

На правах рукописи



Никитин Сергей Сергеевич

**РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ОКСИДАХ С ДВУМЯ
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМИ КАТИОНАМИ**

Специальность 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук

Научный руководитель: **Патракеев Михаил Валентинович**

Доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Осинкин Денис Алексеевич**

Доктор химических наук, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией кинетики

Лысков Николай Викторович

Кандидат химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, заведующий отделом функциональных материалов для химических источников энергии

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «29» сентября 2026 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д 002.100.02) при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте организации: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/dis-council.html>

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.136.01 (Д 002.100.02),

доктор физико-математических наук



Гаврилов Сергей Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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] и катализаторы окисления [6]. 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 [7].

Среди смешанных проводников особое внимание привлекают ферриты стронция, легированные редкоземельными элементами [8]. 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 [9]. Частичное замещение стронция на лантан подавляет этот переход и существенно повышает кислород-ионную проводимость [10]. 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 [11]. 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 [12], церий [13] и марганец [14], – 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 [15] и анализа дефектной структуры [16], влияющей на ионную и электронную проводимость оксидов [17]. Кроме того, это позволяет рассчитать такие термодинамические параметры, как энтальпия и энтропия реакций, протекающих в системе при различных температурах и парциальных давлениях кислорода [18]. 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 [19]. Взаимодействие кислородных вакансий приводит к образованию упорядоченных кластеров типа «вакансия-дефект» и «вакансия-дефект-вакансия» [20]. Наличие нескольких электроактивных катионов или неэквивалентных позиций кислорода вызывает перераспределение электронов и вакансий [21]. 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, Fe^{2+} – Fe^{3+} – Fe^{4+} и Mn^{2+} – Mn^{3+} – 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. Кроме того, результаты имеют фундаментальное значение, 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.

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 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$).

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), исключающие 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: Восьмая Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021» (Екатеринбург, 2021), Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы

и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2022), XII конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2022), Десятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2023), 17-ое Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионной твердого тела» (Черноголовка, 2024).

Публикации

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

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по тематике диссертационной работы. На основе анализа литературных данных сформулирована цель и задачи диссертационной работы. В качестве объектов исследования 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 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1/3$)

Во второй главе приведены методики синтеза и описаны основные методы исследования сложных оксидов.

В третьей главе представлены результаты исследования кристаллической структуры, равновесия дефектов и особенностей кислород-ионного и электронного переноса в молибденсодержащих ферритах. 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. 1 (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. При этом дифрактограммы образцов свидетельствуют о получении однофазных оксидов с кубической структурой. В недавней работе [22] показано, что появление таких ступеней объясняется восстановительным разложением небольших количеств гексаферрита стронция, который присутствует в оксидах в виде примеси или образуется в восстановительных условиях. При наличии экспериментальных зависимостей для смеси и чистой примесной фазы рис. 1 (д, е) можно выделить вклад, соответствующий целевому оксиду.

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 описана с помощью модели точечных дефектов. Образование дефектов происходит в результате протекания трех обратимых реакций: окисление железа, диспропорционирование заряда на ионах железа и электронный обмен между ионами железа и молибдена.

На рис. 2 представлены данные о содержании кислорода в перовскитах $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, реконструированные из экспериментальных результатов (рис. 1 (е, б–г)). Полученные изотермы характеризуются отсутствием ступенчатых аномалий. Рассчитанная концентрация гексаферрита стронция хорошо согласуется с данными

рентгенофазового анализа. Данный результат подтверждает надежность предложенного метода реконструкции данных и позволяет считать определенные значения количества примеси достоверными.

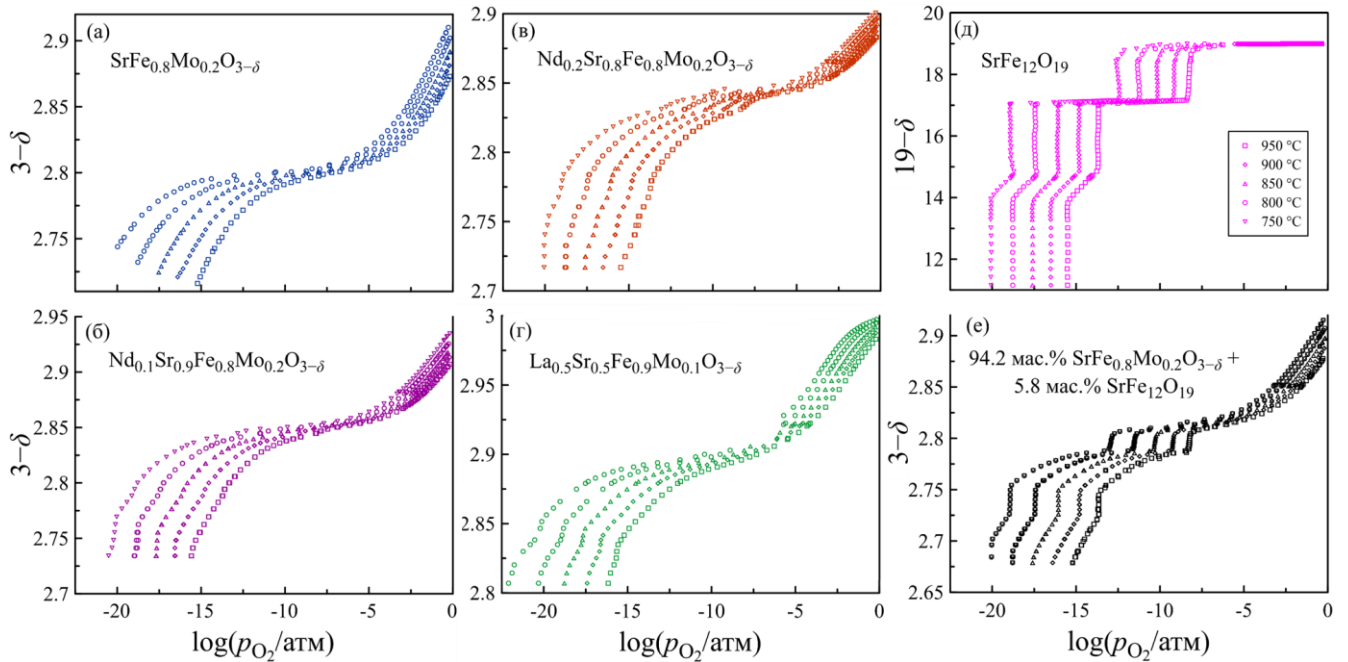


Рисунок 1. Содержание кислорода в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а-в), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (г), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (д) и смеси указанного состава (е).

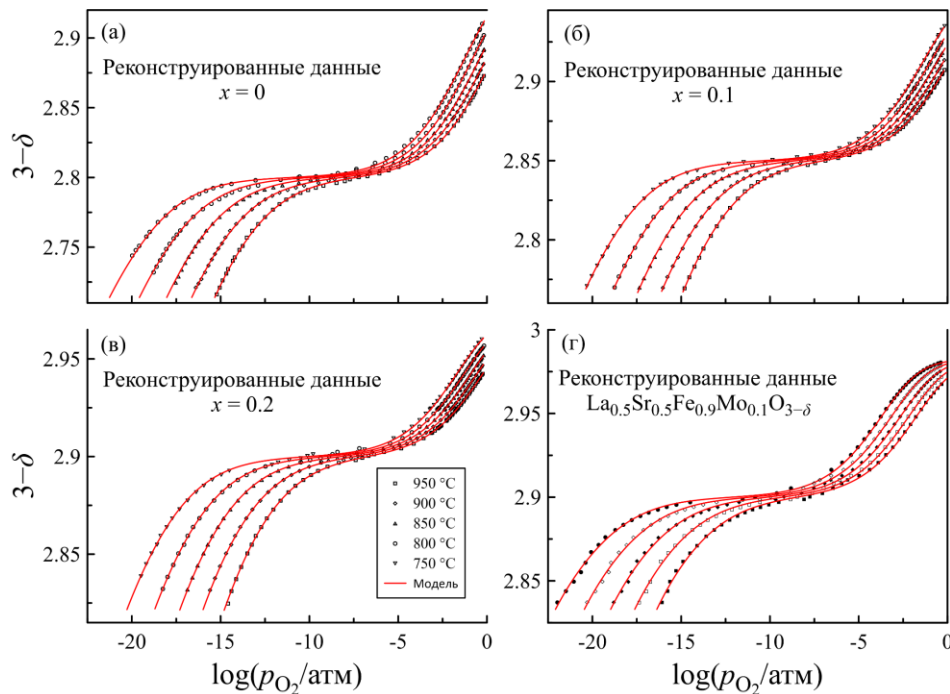


Рисунок 2. Реконструированные данные по содержанию кислорода в $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (а-в) и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (г).

Расчет концентраций ионов железа и молибдена в разных степенях окисления в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ показывает, что 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.

Анализ электропроводности $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 3) показал, что замещение 10 % железа молибденом позволяет в три раза увеличить электронную проводимость при сохранении высокой кислород-ионной проводимости. Кроме того, 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 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 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 [23]. 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 $950\text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-15}\text{ атм}$. Данный 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.

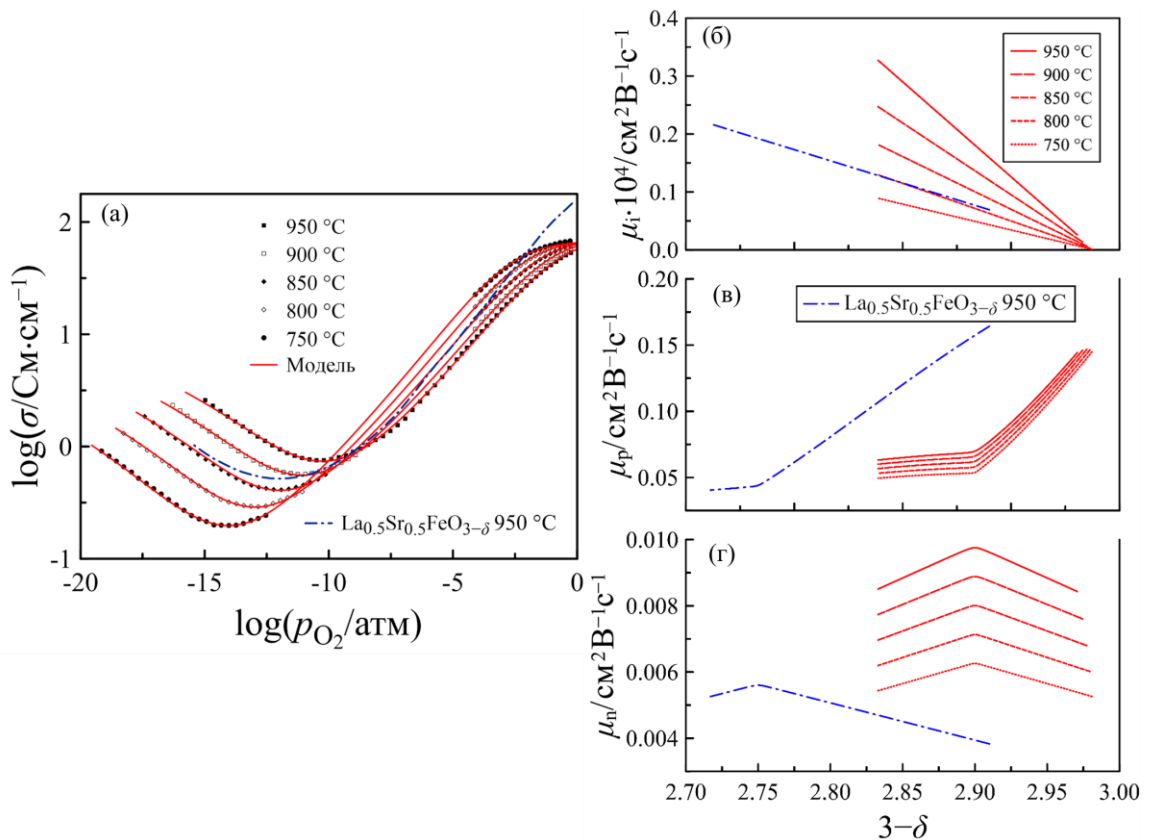


Рисунок 3. Зависимость общей электропроводности $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры (а); подвижность ионов кислорода, электронных дырок и электронов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах (б). Данные для $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ взяты из [10].

В четвертой главе проведено исследование кристаллической структуры, моделирование равновесия дефектов, статистическое термодинамическое моделирование и анализ кислород-ионного и электронного переноса в церийсодержащих ферритах. Введение церия в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.20$) позволяет стабилизировать кубическую фазу. Замещение лантана на церий в $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.2$) приводит к получению однофазных образцов с орторомбической и ромбоэдрической структурами. Увеличение содержания лантана в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ способствует искажению решетки: от кубической к орторомбической. Увеличение содержания как лантана, так и церия приводит к росту параметра псевдокубической элементарной ячейки.

Для понимания особенностей совместного поведения железа и церия проведен термодинамический анализ равновесия дефектов. Образование дефектов происходит в результате протекания трех обратимых реакций: окисление железа, диспропорционирование заряда на ионах железа и электронный обмен между ионами железа и церия.

Результаты расчетов для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ представлены на рис. 4 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, демонстрируют лучшее соответствие эксперименту. 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, что может служить причиной недоступности части вакансий.

Предварительные расчеты для церийсодержащих ферритов лантана-стронция показали, что ранее использованная модель не позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные (рис. 5 (а–в)). Для улучшения описания было выдвинуто предположение, что не все ионы церия могут участвовать в процессе восстановления, что позволило добиться более точного моделирования экспериментальных данных (рис. 5 (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.

Параметры реакций дефектообразования использованы для расчета констант равновесия и концентраций ионов церия и железа. Полученные значения для составов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при 950 °C представлены на рис. 6. 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.

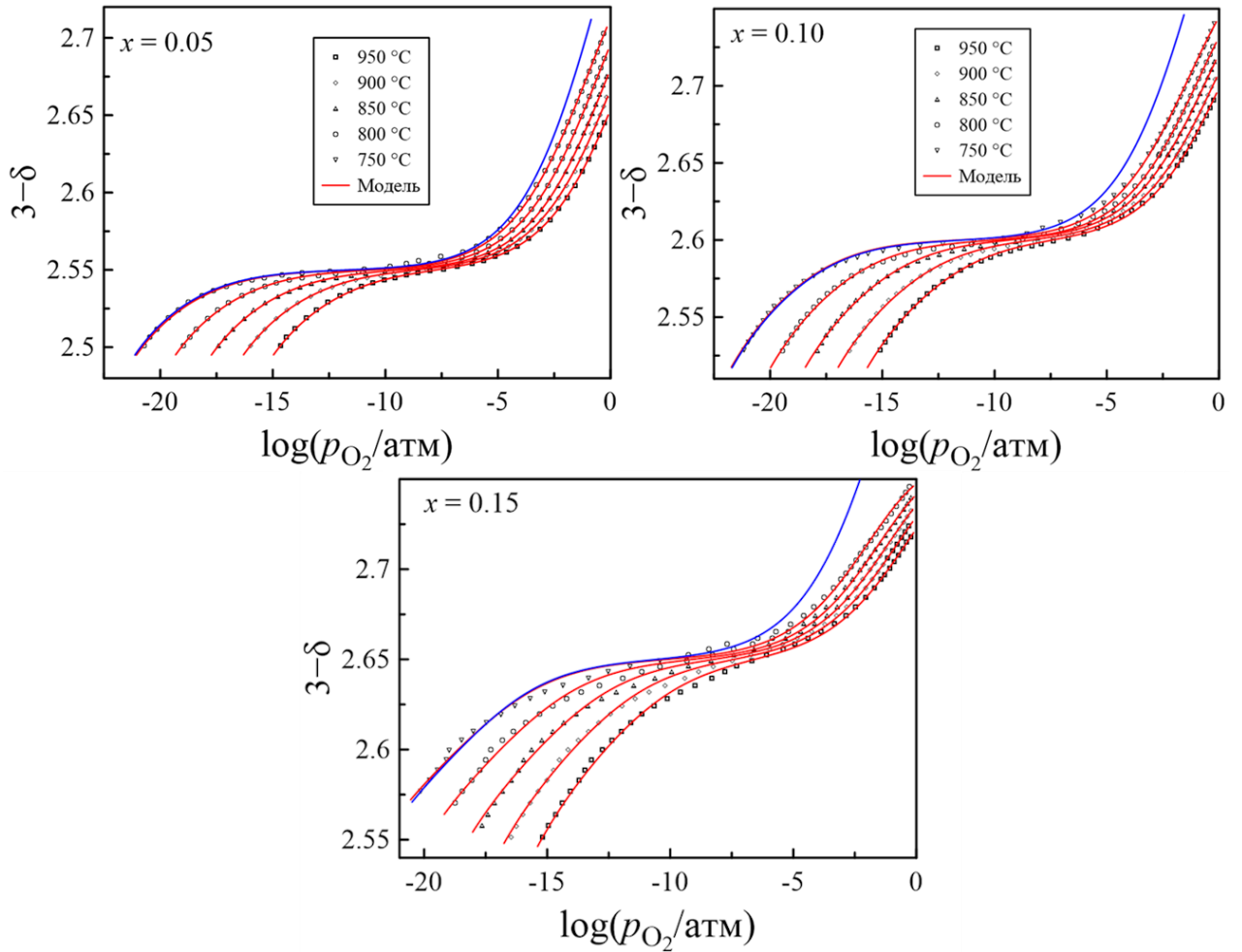


Рисунок 4. Содержание кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Синие линии иллюстрируют результаты расчета в модели, не предполагающей наличие незаполняемых кислородных вакансий.

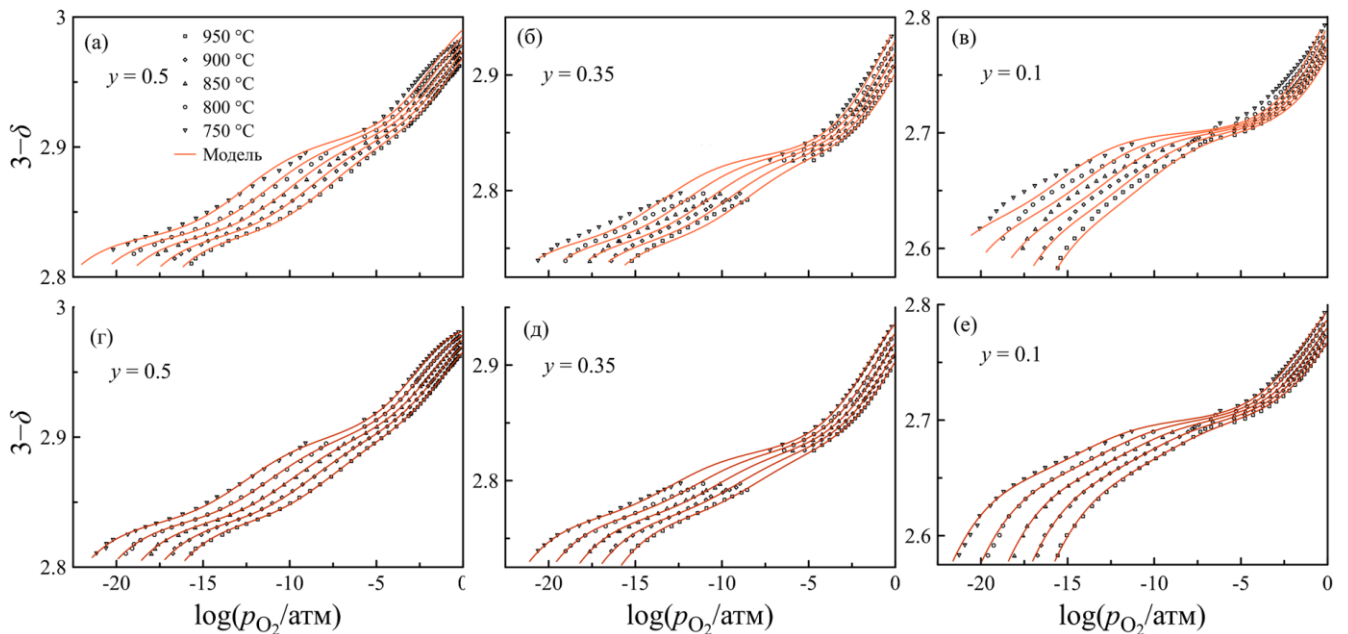


Рисунок 5. Содержание кислорода в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Сплошные линии представляют результаты расчета: (а–в) – весь церий в электроактивном состоянии, (г–е) – часть Ce^{4+} неактивна.

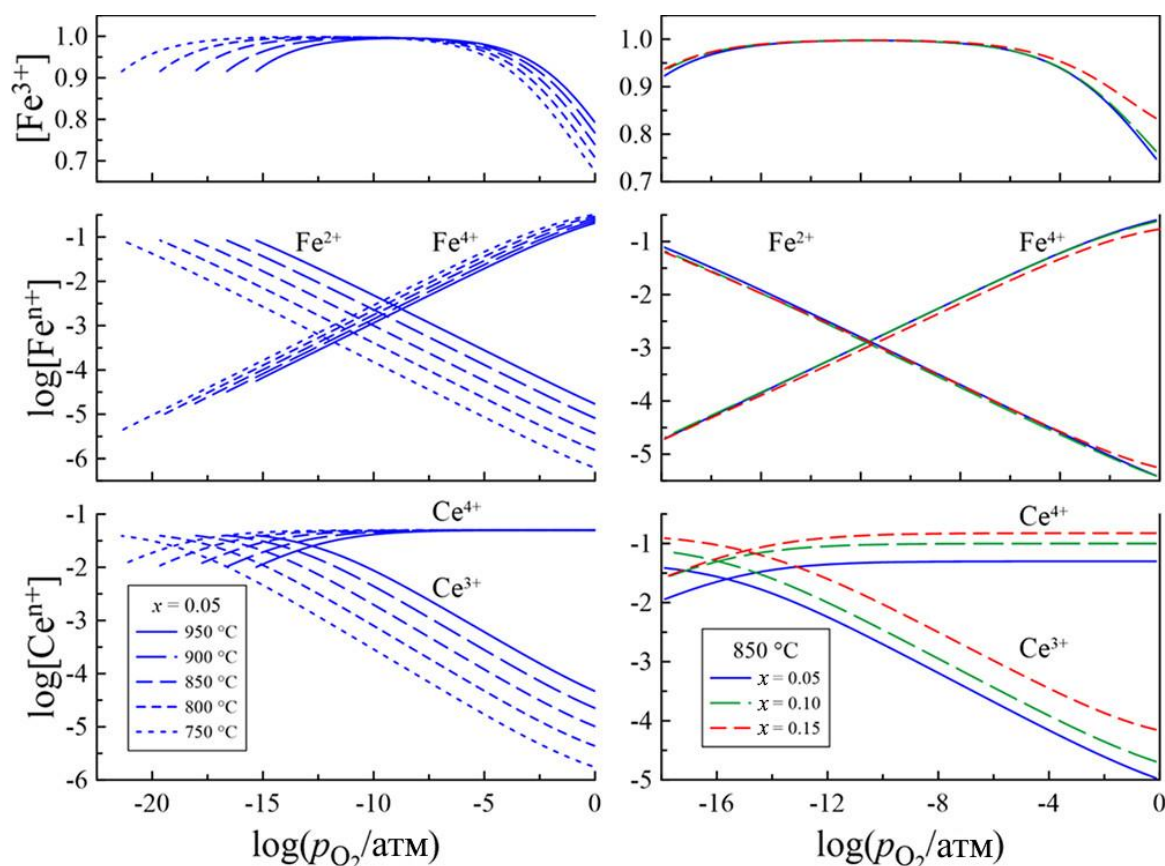


Рисунок 6. Концентрации ионов железа и церия в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

Для описания данных по электропроводности использована модель, предполагающая перенос заряда с учетом участия ионов кислорода, электронов и электронных дырок, как это характерно для ферритов со структурой перовскита. Для описания вклада проводимости n -типа рассмотрены три различные модели. Первая модель подразумевает, что все носители эквивалентны и перемещаются по доступным позициям в двух подрешетках. Вторая модель предполагает, что в проводимости участвуют только электроны на ионах железа, и для их миграции доступны только ионы Fe^{3+} . В соответствии с третьей моделью перенос происходит независимо через две сети: $\text{Ce} - \text{O}$ и $\text{Fe} - \text{O}$ с разной подвижностью.

Результаты для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в рамках первой модели (рис. 7 (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. В пользу второй модели говорит анализ межатомных расстояний: расстояние $\text{Fe} - \text{O}$ меньше, чем расстояния $\text{Ce} - \text{O}$, $\text{Ce} - \text{Fe}$ и $\text{Ce} - \text{Ce}$. Графики (рис. 7 (г–е)) демонстрируют лучшее согласие, но отклонения в области минимума проводимости сохраняются. Третья модель (рис. 7 (ж–и)) полностью соответствует экспериментальным данным. Поскольку концентрация церия мала для формирования непрерывной сети $\text{Ce} - \text{O} - \text{Ce}$,

механизм, вероятно, включает три этапа: скачок электрона с Ce на Fe, миграция по сети железа и прыжок с Fe обратно на Ce (рис. 8).

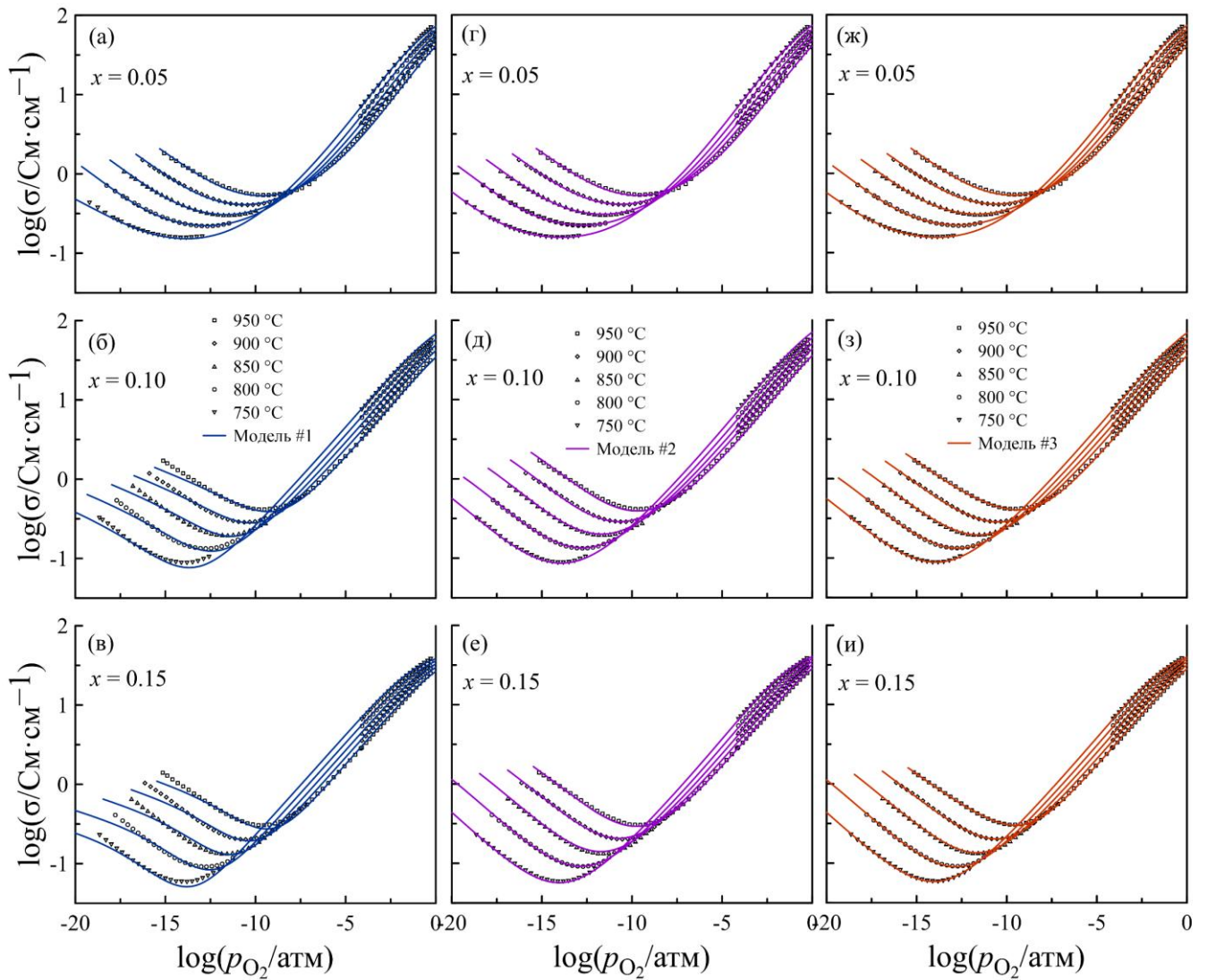


Рисунок 7. Электропроводность $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Сплошными линиями показаны результаты моделирования.

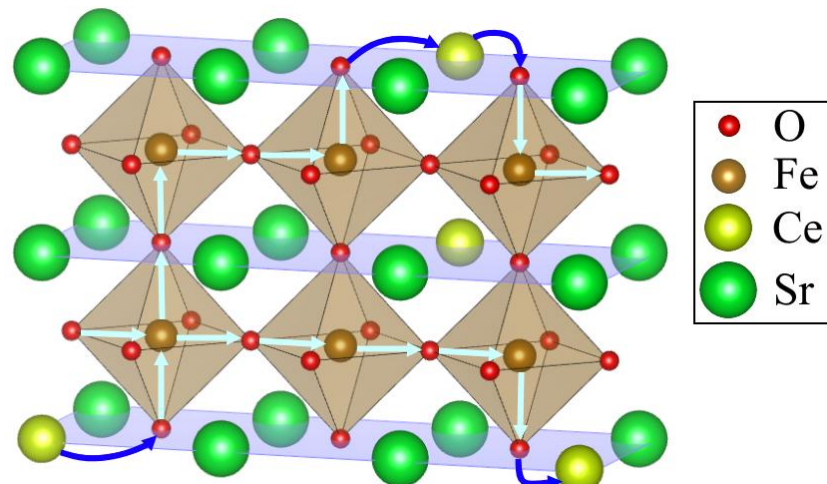


Рисунок 8. Возможный механизм участия церия в переносе электронов в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Для допированного феррита лантана-стронция $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$, расчеты в первой модели (рис. 9(а–в)) также показали неудовлетворительное соответствие экспериментальным результатам. Результаты расчетов во второй модели рис. 9 (г–е) позволяют полностью описать экспериментальные данные. Описание в третьей модели не приводит к улучшению аппроксимации.

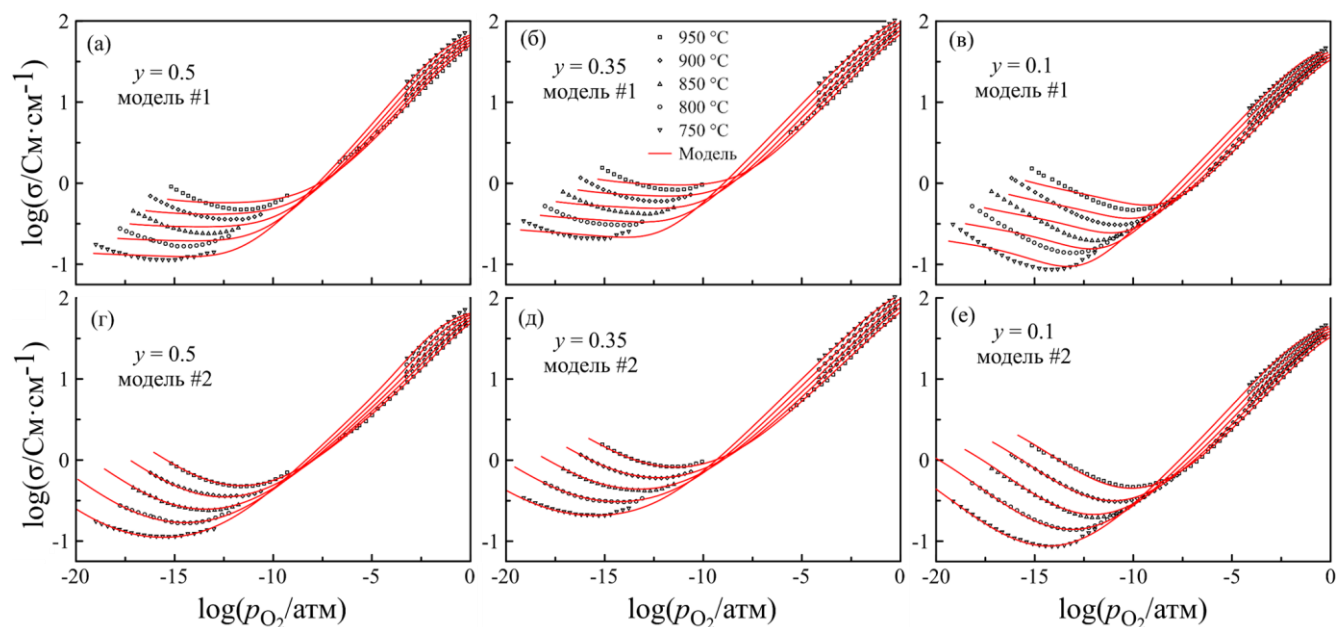


Рисунок 9. Электропроводность $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. Сплошными линиями показаны результаты моделирования.

На рис. 10 показаны зависимости подвижности носителей от содержания кислорода. На подвижность ионов кислорода влияют два фактора: число доступных позиций для прыжка и состав А-подрешетки. Важно отметить, что прыжок иона кислорода в соседнюю вакансию происходит через так называемое «бутылочное горлышко», образованное одним катионом В-подрешетки и двумя катионами А-подрешетки. Наибольшая подвижность кислорода и наименьшая энергия миграции наблюдаются для состава $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. Это означает, что данный состав А-подрешетки обеспечивает оптимальный размер «бутылочного горлышка» для транспорта кислорода.

На рис. 11 показаны парциальные проводимости ионов кислорода, электронов и дырок в зависимости от парциального давления кислорода для различных составов при 950 °С. 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. 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 составе $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ достигает $0.6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, что является выдающимся значением для ферритов.

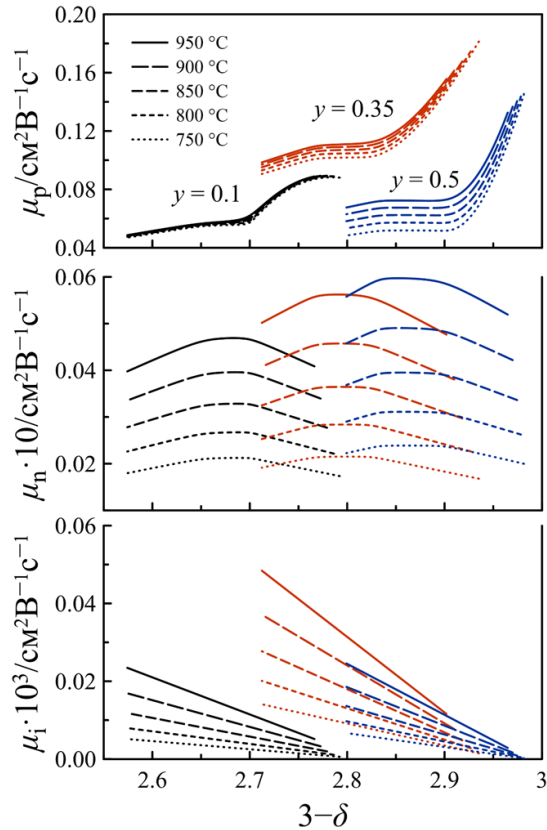


Рисунок 10. Подвижность электронных дырок, электронов и ионов кислорода в $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах.

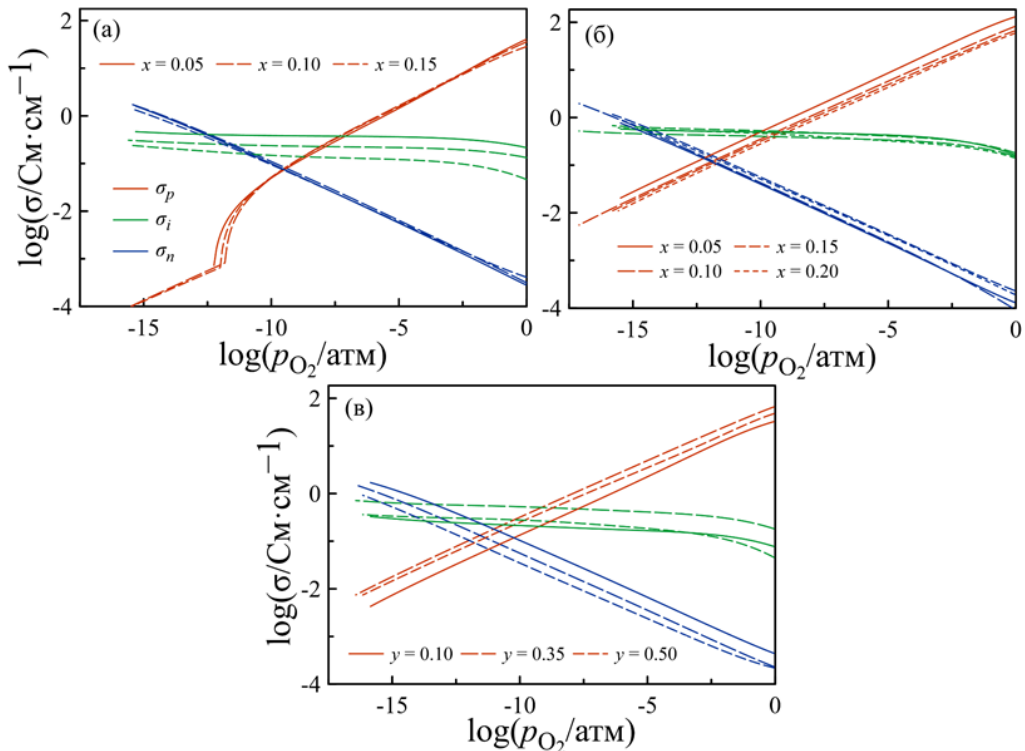


Рисунок 11. Парциальные вклады в электропроводность $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (а), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (б) и $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ (в).

Пятая глава посвящена изучению структуры и равновесия дефектов марганецсодержащих ферритов. 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 (рис. 12). В исследуемом диапазоне температур и парциальных давлений кислорода как железо, так и марганец могут находиться в степенях окисления +2, +3 и +4, поэтому образование дефектов в марганецсодержащих ферритах происходит в результате протекания четырех обратимых реакций: окисление железа и марганца и диспропорционирование заряда на ионах железа и марганца. Установлено, что стабильность оксидов в восстановительных условиях, определенная в ходе измерений, уменьшается с увеличением содержания марганца.

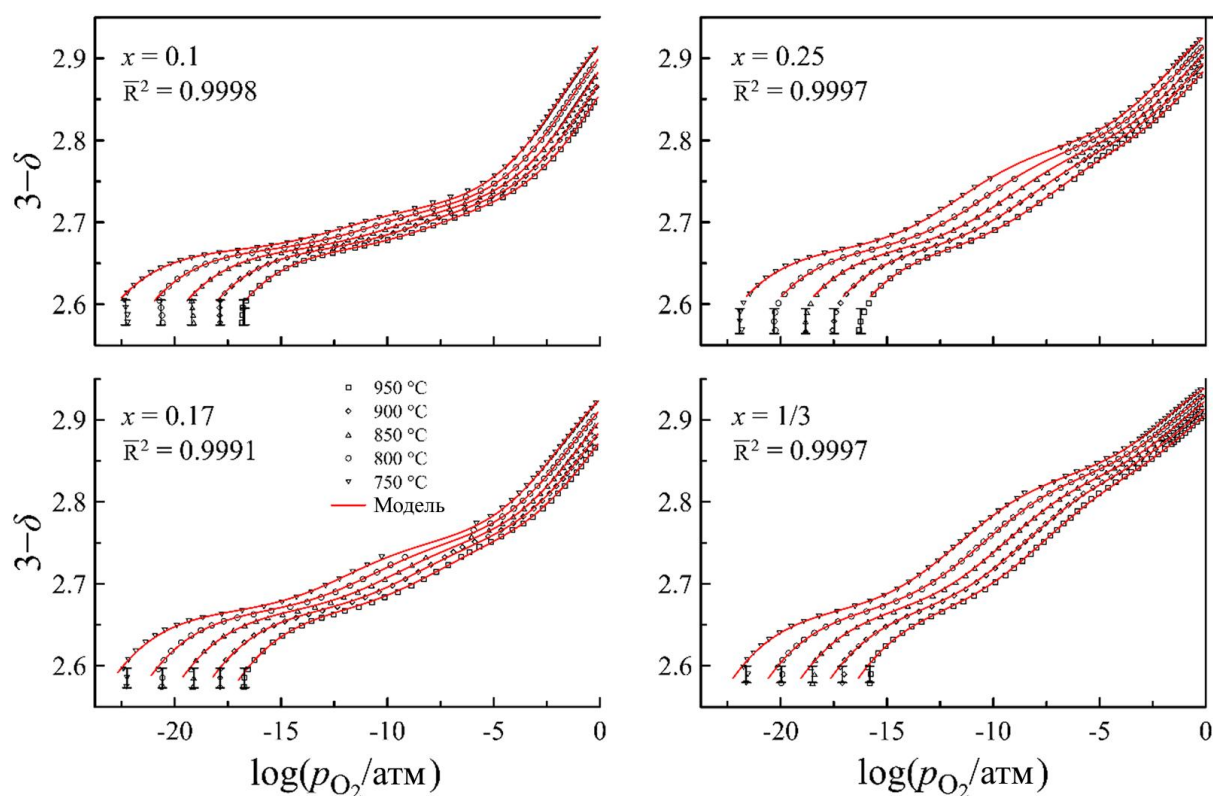


Рисунок 12. Содержание кислорода в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Экспериментальные данные представлены символами, результаты модельных расчетов – сплошными красными линиями, восстановительный распад – сплошными черными линиями.

Моделирование экспериментальных данных по содержанию кислорода позволило рассчитать концентрации катионов железа и марганца в различных степенях окисления (рис. 13

и 14). 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 показывает, что увеличение содержания лантана способствует более высокой концентрации Mn^{2+} и более низкой концентрации Fe^{2+} в восстановительных условиях.

Зависимости парциальной молярной энтальпии кислорода в марганецсодержащих ферритах (рис. 15) от содержания кислорода имеют более сложный характер, чем в незамещенных ферритах. В отличие от резкого падения, характерного для ферритов без марганца, наблюдается плавное снижение энтальпии при уменьшении содержания кислорода. Увеличение концентрации марганца сопровождается постепенным формированием нового плато, соответствующего энтальпии окисления марганца. Одновременно с этим плато при высоком содержании кислорода, отвечающее реакции окисления железа, постепенно исчезает, так как рост содержания Mn^{4+} способствует снижению концентрации ионов Fe^{4+} , менее устойчивых к восстановлению.

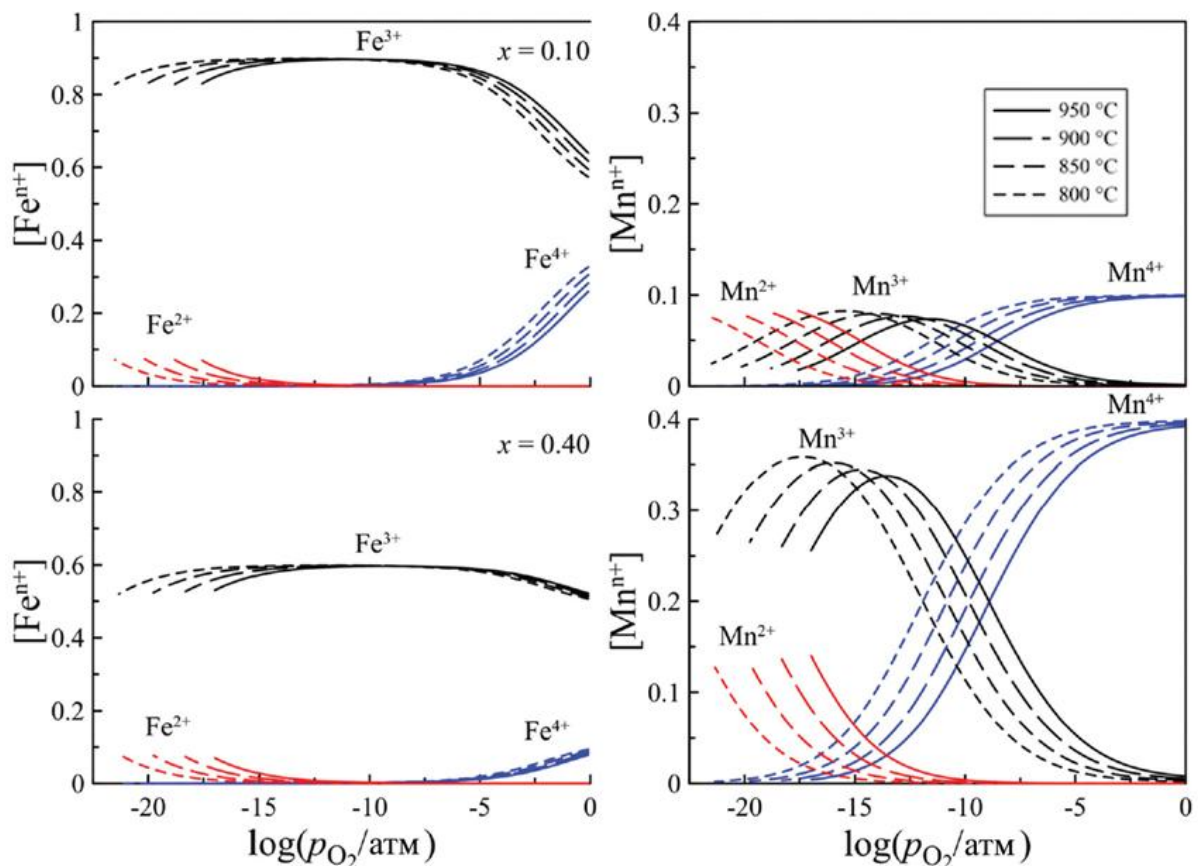


Рисунок 13. Концентрации ионов железа и марганца в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

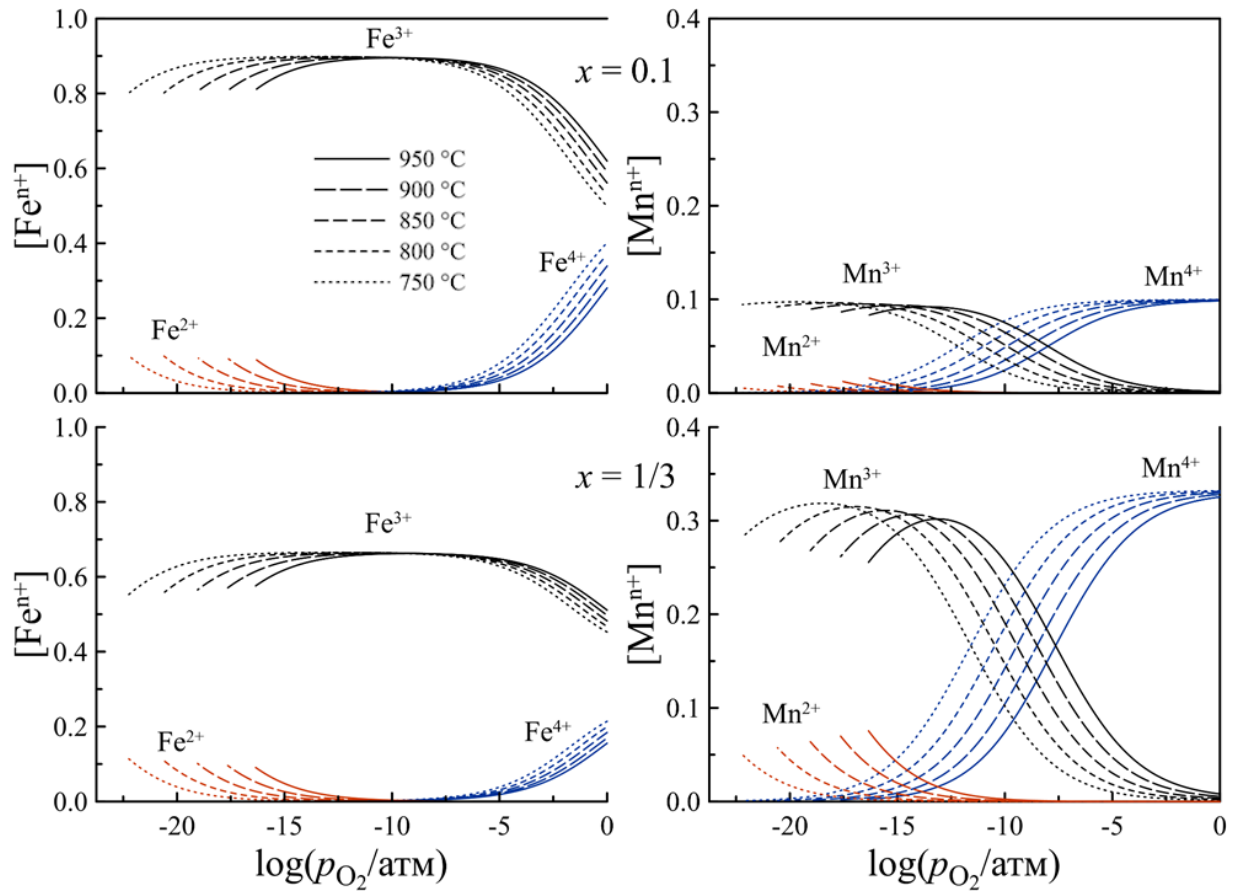


Рисунок 14. Концентрации ионов железа и марганца в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в различных степенях окисления.

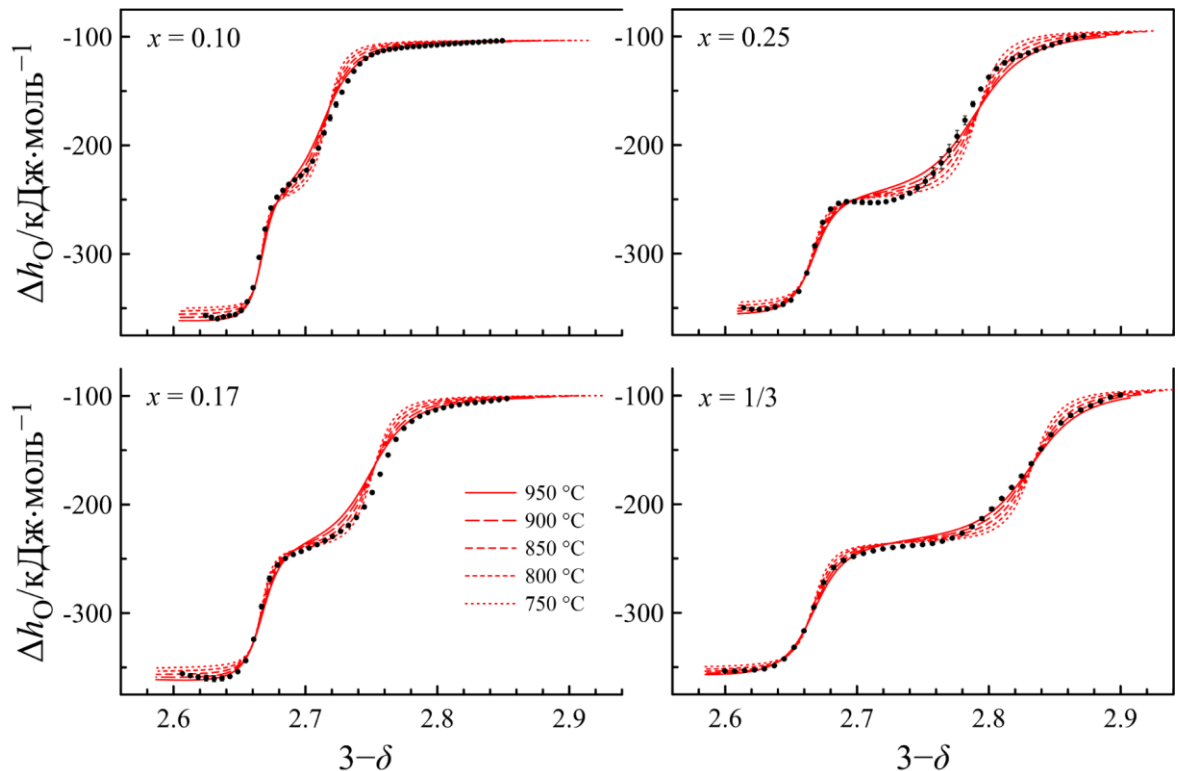


Рисунок 15. Парциальная молярная энтальпия кислорода в $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ как функция содержания кислорода в оксидах. Результаты, рассчитанные по экспериментальным данным, обозначены символами. Результаты, полученные методом статистического термодинамического моделирования, представлены линиями.

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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. Patrakeevev // *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. Patrakeevev // *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. Patrakeevev // *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. Patrakeevev // *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. Patrakeevev // *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. Patrakeevev // *Ionics*. – 2024. – Vol. 31. – P. 675–687.

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. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Highly stable La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} 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.

13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides / M.V. Patrakeeve, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 15. – pp. 931–954.
17. Defect structure and electrical conductivity of niobates with related perovskite-type structures / J. Lecomte, J. Loup, G. Bossier [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1984. – Vol. 12. – pp. 113–118.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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. Patrakeeve [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2016. – Vol. 292. – pp. 116–121.
22. Shamsutov, I.V. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ as an impurity in perovskite-type ferrites / I.V. Shamsutov, O.V. Merkulov, M.V. Patrakeeve // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 283. – P. 128753.
23. 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.