

На правах рукописи

**Серeda Владимир Владимирович**

**ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА  
ОКСИДНЫХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА, ПЕРОВСКИТА  
И ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

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

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент  
**Зуев Андрей Юрьевич**

Официальные оппоненты: **Митрофанов Валентин Яковлевич**  
доктор физико-математических наук,  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН  
(г. Екатеринбург), ведущий научный  
сотрудник лаборатории статистики и кинетики  
процессов

**Сунцов Алексей Юрьевич**  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт химии твердого тела  
УрО РАН (г. Екатеринбург),  
старший научный сотрудник лаборатории  
оксидных систем

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»  
(г. Москва)

Защита состоится 28 июня 2017 года в 13:00 на заседании диссертационного совета  
Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал  
диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
<http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=269206>

Автореферат разослан « ..... » ..... 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Сложные оксиды со структурой флюорита, псевдокубического перовскита  $ABO_3$  и двойного перовскита с упорядочением как по А-подрешетке  $ABaB_2O_6$ , так и В-подрешетке  $A_2BMoO_6$ , где А – редкоземельные или щелочноземельные металлы (La, Sr, Gd); В – 3d-переходные металлы (Co, Ni, Fe) благодаря уникальному сочетанию электрических, магнитных и каталитических свойств, которые можно варьировать в широком диапазоне с помощью целенаправленного допирования, являются перспективными материалами для различных электрохимических устройств, таких, как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), кислород-проводящие мембраны и катализаторы различных экологических важных реакций. Такие материалы эксплуатируются при повышенных температурах в окислительных и восстановительных средах и подвергаются не только термическому, но и изотермическому расширению, вызванному изменением содержания в них кислорода и, следовательно, концентрации точечных дефектов. Поэтому это свойство называют еще химическим или «расширением, вызванным дефектами» (defect-induced expansion), что подчеркивает его фундаментальное значение и неразрывную взаимосвязь с дефектной структурой оксидов. Химическое расширение является свойством критической важности для оксидных материалов систем преобразования энергии еще и с практической точки зрения. Известно, что неконтролируемая химическая деформация материалов высокотемпературных электрохимических устройств, работающих в среде с переменным (или просто различным) давлением кислорода, может привести к их механическому повреждению. Это определяет актуальность детального изучения химического расширения оксидных материалов с различной кристаллической структурой во взаимосвязи с их дефектной структурой.

Отметим, что многие целевые физико-химические свойства оксидных материалов определяются не только их составом и кристаллической структурой, но и их дефектной структурой. Тем не менее, лишь малая доля достаточно большого количества публикаций, посвященных различным свойствам и аспектам применения исследуемых оксидов, затрагивает вопросы их дефектной структуры и ее влияния на свойства. Таким образом, описание дефектной структуры оксидных материалов и нахождение новых фундаментальных связей между их составом, кристаллической и дефектной структурой с одной стороны, и физико-химическими свойствами с другой, до сих пор остается актуальной проблемой.

### Степень разработанности темы исследования

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию кристаллической структуры и физико-химических свойств оксидных материалов со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита необходимо отметить отсутствие в литературе единого мнения относительно их дефектной структуры. Более того, взаимосвязь дефектной структуры этих оксидов с их физико-химическими свойствами (в особенности – с химическим расширением) исследована крайне слабо. Существующие подходы к объяснению феномена химического расширения в основном сводятся либо к рассуждениям на качественном уровне, либо к эмпирическим выражениям. Последние выводятся из геометрических предпосылок и связаны с кристаллической, но не с дефектной структурой оксидов. Подобное пренебрежительное отношение к дефектной структуре при обсуждении химического расширения приводит к тому, что существующие в литературе эмпирические модели работают только для ограниченного количества оксидных материалов и фактически не

позволяют заранее, до проведения экспериментов по измерению химического расширения, предсказывать величину химической деформации.

### Цели и задачи работы

Настоящая работа направлена на установление фундаментальной взаимосвязи дефектной структуры с химическим расширением оксидов различных структурных типов: флюорита ( $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$ )), перовскита ( $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ) и двойного перовскита ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ), а также с электротранспортными свойствами перовскитоподобного оксида  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ . Поставленная цель достигалась путем решения следующих конкретных экспериментальных и теоретических задач:

1. Измерить кислородную нестехиометрию оксидов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  как функцию температуры и парциального давления кислорода.
2. Измерить химическое расширение псевдокубических оксидов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ , а также тетрагонального оксида  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.
3. Измерить зависимость общей электропроводности и термо-ЭДС  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры и парциального давления кислорода.
4. Выполнить теоретический модельный анализ дефектной структуры оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$ ),  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , и аналитически вывести зависимости  $\log p_{\text{O}_2} = f(\delta, T)$ .
5. Провести верификацию предложенных моделей дефектной структуры минимизацией среднеквадратичных отклонений теоретических зависимостей  $\log p_{\text{O}_2} = f(\delta, T)$  от экспериментальных данных. Определить термодинамические параметры (стандартные энтальпии и энтропии) реакций дефектообразования.
6. Выполнить совместный анализ данных по дефектной структуре и химическому расширению оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$ ),  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Установить основные факторы, влияющие на химическое расширение оксидных материалов.
7. Выполнить совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ . Установить природу доминирующих носителей и механизм переноса заряда. Рассчитать концентрации и подвижности, а также энтропии переноса носителей заряда.

### Научная новизна

1. Впервые измерены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода, а также построены равновесные  $p_{\text{O}_2} - T - \delta$  диаграммы для сложных оксидов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ .
2. Впервые установлены зависимости изотропного химического расширения оксидов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ , а также анизотропного химического расширения оксида  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от температуры и парциального давления кислорода.

3. Впервые выполнен системный модельный анализ дефектной структуры сложных оксидов  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = Y, Sm, Pr; x = 0-0.2$ ),  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ ,  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  и  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ . Аналитическим путем получены зависимости  $\log p_{O_2} = f(\delta, T)$ . При помощи нелинейной регрессии выполнено сглаживание модельных уравнений  $\log p_{O_2} = f(\delta, T)$  к экспериментальным данным, установлена наиболее адекватная модель дефектной структуры исследуемых оксидов, и определены стандартные энтальпии и энтропии соответствующих реакций дефектообразования.
4. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре и химическому расширению оксидов  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = Y, Sm, Pr; x = 0-0.2$ ),  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  и  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ . Установлено, что помимо изменения среднего радиуса катионов при окислении/восстановлении оксидов, значительное влияние на их химическое расширение оказывает спиновое состояние соответствующих катионов.
5. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ . Установлена дырочная природа доминирующих носителей заряда, рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда, а также энтропии переноса заряда по прыжковому механизму.

#### Теоретическая и практическая значимость

1. Равновесные  $p_{O_2} - T - \delta$  диаграммы сложных оксидов  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$  и  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$  являются фундаментальными справочными данными.
2. Результаты анализа дефектной структуры  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = Y, Sm, Pr; x = 0-0.2$ ),  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ ,  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  и  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  являются фундаментальной основой для развития химии дефектов оксидных материалов.
3. Полученные сведения о взаимосвязи дефектной структуры и химического расширения  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = Y, Sm, Pr; x = 0-0.2$ ),  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ ,  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  и  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  являются фундаментальным вкладом в развитие представлений о природе этого свойства и с практической точки зрения позволяют предсказывать величину химического расширения оксидных материалов на основании информации об их дефектной структуре.

#### Методология и методы исследования

В настоящей работе были использованы современные теоретические представления и подходы, а также разносторонние экспериментальные методы исследования. Синтез оксидов выполнен при помощи глицерин-нитратного метода и метода твердофазного взаимодействия; однофазность подтверждена при помощи рентгенофазового анализа. Относительная кислородная нестехиометрия определена с помощью кулонометрической установки оригинальной конструкции, а также при помощи термогравиметрического анализа. Абсолютная кислородная нестехиометрия определялась в ходе восстановления образцов в токе  $H_2$  в термогравиметрической установке. Изотропное химическое расширение исследовалось с помощью дилатометрического метода, в т.ч. на установке оригинальной конструкции. Анизотропное химическое расширение исследовано с помощью *in situ*

высокотемпературного рентгенографического анализа. Общая электропроводность измерена 4-хконтактным методом на постоянном токе одновременно с термо-ЭДС на установке оригинальной конструкции.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии оксидов  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры и парциального давления кислорода.
2. Функциональные зависимости изотропного химического расширения оксидов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры и парциального давления кислорода.
3. Функциональные зависимости анизотропного химического расширения  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от температуры и парциального давления кислорода.
4. Теоретические модели дефектной структуры и результаты их верификации при помощи экспериментальных данных  $\delta(T, p_{\text{O}_2})$  для оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$ ),  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .
5. Результаты совместного анализа данных по дефектной структуре и химическому расширению оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$ ),  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .
6. Результаты совместного анализа данных по дефектной структуре, электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ .

#### Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ. Ряд рентгенографических исследований выполнен совместно с к.ф.м.н. Петровой С.А., Институт металлургии УрО РАН.

#### Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных журналах. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 18<sup>th</sup> International conference on Solid State Ionics, Warsaw, Poland, 2011; Nonstoichiometric Compounds V, Taormina, Sicily, Italy, 2012; 11-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионика твёрдого тела», Черноголовка, Россия, 2012; 14<sup>th</sup> European conference on solid state chemistry, Bordeaux, France, 2013; Fifth European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference, Rome, Italy, 2013; International Symposium on the Reactivity of Solids ISRS-18, 2014, Saint Petersburg, Russia; 11<sup>th</sup> conference on Solid State Chemistry SSC 2014, Trencianske Teplice, Slovakia, 2014; International Conference on Diffusion in Materials DIMAT 2014, Munster, Germany, 2014; 229th ECS Meeting, 2-nd International Symposium on Mechano-Electro-Chemical Coupling in Energy Related Materials and Devices, San

Diego, USA, 2016; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, Россия, 2016.

Работа выполнялась в рамках проектов РФФИ № 10-03-01139, № 15-33-20978, а также конкурса на проведение научных исследований аспирантами и магистрантами Уральского федерального университета в 2013 г. в рамках реализации программы развития УрФУ.

#### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 12 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

#### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 158 страницах, работа содержит 17 таблиц, 69 рисунков, список литературы – 192 наименования.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность избранной темы, кратко описана степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы диссертационного исследования, перечислены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** систематизированы литературные данные о химическом расширении и дефектной структуре оксидных материалов различных структурных типов (флюорита, перовскита, двойного перовскита, фаз Раддлсдена-Поппера), а также физико-химических свойствах перовскитоподобного оксида  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ .

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

**В третьей главе** представлены использованные в работе экспериментальные методики.

**Синтез образцов**  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  осуществляли с помощью глиcerin-нитратного метода, а  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  – методом твердофазного взаимодействия. Синтез проводили ступенчато в интервале 800–1100 °С (с шагом 100 °С) на воздухе с промежуточными перетираниями.

**Рентгенофазовый анализ** проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Equinox 3000 (Inel, Франция) в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении.

**Высокотемпературный рентгенографический анализ** проводили *in situ* на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-6, оснащенных высокотемпературной камерой НТК 16N (Anton Paar, Австрия).

**Термическое и химическое расширение** определяли dilatометрическим методом при помощи dilatометра DIL 402 C (Netzsch GmbH, Германия) и оригинальной dilatометрической установки, соответственно. Отличительной особенностью последней является возможность измерять и поддерживать парциальное давление кислорода в непосредственной близости от образца.

**Относительная кислородная нестехиометрия**  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  определена с помощью кулонометрического титрования в установке оригинальной конструкции. Особенностью данной установки является применение кислородного буфера,

$p_{O_2}$  в котором поддерживается равным таковому внутри кулонометрической ячейки. Это позволяет устранить нефарадеевский перенос кислорода из/в ячейку для титрования.

Абсолютное содержание кислорода определяли посредством восстановления оксидов в токе водорода в термогравиметрической установке. Измерения проводили на термовесах STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) и DynTHERM LP (Rubotherm, Германия)

Общую электропроводность и термо-ЭДС измеряли на керамических образцах. Общая электропроводность была измерена 4-х электродным методом на постоянном токе при помощи установки оригинальной конструкции, а термо-ЭДС – дифференциальным методом в естественном температурном градиенте печи в той же измерительной ячейке.

**В четвертой главе** приведены и проанализированы основные результаты исследования дефектной структуры и химического расширения оксидов различных структурных типов: флюорита ( $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = Y, Sm, Pr; x = 0-0.2$ )), перовскита ( $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ ) и двойного перовскита ( $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ ,  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ ), а также электротранспортных свойств перовскитоподобного оксида  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ .

### Модель химического расширения оксидных материалов

Для количественного описания химического расширения исследуемых в настоящей работе оксидов используется размерная модель [1-3]. В рамках данной модели основной причиной химического расширения считается изменение средневзвешенного эффективного радиуса ионов при изменении состава оксида, а химическая деформация определяется следующим выражением:

$$\epsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\sum_i (c_i r_i - c_{i0} r_i)}{\sum_i c_{i0} r_i}, \quad (1)$$

где концентрации ионов  $c_i$  рассчитываются при помощи модели дефектной структуры, а в качестве  $r_i$  берутся значения кристаллических радиусов Шеннона. Размер вакансии считается неотличимым от размера соответствующего иона, а координационное число – независимым от кислородной нестехиометрии.

### Дефектная структура и химическое расширение $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ( $R = Y, Sm, Pr; x = 0-0.2$ )

Для рассматриваемых оксидов со структурой флюорита в качестве кристалла сравнения выбран  $CeO_2$ . Учитывая тот факт, что для оксидов  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ , помимо кислород-ионной, характерна небольшая дырочная проводимость, их дефектную структуру можно описать с помощью двух реакций: обмена кислородом с газовой фазой



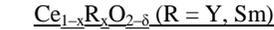
и ионизации Ce ( $R = Y, Sm$ )



либо обмена зарядами между ионами Ce и Pr:



Можно показать, что равновесие реакций (3) и (4) сильно сдвинуто в сторону реагентов, и влияние реакций (3) и (4) на концентрации электронов, локализованных на ионах Ce и Pr, крайне мало. Таким образом, для расчета химического расширения  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = Y, Sm, Pr$ ) можно пренебречь указанными реакциями. В результате концентрации различных дефектов в  $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  полностью определяются значением индекса кислородной нестехиометрии  $\delta$  и количеством заместителя  $x$ :

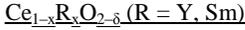


$$\begin{cases} 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{\text{Ce}}] + [R'_{\text{Ce}}] \\ [Ce^{\times}_{\text{Ce}}] + [Ce'_{\text{Ce}}] + [R'_{\text{Ce}}] = 1 \\ [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [R'_{\text{Ce}}] = x \\ [O_{\text{O}}^{\times}] = 2 - \delta \end{cases}, \quad (5)$$

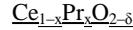


$$\begin{cases} \delta = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \\ [Pr'_{\text{Ce}}] = \begin{cases} 2\delta, & \delta \leq x/2 \\ x, & \delta > x/2 \end{cases} \\ [Ce'_{\text{Ce}}] = \begin{cases} 0, & \delta \leq x/2 \\ 2\delta - x, & \delta > x/2 \end{cases} \\ [Pr^{\times}_{\text{Ce}}] + [Pr'_{\text{Ce}}] = x \\ [Ce^{\times}_{\text{Ce}}] + [Ce'_{\text{Ce}}] = 1 - x \end{cases} \quad (6)$$

Используя кристаллические радиусы Шеннона, из уравнения (1) можно вывести общие выражения для химической деформации  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ :



$$\frac{\Delta L}{L_{\delta=x/2}} = \frac{0.346\delta - 0.173x}{3.59 + x(r_{\text{R}^{3+}} - 1.11)}, \quad (7)$$



$$\frac{\Delta L}{L_{\delta=x/2}} = \frac{A(2\delta - x)}{17.95 + 0.78x}, \quad (8)$$

где  $A = 830$  при  $\delta \leq x/2$  и  $A = 865$  – при  $\delta > x/2$ .

Для примера на рисунке 1 представлены результаты моделирования химической деформации  $\text{CeO}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ . Видно, что используемая модель неплохо описывает экспериментальные данные.

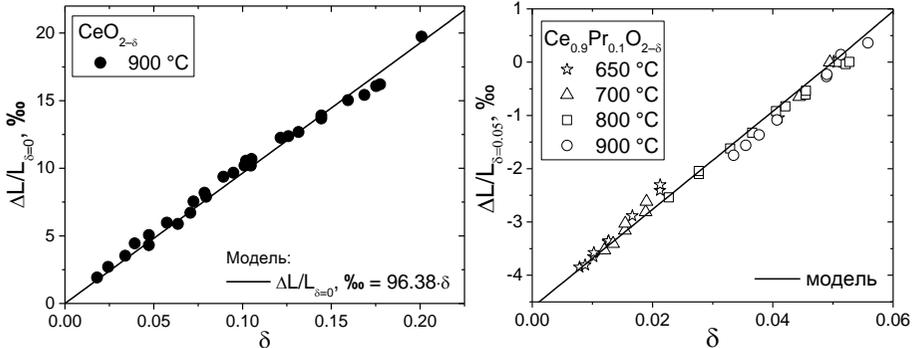


Рисунок 1 –Химическое расширение  $\text{CeO}_{2-\delta}$  (слева) и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (справа):  
сплошная линия – результаты расчета по уравнению (7) или (8),  
точки – экспериментальные данные для  $\text{CeO}_{2-\delta}$  [4] и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  [5]

### Кислородная нестехиометрия и дефектная структура $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7$ ; $y = 0, 0.1$ ; $z = 0, 0.01$ )

Для частично замещенных кобальтитов лантана  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  применена модель дефектной структуры, основанная на следующих реакциях дефектообразования:



В рамках данной модели в реакциях диспропорционирования и выделения кислорода участвуют только катионы Co. Так как содержание Ni в  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  достаточно мало ( $y \leq 0.1$ ) и его электроотрицательность больше, чем у Co, то можно принять, что все ионы Ni находятся в степени окисления +2. В результате выражения констант квазихимических реакций  $K_1$  (9) и  $K_2$  (10) наряду с условиями баланса массы, зарядов и постоянства отношения числа узлов образуют следующую систему уравнений:

$$\begin{cases}
K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Co_{Co}^{\times}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{[Co_{Co}^{\bullet}]^2 [O_O^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0}{RT} + \frac{\Delta S_1^0}{R}\right) \\
K_2 = \frac{[Co'_{Co}][Co_{Co}^{\bullet}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = \exp\left(-\frac{\Delta H_2^0}{RT} + \frac{\Delta S_2^0}{R}\right) \\
2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Co'_{Co}] = [Co'_{Co}] + [Ni'_{Co}] + [Sr'_{La}] + 3[V_{La}'''] \\
[Co'_{Co}] + [Co_{Co}^{\bullet}] + [Co_{Co}^{\times}] + [Ni'_{Co}] = 1 \\
[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\
[O_O^{\times}] = 3 - \delta \\
[Ni'_{Co}] = y \\
[V_{La}'''] = z \\
[Sr'_{La}] = x(1 - z)
\end{cases} \quad (11)$$

При этом в качестве кристалла сравнения при записи дефектов с использованием номенклатуры Крёгера-Винка используется  $LaCoO_3$ . Для верификации модели использовались как литературные данные по кислородной нестехиометрии для оксидов  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.7$ ) [6] и  $(La_{1-x}Sr_x)_{0.99}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.4$ ;  $y = 0, 0.1$ ) [7,8], так и оригинальные данные для  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ . Константы квазихимических реакций были заменены соответствующими температурными зависимостями (см. систему (11)), что позволило верифицировать предложенную модель методом нелинейной регрессии по всему набору экспериментальных данных  $\delta = f(p_{O_2}, T)$  одновременно.

Таблица 1 – Термодинамические параметры,  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$ , квазихимических реакций для оксидов  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  и  $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$

Оксид ( $R^2$ )	Р-я	$\frac{\Delta H_i^0}{\text{кДж}} / \frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta S_i^0}{\text{Дж}} / \frac{\text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Оксид ( $R^2$ )	Р-я	$\frac{\Delta H_i^0}{\text{кДж}} / \frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta S_i^0}{\text{Дж}} / \frac{\text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ (0.991)	(9)	149.0 $\pm 5.6$	98.7 $\pm 5.6$	$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ (0.994)	(9)	99.7 $\pm 2.4$	51.1 $\pm 2.4$
	(10)	45.7 $\pm 2.4$	0.0		(10)	32.7 $\pm 0.8$	0.0
$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (0.979)	(9)	102.9 $\pm 8.8$	76.3 $\pm 8.6$	$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.99}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ (0.957)	(9)	110.1 $\pm 10.3$	62.0 $\pm 11.2$
	(10)	47.1 $\pm 2.1$	0.0		(10)	53.2 $\pm 32.0$	0.0
$La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$ (0.980)	(9)	89.9 $\pm 7.2$	70.7 $\pm 7.0$	$(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ (0.989)	(9)	109.0 $\pm 4.5$	65.3 $\pm 4.2$
	(10)	51.9 $\pm 2.4$	0.0		(10)	40.9 $\pm 4.3$	0.0
$(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}CoO_{3-\delta}$ (0.981)	(9)	88.0 $\pm 5.8$	55.8 $\pm 5.7$	$La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ (0.997)	(9)	205.9 $\pm 2.4$	86.2 $\pm 1.6$
	(10)	43.5 $\pm 2.0$	0.0		(10)	49.1 $\pm 0.6$	0.0

Определенные в ходе нелинейной регрессии значения  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$  реакций дефектообразования, наряду с величинами коэффициента детерминации  $R^2$ , показывающими достаточно хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных, представлены в таблице 1. Видно, что для родственных соединений получены близкие величины энтальпии реакции (10) диспропорционирования кобальта,  $\Delta H_2^0$ .

## Химическое расширение $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7$ ; $y = 0, 0.1$ ; $z = 0, 0.01$ )

Для моделирования химического расширения были использованы литературные данные  $\varepsilon_c(\delta)$  для оксидов состава  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.7$ ) [6] и  $(La_{1-x}Sr_x)_{0.99}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.4$ ;  $y = 0, 0.1$ ) [7], а также оригинальные экспериментальные зависимости  $\delta(p_{O_2})$  и  $\varepsilon_c(p_{O_2})$  для  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ . Выражение (1) для расчета химической деформации в применении к оксидам  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  имеет вид

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}]r_{Co^{4+}} + [Co_{Co}^{\times}]r_{Co^{3+}} + [Co'_{Co}]r_{Co^{2+}} - A}{(1-x)r_{La^{3+}} + xr_{Sr^{2+}} + A + yr_{Ni^{2+}} + 3r_{O^{2-}}}, \quad (12)$$

где  $A = [Co_{Co}^{\bullet}]_0 r_{Co^{4+}} + [Co_{Co}^{\times}]_0 r_{Co^{3+}} + [Co'_{Co}]_0 r_{Co^{2+}}$  – средневзвешенный радиус ионов  $Co^{n+}$  в состоянии сравнения  $L = L(\delta_0) = L_0$ . Концентрации  $[Co_{Co}^{\bullet}]$ ,  $[Co_{Co}^{\times}]$  и  $[Co'_{Co}]$  можно рассчитать при помощи модели дефектной структуры. Однако остается еще вопрос о величине  $r_{Co^{n+}}$ , так как радиус ионов кобальта зависит от их спинового состояния.

Вопрос о спиновом состоянии  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$  в кобальтатах РЗЭ до сих пор остается остро дискуссионным. Тем не менее, во многих литературных источниках отмечается возможность существования ионов  $Co^{3+}(LS)$  в перовскитоподобных кобальтатах (e.g.  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ) и их постепенного перехода через  $Co^{3+}(IS)$  в  $Co^{3+}(HS)$  с ростом температуры [9,10]. При этом подобный спиновый переход не является фазовым с термодинамической точки зрения, так как не сопровождается характерными аномалиями на кривой  $\alpha(T)$ . Предположив, что при температурах, при которых моделируется изотермическое расширение, только часть ионов  $Co^{3+}$  находятся в состоянии HS, можно записать выражение для эффективного радиуса  $Co^{3+}$ :

$$r_{Co^{3+}} = \omega_{Co^{3+}}^{HS} \cdot r_{Co^{3+}}^{HS} + (1 - \omega_{Co^{3+}}^{HS}) \cdot r_{Co^{3+}}^{LS}, \quad (13)$$

где  $\omega_{Co^{3+}}^{HS}$  – доля ионов  $Co^{3+}(HS)$  от общего количества  $Co^{3+}$ . Можно считать, что величина  $\omega_{Co^{3+}}^{HS}$  зависит только от  $T$ , так как в работе [11] показано, что магнитная восприимчивость и магнитный момент  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ , которые определяются спином  $Co^{3+}$ , не зависят от  $\delta$ .

В рамках настоящей работы считается, что ионы  $Co^{4+}$  находятся в высокоспиновом состоянии. Что касается ионов  $Co^{2+}$ , то при низких  $T$  ( $\leq \sim 800$  °C) концентрация  $[Co'_{Co}]$  мала и  $\varepsilon_c$  для  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  зачастую хорошо описывается как при  $r_{Co^{2+}} = r_{Co^{2+}}^{HS}$ , так и при  $r_{Co^{2+}} = r_{Co^{2+}}^{LS}$ . При более высоких температурах удастся объяснить изотермическое расширение, зафиксировав все ионы  $Co^{2+}$  в одном из спиновых состояний.

Комбинированием выражений (12) и (13) были получены зависимости  $\varepsilon_c = f(\delta, \omega_{Co^{3+}}^{HS})$ , единственный неизвестный параметр  $\omega_{Co^{3+}}^{HS}$  в которых определялся в ходе сглаживания теоретических функций  $\varepsilon_c(\delta, \omega_{Co^{3+}}^{HS})$  к экспериментальным данным при помощи нелинейной регрессии. Необходимо подчеркнуть несколько особенностей относительно полученных величин  $\omega_{Co^{3+}}^{HS}$ . Для всех оксидов  $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  наблюдается вполне логичное и отмечаемое в литературных источниках увеличение спина  $Co^{3+}$  с температурой. Для большинства оксидов модель химического расширения лучше всего работает в том случае, когда весь  $Co^{2+}$  находится в высокоспиновом состоянии. Исключение составляют  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$  и  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ . Тогда как для первого допущение о присутствии всего  $Co^{2+}$  в LS позволяет описать химическое расширение лишь немногим хуже, чем – в HS, то для последнего это возможно только в рамках допущения о низкоспиновой природе  $Co^{2+}$ .

В качестве примера на рисунке 2 приведены экспериментальные и модельные зависимости химической деформации оксидов  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$  и  $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}CoO_{3-\delta}$ .

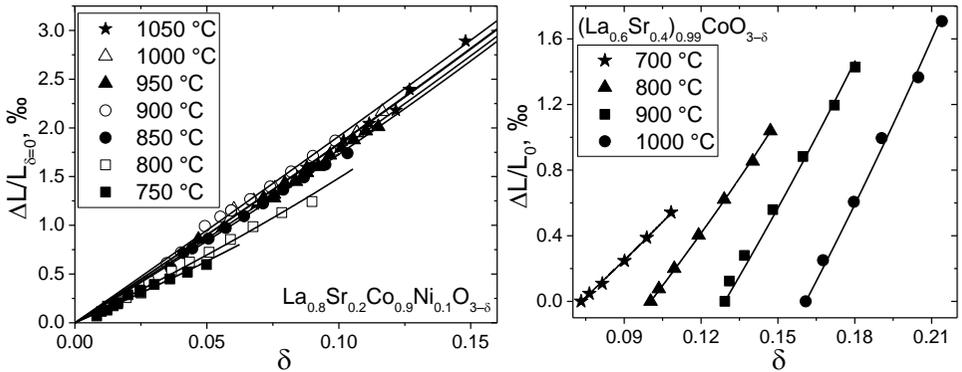


Рисунок 2 –Химическое расширение  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (слева) и  $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}\text{CoO}_{3-\delta}$  (справа): сплошная линия – результаты расчета по уравнению (12), точки – экспериментальные данные для  $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}\text{CoO}_{3-\delta}$  [7] и  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (эта работа)

### Кислородная нестехиометрия и дефектная структура $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

Принимая во внимание малую концентрацию Fe в  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , а также различную электроотрицательность Fe и Co, можно предположить, что все ионы Fe в рассматриваемом диапазоне температур и парциальных давлений кислорода находятся в степени окисления +4. Таким образом, образование точечных дефектов в  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  происходит по реакциям (9) и (10), выражения констант равновесия которых вместе с условиями баланса массы, электронейтральности, и постоянства отношения количества различных узлов кристаллической решетки образуют систему уравнений

$$\begin{cases} K_1 = \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2 p_{\text{O}_2}^{0,5}}{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]^2 [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0}{RT} + \frac{\Delta S_1^0}{R}\right) \\ K_2 = \frac{[\text{Co}'_{\text{Co}}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2} = \exp\left(-\frac{\Delta H_2^0}{RT} + \frac{\Delta S_2^0}{R}\right) \\ \begin{cases} 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + [\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}] = [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Sr}'_{\text{La}}] \\ [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}] + [\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}] = 1 \\ [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] = 3 - \delta \\ [\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}] = 0.1 \\ [\text{Sr}'_{\text{La}}] = 0.3 \end{cases} \end{cases} \quad (14)$$

Полученное в ходе решения системы (14) модельное выражение  $p_{\text{O}_2}(\delta, T, \Delta H_i^0, \Delta S_i^0)$  было сглажено к экспериментальным данным [12] посредством нелинейной регрессии. Полученные в результате термодинамические параметры реакций дефектообразования приведены в таблице 1. Сравнивая термодинамические параметры, указанные в таблице 1, можно отметить, что стандартная энтальпия реакции диспропорционирования кобальта  $\Delta H_2^0$  для  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  практически одинакова. Однако замещение Co на Fe в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  значительно увеличивает стандартную энтальпию выхода кислорода из решетки  $\Delta H_1^0$ , в то время как введение Ni в подрешетку Co оксида  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$  оказывает обратный эффект.

### Термическое и химическое расширение $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Используемое для моделирования химического расширения выражение (1) для оксида  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  имеет следующий вид:

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]r_{\text{Co}^{4+}} + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]r_{\text{Co}^{3+}} + [\text{Co}'_{\text{Co}}]r_{\text{Co}^{2+}} - A}{0.7r_{\text{La}^{3+}} + 0.3r_{\text{Sr}^{2+}} + A + 0.1r_{\text{Fe}^{4+}} + 3r_{\text{O}^{2-}}}, \quad (15)$$

где  $A = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]_0 r_{\text{Co}^{4+}} + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]_0 r_{\text{Co}^{3+}} + [\text{Co}'_{\text{Co}}]_0 r_{\text{Co}^{2+}}$  – средневзвешенный радиус ионов  $\text{Co}^{n+}$  в состоянии сравнения  $L = L(\delta_0) = L_0$ . Концентрация ионов кобальта в различных степенях окисления рассчитывается по модели дефектной структуры, а эффективные радиусы  $r_{\text{Co}^{n+}}$  определяются с помощью подхода, описанного выше для  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Полученные в результате нелинейной регрессии функции  $\varepsilon_c(\delta, \omega_{\text{Co}^{3+}}^{\text{HS}})$  доли высокоспиновых ионов  $\text{Co}^{3+}$  представлены на рисунке 3. Отметим, что при низких температурах ( $T = 600\text{--}700^\circ\text{C}$ ) сходимость экспериментальных и рассчитанных значений химической деформации  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  получается чуть лучше в приближении  $\text{Co}^{2+}$ (LS). При более высоких температурах все ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в пределах погрешности оптимизации находятся в высокоспиновом состоянии.

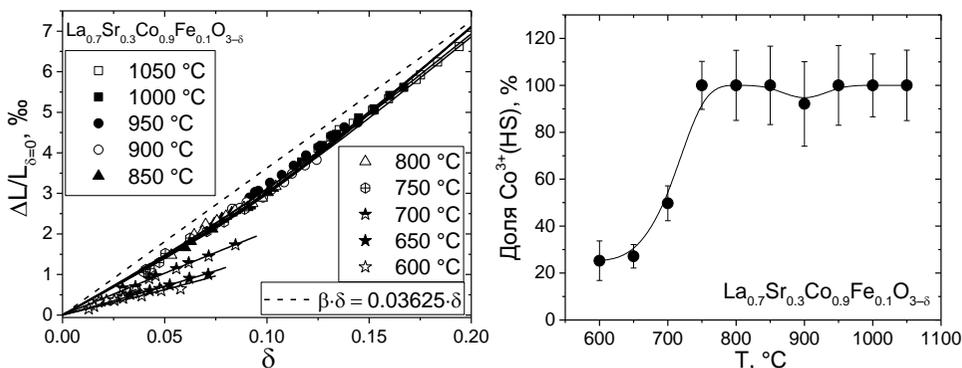


Рисунок 3 – Химическая деформация  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (слева, точки – экспериментальные данные, линии – результаты расчета по модели (15)) и рассчитанная по модели доля  $\text{Co}^{3+}$ (HS) (справа)

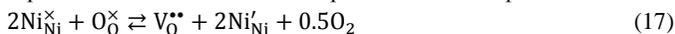
Из экспериментальной зависимости  $\Delta L/L_0 = f(T)$  был рассчитан коэффициент химического расширения  $\beta$ . Для этого dilatометрическая кривая в интервале  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$  была аппроксимирована следующим выражением:

$$\Delta L/L_0 = \alpha(T - T_0) + \beta(\delta(T) - \delta(T_0)), \quad (16)$$

где  $L_0, \delta(T_0)$  – длина и кислородная нестехиометрия образца при  $T_0 = 900^\circ\text{C}$  на воздухе,  $\alpha = 17.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  – КТР, рассчитанный для низкотемпературного диапазона, а  $\delta(T)$  – температурная зависимость кислородной нестехиометрии на воздухе. Значение полученного таким образом коэффициента  $\beta$  составило 0.03625. Отметим, что близкие к 0.036 значения  $\beta$  можно получить с помощью линейной регрессии по результатам изотермических экспериментов (см. рисунок 3) при высоких  $T$ . При  $T = 600\text{--}700^\circ\text{C}$  величина  $\beta$  значительно меньше, что в рамках используемой модели химического расширения объясняется более низким спином  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  в этом температурном диапазоне.

## Кислородная нестехиометрия и дефектная структура $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

Для описания дефектной структуры  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  в качестве кристалла сравнения выбран оксид  $\text{LaNiO}_3$ . Помимо реакции обмена оксида кислородом с газовой фазой



в модели необходимо учитывать обмен зарядами между ионами Fe и Ni:



Выражения констант равновесия предложенных реакций дефектообразования наряду с уравнениями баланса массы, электронной нейтральности и постоянства отношения количества разных узлов составляют систему уравнений

$$\begin{cases} K_1 = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{Ni}'_{\text{Ni}}]^2 p_{\text{O}_2}^{0.5}}{[\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\times}]^2 [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0}{RT} + \frac{\Delta S_1^0}{R}\right) \\ K_2 = \frac{[\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\bullet}][\text{Ni}'_{\text{Ni}}]}{[\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\times}][\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_2^0}{RT} + \frac{\Delta S_2^0}{R}\right) \\ [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] = 3 - \delta \\ [\text{Ni}'_{\text{Ni}}] + [\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\times}] = 0.6 \\ [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\bullet}] + [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\times}] = 0.4 \\ [\text{Ni}'_{\text{Ni}}] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\bullet}] \end{cases} \quad (19)$$

Аналитическое решение системы (19) представляет собой функцию  $p_{\text{O}_2} = f(\delta, T, \Delta H_i^0, \Delta S_i^0)$ , которая была сглажена к экспериментальным данным  $p_{\text{O}_2} = f(\delta, T)$  при помощи нелинейной регрессии. Результаты верификации модели дефектной структуры  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  представлены на рисунке 4 (сферы – экспериментальные данные, поверхность – расчет по модели) и в таблице 2. Было обнаружено, что в зависимости от начальных значений параметров в ходе нелинейной регрессии по методу МНК можно получить два набора  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$ . Они характеризуются одинаковым коэффициентом детерминации, а диапазон начальных значений  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$ , для которого при оптимизации устойчиво получаются одинаковые итоговые значения  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$ , довольно широк для каждого из наборов I и II. По-видимому, причиной этого является тот факт, что сумма среднеквадратичных отклонений модельной зависимости от экспериментальных данных имеет два ярко выраженных минимума.

Таблица 2 – Термодинамические параметры,  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$ , реакций дефектообразования для  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

Набор $\Delta H_i^0, \Delta S_i^0$	Р-я	$\frac{\Delta H_i^0, \text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta S_i^0, \text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
I	(17)	$85.3 \pm 1.3$	$6.7 \pm 0.8$
	(18)	$-162.4 \pm 9.2$	$-123.4 \pm 6.0$
II	(17)	$450.6 \pm 10.8$	$294.5 \pm 8.8$
	(18)	$310.5 \pm 15.2$	$249.3 \pm 13.2$

$$R^2 = 0.996$$

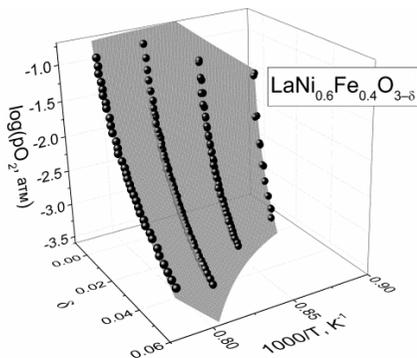


Рисунок 4 – Результаты анализа дефектной структуры  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

В качестве «рабочего» набора термодинамических параметров, используемого для описания дефектной структуры и моделирования физико-химических свойств, был выбран набор I. Обоснование этого выбора связано с описанием электротранспортных свойств  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ .

### Электротранспортные свойства $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

Положительные значения коэффициента термо-ЭДС ( $Q$ ), наряду с тенденцией к снижению электропроводности при уменьшении  $p_{\text{O}_2}$  (см. рисунок 5), свидетельствуют о том, что доминирующими носителями заряда в  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  являются электронные дырки. Выражение для расчета коэффициента Зеебека может быть записано в виде

$$Q = \frac{[\text{Ni}'_{\text{Ni}}]Q_e + L[\text{Fe}^*_{\text{Ni}}]Q_h}{[\text{Ni}'_{\text{Ni}}] + L[\text{Fe}^*_{\text{Ni}}]}, \quad (20)$$

где  $Q_e$  и  $Q_h$  – парциальные коэффициенты термо-ЭДС, а  $L = U_h/U_e$  – отношение подвижностей электронов и дырок, соответственно. В случае локализованных электронных дефектов  $Q_e$  и  $Q_h$  определяются соотношениями

$$Q_h = \frac{k}{|e|} \left[ \ln \left( \frac{[\text{Fe}^*_{\text{Ni}}]}{[\text{Fe}^*_{\text{Ni}}]} \right) + \frac{S_h^*}{k} \right], \quad (21) \quad Q_e = \frac{k}{|e|} \left[ \ln \left( \frac{[\text{Ni}'_{\text{Ni}}]}{[\text{Ni}'_{\text{Ni}}]} \right) + \frac{S_e^*}{k} \right], \quad (22)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – элементарный заряд, а  $S_e^*$  и  $S_h^*$  – энтропии переноса электронов и дырок, соответственно. Подстановка в уравнение (20) выражений (21), (22) и рассчитанных по модели дефектной структуры концентраций точечных дефектов, позволяет получить функцию  $Q(\delta, L, S_e^*, S_h^*)_T$ . Она была сглажена к экспериментальным зависимостям  $Q(\delta)_T$  при помощи нелинейной регрессии, результаты которой представлены на рисунке 5. Общую электропроводность можно выразить через концентрации и подвижности электронных носителей заряда:

$$\sigma = \frac{a|e|}{V_c} U_e ([\text{Ni}'_{\text{Ni}}] + L[\text{Fe}^*_{\text{Ni}}]), \quad (23)$$

где  $a$ ,  $V_c$  и  $U_e$  – количество формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, объем элементарной ячейки и подвижность электронов.

Как было отмечено выше, при верификации модели дефектной структуры  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  можно получить два набора значений  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$ , позволяющих одинаково хорошо описать данные по кислородной нестехиометрии (см. таблицу 2). Подстановка того или иного набора значений  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$  в систему (19) позволяет получить 2 набора возможных концентраций точечных дефектов. При этом зависимость коэффициента Зеебека от  $\delta$  может быть в равной степени хорошо описана выражением (20) при подстановке в него концентраций  $[\text{Fe}^*_{\text{Ni}}]$ ,  $[\text{Fe}^*_{\text{Ni}}]$ ,  $[\text{Ni}'_{\text{Ni}}]$  и  $[\text{Ni}'_{\text{Ni}}]$  из любого набора. В результате нелинейной регрессии функции  $Q(\delta, L, S_e^*, S_h^*)_T$  с использованием разных наборов концентраций дефектов получаются разные значения энтропии переноса электронов и дырок, но одинаковые величины  $L$ , близкие к 2.0 и практически не зависящие от температуры.

В рамках используемой модели дефектной структуры все носители заряда – электроны и дырки – считаются локализованными на ионах Ni и Fe, соответственно. В этом случае перенос заряда должен осуществляться по прыжковому механизму и носить термоактивационный характер. Другими словами, подвижность носителей заряда должна возрастать с температурой. Это требование соблюдается только для подвижностей, представленных на рисунке 5 и рассчитанных по модели дефектной структуры с

использованием **I** набора значений термодинамических параметров  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$  (см. таблицу 2). Таким образом, в результате совместного анализа данных по кислородной нестехиометрии, дефектной структуре и электротранспортным свойствам  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  можно заключить, что физическим смыслом обладает **I** набор значений термодинамических свойств дефектообразования.

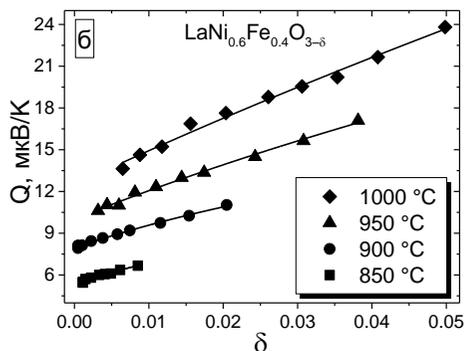
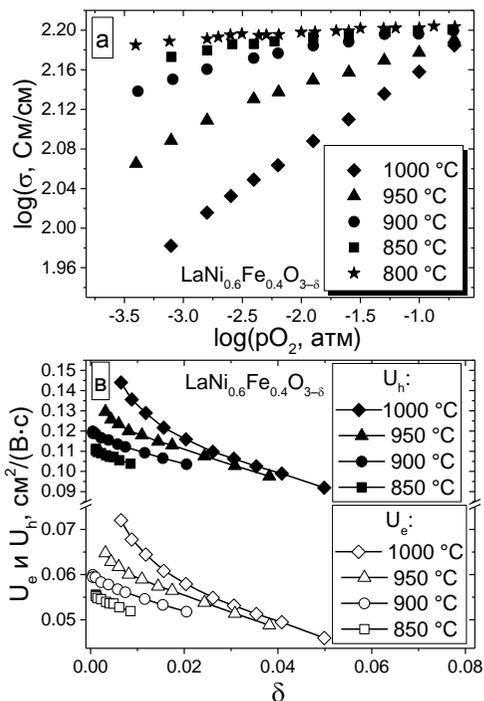


Рисунок 5 – Электротранспортные свойства  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ :

- (а) зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода;
- (б) зависимость коэффициента термо-ЭДС от кислородной нестехиометрии;
- (в) зависимости подвижностей электронов и дырок от кислородной нестехиометрии.

### Термическое и химическое расширение $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

Выражение (1) для химического расширения  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  в рамках используемой модели дефектной структуры записывается следующим образом:

$$\frac{\Delta L}{L_{\delta=0}} = \frac{[\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\bullet}]r_{\text{Fe}^{4+}} + [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\times}]r_{\text{Fe}^{3+}} + [\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\times}]r_{\text{Ni}^{3+}} + [\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\prime}]r_{\text{Ni}^{2+}} - A}{r_{\text{La}^{3+}} + A + 3r_{\text{O}^{2-}}}, \quad (24)$$

где  $A = [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\bullet}]_0 r_{\text{Fe}^{4+}} + [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\times}]_0 r_{\text{Fe}^{3+}} + [\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\times}]_0 r_{\text{Ni}^{3+}} + [\text{Ni}_{\text{Ni}}^{\prime}]_0 r_{\text{Ni}^{2+}}$  – средневзвешенный радиус ионов 3d-металлов ( $\text{Fe}^{n+}$  и  $\text{Ni}^{m+}$ ) в состоянии сравнения (при  $\delta = 0$ ). При этом необходимо выбрать спиновое состояние, в котором находятся ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в оксиде  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ .

Необходимо отметить, что наклоны представленных на рисунке 6 зависимостей  $\epsilon_c(\delta)$  достаточно сильно отличаются при низких (850-900 °C) и высоких (950-1000 °C) температурах. Подобные различия для кобальтитов могут быть объяснены в рамках используемой модели химического расширения изменением спинового состояния ионов Co с температурой. Так как ионы  $\text{Ni}^{3+}(\text{HS})$  и  $\text{Ni}^{3+}(\text{LS})$  имеют схожий размер, изменение наклона зависимостей  $\epsilon_c(\delta)$  с температурой нельзя объяснить изменением спинового состояния  $\text{Ni}^{3+}$ . Применяя по аналогии с кобальтитами приближение постепенного изменения спинового состояния  $\text{Fe}^{3+}$  с ростом температуры, можно записать выражение для радиуса ионов  $\text{Fe}^{3+}$ :

$$r_{\text{Fe}^{3+}} = \omega_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{HS}} \cdot r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{HS}} + (1 - \omega_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{HS}}) \cdot r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{LS}}, \quad (25)$$

где  $\omega_{\text{Fe}^{3+}} = [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\times}(\text{HS})]/([\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\times}(\text{HS})] + [\text{Fe}_{\text{Ni}}^{\times}(\text{LS})])$  – мольная доля ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в высокоспиновом состоянии. Результаты моделирования химического расширения  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  представлены на рисунке 6 (точки – экспериментальные данные, линии – расчет по модели (24)).

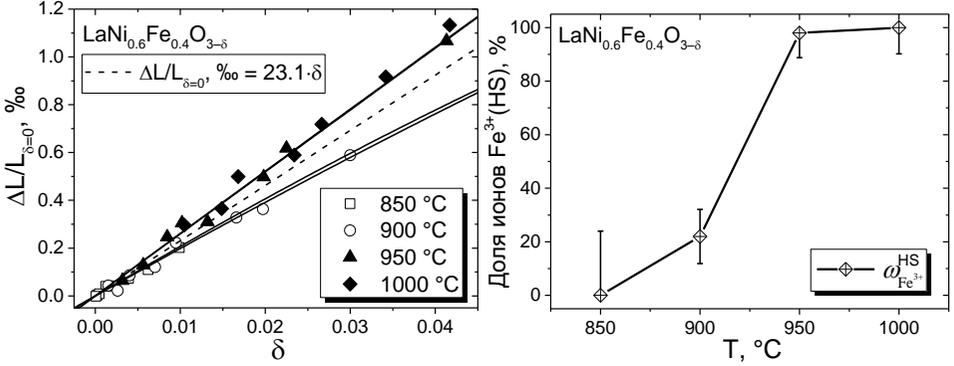
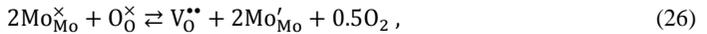


Рисунок 6 – Химическая деформация  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (слева) и рассчитанная по модели доля  $\text{Fe}^{3+}(\text{HS})$  (справа)

Высокотемпературный участок (820-1100 °C) кривой термического расширения, измеренного на воздухе, был описан с помощью уравнения (16). При этом средний КТР, определенный из низкотемпературного участка кривой, составил  $\alpha = 12.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Полученная в результате величина среднего коэффициента химического расширения в температурном диапазоне 820-1100 °C составила 0.0231, что находится между значениями  $\beta$ , определенными по уравнению (24) для более низких (850-900 °C) и более высоких (950-1000 °C) температур (см. рисунок 6). Таким образом, значения  $\beta$ , определенные по данным разных экспериментов, неплохо коррелируют между собой.

### Дефектная структура $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

Для описания дефектной структуры  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с использованием подхода Крегера-Винка в качестве кристалла сравнения удобно выбрать « $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}\text{Mo}^{6+}\text{O}_6$ ». Можно выделить три независимых взаимодействия, определяющих химию дефектов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  – обмен кислородом с газовой фазой:



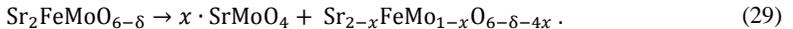
обмен зарядами между ионами Mo и Fe:



и образование антиструктурных дефектов [13]:



Помимо этого необходимо учитывать наличие  $\text{SrMoO}_4$ , который образуется при синтезе  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  как неизбежная примесь. Выделение  $\text{SrMoO}_4$  приводит к нестехиометрии оксида  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  по катионам Sr и Mo:



С учетом этого набор выражений констант квазихимических реакций (26)–(28) наряду с условиями электронейтральности и постоянства отношения количества узлов записывается в виде следующей системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l}
K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Mo'_{Mo}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{[Mo_{Mo}^{\times}]^2 [O_O^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0}{RT} + \frac{\Delta S_1^0}{R}\right) \\
K_2 = \frac{[Fe_{Fe}^{\bullet}][Mo'_{Mo}]}{[Fe_{Fe}^{\times}][Mo_{Mo}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_2^0}{RT} + \frac{\Delta S_2^0}{R}\right) \\
K_3 = \frac{[Fe_{Mo}^{4'}][Mo_{Fe}^{4*}]}{[Fe_{Fe}^{\times}][Mo_{Mo}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_3^0}{RT} + \frac{\Delta S_3^0}{R}\right) \\
2[V_O^{\bullet\bullet}] + 4[Mo_{Fe}^{4*}] + [Fe_{Fe}^{\bullet}] = [Mo'_{Mo}] + 4[Fe_{Mo}^{4'}] + 2[V_{Sr}^{\prime\prime}] + 6[V_{Mo}^{6'}], \\
[Mo_{Fe}^{4*}] = [Fe_{Mo}^{4'}] \\
[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\
[O_O^{\times}] = 6 - \delta \\
[Fe_{Fe}^{\times}] + [Fe_{Fe}^{\bullet}] + [Fe_{Mo}^{4'}] = 1 \\
[Mo_{Mo}^{\times}] + [Mo'_{Mo}] + [Mo_{Fe}^{4*}] + [V_{Mo}^{6'}] = 1 \\
[Sr_{Sr}^{\times}] + [V_{Sr}^{\prime\prime}] = 2 \\
[V_{Mo}^{6'}] = [V_{Sr}^{\prime\prime}] = x
\end{array} \right. \quad (30)$$

где  $x$  – количество моль примеси  $SrMoO_4$ , приходящееся на 1 моль оксида  $Sr_{2-x}FeMo_{1-x}O_{6-\delta}$ . Аналитическое решение системы (30) в виде  $\log p_{O_2} = f(\delta, T, \Delta H_i^0, \Delta S_i^0, x)$ , было сглажено при помощи нелинейной регрессии методом МНК к экспериментальным зависимостям  $\log p_{O_2} = f(\delta, T)$ , измеренным в работе [14], что позволило получить значения  $\Delta H_i^0$ ,  $\Delta S_i^0$ , и  $x$ .

Так как  $[Mo_{Fe}^{4*}] = [Fe_{Mo}^{4'}]$ , образование антиструктурных дефектов  $Mo_{Fe}^{4*}$  и  $Fe_{Mo}^{4'}$  не сказывается на концентрациях других точечных дефектов, и крайне слабо связано с  $\delta$ . Как следствие,  $\Delta H_3^0$  и  $\Delta S_3^0$  не могут быть достоверно определены в ходе оптимизации на основании данных  $\log p_{O_2} = f(\delta, T)$ . Поэтому значения  $K_3$  при разных температурах были рассчитаны с использованием определенных в работе [15] концентраций антиструктурных дефектов, а термодинамические параметры  $\Delta H_3^0$  и  $\Delta S_3^0$  рассчитаны при помощи линейной регрессии уравнения  $\ln K_3 = -\Delta H_3^0/RT + \Delta S_3^0/R$  к температурной зависимости  $\ln K_3$ .

Определенные в ходе нелинейной регрессии значения  $\Delta H_1^0$ ,  $\Delta H_2^0$ ,  $\Delta S_1^0$ ,  $\Delta S_2^0$  и  $x$ , а также величины  $\Delta H_3^0$  и  $\Delta S_3^0$ , полученные с помощью линейной регрессии, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры  $\Delta H_i^0$ ,  $\Delta S_i^0$  и  $x$  для  $Sr_{2-x}FeMo_{1-x}O_{6-\delta}$

Реакция	$\Delta H_i^0$ , кДж/моль	$\Delta S_i^0$ , Дж/моль/К	$x(SrMoO_4)$	$R^2$
(26)	$391.8 \pm 1.0$	$106.4 \pm 8.3$	0.0469	0.988
(27)	$0.0 \pm 1.0$	$0.0 \pm 1.0$		
(28)	$275.5 \pm 24.4$	$146.8 \pm 16.0$		

### Дефектная структура $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

Помимо реакций выхода кислорода из образца (9) и диспропорционирования ионов кобальта (10), для двойного перовскита  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  характерно упорядочение кислородных вакансий в слоях редкоземельного элемента:



В рамках рассматриваемой модели дефектной структуры в качестве кристалла сравнения используется  $GdCoO_3$ . Выражения констант равновесия реакций дефектообразования, а также уравнения баланса массы, электронейтральности и постоянства отношения количества разных узлов кристаллической решетки составляют систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}][Co_{Co}^{\times}]^2 p_{O_2}^{0.5}}{[Co_{Co}^{\bullet}]^2 [O_O^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_1^0}{RT} + \frac{\Delta S_1^0}{R}\right) \\ K_2 = \frac{[Co'_{Co}][Co_{Co}^{\bullet}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = \exp\left(-\frac{\Delta H_2^0}{RT} + \frac{\Delta S_2^0}{R}\right) \\ K_3 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet} Gd_{Gd}^{\times}]^{\bullet\bullet}}{[V_O^{\bullet\bullet}][Gd_{Gd}^{\times}]} = \exp\left(-\frac{\Delta H_3^0}{RT} + \frac{\Delta S_3^0}{R}\right) \\ 2\delta + [Co_{Co}^{\bullet}] = [Co'_{Co}] + [Ba'_{Gd}] \\ [Co'_{Co}] + [Co_{Co}^{\bullet}] + [Co_{Co}^{\times}] = 2 \\ [Gd_{Gd}^{\times}] + [(V_O^{\bullet\bullet} Gd_{Gd}^{\times})^{\bullet\bullet}] = 1 \\ [Ba'_{Gd}] = 1 \\ [V_O^{\bullet\bullet}] + [(V_O^{\bullet\bullet} Gd_{Gd}^{\times})^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [O_O^{\times}] = 6 - \delta \end{array} \right. , \quad (32)$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  – константы равновесия реакций (9), (10) и (31), соответственно.

Значения стандартных энтальпии и энтропии реакций, определенные в результате верификации модели дефектной структуры  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  путем сглаживания решения системы уравнений (32) в виде  $\log p_{O_2} = f(\delta, T, \Delta H_i^0, \Delta S_i^0)$  к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии [16], представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры  $\Delta H_i^0$  и  $\Delta S_i^0$  для  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

Реакция	$\Delta H_i^0$ , кДж/моль	$\Delta S_i^0$ , Дж/моль/К	$R^2$
(9)	$132.9 \pm 17.0$	$57.0 \pm 10.1$	0.994
(10)	$16.9 \pm 5.8$	0.0	
(31)	$-63.4 \pm 13.4$	$27.2 \pm 10.6$	

### Анизотропное химическое расширение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

Уравнение (1) для расчета химической деформации  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  можно представить в виде системы уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_c = \frac{\bar{r}_{Mo} + \bar{r}_{Fe} - \bar{r}_{Mo}^0 - \bar{r}_{Fe}^0}{2r_{Sr^{2+}} + \bar{r}_{Mo}^0 + \bar{r}_{Fe}^0 + 6r_{O^{2-}}} \\ \bar{r}_{Mo} = ([Mo_{Mo}^{\times}] + [Mo_{Mo}^{4\bullet}])r_{Mo^{6+}} + [Mo'_{Mo}]r_{Mo^{5+}} \\ \bar{r}_{Fe} = ([Fe_{Fe}^{\times}] + [Fe_{Fe}^{4\bullet}])r_{Fe^{2+}} + [Fe'_{Fe}]r_{Fe^{3+}} \\ \bar{r}_{Mo}^0 = ([Mo_{Mo}^{\times}]_0 + [Mo_{Mo}^{4\bullet}]_0)r_{Mo^{6+}} + [Mo'_{Mo}]_0r_{Mo^{5+}} \\ \bar{r}_{Fe}^0 = ([Fe_{Fe}^{\times}]_0 + [Fe_{Fe}^{4\bullet}]_0)r_{Fe^{2+}} + [Fe'_{Fe}]_0r_{Fe^{3+}} \end{array} \right. , \quad (33)$$

где  $\bar{r}_{Mo}$  и  $\bar{r}_{Fe}$  – средневзвешенные радиусы катионов Mo и Fe, а  $\bar{r}_{Mo}^0$  и  $\bar{r}_{Fe}^0$  – средневзвешенные радиусы катионов  $Mo^{n+}$  и  $Fe^{m+}$  в состоянии сравнения при  $\delta = \delta_0$ .

Для оксида  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  выражение (4.1.2) принимает вид

$$\varepsilon_c = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}]r_{Co^{4+}} + [Co_{Co}^{\times}]r_{Co^{3+}} + [Co'_{Co}]r_{Co^{2+}} - A}{r_{Gd^{3+}} + r_{Ba^{2+}} + A + 6r_{O^{2-}}}, \quad (34)$$

где  $A = [Co_{Co}^{\bullet}]_0r_{Co^{4+}} + [Co_{Co}^{\times}]_0r_{Co^{3+}} + [Co'_{Co}]_0r_{Co^{2+}}$  – средневзвешенный радиус ионов  $Co^{n+}$  в состоянии сравнения. Выражение (34) записано с учетом того, что размер кластеров кислородных вакансий  $(V_O^{\bullet\bullet} Gd_{Gd}^{\times})^{\bullet\bullet}$  равен сумме размеров их составляющих –  $V_O^{\bullet\bullet}$  и  $Gd_{Gd}^{\times}$ .

Сплошными линиями на рисунке 7 изображены модельные зависимости  $\varepsilon_c(\delta)$ , рассчитанные при помощи выражений (33) и (34), соответственно. Входящие в (33) и (34) концентрации точечных дефектов были вычислены с помощью соответствующих моделей

дефектной структуры. Видно, что рассчитанная величина химической деформации практически совпадает с химическим расширением тетрагональных оксидов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (пр. гр.  $I4/m$ ) и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ) в плоскости  $a-b - \varepsilon_c(a)$ . К тому же определенная *in situ* в рамках настоящей работы химическая деформация кубического  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) практически совпадает с  $\varepsilon_c(a)$  для закаленных образцов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с тетрагональной структурой (пр. гр.  $I4/m$ ), исследованной в работе [14].

В то время как природа изотермического сжатия вдоль оси  $c$  для двойных перовскитов с тетрагональной структурой остается не до конца понятной, можно предложить метод количественного описания этого сжатия. По аналогии с известным в механике материалов коэффициентом Пуассона  $\nu$ , введем соотношение анизотропии химического расширения

$$\nu_c = \frac{\varepsilon_c(c)}{\varepsilon_c(a)} = \frac{\Delta c/c_0}{\Delta a/a_0} \Big|_{T=\text{const}} \quad (35)$$

При этом параметр  $\nu_c$  должен сильно зависеть от структуры материала. Очевидно, например, что для кубических изотропных оксидов  $\nu_c = 1$ , тогда как для тетрагональных двойных перовскитов с пр. гр.  $I4/m$  ( $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ) и  $P4/mmm$  ( $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ )  $\nu_c \cong -1$  (см. рисунок 7). На рисунке 7 штриховыми линиями показано изотермическое сжатие  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , рассчитанное в соответствии с выражением (35), где  $\varepsilon_c(a)$  определяется моделью химического расширения (33) или (34), а значение  $\nu_c$  равно  $-1$ .

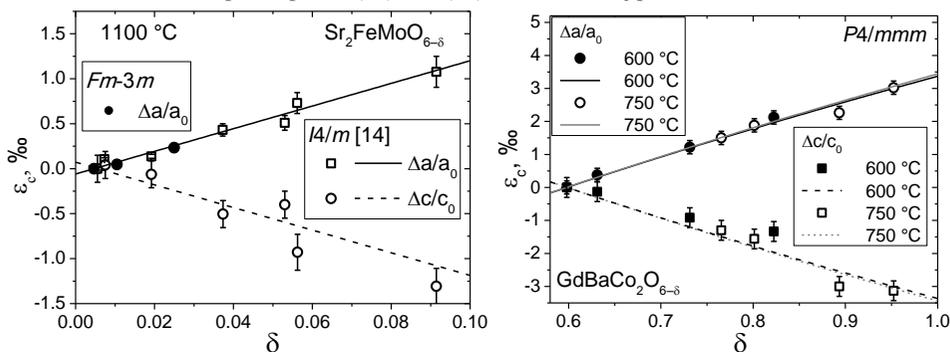


Рисунок 7 – Зависимость химической деформации  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от  $\delta$ .

Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по модели (см. разъяснение в тексте)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной результат настоящей работы заключается в развитии представлений о взаимосвязи дефектной структуры оксидов со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита с химической деформацией их кристаллической решетки. В работе используется модель химического расширения оксидных материалов, основанная на изменении средневзвешенного радиуса ионов, концентрации которых определяются дефектной структурой, при изменении кислородной нестехиометрии оксидов. Данная модель позволяет адекватно описать экспериментальные данные по химической деформации оксидов, принадлежащих к различным структурным типам. На основании этого можно заключить, что основной вклад в изотропное химическое расширение оксидов со структурой флюорита и перовскита, а также в расширение в плоскости  $a-b$  для тетрагональных оксидов со структурой двойного перовскита вносит именно изменение размера катионов, вызванное изменением их

степени окисления в ходе обмена оксида кислородом с газовой фазой. Кроме этого значительное влияние на химическое расширение оказывает спиновое состояние магнитных катионов. По результатам представленной работы можно сделать следующие выводы:

1. Измерена кислородная нестехиометрия оксидов  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Построены равновесные диаграммы  $p_{\text{O}_2} - T - \delta$  для исследованных оксидов.
2. Измерена химическая деформация псевдокубических  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  дилатометрически, а также – оксидов  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  методом *in situ* высокотемпературной рентгенографии в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что кристаллическая решетка псевдокубических оксидов изотропно расширяется при их восстановлении, тогда как расширение решетки тетрагональных оксидов в плоскости *a-b* сопровождается сжатием вдоль оси *c*.
3. Выполнен модельный анализ дефектной структуры оксидов  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$ ),  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Верификация предложенных моделей дефектной структуры проведена посредством минимизации среднеквадратичных отклонений теоретических зависимостей  $\log p_{\text{O}_2} = f(\delta, T)$  от экспериментальных данных. Определены стандартные энтальпии и энтропии реакций дефектообразования. Показано, что для всех исследуемых оксидов величина стандартной энтропии реакции диспропорционирования 3d-металлов близка к нулю.
4. Выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре и химической деформации псевдокубических  $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$ ),  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$ ),  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , и тетрагональных  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  оксидных фаз. Показано, что модель химического расширения, основанная на изменении средневзвешенного радиуса ионов при восстановлении/окислении оксидов, позволяет адекватно описать как изотропное химическое расширение псевдокубических оксидов, так и расширение решетки тетрагональных оксидов в плоскости *a-b*. Установлено, что значительное влияние на химическое расширение кобальт-содержащих оксидов оказывает спиновое состояние ионов  $\text{Co}$ .
5. Предложен феноменологический метод описания сжатия кристаллической решетки тетрагональных оксидов вдоль оси *c* при их восстановлении. Показано, на примере тетрагональных оксидов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , что предложенный метод позволяет количественно предсказать это сжатие.
6. Измерены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры и парциального давления кислорода. Положительный знак коэффициента термо-ЭДС, а также вид зависимости  $\sigma(p_{\text{O}_2})$  свидетельствуют о том, что доминирующими носителями заряда в  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  являются электронные дырки.
7. Выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ . Показано, что предложенная модель дефектной структуры позволяет успешно описать химическое расширение и электротранспортные свойства  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ . Рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда, а также энтропии переноса заряда по прыжковому механизму.

## Цитируемая литература

1. Зуев А.Ю. Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и определяемые ими свойства перовскитоподобных оксидов РЗЭ (La, Gd), щелочноземельных и 3d-металлов : дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург, 2011. 238 с.
2. Zuev A.Yu., Vylkov A.I., Petrov A.N., Tsvetkov D.S. Defect structure and defect-induced expansion of undoped oxygen deficient perovskite  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 1876–1879.
3. Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite  $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 557–563.
4. Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 129. – P. 63–94.
5. Bishop S.R., Tuller H.L., Kuru Y., Yildiz B. Chemical expansion of nonstoichiometric  $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ : Correlation with defect equilibrium model // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 31. – P. 2351–2356.
6. Chen X., Yu J., Adler S.B. Thermal and Chemical Expansion of Sr-Doped Lanthanum Cobalt Oxide ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ) // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 4537–4546.
7. Hjalmarsson P., Sogaard M., Mogensen M. Defect structure, electronic conductivity and expansion of properties of ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ )<sub>s</sub> $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$  // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183 – P. 1853–1862.
8. Sogaard M., Hendriksen P.V., Mogensen M., Poulsen F.W., Skou E. Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum cobaltite // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 3285–3296.
9. Senaris-Rodriguez M.A., Goodenough J.B. Magnetic and Transport Properties of the System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ) // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 118. – P. 323–336.
10. Shafeie S., Grins J., Istomin S.Ya., Gippius A.A., Karvonen L., Populoh S., Weidenkaff A., Kohler J., Svensson G. Tracking of high-temperature thermal expansion and transport properties vs. oxidation state of cobalt between +2 and +3 in the  $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-2}\text{O}_6$ -system // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 16269–16276.
11. Baskar D., Adler S.B. High Temperature Magnetic Properties of Sr-Doped Lanthanum Cobalt Oxide ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ) // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 2624–2628.
12. Cherepanov V., Aksanova T., Kiselev E., Gavrilova L. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of perovskite-type oxides in the La–Sr–Co–(Fe, Ni)–O systems // *Solid State Sci.* – 2008. – V. 10. – P. 438–443.
13. Vasala S., Karppinen M.  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  perovskites: A review // *Prog. Solid State Chem.* – 2015. – V. 43, No. 1–2. – P. 1–36.
14. Kircheisen R., Topfer J. Nonstoichiometry, point defects and magnetic properties in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskites // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V. 185. – P. 76–81.
15. Shimada T., Nakamura J., Motohashi T., Yamauchi H., Karppinen M. Kinetics and Thermodynamics of the Degree of Order of the B Cations in Double-Perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 4494–4497.
16. Tsvetkov D.S., Ananjev M.V., Eremin V.A., Zuev A.Yu., Kurumchin E.Kh. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 15937–15943.

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

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  // Solid State Ionics. – 2010. – V. 180. – P. 1620–1625. (0.38 п.л./ 0.13 п.л.)
2. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Defect structure and defect-induced expansion of MIEC oxides – doped lanthanum cobaltites // ECS Trans. – 2012. – V. 45. – P. 63–74. (0.69 п.л./ 0.23 п.л.)
3. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Defect structure and defect-induced expansion of MIEC oxides: doped lanthanum cobaltites // J. Electrochem. Soc. – 2012. – V. 159. – P. F594–F599. (0.38 п.л./ 0.13 п.л.)
4. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Oxygen Nonstoichiometry, Defect Structure, Thermal and Chemical Expansion of Pseudo-Cubic  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  and Double Perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  // J. Electrochem. Soc. – 2014. – V. 161. – P. F3032–F3038. (0.44 п.л./ 0.15 п.л.)
5. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Defect structure and defect-induced expansion of doped perovskite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  // Int. J. Hydrogen Energ. – 2014. – V. 39. – P. 21553–21560. (0.50 п.л./ 0.17 п.л.)
6. Sereda V.V., Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and related properties of  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – P. 6028–6037. (0.63 п.л./ 0.16 п.л.)
7. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Mechano-Chemical Coupling in Double Perovskites as Energy Related Materials // ECS Trans. – 2016. – V. 72. – P. 21–35. (0.94 п.л./ 0.19 п.л.)

Тезисы докладов и научные труды конференций:

8. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of advanced oxide materials // Book of abstracts of Solid State Chemistry Conference 2010. Prague, Czech Republic. – 2010. – P. 155. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
9. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Defect structure and defect-induced expansion of advanced MIEC oxide materials // Book of abstracts of 18<sup>th</sup> International conference on Solid State Ionics. Warsaw, Poland. – 2011. – P. 164. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
10. Середина В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю. Дефектная структура и изотермическое расширение  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  // Труды 11-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионники твёрдого тела». Черноголовка. – С. 299. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
11. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Defect structure and defect-induced expansion of oxide materials // Book of abstracts of the conference “Nonstoichiometric Compounds V”. Taormina, Italy. – 2012. – P. 26. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
12. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Chemical expansion of MIEC oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.1, 0.3$ ;  $y=0.1$ ) and  $\text{LaFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  // Book of abstracts of 14<sup>th</sup> European conference on solid state chemistry. Bordeaux, France. – 2013. – P. 202. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)

13. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Chemical expansion of perovskite-type SOFC cathode materials // Abstracts of Fifth European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference. Rome, Italy. – 2013. – P. 231–232. (0.13 п.л./ 0.04 п.л.)
14. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Chemical expansion of perovskite-type mixed ionic and electronic conducting materials // Book of abstracts of the International Symposium on the Reactivity of Solids ISRS-18. Saint Petersburg, Russia. – 2014. – P. 242–243. (0.13 п.л./ 0.04 п.л.)
15. Zuev A.Yu., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Chemical expansion of perovskite-type mixed ionic and electronic conducting materials // Book of abstracts of 11<sup>th</sup> conference on Solid State Chemistry SSC 2014. Trencianske Teplice, Slovakia. – 2014. – P. 91. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
16. Sereda V.V., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu., Ivanov I.L. Nonstoichiometry, defect structure and defect-induced properties of  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  // Book of Abstracts of 11<sup>th</sup> conference on Solid State Chemistry SSC 2014. Trencianske Teplice, Slovakia. – 2014. – P. 183. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
17. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Ananjev M.V., Eremin V.A., Zuev A.Yu., Kurumchin E.Kh. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  // Abstracts of the International Conference on Diffusion in Materials DIMAT 2014. Munster, Germany. – 2014. – P. O-67. (0.06 п.л./ 0.01 п.л.)
18. Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Sereda V.V., Malyshkin D.A. Mechano-Chemical Coupling in Double Perovskites As Energy Related Materials // Book of abstracts of 229<sup>th</sup> ECS Meeting, 2-nd International Symposium on Mechano-Electro-Chemical Coupling in Energy Related Materials and Devices. San Diego, USA. – 2016. – P. 40. (0.06 п.л./ 0.01 п.л.)
19. Зуев А.Ю., Середва В.В., Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Механо-химическая взаимосвязь в оксидных материалах для преобразования энергии // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург. – 2016. – С. 344. (0.06 п.л./ 0.01 п.л.)