостаткам этого подхода относят риск получения неоднородных образцов, возможную нестехиометрию из-за испарения летучих компонентов и взаимодействие материала тигля с образцом [109]. Кроме того, высокие температуры термообработки исключают получение соединений с низкой термической или химической стойкостью [110].

В свою очередь, методы сжигания нитрат-органических соединений обеспечивают получение мелкодисперсных порошков без необходимости длительной механохимической обработки. Использование лимонной кислоты в качестве топлива и комплексообразователя при строгом контроле кислотности раствора предупреждает образование нежелательных примесей, например, в случае получения оксидов, содержащих церий или кобальт [111].

2.2.1. Твердофазный синтез

Оксидные образцы составов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1/3$) получены твердофазным методом. В качестве исходных реагентов использовали оксид лантана (La_2O_3 , 99.995 %), оксид железа (Fe_2O_3 , 99 %), оксид марганца (MnO_2 , 99.9 %) и карбонат стронция (SrCO_3 , 99.95 %). Перед взвешиванием Fe_2O_3 , MnO_2 и SrCO_3 предварительно прокаливали при 200 °С для удаления адсорбатов; La_2O_3 нагревали на воздухе до 950 °С с последующим охлаждением в инертной атмосфере. Стехиометрические количества реагентов тщательно перемешивали в ступке с добавлением этилового спирта и последовательно отжигали при 1000, 1100 и 1200 °С с промежуточным размолотом. Полученные порошки прессовали в таблетки и спекали в следующем режиме: нагрев со скоростью 5 °/мин до 1350–1500 °С, выдержка в течение 10 часов и охлаждение (5 °/мин). Температуру спекания варьировали для получения керамики с относительной плотностью не менее 90 % от теоретической, рассчитанной по данным рентгеновской дифракции.

2.2.2. Метод сжигания органических прекурсоров

Для получения молибденсодержащих ферритов $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ применяли глицин-нитратный метод. Исходными веществами служили оксид молибдена (MoO_3 , 99.9 %), оксиды неодима и лантана (Nd_2O_3 , 99.9 % и La_2O_3 , 99.995 %), карбоната стронция (SrCO_3 , 99.95 %) и карбонильного железа (Fe , 99.995 %). Подготовка Nd_2O_3 , La_2O_3 , и SrCO_3 проводилась аналогично описанной выше методике. MoO_3 растворяли в избытке гидрата аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25 %, ч.д.а.), остальные компоненты – в избытке азотной кислоты (HNO_3 , осч). В объединенный раствор добавляли полутора кратный избыток глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, ч.д.а.) и упаривали до самовоспламенения. Полученную золу отжигали при 900 °С для удаления

остатков органики. Порошки прессовали и спекали при 1250–1350 °С до достижения плотности более 90 %.

Церийсодержащие ферриты $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$) и $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) синтезировали цитрат-нитратным методом с использованием нитрата стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 99.8 %), гексагидратов нитрата лантана и церия ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9 % и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.6 %) и карбонильного железа (Fe, 99.995 %). Реагенты растворяли в избытке азотной кислоты (HNO_3 , осч). К раствору добавляли двукратный избыток лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.9 %) и гидрата аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25 %, ч.д.а.) до $\text{pH} \sim 7$, затем упаривали до самовоспламенения. Порошки отжигали при 900 °С, прессовали и спекали при 1250–1450 °С для получения плотной керамики.

2.2. Методы исследования материалов

2.2.1. Порошковая рентгеновская дифракция

Для изучения фазового состава и кристаллической структуры образцов применялся метод порошковой рентгеновской дифракции. Экспериментальные данные получены с помощью дифрактометров Shimadzu XRD-7000 и SmartLab Se Rigaku. Съемка осуществлялась в геометрии Брэгга-Брентано с использованием медного излучения $K\alpha_{12}$. Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполнен в программном комплексе GSAS-II [112] методами Ле Бейля и Ритвельда. Применение бесструктурного метода Ле Бейля позволило оценить параметры решетки и идентифицировать фазы на основе пространственных групп и предполагаемых параметров элементарных ячеек [113]. Данный подход обеспечивает получение оптимальных значений интенсивностей, эквивалентных идеальной структурной модели, и эффективен для предварительной проверки параметров перед их полным уточнением [114]. Метод Ритвельда использовался для полноценного структурного анализа, включающего уточнение параметров

решетки, координат атомов, заселенностей позиций и тепловых параметров [115]. При работе с многофазными материалами метод Ритвельда задействован для систем с известным химическим составом фаз, тогда как метод Ле Бейля – для материалов с неуточненным составом.

2.2.2. Кулонометрическое титрование

Для определения содержания кислорода в образцах в диапазоне парциальных давлений кислорода 10^{-20} –0.3 атм при 750–950 °С использован метод кулонометрического титрования в двойной электрохимической ячейке [26] (рис. 3). Ячейка изготовлена из твердого электролита (1, 5, 8) с кислород-ионной проводимостью, на который нанесены пористые платиновые электроды (2, 3, 6). Одна пара электродов выполняет функцию электрохимического датчика кислорода (3), а другая – электрохимического насоса (2).

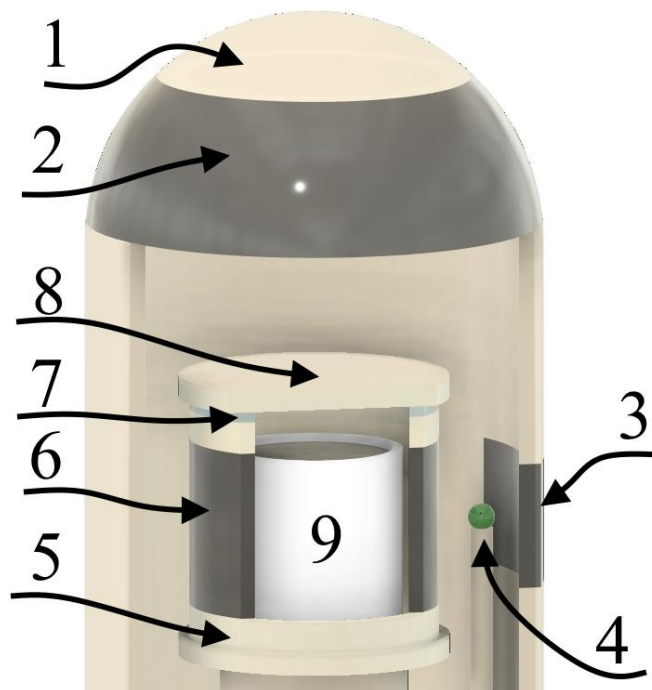


Рисунок 3. Фрагмент двойной электрохимической ячейки для кулонометрического титрования. 1 – внешняя (изолирующая) ячейка из YSZ; 2 – кислородный насос внешней ячейки; 3 – кислородный датчик внешней ячейки; 4 – термопара; 5 – внутренняя (измерительная) ячейка из YSZ; 6 – кислородный насос/датчик внутренней ячейки; 7 – высокотемпературное стекло; 8 – крышка из YSZ; 9 – корундовый тигель с изучаемым материалом.

Работа электрохимического датчика основана на возникновении электродвижущей силы (ЭДС), описываемой уравнением Нернста, при наличии градиента парциального давления кислорода между его внутренним и внешним электродами:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p'_{\text{O}_2}}{p''_{\text{O}_2}} \right), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, 4 – число участвующих в реакции электронов, p'_{O_2} и p''_{O_2} – парциальное давление кислорода.

Пропускание через ячейку тока известной величины ($I(t)$) в течение заданного времени, согласно законам Фарадея, приводит к изменению содержания кислорода во внутреннем объеме (Δn_F):

$$\Delta n_F = \frac{\int I(t) dt}{F} \cdot \frac{1}{2}. \quad (3)$$

Это изменение связано с изменением количества кислорода в газовой фазе (Δn_g) и в самом образце (Δn_s):

$$\Delta n_g = \frac{V}{R} \cdot \frac{\Delta p_{\text{O}_2}}{T}, \quad (4)$$

$$\Delta n_s = \Delta n_F - 2\Delta n_g, \quad (5)$$

где V – внутренний объем электрохимической ячейки. Таким образом, изменение в содержании кислорода в образце определяется как:

$$\Delta \delta = \frac{M_s}{m_s} \left(\frac{1}{2F} \int_{t'}^{t''} I(t) dt - 2 \frac{V}{R} \left(\frac{p''_{\text{O}_2}}{T''} - \frac{p'_{\text{O}_2}}{T'} \right) \right), \quad (6)$$

где m_s , M_s – масса и молярная масса образца, соответственно; p'_{O_2} , T' и p''_{O_2} , T'' – парциальное давление кислорода и температура в моменты времени t' и t'' , соответственно.

Идеальный твердый электролит должен обладать чисто кислород-ионной проводимостью. Однако реальные материалы, такие как стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ), являются смешанными проводниками [116].

Наличие электронной составляющей приводит к возникновению внутреннего тока утечки. Это занижает измеряемую ЭДС датчика, а также вызывает неконтролируемый перенос (натекание) кислорода в ячейку за счет встречного ионного потока. Для минимизации градиента химического потенциала кислорода на стенках измерительной ячейки мы используем вторую электрохимическую ячейку с внешним источником тока [117].

Эксперименты по кулонометрическому титрованию оксидов выполнялись следующим способом. Порошкообразный образец (около 0.2 г) в корундовом тигле помещали в измерительную ячейку из YSZ объемом около 0.5 см³, оснащенную насосом и датчиком кислорода. Над измерительной ячейкой устанавливали изолирующую ячейку из YSZ, объем которой вакуумировали и заполняли смесью 30 % CO₂ / 70 % O₂, а затем нагревали до 1070 °С для герметизации внутренней ячейки, после чего температуру снижали до рабочей. В восстановительных условиях удаление кислорода приводило к частичному восстановлению CO₂ до CO. Образование буферной обеспечивало надежное поддержание низкого p_{O_2} .

Эксперименты при $p_{O_2} > 10^{-3}$ атм выполняли в изотермическом режиме. При $p_{O_2} < 10^{-3}$ атм измерения проводили в режиме последовательного изменения температуры от верхнего предела до нижнего и обратно. Изменение температуры приводит к очень незначительному изменению содержания кислорода в образце, поэтому равновесие устанавливается достаточно быстро. После возврата к верхнему температурному пределу содержание кислорода в ячейке изменяли с помощью кислородного насоса, затем цикл изменения температуры повторяли [118]. Данные регистрировались после достижения равновесия, критерием которого служило изменение $\log(p_{O_2})$ менее 10^{-4} мин⁻¹ при стандартной ошибке среднего не более 0.03 %.

2.2.3. Измерение электропроводности

Измерения зависимости электропроводности от температуры и парциального давления кислорода выполняли четырехконтактным методом на постоянном токе. Исследования проводились на образцах в форме параллелепипедов, помещенных в герметичную электрохимическую ячейку из стабилизированного диоксида циркония (рис. 4), оснащенную электрохимическим датчиком (3) и насосом (2), которые позволяют задавать необходимое значение парциального давления кислорода внутри ячейки.

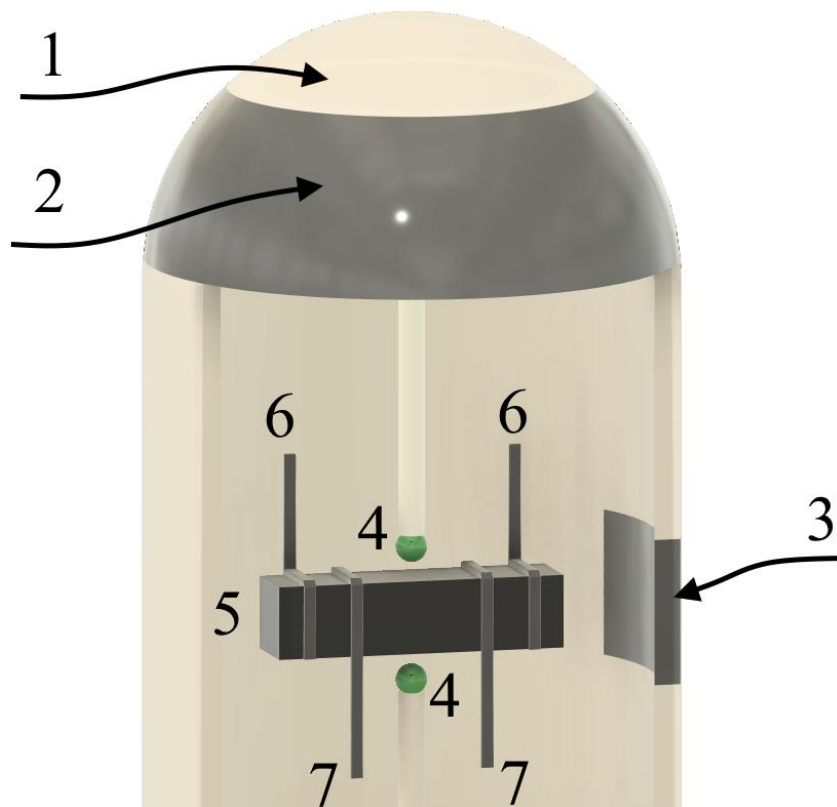


Рисунок 4. Фрагмент электрохимической ячейки для измерения электропроводности. 1 – ячейка из YSZ; 2 – кислородный насос ячейки; 3 – кислородный датчик ячейки; 4 – термопары; 5 – образец; 6 – токовые контакты; 7 – потенциальные контакты.

Эксперименты осуществляли в изотермических условиях (начиная с 950 °С) в режимах ступенчатого снижения и повышения p_{O_2} для подтверждения обратимости процессов, после чего температуру изменяли для следующего цикла.

Измерения охватывали две области парциального давления кислорода: область высоких p_{O_2} ($>10^{-4}$ атм) и область, соответствующую буферной активности смеси CO/CO₂, необходимой для корректной работы электрохимического датчика (рис. 5 [119, 120]). Промежуточный интервал p_{O_2} был исключен для большинства температур, так как этот диапазон характеризуется крайне медленной кинетикой обмена с газовой фазой, что приводит к появлению гистерезиса и получению неравновесных значений [62]. Данные регистрировались при достижении равновесия между образцом и газовой средой. Критерием равновесия служила скорость изменения логарифма проводимости менее 10^{-5} мин⁻¹ при фиксированных параметрах, а также стандартная ошибка среднего, не превышающая 0.25 % для проводимости и 0.03 % для p_{O_2} .

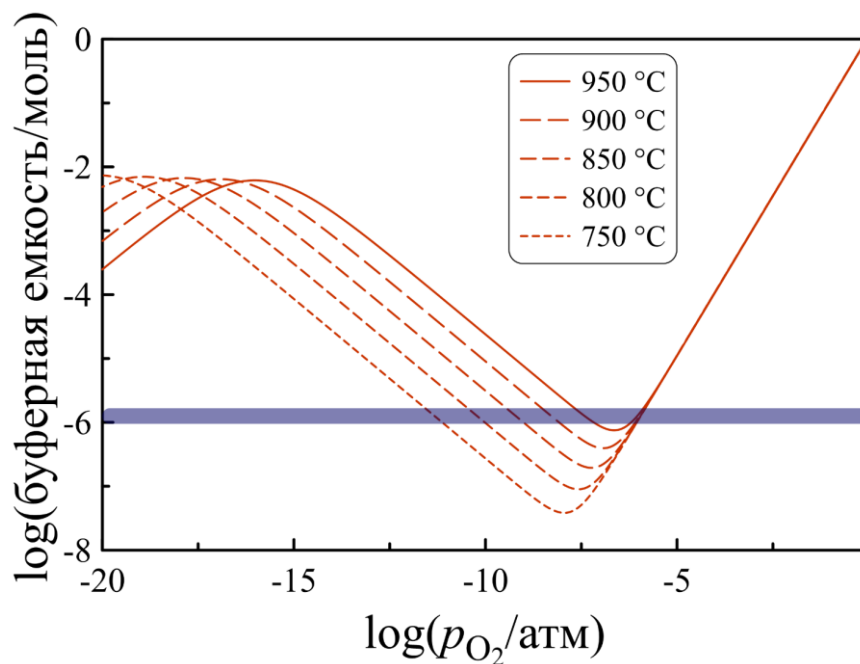


Рисунок 5. Зависимость буферной емкости смеси CO/CO₂/O₂ от парциального давления кислорода и температуры. Синим обозначена граница минимального значения буферной емкости для корректной работы электрохимического датчика [119, 120].

ГЛАВА 3. МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ

3.1. Структура молибденсодержащих ферритов

Дифрактограммы образцов $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, представленные на рис. 6 (а–в), свидетельствуют о получении однофазных оксидов с кубической перовскитоподобной структурой. Параметры элементарной ячейки, полученные уточнением по методу Ритвельда, приведены в табл. 1. Несмотря на замещение ионов Sr^{2+} ($R_{\text{CN}12} = 144$ пм [121]) ионами Nd^{3+} меньшего радиуса ($R_{\text{CN}12} = 127$ пм [121]), наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Это может быть связано с увеличением доли ионов Fe^{3+} ($R_{\text{CN}6} = 64.6$ пм [121]), имеющих больший радиус чем Fe^{4+} ($R_{\text{CN}6} = 57.6$ пм [121]), в результате компенсации заряда при замещении Sr^{2+} на Nd^{3+} .

Таблица 1. Результаты описания дифрактограмм образцов $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и смеси указанного состава

| Состав | П.Г. | a , Å | c , Å | wR , % | $wR_{\text{мин}}$, % | GOF |
|---|------------------------------|----------|-----------|----------|-----------------------|-------|
| $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | $Pm\bar{3}m$ | 3.909(2) | 3.909(2) | 14.63 | 12.28 | 1.19 |
| $\text{Nd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | $Pm\bar{3}m$ | 3.911(2) | 3.911(2) | 21.54 | 17.79 | 1.21 |
| $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | $Pm\bar{3}m$ | 3.917(2) | 3.917(2) | 23.43 | 19.74 | 1.19 |
| $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | $P6_3/mmc$ | 5.882(2) | 23.070(4) | 21.54 | 17.79 | 1.21 |
| 94.2 мас.% $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ + + 5.8 мас.% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | $Pm\bar{3}m$ + $P6_3/mmc$ | – | – | 13.68 | 11.58 | 1.18 |

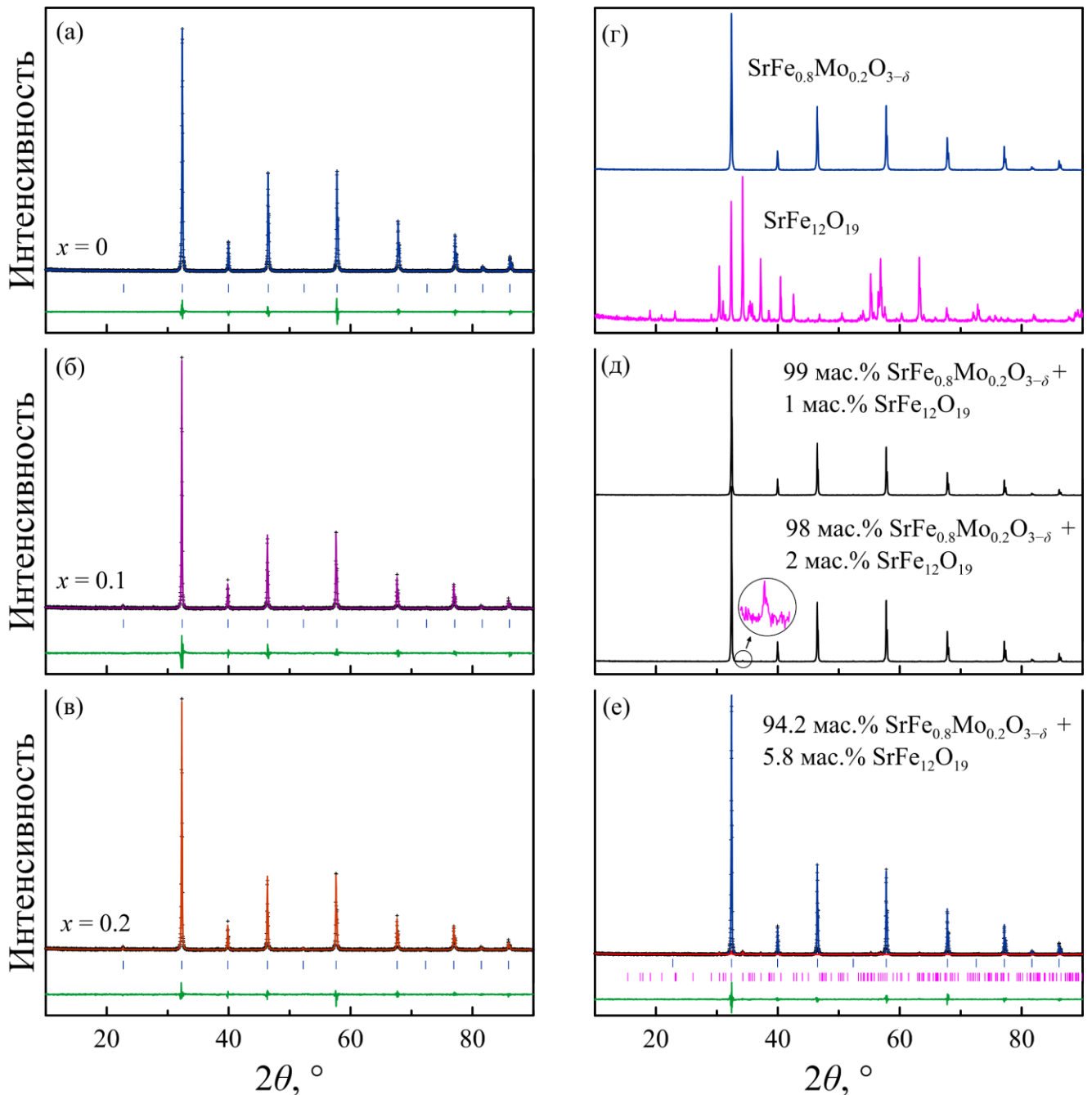


Рисунок 6. Дифрактограммы образцов $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а–в), $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (г) и смесей указанного состава (д, е).

На рис. 7 представлен результат уточнения дифрактограммы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, подтверждающий образование однофазного оксида с орторомбической перовскитоподобной структурой (пространственная группа $Pbnm$). Данный результат вступает в противоречие с данными предыдущих исследований, где сообщалось о кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [20, 87] или ромбоэдрической (пр. гр. $R\bar{3}c$) [19] симметрии. Следует отметить, что температура синтеза $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в цитируемых работах была существенно ниже:

950 °C [20], 1000 °C [87] и 1100 °C [19] чем 1350 °C в настоящем исследовании. Низкотемпературный синтез способствует получению материалов с высокой удельной поверхностью и повышенной каталитической активностью, что важно для электродов. С другой стороны, недостаточная степень кристалличности приводит к уширению дифракционных максимумов, затрудняя идентификацию малых искажений симметрии. Напротив, высокая степень кристалличности образца, достигнутая после отжига при 1350 °C, позволяет четко разрешить пики, характерные для низкосимметричной фазы.

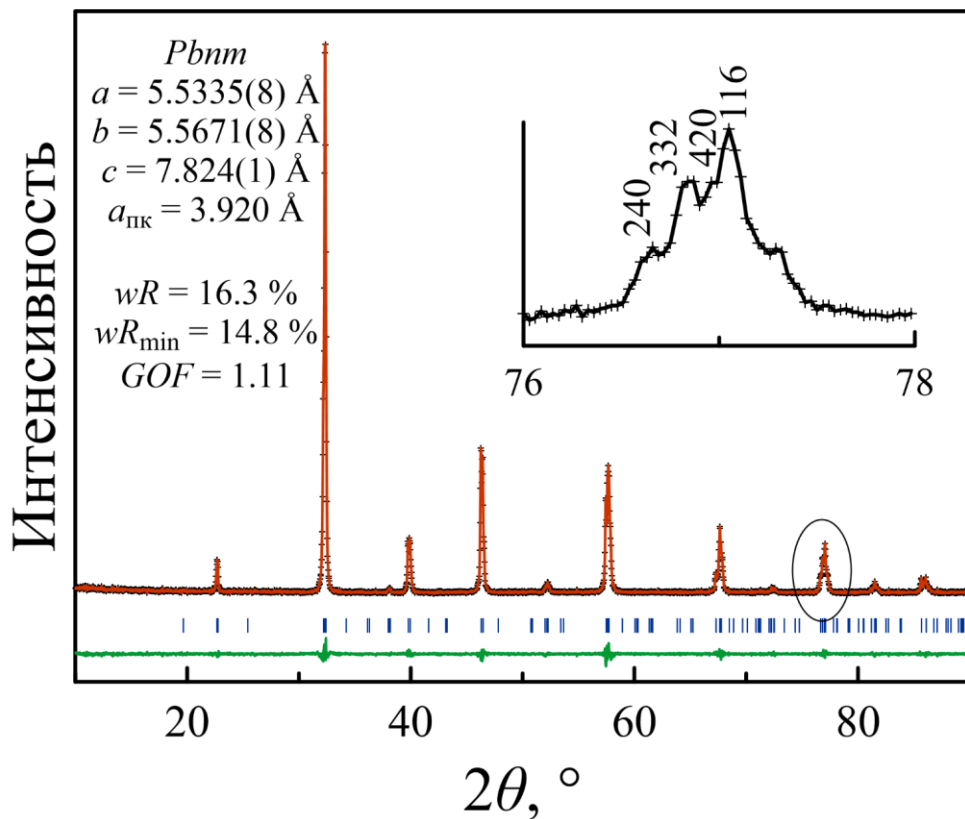


Рисунок 7. Дифрактограмма образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

3.2. Исследование кислородной нестехиометрии и моделирование равновесия дефектов

Результаты кулонометрического титрования образцов $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ представлены на рис. 8 (а–г). Изотермы состава

$\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ имеют гладкую форму, в то время как для трех других образцов наблюдаются ступенчатые отклонения. Подобные аномалии были обнаружены ранее при кулонометрическом титровании составов $\text{SrFe}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [90] и $\text{SrFe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ [91], что затрудняло моделирование их дефектной структуры. Однако в недавней работе [92] показано, что появление таких ступеней на изотермах содержания кислорода объясняется восстановительным разложением небольших количеств гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 8 (д)), который присутствует в оксидах в виде примеси или образуется в восстановительных условиях.

Для разработки методики количественной оценки содержания примеси $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ были приготовлены три модельные смеси $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с концентрацией гексаферрита 1, 2 и 5.8 мас.%. Согласно рис. 6 (г–е), на котором сопоставлены рентгенограммы чистых оксидов и их смесей, наличие 1 мас.% примеси $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в феррите не фиксируется методом рентгеновской дифракции. При содержании 2 мас.% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ проявляется лишь малоинтенсивный пик, соответствующий наиболее сильному отражению данной фазы. Однако проведение количественного полнопрофильного анализа для такой концентрации в рамках двухфазной модели не представляется возможным. Наличие 5.8 мас.% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в смеси позволяет определить содержание примеси методом Ритвельда с приемлемой точностью (табл. 1). Полученное значение (5.78 ± 0.05) мас.% хорошо согласуется с составом приготовленной смеси.

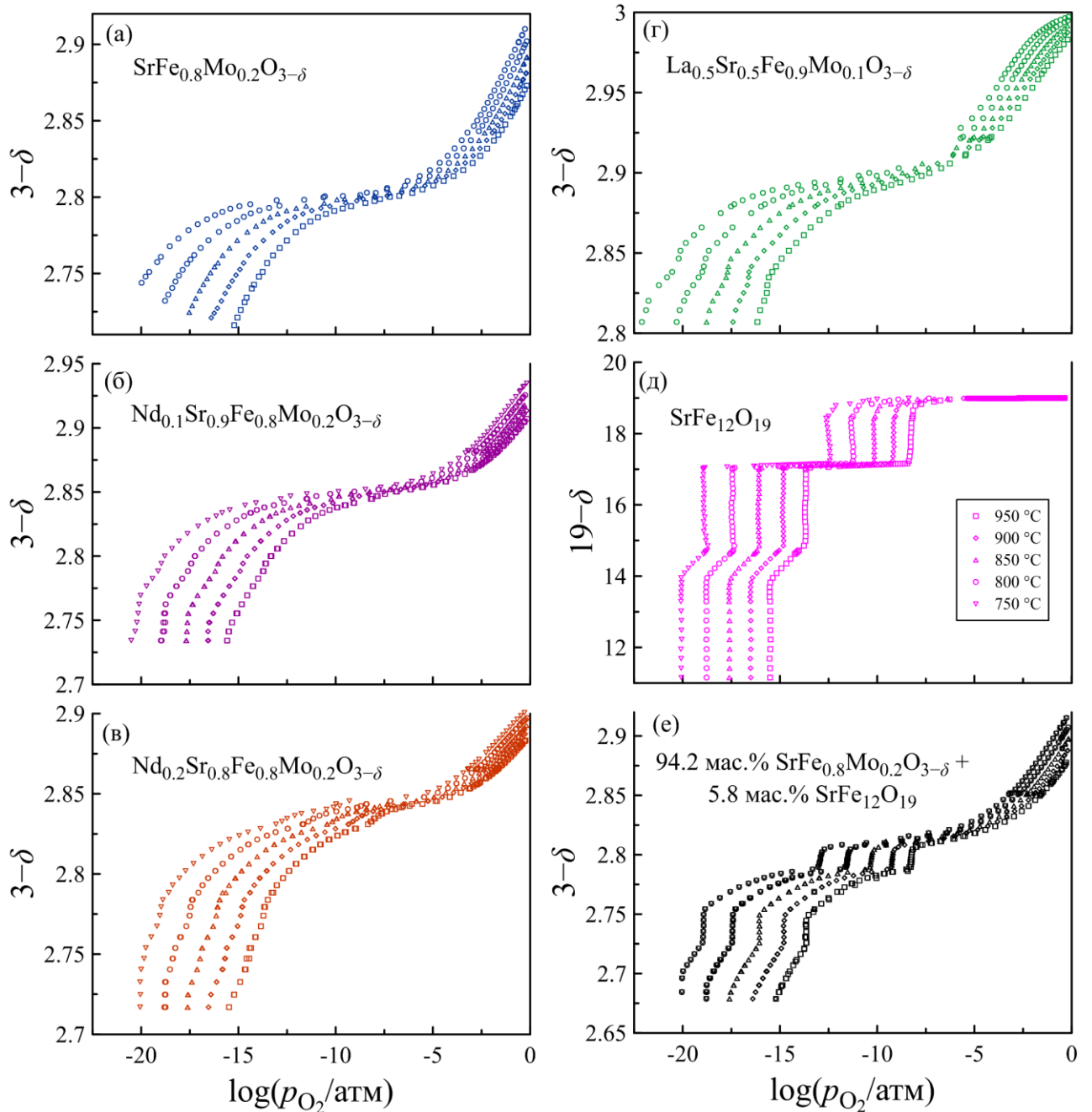


Рисунок 8. Содержание кислорода в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а-в), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (г), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (д) и смеси указанного состава (е).

В общем случае изменение содержания кислорода в зависимости от парциального давления кислорода и температуры может быть измерено методом кулонометрического титрования на образце, представляющем собой многофазную систему. В этом случае общее содержание кислорода рассчитывается с использованием модифицированного уравнения (б):

$$(3 - \delta)_{c, i+1} = (3 - \delta)_{c, i} + \frac{M_c}{m_c} \left(\frac{1}{2F} \int_{t'}^{t''} I(t) dt - 2 \frac{V}{R} \left(\frac{p''_{O_2}}{T''} - \frac{p'_{O_2}}{T'} \right) \right), \quad (7)$$

где $(3 - \delta)_{c,i}$ – содержание кислорода в смеси в i -ой точке измерений ($i \geq 1$) M_c – номинальная молярная масса смеси, m_c – масса образца смеси. Номинальная молярная масса смеси может быть представлена следующим образом:

$$M_c = (1 - c) \cdot M_s + c_{\text{прим}} \cdot M_{\text{прим}}, \quad (8)$$

где M_s – молярная масса основной фазы, $M_{\text{прим}}$ и $c_{\text{прим}}$ – молярная масса и мольная доля примесной фазы, соответственно. При наличии экспериментальных зависимостей $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$ для смеси и чистой примесной фазы можно выделить вклад, соответствующий целевому оксиду. Значения p_{O_2} и температуры в каждой точке (i) для основной фазы и смеси идентичны, тогда как искомое содержание кислорода рассчитывается по формуле:

$$(3 - \delta)_s = \frac{(3 - \delta)_c - c_{\text{прим}} \cdot (3 - \delta)_{\text{прим}}}{1 - c}, \quad (9)$$

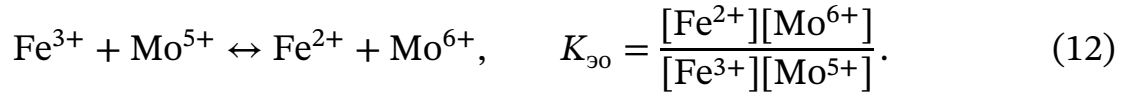
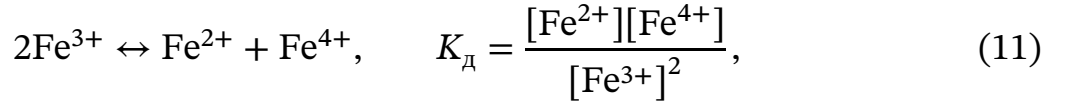
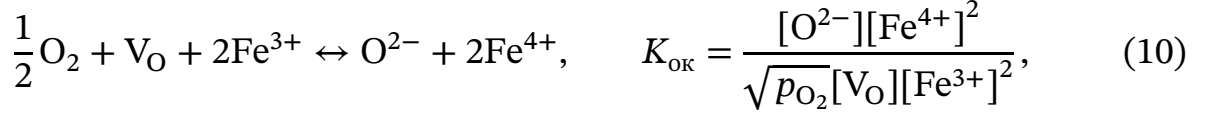
где $(3 - \delta)_{\text{прим}}$ – содержание кислорода в чистой примесной фазе при данных $p_{\text{O}_2, i}$ и T_i , которые можно определить путем интерполяции.

Зависимость нестехиометрии $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода можно описать с помощью модели точечных дефектов аналогично подходам, использованным для $\text{La}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ [122], $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ [33] и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [92]. В экспериментальных условиях железо может находиться в степенях окисления +2, +3 и +4 [72], а молибден – +5 и +6 [123]. С учетом этого обобщенный состав оксидов можно представить в виде $(\text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+})_y\text{Sr}_{1-y}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{4+})_{1-x}(\text{Mo}^{5+}\text{Mo}^{6+})_x\text{O}_{3-\delta}^{2-}$.

Модель дефектной структуры предполагает, что часть кислородных вакансий недоступна для внедрения ионов кислорода. Концентрация таких вакансий на формульную единицу (w) принимается постоянной величиной. Подобное предположение ранее успешно применялось при моделировании дефектной структуры других ферритов со структурой перовскита [124]. Для повышения точности аппроксимации в модель введен параметр смещения абсолютного содержания кислорода ($\Delta\delta_{\text{реф}}$). Кроме того, при анализе образцов, содержащих

электроактивную примесь, дополнительным варьируемым параметром выступает концентрация примесной фазы ($c_{\text{прим}}$).

Образование дефектов в $(\text{La}, \text{Nd})_y \text{Sr}_{1-y} \text{Fe}_{1-x} \text{Mo}_x \text{O}_{3-\delta}$ происходит в результате протекания трех обратимых реакций: окисления железа (10), диспропорционирования заряда на ионах железа (11) и электронного обмена между ионами железа и молибдена (12):



Температурная зависимость констант реакций окисления, диспропорционирования заряда и электронного обмена определяется через широко известное термодинамическое выражение:

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_i^0}{RT} + \frac{\Delta S_i^0}{R}\right), \quad (13)$$

где ΔG_i^0 , ΔH_i^0 , ΔS_i^0 – изменение стандартных энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответствующей реакции дефектообразования, соответственно.

Уравнения материального баланса (14) и условие электронейтральности (15) могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{cases} [\text{Mo}^{5+}] + [\text{Mo}^{6+}] = x \\ [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{4+}] = 1 - x' \end{cases} \quad (14)$$

$$2[\text{Sr}^{2+}] + 3([\text{La}^{3+}] + [\text{Nd}^{3+}]) + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 4[\text{Fe}^{4+}] + 5[\text{Mo}^{5+}] + 6[\text{Mo}^{6+}] = 2[\text{O}^{2-}]. \quad (15)$$

С целью упрощения дальнейших расчетов введем следующие переменные:

$$T_s = \frac{\delta - w - \Delta\delta_{\text{реф}}}{3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}, \quad (16)$$

$$\sqrt{K_1} = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{ок}}}} = \sqrt{\frac{\delta - w - \Delta\delta_{\text{реф}}}{3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}}} \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{4+}]^2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \sqrt{T_s} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{4+}]}, \quad (17)$$

$$K_2 = \frac{K_d}{K_{ок}} = T_s \cdot \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{4+}]}, \quad (18)$$

$$K_3 = \frac{K_d}{\sqrt{K_{ок}} \cdot K_{90}} = T_s \cdot \frac{[Mo^{5+}]}{[Mo^{6+}]}, \quad (19)$$

Совместное решение уравнений (14), (16)–(18) позволяет получить выражения для концентраций ионов железа:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(1-x)K_d}{K_{ок} T_s + \sqrt{K_{ок} T_s} + K_d}, \quad (20)$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{(1-x)\sqrt{K_{ок} T_s}}{K_{ок} T_s + \sqrt{K_{ок} T_s} + K_d}, \quad (21)$$

$$[Fe^{4+}] = \frac{(1-x)K_{ок} T_s}{K_{ок} T_s + \sqrt{K_{ок} T_s} + K_d}. \quad (22)$$

Совместное решение уравнений (14), (16) и (19) позволяет получить выражения для концентраций ионов молибдена:

$$[Mo^{5+}] = \frac{xK_d}{\sqrt{K_{ок} T_s} K_{90} + K_d}, \quad (23)$$

$$[Mo^{6+}] = \frac{x\sqrt{K_{ок} T_s} K_{90}}{\sqrt{K_{ок} T_s} K_{90} + K_d}, \quad (24)$$

Подставляя уравнения (20)–(24) в уравнение (15), получаем уравнение, связывающее парциальное давление кислорода, содержание кислорода в оксидах и термодинамические параметры реакций (10)–(12):

$$4 + 3x + y + \frac{(1-x)(2K_{ок} T_s + \sqrt{K_{ок} T_s})}{K_{ок} T_s + \sqrt{K_{ок} T_s} + K_d} + \frac{x\sqrt{K_{ок} T_s} K_{90}}{\sqrt{K_{ок} T_s} K_{90} + K_d} = 2(3 - \delta + \Delta\delta_{реф}) \quad (25)$$

На рис. 9 представлены данные о содержании кислорода в перовскитах $Nd_xSr_{1-x}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ и $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$, реконструированные из экспериментальных результатов (рис. 8 (е, б–г)). Полученные изотермы характеризуются отсутствием ступенчатых аномалий. Количественное содержание примеси $SrFe_{12}O_{19}$, определенное в процессе математической обработки результатов, представлено в табл. 2. Рассчитанная концентрация гексаферрита стронция (с относительной ошибкой менее 2%) хорошо согласуется с данными

рентгенофазового анализа. Данный результат подтверждает надежность предложенного метода реконструкции данных и позволяет считать определенные значения количества примеси в составах $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ и 0.2) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ достоверными.

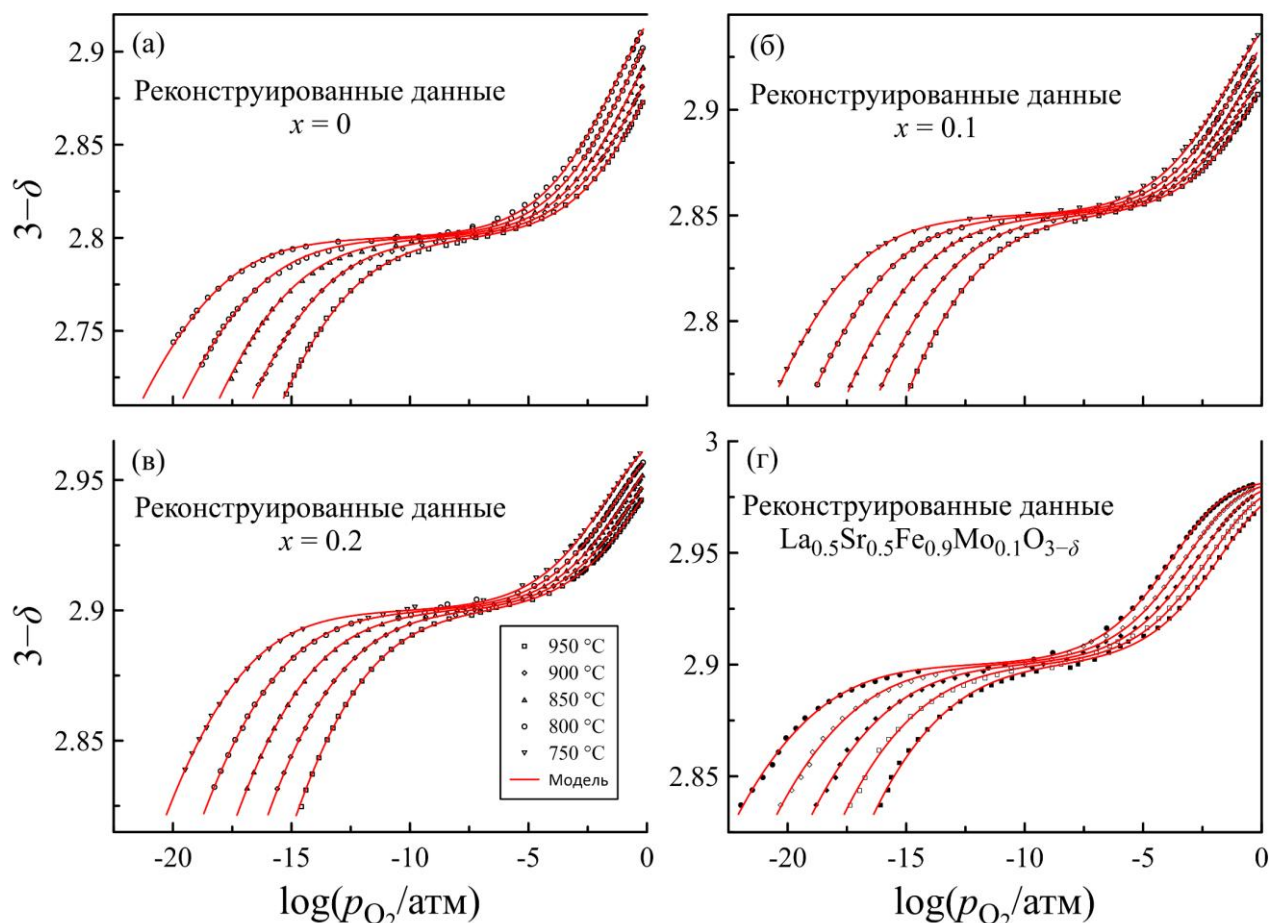


Рисунок 9. Реконструированные данные по содержанию кислорода в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а–в) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (г).

Таблица 2. Термодинамические параметры реакций дефектообразования и содержание $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

| | $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | | | $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ |
|--|---|-----------------|-----------------|---|
| | $x = 0 + 5.8 \text{ мас.}\%$ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | $x = 0.05$ | $x = 0.10$ | $x = 0.15$ |
| $\Delta H_{\text{ок}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | -93.5 ± 0.6 | -88.1 ± 0.4 | -87.5 ± 0.6 | -117.6 ± 0.7 |
| $\Delta S_{\text{ок}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -69.6 ± 0.5 | -66.5 ± 0.3 | -66.4 ± 0.5 | -77.7 ± 0.8 |
| $\Delta H_{\text{д}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 143.3 ± 0.9 | 134.6 ± 0.4 | 130.2 ± 0.7 | 118 ± 2 |
| $\Delta S_{\text{д}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 16.8 ± 0.5 | 10.0 ± 0.2 | 6.7 ± 0.5 | -5.6 ± 0.4 |
| ΔH_{30}^0 , кДж·моль ⁻¹ | 26.3 ± 0.5 | 25.4 ± 0.2 | 22.9 ± 0.5 | 21 ± 2 |
| ΔS_{30}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 0 | 0 | 0 | -8.0 ± 0.6 |
| $w \cdot 10^3$ | 49 ± 1 | 27.9 ± 0.1 | 26.9 ± 0.1 | 17.3 ± 0.1 |
| $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, мас.% | 5.8 ± 0.1 | 0.89 ± 0.03 | 1.8 ± 0.1 | 0.67 ± 0.05 |

Для дополнительной проверки адекватности полученных термодинамических параметров проведены статистические расчеты парциальной молярной энтальпии и энтропии кислорода в исследуемых оксидах и выполнено их сопоставление с результатами, полученными непосредственно из экспериментальных зависимостей содержания кислорода.

3.3. Термодинамическое моделирование

В условиях термодинамического равновесия химические потенциалы кислорода в оксиде μ_{O} и в газовой фазе μ_{O_2} равны:

$$\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}. \quad (26)$$

Химический потенциал кислорода в газовой фазе может быть представлен в виде:

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln(f_{\text{O}_2}) = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln(\phi \cdot p_{\text{O}_2}), \quad (27)$$

где $\mu_{\text{O}_2}^0$ – химический потенциал кислорода в газовой фазе в стандартном состоянии, f_{O_2} – фугитивность кислорода, ϕ – коэффициент фугитивности. В приближении идеального газа коэффициент фугитивности принимается равным единице; фугитивность и парциальное давление кислорода начинают значительно различаться только при общем давлении, превышающем ~1000 атм [125]. Изменение химического потенциала кислорода в оксиде относительно стандартного состояния в газовой фазе имеет вид:

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^0 = \frac{1}{2}RT \ln(p_{\text{O}_2}). \quad (28)$$

Изменения парциальной молярной энтальпии (Δh_{O}) и энтропии (Δs_{O}) кислорода в оксиде относительно стандартного состояния в газовой фазе связаны с соответствующим химическим потенциалом:

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta h_{\text{O}} - T\Delta s_{\text{O}}. \quad (29)$$

Из уравнений (28) и (29) получаем:

$$\Delta h_O = \frac{R}{2} \left[\frac{\partial(\ln(p_{O_2}))}{\partial(1/T)} \right]_{\delta,x}, \quad (30)$$

$$\Delta s_O = -\frac{R}{2} \left[\frac{\partial(T \cdot \ln(p_{O_2}))}{\partial(T)} \right]_{\delta,x}. \quad (31)$$

Полная энергия Гиббса для твердого раствора состава $(La,Nd)_ySr_{1-y}Fe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ определяется следующим образом:

$$G = G^0 + \sum_i x_i \mu_i = G^0 + \sum_i x_i \mu_i^0 + RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (32)$$

где G^0 – энергия Гиббса в стандартном состоянии; x_i , μ_i , μ_i^0 и γ_i – содержание, химический потенциал, химический потенциал в стандартном состоянии и коэффициент активности соответствующего компонента (La^{3+} , Nd^{3+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} , O^{2-} , V_O). В приближении идеального раствора коэффициенты активности принимаются равными единице.

Находим химический потенциал кислорода:

$$\begin{aligned} \mu_O = \frac{\partial G}{\partial [O]} = \frac{\partial G}{\partial(3-\delta)} = -\frac{\partial G}{\partial \delta} = & -\frac{\partial[La^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{La^{3+}}^0 - \frac{\partial[Nd^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{Nd^{3+}}^0 - \\ & -\frac{\partial[Sr^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{Sr^{2+}}^0 - \frac{\partial[Fe^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{Fe^{2+}}^0 - \frac{\partial[Fe^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{Fe^{3+}}^0 - \frac{\partial[Fe^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{Fe^{4+}}^0 - \\ & -\frac{\partial[Mo^{5+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{Mo^{5+}}^0 - \frac{\partial[Mo^{6+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{Mo^{6+}}^0 + \mu_{O^{2-}}^0 - \mu_{V_O}^0 - T \cdot s_{O \text{ конф}}, \end{aligned} \quad (33)$$

$$s_{O \text{ конф}} = -\frac{\partial s_{\text{конф}}}{\partial \delta}. \quad (34)$$

С целью упрощения записи дальнейших расчетов введем следующие переменные:

$$[Fe^{2+}] = B_2, \quad \frac{\partial[Fe^{2+}]}{\partial \delta} = b_2, \quad (35)$$

$$[Fe^{3+}] = B_3, \quad \frac{\partial[Fe^{3+}]}{\partial \delta} = b_3, \quad (36)$$

$$[Fe^{4+}] = B_4, \quad \frac{\partial[Fe^{4+}]}{\partial \delta} = b_4, \quad (37)$$

$$[Mo^{5+}] = B_5, \quad \frac{\partial[Mo^{5+}]}{\partial \delta} = b_5, \quad (38)$$

$$[\text{Mo}^{6+}] = B_6, \quad \frac{\partial[\text{Mo}^{6+}]}{\partial\delta} = b_6. \quad (39)$$

Дифференциация уравнений (11)–(15) по кислородной нестехиометрии дает:

$$\frac{b_2}{B_2} + \frac{b_4}{B_4} = \frac{2b_3}{B_3}, \quad (40)$$

$$\frac{b_3}{B_3} + \frac{b_5}{B_5} = \frac{b_2}{B_2} + \frac{b_6}{B_6}, \quad (41)$$

$$b_2 + b_3 + b_4 = 0, \quad (42)$$

$$b_5 + b_6 = 0, \quad (43)$$

$$2b_2 + 3b_3 + 4b_4 + 5b_5 + 6b_6 = -2. \quad (44)$$

Из уравнений (10)–(12) следует:

$$-RT \ln(K_{\text{ок}}) = \Delta G_{\text{ок}}^0 = \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - \mu_{\text{V}_\text{O}}^0 + 2\mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2(\text{г})}^0, \quad (45)$$

$$-RT \ln(K_{\text{д}}) = \Delta G_{\text{д}}^0 = \mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0, \quad (46)$$

$$-RT \ln(K_{\text{эо}}) = \Delta G_{\text{эо}}^0 = \mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_6}^0 - \mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{B}_5}^0, \quad (47)$$

Из уравнений (92)–(96) находим:

$$b_2 = b_4 + b_6 + 2. \quad (48)$$

$$b_3 = -2b_4 - b_6 - 2, \quad (49)$$

$$b_5 = -b_6, \quad (50)$$

Подставляя (48)–(50) в уравнение (33) с учетом (45)–(47), получаем:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}} &= [2\mu_{\text{B}_3}^0 + \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - 2\mu_{\text{B}_2}^0 - \mu_{\text{V}_\text{O}}^0] - b_4 \cdot [\mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0] - \\ &\quad - b_6 \cdot [\mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_6}^0 - \mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{B}_5}^0] - T \cdot s_{\text{O конф}} = \\ &= (\Delta G_{\text{ок}} - 2\Delta G_{\text{д}}) - b_4 \cdot \Delta G_{\text{д}} - b_6 \cdot \Delta G_{\text{эо}} + \mu_{\text{O}}^0 - T \cdot s_{\text{O конф}}. \end{aligned} \quad (51)$$

Из уравнения (51) получаем выражения для парциальной молярной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии кислорода:

$$\Delta\mu_{\text{O}} = (\Delta G_{\text{ок}} - 2\Delta G_{\text{д}}) - \frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta G_{\text{д}} - \frac{\partial[\text{Mo}^{6+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta G_{\text{эо}} - T \cdot s_{\text{O конф}}, \quad (52)$$

$$\Delta h_{\text{O}} = (\Delta H_{\text{ок}} - 2\Delta H_{\text{д}}) - \frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta H_{\text{д}} - \frac{\partial[\text{Mo}^{6+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta H_{\text{эо}}, \quad (53)$$

$$\Delta s_{\text{O}} = (\Delta S_{\text{ок}} - 2\Delta S_{\text{д}}) - \frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta S_{\text{д}} - \frac{\partial[\text{Mo}^{6+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta S_{\text{эо}} - T \cdot s_{\text{O конф}}. \quad (54)$$

Конфигурационную энтропию находим в приближении Стирлинга [126]:

$$S_{\text{конф}} = -R \cdot \sum_i x_i \ln(x_i). \quad (55)$$

$$s_{\text{O конф}} = -\frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial \delta} = R \cdot \left[\begin{array}{l} b_2 \cdot (\ln(B_2) + 1) + b_3 \cdot (\ln(B_3) + 1) + \\ + b_4 \cdot (\ln(B_4) + 1) + b_5 \cdot (\ln(B_5) + 1) + \\ + b_6 \cdot (\ln(B_6) + 1) + \ln\left(\frac{\delta - w}{3 - \delta}\right) \end{array} \right] =$$

$$= R \cdot \left[b_4 \cdot \ln\left(\frac{B_2 B_4}{B_3^2}\right) + b_6 \cdot \ln\left(\frac{B_2 B_6}{B_3 B_5}\right) + \ln\left(\frac{B_2^2 (\delta - w)}{B_3^2 (3 - \delta)}\right) \right]. \quad (56)$$

Возвращаясь к прежним обозначениям, уравнение (56) можно переписать в виде:

$$s_{\text{O конф}} = R \cdot \left(\frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \ln(K_{\text{д}}) + \frac{\partial[\text{Mo}^{6+}]}{\partial \delta} \cdot \ln(K_{\text{эо}}) + \ln\left(\frac{K_{\text{д}}^2}{K_{\text{ок}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}\right) \right). \quad (57)$$

Выражения для частных производных находим из решения системы уравнений (40)–(44):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{b_4 + b_6 + 2}{B_2} + \frac{b_4}{B_4} = \frac{2(-2b_4 - b_6 - 2)}{B_3^2} \\ \frac{-b_6}{B_5} + \frac{-2b_4 - b_6 - 2}{B_3} = \frac{b_4 + b_6 + 2}{B_2} + \frac{b_6}{B_6} \end{array} \right., \quad (58)$$

$$b_4 = \frac{2R \cdot (B_2 + B_3 - B_2 B_3 \cdot Q)}{(2B_2 + B_3) \cdot (Q - R)}, \quad (59)$$

$$b_6 = \frac{2(B_2 B_3 \cdot R - B_2 - B_3)}{B_2 B_3 \cdot (Q - R)}, \quad (60)$$

где $R = \frac{(2B_2 + B_3) \cdot (B_3^2 + 2B_2) \cdot B_4}{B_2 B_3 \cdot ((B_2 + B_4) \cdot B_3^2 + 4B_2 B_4)}$ и $Q = \frac{1}{B_2} + \frac{1}{B_3} + \frac{1}{B_5} + \frac{1}{B_6}$.

Известно, что парциальные молярные энтальпия и энтропия кислорода крайне чувствительны к точности данных по кислородной нестехиометрии [127]. Следовательно, совпадение парциальных молярных свойств, рассчитанных с использованием уравнений (30) и (31), со значениями, выведенными из статистических термодинамических моделей (уравнения (53) и (54)), служит надежным индикатором адекватности выбранной модели.

Зависимости парциальной молярной энтальпии от содержания кислорода, представленные на рис. 10 (а, б) и рассчитанные на основе исходных экспериментальных данных для $\text{Nd}_x \text{Sr}_{1-x} \text{Fe}_{0.8} \text{Mo}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$, выглядят существенно

искаженными вследствие влияния примеси гексаферрита стронция. В частности, разложение $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к аномальному росту парциальных молярных энтальпии и энтропии кислорода при снижении его содержания. В то же время термодинамические функции, полученные из реконструированных данных (рис. 10 (в–е)), демонстрируют хорошее соответствие результатам статистического моделирования, что подтверждает корректность и надежность предложенного метода очистки данных.

Концентрации ионов железа и молибдена в разных степенях окисления в оксидах в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ рассчитаны с использованием параметров, приведенных в табл. 2. Результаты, представленные на рис. 11, показывают, что в исследованном диапазоне парциальных давлений кислорода значительная часть молибдена восстанавливается до степени окисления 5+. Напротив, относительная доля железа, переходящего в состояние +2, не превышает 10% в данных условиях. Согласно рис. 11 (а, б), основным эффектом замещения стронция неодимом в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ является снижение концентрации ионов Fe^{4+} и сопутствующее увеличение содержания ионов Fe^{2+} , что обусловлено компенсацией избыточного положительного заряда при замещении Sr^{2+} на Nd^{3+} . В восстановительных условиях концентрация носителей заряда (электронов), локализованных на ионах железа, возрастает более чем в полтора раза при замещении 20 мол.% стронция неодимом. Несмотря на то, что это сопровождается примерно 15 %-м снижением концентрации электронов на ионах молибдена, суммарный эффект должен привести к росту общей электронной проводимости. Данный эффект может рассматриваться как инструмент оптимизации функциональных свойств топливных электродов ТОТЭ и высокотемпературных электролизеров.

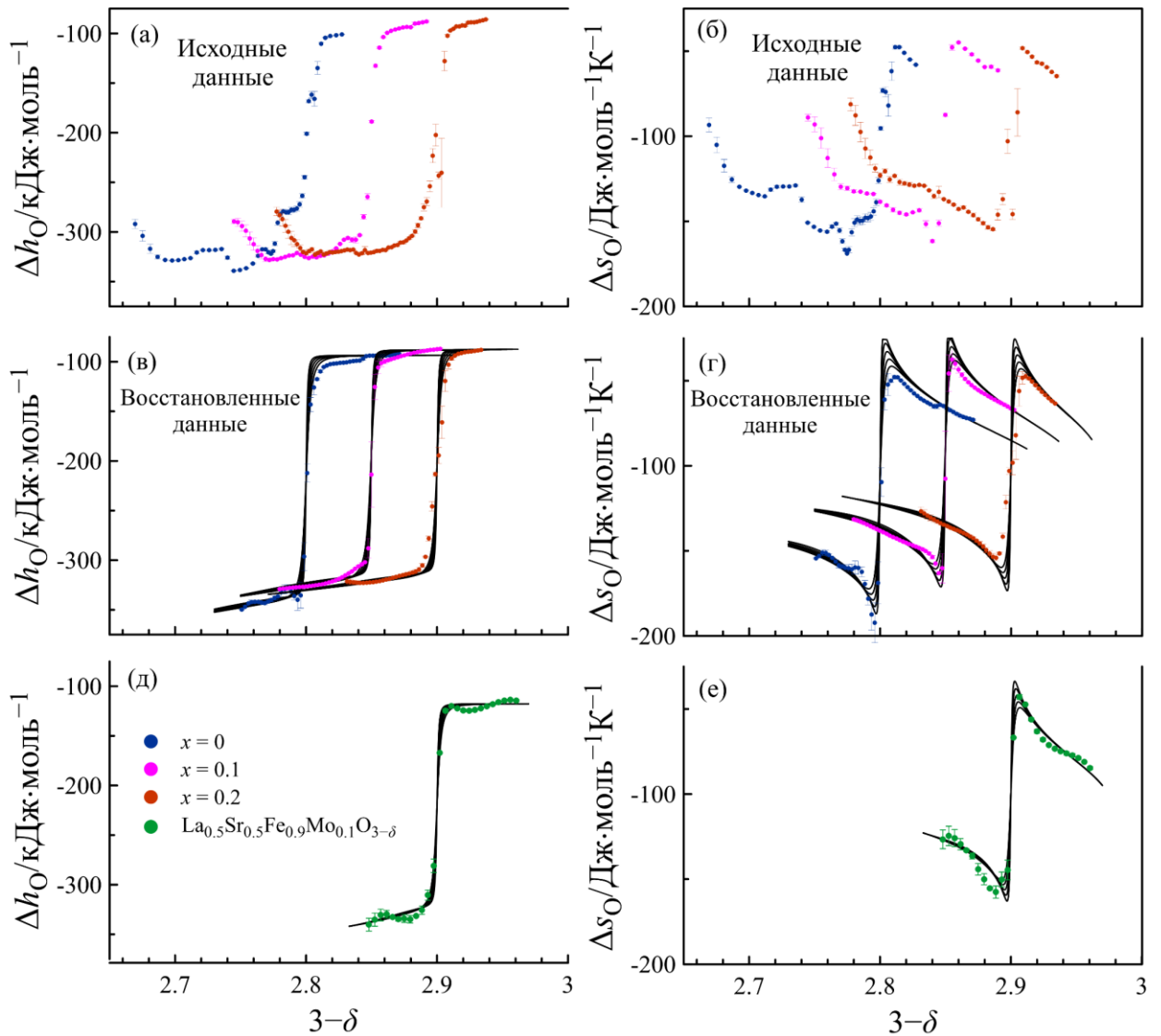


Рисунок 10. Парциальные молярные энтальпия и энтропия кислорода в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах. Результаты, рассчитанные по экспериментальным данным с использованием уравнений (30) и (31), обозначены символами. Результаты, полученные методом статистического термодинамического моделирования с использованием уравнений (53) и (54), представлены сплошными линиями.

В случае $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 11 (в, г)), ионы Fe^{3+} преобладают во всей изученной области. Максимальная концентрация Fe^{4+} при высоких p_{O_2} составляет около 15 % от общего содержания железа, тогда как доля Fe^{2+} при низких p_{O_2} не достигает и 7 %. В отличие от железа, концентрация Mo^{5+} сопоставима с концентрацией Mo^{6+} и даже превышает ее при низком парциальном давлении кислорода, что свидетельствует о более высокой способности ионов молибдена к восстановлению. Термодинамические параметры (табл. 2) подтверждают, что

равновесие реакции электронного обмена смещено в сторону Mo^{5+} ; таким образом, носители n -типа предпочтительно локализуются на молибдене, а не железе.

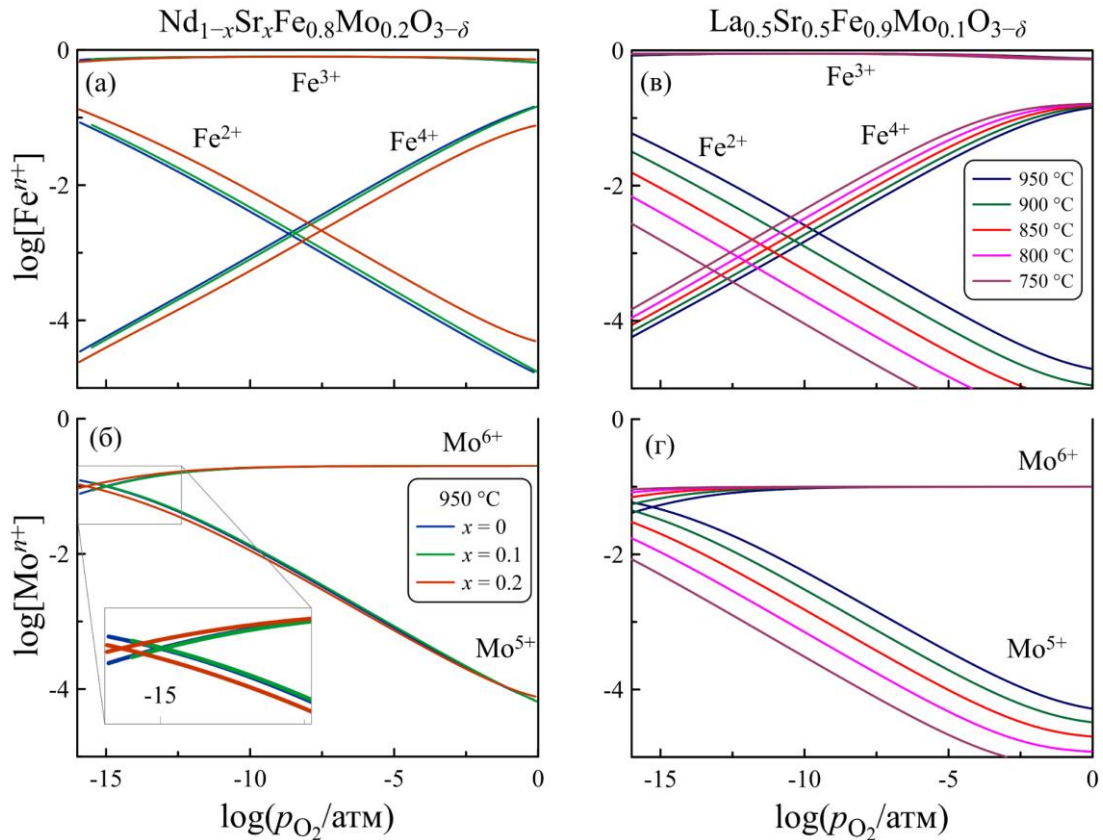


Рисунок 11. Зависимости концентраций ионов железа и молибдена в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры.

3.4. Изучение электропроводности и моделирование переноса заряда

Общий подход к анализу электропроводности в оксидных материалах со смешанной проводимостью предполагает, что электроны, электронные дырки и ионы кислорода вносят вклад в перенос заряда [128]:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p + \sigma_i, \quad (61)$$

где σ , σ_n , σ_p и σ_i – полная, электронная, дырочная и кислород-ионная проводимости, соответственно.

Вклад кислород-ионной проводимости можно выразить следующим образом [33]:

$$\sigma_i = N \cdot e \cdot 2 \cdot (3 - \delta - 6 \cdot 0.1) \cdot \mu_i, \quad (62)$$

где N – количество элементарных ячеек $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в единице объема;

e – элементарный заряд;

множитель 2 учитывает заряд иона кислорода;

множитель $6 \cdot 0.1$ учитывает, что кислородные ионы из шестикратного окружения молибдена не могут участвовать в процессе переноса (поправкой, учитывающей вероятность образования кластеров из двух ионов молибдена с общим ионом кислорода, пренебрегаем);

μ_i – подвижность ионов кислорода, которая зависит от числа доступных анионных вакансий:

$$\mu_i = \mu_i^0 \cdot (\delta - w), \quad (63)$$

где μ_i^0 – параметр подвижности ионов кислорода, не зависящий от концентрации носителей заряда.

Учитывая, что все электронные носители в перовскитоподобных ферритах локализованы и что перенос электронов и дырок происходит по механизму прыжкового переноса [72, 73], парциальные проводимости носителей n - и p -типа могут быть выражена следующим образом:

$$\sigma_n = N \cdot e \cdot n \cdot \mu_n = N \cdot e \cdot ([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Mo}^{5+}]) \cdot \mu_n, \quad (64)$$

$$\sigma_p = N \cdot e \cdot p \cdot \mu_p = N \cdot e \cdot [\text{Fe}^{4+}] \cdot \mu_p, \quad (65)$$

где μ_n и μ_p – подвижность носителей n - и p -типа соответственно, которая зависит от количества доступных мест для их перемещения. В первом приближении можно предположить, что все ионы Fe^{3+} и Mo^{6+} доступны для миграции электронов, тогда выражение для подвижности носителей n -типа можно записать следующим образом:

$$\mu_n = \mu_n^0 \cdot ([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Mo}^{6+}]), \quad (66)$$

где μ_n^0 – параметр подвижности электронов, зависящий только от температуры.

В отличие от подвижности электронов, подвижность дырок в перовскитоподобных ферритах часто демонстрирует сильную зависимость от содержания кислорода, например в $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_{3-\delta}$ [129] и $\text{SrFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [130]. Данная зависимость, наиболее вероятно, обусловлена отрицательным влиянием кислородных вакансий на целостность сети Fe–O–Fe, которая обеспечивает каналы для переноса дырок. Кроме того, содержание кислорода может влиять на подвижность посредством изменения параметров решетки. Таким образом, зависимость подвижности от содержания кислорода может быть довольно сложной. В данной работе используется полиномиальная аппроксимация второй степени. Для удобства вместо содержания кислорода в качестве фактора, влияющего на подвижность, можно использовать концентрацию ионов Fe^{4+} :

$$\mu_p = [\text{Fe}^{3+}] \cdot (\mu_p^0 + \mu_p^1 \cdot [\text{Fe}^{4+}] + \mu_p^2 \cdot [\text{Fe}^{4+}]^2), \quad (67)$$

где μ_p^0 – параметр подвижности, зависящий только от температуры;

μ_p^1 и μ_p^2 – параметры подвижности, независящие от температуры.

Температурная зависимость параметров подвижности может быть выражена следующим образом:

$$\mu_k^0 = \frac{b_k}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\mu,k}}{k_B \cdot T}\right), \quad (68)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $E_{\mu,k}$ и b_k – энергия активации и предэкспоненциальный множитель для подвижности рассматриваемого типа носителей заряда.

На рис. 12 символами показана электропроводность $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, измеренная в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Комбинация уравнений (61)–(68) позволяет получить выражение, аппроксимация экспериментальных данных которым дает хорошее соответствие, как видно на рис. 12, где результаты расчетов представлены сплошными линиями. Полученные параметры описания приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры подвижности ионов кислорода и носителей заряда n - и p -типа в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

| Параметр | Величина |
|--|-----------------|
| $E_{\mu i}$, эВ | 0.80 ± 0.02 |
| b_i , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}$ | 520 ± 20 |
| $E_{\mu n}$, эВ | 0.34 ± 0.01 |
| b_n , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}$ | 300 ± 20 |
| $E_{\mu p}$, эВ | 0.23 ± 0.01 |
| b_p , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}$ | 840 ± 40 |

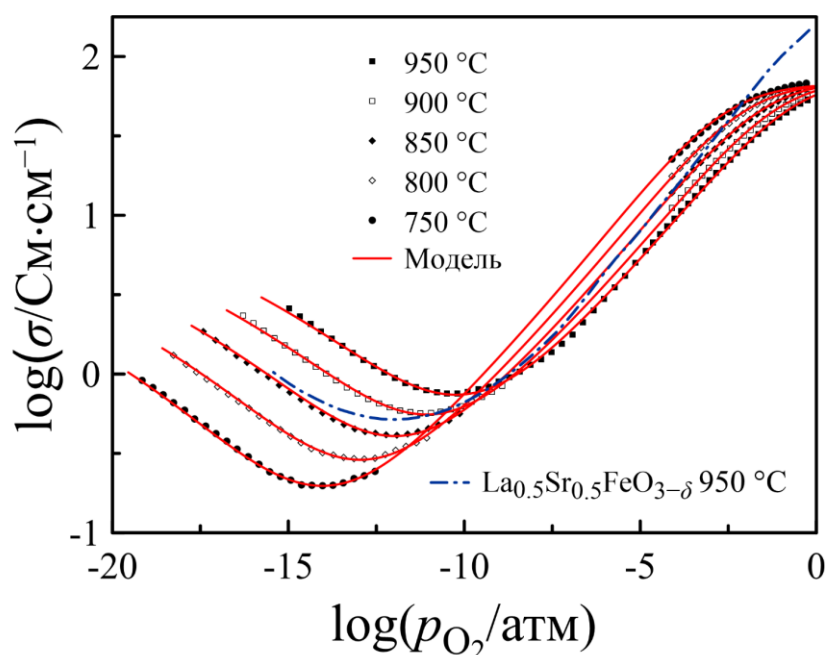


Рисунок 12. Зависимость общей электропроводности $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры. Данные для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ взяты из [15].

На рис. 13 представлена подвижность всех носителей заряда в зависимости от содержания кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при различных температурах. Данные по подвижности носителей заряда в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ при 950 °C представлены для того, чтобы проследить влияние замещения молибденом. Видно, что подвижности ионов кислорода, а также носителей заряда n - и p -типа являются термически активированными во всем экспериментальном диапазоне. Значения подвижности и энергии активации сопоставимы со значениями для ферритов близкого состава [15]. Снижение подвижности ионов при увеличении содержания кислорода объясняется уменьшением числа анионных вакансий, обеспечивающих

миграцию ионов кислорода. Чрезвычайно сильная зависимость подвижности носителей n -типа от содержания кислорода отражает соответствующую зависимость концентрации ионов Fe^{3+} от парциального давления кислорода (рис. 11). Что касается подвижности носителей p -типа, то ее слабое увеличение с ростом содержания кислорода до 2.9, вероятно, имеет ту же природу, что и в случае носителей n -типа.

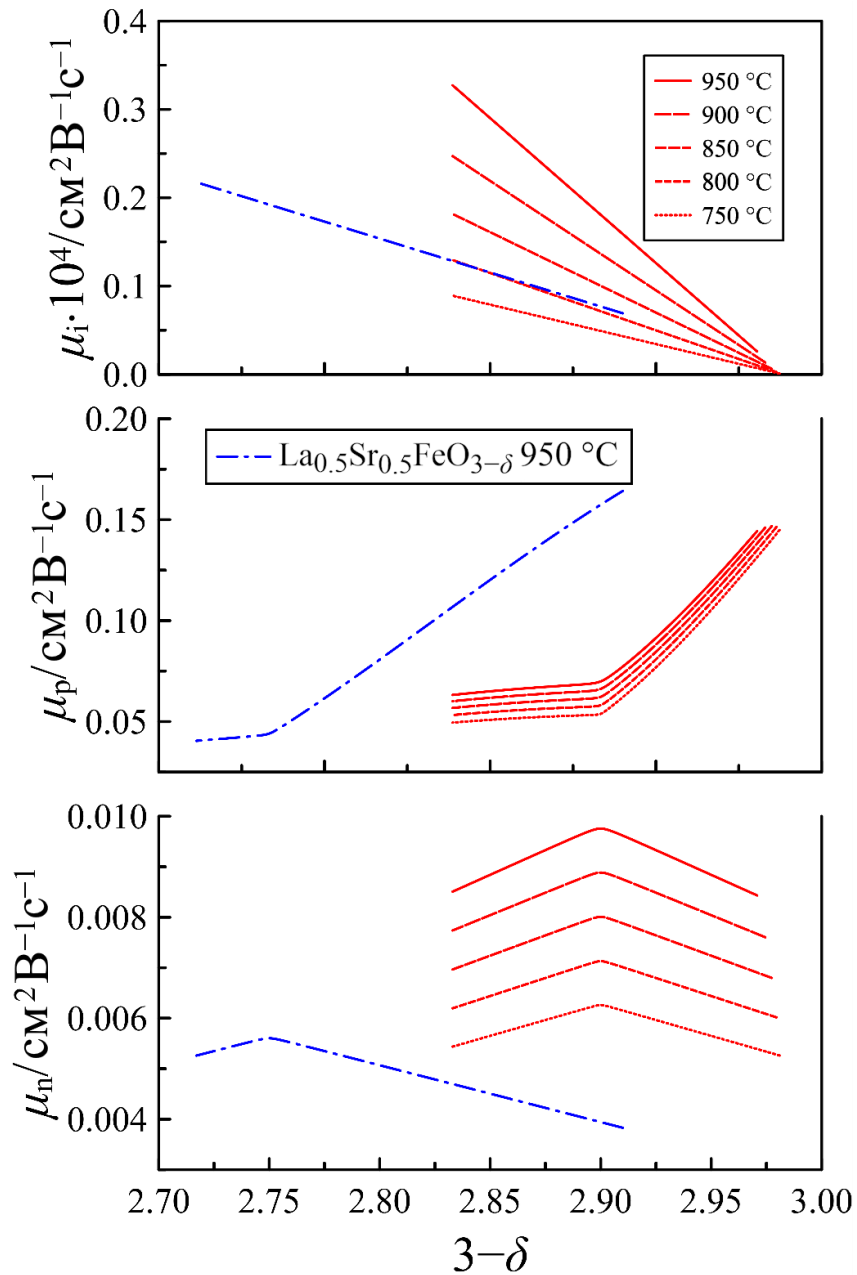


Рисунок 13. Подвижность ионов кислорода, электронных дырок и электронов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах. Данные для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ взяты из [15].

Сравнение с аналогичными данными для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ показывает, что замещение железа молибденом приводит к некоторому увеличению подвижности ионов кислорода, несмотря на уменьшение числа кислородных вакансий. Этот эффект, скорее всего, обусловлен стерическим фактором. В частности, параметр псевдокубической решетки оксида $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (3.917(5) Å) существенно больше соответствующего параметра $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (3.888 Å [11]). Более высокая подвижность электронных дырок в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при низком содержании кислорода может быть обусловлена менее дефектной транспортной сетью *p*-типа Fe–O–Fe. Напротив, при высоком содержании кислорода подвижность носителей *p*-типа в этом составе ниже, что можно объяснить присутствием ионов молибдена в *B*-позициях. Последние поддерживают стабильную степень окисления $6+$ и, как следствие, не участвуют в переносе дырок, усложняя его аналогично кислородным вакансиям.

Подвижность носителей *n*-типа в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ существенно выше, чем в составе без молибдена. Следует отметить, что общий эффект замещения железа молибденом весьма благоприятен для эксплуатационных свойств оксида в высокотемпературных электрохимических приложениях. Значительное снижение концентрации кислородных вакансий, сопровождающее замещение, приведет к улучшению термомеханических характеристик, но при этом снижение ионной проводимости не столь велико. Например, значение кислород-ионной проводимости в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ при 950 °C вблизи *n-p* перехода составляет около $0.24 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что более чем в два раза выше, чем у наиболее распространенного твердого электролита YSZ с содержанием 8 мол.% оксида иттрия [116]. В то же время замещение обеспечивает существенное увеличение проводимости в восстановительных условиях, в частности с 0.9 до $2.6 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 950 °C и $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-15}$ атм. Этот эффект связан с увеличением проводимости *n*-типа за счет увеличения как концентрации, так и подвижности носителей заряда.

3.5. Выводы по главе

В данной главе продемонстрировано негативное воздействие незначительного количества примеси $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в перовскитоподобных ферритах на качество данных о кислородной нестехиометрии. Для нивелирования этого влияния разработан метод восстановления данных на основе результатов измерения образцов, содержащих фазу $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Апробация методики проведена на данных, полученных для модельной смеси $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Достоверность подхода подтверждена точным определением количественного содержания примеси в смеси. Эффективность метода дополнительно верифицирована путем статистического моделирования равновесия дефектов в $\text{SrFe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с использованием скорректированных данных. Полученные термодинамические параметры реакций дефектообразования хорошо согласуются с величинами, рассчитанными для чистых оксидов, что подтверждает корректность процедуры восстановления. Предложенный алгоритм успешно применен для анализа содержания кислорода в сериях $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и оксиде $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, содержащих примесь гексаферрита в количестве, не регистрируемом методом рентгеновской дифракции.

Проведен комплексный анализ содержания кислорода и электропроводности в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. Данные по нестехиометрии успешно аппроксимированы в рамках модели, учитывающей реакции окисления, диспропорционирования заряда и электронного обмена между молибденом и железом. Рассчитанные концентрации носителей заряда использованы для интерпретации результатов электропроводности. Анализ показал, что замещение 10 % железа молибденом позволяет в три раза увеличить электронную проводимость при сохранении высокой кислород-ионной проводимости. Результат имеет прямое практическое значение. Можно ожидать, что $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ будет востребован в качестве материала электрохимических устройств.

ГЛАВА 4. ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ

4.1. Изучение структуры

4.1.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Результаты обработки дифрактограмм ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 14 и в табл. 4. Полученные значения R -факторов и параметра GOF (*Goodness Of Fit* – адекватность модели) свидетельствуют о том, что синтезированные ферриты стронция-церия $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ являются однофазными.

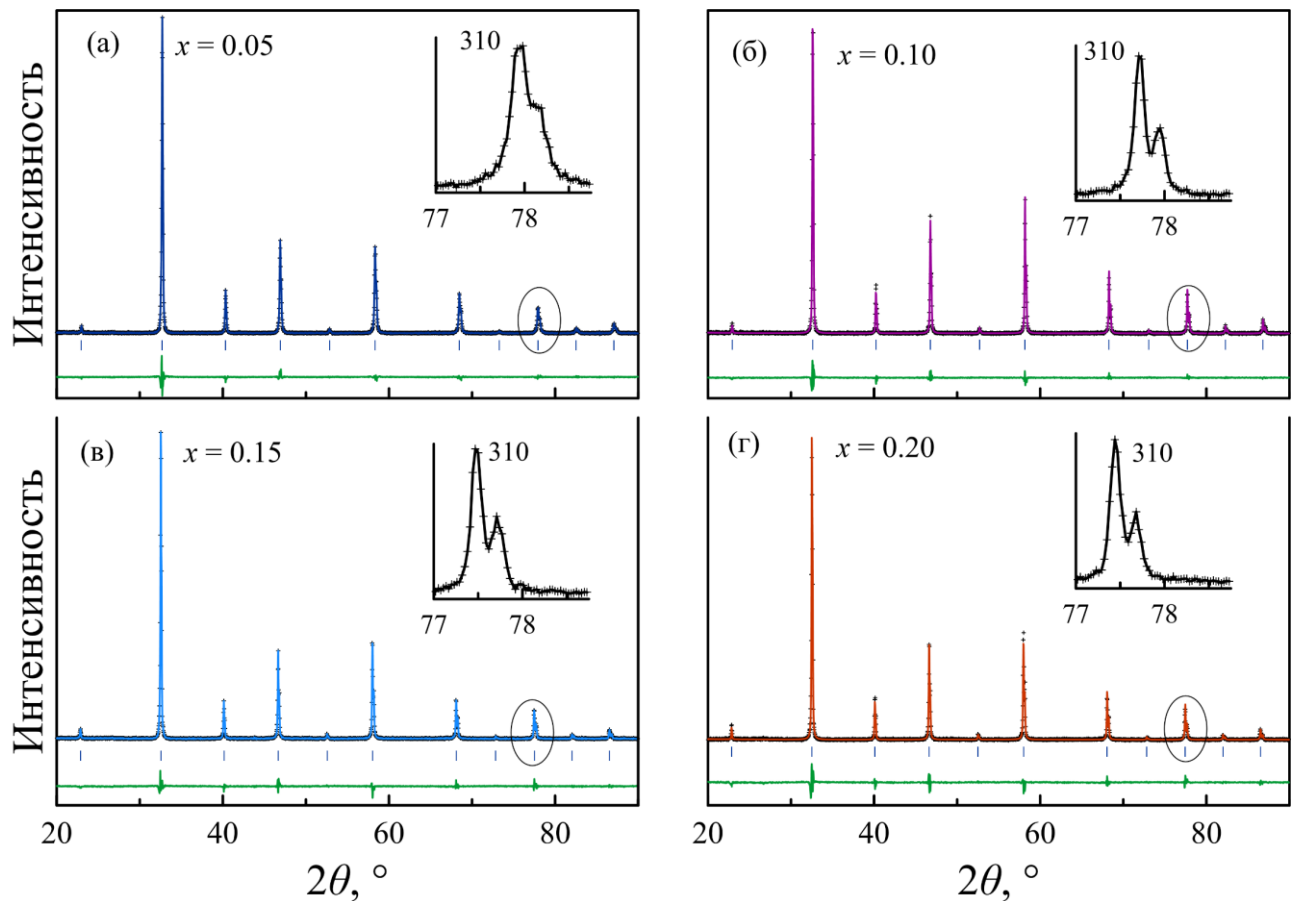


Рисунок 14. Дифрактограммы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Таблица 4. Результаты описания дифрактограмм $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

| x | П.Г. | a , Å | wR, % | wR _{мин} , % | GOF |
|---------|--------------|----------|-------|-----------------------|------|
| 0 [131] | $Pm\bar{3}m$ | 3.857(1) | – | – | – |
| 0.05 | $Pm\bar{3}m$ | 3.871(3) | 12.10 | 9.73 | 1.24 |
| 0.10 | $Pm\bar{3}m$ | 3.881(4) | 12.22 | 9.86 | 1.24 |
| 0.15 | $Pm\bar{3}m$ | 3.888(3) | 13.06 | 10.08 | 1.30 |
| 0.20 | $Pm\bar{3}m$ | 3.888(2) | 13.08 | 9.75 | 1.36 |

Параметр элементарной ячейки $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ линейно увеличивается при росте содержания церия в оксиде до $x = 0.15$, тогда как при $x = 0.20$ зависимость сильно отклоняется от начального тренда (рис. 15). Аналогичное поведение параметра кристаллической решетки в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ получено ранее в работе [21]. Параметр элементарной ячейки $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ увеличивается с увеличением содержания церия, хотя ионный радиус Ce^{4+} ($R_{\text{CN}12} = 114$ пм [121]) меньше, чем радиус Sr^{2+} ($R_{\text{CN}12} = 144$ пм [121]). Данный эффект следует отнести к восстановлению ионов Fe^{4+} ($R_{\text{CN}6} = 57.6$ пм [121]) до более крупных ионов Fe^{3+} ($R_{\text{CN}6} = 64.6$ пм [121]) за счет компенсации заряда при замене Sr^{2+} на Ce^{4+} . Необходимо отметить: хотя параметр решетки состава $x = 0.2$ отклоняется от исходной линейной зависимости от содержания церия, рентгенограмма оксида не выявляет примесных фаз (рис. 14). Это может быть связано с тем, что параметр элементарной ячейки $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ определяется преимущественно состоянием подрешетки железа (позиция B), в то время как при $x > 0.15$, доминирующее влияние начинает оказывать размер катиона в позиции A.

4.1.2. Система $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Замещение лантана на церий в феррите $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ приводит к получению однофазных образцов с орторомбической структурой для $x = 0.05$ – 0.15 , и ромбоэдрической – для $x = 0.20$. Результаты описания соответствующих дифрактограмм представлены на рис. 16 и в табл. 5. При этом параметр псевдокубической ячейки изменяется не столь значительно как в случае феррита,

не содержащего лантан (рис. 15). В $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ эффекты от замещения лантана на ион церия меньшего радиуса и сопутствующая этому компенсация заряда в подрешетке железа оказывают сопоставимое (разнонаправленное) влияние на параметр решетки.

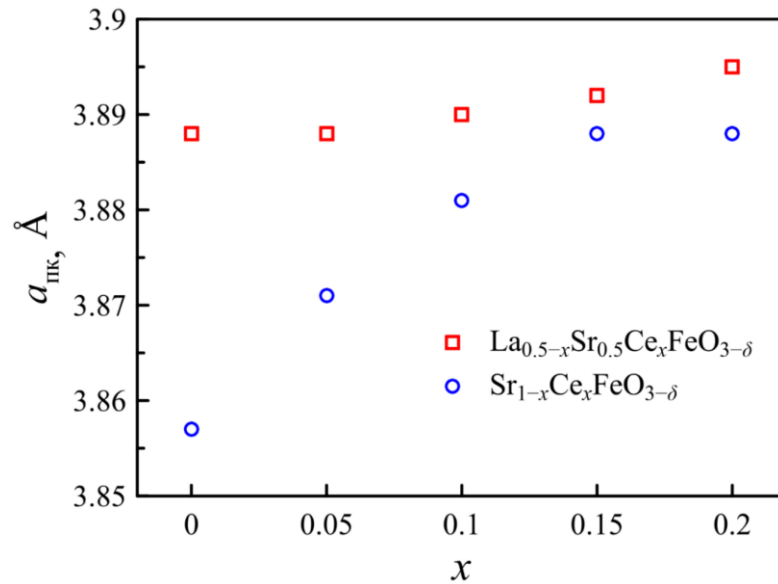


Рисунок 15. Зависимость параметра псевдокубической ячейки $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от содержания церия. Данные для $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ взяты из [131] и [11], соответственно.

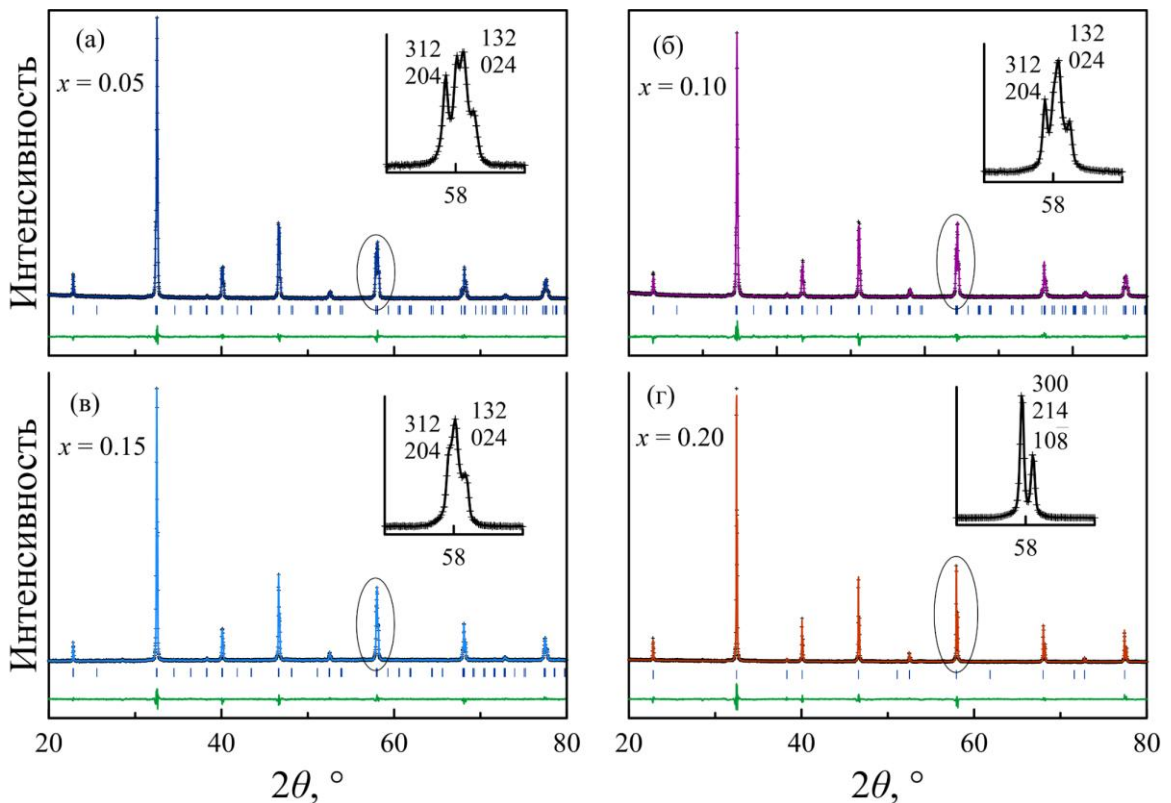


Рисунок 16. Дифрактограммы $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Таблица 5. Результаты описания дифрактограмм $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

| x | П.Г. | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $a_{\text{ПК}}, \text{Å}$ | wR, % | wR _{мин} , % | GOF |
|--------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------------------|-------|-----------------------|------|
| 0 [11] | $R\bar{3}c$ | 5.5094 | 5.5094 | 13.417 | 3.888 | – | – | – |
| 0.05 | $Pbnm$ | 5.4878(1) | 5.5188(1) | 7.7614(2) | 3.888 | 3.49 | 2.85 | 1.22 |
| 0.10 | $Pbnm$ | 5.4923(2) | 5.5189(2) | 7.7676(2) | 3.890 | 2.57 | 1.92 | 1.34 |
| 0.15 | $Pbnm$ | 5.500(1) | 5.512(2) | 7.779(4) | 3.892 | 3.62 | 2.66 | 1.36 |
| 0.20 | $R\bar{3}c$ | 5.5081(2) | 5.5081(2) | 13.489(1) | 3.895 | 3.08 | 2.09 | 1.47 |

4.1.3. Система $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

Как показано на рис. 17, $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ демонстрируют образование однофазных перовскитоподобных оксидов. Анализ полученных дифракционных картин по методу Ритвельда позволяет определить кристаллическую структуру и параметры решетки, которые представлены в табл. 6. Наряду с появлением дополнительных пиков в дифрактограммах составов с $y = 0.35$ и 0.5 , также наблюдается их заметное расщепление, особенно при больших углах. Если для состава $y = 0.35$ это очевидно визуально, то в случае $y = 0.5$ ситуация сложнее. Наиболее интенсивные пики этого состава могут быть проиндексированы в кубической пространственной группе, однако R -факторы при этом относительно высоки, а уширение пиков не может быть полностью описано параметрами, связанными с прибором или размерами зерен. Как видно из табл. 6, наилучший результат получен в орторомбической пространственной группе. Учитывая, что параметры a и b относительно близки, пики состава $y = 0.5$ расположены в непосредственной близости друг от друга и визуально сливаются.

Увеличение содержания лантана способствует искажению решетки: оксид с $y = 0.1$ имеет кубическую симметрию, в то время как составы с $y = 0.35$ и 0.5 – орторомбическую, что согласуется с литературными данными для состава $y = 0.85$ [132]. Параметр псевдокубической элементарной ячейки $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ увеличивается с ростом содержания лантана. Такое поведение может быть связано с восстановлением железа вследствие компенсации заряда при замене Sr^{2+} на La^{3+} , как и в ранее рассмотренных ферритах. Однако на параметр ячейки могут влиять

и другие факторы, такие как изменение содержания кислорода и степень локального искажения кристаллической решетки.

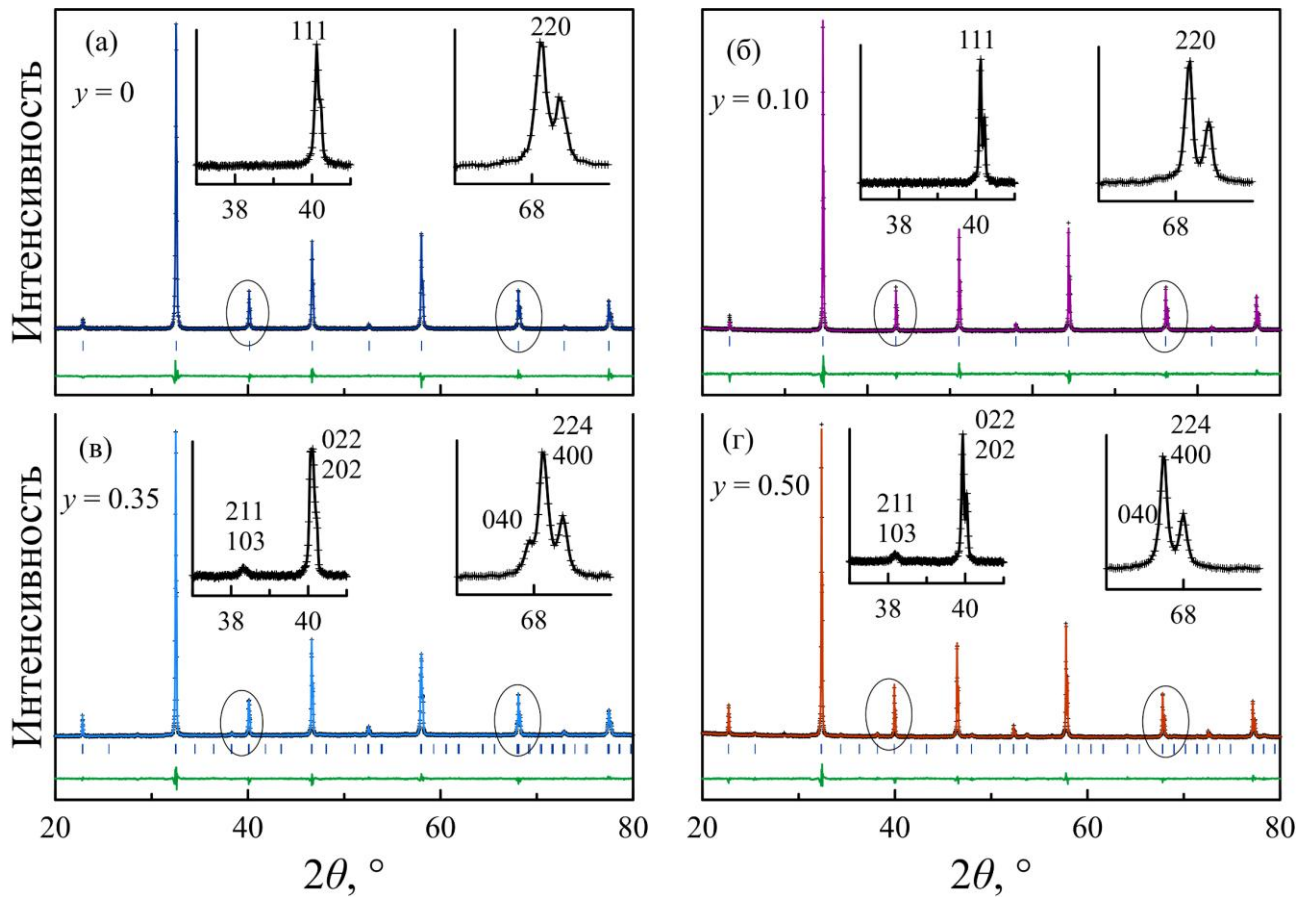


Рисунок 17. Дифрактограммы $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

Таблица 6. Результаты описания дифрактограмм $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

| y | П.Г. | a , Å | b , Å | c , Å | $a_{\text{ПК}}$, Å | wR, % | wR _{мин} , % | GOF |
|---------------|--------------|----------|----------|----------|---------------------|-------|-----------------------|------|
| 0 | $Pm\bar{3}m$ | 3.888(3) | 3.888(3) | 3.888(3) | 3.888 | 13.06 | 10.08 | 1.30 |
| 0.10 | $Pm\bar{3}m$ | 3.888(1) | 3.888(1) | 3.888(1) | 3.888 | 3.32 | 2.22 | 1.50 |
| 0.35 | $Pbnm$ | 5.500(1) | 5.512(2) | 7.779(4) | 3.892 | 3.62 | 2.66 | 1.36 |
| 0.50 | $Pbnm$ | 5.521(1) | 5.523(2) | 7.806(4) | 3.904 | 3.60 | 2.65 | 1.36 |
| 0.85 [132] | $Pbnm$ | 5.572 | 5.603 | 7.821 | 3.931 | — | — | — |

4.2. Исследование кислородной нестехиометрии и моделирование равновесия дефектов

Экспериментальные данные по содержанию кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 18–20. Как видно из графиков, оксид $\text{Sr}_{0.80}\text{Ce}_{0.20}\text{FeO}_{3-\delta}$ нестабилен в восстановительных условиях, в связи с чем он исключен из дальнейшего рассмотрения.

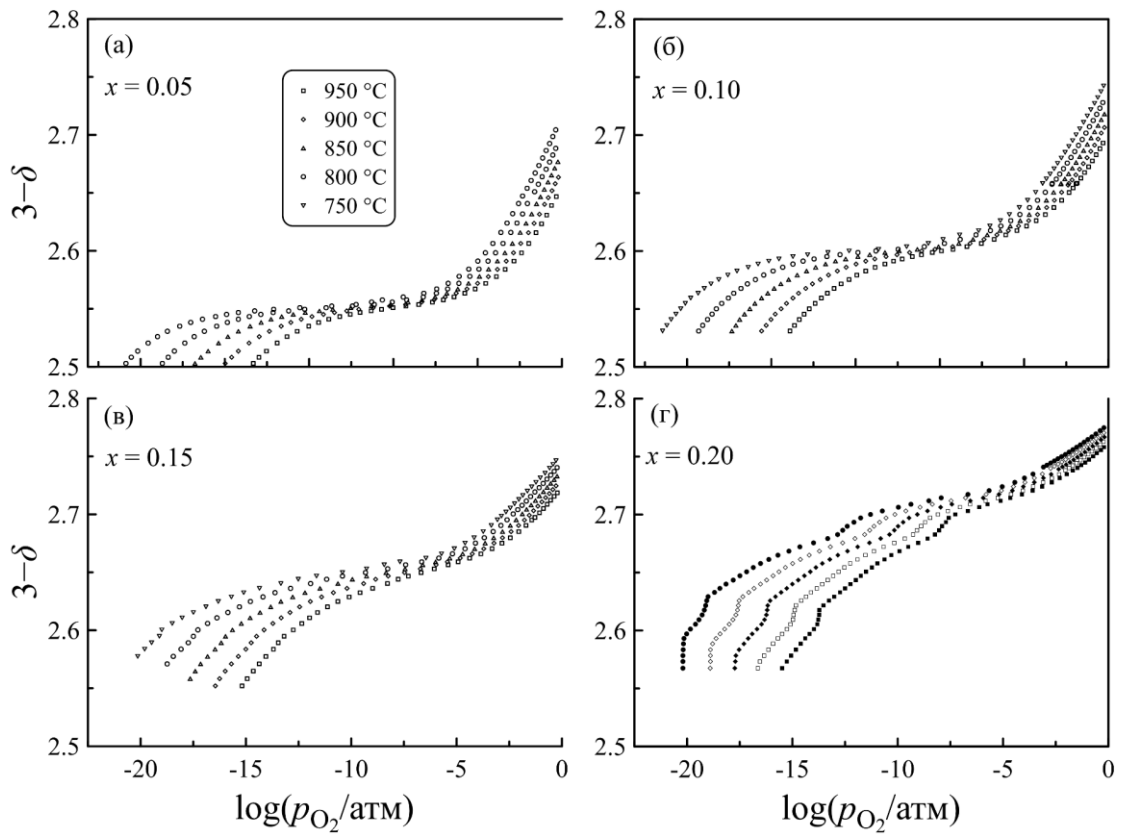


Рисунок 18. Экспериментальные данные по содержанию кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

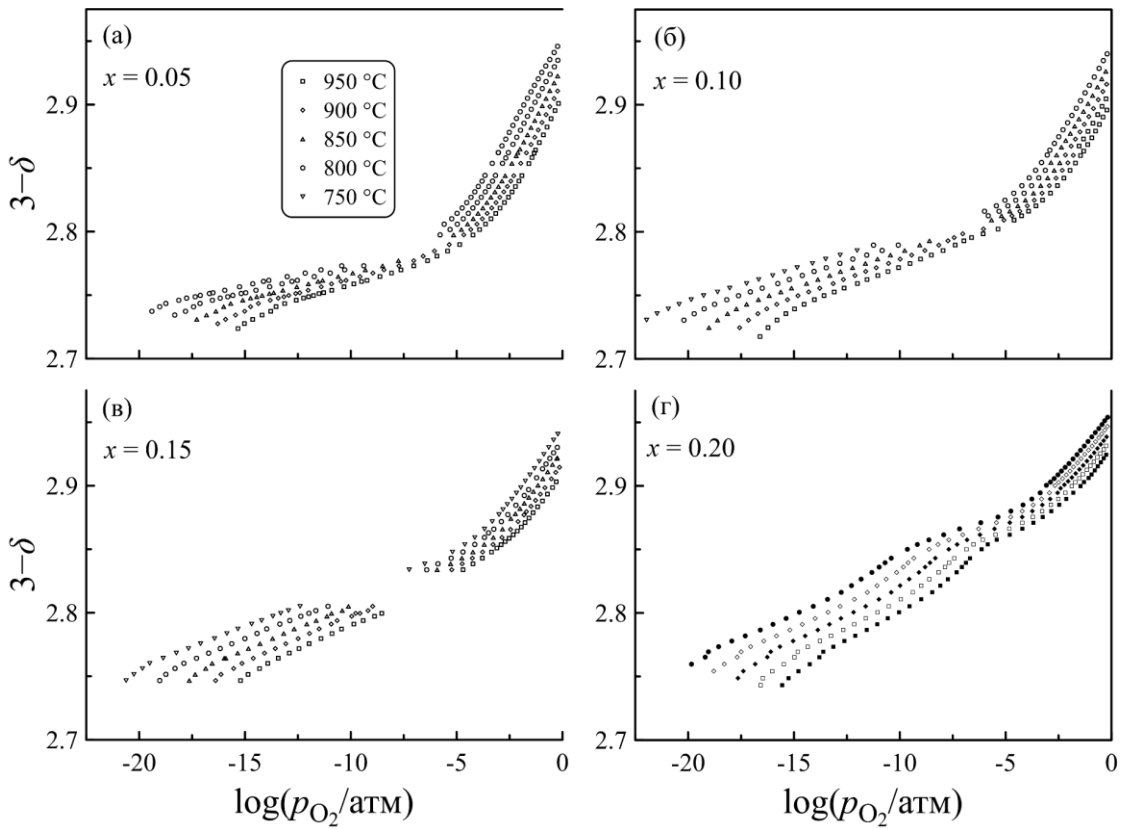


Рисунок 19. Экспериментальные данные по содержанию кислорода в $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

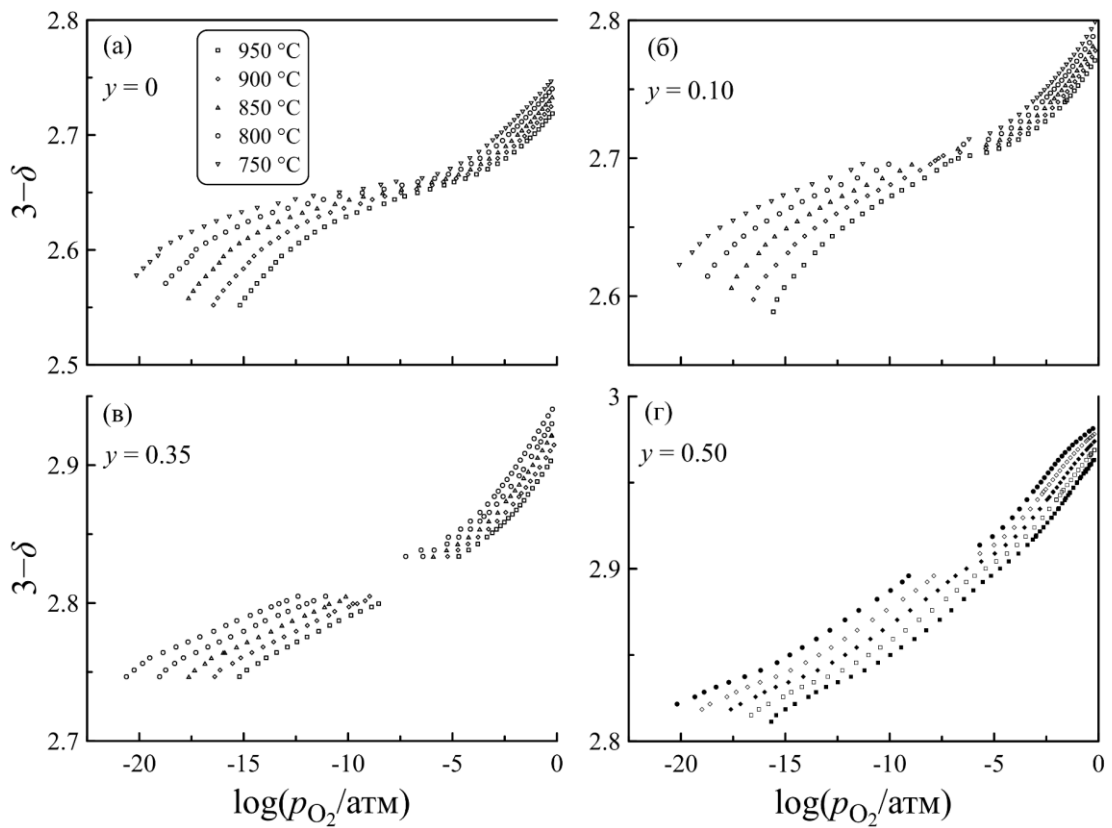
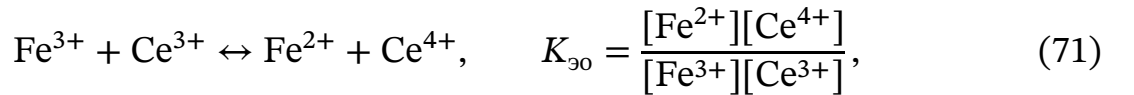
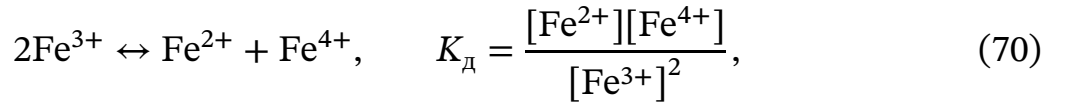
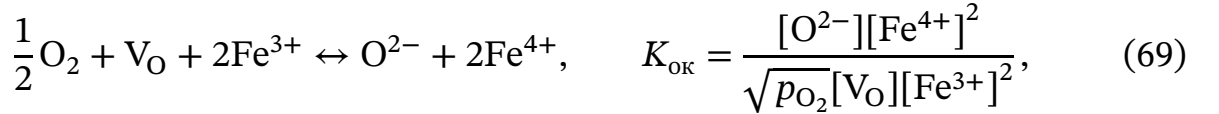


Рисунок 20. Экспериментальные данные по содержанию кислорода в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

Для понимания особенностей совместного поведения железа и церия необходим термодинамический анализ равновесия дефектов в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. В исследуемом диапазоне температур и парциальных давлений кислорода железо может находиться в степенях окисления +2, +3 и +4 [72], а церий – +3 и +4 [133]. С учетом этого состав рассматриваемых оксидов обобщенно можно представить в виде $\text{La}_y^3+\text{Sr}_{1-x-y}^{2+}(\text{Ce}^{3+}\text{Ce}^{4+})_x(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3-\delta}^{2-}$.

Содержание кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в равновесном с окружающим воздухом состоянии при комнатной температуре меньше 3 [22], поэтому модель дефектной структуры учитывает, что часть кислородных вакансий (w) может быть недоступна для внедрения ионов кислорода.

Образование дефектов в $\text{La}_y\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ происходит в результате протекания трех реакций: окисления железа (69), диспропорционирования заряда на ионах железа (70) и электронного обмена между ионами железа и церия (71):



Уравнения материального баланса (72) и условие электронейтральности (73) могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{cases} [\text{La}^{3+}] + [\text{Sr}^{2+}] = 1 - x \\ [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] = x \\ [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{4+}] = 1 \end{cases}, \quad (72)$$

$$2[\text{Sr}^{2+}] + 3[\text{La}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 4[\text{Fe}^{4+}] + 3[\text{Ce}^{3+}] + 4[\text{Ce}^{4+}] = 2[\text{O}^{2-}]. \quad (73)$$

С целью упрощения дальнейших расчетов введем следующие переменные:

$$T_s = \frac{\delta - w - \Delta\delta_{\text{реф}}}{3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}, \quad (74)$$

$$\sqrt{K_1} = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{ок}}}} = \sqrt{\frac{\delta - w - \Delta\delta_{\text{реф}} [\text{Fe}^{3+}]^2}{3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}} [\text{Fe}^{4+}]^2} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \sqrt{T_s} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{4+}]}, \quad (75)$$

$$K_2 = \frac{K_{\text{д}}}{K_{\text{ок}}} = T_s \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{4+}]}, \quad (76)$$

$$K_3 = \frac{K_{\text{д}}}{\sqrt{K_{\text{ок}}} \cdot K_{\text{эо}}} = T_s \cdot \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}, \quad (77)$$

Совместное решение уравнений (72), (74)–(76) позволяет получить выражения для концентраций ионов железа:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{д}}}{K_{\text{ок}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок}} T_s} + K_{\text{д}}}, \quad (78)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{\sqrt{K_{\text{ок}} T_s}}{K_{\text{ок}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок}} T_s} + K_{\text{д}}}, \quad (79)$$

$$[\text{Fe}^{4+}] = \frac{K_{\text{ок}} T_s}{K_{\text{ок}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок}} T_s} + K_{\text{д}}}. \quad (80)$$

Совместное решение уравнений (72), (74) и (77) позволяет получить выражения для концентраций ионов церия:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{x K_{\text{д}}}{\sqrt{K_{\text{ок}} T_s} K_{\text{эо}} + K_{\text{д}}}, \quad (81)$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{x \sqrt{K_{\text{ок}} T_s} K_{\text{эо}}}{\sqrt{K_{\text{ок}} T_s} K_{\text{эо}} + K_{\text{д}}}, \quad (82)$$

Подставляя уравнения (78)–(82) в уравнение (73), получаем уравнение, связывающее парциальное давление кислорода, содержание кислорода в оксидах и термодинамические параметры реакций (69)–(71):

$$5 + 2x + y + \frac{K_{\text{ок}} T_s - K_{\text{д}}}{K_{\text{ок}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок}} T_s} + K_{\text{д}}} - \frac{x K_{\text{д}}}{\sqrt{K_{\text{ок}} T_s} K_{\text{эо}} + K_{\text{д}}} = 2(3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}}) \quad (83)$$

4.2.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Результаты расчетов с использованием уравнения (83) для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 21 сплошными линиями. Видно, что значения, полученные в рамках модели идеального раствора (синие линии), существенно отклоняются от экспериментальных данных в области высоких парциальных давлений кислорода. С другой стороны, расчеты в модели, предполагающей недоступность части вакансий (w), демонстрируют лучшее соответствие эксперименту. Термодинамические параметры реакций образования дефектов представлены в табл. 7; данные для $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ приведены для сравнения [134]. Немонотонное изменение параметров связано с действием нескольких факторов при введении церия. Замещение стронция ионами церия меньшего радиуса приводит к сжатию решетки и соответствующему уменьшению длины связи Fe–O. В то же время значительная разница между радиусами стронция и церия вызывает локальное искажение структуры.

Таблица 7. Термодинамические параметры реакций дефектообразования в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

| | $x = 0$ [134] | $x = 0.05$ | $x = 0.10$ | $x = 0.15$ |
|--|---------------|-----------------|-----------------|-------------|
| $\Delta H_{\text{ок}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | -102.6 | -96.8 ± 0.5 | -92.3 ± 0.7 | -93 ± 2 |
| $\Delta S_{\text{ок}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -87.5 | -76.0 ± 0.4 | -70.1 ± 0.6 | -70 ± 1 |
| $\Delta H_{\text{д}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 122.5 | 133 ± 2 | 134 ± 2 | 157 ± 6 |
| $\Delta S_{\text{д}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 0 | 8 ± 2 | 8 ± 2 | 28 ± 5 |
| $\Delta H_{\text{зо}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | – | -7 ± 7 | -8 ± 2 | 35 ± 9 |
| $\Delta S_{\text{зо}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | – | -37 ± 6 | -38 ± 5 | -4 ± 2 |
| $w \cdot 10^3$ | – | 221 ± 2 | 216 ± 1 | 239 ± 1 |

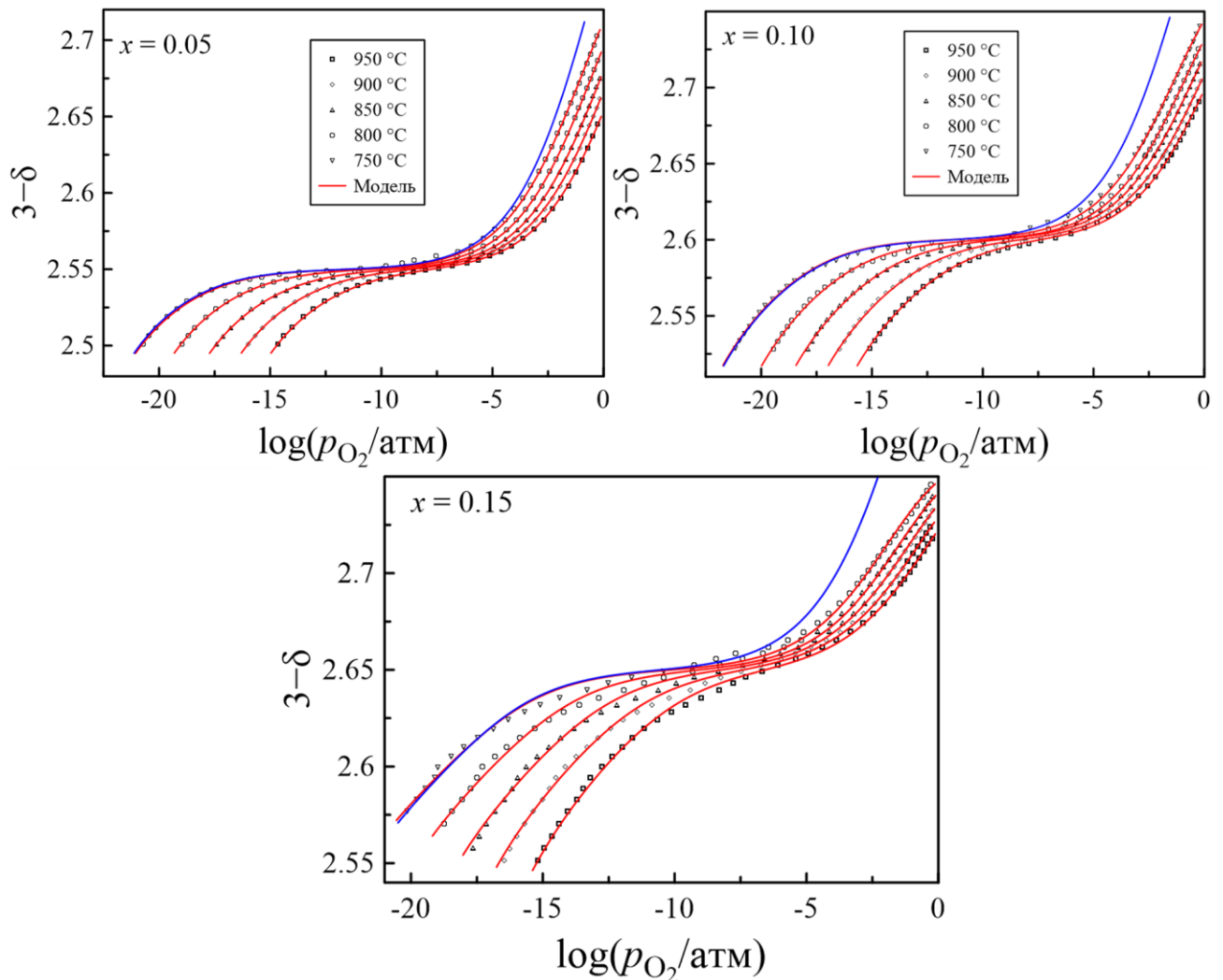


Рисунок 21. Содержание кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Синие линии иллюстрируют результаты расчета в модели, не предполагающей наличие незаполняемых вакансий. Сплошные красные линии представляют результаты расчета согласно уравнению (83).

Энтальпия реакции окисления железа (69) увеличивается по мере роста содержания церия в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ до $x = 0.1$, что указывает на уменьшение энергии связи кислорода в решетке. Наблюдаемая зависимость может быть обусловлена прогрессирующим локальным сжатием решетки из-за внедрения малых ионов церия. Аналогичный эффект ранее обнаружен в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, где замещение стронция меньшим по размеру кальцием приводило к снижению энергии образования кислородных вакансий [134]. Энтальпия реакции электронного обмена (71) демонстрирует немонотонное поведение в ряду $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, меняя знак с отрицательного на положительный при $x = 0.15$. Тем

не менее значения ΔG_{30} изменяются монотонно и при 1000 К незначительно увеличиваются (от ~ 30 кДж/моль для $x = 0.05$ до 40 кДж/моль для $x = 0.15$). Положительные значения ΔG_{30} означают, что равновесие реакции электронного обмена (71) смещено влево, и практически во всем диапазоне p_{O_2} концентрация ионов Se^{3+} будет превышать концентрацию ионов Fe^{2+} .

4.2.2. Система $La_ySr_{0.85-y}Ce_{0.15}FeO_{3-\delta}$

Предварительные расчеты для $La_ySr_{0.85-y}Ce_{0.15}FeO_{3-\delta}$ показали, что ранее использованная модель не позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные (рис. 22 (а–в)). Для улучшения описания было выдвинуто предположение, что не все ионы церия могут участвовать в процессе восстановления. Это позволило добиться более точного моделирования экспериментальных данных (рис. 22 (г–е)), хотя фундаментальная причина эффективности данного эмпирического подхода остается неясной. Можно предположить, что церий может частично проникать в подрешетку железа во время синтеза, где сохраняет степень окисления +4 даже в умеренно восстановительных условиях. В литературе имеются сведения, что в случае $Ca_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$ [135], $Ca_{2/3}Ce_{1/3}Ti_{1/3}Mn_{2/3}O_3$ [136] восстановлению подвергаются оба электроактивных катиона в А- и В-подрешетках, тогда как в $BaCe_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ восстанавливается только Mn [137].

В табл. 8 приведены параметры модели, обеспечивающие хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Для сравнения на рис. 23 представлены результаты для $Sr_{0.85}Ce_{0.15}FeO_{3-\delta}$, рассчитанные в двух вариантах: в исходном (все ионы церия активны) и в новом (часть ионов неактивна). Результаты, полученные в новой модели, лучше согласуются с экспериментом, что подтверждается значениями коэффициента регрессии (0.9979 против 0.9819).

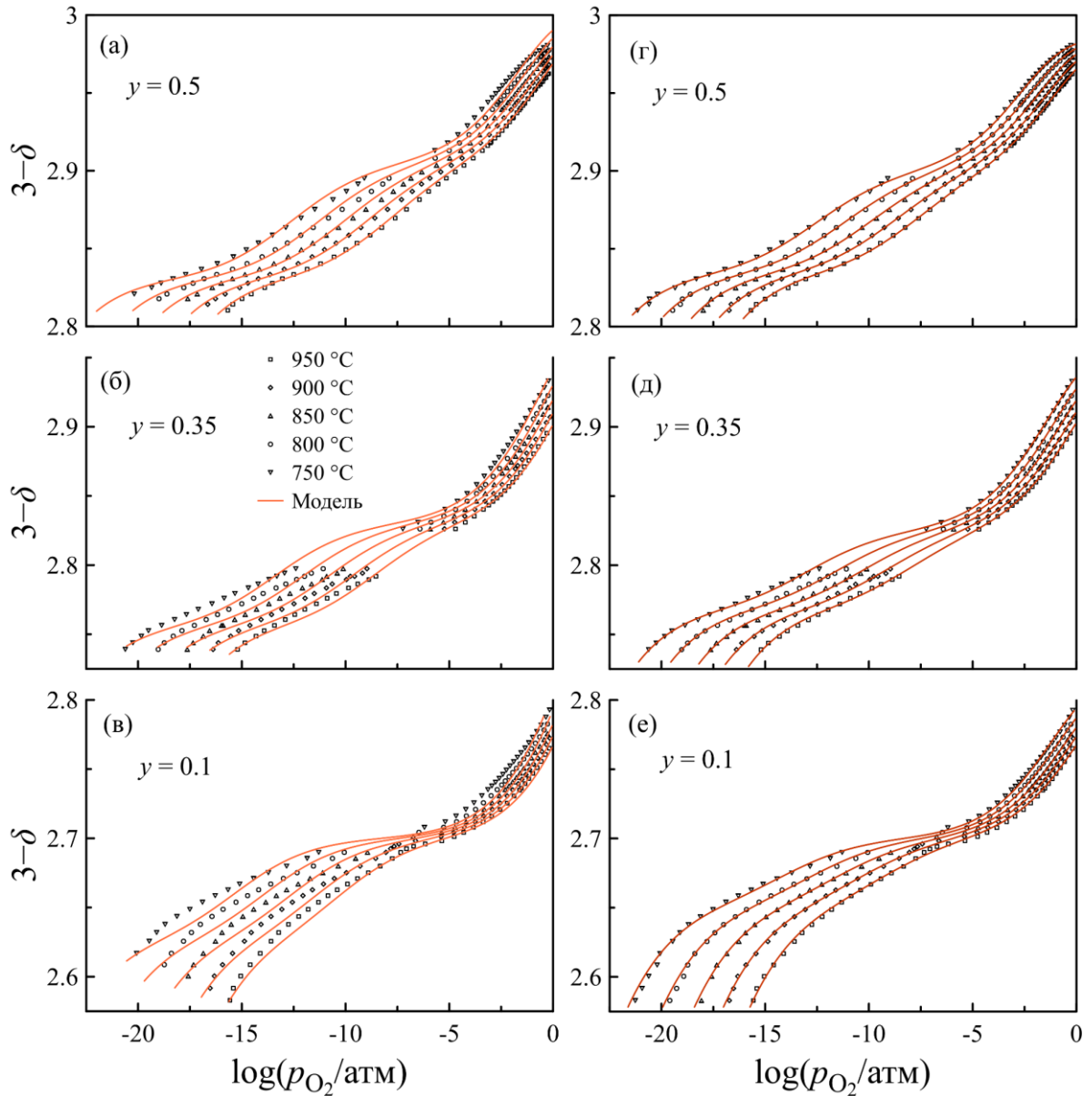


Рисунок 22. Содержание кислорода в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Сплошные линии представляют результаты расчета согласно уравнению (83): (а–в) – весь церий в электроактивном состоянии, (г–е) – часть Ce^{4+} неактивна.

Таблица 8. Термодинамические параметры реакций дефектообразования в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

| | $y = 0$ | $y = 0.10$ | $y = 0.35$ | $y = 0.50$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\Delta H_{\text{ок}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | -91.3 ± 0.9 | -77.8 ± 0.8 | -87.7 ± 0.8 | -99.0 ± 0.4 |
| $\Delta S_{\text{ок}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -70.5 ± 0.7 | -61.5 ± 0.9 | -67.0 ± 0.7 | -70.9 ± 0.4 |
| $\Delta H_{\text{д}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 136 ± 1 | 138 ± 2 | 120 ± 2 | 116 ± 2 |
| $\Delta S_{\text{д}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 15.5 ± 0.8 | 14 ± 1 | -5.1 ± 0.9 | -11.4 ± 0.5 |
| $\Delta H_{\text{зо}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 22 ± 3 | 33 ± 4 | 21 ± 3 | 23 ± 2 |
| $\Delta S_{\text{зо}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -24 ± 3 | -17 ± 3 | -38 ± 3 | -42 ± 2 |
| $w \cdot 10^3$ | 240 ± 1 | 179 ± 1 | 38.4 ± 0.9 | 13.2 ± 0.2 |
| Содержание электроактивного церия | 0.065 ± 0.001 | 0.098 ± 0.001 | 0.115 ± 0.001 | 0.133 ± 0.001 |

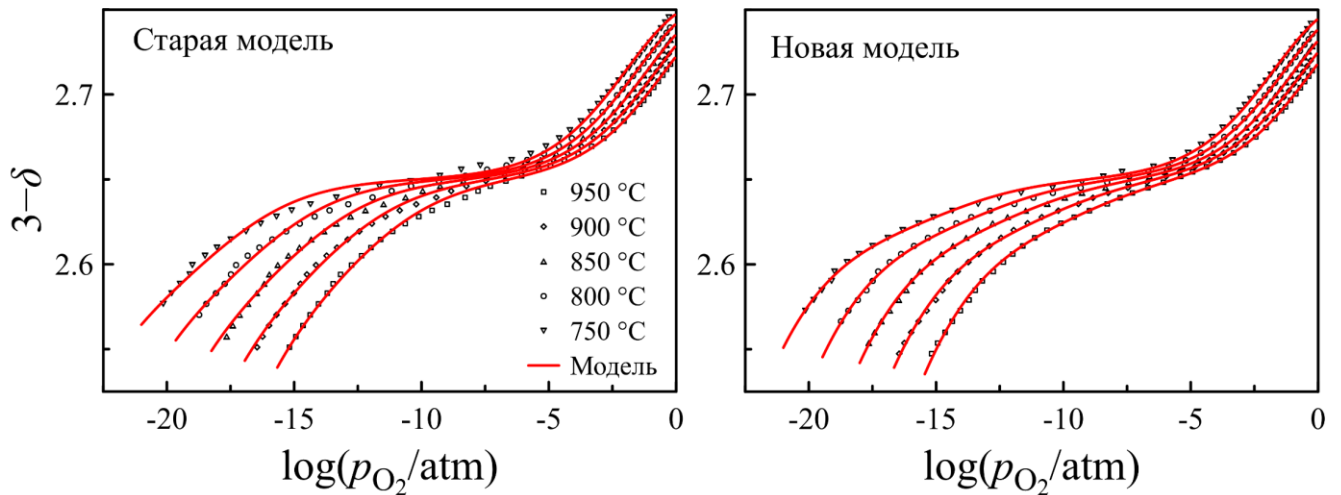


Рисунок 23. Сравнение результатов описания содержания кислорода в $\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. Сплошные линии представляют результаты расчета согласно уравнению (83). Старая модель – весь церий в электроактивном состоянии, новая модель – часть Ce^{4+} неактивна.

Наблюдаемое уменьшение энтальпии реакции окисления с увеличением содержания лантана при $y > 0$ указывает на увеличение энергии связи кислорода в решетке. Остальные параметры также демонстрируют монотонное изменение при $y > 0$. Следует отметить, что количество недоступных кислородных позиций в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ монотонно уменьшается, тогда как содержание активного Ce увеличивается с увеличением y . Вероятно, обе тенденции обусловлены эволюцией локальной структуры. Явление частичного исключения ионов церия из реакции восстановления требует отдельного всестороннего исследования, однако гипотезу о нахождении церия в подрешетке железа, скорее всего, следует исключить. Учитывая, что ионы Ce^{4+} ($R_{\text{CN}6} = 87$ пм [121]) значительно крупнее ионов железа, уменьшение доли неактивных ионов церия (в B -позиции) приводило бы к уменьшению параметра псевдокубической решетки, что противоречит данным рентгенофазового анализа (табл. 6).

4.2.3. Система $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Результаты описания данных по содержанию кислорода в $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 24 и в табл. 9. Содержание

электроактивного церия соответствует номинальному только для состава $x = 0.05$, тогда как для других составов наблюдается та же особенность, что и в серии $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. Энтальпия реакции окисления железа (69) значительно увеличивается по мере замещения лантана церием, что, как и в случае системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, указывает на уменьшение энергии связи кислорода в решетке.

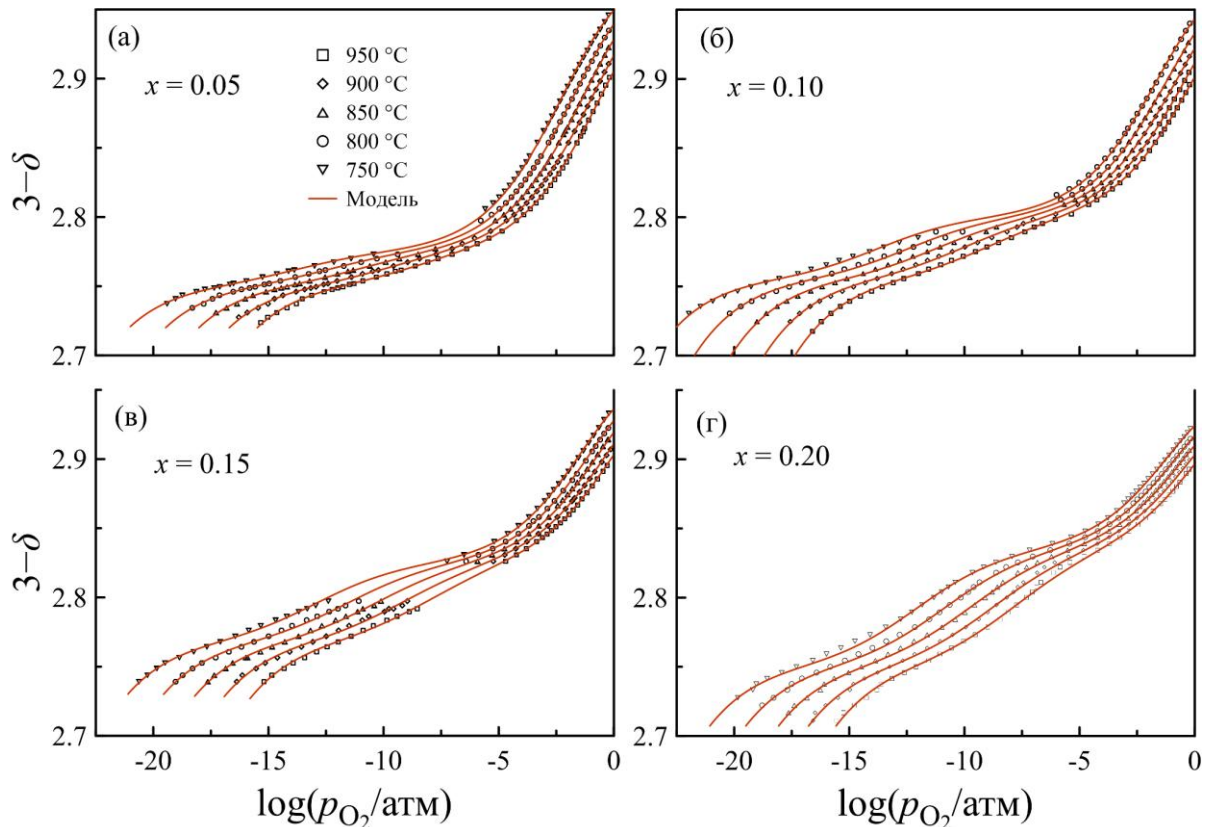


Рисунок 24. Содержание кислорода в $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Сплошные линии представляют результаты расчета согласно уравнению (83).

Таблица 9. Термодинамические параметры реакций дефектообразования в $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

| | $x = 0$ [15] | $x = 0.05$ | $x = 0.1$ | $x = 0.15$ | $x = 0.20$ |
|--|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\Delta H_{\text{ок}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | -107 ± 2 | -99.9 ± 0.3 | -92.6 ± 0.6 | -87.7 ± 0.8 | -83.0 ± 0.9 |
| $\Delta S_{\text{ок}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -70 ± 2 | -67.5 ± 0.3 | -67.7 ± 0.5 | -67.0 ± 0.7 | -66.5 ± 0.8 |
| $\Delta H_{\text{д}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 111 ± 2 | 117 ± 1 | 137 ± 2 | 120 ± 2 | 124 ± 2 |
| $\Delta S_{\text{д}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 8 ± 2 | -3.8 ± 0.2 | 5.8 ± 0.6 | -5.1 ± 0.9 | -2.4 ± 0.5 |
| $\Delta H_{\text{эо}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | — | 17.9 ± 0.4 | 43 ± 1 | 21 ± 3 | 40 ± 2 |
| $\Delta S_{\text{эо}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | — | -39.5 ± 0.8 | -20 ± 1 | -38 ± 3 | -22 ± 2 |
| $w \cdot 10^3$ | — | 27.9 ± 0.3 | 25.8 ± 0.7 | 38.4 ± 0.9 | 52.8 ± 0.3 |
| Содержание электроактивного церия | — | 0.050 ± 0.001 | 0.090 ± 0.001 | 0.115 ± 0.001 | 0.170 ± 0.001 |

4.3. Термодинамическое моделирование

Полная энергия Гиббса для твердого раствора $\text{La}_y\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ определяется следующим образом:

$$G = G^0 + \sum_i x_i \mu_i = G^0 + \sum_i x_i \mu_i^0 + RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i), \quad (84)$$

где G^0 – энергия Гиббса в стандартном состоянии; x_i , μ_i , μ_i^0 и γ_i – содержание, химический потенциал, химический потенциал в стандартном состоянии и коэффициент активности соответствующего компонента (La^{3+} , Sr^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} , O^{2-} , V_O). В приближении идеального раствора коэффициенты активности принимаются равными единице.

Находим химический потенциал кислорода:

$$\begin{aligned} \mu_\text{O} = \frac{\partial G}{\partial [\text{O}]} = \frac{\partial G}{\partial (3-\delta)} = -\frac{\partial G}{\partial \delta} = & -\frac{\partial [\text{La}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{La}^{3+}}^0 - \frac{\partial [\text{Sr}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Sr}^{2+}}^0 - \\ & -\frac{\partial [\text{Ce}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Ce}^{3+}}^0 - \frac{\partial [\text{Ce}^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Ce}^{4+}}^0 - \frac{\partial [\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{\partial [\text{Fe}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Fe}^{3+}}^0 - \\ & - \frac{\partial [\text{Fe}^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Fe}^{4+}}^0 + \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - \mu_{\text{V}_\text{O}}^0 - T \cdot s_{\text{O конф}}, \end{aligned} \quad (85)$$

$$s_{\text{O конф}} = -\frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial \delta}. \quad (86)$$

С целью упрощения записи дальнейших расчетов введем следующие переменные:

$$[\text{Ce}^{3+}] = A_3, \quad \frac{\partial [\text{Ce}^{3+}]}{\partial \delta} = a_3, \quad (87)$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = A_4, \quad \frac{\partial [\text{Ce}^{4+}]}{\partial \delta} = a_4. \quad (88)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = B_2, \quad \frac{\partial [\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} = b_2, \quad (89)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = B_3, \quad \frac{\partial [\text{Fe}^{3+}]}{\partial \delta} = b_3, \quad (90)$$

$$[\text{Fe}^{4+}] = B_4, \quad \frac{\partial [\text{Fe}^{4+}]}{\partial \delta} = b_4, \quad (91)$$

Дифференциация уравнений (70)–(73) по кислородной нестехиометрии дает:

$$\frac{b_2}{B_2} + \frac{b_4}{B_4} = \frac{2b_3}{B_3}, \quad (92)$$

$$\frac{b_2}{B_2} + \frac{a_4}{A_4} = \frac{b_3}{B_3} + \frac{a_3}{A_3}, \quad (93)$$

$$a_3 + a_4 = 0, \quad (94)$$

$$b_2 + b_3 + b_4 = 0, \quad (95)$$

$$3a_3 + 4a_4 + 2b_2 + 3b_3 + 4b_4 = -2. \quad (96)$$

Из уравнений (69)–(71) следует:

$$-RT \ln(K_{\text{ок}}) = \Delta G_{\text{ок}}^0 = \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - \mu_{\text{V}_\text{O}}^0 + 2\mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2(\text{g})}^0, \quad (97)$$

$$-RT \ln(K_{\text{д}}) = \Delta G_{\text{д}}^0 = \mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0, \quad (98)$$

$$-RT \ln(K_{\text{эо}}) = \Delta G_{\text{эо}}^0 = \mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{C}_4}^0 - \mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{C}_3}^0, \quad (99)$$

Из уравнений (92)–(96) находим:

$$b_3 = -a_3 - 2b_2 - 2, \quad (100)$$

$$b_4 = a_3 + b_2 + 2, \quad (101)$$

$$a_4 = -a_3. \quad (102)$$

Подставляя (100)–(102) в уравнение (85) с учетом (97)–(99), получаем:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}} &= [2\mu_{\text{B}_4}^0 + \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{V}_\text{O}}^0] + b_2 \cdot [2\mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_4}^0] + \\ &\quad + a_3 \cdot [\mu_{\text{A}_4}^0 - \mu_{\text{A}_3}^0 + \mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{B}_4}^0] - T \cdot s_{\text{O конф}} = \\ &= \Delta G_{\text{ок}} - b_2 \cdot \Delta G_{\text{д}} + c_3 \cdot (\Delta G_{\text{д}} - \Delta G_{\text{эо}}) - T \cdot s_{\text{O конф}}. \end{aligned} \quad (103)$$

Из уравнения (103) получаем выражения для парциальной молярной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии кислорода:

$$\Delta \mu_{\text{O}} = \Delta G_{\text{ок}} - \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \Delta G_{\text{д}} - \frac{\partial[\text{Ce}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot (\Delta G_{\text{д}} - \Delta G_{\text{эо}}) - T \cdot s_{\text{O конф}}, \quad (104)$$

$$\Delta h_{\text{O}} = \Delta H_{\text{ок}} - \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \Delta H_{\text{д}} - \frac{\partial[\text{Ce}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot (\Delta H_{\text{д}} - \Delta H_{\text{эо}}), \quad (105)$$

$$\Delta s_{\text{O}} = \Delta S_{\text{ок}} - \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \Delta G_{\text{д}} - \frac{\partial[\text{Ce}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot (\Delta S_{\text{д}} - \Delta S_{\text{эо}}) - T \cdot s_{\text{O конф}}. \quad (106)$$

Конфигурационную энтропию находим в приближении Стирлинга [126]:

$$S_{\text{конф}} = -R \cdot \sum_i x_i \ln(x_i). \quad (107)$$

$$s_{O \text{ конф}} = -\frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial \delta} = R \cdot \left[\begin{array}{l} a_3 \cdot (\ln(A_3) + 1) + a_4 \cdot (\ln(A_4) + 1) + \\ + b_2 \cdot (\ln(B_2) + 1) + b_3 \cdot (\ln(B_3) + 1) + \\ + b_4 \cdot (\ln(B_4) + 1) + \ln\left(\frac{\delta - w}{3 - \delta}\right) \end{array} \right] =$$

$$= R \cdot \left[a_3 \cdot \ln\left(\frac{A_3 B_4}{A_4 B_3}\right) + b_2 \cdot \ln\left(\frac{B_2 B_4}{B_3^2}\right) + \ln\left(\frac{B_3^2(\delta - w)}{B_4^2(3 - \delta)}\right) \right]. \quad (108)$$

Возвращаясь к прежним обозначениям, уравнение (108) можно переписать в виде:

$$s_{O \text{ конф}} = R \cdot \left(\frac{\partial[\text{Ce}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \ln\left(\frac{K_{\text{д}}}{K_{90}}\right) + \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \ln(K_{\text{д}}) + \ln\left(\frac{1}{K_{\text{ок}}\sqrt{p_{\text{O}_2}}}\right) \right). \quad (109)$$

Выражения для частных производных находим из решения системы уравнений (92)–(96):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{b_2}{B_2} + \frac{a_3 + b_2 + 2}{B_4} = \frac{2(-a_3 - 2b_2 - 2)}{B_3^2} \\ \frac{-a_3}{A_4} + \frac{b_2}{B_2} = \frac{a_3}{A_3} + \frac{-a_3 - 2b_2 - 2}{B_3} \end{array} \right., \quad (110)$$

$$a_3 = \frac{B_3 \cdot (B_3 \cdot (1 - 2B_4) + 2B_4)}{Q}, \quad (111)$$

$$b_2 = \frac{2B_2 B_3 \cdot (B_3^2 + 2B_4)}{Q} \cdot \frac{x}{A_3 A_4}, \quad (112)$$

где $Q = (B_3^2 + 2B_4) \cdot (B_3 + 2B_2) + (B_3^2(B_2 + B_4) + 4B_2 B_4) \cdot \left(\frac{x \cdot B_3}{A_3 A_4} - 1\right)$.

4.3.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

На рис. 25 показаны зависимости парциальной молярной энтальпии и энтропии кислорода от его содержания в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, рассчитанные на основе экспериментальных данных (уравнения (30) и (31)) и статистического термодинамического моделирования (уравнения (105) и (106)). В целом полученные кривые схожи с зависимостями для других перовскитоподобных ферритов [138]. Тем не менее наличие в твердом растворе двух элементов с переменной степенью окисления обуславливает специфические особенности. В частности, парциальная молярная энтальпия кислорода в ферритах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

характеризуется наличием плато в окислительных условиях, где значения Δh_{O} определяются в основном энтальпией окисления Fe^{3+} до Fe^{4+} . При уменьшении содержания кислорода вблизи n - p равновесия наблюдается резкое снижение Δh_{O} , сменяющееся вторым плато в восстановительных условиях, где доминирующий вклад вносит энтальпия окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . В этих оксидах содержание кислорода почти не влияет на Δh_{O} в пределах самих плато [28]. Напротив, в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ парциальная молярная энтальпия значительно изменяется при уменьшении содержания кислорода в восстановительных условиях; аналогичные изменения претерпевает и парциальная молярная энтропия.

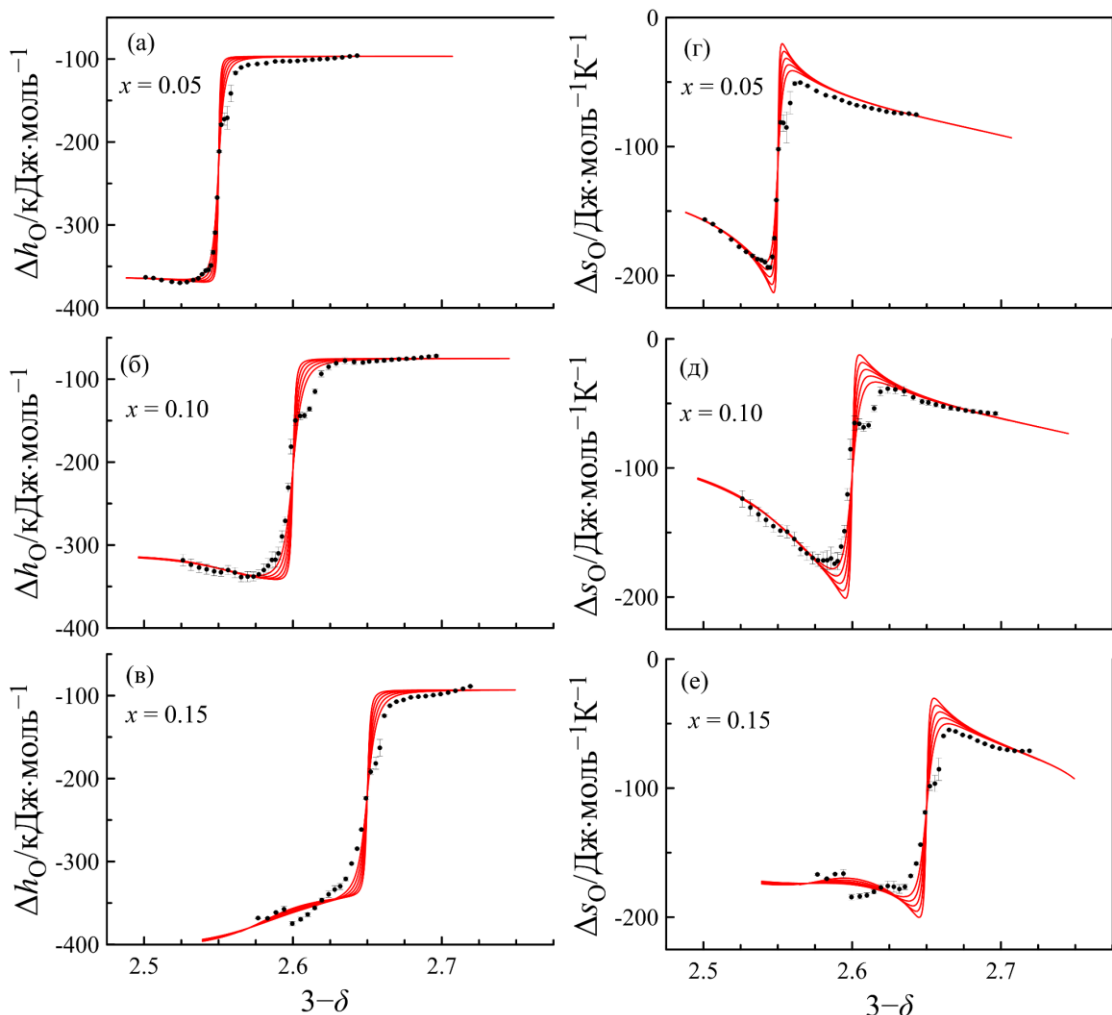


Рисунок 25. Парциальные молярные энтальпия (а–в) и энтропия (г–е) кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах. Результаты, рассчитанные по экспериментальным данным с использованием уравнений (30) и (31), обозначены символами. Результаты, полученные методом статистического термодинамического моделирования с использованием уравнений (105) и (106), представлены линиями.

Энтальпия и энтропия реакций дефектообразования (69–71) использованы для расчета констант равновесия и концентраций ионов церия и железа. Полученные значения для трех составов при 950 °С представлены на рис. 26. Необходимо отметить, что преобладающая степень окисления железа в экспериментальном диапазоне – +3, поэтому концентрация катионов Fe^{2+} и Fe^{4+} практически линейно зависит от p_{O_2} . В то же время степень окисления церия более чувствительна к активности кислорода. В частности, при $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-12}$ атм (950 °С) концентрации ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} выравниваются, а при дальнейшем восстановлении кривая Ce^{3+} асимптотически приближается к общему значению содержания церия в оксидах. Сравнение при $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-8}$ атм показывает, что в составе $x = 0.10$ концентрация электронов на церии почти на порядок выше, чем на железе.

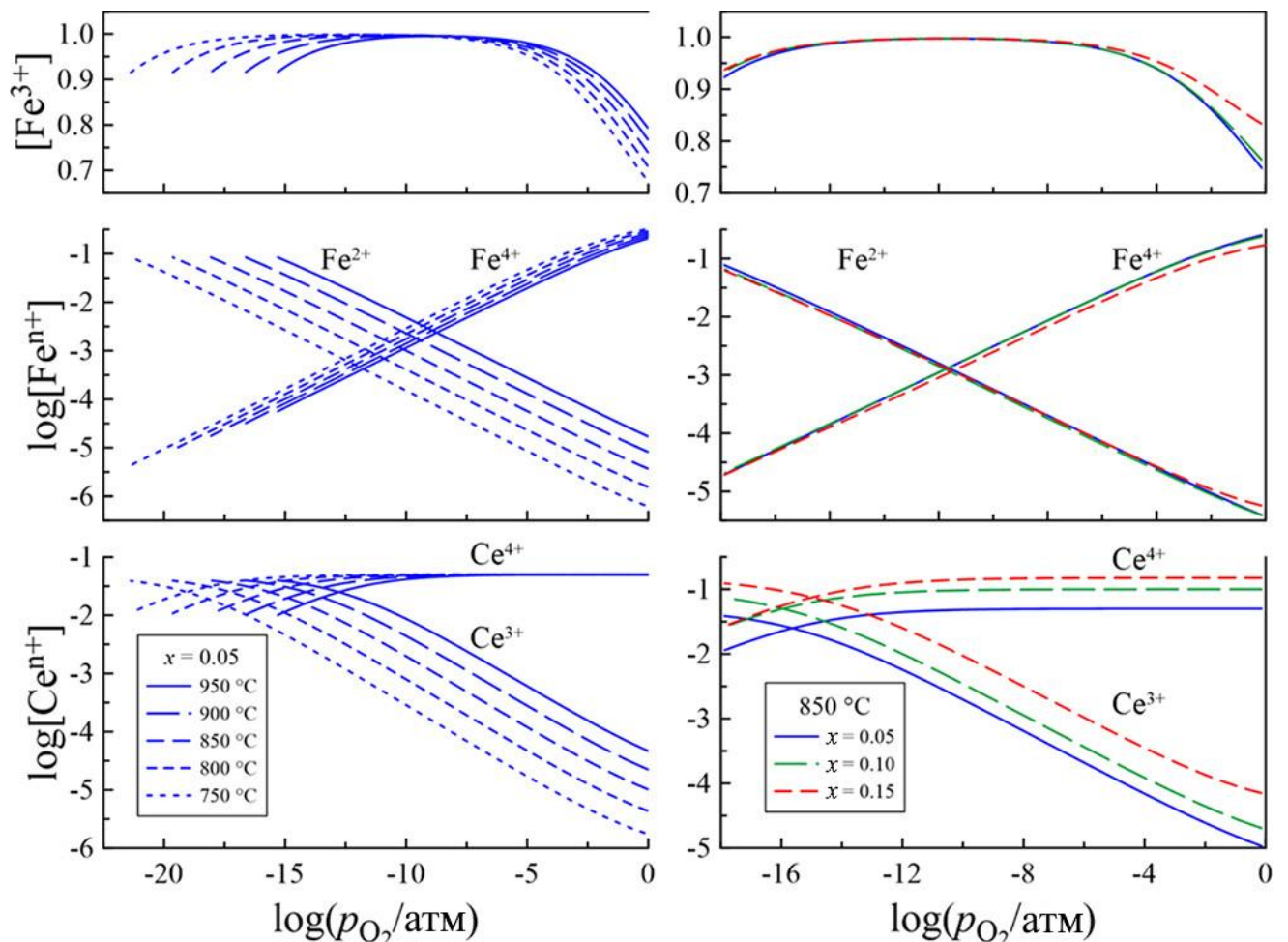


Рисунок 26. Концентрации ионов железа и церия в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

Подробный анализ парциальных молярных энтальпии и энтропии кислорода для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ приведен в качестве примера; поскольку основные тенденции в изменении этих характеристик в церийсодержащих составах схожи, их дальнейшее изложение представляется нецелесообразным.

4.3.2. Система $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

На рис. 27 представлены результаты расчетов концентраций ионов церия и железа в различных степенях окисления в $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от p_{O_2} при разных температурах. Увеличение содержания церия в оксиде приводит к уменьшению содержания ионов Fe^{4+} , в то время как концентрация ионов Fe^{2+} в целом возрастает, а концентрация ионов Fe^{3+} становится больше в области высоких давлений и меньше в области низких давлений.

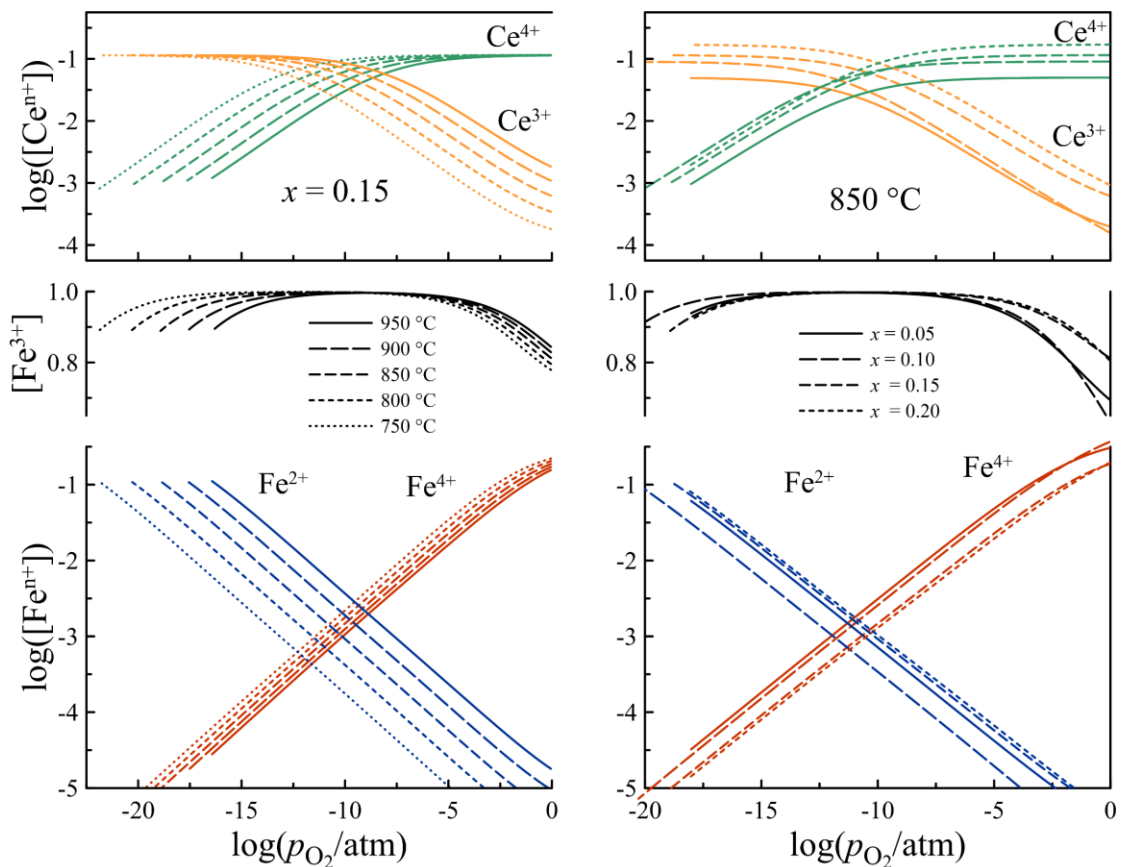


Рисунок 27. Концентрации ионов церия и железа в $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

4.3.3. Система $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

На рис. 28 представлены результаты расчетов концентраций ионов церия и железа в различных степенях окисления в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от p_{O_2} при разных температурах. Важно отметить несколько примечательных аспектов данных, представленных на этом рисунке. В частности, можно заметить, что ионы Ce^{4+} начинают восстанавливаться раньше, чем Fe^{3+} . Увеличение содержания лантана в оксиде приводит к увеличению доли Ce^{3+} и уменьшению доли Fe^{2+} .

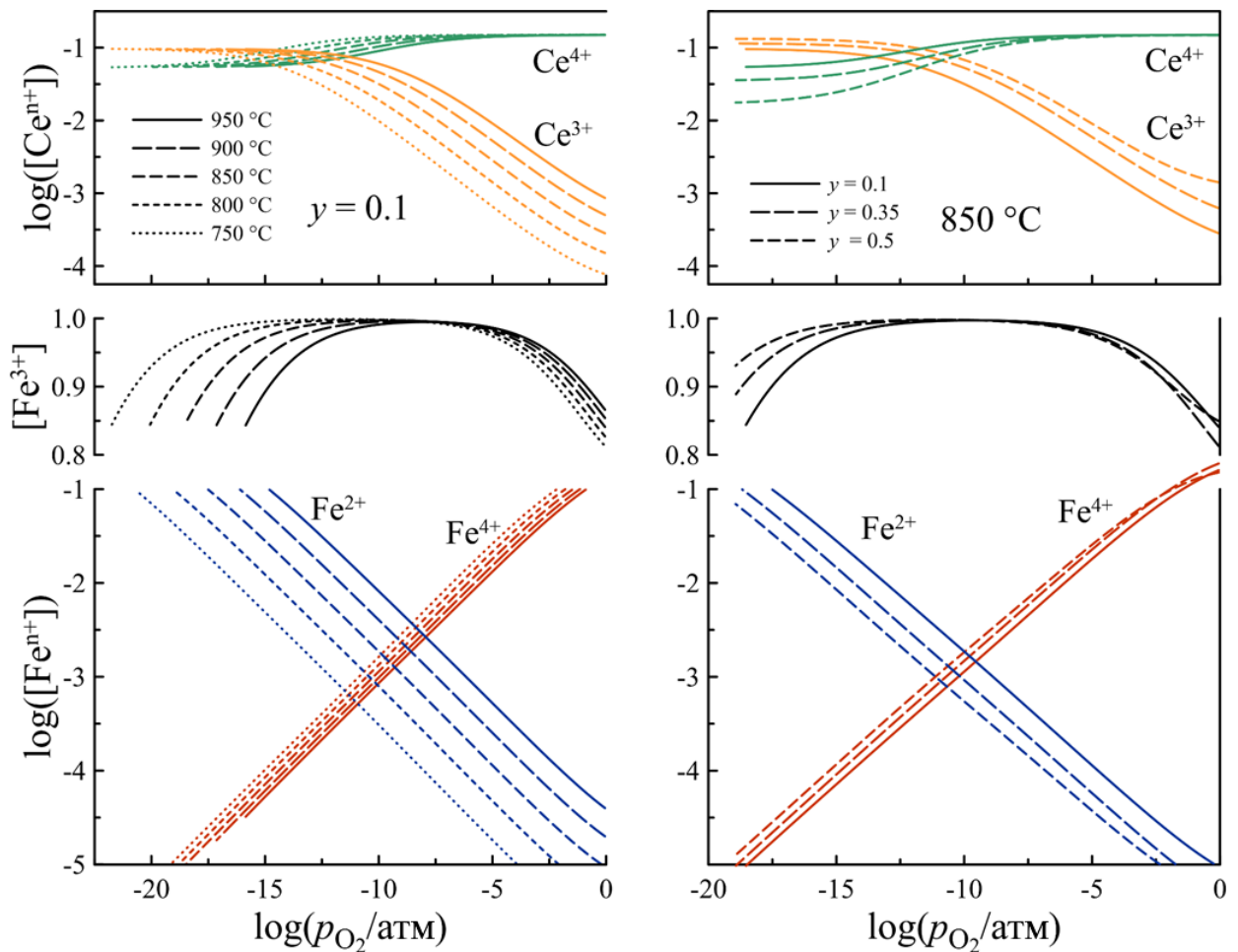


Рисунок 28. Концентрации ионов церия и железа в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

4.4. Изучение электропроводности и моделирование переноса заряда

Общий подход к анализу электропроводности в оксидных материалах со смешанной проводимостью предполагает, что электроны, электронные дырки и ионы кислорода вносят вклад в перенос заряда [128]:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p + \sigma_i. \quad (113)$$

Носители n -типа в церийсодержащих ферритах могут локализоваться на ионах железа и церия, поэтому они ассоциированы с ионами Fe^{2+} и Ce^{3+} , носители p -типа могут локализоваться только на ионах железа и ассоциированы с ионами Fe^{4+} . Как для электронов, так и для дырок, доступными позициями для перемещения являются ионы Fe^{3+} . Кроме того, доступными позициями для перемещения электронов могут служить ионы Ce^{4+} . Ионный перенос осуществляется ионами кислорода по доступным вакансиям $(\delta - w)$. Соответственно, ионную проводимость можно выразить следующим образом:

$$\sigma_i = N \cdot 2 \cdot e \cdot (3 - \delta) \cdot \mu_i, \quad (114)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 \cdot (\delta - w). \quad (115)$$

Дырочная проводимость пропорциональна концентрации и подвижности носителей p -типа аналогично составам, представленным в главе 3:

$$\sigma_p = N \cdot e \cdot p \cdot \mu_p = N \cdot e \cdot [\text{Fe}^{4+}] \cdot \mu_p, \quad (116)$$

$$\mu_p = [\text{Fe}^{3+}] \cdot (\mu_p^0 + \mu_p^1 \cdot [\text{Fe}^{4+}] + \mu_p^2 \cdot [\text{Fe}^{4+}]^2). \quad (117)$$

Для описания вклада проводимости n -типа рассмотрены три различные модели.

Первая модель подразумевает, что все носители n -типа эквивалентны и перемещаются по доступным позициям в A - и B -подрешетках. Это означает, что $n = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Ce}^{3+}]$, и, таким образом, выражение для электронной проводимости приобретает следующий вид:

$$\sigma_n = N \cdot e \cdot ([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Ce}^{3+}]) \cdot \mu_n, \quad (118)$$

$$\mu_n = ([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}]) \cdot \mu_n^0. \quad (119)$$

Вторая модель предполагает, что в проводимости участвуют только электроны на ионах железа, и для их миграции доступны только ионы Fe^{3+} . Выражение для проводимости n -типа тогда можно записать в следующем виде:

$$\sigma_n = N \cdot e \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot \mu_n, \quad (120)$$

$$\mu_n = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \mu_n^0. \quad (121)$$

В соответствии с третьей моделью перенос происходит независимо через две сети: $\text{Ce} - \text{O}$ и $\text{Fe} - \text{O}$ с разной подвижностью. В этом случае для электронной проводимости будут справедливы следующие выражения:

$$\sigma_n = N \cdot e \cdot ([\text{Fe}^{2+}] \cdot \mu_{n,\text{Fe}} + [\text{Ce}^{3+}] \cdot \mu_{n,\text{Ce}}), \quad (122)$$

$$\mu_{n,\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \mu_{n,\text{Fe}}^0, \quad (123)$$

$$\mu_{n,\text{Ce}} = [\text{Ce}^{4+}] \cdot \mu_{n,\text{Ce}}^0. \quad (124)$$

Для всех моделей температурная зависимость параметров подвижности может быть выражена следующим образом:

$$\mu_k^0 = \frac{b_k}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\mu,k}}{k_B \cdot T}\right). \quad (125)$$

4.4.1. Система $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Результаты для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в рамках модели #1 представлены на рис. 29 (а–в) хорошо соответствуют эксперименту в окислительных условиях, что подтверждает корректность описания транспорта дырок. Однако сильные отклонения в восстановительных условиях (особенно для $x = 0.15$) указывают на неточность представлений о механизме электронного транспорта n -типа в данной модели.

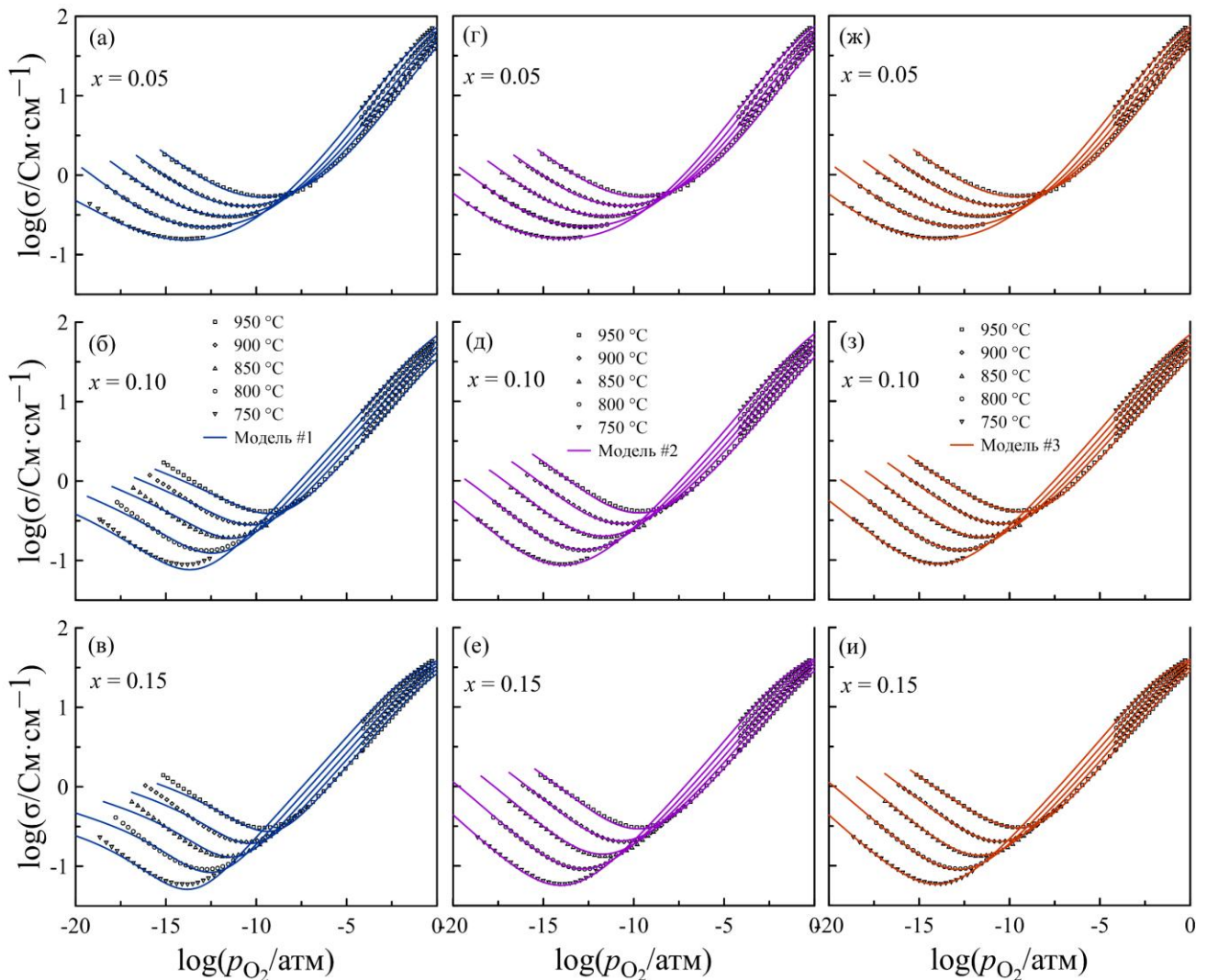


Рисунок 29. Электропроводность $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Сплошными линиями показаны результаты моделирования.

В пользу модели #2 (электроны только на железе) говорит анализ межатомных расстояний: расстояние Fe – O как минимум в 1.4 раза меньше, чем расстояния Ce – O, Ce – Fe и Ce – Ce (табл. 10). Графики (рис. 29 (г–е)) демонстрируют лучшее согласие, но отклонения в области минимума проводимости сохраняются. Физическая концепция второй модели также не идеальна. Участие церия в переносе заряда нельзя полностью исключить, так как изменение концентрации $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ прямо указывает на его электрохимическую активность. Вероятно, прыжки электронов через Ce – O возможны, но их вероятность значительно ниже, чем через Fe – O.

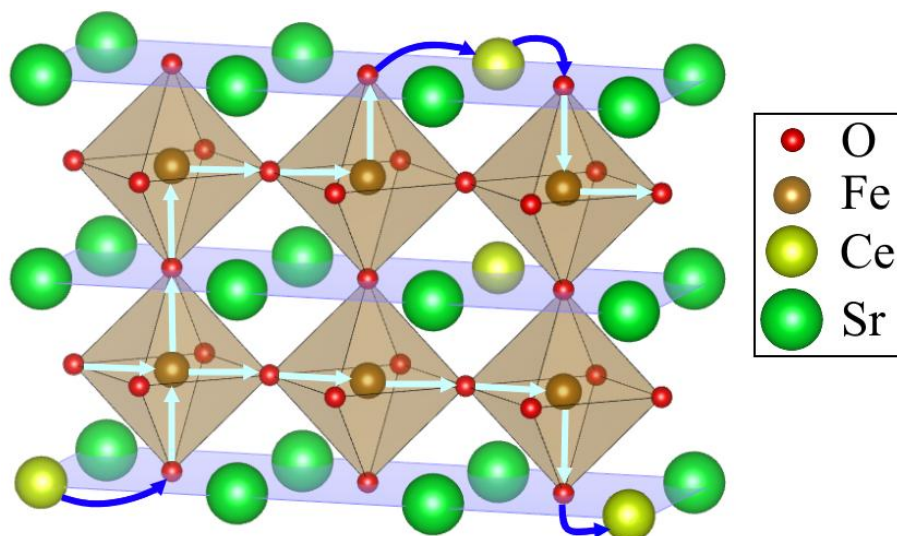
Таблица 10. Межатомные расстояния в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

| x | Fe–O, пм | Ce–O, пм | Ce–Fe, пм | Ce–Ce, пм |
|------|----------|----------|-----------|-----------|
| 0.05 | 193.5 | 273.6 | 335.2 | 387.1 |
| 0.10 | 194.0 | 274.4 | 336.1 | 388.1 |
| 0.15 | 194.4 | 274.9 | 336.7 | 388.8 |

Модель №3 (две отдельные транспортные сети) полностью соответствует экспериментальным данным (рис. 29 (ж–и)). Параметры модели, обеспечивающие наилучшее соответствие, приведены в табл. 11. Поскольку концентрация церия мала для формирования непрерывной сети Ce – O – Ce, механизм, вероятно, включает три этапа: скачок электрона с Ce на Fe, миграция по сети железа и прыжок с Fe обратно на Ce (рис. 30).

Таблица 11. Параметры подвижности для ионов кислорода и носителей заряда n - и p -типа в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ согласно модели #3

| | $x = 0.05$ | $x = 0.10$ | $x = 0.15$ |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $E_{\mu p}$, эВ | 0.196 ± 0.003 | 0.150 ± 0.002 | 0.167 ± 0.003 |
| b_p , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 1870 ± 60 | 640 ± 20 | 690 ± 20 |
| $E_{\mu n, \text{Fe}}$, эВ | 0.45 ± 0.01 | 0.489 ± 0.007 | 0.200 ± 0.007 |
| $b_{n, \text{Fe}}$, $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 600 ± 50 | 770 ± 40 | 53 ± 2 |
| $E_{\mu n, \text{Ce}}$, эВ | 1.08 ± 0.06 | 1.58 ± 0.08 | 1.94 ± 0.08 |
| $b_{n, \text{Ce}}$, $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | $(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^6$ | $(4.9 \pm 0.3) \cdot 10^7$ | $(9.7 \pm 0.7) \cdot 10^8$ |
| $E_{\mu i}$, эВ | 0.634 ± 0.008 | 0.69 ± 0.01 | 0.66 ± 0.03 |
| b_i , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 51 ± 3 | 37 ± 2 | 25 ± 2 |

Рисунок 30. Возможный механизм участия церия в переносе электронов в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

На рис. 31 показано, что средняя подвижность носителей n -типа составляет около $0.005 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, что на порядок ниже подвижности носителей p -типа (рис 32). Такое соотношение и высокая энергия активации проводимости n -типа типичны для ферритов и объясняются различием электронных конфигураций ионов железа, участвующих в переносе электронов и дырок [139]. Форма изотерм подвижностей носителей n -типа отражает зависимость концентрации ионов Fe^{3+} от содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 26). Изменение содержания церия оказывает незначительное влияние на подвижность носителей n -типа.

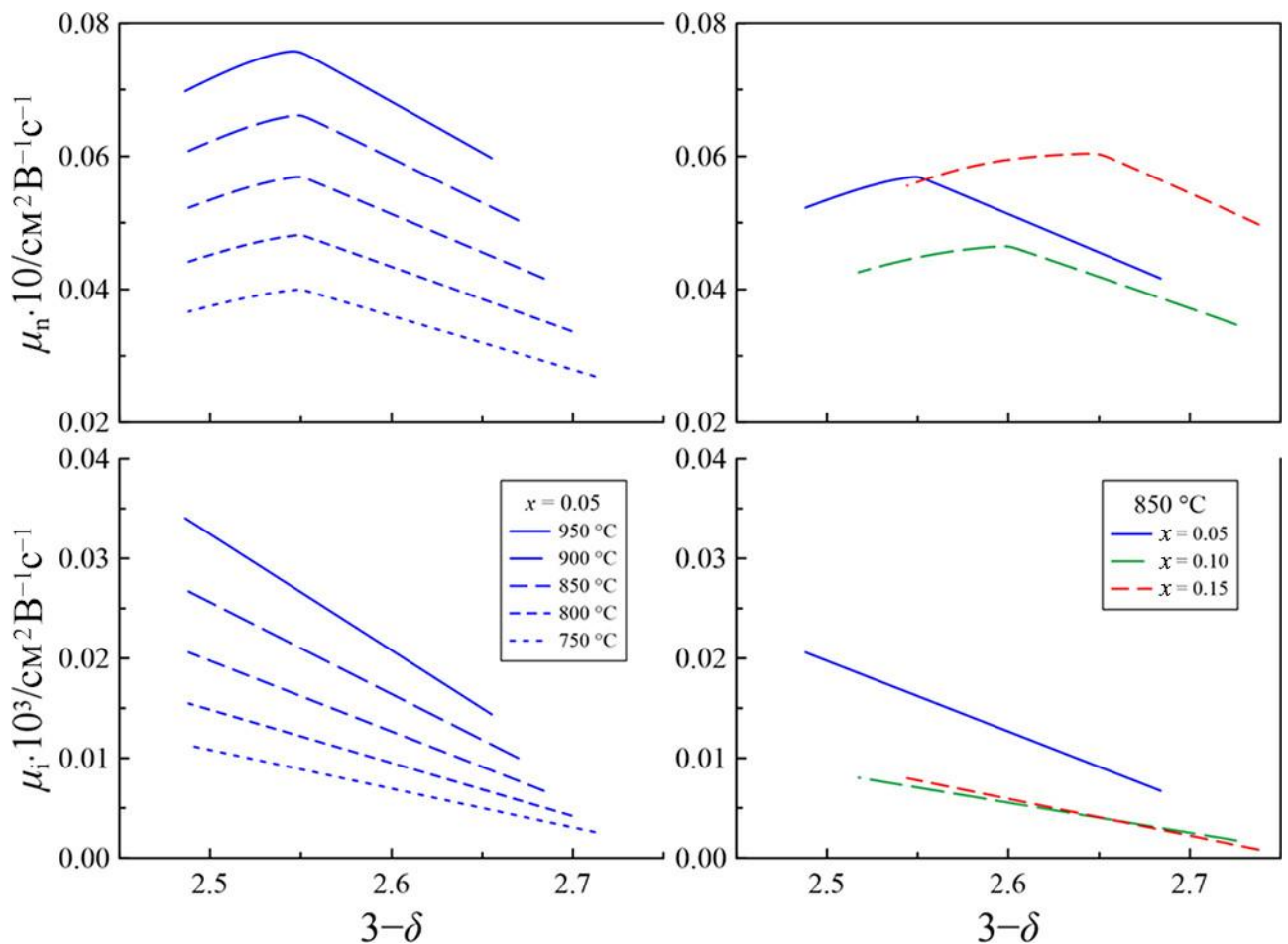


Рисунок 31. Подвижность электронов и ионов кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах.

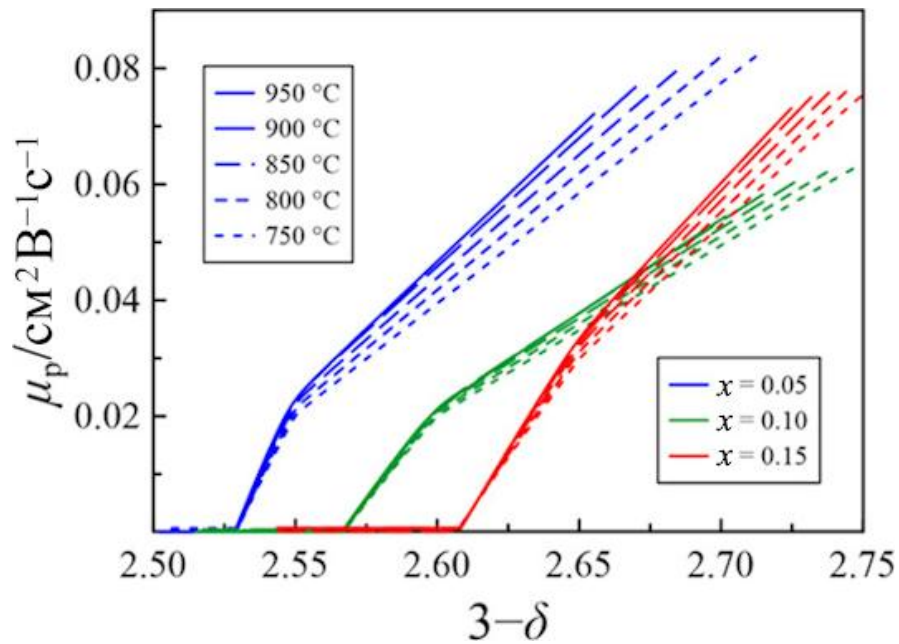


Рисунок 32. Подвижность электронных дырок в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах.

4.4.2. Система $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

На рис. 33 представлены результаты моделирования электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$; параметры подвижности ионов кислорода и носителей заряда n - и p -типа указаны в табл. 12. Видно, что по мере увеличения содержания церия проводимость в области высоких значений p_{O_2} снижается, в то время как проводимость в области минимума и при низких значениях p_{O_2} достигает максимума для состава $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. В связи с этим с практической точки зрения больший интерес представляет подбор оптимального соотношения La/Sr при сохранении данного значения содержания церия.

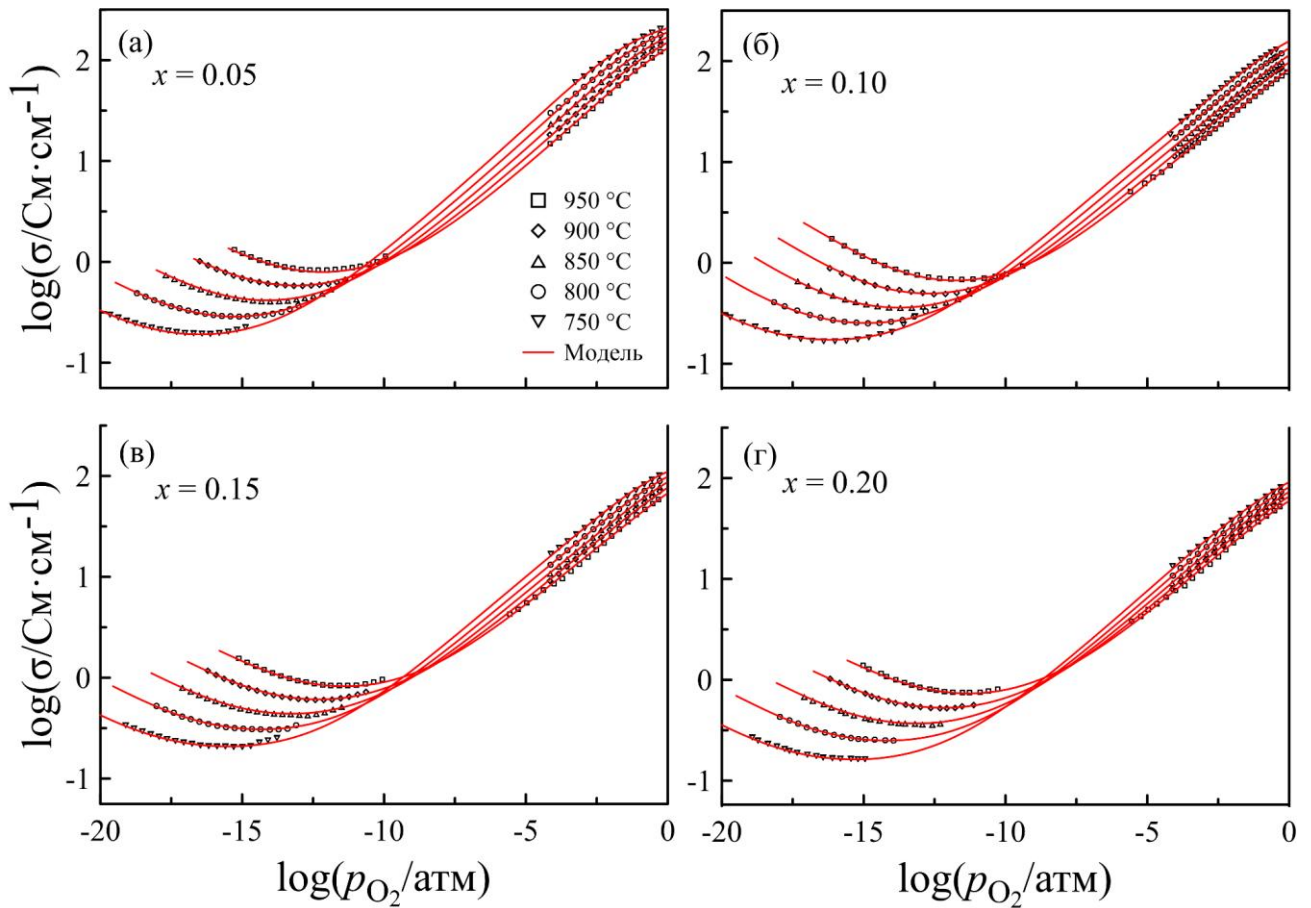


Рисунок 33. Электропроводность $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Сплошными линиями показаны результаты расчета в модели #2.

Таблица 12. Параметры подвижности для ионов кислорода и носителей заряда n - и p -типа в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ согласно модели #2

| | $x = 0.05$ | $x = 0.10$ | $x = 0.15$ | $x = 0.20$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $E_{\mu p}$, эВ | 0.136 ± 0.008 | 0.116 ± 0.006 | 0.142 ± 0.006 | 0.206 ± 0.007 |
| b_p , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 389 ± 16 | 267 ± 15 | 520 ± 19 | 917 ± 53 |
| $E_{\mu n}$, эВ | 0.59 ± 0.02 | 0.511 ± 0.009 | 0.616 ± 0.009 | 0.62 ± 0.02 |
| b_n , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 1616 ± 107 | 1467 ± 126 | 2380 ± 320 | 1908 ± 430 |
| $E_{\mu i}$, эВ | 0.81 ± 0.01 | 0.73 ± 0.01 | 0.76 ± 0.01 | 0.85 ± 0.01 |
| b_i , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 403 ± 20 | 169 ± 14 | 327 ± 21 | 629 ± 70 |

4.4.3. Система $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$

Как и для двух предыдущих оксидных серий, расчеты в рамках модели #1 показали неудовлетворительное соответствие экспериментальным результатам

измерения электропроводности $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 34(а–в)). Результаты расчетов по модели #2, предполагающей участие в проводимости n -типа только электронов, локализованных на ионах железа, представлены на рис. 34(г–е). Параметры модели приведены в табл. 13. Описание в рамках модели #3, предполагающей условно независимое участие ионов церия в переносе заряда, не привело к улучшению аппроксимации.

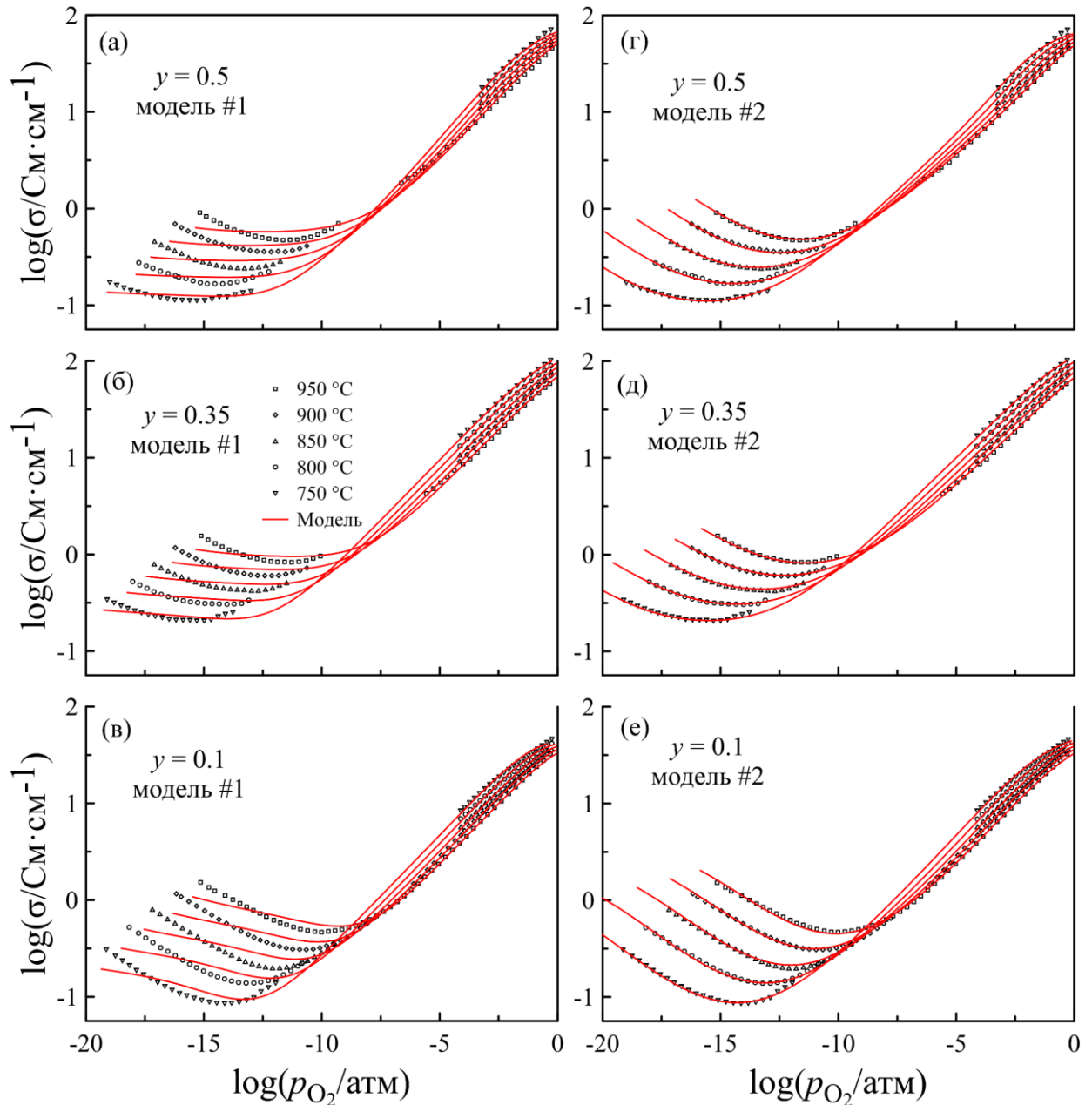


Рисунок 34. Электропроводность $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. Сплошными линиями показаны результаты моделирования.

Таблица 13. Параметры подвижности для ионов кислорода и носителей заряда n - и p -типа в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ согласно модели #2

| | $y = 0.10$ | $y = 0.35$ | $y = 0.50$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| $E_{\mu p}$, эВ | 0.116 ± 0.008 | 0.142 ± 0.006 | 0.279 ± 0.009 |
| b_p , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 211 ± 17 | 520 ± 19 | 1236 ± 37 |
| $E_{\mu n}$, эВ | 0.53 ± 0.02 | 0.616 ± 0.009 | 0.594 ± 0.009 |
| b_n , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 843 ± 75 | 2380 ± 320 | 2040 ± 200 |
| $E_{\mu i}$, эВ | 0.92 ± 0.02 | 0.76 ± 0.01 | 0.80 ± 0.01 |
| b_i , $\text{см}^2\text{К}\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ | 673 ± 54 | 327 ± 21 | 25 ± 2 |

На рис. 35 показаны зависимости подвижности различных носителей от содержания кислорода в оксиде. Энергии миграции ионов кислорода, а также электронных и дырочных носителей, полученные в результате расчетов, хорошо согласуются с аналогичными характеристиками других перовскитоподобных ферритов [129]. Следует отметить, что, хотя оксиды с $y = 0.1$ и $y = 0.5$ имеют орторомбическую структуру при комнатной температуре, результаты описания (табл. 6) указывают на минимальное отклонение от кубической симметрии. Известно, что повышение температуры способствует повышению симметрии кристаллической решетки [140]; поэтому результаты оценки подвижности кислорода, скорее всего, соответствуют условиям, в которых все три оксида имеют одинаковую кубическую структуру. Единственными различиями, влияющими на подвижность кислорода, являются количество доступных позиций для прыжка иона кислорода и катионный состав A -подрешетки. Первый фактор способствует уменьшению подвижности кислорода с увеличением содержания лантана, тогда как второй может оказывать комплексное воздействие. Перемещение ионов кислорода в оксиде со структурой перовскита в соседнюю вакантную позицию происходит через «бутылочное горлышко», образованное одним катионом B -подрешетки и двумя катионами A -подрешетки. Наибольшая подвижность ионов кислорода и наименьшая соответствующая энергия миграции, обнаруженные в оксиде $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$, указывают на то, что данный состав A -подрешетки обеспечивает наилучшее статистическое сочетание размеров «бутылочного горлышка» для кислород-ионного транспорта через кристаллическую решетку.

Результаты, приведенные на рис. 35, показывают, что максимальная проводимость p -типа для состава $y = 0.35$ обусловлена максимальной подвижностью дырок в этом оксиде.

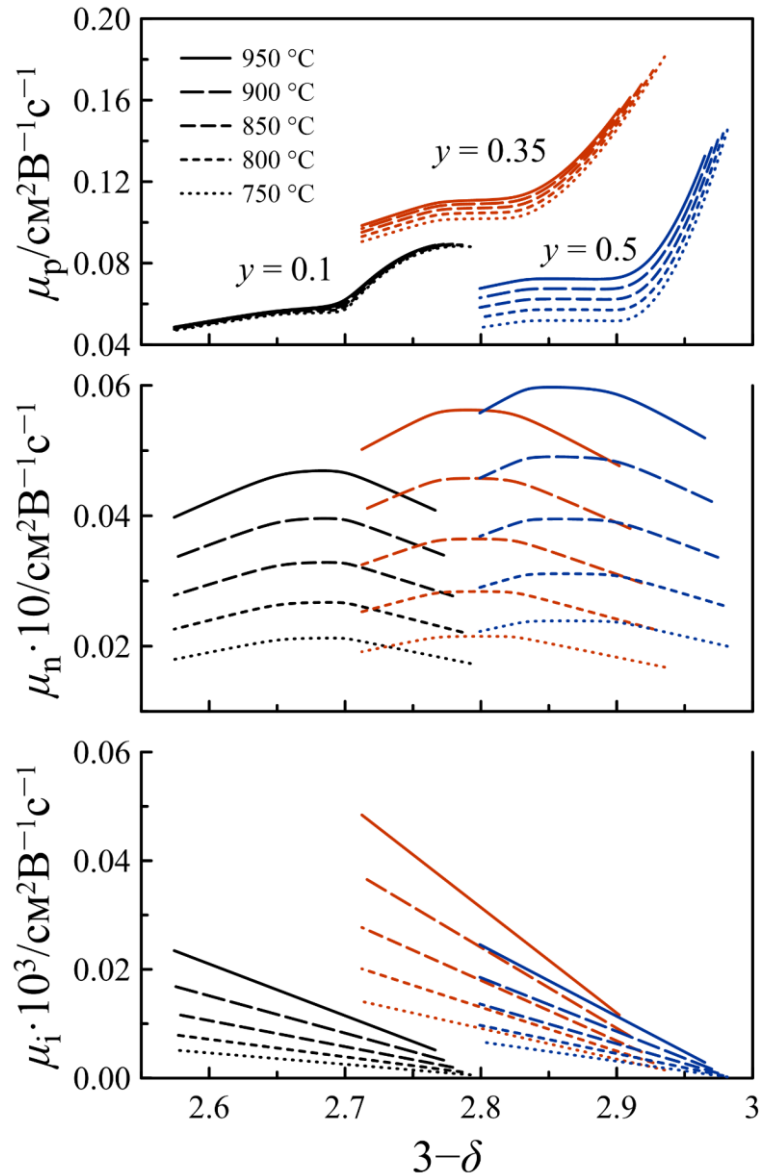


Рисунок 35. Подвижность электронных дырок, электронов и ионов кислорода в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах.

На рис. 36 показаны парциальные проводимости ионов кислорода, электронов и дырок в зависимости от парциального давления кислорода для различных составов при 950 °C. В серии $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ введение 5 мол.% церия увеличивает ионный и электронный вклады, но дальнейшее замещение приводит к их снижению, что согласуется с данными для $\text{Sr}_{1-a}\text{Ce}_a\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [75]. В серии

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ оптимум кислород-ионной и электронной проводимости достигается при $x = 0.15$. В серии $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ увеличение содержания лантана монотонно снижает электронную проводимость из-за уменьшения концентрации носителей, тогда как ионная и дырочная проводимости достигают максимума при $y = 0.35$. Ионная проводимость в этом составе достигает $0.6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, что является выдающимся значением для ферритов.

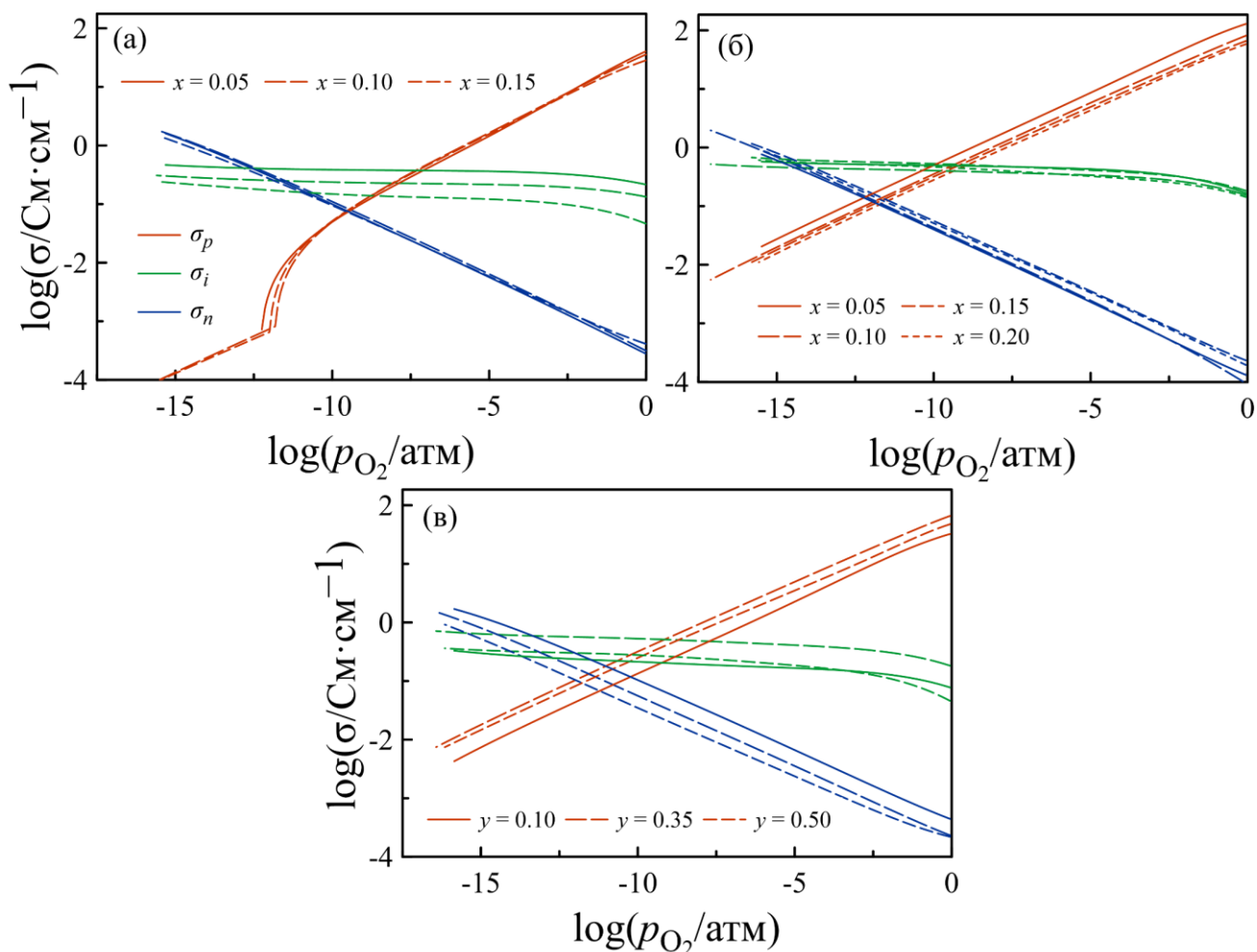


Рисунок 36. Парциальные вклады в электропроводность $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (а), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (б) и $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ (в).

4.5. Выводы по главе

Серия допированных церием ферритов стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05\text{--}0.20$) синтезирована твердофазным методом. Однофазность полученных образцов подтверждена рентгенофазовым анализом с уточнением по методу Ритвельда. Параметр элементарной ячейки феррита линейно увеличивается при повышении содержания церия до 0.15, что обусловлено восстановлением ионов Fe^{4+} до более крупных ионов Fe^{3+} . Методом кулонометрического титрования получены экспериментальные данные по содержанию кислорода в широких диапазонах парциального давления кислорода и температуры. Моделирование полученных данных позволило определить значения стандартных энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, а также рассчитать концентрации катионов церия и железа. Термодинамические расчеты показали высокую концентрацию катионов Ce^{3+} в восстановительных условиях, которая может на два порядка превышать концентрацию Fe^{2+} .

Хорошее приближение к экспериментальным данным по электропроводности достигнуто с помощью модели, предполагающей исключение ионов церия из электронного транспорта. При этом лучшее согласие с экспериментом получено в рамках модели, учитывающей незначительное участие ионов церия в проводимости через отдельную подсеть. Показано, что основные отличия $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ от других производных феррита стронция объясняются малым радиусом ионов церия и его переменной степенью окисления. Первая особенность вызывает локальное искажение кристаллической решетки, препятствующее заполнению анионных вакансий ионами кислорода. Вторая – обеспечивает высокую концентрацию электронов на ионах церия в восстановительных условиях, что, однако, дает малый вклад в общую проводимость из-за их низкой подвижности.

Синтез перовскитоподобных оксидов $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0\text{--}0.2$) и $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($y = 0\text{--}0.5$) проводился цитрат-нитратным методом.

Установлено, что составы с $y = 0$ и 0.10 имеют кубическую структуру. Оксиды с $y = 0.35$ и 0.50 и $x = 0.05$ – 0.15 характеризуются орторомбической структурой, тогда как состав $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ – ромбоэдрической. Увеличение содержания как лантана, так и церия приводит к росту параметра псевдокубической элементарной ячейки. Данные по содержанию кислорода, измеренные в широком интервале парциальных давлений кислорода при температурах 750 – 950 °C описаны с использованием модели, учитывающей реакции окисления железа, диспропорционирования заряда на ионах железа и электронного обмена между железом и церием. Соответствие с экспериментом достигнуто только при допущении, что часть ионов церия не подвергается восстановлению. Показано, что ионы Ce^{4+} восстанавливаются легче, чем Fe^{3+} . Установлено, что с ростом содержания лантана в оксиде доля Ce^{3+} увеличивается, а доля Fe^{2+} снижается. Электропроводность образцов измерена четырехзондовым методом на постоянном токе. Анализ данных подтвердил пренебрежимо малую роль ионов церия в электронном переносе. Кислород-ионная и электронная проводимости достигают максимума при содержании лантана и церия 0.35 и 0.15 , соответственно. Наиболее перспективным для применения в качестве материала кислородных мембран является $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$, кислород-ионная проводимость которого при 950 °C достигает $0.6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

ГЛАВА 5. МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРИТЫ

5.1. Изучение структуры

5.1.1. Система $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

На рис. 37 представлены дифрактограммы образцов состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. На увеличенных фрагментах дифрактограмм отчетливо видно расщепление пиков, обусловленное ромбоэдрическим искажением решетки, а также их смещение в область больших углов, вызванное уменьшением параметров решетки по мере увеличения содержания марганца. Параметры решетки, рассчитанные с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, приведены в табл. 14 вместе с критериями качества аппроксимации. Низкие значения статистических факторов свидетельствуют о высокой достоверности полученных результатов.

Таблица 14. Результаты описания дифрактограмм $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

| x | П.Г. | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $a_{\text{пк}}, \text{Å}$ | $wR, \%$ | $wR_{\text{мин}}, \%$ | GOF |
|---------|-------------|---------------|---------------|---------------------------|----------|-----------------------|-------|
| 0 [15] | $R\bar{3}c$ | 5.509 | 13.413 | 3.888 | 18.04 | 15.76 | 1.15 |
| 0.10 | $R\bar{3}c$ | 5.5093(2) | 13.4221(3) | 3.8886 | 2.65 | 1.56 | 1.70 |
| 0.17 | $R\bar{3}c$ | 5.5039(2) | 13.4078(4) | 3.8847 | 2.81 | 1.63 | 1.72 |
| 0.25 | $R\bar{3}c$ | 5.4990(3) | 13.3952(5) | 3.8812 | 2.93 | 1.58 | 1.85 |
| 0.40 | $R\bar{3}c$ | 5.4884(4) | 13.3767(5) | 3.8744 | 3.34 | 1.79 | 1.87 |
| 1 [141] | $I4/mcm$ | 5.4512(2) | 7.6748(4) | 3.849 | 3.38 | 2.22 | 1.52 |

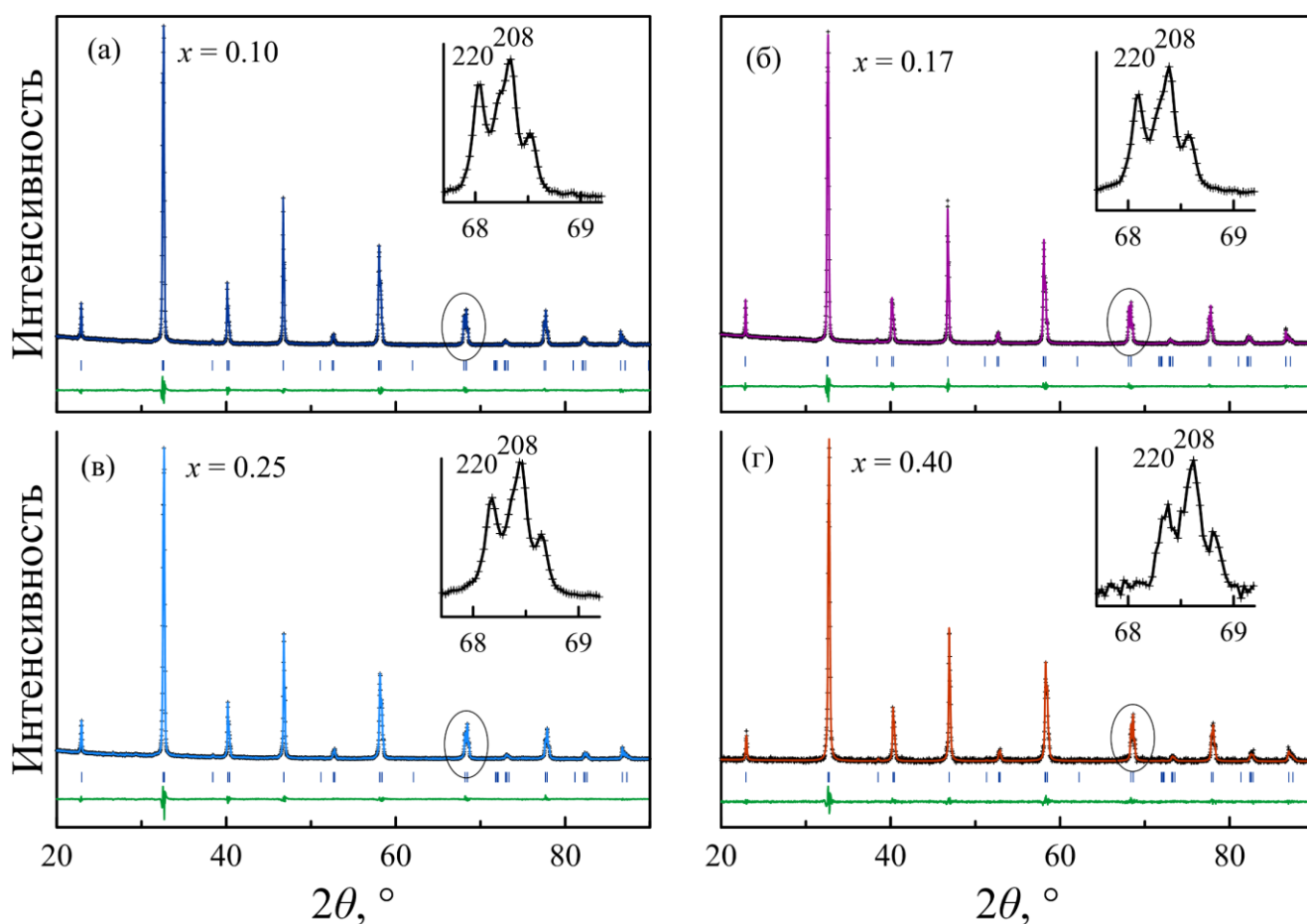
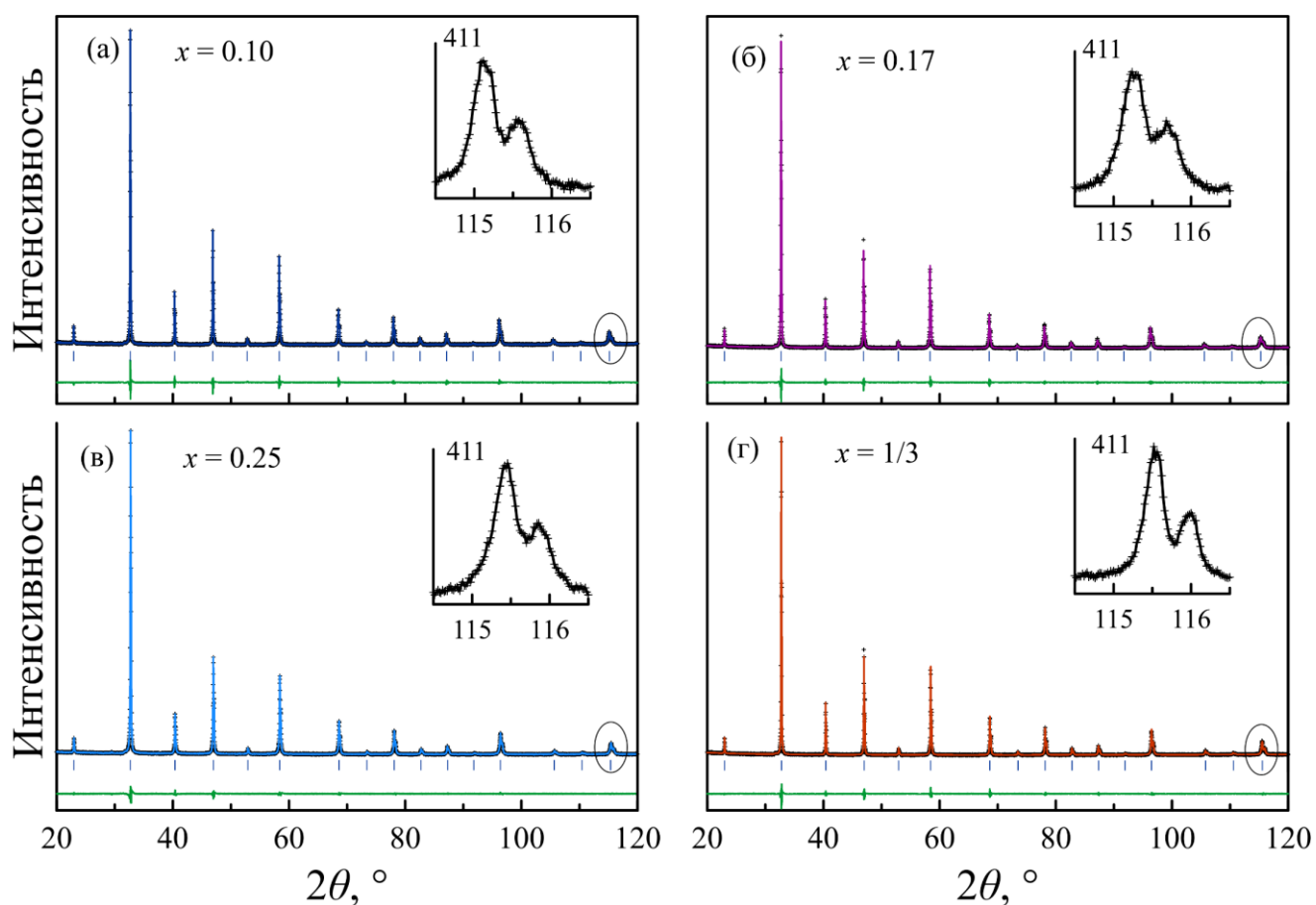


Рисунок 37. Дифрактограммы $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

5.1.2. Система $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

На рис. 38 представлены дифрактограммы образцов состава $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. На вставке показан пик (411) в увеличенном масштабе; в отличие от оксидов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, обладающих ромбоэдрической структурой, здесь признаки расщепления отсутствуют. Параметры решетки, уточненные методом Ритвельда, и статистические параметры описания представлены в табл. 15.

Рисунок 38. Дифрактограммы $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ Таблица 15. Результаты описания дифрактограмм $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

| x | П.Г. | $a, \text{\AA}$ | $wR, \%$ | $wR_{\text{мин}}, \%$ | GOF |
|------|--------------|-----------------|----------|-----------------------|-------|
| 0.10 | $Pm\bar{3}m$ | 3.8718(2) | 2.92 | 1.46 | 1.46 |
| 0.17 | $Pm\bar{3}m$ | 3.8691(3) | 2.83 | 1.48 | 1.48 |
| 0.25 | $Pm\bar{3}m$ | 3.8665(2) | 2.80 | 1.47 | 1.47 |
| 1/3 | $Pm\bar{3}m$ | 3.8632(2) | 2.91 | 1.41 | 1.41 |

Для оценки влияния содержания марганца и соотношения катионов La/Sr на кристаллическую структуру на рис. 39 приведена зависимость параметров псевдокубической ячейки составов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации марганца. Наблюдаемое уменьшение параметра решетки согласуется с заменой катионов Fe^{4+} ($R_{\text{CN}6} = 57.6$ пм [121]) на катионы Mn^{4+} меньшего радиуса ($R_{\text{CN}6} = 53.6$ пм [121]). Несмотря на то, что радиус ионов Sr^{2+} ($R_{\text{CN}12} = 144$ пм [121]) больше, чем у ионов La^{3+} ($R_{\text{CN}12} = 136$ пм [121]), увеличение содержания стронция приводит к сжатию решетки. Данный эффект объясняется

увеличением доли ионов Fe^{4+} , радиус которых меньше, чем у ионов Fe^{3+} ($R_{\text{CN6}} = 64.6$ пм [121]).

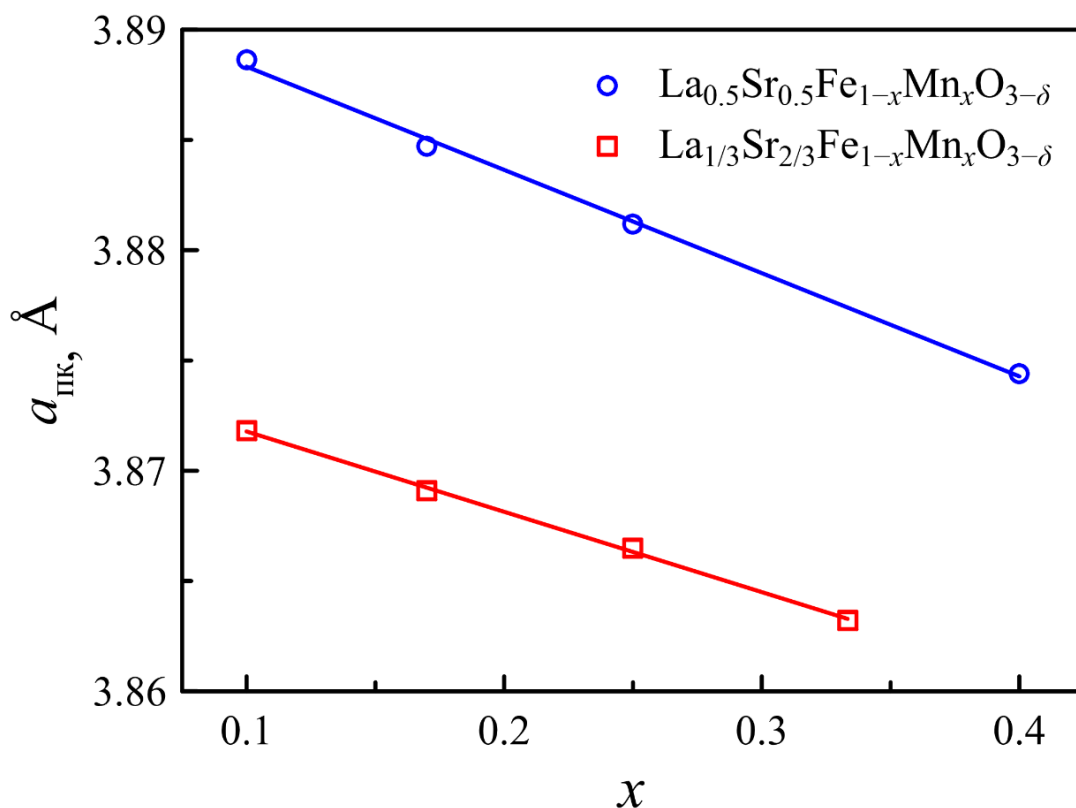


Рисунок 39. Зависимость параметра псевдокубической решетки ($a_{\text{ПК}}$) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ от содержания марганца

5.2. Исследование кислородной нестехиометрии и моделирование равновесия дефектов

Данные по содержанию кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ представлены на рис. 40. Для сравнения приведены значения для феррита $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ из работы [124]. Как отмечалось ранее, для изотерм содержания кислорода в ферритах с перовскитоподобной структурой характерно наличие широкой области плато, где содержание кислорода практически не зависит от его парциального давления. В то же время введение всего 10 мол.% марганца приводит к изменению формы кривых: характерный участок изотерм сменяется монотонным

убыванием с уменьшением p_{O_2} . Дальнейшее увеличение содержания марганца в $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ еще сильнее усложняет форму изотерм. Можно предположить, что удаление кислорода из оксидов в области высоких давлений ($p_{O_2} > 10^{-5}$ атм) связано с восстановлением ионов Fe^{4+} , так как наклон этой части изотерм уменьшается по мере роста концентрации марганца.

Содержание кислорода в $La_{1/3}Sr_{2/3}Fe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ показано на рис. 41 в виде $p_{O_2} - T - (3 - \delta)$ диаграмм. Удаление кислорода из оксида сопровождается снижением парциального давления кислорода над образцом до тех пор, пока $(3 - \delta)$ не достигнет ~ 2.6 . Дальнейшее уменьшение содержания кислорода происходит при постоянном давлении, что соответствует началу восстановительного разложения оксида. Ступенчатое уменьшение содержания кислорода при неизменном p_{O_2} обозначено на рис. 41 вертикальными чертами. Соответствующие зависимости $p_{O_2} - T$, определяющие пределы устойчивости оксидов в восстановительных условиях, изображены на рис. 42 вместе с данными для $LaFeO_3$ и $LaMnO_3$ из работы [142]. Видно, что стабильность $La_{1/3}Sr_{2/3}Fe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ снижается с увеличением содержания марганца, что согласуется с более низкой термодинамической устойчивостью $LaMnO_3$ по сравнению с $LaFeO_3$.

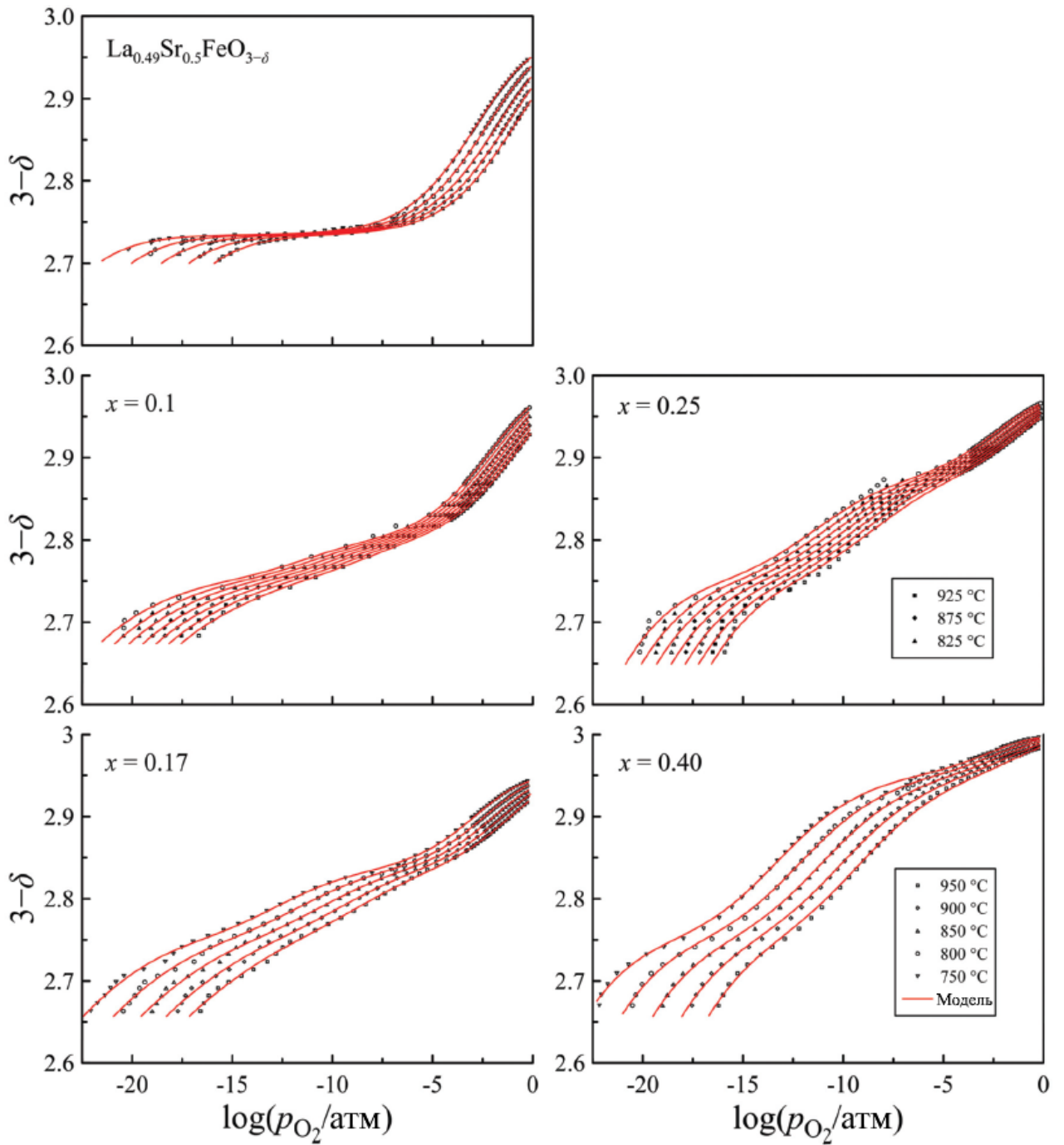


Рисунок 40. Содержание кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Данные для $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ взяты из [124]. Экспериментальные данные представлены символами, результаты модельных расчётов – сплошными линиями.

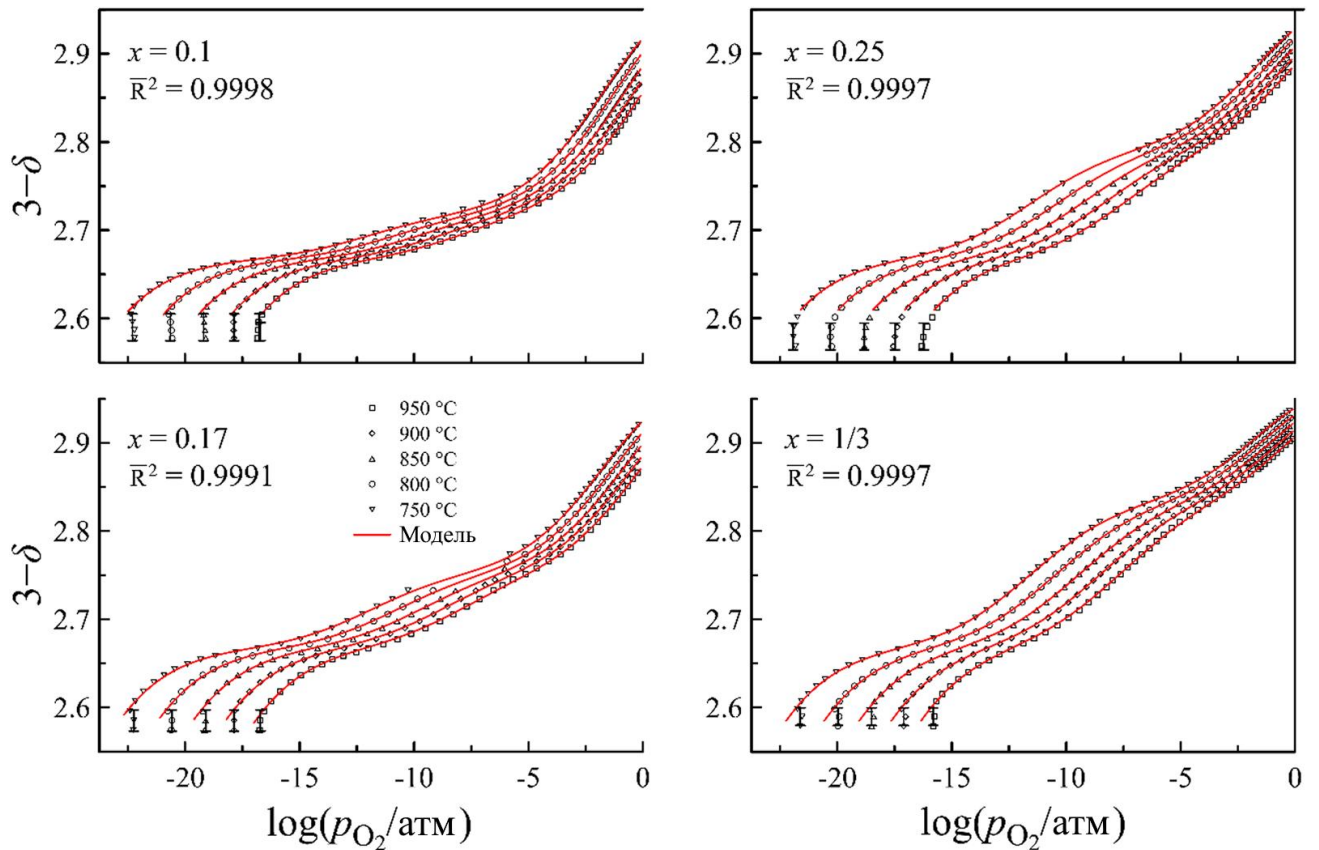


Рисунок 41. Содержание кислорода в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Экспериментальные данные представлены символами, результаты модельных расчётов – сплошными красными линиями, восстановительный распад – сплошными черными линиями.

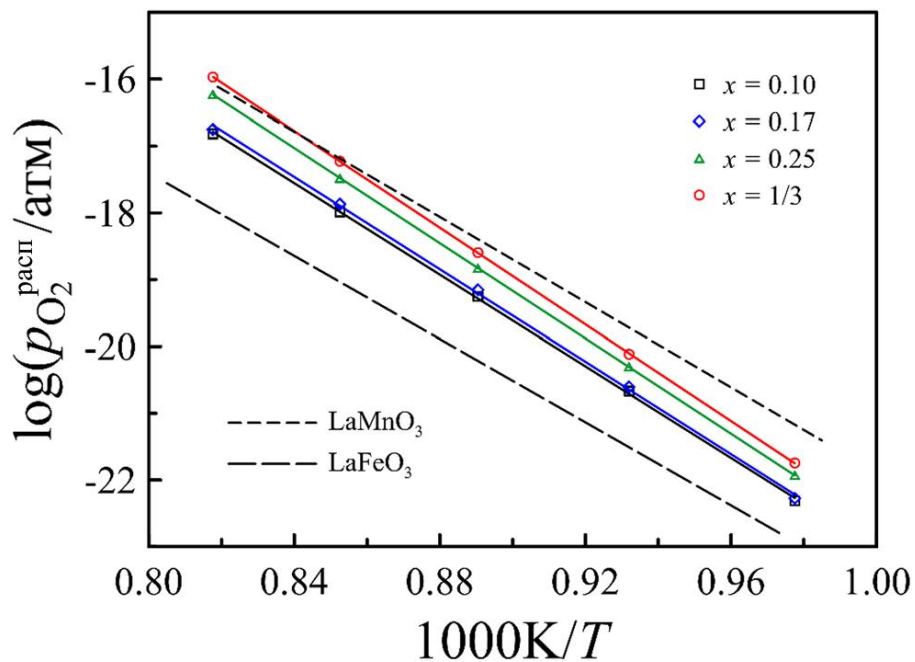
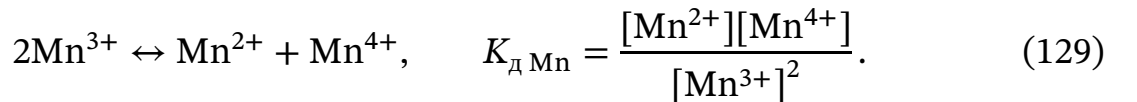
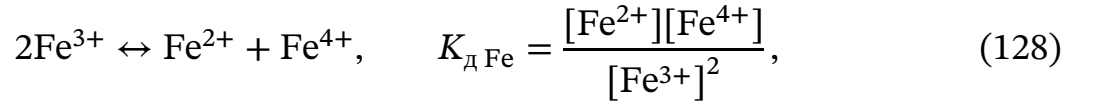
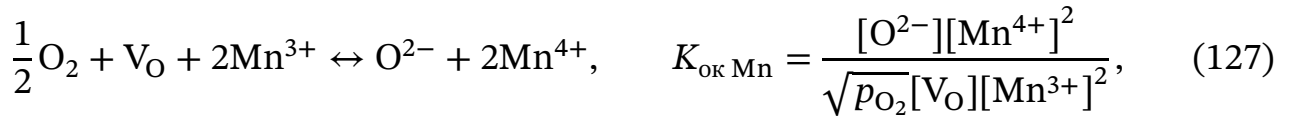


Рисунок 42. Предел стабильности $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях. Данные для LaFeO_3 и LaMnO_3 взяты для сравнения из [142]. $p_{O_2}^{\text{расп}}$ – парциальное давление кислорода восстановительного распада.

Для более глубокого понимания процессов, определяющих форму изотерм, необходим термодинамический анализ равновесия дефектов в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. В исследуемом диапазоне температур и парциальных давлений кислорода как железо, так и марганец могут находиться в степенях окисления +2, +3 и +4 [143]. С учетом этого состав можно представить в виде $\text{La}_{1-y}^{3+}\text{Sr}_y^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{4+})_{1-x}(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})_x\text{O}_{3-\delta}^{2-}$. С целью более точного описания экспериментальных данных, как и в предыдущих главах, использованы параметр смещения ($\Delta\delta_{\text{реф}}$) и число незаполняемых кислородных вакансий на формульную единицу (w).

Образование дефектов в $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ происходит в результате протекания четырех обратимых реакций: окисления железа и марганца (126, 127) и диспропорционирования заряда на ионах железа и марганца (128, 129):



Уравнения материального баланса (130) и условие электронейтральности (131) могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{cases} [\text{La}^{3+}] + [\text{Sr}^{2+}] = 1 \\ [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{4+}] = 1 - x, \\ [\text{Mn}^{2+}] + [\text{Mn}^{3+}] + [\text{Mn}^{4+}] = x \end{cases} \quad (130)$$

$$2[\text{Sr}^{2+}] + 3[\text{La}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 3[\text{Fe}^{3+}] + 4[\text{Fe}^{4+}] + 2[\text{Mn}^{2+}] + 3[\text{Mn}^{3+}] + 4[\text{Mn}^{4+}] = 2[\text{O}^{2-}]. \quad (131)$$

С целью упрощения дальнейших расчетов введем следующие переменные:

$$T_s = \frac{\delta - w - \Delta\delta_{\text{реф}}}{3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}}, \quad (132)$$

$$\sqrt{K_1} = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{ок Fe}}}} = \sqrt{\frac{\delta - w - \Delta\delta_{\text{реф}} [\text{Fe}^{3+}]^2}{3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}} [\text{Fe}^{4+}]^2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \sqrt{T_s} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{4+}]}, \quad (133)$$

$$\sqrt{K_2} = \frac{1}{\sqrt{K_{\text{ок Mn}}}} = \sqrt{\frac{\delta - w - \Delta\delta_{\text{реф}} [\text{Mn}^{3+}]^2}{3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}} [\text{Mn}^{4+}]^2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \sqrt{T_s} \cdot \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Mn}^{4+}]}, \quad (134)$$

$$K_3 = \frac{K_{\text{д Fe}}}{K_{\text{ок Fe}}} = T_s \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{4+}]}, \quad (135)$$

$$K_4 = \frac{K_{\text{д Mn}}}{K_{\text{ок Mn}}} = T_s \cdot \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}^{4+}]}. \quad (136)$$

Совместное решение уравнений (130), (132), (133), (135) позволяет получить выражения для концентраций ионов железа:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{(1 - x) \cdot K_{\text{д Fe}}}{K_{\text{ок Fe}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Fe}} T_s} + K_{\text{д Fe}}}, \quad (137)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{(1 - x) \cdot \sqrt{K_{\text{ок Fe}} T_s}}{K_{\text{ок Fe}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Fe}} T_s} + K_{\text{д Fe}}}, \quad (138)$$

$$[\text{Fe}^{4+}] = \frac{(1 - x) \cdot K_{\text{ок Fe}} T_s}{K_{\text{ок Fe}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Fe}} T_s} + K_{\text{д Fe}}}. \quad (139)$$

Совместное решение уравнений (130), (132), (134) и (136) позволяет получить выражения для концентраций ионов марганца:

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{x \cdot K_{\text{д Mn}}}{K_{\text{ок Mn}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Mn}} T_s} + K_{\text{д Mn}}}, \quad (140)$$

$$[\text{Mn}^{3+}] = \frac{x \cdot \sqrt{K_{\text{ок Mn}} T_s}}{K_{\text{ок Mn}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Mn}} T_s} + K_{\text{д Mn}}}, \quad (141)$$

$$[\text{Mn}^{4+}] = \frac{x \cdot K_{\text{ок Mn}} T_s}{K_{\text{ок Mn}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Mn}} T_s} + K_{\text{д Mn}}}. \quad (142)$$

Подставляя уравнения (137)–(142) в уравнение (130), получаем уравнение, связывающее парциальное давление кислорода, содержание кислорода в оксидах и термодинамические параметры реакций (126)–(129):

$$6 - y + \frac{(1 - x) \cdot (K_{\text{ок Fe}} T_s - K_{\text{д Fe}})}{K_{\text{ок Fe}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Fe}} T_s} + K_{\text{д Fe}}} +$$

$$+ \frac{x \cdot (K_{\text{ок Mn}} T_s - K_{\text{д Mn}})}{K_{\text{ок Mn}} T_s + \sqrt{K_{\text{ок Mn}} T_s} + K_{\text{д Mn}}} = 2(3 - \delta + \Delta\delta_{\text{реф}}). \quad (143)$$

5.2.1. Система $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

Результаты расчетов по уравнению (143) для оксидов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ представлены на рис. 40 линиями. Несмотря на небольшие отклонения, расчетные кривые хорошо воспроизводят сложную форму экспериментальных изотерм. Термодинамические параметры реакций дефектообразования представлены в табл. 16 вместе с данными для манганита $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ [122]. Сравнение показывает хорошее соответствие полученных результатов литературным данным. В частности, энтальпия и энтропия реакции окисления железа (126) постепенно растут с увеличением содержания марганца. Это свидетельствует о том, что реакция (126) становится менее выгодной в условиях конкуренции с реакцией (127), энтальпия которой, напротив, систематически уменьшается при росте x от 0.1 до 1.

Основные различия в поведении железа и марганца наглядно видны на графиках Вант-Гоффа (рис. 43). Константа реакции окисления марганца (127) примерно на пять порядков выше константы реакции окисления железа (126). Это характеризует ионы Mn^{4+} как значительно более устойчивые к восстановлению по сравнению с Fe^{4+} . Другим важным отличием является существенная разница в константах реакций диспропорционирования заряда (128) и (129). Малые значения $K_{\text{д Fe}}$ указывают на смещение равновесия реакции (128) влево, что делает сосуществование ионов Fe^{2+} и Fe^{4+} крайне невыгодным. Напротив, высокие значения $K_{\text{д Mn}}$ позволяют предположить, что концентрации Mn^{2+} и Mn^{4+} в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ могут быть сопоставимы.

Таблица 16. Термодинамические параметры реакций дефектообразования в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

| | $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ [124] | $x = 0.10$ | $x = 0.17$ | $x = 0.25$ | $x = 0.40$ | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ [122] |
|--|---|---------------|--------------|--------------|--------------|--|
| $\Delta H_{\text{ок Fe}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | -111.4 ± 0.3 | -110 ± 1 | -104 ± 1 | -104 ± 4 | -98 ± 4 | – |
| $\Delta S_{\text{ок Fe}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -73.9 ± 0.3 | -72 ± 1 | -68 ± 1 | -68 ± 3 | -67 ± 3 | – |
| $\Delta H_{\text{д Fe}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 114.5 ± 0.4 | 104 ± 1 | 97 ± 5 | 124 ± 2 | 122 ± 5 | – |
| $\Delta S_{\text{д Fe}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 4.3 ± 0.4 | -20 ± 2 | -24 ± 3 | 7 ± 2 | 0 | – |
| $\Delta H_{\text{ок Mn}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | – | -244 ± 13 | -248 ± 5 | -243 ± 7 | -252 ± 2 | -256.12 |
| $\Delta S_{\text{ок Mn}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | – | -97 ± 3 | -97 ± 4 | -94 ± 4 | -96 ± 2 | -98.60 |
| $\Delta H_{\text{д Mn}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | – | 81 ± 6 | 50 ± 5 | 67 ± 5 | 67 ± 4 | 58.40 |
| $\Delta S_{\text{д Mn}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | – | 38 ± 7 | 11 ± 4 | 15 ± 4 | 15 ± 3 | 1.78 |
| $w \cdot 10^4$ | – | 102 ± 8 | 496 ± 7 | 230 ± 10 | 0 | – |

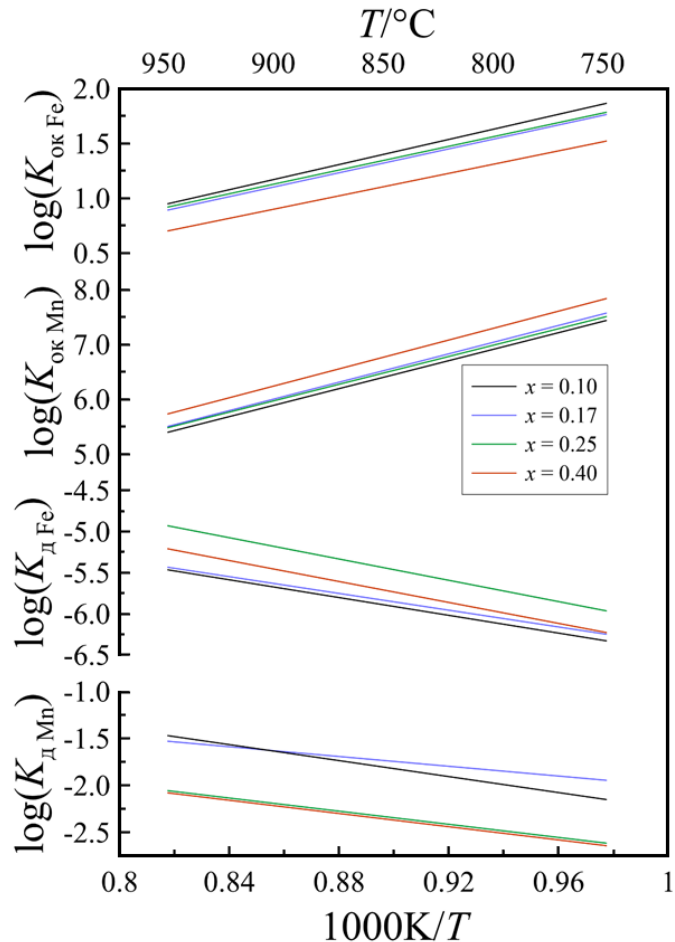


Рисунок 43. Графики Вант-Гоффа констант равновесия реакций образования дефектов в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$.

5.2.2. Система $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

Результаты расчетов для $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, (рис. 41, сплошные красные линии) также демонстрируют хорошее согласие с экспериментом. Близость скорректированного коэффициента детерминации (\bar{R}^2) к единице подтверждает адекватность выбранной модели. Термодинамические параметры реакций дефектообразования представлены в табл. 17. Несмотря на нахождение в одной подрешетке, железо и марганец демонстрируют параметры, близкие к таковым в индивидуальных ферритах [144] и манганитах [122]. Энтальпии и энтропии реакций имеют физически обоснованные значения и монотонно изменяются с ростом концентрации марганца.

Таблица 17. Термодинамические параметры реакций дефектообразования в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$

| | $x = 0.10$ | $x = 0.17$ | $x = 0.25$ | $x = 1/3$ |
|---|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\Delta H_{\text{ок Fe}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | -103.2 ± 0.3 | -99.4 ± 0.7 | -94.1 ± 0.6 | -93.2 ± 0.6 |
| $\Delta S_{\text{ок Fe}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -70.4 ± 0.2 | -66.9 ± 0.6 | -63.3 ± 0.5 | -63.0 ± 0.5 |
| $\Delta H_{\text{д Fe}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 119.7 ± 0.3 | 118 ± 1 | 116 ± 1 | 116 ± 1 |
| $\Delta S_{\text{д Fe}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\Delta H_{\text{ок Mn}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | -250 ± 2 | -242 ± 3 | -249 ± 1 | -236 ± 1 |
| $\Delta S_{\text{ок Mn}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | -109 ± 1 | -102 ± 1 | -112 ± 1 | -98 ± 1 |
| $\Delta H_{\text{д Mn}}^0$, кДж·моль ⁻¹ | 116 ± 2 | 102 ± 2 | 86 ± 2 | 85 ± 1 |
| $\Delta S_{\text{д Mn}}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹ | 42.6 ± 0.8 | 33.8 ± 0.8 | 18.3 ± 0.6 | 20.0 ± 0.6 |
| $w \cdot 10^4$ | 343 ± 5 | 354 ± 6 | 417 ± 7 | 379 ± 5 |

Для лучшего понимания окислительно-восстановительного поведения катионов в составах с разным соотношением La/Sr проанализированы константы равновесия взаимодействия пар ионов (рис. 44, $T = 950$ °C). Константа реакции окисления железа (126) для всех составов остается на пять порядков ниже соответствующей константы реакции окисления марганца (127) что подтверждает более легкую восстанавливаемость Fe^{4+} . Стоит отметить, что хотя энтальпия и энтропия реакций заметно изменяются при допировании марганцем, их вклады взаимно компенсируются. Это приводит к слабой зависимости энергии Гиббса и констант равновесия реакций (126) и (127) от содержания марганца. Сравнение

показывает, что концентрация ионов Mn^{2+} в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ во всем диапазоне p_{O_2} должны быть ниже, а Mn^{3+} – выше, чем в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. Для железа наблюдается обратная картина: в составе $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ожидается большее содержание Fe^{2+} и меньшее – Fe^{4+} .

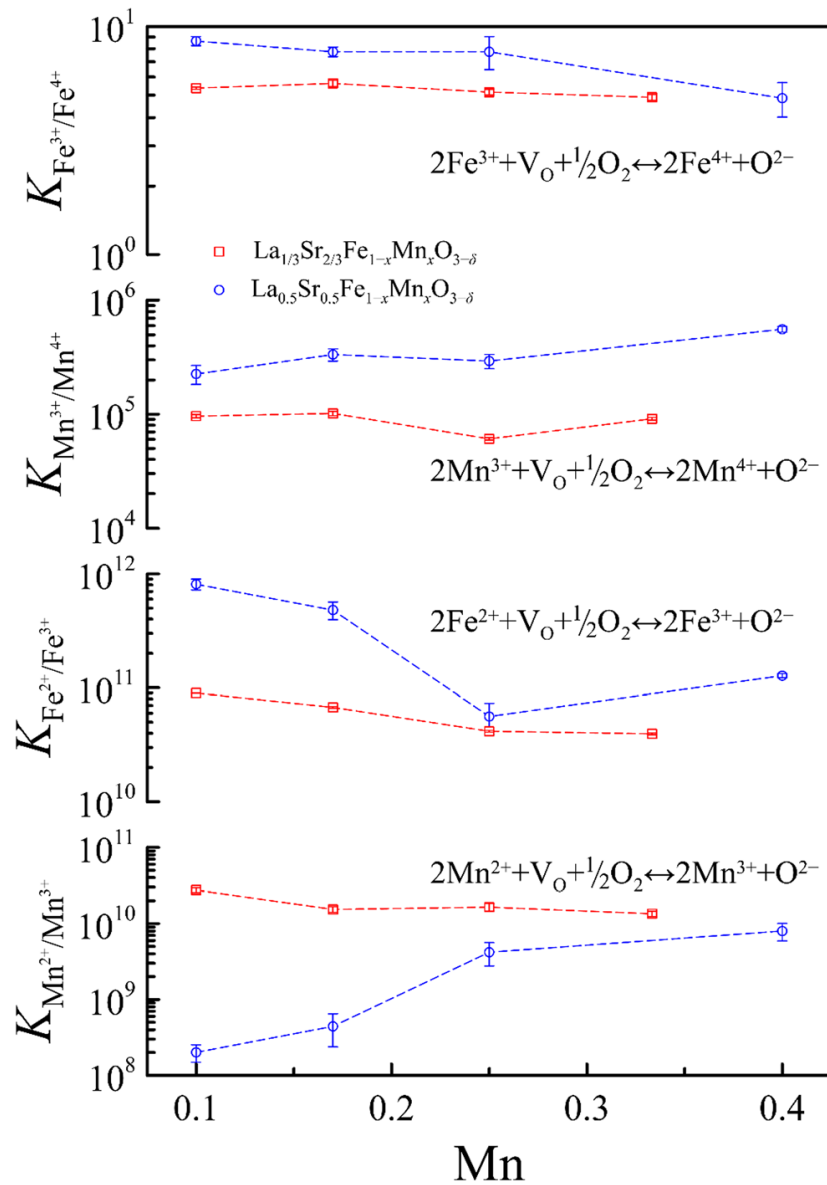


Рисунок 44. Константы равновесия реакций дефектообразования в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от содержания марганца при 950 °С. Значения погрешностей получены на основе погрешностей термодинамических параметров из табл. 17.

Хорошее согласие результатов модельных расчетов и экспериментальных данных, представленных на рис. 40, подтверждает адекватность использованной модели, что позволяет рассчитать значения концентраций ионов железа и марганца (рис. 45, составы $x = 0.1$ и 0.4). Преобладающей степенью окисления железа

является $+3$ во всем изученном диапазоне. Концентрация Fe^{4+} на несколько порядков превышает концентрацию Fe^{2+} в окислительных условиях, и наоборот – в восстановительных условиях превалирует Fe^{2+} . В отличие от железа, катионы марганца в трех степенях окисления могут одновременно присутствовать в сопоставимых концентрациях. Это обеспечивает дополнительный вклад в электропроводность, слабо зависящий от p_{O_2} . Полученные данные о концентрациях ионов могут служить надежной основой для понимания механизмов переноса заряда в сложных оксидах. Влияние соотношения La/Sr специфично для каждого катиона. Увеличение доли La в *A*-подрешетке от $1/3$ до 0.5 приводит к значительному уменьшению доли Fe^{2+} и росту содержания Mn^{2+} в восстановительных условиях, что согласуется с выводами, сделанными на основании анализа констант равновесия. На рис. 46 отчетливо видно, что при низком p_{O_2} концентрация Mn^{2+} может превышать концентрацию Mn^{3+} в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, тогда как в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ она остается в несколько раз ниже содержания Mn^{3+} .

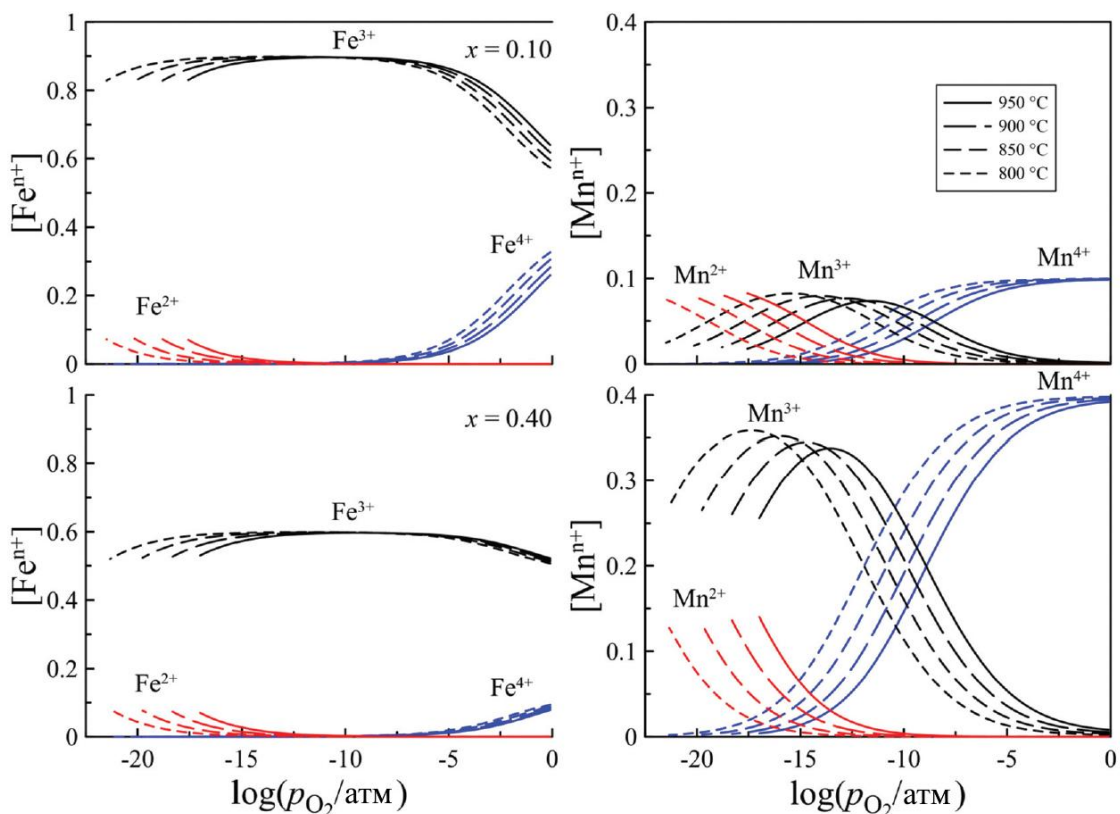


Рисунок 45. Концентрации ионов железа и марганца в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

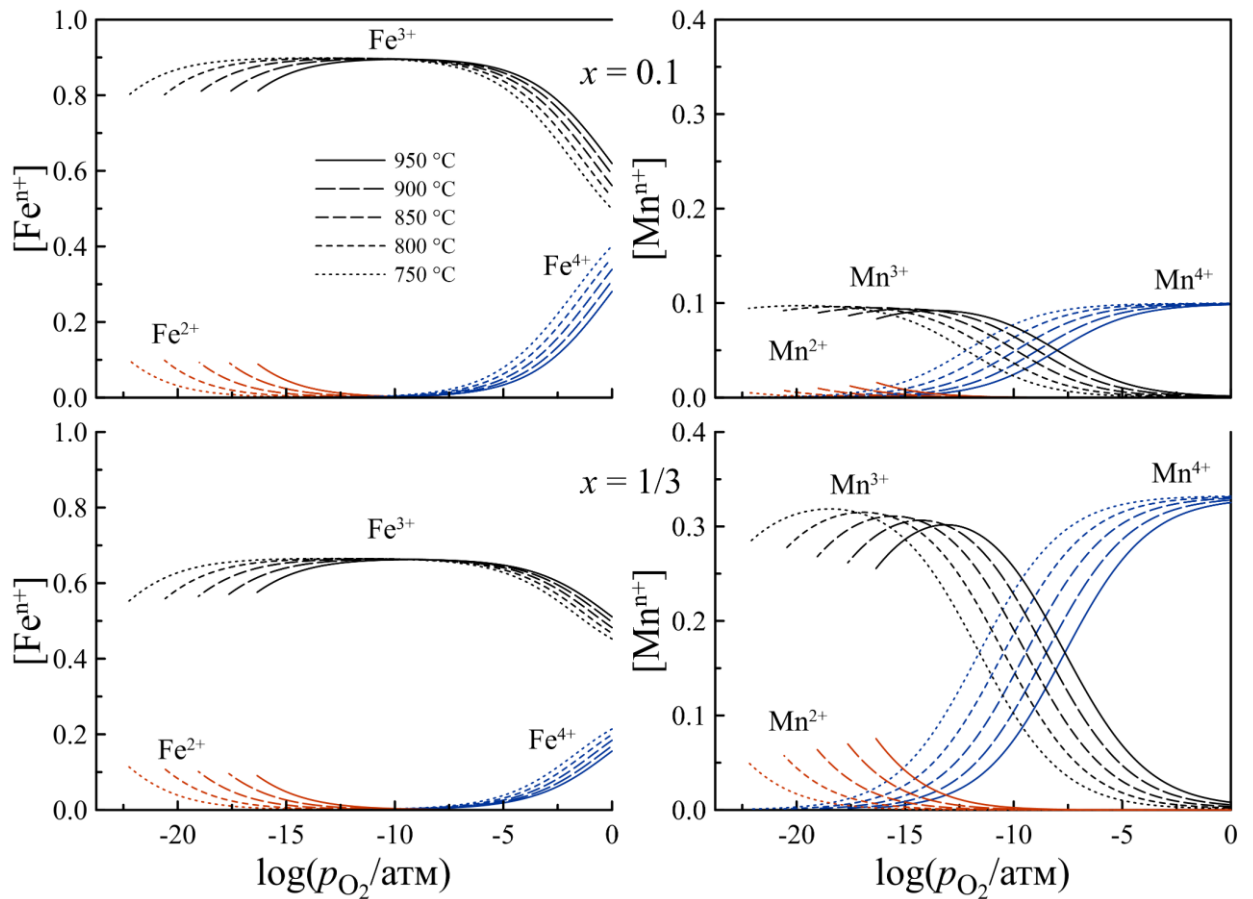


Рисунок 46. Концентрации ионов железа и марганца в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

5.3. Термодинамическое моделирование

Полная энергия Гиббса для твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ определяется как:

$$G = G^0 + \sum_i x_i \mu_i = G^0 + \sum_i x_i \mu_i^0 + RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i) \quad (144)$$

где G^0 – энергия Гиббса в стандартном состоянии; x_i , μ_i , μ_i^0 и γ_i – содержание, химический потенциал, химический потенциал в стандартном состоянии и коэффициент активности соответствующего компонента (La^{3+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , O^{2-} , V_O). В приближении идеального раствора коэффициенты активности принимаются равными единице.

Находим химический потенциал кислорода:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}} = \frac{\partial G}{\partial [\text{O}]} = \frac{\partial G}{\partial (3 - \delta)} = -\frac{\partial G}{\partial \delta} = & -\frac{\partial [\text{La}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{La}^{3+}}^0 - \frac{\partial [\text{Sr}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Sr}^{2+}}^0 - \\ & -\frac{\partial [\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{\partial [\text{Fe}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{\partial [\text{Fe}^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Fe}^{4+}}^0 - \frac{\partial [\text{Mn}^{2+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Mn}^{2+}}^0 - \\ & -\frac{\partial [\text{Mn}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Mn}^{3+}}^0 - \frac{\partial [\text{Mn}^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \mu_{\text{Mn}^{4+}}^0 + \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - \mu_{\text{V}_\text{O}}^0 - T \cdot s_{\text{O конф}}, \end{aligned} \quad (145)$$

$$s_{\text{O конф}} = -\frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial \delta}. \quad (146)$$

С целью упрощения записи дальнейших расчетов введем следующие переменные:

$$[\text{Fe}^{2+}] = B_2, \quad \frac{\partial [\text{Fe}^{2+}]}{\partial \delta} = b_2, \quad (147)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = B_3, \quad \frac{\partial [\text{Fe}^{3+}]}{\partial \delta} = b_3, \quad (148)$$

$$[\text{Fe}^{4+}] = B_4, \quad \frac{\partial [\text{Fe}^{4+}]}{\partial \delta} = b_4, \quad (149)$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = C_2, \quad \frac{\partial [\text{Mn}^{2+}]}{\partial \delta} = c_2, \quad (150)$$

$$[\text{Mn}^{3+}] = C_3, \quad \frac{\partial [\text{Mn}^{3+}]}{\partial \delta} = c_3, \quad (151)$$

$$[\text{Mn}^{4+}] = C_4, \quad \frac{\partial [\text{Mn}^{4+}]}{\partial \delta} = c_4. \quad (152)$$

Дифференцируя уравнения (126–129, 130, 131) по величине кислородной нестехиометрии:

$$\frac{b_2}{B_2} + \frac{b_4}{B_4} = \frac{2b_3}{B_3}, \quad (153)$$

$$\frac{c_2}{C_2} + \frac{c_4}{C_4} = \frac{2c_3}{C_3}, \quad (154)$$

$$\frac{b_2}{B_2} + \frac{c_4}{C_4} = \frac{b_4}{B_4} + \frac{c_3}{C_3}, \quad (155)$$

$$b_2 + b_3 + b_4 = 0, \quad (156)$$

$$c_2 + c_3 + c_4 = 0, \quad (157)$$

$$2b_2 + 3b_3 + 4b_4 + 2c_2 + 3c_3 + 4c_4 = -2. \quad (158)$$

Из уравнений (126)–(129):

$$-RT \ln(K_{\text{ок Fe}}) = \Delta G_{\text{ок Fe}}^0 = \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - \mu_{\text{VO}}^0 + 2\mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2(\text{g})}^0, \quad (159)$$

$$-RT \ln(K_{\text{д Fe}}) = \Delta G_{\text{д Fe}}^0 = \mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0, \quad (160)$$

$$-RT \ln(K_{\text{ок Mn}}) = \Delta G_{\text{ок Mn}}^0 = \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - \mu_{\text{VO}}^0 + 2\mu_{\text{C}_4}^0 - 2\mu_{\text{C}_3}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2(\text{g})}^0, \quad (161)$$

$$-RT \ln(K_{\text{д Mn}}) = \Delta G_{\text{д Mn}}^0 = \mu_{\text{C}_2}^0 + \mu_{\text{C}_4}^0 - 2\mu_{\text{C}_3}^0. \quad (162)$$

Из уравнений (156)–(158):

$$b_2 = 2 + b_4 + c_3 + 2c_4, \quad (163)$$

$$b_3 = -2 - 2b_4 - c_3 - 2c_4, \quad (164)$$

$$c_2 = -c_3 - c_4. \quad (165)$$

Подставляя уравнения (163)–(165) в уравнение (145) с учетом (159)–(162), получаем:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}} &= [2\mu_{\text{B}_3}^0 + \mu_{\text{O}^{2-}}^0 - 2\mu_{\text{B}_2}^0 - \mu_{\text{VO}}^0] - b_4 \cdot [\mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{B}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0] + \\ &c_3 \cdot [\mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{C}_3}^0 - \mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{C}_2}^0] + c_4 \cdot [2\mu_{\text{B}_2}^0 + \mu_{\text{C}_4}^0 - 2\mu_{\text{B}_3}^0 - \mu_{\text{C}_2}^0] - T \cdot S_{\text{O конф}} = \\ &= (\Delta G_{\text{ок Fe}} - 2\Delta G_{\text{д Fe}}) - b_4 \cdot \Delta G_{\text{д Fe}} + \\ &+ c_3 \cdot \left(\frac{1}{2}(\Delta G_{\text{ок Fe}} - \Delta G_{\text{ок Mn}}) + (\Delta G_{\text{д Mn}} - \Delta G_{\text{д Fe}}) \right) + \\ &+ c_4 \cdot \left((\Delta G_{\text{ок Fe}} - \Delta G_{\text{ок Mn}}) + (\Delta G_{\text{д Mn}} - 2\Delta G_{\text{д Fe}}) \right) + \\ &+ \mu_{\text{O}}^0 - T \cdot S_{\text{O конф}}. \end{aligned} \quad (166)$$

Из уравнения (166) получаем выражения для парциальной молярной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии кислорода:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{\text{O}} &= (\Delta G_{\text{ок Fe}} - 2\Delta G_{\text{д Fe}}) - \frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \Delta G_{\text{д Fe}} + \\ &+ \frac{\partial[\text{Mn}^{3+}]}{\partial \delta} \cdot \left(\frac{1}{2}(\Delta G_{\text{ок Fe}} - \Delta G_{\text{ок Mn}}) + (\Delta G_{\text{д Mn}} - \Delta G_{\text{д Fe}}) \right) + \\ &+ \frac{\partial[\text{Mn}^{4+}]}{\partial \delta} \cdot \left((\Delta G_{\text{ок Fe}} - \Delta G_{\text{ок Mn}}) + (\Delta G_{\text{д Mn}} - 2\Delta G_{\text{д Fe}}) \right) - T \cdot S_{\text{O конф}}, \end{aligned} \quad (167)$$

$$\begin{aligned} \Delta h_O = & (\Delta H_{\text{ок Fe}} - 2\Delta H_{\text{д Fe}}) - \frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta H_{\text{д Fe}} + \\ & + \frac{\partial[\text{Mn}^{3+}]}{\partial\delta} \cdot \left(\frac{1}{2}(\Delta H_{\text{ок Fe}} - \Delta H_{\text{ок Mn}}) + (\Delta H_{\text{д Mn}} - \Delta H_{\text{д Fe}}) \right) + \\ & + \frac{\partial[\text{Mn}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot ((\Delta H_{\text{ок Fe}} - \Delta H_{\text{ок Mn}}) + (\Delta H_{\text{д Mn}} - 2\Delta H_{\text{д Fe}})), \end{aligned} \quad (168)$$

$$\begin{aligned} \Delta s_O = & (\Delta S_{\text{ок Fe}} - 2\Delta S_{\text{д Fe}}) - \frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot \Delta S_{\text{д Fe}} + \\ & + \frac{\partial[\text{Mn}^{3+}]}{\partial\delta} \cdot \left(\frac{1}{2}(\Delta S_{\text{ок Fe}} - \Delta S_{\text{ок Mn}}) + (\Delta S_{\text{д Mn}} - \Delta S_{\text{д Fe}}) \right) + \\ & + \frac{\partial[\text{Mn}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot ((\Delta S_{\text{ок Fe}} - \Delta S_{\text{ок Mn}}) + (\Delta S_{\text{д Mn}} - 2\Delta S_{\text{д Fe}})) - T \cdot s_{\text{O конф}}. \end{aligned} \quad (169)$$

Конфигурационную энтропию находим в приближении Стирлинга [126]:

$$S_{\text{конф}} = -R \cdot \sum_i x_i \ln(x_i). \quad (170)$$

$$\begin{aligned} s_{\text{O конф}} = -\frac{\partial S_{\text{конф}}}{\partial\delta} = & R \cdot \left[\begin{aligned} & b_2 \cdot (\ln(B_2) + 1) + b_3 \cdot (\ln(B_3) + 1) + \\ & + b_4 \cdot (\ln(B_4) + 1) + c_2 \cdot (\ln(C_2) + 1) + \\ & + c_3 \cdot (\ln(C_3) + 1) + c_4 \cdot (\ln(C_4) + 1) + \\ & + \ln\left(\frac{\delta}{3-\delta}\right) \end{aligned} \right] = \\ = & R \cdot \left[\begin{aligned} & b_4 \cdot \ln\left(\frac{B_2 B_4}{B_3^2}\right) + c_3 \cdot \ln\left(\frac{B_2 C_3}{B_3 C_2}\right) + \\ & + c_4 \cdot \ln\left(\frac{B_2^2 C_4}{B_3^2 C_2}\right) + \ln\left(\frac{B_2^2 \delta}{B_3^2 (3-\delta)}\right) \end{aligned} \right]. \end{aligned} \quad (171)$$

Возвращаясь к прежним обозначениям, уравнение (171) можно переписать в виде:

$$s_{\text{O конф}} = R \cdot \left(\begin{aligned} & \frac{\partial[\text{Fe}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot \ln(K_{\text{д Fe}}) - \frac{\partial[\text{Mn}^{3+}]}{\partial\delta} \cdot \ln\left(\sqrt{\frac{K_{\text{ок Fe}}}{K_{\text{ок Mn}}} \cdot \frac{K_{\text{д Mn}}}{K_{\text{д Fe}}}}\right) - \\ & - \frac{\partial[\text{Mn}^{4+}]}{\partial\delta} \cdot \ln\left(\frac{K_{\text{ок Fe}}}{K_{\text{ок Mn}}} \cdot \frac{K_{\text{д Mn}}}{K_{\text{д Fe}}^2}\right) + \ln\left(\frac{K_{\text{д Fe}}^2}{K_{\text{ок Fe}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}\right) \end{aligned} \right). \quad (172)$$

Выражения для частных производных находим из решения системы уравнений (153)–(155):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2 + b_4 + c_3 + 2c_4}{B_2} + \frac{b_4}{B_4} = \frac{2(-2 - 2b_4 - c_3 - 2c_4)}{B_3} \\ \frac{-c_3 - c_4}{C_2} + \frac{c_4}{C_4} = \frac{2c_3}{C_3} \\ \frac{-2 - 2b_4 - c_3 - 2c_4}{B_3} + \frac{c_4}{C_4} = \frac{b_4}{B_4} + \frac{c_3}{C_3} \end{array} \right. , \quad (173)$$

$$b_4 = - \frac{2B_4 \cdot (2B_2 + B_3)}{(B_3 \cdot (B_2 + B_4) + 4B_2B_4) + (C_3 \cdot (C_2 + C_4) + 4C_2C_4) \cdot \frac{1-x}{x}}, \quad (174)$$

$$c_3 = - \frac{2C_3 \cdot (C_2 - C_4)}{(B_3 \cdot (B_2 + B_4) + 4B_2B_4) \cdot \frac{x}{1-x} + (C_3 \cdot (C_2 + C_4) + 4C_2C_4)}, \quad (175)$$

$$c_4 = - \frac{2C_2 \cdot (2C_2 + C_3)}{(B_3 \cdot (B_2 + B_4) + 4B_2B_4) \cdot \frac{x}{1-x} + (C_3 \cdot (C_2 + C_4) + 4C_2C_4)}, \quad (176)$$

Парциальная молярная энтальпия и энтропия кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, рассчитанные непосредственно из экспериментальных данных по уравнениям (30) и (31), показаны на рис. 47 и 48 символами. Там же для сравнения приведены результаты для $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, полученные на основе данных из [124]. Функции Δh_{O} и Δs_{O} , рассчитанные по уравнениям (168) и (169) с применением термодинамических параметров реакций дефектообразования (табл. 17), нанесены на рисунки линиями.

Зависимости парциальной молярной энтальпии и энтропии кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ от содержания кислорода имеют более сложный характер, чем в ферритах, где железо является единственным элементом переменной валентности. Замена железа марганцем приводит к заметному изменению хода Δh_{O} . В отличие от резкого падения, характерного для феррита без марганца, в составе $x = 0.1$ наблюдается плавное снижение энтальпии при изменении содержания кислорода. Увеличение концентрации марганца сопровождается постепенным формированием нового плато на зависимости Δh_{O} от $(3 - \delta)$ при значении $-250 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что, согласно табл. 16, соответствует энтальпии окисления марганца по реакции (127). Одновременно с этим плато при высоком содержании кислорода, отвечающее реакции окисления железа (126), постепенно

исчезает, так как рост содержания Mn^{4+} способствует снижению концентрации ионов Fe^{4+} , менее устойчивых к восстановлению. Большее содержания стронция в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ не оказывает значительного влияния на характер кривых (рис. 49 и 50), вызывая лишь их смещение.

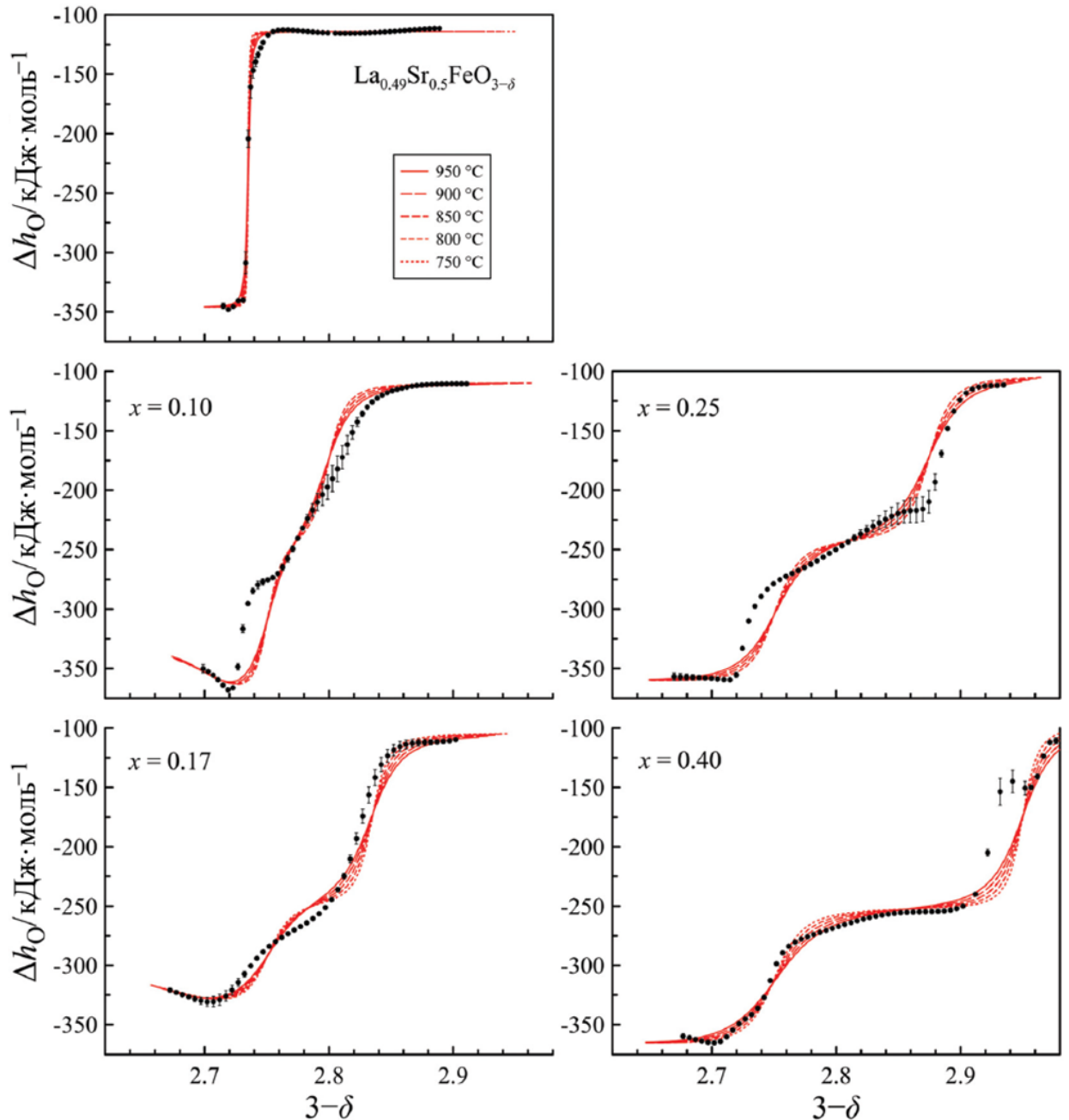


Рисунок 47. Парциальная молярная энтальпия кислорода в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах. Результаты, рассчитанные по экспериментальным данным с использованием уравнения (30), обозначены символами. Результаты, полученные методом статистического термодинамического моделирования с использованием уравнения (168), представлены линиями. Зависимости для $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ получены с использованием данных из [124].

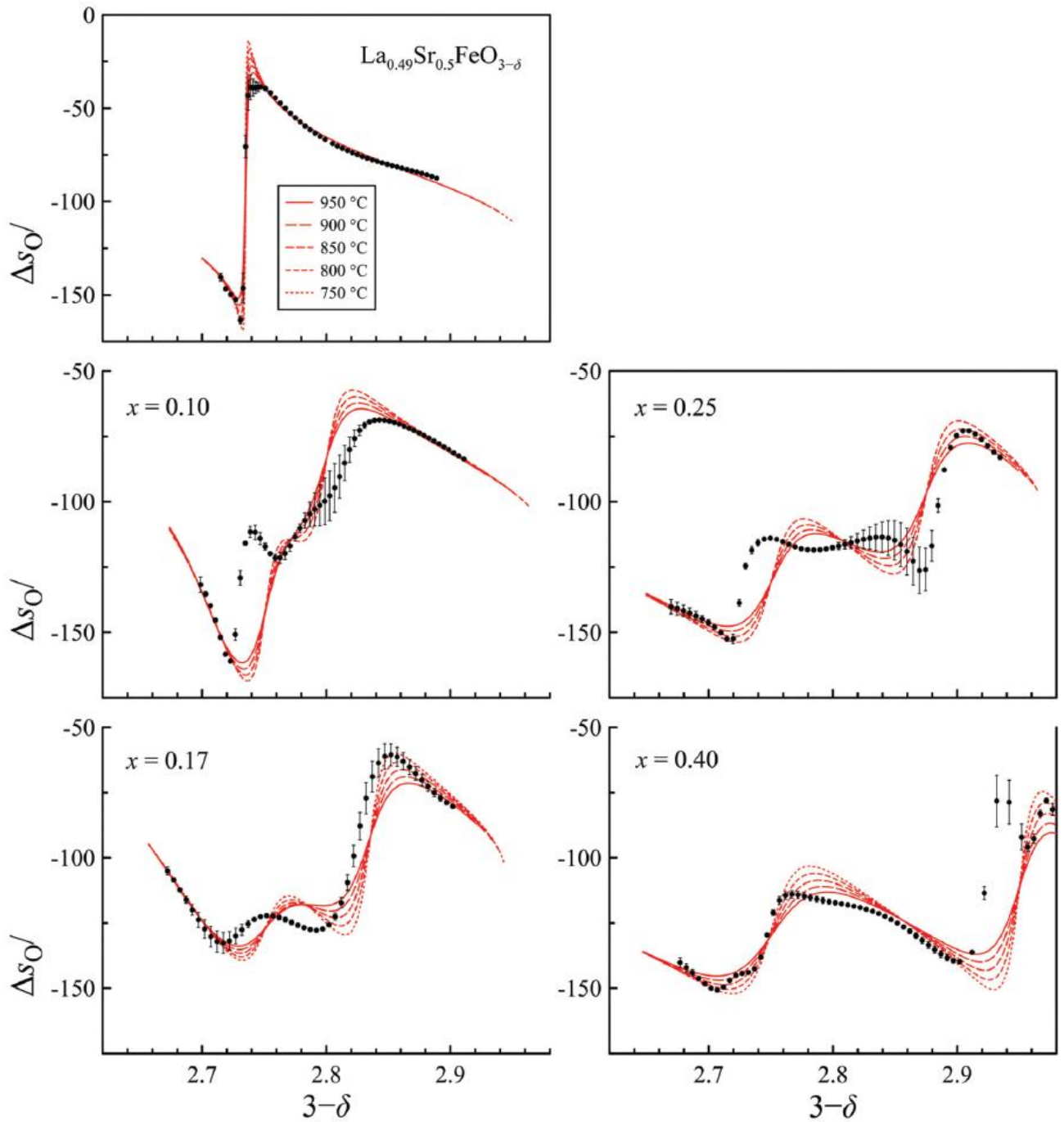


Рисунок 48. Парциальная молярная энтропия кислорода в $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах. Результаты, рассчитанные по экспериментальным данным с использованием уравнения (31), обозначены символами. Результаты, полученные методом статистического термодинамического моделирования с использованием уравнения (169), представлены линиями. Зависимости для $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ получены с использованием данных из [124].

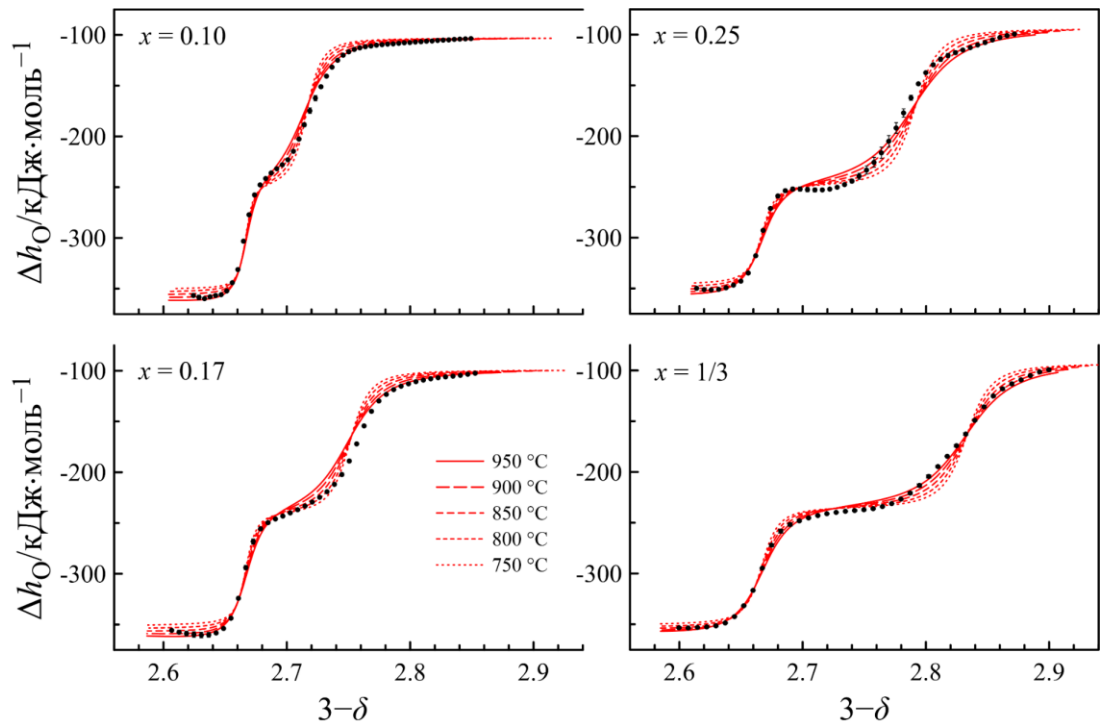


Рисунок 49. Парциальная молярная энтальпия кислорода в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. Результаты, рассчитанные по экспериментальным данным с использованием уравнения (30), обозначены символами. Результаты, полученные методом статистического термодинамического моделирования с использованием уравнения (168), представлены линиями.

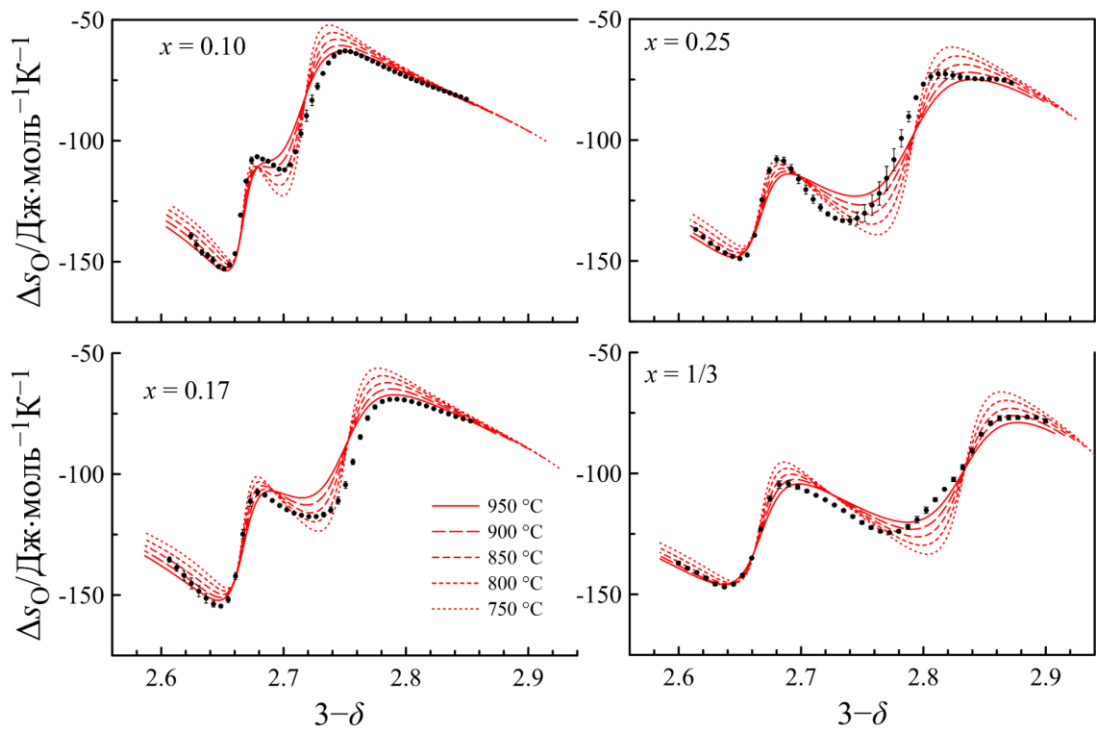


Рисунок 50. Парциальная молярная энтропия кислорода в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$. Результаты, рассчитанные по экспериментальным данным с использованием уравнения (31), обозначены символами. Результаты, полученные методом статистического термодинамического моделирования с использованием уравнения (169), представлены линиями.

5.4. Выводы по главе

Перовскитоподобные оксиды $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ синтезированы твердофазным методом и исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Установлено, что параметр элементарной ячейки оксидов уменьшается с увеличением содержания марганца, что объясняется меньшим ионным радиусом Mn^{4+} по сравнению с Fe^{4+} . Содержание кислорода определено методом кулонометрического титрования в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Установлено, что стабильность оксидов в восстановительных условиях, определенная в ходе измерений, уменьшается с увеличением содержания марганца. Моделирование экспериментальных данных по содержанию кислорода позволило определить стандартные энтальпию и энтропию реакций дефектообразования и рассчитать концентрации катионов железа и марганца в различных степенях окисления. Согласно полученным результатам, влияние замещения железа марганцем на свойства оксидов обусловлено лучшей устойчивостью ионов Mn^{4+} к восстановлению по сравнению с Fe^{4+} и способностью марганца оставаться в оксиде в степенях окисления +4, +3 и +2 в сопоставимых концентрациях. Сравнение данных для двух серий оксидов показало, что увеличение содержания лантана способствует более высокой концентрации Mn^{2+} и более низкой концентрации Fe^{2+} в восстановительных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью исследования и поставленными задачами по результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработан метод реконструкции данных кислородной нестехиометрии, позволяющий работать с образцами, содержащими электроактивную примесь гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Достоверность метода доказана прямым экспериментом и термодинамическим моделированием. Для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ показано: легирование молибденом дает трехкратный рост электронной проводимости при сохранении высокой кислород-ионной проводимости. Этот эффект связан со значительным увеличением проводимости *n*-типа за счет увеличения как концентрации, так и подвижности соответствующих носителей заряда, в то время как снижение концентрации кислородных вакансий компенсируется увеличением их подвижности благодаря стерическому фактору, обусловленному увеличением параметра решетки при введении молибдена. Материал может быть рекомендован к испытаниям в электрохимических устройствах.
2. Показано, что введение церия в феррит стронция позволяет стабилизировать кубическую структуру $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.20$). Для лантансодержащих составов установлено, что составы $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ с $y = 0$ и 0.10 имеют кубическую структуру, а с $y = 0.35$ и 0.50 – орторомбическую. Составы серии $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.15$) кристаллизуются в орторомбической структуре, тогда как состав $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ – в ромбоэдрической. Увеличение содержания как лантана, так и церия приводит к росту параметра псевдокубической элементарной ячейки. Показано, что основные отличия церийсодержащих ферритов от других производных феррита стронция объясняются малым радиусом ионов церия и его переменной степенью окисления. Первая особенность вызывает локальное искажение кристаллической решетки, препятствующее заполнению анионных вакансий

ионами кислорода. Вторая – обеспечивает высокую концентрацию электронов на ионах церия в восстановительных условиях, что, однако, дает малый вклад в общую проводимость из-за их низкой подвижности. Продемонстрировано, что для корректного описания равновесия дефектов в церийсодержащих ферритах необходимо учитывать нахождение части церия в электрохимически неактивной форме. В сериях $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ установлены границы концентраций церия, в пределах которых допирование наиболее эффективно (5 и 15 мол.% соответственно). За пределами этих границ происходит снижение проводимости. Оптимизация катионного состава в серии $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ позволила получить оксид $\text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.15}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ с рекордной кислород-ионной проводимостью $0.6 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($950 \text{ }^\circ\text{C}$). Этот оксид может быть рекомендован в качестве материала кислородных мембран.

3. В сериях $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ установлено, что замещение железа марганцем сохраняет симметрию исходной структуры (ромбоэдрическую для первой серии и кубическую для второй), но закономерно уменьшает объем ячейки из-за меньшего радиуса Mn^{4+} . Сравнительный анализ марганецсодержащих ферритов выявил две особенности марганца: устойчивость марганца в степени окисления +4, а также способность марганца сосуществовать в сопоставимых концентрациях в трех степенях окисления (Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+}). Показано, что изменение соотношения лантан/стронций является эффективным инструментом управления концентрацией $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ в восстановительных условиях.
4. Перспективными задачами для дальнейших исследований являются измерение кинетических коэффициентов кислородного обмена (поверхностного обмена и диффузии кислорода), испытания в модельных твердооксидных топливных элементах и мембранах, ресурсные испытания в условиях длительного высокотемпературного воздействия различных атмосфер.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

| | |
|-------------|--|
| П. Г. | пространственная группа |
| ТОТЭ | твёрдооксидный топливный элемент |
| b_k | предэкспоненциальный множитель для подвижности k -го типа носителей заряда |
| c | молярная доля |
| E | электродвижущая сила |
| e | элементарный заряд |
| $E_{\mu,k}$ | энергия активации для подвижности k -го типа носителей заряда |
| F | постоянная Фарадея |
| f_{O_2} | фугитивность кислорода |
| G | энергия Гиббса |
| GOF | <i>Goodness of fit</i> , адекватность модели |
| H | энтальпия |
| I | сила тока |
| K | константа реакции дефектообразования |
| k_B | постоянная Больцмана |
| LSF | $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ |
| $LSFM$ | $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$ |
| LSM | $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ |
| M | молярная масса |
| m | масса |
| N | количество элементарных ячеек в единице объема |
| p_{O_2} | парциальное давление кислорода |
| pH | водородный показатель |
| R | универсальная газовая постоянная |

| | |
|------------------------------|---|
| S | энтропия |
| $S_{\text{конф}}$ | конфигурационная энтропия |
| $S_{\text{O конф}}$ | конфигурационная энтропия кислорода |
| SFM | $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ |
| $SFMO$ | $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ |
| T | температура |
| t | время |
| V | объем |
| V_{O} | вакансия кислорода |
| w | число кислородных вакансий, недоступных для внедрения ионов кислорода |
| $wR_{\text{мин}}$ | наименьший возможный R -фактор, основанный на экспериментальных данных; мера качества исходных данных |
| wR | общий взвешенный профильный R -фактор |
| x | содержание компонента |
| YSZ | стабилизированный иттрием диоксид циркония |
| γ | коэффициент активности |
| δ | величина кислородной нестехиометрии |
| ΔG^0 | изменение стандартной энергии Гиббса |
| Δh | изменение парциальной молярной энтальпии |
| ΔH^0 | изменение стандартной энтальпии |
| Δs | изменение парциальной молярной энтропии |
| ΔS^0 | изменение стандартной энтропии |
| $\Delta \delta_{\text{реф}}$ | параметр смещения содержания кислорода |
| $\Delta \mu$ | изменение химического потенциала |
| μ | химический потенциал |
| μ^0 | химический потенциал при стандартных условиях |
| μ_i | подвижность ионов кислорода |

| | |
|------------|---|
| μ_i^0 | параметр подвижности ионов кислорода, не зависящий от концентрации носителей заряда |
| μ_n | подвижность носителей заряда n -типа |
| μ_n^0 | параметр подвижности электронов, не зависящий от концентрации носителей заряда |
| μ_p | подвижность носителей заряда p -типа. |
| μ_p^k | параметр подвижности дырок, не зависящий от концентрации носителей заряда k -го порядка |
| σ | удельная электропроводность |
| σ_i | ионная проводимость |
| σ_n | электронная проводимость |
| σ_p | дырочная проводимость |
| ϕ | коэффициент фугитивности |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review / L. Shu, J. Sunarso, S.S. Hashim [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – pp. 31275–31304.
2. Recent advances of perovskite oxide-based cathodes in solid oxide electrolysis cells for CO₂ electroreduction / J. Chen, X. Gao, X. Chen [et al.] // *Materials Today Physics*. – 2023. – Vol. 38. – P. 101237.
3. Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications / X. Dong, W. Jin, N. Xu, K. Li // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – P. 10886.
4. Recent progress of gas sensors based on perovskites / C. Wei, Z. Guo, H. Wang [et al.] // *Materials Horizons*. – 2025. – Vol. 12. – pp. 317–342.
5. Oxygen storage properties of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} for chemical-looping reactions— an In situ neutron and synchrotron X-ray study / D.D. Taylor, N.J. Schreiber, B.D. Levitas [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28. – pp. 3951–3960.
6. Perovskites as geo-inspired oxygen storage materials for chemical looping and three-way catalysis: a perspective / X. Zhu, K. Li, L. Neal, F. Li // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – pp. 8213–8236.
7. Buchauer, F.L. Perovskites as oxygen evolution reaction catalysts for alkaline electrolysis: a stable alternative? / F.L. Buchauer, S.B. Simonsen, C. Chatzichristodoulou // *ECS Meeting Abstracts*. – 2024. – Vol. MA2024-02. – pp. 2756–2756.
8. Cho, J. A review on surface oxygen species in perovskite oxide catalysts for oxidation reactions: Toward rational catalyst design / J. Cho, M. Kim, J.C. Jung // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2025. – Vol. 13. – P. 119349.

9. Remarkably high proton conductivity in cubic perovskite-related Ba₃WO₆ / J. Yang, Y. Lv, X. Xu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Vol. 10. – pp. 16697–16703.
10. High oxide-ion conductivity in cubic perovskite Na- and Ga-doped BaZrO₃ / A. Yadav, Y. Wen, X. Yang [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2025. – Vol. 429. – P. 116976.
11. Chen, X. Anisotropic and nonlinear thermal and chemical expansion of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (x= 0.3, 0.4, 0.5) perovskite materials / X. Chen, T. Grande // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25. – pp. 3296–3306.
12. Origin of anomalous octahedral distortions and collapse of magnetic ordering in Nd_{1-x}Sr_xFeO₃ (0≤x≤0.5) / I. Ahmad, M.J. Akhtar, M. Siddique [et al.] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – pp. 8901–8909.
13. Nonstoichiometry and phase relationship of the SrFeO_{2.5}—SrFeO₃ system at high temperature / J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi, K. Fueki // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – Vol. 99. – pp. 166–172.
14. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, SrFeO_x (2.5 ≤ x ≤ 3.0) / Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1986. – Vol. 63. – pp. 237–249.
15. Impact of A-site cation deficiency on charge transport in La_{0.5-x}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} / O.V. Merkulov, R.R. Samigullin, A.A. Markov, M.V. Patrakeev // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – P. 5990.
16. Increased activity in the oxygen evolution reaction by Fe⁴⁺-induced hole states in perovskite La_{1-x}Sr_xFeO₃ / Z. Shen, Y. Zhuang, W. Li [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – pp. 4407–4415.
17. Investigations on defect equilibrium, thermodynamic quantities, and transport properties of La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} / H. Bae, J. Hong, B. Singh [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166. – pp. F180–F189.

18. Effect of oxygen vacancies on electrical conductivity of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ from first-principles calculations / Y. Shin, K.Y. Doh, S.H. Kim [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – pp. 4784–4789.
19. Highly stable $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrode for reversible symmetric solid oxide cells / L. Bian, C. Liu, S. Li [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – pp. 19813–19822.
20. Wang, S. Electrochemical comparison of cobalt-free $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ based cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / S. Wang, Y. Feng, D. Wang // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – pp. 6359–6363.
21. Cerium effect on the phase structure, phase stability and redox properties of Ce-doped strontium ferrates / F. Deganello, L.F. Liotta, A. Longo [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – pp. 3406–3419.
22. Structure, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in the system Sr-Ce-Fe-O / N. Trofimenko, H. Ullmann, J. Paulsen, R. Muller // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 99. – pp. 201–214.
23. Synthesis and oxygen permeability of the perovskite-type oxides in the La–Sr–Fe–Mn–O system / S. Kato, D. Kikawa, M. Ogasawara [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176. – pp. 1377–1381.
24. $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3\pm\delta}$ oxides for ITSOFC cathode materials? / M. Petitjean, G. Caboche, E. Siebert [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 25. – pp. 2651–2654.
25. Touzelin, B. Étude du système Fe-Co-O à 900 °C par thermogravimétrie et diffraction des rayons X à haute température / B. Touzelin // *Journal of the Less Common Metals*. – 1981. – Vol. 77. – pp. 11–27.
26. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides / M.V. Patrakev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 15. – pp. 931–954.

27. Defect structure and electrical conductivity of niobates with related perovskite-type structures / J. Lecomte, J. Loup, G. Bosser [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1984. – Vol. 12. – pp. 113–118.
28. Thermodynamic quantities and defect equilibrium in the perovskite-type oxide solid solution $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, K. Fueki // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1987. – Vol. 67. – pp. 1–8.
29. Oxygen nonstoichiometry of B-site doped LaCrO_3 / M. Oishi, K. Yashiro, J.O. Hong [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 178. – pp. 307–312.
30. Oxygen nonstoichiometry and defect structure analysis of B-site mixed perovskite-type oxide $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cr}, \text{M})\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ti, Mn and Fe) / M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – pp. 3177–3184.
31. Takacs, M. Oxygen nonstoichiometry and thermodynamic characterization of Zr doped ceria in the 1573–1773 K temperature range / M. Takacs, J.R. Scheffe, A. Steinfeld // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – pp. 7813–7822.
32. A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions / R. Schmitt, A. Nenning, O. Kraynis [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49. – pp. 554–592.
33. Oxygen nonstoichiometry and defect chemistry of perovskite-structured $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions / O.V. Merkulov, E.N. Naumovich, M.V. Patrakeev [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2016. – Vol. 292. – pp. 116–121.
34. Defect chemistry and charge transport in $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ / S.S. Nikitin, E.N. Naumovich, O.V. Merkulov [et al.] // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol. 203. – P. 116489.
35. Insight of potentials for perovskite cathode materials for solid oxide fuel cell and semiconductor membrane fuel cells / R. Ali, K. Aljohani, S. Ali [et al.] // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51. – pp. 28477–28503.

36. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells / P. Ding, W. Li, H. Zhao [et al.] // *Journal of Physics: Materials*. – 2021. – Vol. 4. – P. 022002.
37. Fe-based perovskites as electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / S.E. Hou, A. Aguadero, J.A. Alonso, J.B. Goodenough // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – pp. 5478–5484.
38. A robust high-entropy perovskite fuel electrode for direct CO₂ electrolysis on air electrode-supported solid oxide electrolysis cells / J. Wang, G. Zhang, N. Sun [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 105. – pp. 980–989.
39. Advancements and prospects of perovskite-based fuel electrodes in solid oxide cells for CO₂ electrolysis to CO / R. Xu, S. Liu, M. Yang [et al.] // *Chemical Science*. – 2024. – Vol. 15. – pp. 11166–11187.
40. Realizing Efficient Activity and High Conductivity of Perovskite Symmetrical Electrode by Vanadium Doping for CO₂ Electrolysis / Y. Zhu, N. Zhang, W. Zhang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2024. – Vol. 16. – pp. 36343–36353.
41. Catalytic Membrane Reactors for Partial Oxidation Using Perovskite Hollow Fiber Membranes and for Partial Hydrogenation Using a Catalytic Membrane Contactor / J. Caro, K.J. Caspary, C. Hamel [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Vol. 46. – pp. 2286–2294.
42. Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane: The effect of cobalt, nickel and pretreatment / M.D.S. Santos, R.C.R. Neto, F.B. Noronha [et al.] // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 299. – pp. 229–241.
43. Shimizu, T. Partial oxidation of hydrocarbons and oxygenated compounds on perovskite oxides / T. Shimizu // *Catalysis Reviews*. – 1992. – Vol. 34. – pp. 355–371.
44. Effect of La and Gd substitution in BaFeO_{3-δ} perovskite structure on its catalytic performance for thermochemical water splitting / A. Ngoensawat, V. Tongnan,

- N. Laosiripojana [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2020. – Vol. 135. – P. 105901.
45. Perovskite oxide materials for solar thermochemical hydrogen production from water splitting through chemical looping / C. Liu, J. Park, H.A. De Santiago [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2024. – Vol. 14. – pp. 14974–15013.
46. Compositionally complex perovskite oxides for solar thermochemical water splitting / D. Zhang, H.A. De Santiago, B. Xu [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2023. – Vol. 35. – pp. 1901–1915.
47. Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting / M. Orfila, M. Linares, R. Molina [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – pp. 19329–19338.
48. Recent progress on perovskite materials for VOC gas sensing / P. Singh, N.K. Bansal, S. Dey [et al.] // *Langmuir*. – 2024. – Vol. 40. – pp. 21931–21956.
49. Bui, T.H. Perovskite materials for sensing applications: recent advances and challenges / T.H. Bui, J.H. Shin // *Microchemical Journal*. – 2023. – Vol. 191. – P. 108924.
50. La-Fe-O perovskite based gas sensors: Recent advances and future challenges / S.S. Patil, B.M. Babar, D.Y. Nadargi [et al.] // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9. – pp. 29994–30014.
51. Perovskites as oxygen storage materials for chemical looping partial oxidation and reforming of methane / Y. Li, M. Chen, L. Jiang [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2024. – Vol. 26. – pp. 1516–1540.
52. Assessment of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3\pm\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials in chemical-looping processes / L. Nalbandian, A. Evdou, C. Matsouka, V. Zaspalis // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – Vol. 226. – P. 107086.
53. Rojas-Cervantes, M.L. Perovskites as catalysts in advanced oxidation processes for wastewater treatment / M.L. Rojas-Cervantes, E. Castillejos // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – P. 230.

54. Perovskite oxide catalysts for advanced oxidation reactions / K. Wang, C. Han, Z. Shao [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Vol. 31.
55. Pretschuh, P. Crystal structure, electronic conductivity and oxygen exchange kinetics of high-entropy perovskites $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) / P. Pretschuh, A. Egger, E. Bucher // *Solid State Ionics*. – 2024. – Vol. 417. – P. 116705.
56. A CO_2 -tolerant perovskite oxide with high oxide ion and electronic conductivity / M. Li, H. Niu, J. Druce [et al.] // *Advanced Materials*. – 2019. – Vol. 32.
57. Co-doping strategy for developing perovskite oxides as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction / X. Xu, C. Su, W. Zhou [et al.] // *Advanced Science*. – 2015. – Vol. 3.
58. Preparation and characterization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / J. Piao, K. Sun, N. Zhang [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 172. – pp. 633–640.
59. Blasco, J. Phase segregation in the $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ series / J. Blasco, J. Stankiewicz, J. García // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – pp. 898–908.
60. Order, Disorder, and Dynamics in Brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ / J.E. Auckett, W.T. Lee, K.C. Rule [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – pp. 12317–12324.
61. Oxygen nonstoichiometry, thermo-chemical stability and lattice expansion of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ / M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 195. – pp. 7–15.
62. Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – Vol. 172. – pp. 219–231.
63. Solid oxide fuel cells: systems and materials / L.J. Gauckler, D. Beckel, B.E. Buegler [et al.] // *CHIMIA*. – 2004. – Vol. 58. – P. 837.

64. Composite LSF-YSZ and LSCrF-YSZ electrode scaffolds for infiltrated SOFC cathodes / Y. Cheng, T.S. Oh, M. Rahmanipour [et al.] // *ECS Meeting Abstracts*. – 2017. – Vol. MA2017-03. – pp. 113–113.
65. The stability of LSF-YSZ electrodes prepared by infiltration / W. Wang, M.D. Gross, J.M. Vohs, R.J. Gorte // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – Vol. 154. – P. B439.
66. High-performance-based perovskite-supported nanocomposite for the development of green energy device applications: An overview / T.W. Chen, R. Ramachandran, S.M. Chen [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1006.
67. Improving oxygen permeation of MIEC membrane reactor by enhancing the electronic conductivity under intermediate-low oxygen partial pressures / L. Cai, W. Li, Z. Cao [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 520. – pp. 607–615.
68. Recent progress and future prospects of anions O-site doped perovskite oxides in electrocatalysis for various electrochemical systems / C. Yang, Y. Tian, C. Yang [et al.] // *Advanced Science*. – 2023. – Vol. 10.
69. Constructing oxygen vacancies by selective anion doping in high entropy perovskite oxide for water splitting / Z. Wang, S. Han, Y. Zhang [et al.] // *Renewable Energy*. – 2024. – Vol. 233. – P. 121180.
70. A Ce/Ru codoped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ perovskite for a coke-resistant anode of a symmetrical solid oxide fuel cell / B. Li, S. He, J. Li [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – pp. 14398–14409.
71. Oxyanions in perovskites: from superconductors to solid oxide fuel cells / C.A. Hancock, J.M. Porras-Vazquez, P.J. Keenan, P.R. Slater // *Dalton Transactions*. – 2015. – Vol. 44. – pp. 10559–10569.
72. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, and defect structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.1, 0.25$) / J. Mizusaki, T. Sasamoto, W.R. Cannon, H.K. Bowen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1983. – Vol. 66. – pp. 247–252.

73. Ion–electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability / M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, V.V. Kharton // *Solid State Sciences*. – 2004. – Vol. 6. – pp. 907–913.
74. Performance and redox stability of a double–layer $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ – based electrode for solid state electrochemical application / D.A. Osinkin, A.A. Kolchugin, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev // *Electrochimica Acta*. – 2020. – Vol. 361. – P. 137058.
75. Trofimenko, N.E. Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of $\text{Sr}_{1-a}\text{Ce}_a\text{Fe}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_{3-x}$ perovskite-type oxides / N.E. Trofimenko, H. Ullmann // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 20. – pp. 1241–1250.
76. Kim, M. Oxygen adsorption capability and electrochemical properties induced by oxygen vacancies in cerium-doped LaFeO_3 perovskite oxide / M. Kim, H. Lee // *Scripta Materialia*. – 2024. – Vol. 242. – P. 115880.
77. Electrochemical performance and stability of LSFMn+NiSDC anode in dry methane / L. Duranti, I. Luisetto, S. Licoccia [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2020. – Vol. 362. – P. 137116.
78. Wu, K.T. Superior syngas product control of $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}_3$ perovskite in high-temperature $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ co-electrolysis / K.T. Wu, T. Ishihara // *Applied Catalysis B: Environment and Energy*. – 2024. – Vol. 357. – P. 124335.
79. Structural stability and electrical transport in $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – pp. 1050–1053.
80. Töpfer, J. Nonstoichiometry, point defects, and magnetoresistance of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ / J. Töpfer, R. Kircheisen, S. Barth // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105.
81. First-principles study of defective and nonstoichiometric $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ / R. Mishra, O.D. Restrepo, P.M. Woodward, W. Windl // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22. – pp. 6092–6102.

82. Wang, Z. Direct CH₄ fuel cell using Sr₂FeMoO₆ as an anode material / Z. Wang, Y. Tian, Y. Li // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – pp. 6104–6109.
83. Double-perovskite anode materials Sr₂MMoO₆ (M = Co, Ni) for solid oxide fuel cells / Y.H. Huang, G. Liang, M. Croft [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – pp. 2319–2326.
84. Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as a regenerative anode for solid oxide fuel cells / Q. Liu, D.E. Bugaris, G. Xiao [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – pp. 9148–9153.
85. Perovskite Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells / Q. Liu, C. Yang, X. Dong, F. Chen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – pp. 10039–10044.
86. Undoped Sr₂MMoO₆ double perovskite molybdates (M = Ni, Mg, Fe) as promising anode materials for solid oxide fuel cells / L. Skutina, E. Filonova, D. Medvedev, A. Maignan // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – P. 1715.
87. La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ}-CeO₂ anode catalyst for Co-Producing electricity and ethylene from ethane in proton-conducting solid oxide fuel cells / L. Wang, Y. Fan, J. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – pp. 24106–24114.
88. Assessment of cobalt-free ferrite-based perovskite Ln_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} (Ln = lanthanide) as cathodes for IT-SOFCs / M. Wu, H. Cai, F. Jin [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – pp. 2682–2690.
89. Cobalt-free La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O₃ electrode for symmetrical SOFC running on H₂ and CO fuels / H. Cai, L. Zhang, J. Xu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 320. – P. 134642.
90. Defect formation, ordering, and transport in SrFe_{1-x}Si_xO_{3-δ} (x = 0.05–0.20) / O.V. Merkulov, E.N. Naumovich, M.V. Patrakeev [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 22. – pp. 727–737.

91. Oxygen nonstoichiometry and thermodynamic quantities in solid solution $\text{SrFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ / O.V. Merkulov, A.A. Markov, I.A. Leonidov [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – Vol. 262. – pp. 121–126.
92. Shamsutov, I.V. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ as an impurity in perovskite-type ferrites / I.V. Shamsutov, O.V. Merkulov, M.V. Patrakeev // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 283. – P. 128753.
93. Electrochemical properties of Ce-doped SrFeO_3 perovskites-modified electrodes towards hydrogen peroxide oxidation / F. Deganello, L.F. Liotta, S.G. Leonardi, G. Neri // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 190. – pp. 939–947.
94. Tummino, M.L. Cerium-doped strontium ferrate perovskite oxides: sustainable materials to face energy and environmental challenges / M.L. Tummino, F. Deganello, V. Boffa // *Sustainable Chemistry*. – 2025. – Vol. 6. – P. 24.
95. Beneficial effect of cerium excess on in situ grown $\text{Sr}_{0.86}\text{Ce}_{0.14}\text{FeO}_3\text{--CeO}_2$ thermocatalysts for the degradation of bisphenol A / M.B. Østergaard, F. Deganello, V. La Parola [et al.] // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13. – pp. 21459–21470.
96. Cerium and ruthenium co-doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ as a high-efficiency electrode for symmetrical solid oxide fuel cell / J. Wang, L. Fu, J. Yang [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2021. – Vol. 39. – pp. 1095–1099.
97. Sun, C. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review / C. Sun, R. Hui, J. Roller // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 14. – pp. 1125–1144.
98. Mizusaki, J. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ / J. Mizusaki // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 129. – pp. 163–177.
99. Iron-doped $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia / Y. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11.

100. Mikkelsen, L. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites / L. Mikkelsen // *Solid State Ionics*. – 2002. – Vol. 152–153. – pp. 703–707.
101. Average and local structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ chemical looping oxygen carrier materials / D.M. Telford, W. Hu, I.S. Metcalfe [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2025. – Vol. 37. – pp. 3471–3482.
102. Determination of oxygen nonstoichiometry in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ by solid-state coulometric titration / J. Yoo, C. Yoo, J. Yu, A. J. Jacobson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100. – pp. 2690–2699.
103. Cousin, P. Preparation of mixed oxides: a review / P. Cousin, R.A. Ross // *Materials Science and Engineering: A*. – 1990. – Vol. 130. – pp. 119–125.
104. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods / D.D. Athayde, D.F. Souza, A.M.A. Silva [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – pp. 6555–6571.
105. X. Carrier, S. Royer, E. Marceau. Synthesis of metal oxide catalysts // In: *Metal oxides in heterogeneous catalysis*. Elsevier, 2018. pp. 43–103.
106. Koirala, R. ChemInform abstract: synthesis of catalytic materials in flames: opportunities and challenges / R. Koirala, S. E. Pratsinis, A. Baiker // *ChemInform*. – 2016. – Vol. 45. – pp. 3053–3068.
107. Lu, C.J. Preparation and crystallization of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering with a stoichiometric ceramic target / C.J. Lu, H.M. Shen, Y.N. Wang // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 1998. – Vol. 67. – pp. 253–258.
108. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 320. – pp. 13–41.
109. Oxide solid electrolytes in solid-state batteries / M. Umair, S. Zhou, W. Li [et al.] // *Batteries & Supercaps*. – 2024. – Vol. 8.

110. NASICONs-type solid-state electrolytes: the history, physicochemical properties, and challenges / L. Zhang, Y. Liu, Y. You [et al.] // *Interdisciplinary Materials*. – 2022. – Vol. 2. – pp. 91–110.
111. Deganello, F. Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach / F. Deganello, G. Marci, G. Deganello // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – pp. 439–450.
112. Toby, B.H. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package / B.H. Toby, R.B. Von Dreele // *Journal of Applied Crystallography*. – 2013. – Vol. 46. – pp. 544–549.
113. Le Bail, A. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction / A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet // *Materials Research Bulletin*. – 1988. – Vol. 23. – pp. 447–452.
114. Toby, B.H. R factors in Rietveld analysis: how good is good enough? / B.H. Toby // *Powder Diffraction*. – 2006. – Vol. 21. – pp. 67–70.
115. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2. – pp. 65–71.
116. Park, J. Electronic transport in 8 mole percent Y_2O_3 - ZrO_2 / J. Park, R.N. Blumenthal // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1989. – Vol. 136. – pp. 2867-2876.
117. Intercalation thermodynamics and chemical diffusion of oxygen in the solid solution $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$ / E.B. Mitberg, M.V. Patrakeev, A.A. Lakhtin [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 120. – pp. 239–249.
118. Lankhorst, M.H.R. Importance of electronic band structure to nonstoichiometric behaviour of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ / M.H.R. Lankhorst, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 96. – pp. 21–27.

119. M. Fabrice, F. Jacques. Determination of thermodynamic and transport properties of non-stoichiometric oxides // In: *Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter*. InTech, 2012.
120. Fouletier, J. Gas analysis with potentiometric sensors. a review / J. Fouletier // *Sensors and Actuators*. – 1982. – Vol. 3. – pp. 295–314.
121. Extending Shannon's ionic radii database using machine learning / A.A.B. Baloch, S.M. Alqahtani, F. Mumtaz [et al.] // *Physical Review Materials*. – 2021. – Vol. 5. – P. 043804.
122. Oxygen nonstoichiometry, defect equilibria, and thermodynamic characterization of LaMnO_3 perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site doping / M. Takacs, M. Hoes, M. Caduff [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 103. – pp. 700–710.
123. Hayes, J.R. An investigation of the Fe and Mo oxidation states in $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($0.25 \leq x \leq 1.0$) double perovskites by X-ray absorption spectroscopy / J.R. Hayes, A.P. Grosvenor // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 537. – pp. 323–331.
124. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibria in $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / A.D. Bamburov, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 213. – pp. 58–61.
125. Seidler, F.L. Impact of oxygen fugacity on the atmospheric structure and emission spectra of ultra-hot rocky exoplanets / F.L. Seidler, P.A. Sossi, S.L. Grimm // *Astronomy & Astrophysics*. – 2024. – Vol. 691. – P. A159.
126. Dezso, A. On the configurational entropy of nanoscale solutions for more accurate surface and bulk nano-thermodynamic calculations / A. Dezso, G. Kaptay // *Entropy*. – 2017. – Vol. 19. – P. 248.
127. Oxygen nonstoichiometry of $\text{Ce}_{1-y}\text{Sm}_y\text{O}_{2-0.5y-x}$ ($y=0.1, 0.2$) / T. Kobayashi, S. Wang, M. Dokiya [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 126. – pp. 349–357.
128. Patterson, J.W. Conduction domains for solid electrolytes / J.W. Patterson // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1971. – Vol. 118. – P. 1033.

129. Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, B = Fe, Ti, Ta / Ø.F. Lohne, T.N. Phung, T. Grande [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – Vol. 161. – pp. F176–F184.
130. Oxygen nonstoichiometry and ion-electron transport in $\text{SrFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Cr, Ti, Al) / M.V. Patrakeevev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, V.V. Kharton // *Materials Science Forum*. – 2006. – Vol. 514–516. – pp. 382–386.
131. Manimuthu, P. Evidence of ferroelectricity in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ / P. Manimuthu, C. Venkateswaran // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – Vol. 45. – P. 015303.
132. Arman, M.M. Synthesis, characterization, magnetic properties, and applications of $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_3$ perovskite in heavy metal Pb^{2+} removal / M.M. Arman // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2022. – Vol. 35. – pp. 1241–1249.
133. Enhanced reducibility and redox stability of Fe_2O_3 in the presence of CeO_2 nanoparticles / Z. Gu, K. Li, S. Qing [et al.] // *RSC Adv*. – 2014. – Vol. 4. – pp. 47191–47199.
134. Temperature tunability in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ for reversible oxygen storage: a computational and experimental study / E.J. Popczun, D.N. Tafen, S. Natesakhawat [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – pp. 2602–2612.
135. Sai Gautam, G. Exploring Ca–Ce–M–O (M = 3d transition metal) oxide perovskites for solar thermochemical applications / G. Sai Gautam, E.B. Stechel, E.A. Carter // *Chemistry of Materials*. – 2020. – Vol. 32. – pp. 9964–9982.
136. Multiple and nonlocal cation redox in Ca–Ce–Ti–Mn oxide perovskites for solar thermochemical applications / R. B.Wexler, G. Sai Gautam, R. T.Bell [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2023. – Vol. 16. – pp. 2550–2560.
137. $\text{BaCe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ —a promising perovskite-type oxide for solar thermochemical hydrogen production / D.R. Barcellos, M.D. Sanders, J. Tong [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – pp. 3256–3265.

138. Leonidov, I.A. Thermodynamic quantities and defect formation in solid solution $\text{La}_{0.49}\text{Sr}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / I.A. Leonidov, A.A. Markov, M.V. Patrakeev // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 235. – pp. 107–110.
139. Park, C.Y. Electrical conductivity and oxygen nonstoichiometry of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ / C.Y. Park, A.J. Jacobson // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152. – P. J65.
140. Crystal structure and thermal expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ materials / A. Fossdal, M. Menon, I. Wærnhus [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 87. – pp. 1952–1958.
141. Crystal structure, phase transitions, and magnetic properties of titanium doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskites / M. Hazzez, N. Ihzaz, M. Boudard, M. Oumezzine // *Physica B: Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 487. – pp. 78–84.
142. Nakamura, T. Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results / T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler // *Materials Research Bulletin*. – 1979. – Vol. 14. – pp. 649–659.
143. Interface and grain boundary degradation in LSM-YSZ composite Solid Oxide Fuel Cell cathodes operated in humidified air / Y. Chen, Y. Fan, S. Lee [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2019. – Vol. 438. – P. 227043.
144. Thermochemistry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Solid Solutions ($0.0 \leq x \leq 1.0$, $0.0 \leq \delta \leq 0.5$) / J. Cheng, A. Navrotsky, X.D. Zhou, H.U. Anderson // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – pp. 2197–2207.