

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

На правах рукописи



Цветков Дмитрий Сергеевич

**Кристаллическая структура, термодинамика образования и
разупорядочения сложных оксидов
 $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M=Mn, Fe, Cu) со
структурой двойного перовскита**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург – 2021

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

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

Официальные оппоненты:

Гавричев Константин Сергеевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии;

Успенская Ирина Александровна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, профессор кафедры физической химии;

Хайкина Елена Григорьевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем;

Защита состоится 03 июня 2021 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2091>

Автореферат разослан ____ апреля 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент

Кочетова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Оксидные смешанные проводники (с электронной, кислород-ионной и протонной проводимостью) являются в настоящее время объектами неослабевающего интереса исследователей как многообещающие материалы для каталитических и магнитных систем, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизёров, мембран для разделения газов и парциального окисления углеводородов. Значительное внимание уделяется классу перовскитоподобных сложных оксидов. Наиболее перспективными в данном классе в настоящее время являются так называемые двойные перовскиты, имеющие общую формулу $\text{RBaB}_2\text{O}_{6-\delta}$ и содержащие в **A**-подрешётке редкоземельный элемент (РЗЭ) и барий, регулярно чередующиеся послойно вдоль направления оси **c** элементарной ячейки, обуславливая удвоение последней по сравнению с ячейкой «простого» кубического оксида ABO_3 [1-3]. В узлах **B**-подрешётки, в свою очередь, могут находиться атомы *3d*-металла: Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Характерной особенностью двойных перовскитов, во многом определяющей их высокие транспортные характеристики, является широкая область гомогенности по кислороду [1-3]. При этом вакансии кислорода преимущественно занимают позиции, находящиеся в слоях, содержащих РЗЭ [1]. При не слишком высоких температурах и вблизи содержания кислорода 5.5 эти вакансии регулярно чередуются с заполненными узлами вдоль направления оси **b** элементарной ячейки двойного перовскита [1-3]. Такое упорядочение приводит к возникновению сверхструктуры и удвоению элементарной ячейки вдоль упомянутой оси. В плоскости **ab**, таким образом, возникают каналы, образованные вакантными кислородными позициями, что приводит к возникновению быстрого транспорта ионов кислорода даже при относительно низких температурах около 400 °С [2,4]. Последнее обстоятельство является одним из важных факторов, оправдывающих значительный практический интерес к этим соединениям, как материалам кислородопроницаемых мембран и электродов среднетемпературных ТОТЭ [5]. В связи с последним нужно заметить, что к электродным материалам, помимо высоких транспортных характеристик, предъявляются и другие требования, связанные с необходимостью обеспечить в течение заданного промежутка времени приемлемую термо-механическую и химическую стабильность ТОТЭ, состоящего из находящихся в непосредственном контакте разнородных материалов анода, катода, электролита и токоотвода (интерконнектора).

Проблема химической устойчивости многогранна и имеет как кинетический, так и термодинамический аспекты, причём первый, в силу значительных диффузионных затруднений, сопровождающих твердофазные взаимодействия, существенно затрудняет экспериментальное исследование химической совместимости материалов друг с другом, что практически не позволяет прогнозировать долговременное поведение электрохимического устройства. Термодинамическое рассмотрение указанной проблемы свободно от отмеченного недостатка и, таким образом, является насущно необходимым. В этой связи нужно отметить, что системы РЗЭ – Ba – *3d*-элемент – O в термодинамическом плане исследованы совершенно недостаточно. Имеющаяся в литературе информация о фазовых равновесиях обычно относится к одной-двум, как правило, довольно высоким температурам (чаще всего 1100 °С) и одному составу атмосферы (чаще всего воздух). Термодинамические же свойства двойных перовскитов, образующихся в рассматриваемых системах, никогда не изучались.

Поскольку двойные перовскиты $\text{RBaB}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – РЗЭ, B – *3d*-элемент) являются фазами переменного состава с широкой областью гомогенности по кислороду, все их

свойства существенно зависят от содержания кислорода, что осложняет изучение термодинамики этих соединений и требует надёжных данных по содержанию кислорода в этих оксидах в зависимости от внешних условий (температура, pO_2). Таким образом, задача исследования термодинамических и вообще любых свойств этих оксидных материалов не может быть полностью решена без построения pO_2 - T - δ диаграмм и анализа дефектной структуры, являющейся ключевой для понимания процессов, протекающих при изменении химического состава материала, и установления взаимосвязи в цепочке состав – строение – свойства материала.

Поэтому изучение термодинамических свойств оксидных материалов во взаимосвязи с их дефектной структурой является критически важным для их практического применения в различных устройствах преобразования энергии. Несмотря на это, в текущей научной литературе работ такого рода исключительно мало. Например, содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от парциального давления кислорода и температуры к моменту начала настоящей работы было исследовано только для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [2] в диапазоне средних температур 400-700 °C и для $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ [6], а моделирование дефектной структуры $RBaCo_2O_{6-\delta}$ было выполнено в единственной работе [6] для $R=Pr$. Никаких других сведений о термодинамике двойных перовскитов не имелось.

Настоящая работа является результатом систематических исследований, выполненных за последние 10 лет, и посвящена изучению термодинамики образования и разупорядочения перовскитоподобных оксидов РЗЭ – Ba – 3d-металлов (Fe, Mn, Co, Cu).

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, проводимых в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственные контракты № П186, П250, 02.740.11.0148 НОЦ, 02.740.11.0171 НОЦ), поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских учёных (грант № МК-6206.2014.3) и Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 12-03-91663-ЭРА_а, 12-03-31317 мол_а, 14-02-00432, 18-33-20243 мол_а_вед).

Цель и задачи работы

Настоящая работа направлена на системное экспериментальное исследование термодинамики образования и разупорядочения сложных оксидов $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (где $R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$; $M=Mn, Fe, Cu$; $x=0-1$) со структурой двойного перовскита, установление их реальной (кристаллической и дефектной) структуры и выявление ее влияния на термодинамические свойства этих перовскитоподобных оксидов. Поставленная цель достигалась решением следующих экспериментальных и теоретических задач:

1. Исследование кристаллической структуры оксидов в $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$; $M=Mn, Fe, Cu$; $x=0-1$) методом рентгеновской дифракции «in situ» в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и кислородной нестехиометрии;
2. Измерение кислородной нестехиометрии перовскитоподобных оксидов $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$; $M=Mn, Fe, Cu$; $x=0-1$) как функции температуры и парциального давления кислорода и построение pO_2 - T - δ диаграмм.
3. Выполнение теоретического модельного анализа дефектной структуры исследуемых двойных перовскитов, определение температурных зависимостей констант равновесия процессов дефектообразования и расчет концентраций рассматриваемых дефектов как

функции кислородной нестехиометрии, температуры и парциального давления кислорода.

4. Измерение стандартной энтальпии образования при 298.15 K, изобарной теплоёмкости двойных перовскитов в диапазоне 2-1273 K, расчёт стандартных энтропий и функций Гиббса $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho).

5. Установление взаимосвязи между реальной (кристаллической и дефектной) структурой кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho) и их термодинамическими свойствами.

6. Выполнение термодинамического анализа возможности химического взаимодействия катода на основе $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – Pr, Nd, Gd) для твердооксидных топливных элементов с наиболее распространенными электролитами и компонентами рабочей газовой атмосферы.

Научная новизна

1. Кристаллическая структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y; M – Fe, Cu) исследована в зависимости от природы и концентрации допанта в А- и В-подрешётках, температуры и парциального давления кислорода в интервалах 298 – 1273 K и 10^{-3} -0.21 атм. Впервые показано, что изменение содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – РЗЭ) приводит к анизотропному изменению параметров их элементарных ячеек, причём при увеличении индекса кислородной нестехиометрии наблюдается расширение элементарной ячейки в плоскости **ab** и сжатие вдоль оси **c**. Первое связано с увеличением среднего радиуса катионов кобальта вследствие их восстановления, а второе – с изменением координационного окружения катионов РЗЭ и кобальта.
2. Впервые показано, что с увеличением количества железа в Gd-содержащих двойных кобальтитах, $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), имеет место немонокотонное изменение температуры фазового перехода из ромбической (пр. гр. Pmmm) в тетрагональную (пр. гр. P4mmm) модификацию, что можно объяснить увеличением содержания кислорода и средней энтальпии восстановления двойного перовскита с ростом концентрации железа, а также влиянием беспорядка в распределении кобальта и железа по В-подрешётке двойного перовскита. Кроме того, впервые показано, что на структурный переход P4/mmm - Pmmm в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ (где R – РЗЭ), влияет не только содержание кислорода, как считалось ранее, но и температура, и количество и природа допанта.
3. Впервые определены границы областей гомогенности твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – Pr, Gd; M – Fe, Cu), которые могут быть получены в следующих интервалах составов: для R = Pr и M=Fe – $x=0-1$; для R=Gd и M=Fe – $x=0-0.6$; для R=Gd и M=Cu – $x=0-0.4$.
4. Впервые показано, что однофазные твёрдые растворы $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ не образуются при замещении гадолиния на лантан при синтезе в атмосфере воздуха. Обнаружено, что в этих условиях происходит перераспределение элементов между подрешётками Gd и Ba, вследствие чего часть La переходит в подрешётку бария, избыток которого выделяется в виде кобальтита с составом близким к $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Вместе с тем, одновременное допирование лантаном по подрешёткам Gd и Ba позволяет получить однофазные твёрдые растворы состава $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $x=0-0.2$, $y=0-0.05$.

5. Впервые детально исследован обратимый переход между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой, определены границы областей (Т и $p\text{O}_2$) существования этих модификаций. Показано, что переход из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченную со структурой двойного перовскита сопровождается большими диффузионными затруднениями и протекает через стадию образования кинетически стабилизированного промежуточного продукта с сильной доменной текстурой. Благодаря высокой плотности протяженных дефектов особенностью этого промежуточного продукта является высокая способность к обратимому кислородному обмену с окружающей атмосферой уже при температурах в диапазоне 70-200°C, что является уникальным и делает такой материал весьма перспективным в качестве катодного материала ТОТЭ.
6. Впервые исследовано содержание кислорода в широком ряду двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Y, Ho; M – Fe, Mn, Cu; x=0-0.6) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, построены $p\text{O}_2$ -Т-δ диаграммы этих оксидов. Показано, что при всех температурах на воздухе содержание кислорода в незамещённых кобальтитах изменяется симбатно с радиусом редкоземельного элемента. Допирование железом и марганцем по В-подрешётке приводит к уменьшению кислородного дефицита, а допирование медью оказывает обратное влияние.
7. С использованием экспериментально определённых $p\text{O}_2$ -Т-δ диаграмм рассчитаны парциальные молярные энтальпии и энтропия кислорода в незамещённых двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – РЗЭ). Показано, что обе величины изменяются с содержанием кислорода сходным образом независимо от природы катиона РЗЭ в А-подрешётке. Последняя также слабо влияет на величину парциальной молярной энтропии кислорода, и за исключением $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ остальные двойные перовскиты имеют довольно близкие её значения. В ряду R от Y, Ho до La, т.е. с увеличением радиуса катиона РЗЭ, парциальная молярная энтальпия кислорода постепенно уменьшается. То же самое происходит и при допировании железом по В-подрешётке. Влияние меди выражено значительно сильнее. Даже небольшая её добавка приводит к значительному возрастанию как $\Delta\bar{h}_\text{O}$, так и $\Delta\bar{s}_\text{O}$.
8. С использованием данных по кислородной нестехиометрии впервые выполнен анализ равновесия точечных дефектов в решётке двойных перовскитов, установлена модель дефектной структуры, позволяющая адекватно описать поведение кислородной нестехиометрии с температурой и парциальным давлением кислорода, в ряду двойных перовскитов впервые определены термодинамические параметры квазихимических реакций. Показано, что они закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ до $\text{Ho(Y)BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последнего стандартная энтальпия образования вакансий кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент, снижается, а энтропия возрастает. Одновременно с этим локализация вакансий кислорода в слоях редкоземельного элемента становится более выгодной, о чём свидетельствует уменьшение стандартной энтальпии соответствующей квазихимической реакции. К противоположному результату приводит

допирование исследованных кобальтитов по В-подрешётке железом. Стандартная энтальпия диспропорционирования кобальта, в свою очередь, изменяется в довольно узких пределах, несколько возрастающая с увеличением радиуса РЗЭ катиона, причём допирование по В-подрешётке железом или медью практически не оказывает влияния на термодинамику диспропорционирования кобальта.

9. Впервые изучена термодинамика образования ряда кобальтитов со структурой двойного перовскита, определены стандартные энтальпии образования $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$ при 298.15 К. Впервые построена их зависимость от содержания кислорода в указанных образцах.
10. Впервые измерена изобарная теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$, $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при низких температурах в диапазоне 6-350 К. Выполнена её экстраполяция к 0 К и впервые рассчитана стандартная энтропия при 298.15 К, определены температуры фазовых переходов, связанных с магнитным поведением исследованных двойных перовскитов.
11. Впервые предложена эмпирическая формула, позволяющая выполнять оценку энтропии кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 298.15 К с отклонением от экспериментального значения, не превышающим ~1.5-2.0%. По этой формуле оценены значения стандартной энтропии $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.92}$, $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.54}$, $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.33}$, $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.40}$, $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.35}$.
12. Для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ впервые определены приращения энтальпии при нагревании этих сложных оксидов в атмосфере воздуха. Показано, что кислородный обмен вносит существенный вклад в измеряемые значения приращения энтальпии, которые были скорректированы, используя результаты анализа дефектной структуры, для учёта изменения содержания кислорода при нагревании указанных оксидов в атмосфере воздуха. Впервые рассчитаны изобарные теплоёмкости $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в диапазоне высоких температур 298-1273 К.
13. Впервые показано, что энтропия перехода ромбической модификации $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в тетрагональную может быть оценена как изменение конфигурационной составляющей вследствие упорядочения вакансий кислорода.
14. На основании полученных результатов впервые показано, что изучаемые двойные перовскиты имеют невысокую стабильность по отношению ко взаимодействию с CO_2 , H_2O , ZrO_2 и CeO_2 в диапазоне средних температур, 700-1100 К, в котором их предполагается использовать в ТОТЭ, однако исследованные кобальтиты не должны химически реагировать с BaZrO_3 и BaCeO_3 . Впервые выдвинуто предположение, что химическое взаимодействие с водой на начальном этапе может способствовать высоким электрохимическим характеристикам исследованных кобальтитов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные равновесные $p\text{O}_2 - T - \delta$ диаграммы оксидных фаз $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $\text{M} = \text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0 - 1$) являются фундаментальными справочными данными.
2. Измеренные термодинамические свойства оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $\text{M} = \text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0 - 1$) являются фундаментальными

справочными данными, которые могут использоваться для оценки химической совместимости компонентов твердооксидного топливного элемента, а также позволяют определить диапазон термодинамических параметров среды для практического применения этих оксидных материалов.

3. Результаты исследования обратимого перехода между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой могут быть использованы для разработки новых катодных, каталитических и мембранных материалов, способных к обратимому кислородному обмену с окружающей атмосферой уже при температурах в диапазоне 70-200°C.
4. Предложенная модель дефектной структуры перовскитоподобных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $\text{M}=\text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0 - 1$) может использоваться для оценки изменения термодинамических функций указанных оксидов при изменении их состава по кислороду, для расчёта химической деформации, что важно для оценки совместимости различных оксидных материалов в высокотемпературных электрохимических устройствах.
5. Установленные эмпирические закономерности в изменении термодинамических параметров квазихимических реакций могут использоваться для их оценки в тех случаях, когда соответствующие экспериментальные данные недоступны.
6. Полученные результаты и разработанные теоретические подходы носят фундаментальный материаловедческий характер и служат физико-химической основой получения и выбора оптимальных режимов эксплуатации материалов на основе оксидных фаз $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $\text{M}=\text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0 - 1$) для электродов ТОТЭ.

Методология и методы научного исследования

Для достижения поставленных задач был использован комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Синтез образцов для исследования выполнен по керамической и глицерин-нитратной технологиям. Кристаллическая структура исследована при помощи методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Стандартные энтальпии образования были определены методом изотермической калориметрии растворения, изобарная теплоемкость измерена в широком диапазоне температур методами адиабатной, релаксационной и дроп-калориметрии. Термическое и химическое расширение исследовали методами дилатометрии и рентгенографии *in situ*. Относительную кислородную нестехиометрию исследовали двумя независимыми методами: кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа. Абсолютное содержание кислорода определяли методами окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления оксидов в потоке водорода непосредственно в термогравиметрической установке. Поляризационное сопротивление катодов измеряли методом импедансной спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- Функциональные зависимости параметров кристаллической решётки оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $\text{M}=\text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0 - 1$) от количества допанта, содержания кислорода, температуры и $p\text{O}_2$, а также значения температур фазовых переходов в этих соединениях;

- Границы областей гомогенности твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr, Gd; M} = \text{Fe, Cu}$);
- Функциональные зависимости содержания кислорода от температуры и $p\text{O}_2$ для сложных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M}=\text{Mn, Fe, Cu; } x = 0 - 0.6$);
- Теоретические модели дефектной структуры и результаты верификации этих моделей с использованием массива экспериментальных данных $\delta = f(p\text{O}_2, T)$ для исследованных оксидов со структурой двойного перовскита;
- Значения стандартных термодинамических параметров квазихимических реакций образования и взаимодействия точечных дефектов в оксидах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M}=\text{Fe, Cu; } x = 0 - 0.6$) и их зависимости от радиуса РЗЭ-катиона, природы и концентрации допанта;
- Функциональные зависимости относительных парциальных молярных энтальпии и энтропии кислорода в оксидах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M}=\text{Fe, Cu; } x = 0 - 0.6$) от температуры и индекса δ ;
- Результаты исследования перехода между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой, границы областей (T и $p\text{O}_2$) существования этих модификаций;
- Функциональные зависимости стандартной энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$ при 298 К от содержания кислорода в указанных образцах;
- Значения изобарной теплоёмкости, стандартной энтропии, приращения энтальпии при нагревании и стандартной функции Гиббса образования $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$ в зависимости от температуры в диапазоне 0-1273 К;
- Эмпирическое уравнение для приближённой оценки стандартной энтропии кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{РЗЭ}$) при 298.15 К;
- Результаты исследования природы фазового перехода ромбической модификации $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в тетрагональную и теоретическую модель для оценки энтропии этого перехода;
- Результаты термодинамической оценки химической совместимости кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с компонентами рабочей атмосферы и с наиболее распространёнными твёрдыми электролитами.

Степень достоверности и апробация результатов

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 всероссийских и международных конференциях: 18th, 19th, 20th, 21th, 22th International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 2011; Kyoto, Japan, 2013; Keystone, USA, 2015; Padova, Italy, 2017; Gangwon, Korea, 2019); European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference & Exhibition (Rome, Italy, 2011); Fifth European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference” (Rome, Italy, 2013); 221st, 229th meeting of The Electrochemical Society (Seattle, USA, 2012; San Diego, USA, 2016); 11-е, 13-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (г. Черногловка, Россия, 2012, 2016); Nonstoichiometric Compounds V, VII (Taormina, Italy, 2012; Miyazaki, Japan, 2019);

14th, 15th European Conference on Solid State Chemistry (Bordeaux, France, 2013; Vienna, Austria, 2015); International Symposium on the Reactivity of Solids (Saint Petersburg, Russia, 2014); 11th Conference on Solid State Chemistry (Trenčianske Teplice, Slovak Republic, 2014); International conference on Diffusion in Materials (Munster, Germany, 2014); 14th ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV (Glasgow, Scotland, 2015); 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Ekaterinburg, Russia, 2018); Третий Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, Россия, 2018); 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Rome, Italy, 2019); 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Rome, Italy, 2019); 11th Petite Workshop on the Defect-chemical Nature of Solids (Sommarøy, Norway, 2019); II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, Россия, 2019).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 62 публикациях, в том числе 22 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и 40 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Экспериментальные работы выполнены автором совместно с к.х.н. Середой В.В., к.х.н. Малышкиным Д.А., к.х.н. Ивановым И.Л., к.х.н. Седневым-Луговцом А.Л., к.ф.-м.н. Незнахиным Д.С., к.х.н. Телегиным С.В. и бакалаврами, дипломниками и магистрами кафедры физической и неорганической химии УрФУ под руководством автора. Ряд исследований выполнены совместно с к.х.н. Ищенко А.В. (Институт катализа СО РАН), Мычинко М.Ю. (УрФУ), к.х.н. Дружининой А.И. (МГУ), доктором Страндбакке Р. (Университет Осло, Норвегия). Концепция настоящей работы сформулирована совместно с научным консультантом д.х.н. Зуевым А.Ю.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка основных публикаций автора по теме диссертации и списка использованной литературы. Материал изложен на 213 страницах, работа содержит 16 таблиц и 82 рисунка. Список литературы содержит 164 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы основные цели и задачи работы, обсуждается практическое и научное значение работы, даётся краткая характеристика изучаемых объектов.

В первой главе описаны характеристики исходных материалов, методы синтеза и условия подготовки образцов, экспериментальные методы исследований, методики расчетов и обработки полученных экспериментальных данных.

Синтез образцов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y; M – Fe, Cu) для исследований осуществляли стандартным керамическим и глиcerin-нитратным методами. Чистота всех исходных реактивов превышала 99 % (масс.). Конечная температура синтеза всех образцов составляла 1100°C на воздухе.

Рентгенографические исследования. Определение фазового состава и кристаллической структуры исследуемых образцов проводили при комнатной

температуре методом рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа на дифрактометрах ДРОН-6 (Буревестник, Россия), Equinox 3000 (Inel, Франция) и XRD 7000 (Shimadzu, Япония) в $K\alpha$ -излучении меди ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. Идентификацию фазового состава осуществляли при помощи программного пакета Match! и базы данных PDF-2 2010 (ICDD 2010). Уточнение параметров кристаллической структуры осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программах Fullprof, Rietica 2.1 или MAUD.

Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили на указанных выше дифрактометрах, оснащённых высокотемпературными камерами HDK-S1 (Edmund Bühler GmbH, Германия) или НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) и электрохимическим блоком подачи газа для задания и контроля парциального давления кислорода (pO_2) в атмосфере над исследуемым образцом. Съёмку проводили как в статическом, так и динамическом режимах. В статическом режиме при каждой конкретной температуре и pO_2 образец выдерживали не менее 19 ч. до получения дифрактограммы, профиль которой не менялся со временем.

Керамические образцы для кулонометрического титрования, измерения термического расширения и термохимических исследований готовили спеканием предварительно спрессованных брикетов в течение 12 ч. при температуре 1100°C при скорости нагрева/охлаждения $100^\circ\text{C}/\text{час}$.

Образцы двойных перовскитов с различным содержанием кислорода готовили методом закаливания в установке оригинальной конструкции, оснащенной электрохимическим блоком для задания и поддержания необходимого pO_2 , а также *in situ* датчиком парциального давления кислорода, установленным в непосредственной близости от образца.

Относительную кислородную нестехиометрию исследовали двумя независимыми методами: кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа. Кулонометрические измерения проводили на установке оригинальной конструкции. Термогравиметрические исследования проводили на установках STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) и DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия), оснащенных *in situ* датчиком кислорода, расположенным в непосредственной близости от образца.

Абсолютное содержание кислорода было определено методами: окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления оксидов в потоке водорода непосредственно в термогравиметрической установке.

Термохимические измерения выполнены рядом методов, среди которых адиабатная и релаксационная калориметрия, калориметрия смешения, ДСК-калориметрия и калориметрия растворения.

Изобарная теплоёмкость двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Nd, Sm, Gd}$) в диапазоне температур 6-350 К измерена методом адиабатной калориметрии при помощи автоматического адиабатного калориметра БКТ-3 (АОЗТ «Термис», Россия). Для $YBaCo_2O_{5.33}$ измерения выполнены методом релаксационной калориметрии на установке PPMS (Quantum Design, США) в диапазоне температур 2-300 К.

Приращение энтальпии при нагревании образцов двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Nd, Gd}$) в воздушной атмосфере в диапазоне температур 298-1273 К измеряли методом смешения при помощи калориметра МНТС 96EVO (Setaram, Франция) в дроп-режиме.

Термодинамику фазовых переходов в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в диапазоне температур 298-873 К в атмосфере воздуха изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием специально сконструированного ДСК-калориметра.

Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$) при 298.15 К определяли методом калориметрии растворения при помощи специально сконструированного изопериболического калориметра. В качестве калориметрической жидкости использовали 4N раствор HCl с добавлением, дигидрохлорида гидразина (1 г/200 мл) или KI (4 г/200 мл).

Термическое расширение двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) измеряли дилатометрически при помощи прибора DIL 402 C (Netzsch, Германия) в диапазоне температур 298-1273 К в атмосфере воздуха при скорости нагрева/охлаждения $100 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Поляризационное сопротивление катодов $\text{R}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr, Gd}$; $x=0, 0.2$; $y=0-0.6$) в контакте с твёрдым протон-проводящим электролитом состава $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ исследовали методом импедансной спектроскопии на 3-х электродной ячейке, которая представляла собой керамический электролитный диск, с одной стороны которого нанесён исследуемый электрод, с другой – платиновый пористый противозлектрод. Электрод сравнения в виде кольца из пористой платины нанесен по краю диска. Измерения выполнены на установке ProboStat (Norecs, Норвегия) при помощи импедансметра Solartron 1260 с потенциостатом Solartron 1287 (Solartron, Великобритания).

Во второй главе рассматривается современное состояние проблемы по данным литературы и содержатся основные результаты исследования кристаллической структуры двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y}$; $\text{M} = \text{Mn, Fe, Cu}$).

Кристаллическая структура при комнатной температуре

Дифрактограммы незамещенных двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ, Y}$) при комнатной температуре непосредственно после синтеза были проиндексированы в рамках ромбической (пр. гр. Pmmm) или тетрагональной (пр. гр. P4/mmm) симметрии, первая характерна для образцов с ПЗЭ среднего размера (Sm, Eu, Gd) и содержанием кислорода вблизи 5.5, при этом заполненные и вакантные кислородные позиции в слое, содержащем ПЗЭ катионы, чередуются через одну вдоль оси **b**. Уточнённые параметры элементарных ячеек представлены в зависимости от радиуса катиона ПЗЭ на рисунке 1, из которого видно, что с уменьшением радиуса катиона ПЗЭ закономерно снижается содержание кислорода в оксидах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, и изменяется симметрия решетки, что хорошо согласуется с результатами более ранних работ, например [1]. Изменение параметров ячейки может быть объяснено совокупным влиянием двух факторов: уменьшением радиуса катиона ПЗЭ и понижением содержания кислорода. Первое приводит к анизотропному уменьшению параметров ячейки и объема, как показали Раутама и Карппинен [7], а второе – к расширению элементарной ячейки в плоскости **ab** и сжатию вдоль оси **c**. В результате, как видно из рисунка 1, параметры **a** и **b** в ряду синтезированных образцов двойных перовскитов меняются слабо, в то время как параметр **c** отчетливо уменьшается в направлении от La до Y.

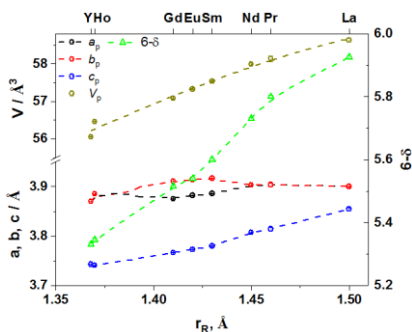


Рисунок 1. – Параметры ячеек и содержание кислорода в синтезированных образцах двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Погрешность не превышает размеров точки. Линии проведены для удобства восприятия.

$\text{M} - \text{Fe, Cu}$) были получены в следующих интервалах составов: для $\text{R} = \text{Pr}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-1$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-0.6$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Cu} - x = 0-0.4$. Однофазных твёрдых растворов состава $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в атмосфере воздуха получить не удалось. Как показали тщательные микроскопические и дифракционные исследования в этом случае имеет место перераспределение катионов La^{3+} между подрешётками Gd и Ba, приводящее к выделению примеси $\text{BaCo}_{1-z}\text{Gd}_z\text{O}_{3-d}$ ($z \sim 0.2$), покрывающей в виде наноразмерных частиц зёрна основной фазы. Понижение p_{O_2} способствует образованию $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. В результате, например, было показано, что полностью однофазный твёрдый раствор состава $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ может быть получен в азоте ($p_{\text{O}_2} = 10^{-5.3}$ атм) при 1000°C в течение 160 ч.

Кристаллическая структура в зависимости от температуры

Кристаллическая структура кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Nd, Gd}$; $\text{M} - \text{Fe}$; $x = 0-1$) исследована в диапазоне температур $25-1100^\circ\text{C}$ и давлений кислорода $10^{-3}-0.21$ атм. Показано, что в атмосфере воздуха кристаллическая структура Pr- и Nd-содержащих оксидов сохраняется неизменной и имеет тетрагональную симметрию, пр. гр. P4/mmm , в том числе и при содержании кислорода равном 5.5, поскольку указанное содержание достигается при весьма высоких температурах, например, в случае $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе это около 850°C , что препятствует упорядоченному расположению кислородных вакансий, и, как следствие, переход в ромбическую модификацию не происходит. Однако, образование ромбической модификации можно наблюдать при пониженном p_{O_2} , как видно на рисунке 2, т.к. соответственно снижается и температура, отвечающая содержанию кислорода 5.5.

Влияние допирования по A- и B-подрешёткам на кристаллическую структуру двойных перовскитов изучалось на примере образцов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Gd}$), $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. В рядах замещённых оксидов в общем соблюдаются все закономерности, обсуждавшиеся выше для матричных соединений. Так, при существенном отклонении состава по кислороду от 5.5 ромбическая симметрия решетки (пр. гр. Pmmm) сменяется тетрагональной (пр. гр. P4/mmm), а изменение параметров ячеек с составом сложного оксида определяется теми же факторами, что и в случае недопированных соединений.

Однофазные замещённые двойные перовскиты $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Gd}$;

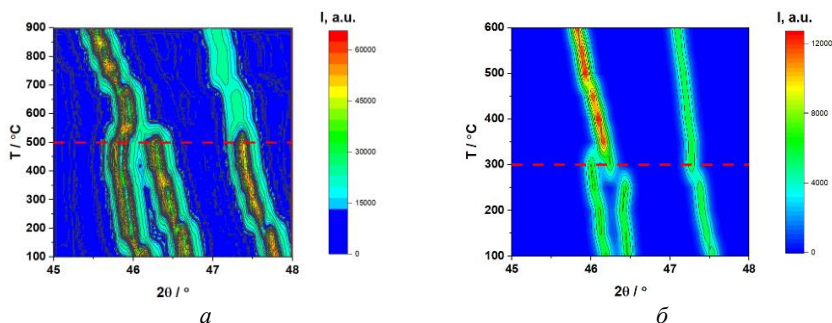


Рисунок 2 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (в виде контурных карт) в диапазоне $2\theta=45-48^\circ$ в зависимости от температуры: (а) $pO_2=10^{-3}$ атм; (б) $pO_2=10^{-4}$ атм. Красной пунктирной линией обозначен переход из ромбической фазы в тетрагональную.

В оксидах $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), в силу меньшего содержания кислорода по сравнению с Pr- и Nd-содержащими аналогами, ромбическая фаза образуется и на воздухе при температурах менее 445-515 °C (в зависимости от состава). Таким образом, на структурный переход $P4/mmm - Pmmm$ в двойных перовскитах $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (где R – РЗЭ), влияет не только содержание кислорода, как считалось ранее, но и температура, и количество допанта.

Помимо перехода $Pmmm - P4/mmm$ во всех исследованных оксидах $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ имеется также фазовый переход при более низких температурах в окрестности 75 °C, при котором симметрия решётки не изменяется и сохраняется ромбической. Стоит отметить, что для незамещённого образца ($x=0$) этот переход, по всей видимости, является переходом 1-го рода. Допирование железом приводит к размыванию этого перехода, он оказывается более растянутым по температуре и приобретает признаки перехода 2-го рода. Вполне вероятно, что такое влияние допирования, по крайней мере отчасти, может быть связано с увеличением содержания кислорода в замещённом оксиде при увеличении количества железа. Ранее рядом авторов уже отмечалась чувствительность этого перехода к содержанию кислорода [7,8].

На изменение параметров решетки двойных перовскитов при нагревании оказывает влияние, помимо температуры, уменьшение содержания кислорода. Наиболее заметно это влияние проявляется в случае Pr- и Nd-содержащих кобальтитов, поскольку они не испытывают фазовых превращений при нагревании в атмосфере воздуха. Как видно из рисунка 3, с ростом температуры наблюдается возрастающее отклонение параметров ячеек от линейного тренда, характерного для диапазона температур 25-300 °C. В этом интервале, как показывают результаты термогравиметрии, состав двойных перовскитов $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ остаётся постоянным, а при нагревании на воздухе выше 300 °C начинается выделение кислорода из их решётки. Отмеченное отклонение от низкотемпературного тренда вызвано вкладом так называемой химической деформации, которую можно грубо оценить по его величине.

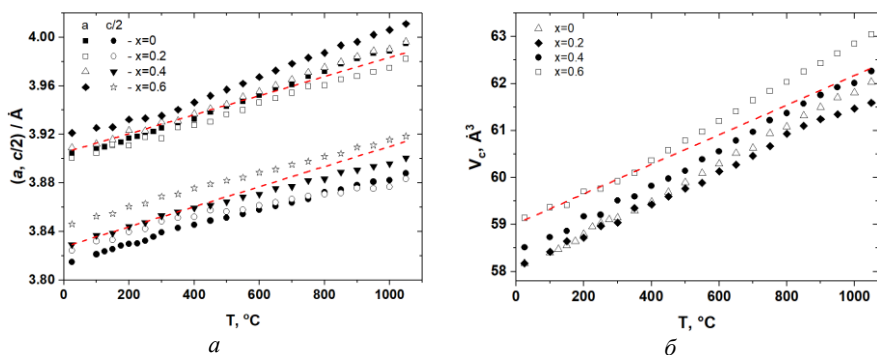


Рисунок 3 – Параметры (а) и объём ячеек (б) $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от температуры воздухе. Красная пунктирная линия – линейная экстраполяция низкотемпературного тренда.

Более точно химическую деформацию можно определить при варьировании $p\text{O}_2$ над образцом в изотермических условиях. В качестве примера результаты таких измерений для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ представлены на рисунке 4. Хорошо видно, что химическая деформация двойных перовскитов носит анизотропный характер: при уменьшении содержания кислорода происходит расширение элементарной ячейки в плоскости ab и сжатие вдоль оси c . При этом параметры ячеек изменяются почти линейно с содержанием кислорода. Принимая в качестве основной причины химической деформации изменение радиуса катионов кобальта при изменении содержания кислорода в оксиде, наблюдаемая анизотропная химическая деформация решётки исследованных двойных кобальтитов, по-видимому, объясняется двумя факторами: изменением средней степени окисления и координационного числа катионов кобальта. Первое при уменьшении содержания кислорода в оксиде приводит к расширению, второе – к сжатию решётки.

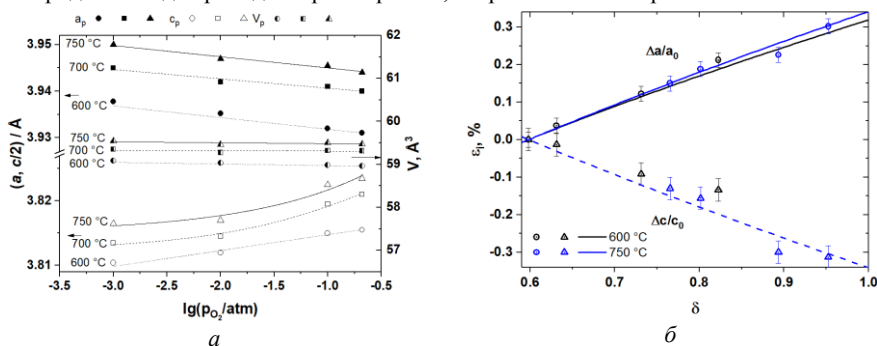
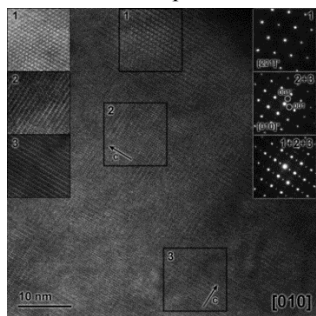


Рисунок 4 – Параметры ячейки $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при различных температурах в зависимости от $p\text{O}_2$ (а) и δ (б).

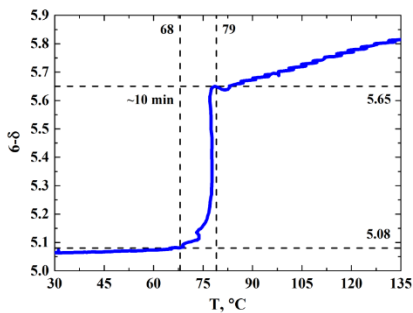
Исследование обратимого перехода между упорядоченной по А-подрешётке и разупорядоченной модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Превращение неупорядоченной кубической в упорядоченную тетрагональную модификацию $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ изучали рядом взаимодополняющих методов, таких как

термогравиметрия, рентгеновская дифракция *in situ*, просвечивающая электронная микроскопия. В результате показано, что как в прямом, так и в обратном направлении этот переход протекает через образование кинетически стабилизированного промежуточного состояния со сложной доменной текстурой. В этом состоянии образец $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ способен к быстрому обмену кислородом с атмосферой уже при довольно низких температурах в диапазоне от комнатной до 100-200 °С, что объясняется наличием большого количества протяженных дефектов.

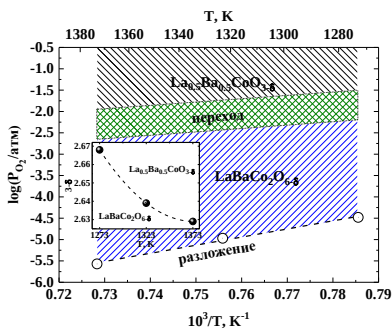


а



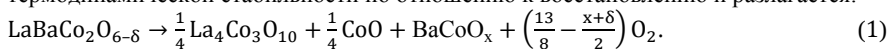
б

Рисунок 5 – (а) ПЭМ микрофотография закалённого образца, полученного выдержкой $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$ при 1000 °С и $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм в течение 21 ч; (б) содержание кислорода в приготовленном в течение 110 ч при 1100 °С и $p_{\text{O}_2}=10^{-4.3}$ атм «текстурированном» $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от Т в атмосфере кислорода.



кинетические затруднения, точное определение границы между кубическим и двойным перовскитом не представлялось возможным, на рисунке 6 приближённо указана переходная область.

При достаточно низком pO_2 образец $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ достигает границы термодинамической стабильности по отношению к восстановлению и разлагается:



В третьей главе рассматривается современное состояние проблемы по данным литературы, и содержатся основные результаты исследования pO_2 – T – δ – диаграмм и равновесия дефектов в исследованных двойных перовскитах.

Температурная зависимость содержания кислорода в двойных перовскитах $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Mn, Fe, Cu) в атмосфере воздуха

Термогравиметрическим методом установлено, что в недопированных оксидах содержание кислорода изменяется симбатно с радиусом РЗЭ, что согласуется с результатами [1], причём в случае $R=Y$ и Ho, имеющих практически одинаковый кристаллический радиус [9], оно почти совпадает при всех температурах на воздухе.

Допирование железом и марганцем приводит к уменьшению кислородного дефицита, а допирование медью – к его увеличению. Причём экспериментально измеренное содержание кислорода в случае железо-замещённых образцов существенно ниже рассчитанного из предположения о полном переходе железа в степень окисления +4 в силу несколько меньшей электроотрицательности по сравнению с кобальтом. Обратная картина наблюдается при замещении марганцем, а при допировании медью наблюдается хорошее согласие между содержанием кислорода, рассчитанным из предположения, что вся медь находится в степени окисления +2, и измеренным экспериментально.

pO_2 – T – δ – диаграммы двойных перовскитов $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Fe, Cu)

pO_2 – T – δ – диаграммы построены для ряда двойных перовскитов состава $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Fe, Cu). Показано, что исследованном диапазоне pO_2 и T кислородный индекс в образцах, содержащих крупные и средние катионы РЗЭ, изменяется в довольно широких пределах. В противоположность этому в двойных перовскитах с Y и Ho область гомогенности по кислороду довольно узка: изменение содержания кислорода не превышает 0.02, как видно из рисунка 7.

Из угловых коэффициентов линейных зависимостей $\ln(p_{O_2}) = f(1/T)_\delta$ и $T \cdot \ln(p_{O_2}) = f(T)_\delta$ рассчитаны относительные парциальные молярные энтальпия, $\Delta \bar{h}_O$, и энтропия, $\Delta \bar{s}_O$, кислорода, характеризующие термодинамику кислородного обмена между двойным перовскитом $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R – РЗЭ) и атмосферой, и показано, что они изменяются с содержанием кислорода сходным образом независимо от природы катиона РЗЭ. В качестве примера на рисунке 8 представлены для некоторых оксидов $GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (M – Fe, Cu) значения $\Delta \bar{h}_O$ и $\Delta \bar{s}_O$ в зависимости от индекса δ . Установлено, что $\Delta \bar{h}_O$ в $RBaCo_2O_{6-\delta}$ постепенно уменьшается в ряду R от Y, Ho до La, т.е. с увеличением радиуса катиона РЗЭ, что хорошо заметно на рисунке 9. Это изменение $\Delta \bar{h}_O$ коррелирует с отмечавшимся выше увеличением содержания кислорода в том же ряду двойных перовскитов.

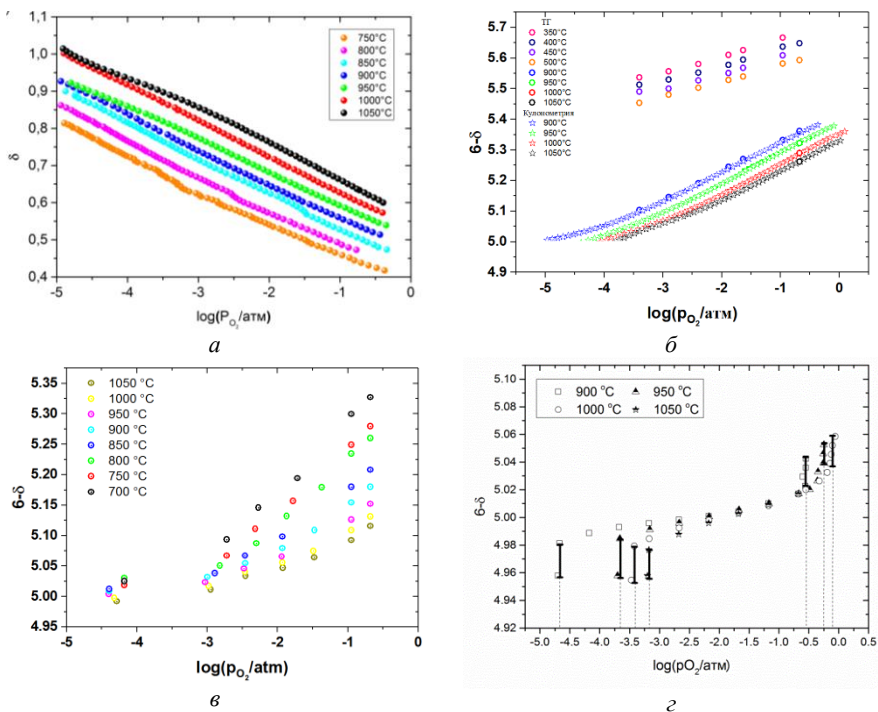


Рисунок 7 – Содержание кислорода в двойных перовскитах: (а) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, (б) $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, (в) $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, (г) $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – в зависимости от p_{O_2} при различных температурах.

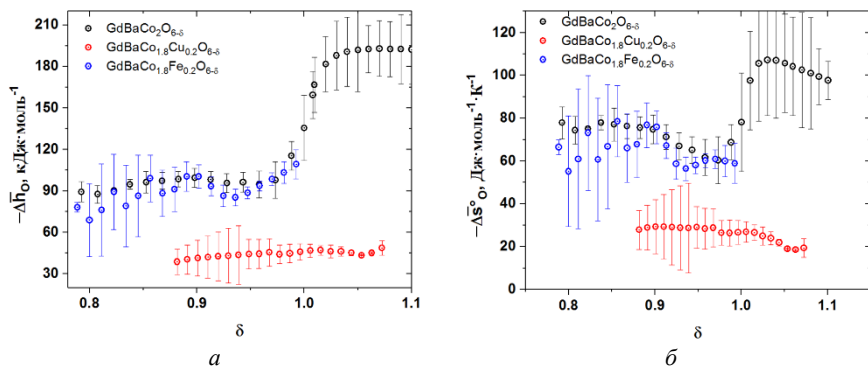


Рисунок 8 – Относительные парциальные молярные энтальпия (а) и энтропия (б) кислорода в $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$) в зависимости от δ .

Влияние допирования на $\Delta\bar{h}_O$ и $\Delta\bar{s}_O$ в двойных перовскитах прослеживается по результатам, представленным на рисунках 8 и 9. Введение железа практически не

оказывает влияния на $\Delta\bar{s}_O$, в то время как $\Delta\bar{h}_O$ слабо уменьшается с его концентрацией, как показано на рисунке 9 для $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$. Влияние меди выражено значительно сильнее (см. рисунок 8). Уже небольшая её добавка приводит к значительному увеличению как $\Delta\bar{h}_O$, так и $\Delta\bar{s}_O$. Отмеченные изменения парциальных молярных свойств кислорода в зависимости от химического состава исследованных двойных перовскитов находятся в хорошем согласии с обсуждавшимися выше качественными выводами о влиянии допирования на содержание кислорода в них. Более глубокая интерпретация поведения парциальных молярных свойств кислорода в двойных перовскитах различного состава требует анализа равновесий точечных дефектов в этих материалах.

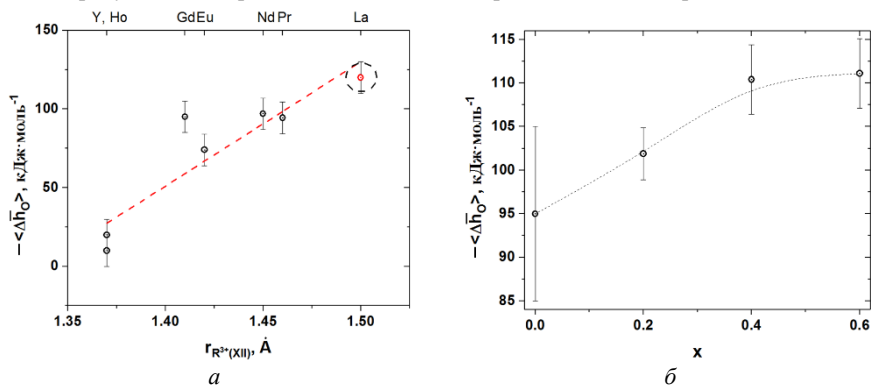
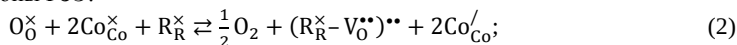


Рисунок 9 – Усреднённая (в диапазоне δ от 0.4 до 0.9) относительная парциальная молярная энтальпия кислорода: (а) в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от кристаллического радиуса РЗЭ-катиона и (б) в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от x .

Дефектная структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M} - \text{Fe, Cu}$)

В настоящей работе использован метод Крёгера-Винка и в качестве кристалла сравнения выбран перовскит $\text{R}^{+3}\text{Co}^{+3}\text{O}_3$ с кубической элементарной ячейкой, удвоенной вдоль оси c ($2\text{RCoO}_3 \equiv \text{R}_2\text{Co}_2\text{O}_6$). Поэтому регулярными элементами структуры являются: R_R^x , Co_{Co}^x (Co^{+3}), O_O^x , а точечными дефектами – катионы бария, $\text{Ba}_R^{\prime}$, кобальта в степенях окисления +2, $\text{Co}_{\text{Co}}^{\prime}$, и +4, $\text{Co}_{\text{Co}}^{\prime\prime}$. Последние представляют собой соответственно электрон и дырку, локализованные на кобальтовом узле. Преимущественную локализацию вакансий кислорода в слоях, содержащих катионы РЗЭ, описывали посредством образования комплекса $(\text{R}_R^x - \text{V}_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}$, поскольку при полностью обескислороженном слое на один катион РЗЭ приходится одна вакансия кислорода. Учитывали и несвязанные в комплекс вакансии $\text{V}_O^{\bullet\bullet}$, занимающие позиции вне слоя с РЗЭ-катионом. С учётом представленных выше структурных элементов и точечных дефектов были записаны следующие квазихимические реакции:

- Обмен кислородом и образование кислородных вакансий в слоях, содержащих катионы РЗЭ:



- Образование/диссоциация комплекса:



3. Диспропорционирование Co^{+3} :



Квазихимические реакции (2)-(4) являются независимыми друг от друга и полностью описывают равновесие дефектов в рамках рассматриваемой модели. Однако комбинирование этих реакций позволяет выразить другие возможные равновесия, например, образование несвязанных вакансий кислорода:



Условие электронейтральности определяется как:

$$[\text{Co}_{\text{Co}}'] + [\text{Ba}_\text{R}'] = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + 2[(\text{R}_\text{R}^{\times} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \quad (6)$$

Константы равновесия реакций (2)-(4), условия электронейтральности (6) и баланса массы определяют следующую систему уравнений для модели дефектной структуры незамещённых двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [(\text{R}_\text{R}^{\times} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}']^2}{[\text{O}_2^{\times}] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2 \cdot [\text{R}_\text{R}^{\times}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_2^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_2^{\circ}}{RT}\right) \\ K_3 = \frac{[(\text{R}_\text{R}^{\times} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[\text{R}_\text{R}^{\times}] \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_3^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_3^{\circ}}{RT}\right) \\ K_4 = \frac{[\text{Co}_{\text{Co}}'] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2} = \exp\left(\frac{\Delta S_4^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_4^{\circ}}{RT}\right) \\ [\text{Co}_{\text{Co}}'] + [\text{Ba}_\text{R}'] = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + 2[(\text{R}_\text{R}^{\times} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \\ [(\text{R}_\text{R}^{\times} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(\text{R}_\text{R}^{\times} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{R}_\text{R}^{\times}] = 1 \\ [\text{Co}_{\text{Co}}'] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}] = 2 \\ [(\text{R}_\text{R}^{\times} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{O}_2^{\times}] = 6 \end{array} \right. \quad (7)$$

В результате решения системы (7) было получено модельное уравнение, связывающее равновесное p_{O_2} над образцом с δ и T :

$$\lg(p_{\text{O}_2}) = 2 \cdot \lg\left(\frac{K_2 \cdot (6-\delta) \cdot (3+B-2\delta)^2 \cdot (K_3-C)}{C \cdot \left(2\delta-1-\frac{B}{2}\right)^2}\right), \quad (8)$$

$$\text{где} \quad B = \frac{2\delta \cdot (4K_4-1) - 12K_4 + 1 + \sqrt{4\delta \cdot (4K_4-1) \cdot (1-\delta) + 12K_4 + 1}}{4K_4-1} \quad \text{и}$$

$$C = \frac{K_3 \cdot (\delta+1) + 1 - \sqrt{K_3^2 \cdot (\delta-1)^2 + 2K_3(\delta+1) + 1}}{2}.$$

В качестве неизвестных параметров уравнение (8) содержит стандартные энтальпии и энтропии реакций (2)-(4), которые обычно полагают независимыми от температуры. Это позволило для проверки модельного уравнения использовать весь массив экспериментальных данных $\delta=f(T, p_{\text{O}_2})$, не прибегая к анализу отдельных изотерм. Результаты верификации модельного уравнения (8) посредством минимизации суммы квадратов его отклонений от данных $\delta=f(T, p_{\text{O}_2})$ при варьировании неизвестных параметров ΔH_i° и ΔS_i° представлены на рисунке 10 и суммированы в таблице 1.

Как видно, предложенная модель хорошо описывает экспериментальные $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграммы двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$), что подтверждается близким к 1 значением коэффициента детерминации, r^2 (см. таблицу 1). Отметим, что для

LaBaCo₂O_{6-δ} рассматриваемая модель была упрощена до 2-х реакций, (2) и (4), в связи с узостью диапазона измеряемых значений δ.

Таблица 1. Значения термодинамических параметров квазихимических реакций (2)-(5) в двойных перовскитах RBaCo₂O_{6-δ} (R – РЗЭ)

R	$\Delta S_2^{\circ*}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta S_3^{\circ*}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta H_2^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_3^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_4^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_5^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	r^{2**}
La	65±6	0	138±5	-	40±1	-	0.989
Pr	43±1	0	105±1	-44±1	34.6±0.6	148±2	0.996
Nd	54±1	0	105±2	-57±1	34.6±0.6	161±2	0.996
Eu	59±6.0	0	76±107	-107±6	14±12	184±10	0.972
Gd	78±2	0	101±3	-97±1	23±5	198±3	0.993
Ho	97±18	-73±20	14±22	-212±28	-	226±28	0.991
Y	86±3	-70±5	2±4	-197±7	-	199±4	0.997

* в таблице после знака «±» приведены величины расширенных неопределённостей (коэффициент охвата k=2, доверительная вероятность 95%); ** коэффициент детерминации. ΔS_4° зафиксирована равной нулю.

Из таблицы 1 и рисунка 11 видно, что термодинамические параметры квазихимических реакций закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от LaBaCo₂O_{6-δ} до Ho(Y)BaCo₂O_{6-δ} в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последнего стандартная энтальпия реакции (2) снижается, а ее энтропия возрастает. Одновременно с этим становится более отрицательной стандартная энтальпия реакции (3), описывающей преимущественную локализацию вакансий кислорода в слоях с РЗЭ, т.е. возрастает термодинамическая «выгодность» этого процесса, что хорошо согласуется с результатами структурных исследований.

Стандартная энтальпия реакции (4) диспропорционирования кобальта изменяется в довольно узких пределах от 14 до 40 кДж·моль⁻¹, несколько возрастая с увеличением радиуса РЗЭ катиона, но оставаясь почти постоянной в рамках погрешности определения. Стандартная энтропия этой реакции в ходе процедуры минимизации была зафиксирована равной 0, в силу следующих соображений: 1) как и в случае с энтропией реакции (3) варьирование ΔS_4° практически не оказывает значимого влияния на результат сглаживания модели к экспериментальным данным, приводя к значениям термодинамических параметров, лишенным физического смысла, с неопределённостью в значении ΔS_4° , превышающем его в несколько раз; 2) энтропии квазихимических реакций определяются главным образом изменением колебательной составляющей. Последняя в реакции диспропорционирования кобальта не должна существенно изменяться ввиду отсутствия газообразных участников и постоянства координационного окружения катионов кобальта.

Интересно отметить сближение энтальпий реакций обмена кислородом (2) и (5) с участием вакансий кислорода разного типа при увеличении радиуса катиона РЗЭ, что происходит вследствие возрастания энтальпии реакции (3). Причём экстраполированное значение энтальпии ΔH_3° для LaBaCo₂O_{6-δ} равно нулю, как видно из рисунка 11, что говорит об отсутствии выигрыша в энтальпии при протекании процесса локализации вакансий кислорода в слоях La.

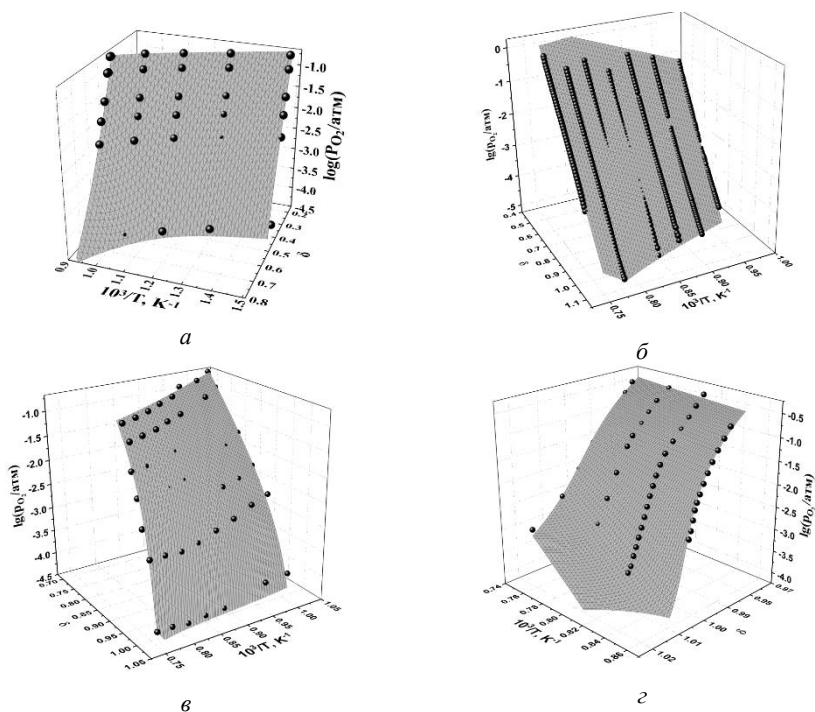


Рисунок 10 – Результаты верификации уравнения (8) по экспериментально определённым $pO_2 - T - \delta$ – диаграммам двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$: (а) R – La; (б) R – Pr; (в) R – Eu; (г) R – Ho.

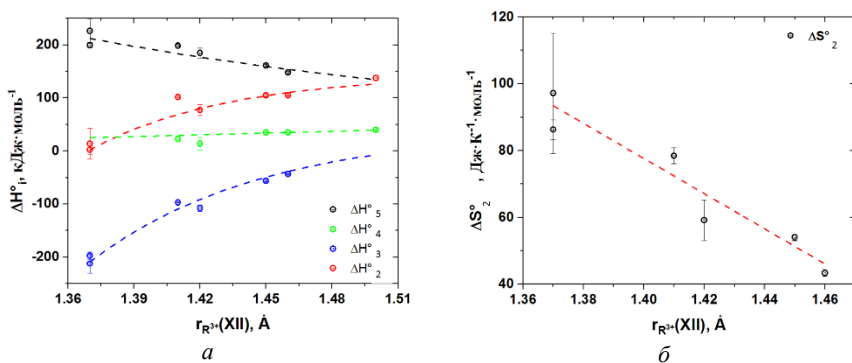
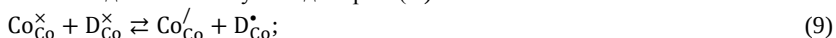


Рисунок 11 – Стандартные энтальпии (а) и энтропии (б) квазихимических реакций (2)-(5) в двойных перовскитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R – PЗЭ) в зависимости от кристаллического радиуса катионов ПЗЭ.

Таким образом, с увеличением размера катиона РЗЭ или, что тоже самое, с уменьшением разницы радиусов катионов Ba^{2+} и R^{3+} предпочтительная локализация вакансий в слоях, содержащих РЗЭ, постепенно становится менее термодинамически выгодной. Одновременно с этим уменьшается и движущая сила упорядочения катионов в А-подрешётке. В результате $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, в отличие от родственных кобальтитов, в обычных условиях на воздухе образуется в виде кубической перовскитоподобной модификации со статистическим распределением лантана и бария в А-подрешётке. Получение упорядоченной модификации с послойным чередованием La и Ba возможно только в восстановительных условиях, при наличии большой концентрации кислородных вакансий. Таким образом, существует тесная взаимосвязь между разницей в размерах катионов РЗЭ и бария, их послойным упорядочением вдоль оси с и преимущественным расположением вакансий кислорода в слоях РЗЭ, а представленные на рисунке 11 зависимости являются отражением этой взаимосвязи.

Для описания дефектной структуры замещённых по В-подрешётке двойных перовскитов представленная модель была модифицирована. В зависимости от соотношения электроотрицательностей атомов кобальта и допанта, последний может выступать донором или акцептором электронов, а также может изменять свою степень окисления. В соответствии с этим могут быть записаны следующие квазихимические реакции, дополняющие и расширяющие модель:

1. атом допанта выступает донором (D):



2. атом допанта выступает акцептором (A):



Соответствующим образом должны быть изменены и условия электронейтральности и баланса массы.

В качестве примера донорной примеси выбрано железо, а в качестве акцептора – медь. Первое имеет электроотрицательность (1.83), несколько меньшую, а вторая – большую (1.9), чем у кобальта (1.88). Как обсуждалось выше, введение железа в В-подрешётку двойных кобальтитов приводит к некоторому возрастанию содержания кислорода, а меди – к снижению. Верификация расширенной модели выполнена на экспериментальных данных по содержанию кислорода в оксидах $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($R = Pr, Nd, Gd$; $x=0-0.6$) и $GdBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ ($x=0-0.2$), при этом энтропии реакций (9) и (10) фиксировали равными нулю по причинам, отмеченным выше для реакции диспропорционирования кобальта. В результате показано, что во всех случаях модель хорошо согласуется с экспериментом с коэффициентом детерминации, r^2 , изменяющимся от 0.98 до 0.996. Оказалось, что стандартная энтальпия реакции (9) в $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($R = Pr, Nd, Gd$) принимает значения >100 кДж·моль⁻¹, т.е. при всех исследованных температурах константа равновесия этой реакции $\ll 1$, и, следовательно, глубина её протекания пренебрежимо мала и равновесие практически полностью смещено в сторону Fe^{+3} . В случае акцепторного допирования, наоборот, было найдено, что энтальпия реакции (10) большая отрицательная величина, <-100 кДж·моль⁻¹, т.е. константа равновесия $\gg 1$, а медь в $GdBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ в основном имеет степень окисления +2. Таким образом, как железо, так и медь в исследованных двойных перовскитах в изученном диапазоне температур и парциальных давлений кислорода практически сохраняют свою степень окисления неизменной, а вклад реакций (9) и (10) в общее равновесие точечных дефектов не велик. Руководствуясь этими соображениями, в

рассматриваемом случае модель дефектной структуры допированных соединений была упрощена исключением упомянутых реакций из рассмотрения. Системы уравнений для упрощённой модели выглядят следующим образом:

1) Для случая допирования железом:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{p_{O_2}^{1/2} \cdot [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [Co_{Co}']^2}{[O_O^\times] \cdot [Co_{Co}^\times]^2 \cdot [R_R^\times]} = \exp \left(\frac{\Delta S_2^\circ}{R} - \frac{\Delta H_2^\circ}{RT} \right) \\ K_3 = \frac{[(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[R_R^\times] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_3^\circ}{R} - \frac{\Delta H_3^\circ}{RT} \right) \\ K_4 = \frac{[Co_{Co}'] \cdot [Co_{Co}^\times]}{[Co_{Co}^\times]^2} = \exp \left(\frac{\Delta S_4^\circ}{R} - \frac{\Delta H_4^\circ}{RT} \right) \\ [Co_{Co}'] + [Ba_R'] = [Co_{Co}^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + 2[(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \\ [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [R_R^\times] = 1 \\ [Co_{Co}'] + [Co_{Co}^\bullet] + [Co_{Co}^\times] + [Fe_{Co}^\times] = 2 \\ [Fe_{Co}^\times] = x \\ [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] + [O_O^\times] = 6 \end{array} \right. \quad (11)$$

2) Для случая допирования медью:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{p_{O_2}^{1/2} \cdot [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [Co_{Co}']^2}{[O_O^\times] \cdot [Co_{Co}^\times]^2 \cdot [R_R^\times]} = \exp \left(\frac{\Delta S_2^\circ}{R} - \frac{\Delta H_2^\circ}{RT} \right) \\ K_3 = \frac{[(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[R_R^\times] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_3^\circ}{R} - \frac{\Delta H_3^\circ}{RT} \right) \\ K_4 = \frac{[Co_{Co}'] \cdot [Co_{Co}^\times]}{[Co_{Co}^\times]^2} = \exp \left(\frac{\Delta S_4^\circ}{R} - \frac{\Delta H_4^\circ}{RT} \right) \\ [Co_{Co}'] + [Ba_R'] + [Cu_{Co}'] = [Co_{Co}^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + 2[(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \\ [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [R_R^\times] = 1 \\ [Co_{Co}'] + [Co_{Co}^\bullet] + [Co_{Co}^\times] + [Cu_{Co}'] = 2 \\ [Cu_{Co}'] = x \\ [(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] + [O_O^\times] = 6 \end{array} \right. \quad (12)$$

Для образцов, допированных железом, получена следующая модельная функция:

$$\lg(p_{O_2}) = 2 \cdot \lg \left(\frac{K_2 \cdot (6 - \delta) \cdot (3 - x + B - 2\delta)^2 \cdot (K_3 - C)}{C \cdot (2\delta - 1 - \frac{B}{2})^2} \right), \quad (13)$$

где

$$B = \frac{2\delta(4K_4 - 1) + 4K_4(x - 3) + 1 + \sqrt{4\delta(4K_4 - 1)(1 - \delta) + 12K_4 - 1 + 4K_4x(x - 4)}}{4K_4 - 1},$$

$$C = \frac{K_3 \cdot (\delta + 1) + 1 - \sqrt{K_3^2 \cdot (\delta - 1)^2 + 2K_3(\delta + 1) + 1}}{2}.$$

Модельное уравнение для медь-замещённых двойных перовскитов выглядит как

$$\lg(p_{O_2}) = 2 \cdot \lg \left(\frac{K_2 \cdot (6 - \delta) \cdot (3 + B - 2\delta)^2 \cdot (K_3 - C)}{C \cdot \left(2\delta - 1 - x - \frac{B}{2}\right)^2} \right), \quad (14)$$

$$\text{где } B = \frac{2\delta(4K_4 - 1) - 12K_4 + x + 1 + \sqrt{(x + 1)(4\delta(4K_4 - 1) + x + 1) + 12K_4(1 - 2x) - 4\delta^2(4K_4 - 1)}}{4K_4 - 1},$$

$$C = \frac{K_3 \cdot (\delta + 1) + 1 - \sqrt{K_3^2 (\delta - 1)^2 + 2K_3 (\delta + 1) + 1}}{2}.$$

Результаты верификации уравнений (13) и (14) представлены на рисунке 12 для некоторых замещенных двойных перовскитов и суммированы в таблице 2.

Как видно из представленных рисунков предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными $pO_2 - T - \delta$ – диаграммами исследованных замещенных по **В**-подрешётке двойных перовскитов, что подтверждается коэффициентом детерминации, во всех случаях близким к единице, как показано в таблице 2.

Сопоставление термодинамических параметров реакций, приведённых в таблицах 1 и 2, в зависимости от состава на рисунке 13, показывает, что допирование практически не оказывает влияния на термодинамику диспропорционирования кобальта, так, среднее значение энтальпии реакции (4) по всем незамещённым двойным перовскитам составляет (30 ± 8) кДж·моль⁻¹, а по замещённым – (32 ± 2) кДж·моль⁻¹.

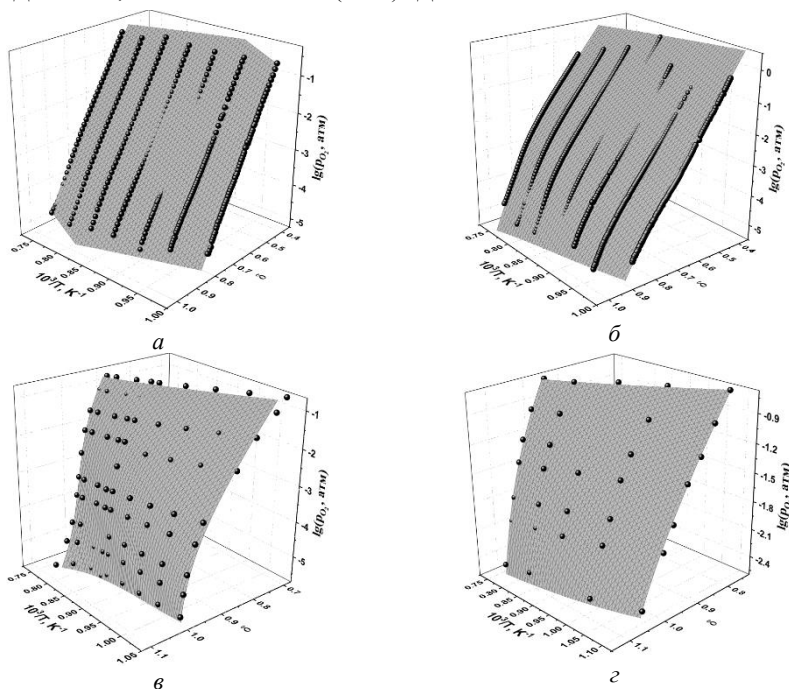


Рисунок 12 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (13) и (14), от экспериментально определённых $pO_2 - T - \delta$ – диаграмм оксидов $RBaCo_{1.8}M_{0.2}O_{6-\delta}$: (а) R – Pr, M – Fe; (б) R – Nd, M – Fe; (в) R – Gd, M – Fe; (г) R – Gd, M – Cu.

Таблица 2. Значения термодинамических параметров реакций (2)-(5) в замещённых двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – Pr, Nd, Gd; M – Fe, Cu)

x	$\Delta S_2^{\circ*}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta H_2^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_3^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_4^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_5^{\circ*}$, кДж·моль ⁻¹	Γ^{**}
PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-δ}						
0.2	49±1	113±4	-53±2	32±1	167±4	0.994
0.4	61±2	134±4	-35±3	32±1	168±5	0.996
0.6	46±2	135±10	-3±22	33±2	138±24	0.996
NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-δ}						
0.2	58±1	113±3	-75±2	30±3	188±4	0.993
GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-δ}						
0.2	85±6	108±8	-110±2	33±8	218±8	0.982
GdBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-δ}						
0.2	33±10	67±7	18.3±2	30±3	49±8	0.985

* в таблице после знака «±» приведены величины расширенных неопределённостей (коэффициент охвата k=2, доверительная вероятность 95%); ** коэффициент детерминации. ΔS_3° и ΔS_4° зафиксированы равными нулю

Энтальпии реакций (2), (3) и (5), напротив, показывают закономерные изменения в зависимости от природы и количества введенного допанта. Действительно, как показано на рисунке 13, с увеличением количества железа в $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – Pr, Nd, Gd) энтальпия реакции (2) образования кислородных вакансий, связанных с катионами РЗЭ, несколько возрастает, например, в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ от 104 кДж·моль⁻¹ при x=0 до 135 кДж·моль⁻¹ при x=0.6, что обуславливает отмеченное выше некоторое увеличение содержания кислорода в железо-замещённых образцах, т.к. энтропия реакции (2) практически не изменяется, оставаясь в среднем на уровне (50±7) Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

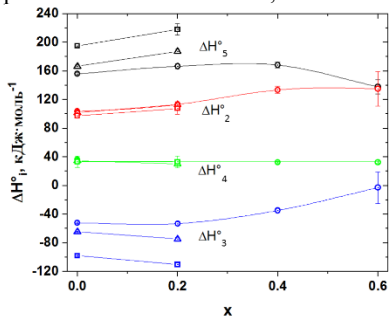


Рисунок 13 – Стандартные энтальпии реакций (2)-(5) в $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – Pr, Nd, Gd) в зависимости от x.

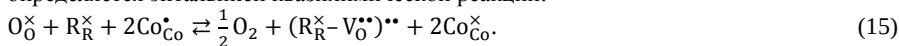
Энтальпия реакции (5) образования несвязанных с РЗЭ вакансий кислорода, как видно на примере оксидов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, изменяется немонотонно: сначала слабо возрастает, затем уменьшается, и при x=0.6 совпадает с энтальпией реакции (2). Такое поведение ΔH_5° обусловлено изменением энтальпии реакции (3), которая сначала изменяется слабо, как видно из рисунка 13, а при увеличении количества железа быстро возрастает и достигает при x=0.6 (-3±22) кДж·моль⁻¹, т.е., с учётом неопределённости, практически нуля.

Таким образом, допирование железом приводит к уменьшению выигрыша в энтальпии от преимущественного размещения вакансий кислорода в слое РЗЭ, т.е. к такому же эффекту, как и увеличение радиуса катиона РЗЭ, а поведение $\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ аналогично таковому $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, обсуждавшемуся выше.

В четвёртой главе рассматривается современное состояние проблемы по данным литературы, и содержатся основные результаты исследования термодинамических свойств кобальтитов со структурой двойного перовскита.

Стандартная энтальпия образования оксидов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd}$)

Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd}$) с различным содержанием кислорода при 298.15 К показаны на рисунке 14 в зависимости от кислородной нестехиометрии. Видно, что стандартная энтальпия образования исследованных $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ увеличивается с уменьшением содержания кислорода в них. Ход кривых $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$ может быть проанализирован с использованием результатов модельного анализа дефектной структуры $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Действительно, наклон зависимостей на рисунке 14, т.е. относительная парциальная молярная энтальпия кислорода в решётке рассматриваемых оксидов, при низких температурах (реакция диспропорционирования (4) смещена в сторону $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$, а реакция образования связанных кислородных вакансий (3) – в сторону комплексов) совпадает по абсолютной величине со стандартной энтальпией реакции обмена кислородом. Таким образом, в диапазоне $0 \leq \delta \leq 0.5$ наклон кривой $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$ определяется энтальпией квазихимической реакции:



Последняя может быть найдена из данных таблицы 1, как $\Delta H_{18}^\circ = \Delta H_2^\circ - 2\Delta H_4^\circ$.

В свою очередь в интервале $0.5 \leq \delta \leq 1$ наклон зависимости $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$ определяется энтальпией реакции (2), а при $\delta \geq 1$ – реакции (5). Из этих соображений были получены модельные зависимости $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$, изображённые сплошными линиями на рисунке 14. Было принято во внимание, что образцы двойных перовскитов с $\delta = 0.5$

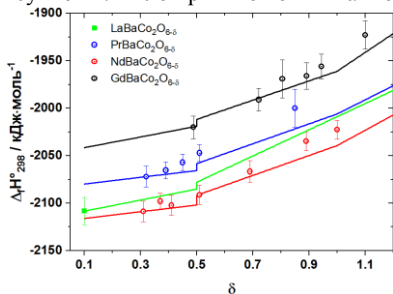


Рисунок 14 – Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd}$) при 298.15 К в зависимости от δ . Точки – результаты эксперимента, линии – расчёт по модели дефектной структуры.

имеют низкотемпературную ромбическую структуру («ромбическая фаза 1»), а образцы с $\delta > 0.5$ – тетрагональную. Величину энтальпии перехода принимали одинаковой для всех исследованных кобальтитов и равной таковой для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, т.е. $4.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Как видно из рисунка 14, расчётные зависимости стандартной энтальпии образования от кислородной нестехиометрии находятся в хорошем согласии с результатами экспериментальных определений, что дополнительно свидетельствует как в пользу адекватности обсуждаемой модели дефектной структуры, так и в пользу согласованности результатов, полученных разными методами.

Теплоёмкость и энтропия при низких температурах

Температурные зависимости изобарной теплоёмкости исследованных двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$) в диапазоне 2-350 К представлены на рисунке 15. Видно, что за исключением $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на кривых изобарной

теплоёмкости хорошо заметны различные характерные особенности. Так при $T < 10$ К теплоёмкость возрастает при понижении температуры, что можно связать с началом проявления аномалии Шоттки [10,11]. При более высоких температурах проявляются фазовые изменения, связанные с магнитным поведением рассматриваемых двойных перовскитов. Близость температур аномалий на кривых изобарной теплоёмкости, полученных в настоящей работе, к температурам переходов, определённых из магнитных измерений [1,10,11] на образцах двойных перовскитов различного состава, позволяет установить между ними соответствие и отнести наблюдающиеся аномалии к одному из следующих переходов: 1) «металл-изолятор», 2) парамагнетик-ферро(или ферри-)магнетик, 3) ферро (или ферри-) магнетик-антиферромагнетик. Результаты такого отнесения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Температуры фазовых переходов в оксидах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Оксид	T_{MI}^* , К	T_{C}^{**} , К	T_{N}^{***} , К
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$	-	247.9	122.1
$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$	317.9	-	-
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$	347.2****	276.2	248.8

* Температура перехода «изолятор-металл»; ** Температура Кюри; *** Температура Нееля; **** Определено методом ДСК-калориметрии.

Регулярная часть изобарной теплоёмкости исследованных двойных перовскитов в общем случае может быть представлена суммой четырёх вкладов:

$$C_p = C_{\text{эл}} + C_{\text{ф}} + C_{\text{М}} + C_{\text{Ш}}, \quad (16)$$

где $C_{\text{эл}}$, $C_{\text{ф}}$, $C_{\text{М}}$ и $C_{\text{Ш}}$ – электронный, решёточный, магнитный вклады и вклад аномалии Шоттки соответственно. Последний обусловлен расщеплением электронных уровней магнитных РЗЭ-ионов кристаллическим электрическим и магнитным полем. Поскольку Y^{3+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]$, в случае $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ вклад аномалии Шоттки в теплоёмкость отсутствует [10]. Для остальных исследованных двойных перовскитов эта составляющая теплоёмкости, в принципе, может быть вычислена, если известно расщепление электронных уровней катиона РЗЭ в кристаллическом поле. В данном случае такая информация отсутствует, т.к. соответствующие спектроскопические исследования не проводились, поэтому для целей экстраполяции измеренной изобарной теплоёмкости к 0 К было принято, что реализуется ситуация близкая к родственным перовскитоподобным кобальтатам $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [12-15], в которых основной мультиплет Pr^{3+} расщепляется на 9 синглетных состояний, Nd^{3+} – на 5, а Sm^{3+} – на 3 кramerсовых дублета соответственно. Это согласуется с выводами [11]. Наличие низкотемпературной аномалии Шоттки (при $T < 10$ К) в кобальтатах Nd и Sm объясняют небольшим, $\sim 0.2\text{--}0.7$ мэВ, расщеплением основного кramerсовского дублета за счёт магнитных взаимодействий [10,11].

Для экстраполяции измеренной теплоёмкости $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{РЗЭ}$) к 0 К её при $T < 30$ К описывали уравнением (16). Соответствующие вклады выражали следующими уравнениями, справедливыми в диапазоне низких температур:

$$C_{\text{эл}} = \gamma T, \quad (17)$$

$$C_{\text{ф}} = B_3 T^3 + B_5 T^5, \quad (18)$$

$$C_{\text{М}} = \dot{C}_{\text{М}}, \quad (19)$$

$$\dot{C}_{\text{М}} = B_2 T^2, \quad (20)$$

где γ , B_2 , B_3 , B_5 – коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов, $\dot{C}_{\text{М}}$ – вклад, обусловленный возбуждением спиновой подсистемы катионов кобальта.

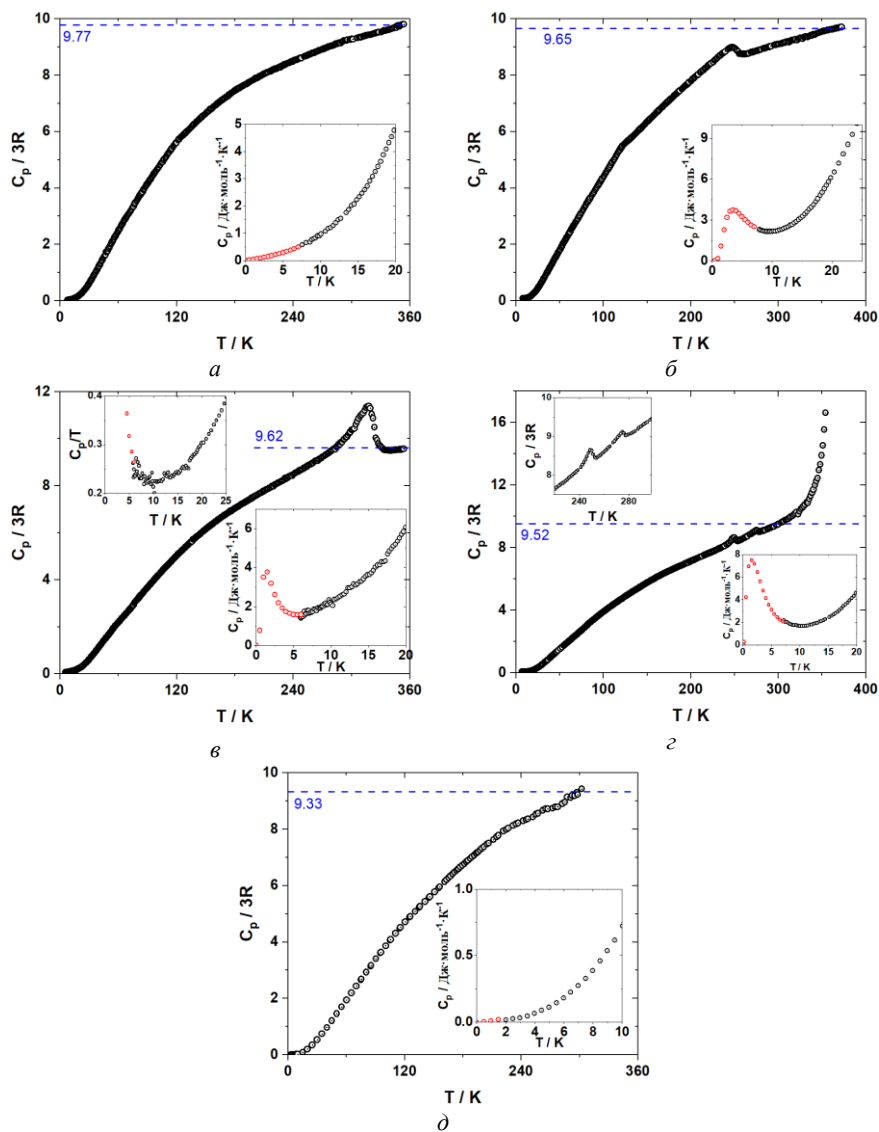


Рисунок 15 – Изобарная теплоёмкость двойных перовскитов: (а) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$; (б) $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$; (в) $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$; (г) $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$; (д) $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$. Чёрные кружки – результат измерений, красные – экстраполяция к 0 K по уравнению (16).

Форма температурной зависимости $\hat{C}_M$ определяется магнитной природой соединения. В нашем случае наименьшая сумма квадратов отклонений зависимости (16) от

экспериментально измеренной теплоёмкости в использованном диапазоне температур ($T < 30$ K) получена при $C_M \sim T^2$.

Для расчёта вклада $C_{ш}$ в теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ использовали известную формулу:

$$C_{ш} = R \left[\frac{\sum_{i=1}^n g_i \left(\frac{E_i}{RT} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum_{i=0}^n g_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)} - \left(\frac{\sum_{i=1}^n g_i \left(\frac{E_i}{RT} \right) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum_{i=0}^n g_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)} \right)^2 \right], \quad (21)$$

где g_i – статистический вес состояния (кратность вырождения соответствующего уровня), E_i – энергия уровня, отсчитанная от основного состояния, R – универсальная газовая постоянная, n – количество уровней. С учётом характерных значений величин расщепления кристаллическим полем основного мультиплета РЗЭ-катионов наибольший вклад при $T < 30$ K в теплоёмкость Шоттки дают основной (если это расщеплённый дублет, как у Nd^{3+} и Sm^{3+}) и первый возбуждённый электронные уровни основного мультиплета РЗЭ-катионов, поэтому для целей экстраполяции измеренной теплоёмкости кобальтитов к 0 K в уравнении (21) принимали $n=2$.

В случае $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ вслед за авторами [10] вклад $C_{ш}$ задавали по-другому. Имея в виду, что небольшое по величине расщепление основного мультиплета катиона Gd^{3+} обусловлено магнитными взаимодействиями, уравнение (21) в приближении молекулярного поля было преобразовано к виду [10]:

$$C_{ш} = \frac{N_A}{4k} \left(\frac{g\mu_B B_{ex}}{T} \right)^2 \left[4S(S+1) - (2S+1)^2 \left(\text{cth} \left[\frac{g\mu_B (2S+1) B_{ex}}{2kT} \right] \right)^2 + \left(\text{cth} \left[\frac{g\mu_B B_{ex}}{2kT} \right] \right)^2 \right], \quad (22)$$

где N_A , k , g , μ_B , S , B_{ex} – постоянная Авогадро, постоянная Больцмана, g -фактор катиона Gd^{3+} ($g=2$), магнетон Бора, спин катиона Gd^{3+} ($S=7/2$), индукция молекулярного поля, соответственно.

Результаты минимизации суммы квадратов отклонений зависимости (16) от экспериментально измеренной теплоёмкости кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$) при $T < 30$ K суммированы в таблице 4.

Таблица 4. Параметры уравнения (16) для теплоёмкости оксидов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$) при $T < 30$ K.

R	$\gamma \cdot 10^2$ Дж моль · К ²	$B_2 \cdot 10^3$ Дж моль · К ³	$B_3 \cdot 10^4$ Дж моль · К ⁴	$B_5 \cdot 10^7$ Дж моль · К ⁶	E_1^* мэВ	E_2 мэВ	Γ^2
Pr	0	7.1 ± 0.4	1.55 ± 0.04	1.65 ± 0.08	-**	10.0 ± 1.6	0.9996
Nd	0	7.7 ± 1.0	1.58 ± 0.05	1.34 ± 0.20	0.70 ± 0.03	9.5 ± 0.8	0.9997
Sm	19.2 ± 0.4	0	1.50 ± 0.05	1.42 ± 0.08	0.22 ± 0.03	-	0.9994
Gd	0	6.8 ± 0.3	1.50 ± 0.05	1.43 ± 0.14	$B_{ex} = (1.08 \pm 0.04)$ Тл		0.9983
Y	0	8.3 ± 0.9	1.50 ± 0.07	0.97 ± 0.40	-	-	0.9965

* Расщепление основного кримерсовского дублета Nd^{3+} и Sm^{3+} ; ** основное состояние синглет.

Близкий к единице коэффициент детерминации, Γ^2 , представленный в таблице Таблица 4 свидетельствует о том, что уравнение (16) хорошо описывает поведение теплоёмкости при $T < 30$ K. Величины расщеплений, E_1 и E_2 , кристаллическим полем основного мультиплета катионов Pr^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} хорошо согласуются с имеющимися в литературе

данными для родственных соединений [12,13]. Величина индукции молекулярного поля, V_{ex} , определённая в настоящей работе для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, находится в отличном согласии с данными работы [10]. Характеристическая температура Дебая, рассчитанная из коэффициента V_3 , практически одинакова для всех исследованных двойных перовскитов и в среднем составляет (500 ± 5) К.

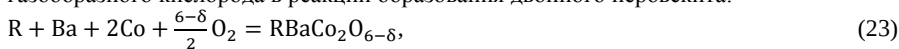
С использованием параметров, представленных в таблице 4, температурные зависимости теплоёмкости двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$) были экстраполированы к 0 К, как показано на рисунке 15, что позволило вычислить стандартную энтропию исследованных кобальтитов путём интегрирования в координатах $\frac{C_p}{T} = f(T)$. К полученному значению была прибавлена энтропия смешения, т.к. подрешётка кобальта в зависимости от δ , может содержать катионы Co^{2+} , Co^{3+} и Co^{4+} , а в кислородной подрешётке присутствуют одновременно ионы кислорода и вакансии. Полученные значения стандартной энтропии при 298.15 К представлена в таблице 5.

Таблица 5. Стандартная энтропия двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 298.15 К

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$S_{298.15}^\circ$ *	$\Delta_f S_{298}^\circ$	$\frac{\Delta_f S_{298}^\circ}{6 - \delta}$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$	284.1	-504.01	-87.35
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$	282.6	-491.01	-86.90
$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$	271.2	-497.11	-88.45
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$	258.9	-497.61	-90.15
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$	246.2	-467.24	-87.66
		Среднее значение	-88.1
		Стандартное отклонение	1.28

* Значение округлено до десятых, относительная расширенная неопределённость ($k=2$, $\alpha=0.95$) с учётом процедуры экстраполяции к 0 К оценивается в 1-2%.

В таблице 5 также приведены величины стандартных энтропий образования исследованных двойных перовскитов из простых веществ (R , Ba , Co , O_2), $\Delta_f S_{298}^\circ$, при 298.15 К. Видно, что $\Delta_f S_{298}^\circ$ приблизительно постоянна в ряду исследованных оксидов, поскольку основной вклад в её величину вносит понижение энтропии за счёт убыли газообразного кислорода в реакции образования двойного перовскита:



Относительно небольшая величина стандартного отклонения энтропии реакции (23) в расчёте на 1 моль атомарного кислорода открывает возможности для сравнительно простой оценки стандартных энтропий двойных перовскитов, для которых измерения теплоёмкостей не проводились. Оценочный расчёт S_{298}° можно выполнить по следующему уравнению:

$$S_{298}^\circ = \left(-88.1 + \frac{1}{2} S_{298}^\circ(\text{O}_2) \right) \cdot (6 - \delta_0) + S_{298}^\circ(R) + S_{298}^\circ(\text{Ba}) + 2 \cdot S_{298}^\circ(\text{Co}) =$$

$$= 14.419 \cdot (6 - \delta_0) + 122.58 + S_{298}^\circ(R), \quad (24)$$

где $S_{298}^{\circ}(R)$, $S_{298}^{\circ}(Ba)$, $S_{298}^{\circ}(Co)$, $S_{298}^{\circ}(O_2)$ – стандартные энтропии редкоземельного металла, бария, кобальта и газообразного кислорода, соответственно, а $(6 - \delta_0)$ – содержание кислорода в двойном перовските при 298.15 К. Несмотря на простоту,

Таблица 6. Стандартные энтропии некоторых двойных перовскитов при 298.15 К, оцененные по уравнению (24)

$RBaCo_2O_{6-\delta}$	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
LaBaCo ₂ O _{5.9}	264.8
EuBaCo ₂ O _{5.54}	280.3
HoBaCo ₂ O _{5.35}	275.4
TbBaCo ₂ O _{5.40}	273.9
DyBaCo ₂ O _{5.35}	275.1

неопределённостью в самих экспериментальных значения. Оцененные по уравнению (24) величины S_{298}° двойных перовскитов с La, Eu, Ho, Tb и Dy, для которых теплоёмкость не исследовалась, приведены в таблице 6.

Приращение энтальпии при нагревании кобальтитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R - Pr, Nd, Gd$)

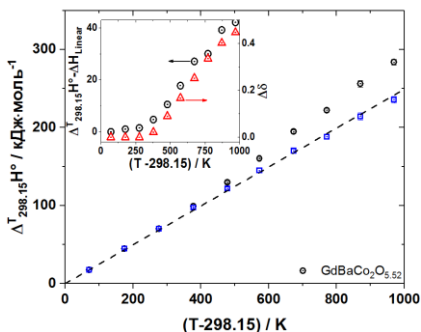


Рисунок 16 – Приращения энтальпии при нагревании $GdBaCo_2O_{5.52}$ в атмосфере воздуха. $\odot$ – результаты измерений; пунктирная линия – экстраполяция низкотемпературного тренда; $\square$ – приращения энтальпии образца с постоянным содержанием кислорода. На вставке показано изменение кислородной нестехиометрии при нагревании образца в условиях эксперимента и отклонение измеренных значений от низкотемпературного линейного тренда

$$\Delta_{298}^T H^{\circ}(\delta_0) = \Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^{\circ} - \int_{6-\delta_0}^{6-\delta} \Delta \bar{h}_O^T d(6 - \delta) \quad (25)$$

Рассчитанное таким образом $\Delta_{298}^T H^{\circ}(\delta_0)$ для $GdBaCo_2O_{5.52}$ показано на рисунке 16.

расчёт по уравнению (24) позволяет получать оценочные значения энтропии довольно близкие к экспериментально определённым. Так, для исследованных в настоящей работе кобальтитов стандартное отклонение рассчитанных по формуле (24) значений от приведённых в таблице 5, составляет 7.1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ или в среднем около 1.5%, что сопоставимо с

На рисунке 16 в качестве примера показаны результаты для $GdBaCo_2O_{5.52}$.

Видно, что при относительно низких температурах $\Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^{\circ}$ возрастает практически линейно с температурой, а затем начинает сильно отклоняться от первоначального тренда, причём величина отклонения, как показано на вставке рисунка 16, с ростом температуры изменяется симбатно с количеством кислорода, потерянным образцом при нагревании. Вклад от изменения состава образца в суммарное измеренное изменение энтальпии был рассчитан из относительной парциальной молярной энтальпии кислорода в оксиде, $\Delta \bar{h}_O^T$, которую вычисляли по модели дефектной структуры, обсуждавшейся выше, дифференцируя модельное уравнение по $(1/T)$ при фиксированном значении δ . Приращения энтальпии при нагревании образца двойного перовскита постоянного состава, $\Delta_{298}^T H^{\circ}(\delta_0)$, рассчитывали следующим образом:

Для расчёта сглаженных значений теплоёмкости, приращения энтальпии и энтропии при нагревании образцов исследованных двойных перовскитов с постоянным содержанием кислорода температурные зависимости $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ были описаны при помощи уравнения:

$$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) = \int_{298.15}^T C_E dT \quad (26)$$

Функция C_E задаётся следующим образом:

$$C_E = \frac{3RN}{1-\alpha T} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \left(\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1 \right)^{-2}, \quad (27)$$

где N , R , θ_E и α – количество атомов в формульной единице соединения, универсальная газовая постоянная, характеристическая температура Эйнштейна и коэффициент, позволяющий учесть различие между C_p и C_v соответственно. Параметры θ_E и α , определённые в результате минимизации суммы квадратов отклонений функции (26) от экспериментальных температурных зависимостей $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ исследованных двойных перовскитов, представлены в таблице 7. Видно, что они практически совпадают для образцов, содержащих Pr и Nd.

Таблица 7. Параметры уравнения (26)

RBaCo ₂ O _{6-δ}	θ_E^* / K	$\alpha \cdot 10^4^* / K^{-1}$	r^{2**}
PrBaCo ₂ O _{5.77}	363.9±2.0	2.20±0.10	0.9999
NdBaCo ₂ O _{5.65}	365.0±3.6	2.22±0.10	0.9997

* Число после знака «±» представляет расширенную неопределённость результата, определённую из суммарной стандартной неопределённости и коэффициента охвата $k = 2$ (доверительная вероятность ≈95%); ** коэффициент детерминации.

В случае GdBaCo₂O_{5.52} температурную зависимость $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ разбивали на 3 участка: 298.15-347.2 K, 347.2-750.5 K и >750.5 K, – т.к. в диапазоне от 298 до 1300 K имеет место 3 фазовых перехода. Затем каждый участок описывали линейной зависимостью, из угла наклона которой находили C_p .

Для всех исследованных RBaCo₂O_{6-δ}, используя сглаженные значения C_p , рассчитывали приращение стандартной энтропии при нагревании образца постоянного состава, $\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0)$, и приведённую функцию Гиббса, $\Phi^\circ = S_{298}^\circ - \frac{\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)}{T}$. Полученные в результате значения суммированы в таблице 8.

Таблица 8. Термодинамические свойства кобальтитов RBaCo₂O_{6-δ}

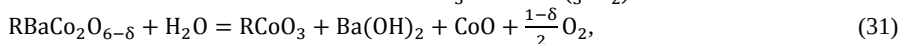
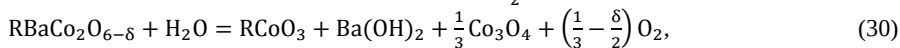
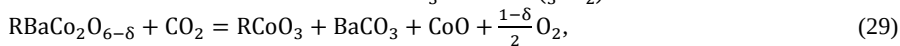
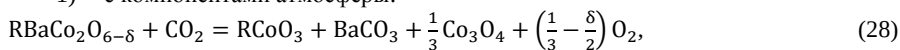
Таблица 6. Термодинамические характеристики соединений PrBaCo ₂ O _{5.77} , NdBaCo ₂ O _{5.65} и GdBaCo ₂ O _{5.52}												
T / K	PrBaCo ₂ O _{5.77}				NdBaCo ₂ O _{5.65}				GdBaCo ₂ O _{5.52}			
	$C_p / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) / \frac{кДж}{моль}$	$\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0) / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$\Phi^\circ / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$C_p / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) / \frac{кДж}{моль}$	$\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0) / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$\Phi^\circ / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$C_p / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) / \frac{кДж}{моль}$	$\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0) / \frac{Дж}{моль \cdot K}$	$\Phi^\circ / \frac{Дж}{моль \cdot K}$
298.15	230.7	0	0	284.10	226.6	0	0	282.60	235.7	0	0	258.90
300	231.1	0.43	1.43	284.10	227.0	0.42	1.40	282.60	237.7	0.44	1.47	258.90
400	249.5	24.54	70.66	293.42	244.7	24.08	69.34	291.75	247.2	27.66	79.69	269.44
500	262.1	50.14	127.75	311.57	256.5	49.16	125.27	309.55	247.2	52.38	134.86	288.99
600	272.3	76.86	176.46	332.45	266.0	75.29	172.89	330.01	247.2	77.10	179.93	310.32
700	281.7	104.56	219.15	353.88	274.6	102.31	214.55	350.99	247.2	101.82	218.03	331.47
800	290.7	133.17	257.35	374.99	282.8	130.17	251.75	371.64	250.8	129.81	255.39	352.03
900	299.8	162.68	292.12	395.46	290.9	158.84	285.53	391.64	250.8	154.89	284.93	371.73
1000	309.1	193.11	324.18	415.18	299.1	188.32	316.60	410.88	250.8	179.97	311.35	390.28
1100	318.7	224.48	354.09	434.12	307.6	218.64	345.51	429.34	250.8	205.05	335.26	407.75
1200	328.7	256.82	382.24	452.32	316.4	249.82	372.65	447.06	250.8	230.13	357.08	424.20
1300	339.2	290.19	408.96	469.83	325.6	281.90	398.33	464.09	250.8	255.21	377.16	439.74
$\Delta_f H_{298}^\circ = -2081 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ $S_{298}^\circ = 284.1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f S_{298}^\circ = -504.1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f G_{298}^\circ = -1930.70 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\Delta_{298.15}^\circ H^\circ = -42.18 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$				$\Delta_f H_{298}^\circ = -2105 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ $S_{298}^\circ = 282.6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f S_{298}^\circ = -491.01 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f G_{298}^\circ = -1958.61 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\Delta_{298.15}^\circ H^\circ = -41.56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$				$\Delta_f H_{298}^\circ = -2018 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ $S_{298}^\circ = 258.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f S_{298}^\circ = -497.61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f G_{298}^\circ = -1869.64 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\Delta_{298.15}^\circ H^\circ = -38.67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$				

Исследование химической совместимости электродных материалов на основе двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с компонентами газовой атмосферы и с оксидными твёрдыми электролитами

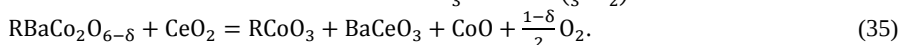
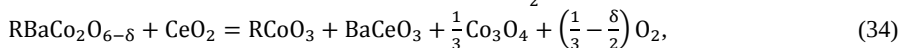
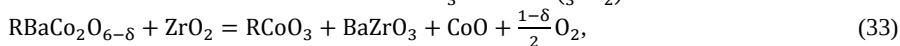
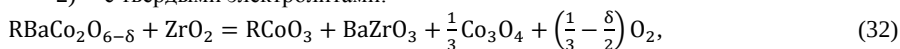
Двойные перовскиты благодаря высоким транспортным характеристикам рассматриваются в качестве весьма перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, поэтому представляет большой практический интерес оценка их термодинамической стабильности по отношению к химическому взаимодействию с распространёнными оксидными твёрдыми электролитами как с кислород-ионной, так и с протонной проводимостью, а также с типичными компонентами рабочей атмосферы, такими как CO_2 и H_2O . Такая оценка необходима для понимания долговременного поведения ТОТЭ, т.к. зачастую результаты кратковременных экспериментов по отжигу смесей исследуемых материалов, в значительной степени обусловлены кинетическими затруднениями, характерными для твердофазных взаимодействий, противоречивы и не позволяют делать выводов о долговременном поведении материалов в контакте друг с другом.

С учётом имеющихся термодинамических данных в настоящей работы была проанализирована термодинамическая возможность протекания следующих реакций взаимодействия:

1) с компонентами атмосферы:



2) с твёрдыми электролитами:



Изменение функции Гиббса в реакциях (28)-(35) в зависимости от температуры вычисляли с учётом изменения состава двойных перовскитов по кислороду по уравнению:

$$\Delta_r G_i(T, \delta) = \Delta_r G_{i,\delta_0}^\circ(T) - \frac{RT}{2}(\delta - \delta_0)\ln(p\text{O}_2) + aRT\ln(p\text{O}_2) - RT\ln(pX), \quad (36)$$

где $\Delta_r G_i(T, \delta)$, $\Delta_r G_{i,\delta_0}^\circ(T)$, R , a , pX – изменение функции Гиббса реакции (28)-(35) при данных температуре и составе, $6-\delta$, двойного перовскита; стандартное изменение функции Гиббса реакции при данной температуре и фиксированном содержании кислорода, $6-\delta_0$, в двойном перовските; универсальная газовая постоянная; стехиометрический коэффициент перед газообразным кислородом в реакциях (28)-(35); парциальное давление углекислого газа или паров воды, соответственно. $\Delta_r G_{i,\delta_0}^\circ(T)$ рассчитывали с использованием термодинамических функций для двойных перовскитов с постоянным содержанием кислорода (см. таблицу 8). $p\text{O}_2$ при расчёте принимали равным 0.21 атм. При этом парциальном давлении кислорода оксид кобальта Co_3O_4 устойчив до температуры 1181 К [16], поэтому реакции (28) и (29) рассматривали

совместно, тоже самое относится и к процессам (30) и (31), (32) и (33), (34) и (35). Вычисленные по уравнению (36) изменения функции Гиббса показаны на рисунке 17 в зависимости от температуры.

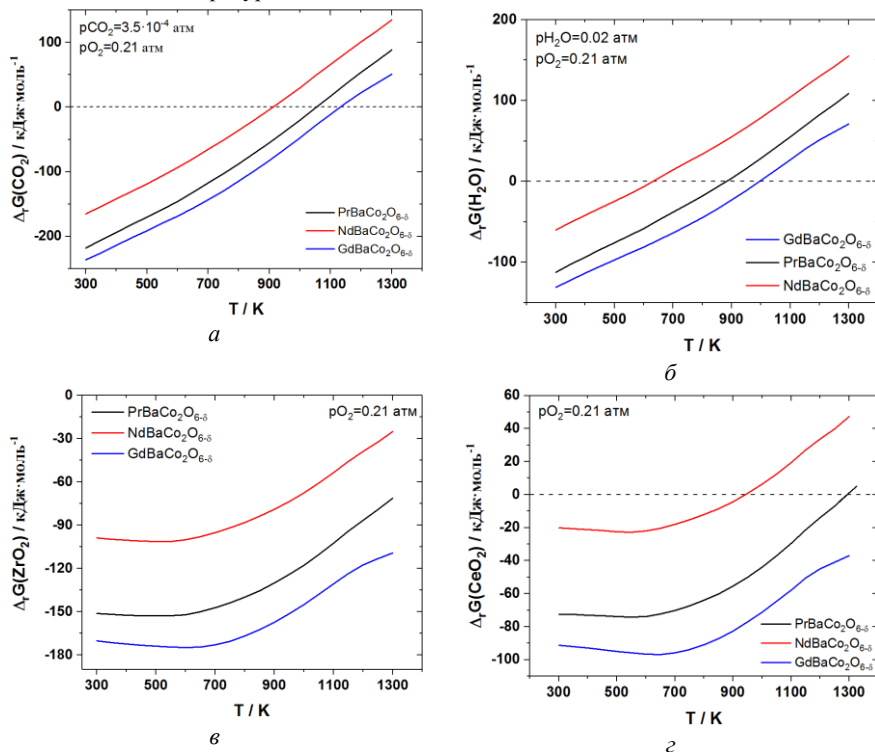


Рисунок 17 – Изменение функции Гиббса реакций (28)-(35) взаимодействия двойных перовскитов с CO_2 (а), H_2O (б), ZrO_2 (в) и CeO_2 (г) в зависимости от T . При $T \leq 1188 \text{ К}$ $\Delta_r G_i$ соответствует реакции, в которой участвует Co_3O_4 , при $T > 1188 \text{ К}$ – CoO .

Как видно из представленных рисунков исследованные двойные перовскиты в той или иной мере способны к химическому взаимодействию со всеми рассматриваемыми веществами. Из трёх исследованных кобальтитов наименее устойчивым во всех случаях является Gd-содержащий оксид.

Наиболее неблагоприятная ситуация имеет место в случае взаимодействия с ZrO_2 , т.к. изменение функции Гиббса во всём рассмотренном диапазоне температур отрицательно для всех исследованных двойных перовскитов.

В случае CeO_2 , функция Гиббса соответствующих реакций возрастает с температурой и для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ становится положительной при высоких температурах, т.е. оба оксида выше некоторой температуры не должны взаимодействовать с CeO_2 , правда, стоит отметить, что эта граничная температура находится за пределами рабочего диапазона среднетемпературного топливного элемента (770-1073 К). Что касается $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, то этот двойной перовскит должен химически

взаимодействовать с CeO_2 при всех исследованных температурах, как видно из рисунка 17.

Изменение функции Гиббса с температурой в реакциях взаимодействия кобальтитов с газообразными H_2O и CO_2 ведёт себя подобно $\Delta_r G_i$ в случае взаимодействия с CeO_2 с той разницей, что граничная температура, при которой двойные перовскиты оказываются устойчивыми в контакте с рассматриваемыми газами значительно ниже, чем для взаимодействия с CeO_2 , и для H_2O она ниже, чем для CO_2 .

Таким образом, проведённые расчёты показывают, что изучаемые двойные перовскиты в общем имеют невысокую стабильность в диапазоне средних температур, 700–1100 К, в котором их предполагается использовать в ТОТЭ. По-видимому, единственными твердыми электролитными материалами, с которыми они не будут химически взаимодействовать, являются цирконаты и цераты бария. Последние являются известными протонными проводниками, проводимость в которых возникает за счёт протекания в диапазоне средних температур процесса гидратации, т.е., если от CO_2 можно сравнительно легко избавиться, пропустив газ, омывающий катод, через подходящий адсорбент, то избежать присутствия паров воды в катодном пространстве не представляется возможным. В результате можно ожидать, что будет происходить

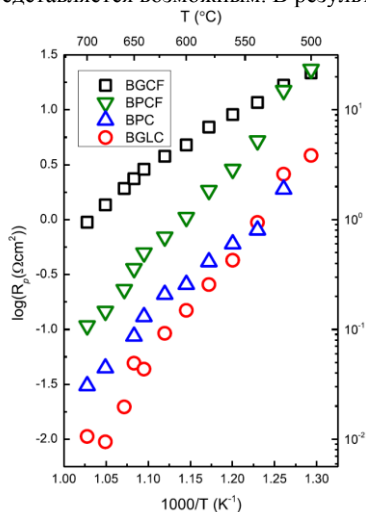


Рисунок 18 – Поляризационное сопротивление катодов

$\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ (BPCF),

$\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (BGCF),

$\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC),

$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BPC) в контакте с твёрдым электролитом

$\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$. Атмосфера –

увлажнённый кислород, $p_{\text{O}_2}=1$ атм, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.027$ атм.

постепенное превращение двойного перовскита в смесь кобальтита соответствующего редкоземельного элемента, оксида кобальта и гидроксида бария. Насколько быстро будет происходить этот процесс зависит от особенностей кинетики этой реакции, с учётом не слишком высоких рабочих температур твердооксидного протон-проводящего топливного элемента можно надеяться, что скорость деградации катодного материала не будет высокой.

Кроме того, можно предположить, что на начальных стадиях, электрохимические характеристики катодов на основе кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, не должны существенно ухудшаться.

Действительно, образующиеся кобальтиты RCO_3 имеют высокую общую электропроводность [17], а Ba(OH)_2 , будучи гигроскопичным, во влажной атмосфере сообщает катодному материалу некоторую долю протонной проводимости, т.е., против ожидания, частичный гидролиз катодного материала может быть даже выгоден для улучшения его электрохимической

активности в контакте с протон-проводящим электролитом. Таким образом, при прочих равных условиях увеличение глубины протекания реакции взаимодействия исследованных двойных перовскитов с водой может способствовать их электрохимической активности, как катодов в протон-проводящем твердооксидном топливном элементе, по крайней мере в краткосрочной перспективе, пока процесс разрушения кобальтита $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ не зашёл слишком далеко. Действительно, исследование поляризационного сопротивления катодов на основе двойных перовскитов в контакте с протон-проводящим твёрдым электролитом $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ показывает, как видно из рисунка 18, что поляризационное сопротивление катодов на основе железозамещённых двойных перовскитов ($\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$) оказывается выше, чем у соответствующих кобальтитов, не содержащих железа ($\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$). При этом первые имеют более низкую энтальпию образования, чем вторые, и, следовательно (при условии, что энтропии замещённых и не замещённых образцов сопоставимы), должны иметь меньшее сродство к химическому взаимодействию с парами воды. Хотя в настоящей работе (см. рисунок 19), как и в [18-20], наблюдалась "гидратация" различных двойных перовскитов, которую можно интерпретировать как

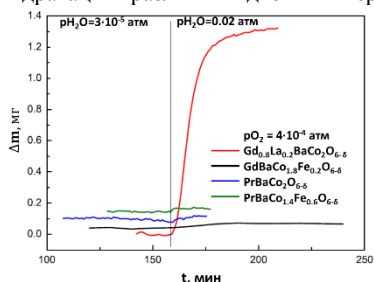


Рисунок 19 – Изменение массы различных образцов двойных перовскитов при 673 К после переключения атмосферы с сухого аргона на увлажнённый. Стартовый вес образца ~2.5 г.

образования на поверхности его продуктов, содержащих водород [18,21]. Таким образом, наряду с другими факторами, гипотеза о положительном влиянии химического взаимодействия с водой на электрохимические характеристики катодов на основе двойных перовскитов вполне имеет право на существование, а природа низкого поляризационного сопротивления должна исследоваться и обсуждаться в том числе в контексте термодинамической стабильности материала в конкретных рабочих условиях.

Заключение

В настоящей работе систематически исследованы сложные оксиды с общей формулой $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y}$), как недопированные, так и допированные по А- и В-подрешёткам, относящиеся к группе двойных перовскитов, перспективных в качестве материалов для различных электрохимических устройств для преобразования энергии. В результате показана взаимосвязь между составом исследованных оксидов, их кристаллической и дефектной структурой и термодинамическими свойствами. На этой основе проанализирована устойчивость

внедрение молекул воды в их кристаллическую решётку и заполнение вакансий кислорода, в пользу приведенных выше рассуждений говорят результаты детальных исследований методом вторичной ионной масс-спектрометрии [18,21] с профилированием по глубине образца. Было установлено [18,21], что в объёме образца двойного перовскита атомов водорода не обнаруживается, все они локализуются на внешней поверхности или на стенках имевшихся пор. Причём распределение атомов водорода сильно неоднородное. Всё это свидетельствует в пользу локально протекающего химического взаимодействия и

исследованных кобальтитов по отношению к химическому взаимодействию с компонентами рабочей газовой атмосферы катодного пространства твердооксидного топливного элемента и с материалами наиболее распространённых оксидных твердых электролитов.

Наиболее важными являются следующие конкретные результаты работы:

1. Кристаллическая структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y}$; $\text{M} = \text{Fe, Cu}$) исследована в зависимости от природы и концентрации допанта в А- и В-подрешётках, температуры и парциального давления кислорода в интервалах 298 – 1273 К и 10^{-3} –0.21 атм. Изменение параметров ячейки в ряду двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с R от La до Ho было объяснено совокупным влиянием двух факторов: уменьшением радиуса катиона РЗЭ и понижением содержания кислорода. Первое приводит к анизотропному уменьшению параметров ячейки и объема, а второе – к расширению элементарной ячейки в плоскости **ab** и сжатию вдоль оси **c**. К этим же двум факторам сводится и объяснение влияния допирования по А- и В-подрешёткам на кристаллическую структуру двойных перовскитов.
2. Впервые определены границы областей гомогенности твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr, Gd}$; $\text{M} = \text{Fe, Cu}$), которые могут быть получены в следующих интервалах составов: для $\text{R} = \text{Pr}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x=0-1$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x=0-0.6$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Cu} - x=0-0.4$.
3. Впервые показана невозможность получения однофазных твёрдых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с замещением лантаном по подрешётке гадолиния при синтезе в атмосфере воздуха. Обнаружено, что в этих условиях происходит перераспределение элементов между подрешётками Gd и Ba, так что часть La переходит в подрешётку бария, избыток которого выделяется в виде кобальтита с составом близким к $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Вместе с тем, возможно одновременное допирование лантаном по подрешёткам Gd и Ba, позволяющее получить однофазные твёрдые растворы состава $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $x=0-0.2$, $y=0-0.05$.
4. Кристаллическая структура ряда замещённых и незамещённых двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$; $\text{M} = \text{Fe}$) впервые исследована в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что в Gd-содержащих двойных кобальтитах, $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), при нагревании в атмосфере воздуха имеет место фазовый переход с изменением симметрии решётки с ромбической (пр. гр. Pmmm) на тетрагональную (пр. гр. P4mmm), причём этот переход для составов с $0 \leq x \leq 0.1$ наблюдается практически при одинаковой температуре около 475 °С, а при дальнейшем увеличении количества железа температура перехода сначала несколько увеличивается, до 515 °С при $x=0.2$, а затем резко падает до 445 °С при $x=0.4$. Немонотонное изменение температуры фазового перехода объяснено совокупностью двух факторов: 1) увеличением количества кислорода и средней энтропии восстановления двойного перовскита с ростом концентрации железа и 2) влиянием беспорядка в распределении кобальта и железа по В-подрешётке двойного перовскита. Кроме того, впервые показано, что на структурный переход $\text{P4/mm} - \text{Pmmm}$ в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ (где R – РЗЭ), влияет не только содержание кислорода, как считалось ранее, но и температура, и количество и природа допанта.

5. Впервые показано, что изменение содержания кислорода приводит к анизотропному изменению параметров ячеек двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – PЗЭ), причём при увеличении индекса кислородной нестехиометрии наблюдается расширение элементарной ячейки в плоскости **ab** и сжатие вдоль оси **c**. Первое связано с увеличением среднего радиуса катионов кобальта вследствие их восстановления, а второе – с изменением межслоевого расстояния при изменении степени заполнения кислородных позиций в слоях редкоземельного элемента.
6. Впервые детально исследован обратимый переход между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой, определены границы областей (Т и $p\text{O}_2$) существования этих модификаций. Показано, что переход из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченную со структурой двойного перовскита сопровождается большими диффузионными затруднениями и протекает через стадию образования кинетически стабилизированного промежуточного продукта с сильной доменной текстурой. Благодаря высокой плотности протяженных дефектов особенностью этого промежуточного продукта является высокая способность к обратимому кислородному обмену с окружающей атмосферой уже при температурах в диапазоне 70-200°C, что является уникальным и делает такой материал весьма перспективным в качестве катодного материала твердооксидного топливного элемента.
7. Впервые набором взаимодополняющих методов исследовано содержание кислорода в широком ряду двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Y, Ho; M – Fe, Mn, Cu; $x=0-0.6$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, построены $p\text{O}_2$ -Т-δ диаграммы этих оксидов. Показано, что при всех температурах на воздухе содержание кислорода в незамещённых кобальтитах изменяется симбатно с радиусом редкоземельного элемента. Допирование железом и марганцем приводит к уменьшению кислородного дефицита вследствие возрастания энергии решётки, а также вследствие большей склонности железа и марганца к степени окисления +4 по сравнению с кобальтом из-за разницы в электроотрицательностях. Показано, что в случае допирования железом основное значение имеет первая причина, при допировании марганцем прослеживается влияние обоих факторов. Допирование медью по В-подрешётке оказывает обратное влияние – содержание кислорода уменьшается.
8. С использованием экспериментально определённых $p\text{O}_2$ -Т-δ диаграмм рассчитаны парциальные молярные энтальпия и энтропия кислорода в незамещённых двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – PЗЭ). Показано, что обе величины изменяются с содержанием кислорода сходным образом независимо от природы катиона PЗЭ в А-подрешётке. Последняя также слабо влияет на величину парциальной молярной энтропии кислорода, и за исключением $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ остальные двойные перовскиты имеют довольно близкие её значения. Найдено, что парциальная молярная энтальпия постепенно возрастает в ряду R от Y, Ho до La, т.е. с увеличением радиуса катиона PЗЭ. Допирование железом по В-подрешётке практически не оказывает влияния на парциальную молярную энтропию кислорода, в то время как $\Delta\bar{h}_\text{O}$ слабо возрастает с концентрацией введенного железа. Влияние меди выражено

значительно сильнее. Даже небольшая её добавка приводит к значительному уменьшению как $\Delta \bar{h}_O$, так и $\Delta \bar{s}_O$.

9. С использованием данных по кислородной нестехиометрии впервые выполнен анализ равновесия точечных дефектов в решётке двойных перовскитов, установлена модель дефектной структуры, позволяющая адекватно описать поведение кислородной нестехиометрии с температурой и парциальным давлением кислорода, в ряду двойных перовскитов впервые определены термодинамические параметры квазихимических реакций. Показано, что они закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ до $\text{Ho(Y)BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последнего стандартная энтальпия образования вакансий кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент, снижается, а энтропия возрастает. Одновременно с этим локализация вакансий кислорода в слоях редкоземельного элемента становится более выгодной, о чём свидетельствует уменьшение стандартной энтальпии соответствующей квазихимической реакции. К противоположному результату приводит допирование исследованных кобальтитов по В-подрешётке железом. Стандартная энтальпия диспропорционирования кобальта, в свою очередь, изменяется в довольно узких пределах, несколько возраста с увеличением радиуса РЗЭ катиона, причём допирование по В-подрешётке железом или медью практически не оказывает влияния на термодинамику диспропорционирования кобальта.
10. Впервые изучена термодинамика образования ряда кобальтитов со структурой двойного перовскита, определены стандартные энтальпии образования $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с R – La, Pr, Nd, Gd при 298 К. Впервые построена их зависимость от содержания кислорода в указанных образцах.
11. Впервые измерена изобарная теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$, $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при низких температурах в диапазоне 2-350 К. Выполнена её экстраполяция к 0 К и впервые рассчитана стандартная энтропия при 298.15 К, определены температуры фазовых переходов, связанных с магнитным поведением исследованных двойных перовскитов.
12. Впервые предложена эмпирическая формула, позволяющая выполнять оценку энтропии кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 298.15 К с неопределённостью ~1.5-2.0%. По этой формуле оценены значения стандартной энтропии $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.92}$, $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.54}$, $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.33}$, $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.40}$, $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.35}$. Для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ впервые определены приращения энтальпии при нагревании этих сложных оксидов в атмосфере воздуха. Показано, что кислородный обмен вносит существенный вклад в измеряемые значения приращения энтальпии, которые были скорректированы, используя результаты анализа дефектной структуры, для учёта изменения содержания кислорода при нагревании указанных оксидов в атмосфере воздуха. Впервые рассчитаны изобарные теплоёмкости $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в диапазоне высоких температур 298-1273 К. Обсуждена природа фазового перехода ромбической модификации $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в тетрагональную. Показано, что энтропии этого перехода может быть оценена как изменение конфигурационной составляющей вследствие упорядочения вакансий кислорода.

Результаты исследования термодинамически свойств кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были использованы для оценки их химической совместимости с компонентами рабочей атмосферы и с наиболее распространенными твердыми электролитами. В результате показано, что изучаемые двойные перовскиты имеют невысокую стабильность в диапазоне средних температур, 700-1100 К, в котором их предполагается использовать в топливных элементах. По-видимому, единственными твердыми электролитными материалами, с которыми они не будут химически взаимодействовать, являются цирконаты и цераты бария. В последнем случае, однако, возможно химическое взаимодействие исследованных кобальтитов с парами воды. В результате будет происходить постепенное превращение двойного перовскита в смесь кобальтита соответствующего редкоземельного элемента, оксида кобальта и гидроксида бария. Выдвинуто предположение, что такой процесс деградации на начальном этапе может способствовать высоким электрохимическим характеристикам исследованных кобальтитов.

Список цитированной литературы

1. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, closely related to the “112” structure // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
2. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. Transport and magnetic properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO_2 planes over a wide range of electron and hole doping // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 134414-1 – 134414-28.
3. Tarancón A., Marrero-López D., Peña-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite // *Solid State Ionics* – 2008. – V. 179. – P. 611–618.
4. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. Ising-like spin anisotropy and competing antiferromagnetic-ferromagnetic orders in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ single crystals // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – P. 227201–227205
5. Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Chemical Society Reviews.* – 2008 – V.37. – No.8. – P. 1568-1578.
6. Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Leonidova O.N., Kozhevnikov V.L. Thermodynamic and structural properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // *Russian Journal of Inorganic Materials.* – 2006. – V. 42. – P. 196–201.
7. Rautama E.-L., Karppinen M. R-site varied series of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$) compounds with precisely controlled oxygen content, *Journal of Solid State Chemistry.* – 2010. – V. 183. – P. 1102–1107.
8. Miao P., Lin X., Lee S., Ishikawa Y., Torii S., Yonemura M., Ueno T., Inami N., Ono K., Wang Y., Kamiyama T. Hole-doping-induced melting of spin-state ordering in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5+x}$, *Physical Review B.* – 2017. – V. 95. – 125123.
9. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica.* – 1976. – V. A32. – P. 751-767.
10. Wieckowsky J., Gutowska M.U., Szewczyk A., Lewinska S., Conder K., Pomjakushina E., Gnezdilov V.P., Gnatchenko S.L., Thermal properties of layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$ and Tb) // *Physical Review B.* – 2012. – V. 86. – article No. 054404.

11. Gutowska M.U., Wieckowsky J., Szewczyk A., Kolesnik S., Dabrowski B., Kowalczyk M., Pietosa J., Nedelko N., Minikayev R. Thermal properties of the $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ compositions ($0 \leq x \leq 0.2$). // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 670. – P. 175-181.
12. Jiráček Z., Hejtmánek J., Knížek K., Maryško M., Novák P., Šantavá E., Naito T., Fujishiro H. Ground-state properties of the mixed-valence cobaltites $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – 216006 (12pp).
13. Knížek K., Jiráček Z., Novák P., de la Cruz C. Non-collinear magnetic structures of TbCoO_3 and DyCoO_3 // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 28. – P. 26-30.
14. Jiráček Z., Hejtmánek J., Knížek K., Novák P., Šantavá E., Fujishiro H. Magnetism of perovskite cobaltites with Kramers rare-earth ions // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – 17E118 (3pp).
15. Novák P., Knížek K., Maryško M., Jiráček Z., Kuneš J. Crystal field and magnetism of Pr^{3+} and Nd^{3+} ions in orthorhombic perovskites // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – 446001 (8pp).
16. Mayer N.A., Cupid D.M., Adam R., Reif A., Rafaja D., Seifert H.J. Standard enthalpy of reaction for the reduction of Co_3O_4 to CoO // *Thermochimica Acta*. – 2017. – V. 652 – P. 109-118.
17. Hashimoto H., Kusunose T., Sekino T. Influence of ionic sizes of rare earths on thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxides RCoO_3 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 484. – P. 246-248.
18. Téllez Lozano H., Druce J., Cooper S.J., Kilner J.A. Double perovskite cathodes for proton-conducting ceramic fuel cells: are they triple mixed ionic electronic conductors? // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – V. 18. – P. 977-986.
19. Grimaud A., Mauvy F., Bassat J.M., Fourcade S., Rocheron L., Marrony M., Grenier J.C. Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H^+ -SOFC Cathodes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – P. B683-B694.
20. Goupil G., Delahaye T., Sala B., Lefebvre Joud F., Gauthier G. Selection and study of basic layered cobaltites as mixed ionic–electronic conductors for proton conducting fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 263. – P. 15-22.
21. Leonard K., Druce J., Thoretton V., Kilner J.A., Matsumoto H.. Exploring mixed proton/electron conducting air electrode materials in protonic electrolysis cell // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 319. – P. 218-222.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

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

1. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Urusov I.V., Zuev A.Y. Thermodynamics of formation of double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}; \text{X} = 0, 0.2$) // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 519. – P. 12–15. (0.25 п.л./0.063 п.л.) Scopus, WoS
2. Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Tsvetkov D.S., Voronin V.I., Cherepanov V.A. Crystal structure and physicochemical properties of layered perovskite-like phases $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – T. 85. – №3. – P. 427-432. (0.25 п.л./0.05 п.л.) Scopus, WoS

3. Ivanov I.L., Tsvetkov D.S. The crystal structure and oxygen nonstoichiometry of layered perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$) // *Physics of Particles and Nuclei Letters*. – 2011. – Т. 8. – №10. – P. 1056-1057. (0.125 п.л./0.063п.л.) Scopus, WoS
4. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Y. Oxygen nonstoichiometry, crystal and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 2012. – Т. 218. – P. 13-17. (0.31 п.л./0.10п.л.) Scopus, WoS
5. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Y. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – Т. 199. – P. 154-159. (0.25 п.л./0.083п.л.) Scopus, WoS
6. Tsvetkova N.S., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S. Investigation of $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.2$) – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Т. 243. – P. 403-408. (0.25 п.л./0.083п.л.) Scopus, WoS
7. Zuev A.Y., 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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Т. 161. – №11. – P. F3032-F3038. (0.44 п.л./0.15п.л.) Scopus, WoS
8. Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Tsvetkova N.S., Sereda V.V., Kiselev E.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (RE=Gd, Pr) // *Thermochimica Acta*. – 2014. – Т. 578. – P. 28-32. (0.31 п.л./0.052п.л.) Scopus, WoS
9. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ double perovskites // *Dalton Transactions*. – 2014. – Т. 43. – №31. – C. 11862-11866. (0.31 п.л./0.078п.л.) Scopus, WoS
10. Tsvetkov D.S., Ananjev M.V., Eremin, V.A., Zuev, A., Kurumchin, E. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Dalton Transactions*. – 2014. – Т. 43. – №42. – C. 15937-15943. (0.44 п.л./0.088п.л.) Scopus, WoS
11. Tsvetkov D.S., Tsvetkova N.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Composite Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *ECS Transactions*. – 2015. – Т. 68. – №1. – C. 965-976. (0.75 п.л./0.125п.л.) Scopus, WoS
12. Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S., Argirusis, C., Sourkouni, G., Prünke, S., Norby, T. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells // *Solid State Ionics*. – 2015. – Т. 278. – C. 120-132. (0.81 п.л./0.10п.л.) Scopus, WoS
13. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Mechano-Chemical Coupling in Double Perovskites as Energy Related Materials // *ECS Transactions*. – 2016. – Т. 72. – №24. – C. 21-35. (0.94 п.л./0.188п.л.) Scopus, WoS
14. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Т. 4. – №5. – C. 1962-1969. (0.5 п.л./0.125п.л.) Scopus, WoS
15. Telegin S.V., Zuev A.Yu., Naumov S.V., Patrakov E.I., Tsvetkov D.S. Synthesis, Single Crystal Growth, and Properties of Cobalt Deficient Double Perovskite $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$

- ($x = 0-0.1$) // Journal of Chemistry. – 2017. – Т. 2017. – С. 3057873. (0.31 п.л./0.062п.л.) Scopus, WoS
16. Ananyev M.V., Eremin V.A., Tsvetkov D.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Zuev A.Yu., Fetisov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) with double perovskite structure // Solid State Ionics. – 2017. – Т. 304. – С. 96-106. (0.69 п.л./0.086п.л.) Scopus, WoS
 17. Malyshkin D.A., Novikov A.Yu., Sereda V.V., Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. In Situ and ex Situ Study of Cubic $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ to Double Perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ Transition and Formation of Domain Textured Phases with Fast Oxygen Exchange Capability // Inorganic Chemistry. – 2018. – Т. 57. – №19. – С. 12409-12416. (0.5 п.л./0.083п.л.) Scopus, WoS
 18. Malyshkin D., Novikov A., Tsvetkov D., Zuev A. Preparation, oxygen nonstoichiometry and defect structure of double perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Materials Letters. – 2018. – Т. 229. – С. 324-326. (0.19 п.л./0.048п.л.) Scopus, WoS
 19. Tsvetkov D., Tsvetkova N., Ivanov I., Malyshkin D., Sereda V., Zuev A. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Composite Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Stability and Cation Interdiffusion. // Energies. – 2019. – V.12. – P. 417. (0.75 п.л./0.125п.л.) Scopus, WoS
 20. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sednev A.L., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Double perovskites $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}; \text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) as energy-related materials: an overview // Pure and Applied Chemistry. – 2019. – Т. 91. – №6. – С. 923-940. (1.125 п.л./0.188п.л.) Scopus, WoS
 21. Tsvetkov D.S., Sednev-Lugovets A.L., Sereda V.V., Malyshkin D.A., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Redox energetics and enthalpy increments of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Thermochimica Acta. – 2020. – Т. 686. – С. 178562. (0.375 п.л./0.063п.л.) Scopus, WoS
 22. Malyshkin D., Novikov A., Ivanov I., Sereda V., Tsvetkov D., Zuev A. The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 845. – С. 156309. (0.44 п.л./0.073п.л.) Scopus, WoS

Подписано в печать 01.04.2021 г. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1.5. Тираж 110 экз. Заказ № 37.

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

Центр оперативной печати ООО ПолиПринт