

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики,
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи



Седнев-Луговец Антон Леонидович

Термодинамическая устойчивость и физико-химические свойства двойных перовскитов
 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Зуев Андрей Юрьевич

Екатеринбург – 2020

Оглавление

Введение	4
1 Литературный обзор	10
1.1 Кристаллическая структура сложных оксидов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – редкоземельный элемент)	10
1.1.1 Влияние кислородной нестехиометрии на кристаллическую решетку $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	11
1.1.2 Влияние радиуса редкоземельного иона R^{3+} на кристаллическую структуру $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	16
1.1.3 Влияние температуры на кристаллическую структуру $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	19
1.2 Термодинамическая устойчивость $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	20
1.3 Зависимость содержания кислорода $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры	26
1.3.1 Кислородная нестехиометрия $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	27
1.4 Электропроводность двойных перовскитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	30
1.5 Дефектная структура двойных перовскитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	33
1.6 Термодинамика двойных перовскитов	36
2 Постановка задачи исследования	38
3 Методика эксперимента	40
3.1 Синтез образцов	40
3.2 Метод рентгенофазового анализа	41
3.3 Изготовление керамических образцов	42
3.4 Измерение общей электропроводности	42
3.5 Кулонометрическое титрование	44
3.6 Термогравиметрический анализ	48
3.7 Методика определения абсолютной нестехиометрии прямым восстановлением образца в токе водорода	49
3.8 Определение абсолютной кислородной нестехиометрии окислительно-восстановительным титрованием	49
3.9 Метод гомогенизирующих отжигов	51
3.10 Калориметрия сброса	52
4 Результаты и их обсуждение	54
4.1 Особенности синтеза двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	54
4.2 Аттестация синтезированных $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	61
4.3 Термодинамическая устойчивость $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	63
4.4 Термодинамическая устойчивость $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	69
4.5 Содержание кислорода в $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) на воздухе	76
4.6 Анализ дефектной структуры $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R = Y, Ho)	77
4.7 Парциальная мольная энтальпия кислорода для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	84

4.8 Общая электропроводность $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	88
4.9 Энтальпия окисления и инкременты энтальпии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	91
Заключение	97
Список сокращений и условных обозначений.....	101
Список использованных источников	103

Введение

Актуальность темы

Оксидные перовскитоподобные материалы, обладающие смешанной электронной и кислородной проводимостью, становятся все более и более востребованными в наши дни как материалы для каталитических и магнитных систем, а также как устройства преобразования и сохранения энергии [1]. Среди этих соединений огромный научный и практический интерес представляют вещества со структурой двойного перовскита с общей формулой $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R – редкоземельный элемент. Эти сложные оксиды обладают уникальными свойствами, такими как высокая смешанная электронная и кислород-ионная проводимость, быстрый кислородный транспорт, широкий интервал изменения кислородной нестехиометрии. Особое внимание к этим веществам вызвано также возможностью тонкой подстройки их физико-химических свойств путем допирования в подрешетку Co и/или редкоземельного элемента, что позволяет получить материалы с желаемыми характеристиками [2–6], например, для катодов твердооксидных топливных элементов [6]. Тем не менее, общим недостатком данных материалов является высокий коэффициент термического расширения ($\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [6], практически в два раза превышающий КТР распространенных электролитных материалов. Выгодно в этой связи выделяются иттрий- и гольмий-содержащие двойные перовскиты, имеющие малые коэффициенты термического расширения [6–8]. Именно поэтому изучение данных соединений представляет особый интерес. Однако до настоящего момента данные двойные перовскиты исследовались только в структурном и прикладном аспектах, а такая критически важная информация об этих сложных оксидах, как область их термодинамической устойчивости осталась совершенно не изученной. Более того, до сих пор отсутствуют надежные данные о зависимости кислородной нестехиометрии и электропроводности этих двойных перовскитов от парциального давления кислорода, не проводился и анализ их дефектной структуры. Не исследованными в области высоких температур также остаются теплоемкости данных соединений, хотя знание этих свойств открывает путь к предсказанию их химической совместимости, например, с материалом электролита в твердооксидных топливных элементах.

Таким образом, отсутствие в литературе работ, посвященных ключевым физико-химическим свойствам двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, определяет актуальность настоящего исследования.

Степень разработанности темы исследования

Кристаллическая структура, коэффициент термо-ЭДС, электропроводность, магнитные свойства и их зависимость от содержания кислорода и температуры были детально изучены для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и, в меньшей степени, для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в области низких температур ($T < 200^\circ\text{C}$). Что

касается области высоких температур, то в литературе приводятся результаты различных исследований, посвященных определению зависимости электропроводности и содержания кислорода $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры на воздухе вплоть до 800°C , а также измерению сопротивления и поляризации топливных ячеек на основе этого материала, однако эти данные противоречивы. Значения одного и того же свойства, приводимые разными авторами, порой отличаются на порядок определяемой величины. В случае $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ситуация усугубляется ограниченным количеством работ, посвящённых исследованию данного соединения. Помимо этого, нерешенным остается вопрос об устойчивости данных веществ. В литературе имеются обрывочные сведения о том, что эти соединения разлагаются в определенных условиях, но до настоящего момента систематические исследования термодинамической устойчивости данных сложных оксидов не проводились. Кроме того, практически не исследованными остаются кислородная нестехиометрия и электропроводность двойных перовскитов иттрия и гольмия в зависимости от парциального давления кислорода. Остаются не изученными дефектная структура $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и термодинамические свойства данных соединений при высоких температурах. Отсутствие информации о ключевых физико-химических свойствах отмеченных двойных перовскитов является препятствием на пути применения этих материалов в устройствах преобразования и сохранения энергии.

Цель и задачи работы:

Настоящая работа направлена на определение термодинамических свойств и установление взаимосвязи физико-химических свойств с дефектной структурой соединений $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) в интервале их термодинамической устойчивости.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить оптимальные условия получения двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) и синтезировать их однофазные образцы.
2. Определить границы термодинамической устойчивости кобальтитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по отношению к их окислению и восстановлению с использованием независимых методов, а также установить соответствующие реакции разложения.
3. Определить зависимость содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры на воздухе методом термогравиметрического анализа, а также определить зависимость кислородной нестехиометрии данных соединений от температуры (T) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$) в области их термодинамической устойчивости методом кулонометрического титрования. На

основе полученных данных построить равновесные $pO_2 - T - \delta$ диаграммы исследуемых соединений.

4. На основе полученных в пункте 3 данных провести модельный анализ дефектной структуры двойных перовскитов $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и аналитически вывести модельную зависимость $\log(pO_2/atm) = f(\delta, T)$. Провести верификацию полученных моделей к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии в области термодинамической стабильности сложных оксидов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Y, Ho$) и определить стандартные энтальпии и энтропии реакций дефектообразования в этих соединениях.
5. Из верифицированного модельного уравнения дефектной структуры получить зависимость парциальной мольной энтальпии кислорода ($\Delta\bar{h}_O$) от кислородной нестехиометрии и температуры для соединений $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Y, Ho$) в области их термодинамической устойчивости.
6. В области термодинамической устойчивости двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Y, Ho$) измерить их общую электропроводность в зависимости от pO_2 и температуры.
7. Методом калориметрии сброса измерить инкременты энтальпии образцов $YBaCo_2O_{5.0}$, предварительно закаленных с температур 850 – 1050°C с шагом 50°C. Измерить инкременты энтальпии для образцов $YBaCo_2O_{5.33}$ и определить энтальпию окисления состава $YBaCo_2O_{5.0}$ в $YBaCo_2O_{5.33}$ при комнатной температуре.

Научная новизна:

1. Впервые проведено систематическое исследование процесса синтеза двойных перовскитов $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и выявлены оптимальные условия его проведения.
2. Впервые определены границы термодинамической устойчивости двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Y, Ho$) и установлены реакции их разложения.
3. Впервые получены достоверные данные по зависимости кислородной нестехиометрии изучаемых двойных перовскитов от температуры и pO_2 в области их термодинамической стабильности.
4. Впервые определена зависимость электропроводности кобальтитов $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры и pO_2 в области их термодинамической стабильности.
5. Впервые выполнен систематический модельный анализ дефектной структуры оксидных фаз $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Верификацией модельных уравнений к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии определены адекватные

модели разупорядочения, термодинамические свойства реакций дефектообразования и зависимости парциальных мольных энтальпий кислорода от кислородной нестехиометрии в этих соединениях.

6. Впервые показано, что в области термодинамической устойчивости двойных перовскитов $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ реакция диспропорционирования Co^{+3} не вносит заметный вклад в разупорядочение исследуемых двойных перовскитов.
7. Впервые определена зависимость инкрементов энтальпии от температуры для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,33}$.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Установленные пределы термодинамической стабильности и построенные равновесные $p\text{O}_2 - T - \delta$ диаграммы $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, а также полученные инкременты энтальпии и теплоемкости для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ являются фундаментальными справочными данными.
2. Результаты теоретического модельного анализа дефектной структуры иттрий- и гольмий-содержащих двойных перовскитов являются фундаментальным вкладом в развитие химии дефектов оксидных материалов.
3. Полученная информация об интервалах термодинамической стабильности, а также о зависимости электропроводности двойных перовскитов $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода в этой области является ключевой для создания эффективных катодов для твердооксидных топливных элементов на их основе.

Методология и методы исследования:

Для достижения поставленных задач был использован комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования:

1. Синтез образцов для исследования выполнен по глицерин-нитратной технологии.
2. Кристаллическая структура исследована при помощи методов рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские данные были получены на дифрактометрах Inel Equinox 3000, Dron-6 и Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha_1$ излучении в диапазоне углов $20 \leq 2\theta$, ($^\circ$) ≤ 90 .
3. Границы термодинамической устойчивости исследуемых соединений определяли несколькими независимыми методами: кулонометрическим титрованием, совмещённым с методом ЭДС, и методом измерения электропроводности. Кулонометрические измерения проводили на установке оригинальной конструкции.

4. Изменения относительной кислородной нестехиометрии проводили двумя независимыми методами: кулонометрическим титрованием и термогравиметрическим анализом на термовесах STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) и DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия).
5. Абсолютная кислородная нестехиометрия была определена двумя независимыми методами: дихроматометрическим титрованием на автоматическом титраторе Аквилон АТП-02 и методом прямого восстановления оксидов в потоке водорода непосредственно в термогравиметрической установке.
6. Общая электропроводность измерена четырехэлектродным методом на постоянном токе на установке оригинальной конструкции.
7. Инкременты энтальпии для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с разным содержанием кислорода были измерены методом высокотемпературной калориметрии сброса на калориметре МНТС 96 (SETARAM, Франция).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования процесса синтеза двойных перовскитов $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.
2. Результаты исследования интервалов термодинамической стабильности $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и реакций, протекающих на границах устойчивости.
3. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода, $\delta = f(p\text{O}_2, T)$, для двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$).
4. Зависимости электропроводности от температуры и парциального давления кислорода для сложных оксидов $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.
5. Теоретические модели дефектной структуры $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) и результаты их верификации с использованием экспериментальных данных $\delta = f(p\text{O}_2, T)$, полученных для этих соединений в настоящей работе.
6. Зависимости инкрементов энтальпии от температуры для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$.

Достоверность результатов и апробация работы:

Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и всероссийских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных журналах. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: IX International

conference of young scientists on chemistry „Mendeleev-2015”, Saint Petersburg, 2015; 20th International Conference on Solid State Ionics, Colorado, USA, 2015; 15th European Conference on Solid State Chemistry, Vienna, Austria, 2015; 21th International Conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, 2017; 16th IUPAC Conference on high temperature materials Chemistry, Yekaterinburg, Russia, 2018; Nonstoichiometric compounds VII, Miyazaki, Japan, 2019.

Работа выполнялась в рамках проектов РФФИ № 16-33-00188, № 16-33-00469, № 18-33-20243, РНФ № 18-73-00022, гранта Правительства Российской Федерации № 2019-220-07-7322

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 108 страницах, работа содержит 14 таблиц, 56 рисунков, список литературы – 116 наименований.

1 Литературный обзор

1.1 Кристаллическая структура сложных оксидов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – редкоземельный элемент)

Сложные оксиды $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ относятся к перовскитоподобным соединениям. Их кристаллическая структура может быть описана при помощи удвоенной вдоль оси «с» элементарной ячейки простого перовскита ABO_3 , показанной на рис. 1.1.1 а, в которой половина атомов, находящихся в А подрешетке, замещена на атомы Ва. Таким образом, формируется слоистая структура, которая может быть представлена в виде последовательности слоев $[\text{CoO}_2] - [\text{BaO}] - [\text{CoO}_2] - [\text{RO}_{1-\delta}]$, как показано на рисунке 1.1.1 б.

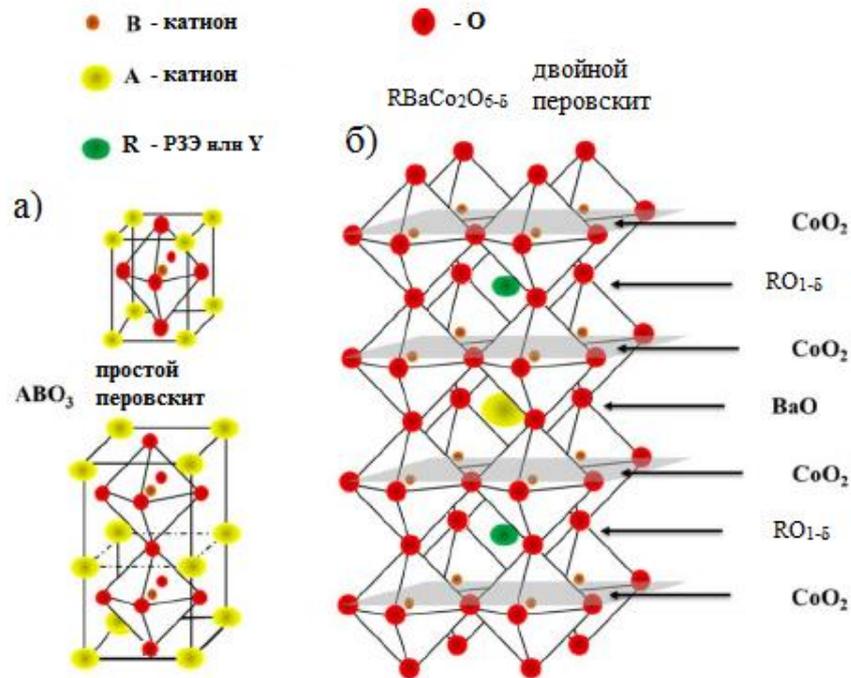


Рисунок 1.1.1 – Элементарные ячейки простого перовскита ABO_3 (а) и двойного перовскита (б)

Двойные перовскиты $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от радиуса редкоземельного иона, температуры и содержания кислорода могут иметь различную симметрию кристаллической решетки [2,3,5,6]. Важно отметить, что по мере увеличения значения δ вплоть до 1 кислородные вакансии образуются преимущественно в слоях редкоземельного элемента, что было показано экспериментально с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии [9] и с помощью квантово-химических расчетов [10].

1.1.1 Влияние кислородной нестехиометрии на кристаллическую решетку $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

При изменении заполненности слоев $\text{RO}_{1-\delta}$ кислородом в двойных перовскитах происходит последовательная смена различных типов кристаллических решеток. При достижении нестехиометрии $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ равной единице ($\delta = 1$), кислородные вакансии полностью заполняют слой $\text{RO}_{1-\delta}$, при этом все атомы Co имеют квадратно-пирамидальную координацию по кислороду, как показано на рисунке 1.1.1.1 а.

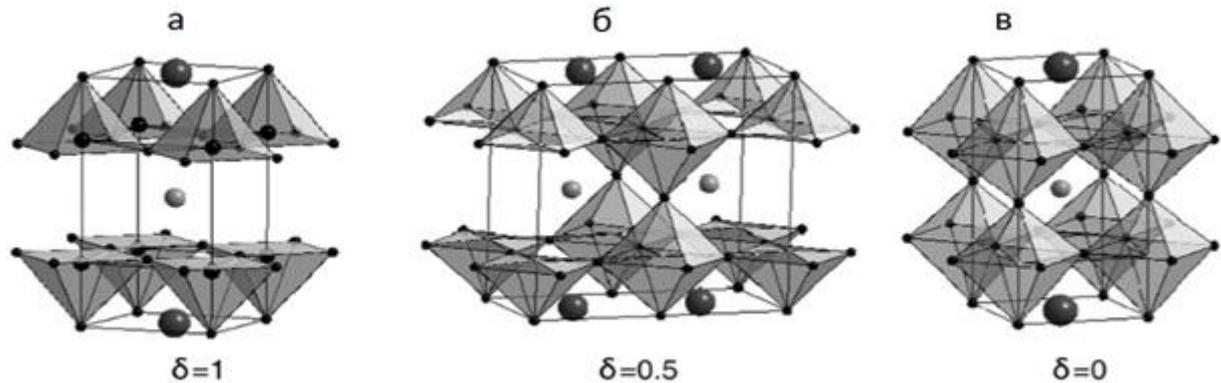


Рисунок 1.1.1.1 – Кристаллическая структура $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ (а), $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (б) и (в) RBaCo_2O_6

Эта структура соответствует так называемой $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$ ($1 \times 1 \times 2$) ячейке (где a_p - параметр элементарной ячейки простого перовскита), имеющей пространственную группу $P4/mmm$. Ионы кобальта при этом имеют одинаковое кислородное окружение, но могут иметь различную степень окисления Co^{+2} , Co^{+3} и Co^{+4} , средняя же степень окисления атомов Co при $\delta = 1.00$ равна +2.5.

При уменьшении δ ионы кислорода заполняют кислородные вакансии в $\text{RO}_{1-\delta}$ слоях, и их упорядочение может приводить к образованию различных сверхструктур [3,5,6,11–14]. В качестве примера кислородного упорядочения на рисунке 1.1.1.1 б показана идеальная $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ($1 \times 2 \times 2$) сверхструктура для $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Видно, что половина атомов Co находится в октаэдрическом окружении атомов кислорода, а другая половина – в квадратно-пирамидальном. Такое чередование пирамид CoO_5 и октаэдров CoO_6 приводит к удвоению параметра b элементарной ячейки и, как следствие, появлению $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$ сверхструктуры с пространственной группой $Pmmm$, в которой, несмотря на разное кислородное окружение, атомы Co имеют среднюю степень окисления, равную +3. Помимо вышеупомянутой сверхструктуры, обычно наблюдаемой в диапазоне нестехиометрии $0.45 < \delta \leq 0.55$ [5,11–13,15], существуют также и более сложные типы сверхструктур, например, $3 \times 2 \times 2$ (пр. гр. $P4/mmm$), характерная для РЗЭ с малым радиусом, образование которой происходит в интервалах $0.55 < \delta \leq 0.75$ [5,12,13,16–19]; или $2 \times 2 \times 2$ (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), обнаруженная для больших РЗЭ, таких как $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, в

интервале нестехиометрии $0.0 \leq \delta \leq 0.25$ [15,20–23]. Необходимо подчеркнуть, что образование сверхструктуры в слоях редкоземельного элемента возможно при температурах не выше 500°C вследствие теплового разупорядочения [24].

При последующем уменьшении δ заполнение $\text{RO}_{1-\delta}$ слоев продолжается вплоть до окончательного заполнения кислородных позиций ионами кислорода. Все атомы кобальта при этом имеют октаэдрическую координацию по атомам кислорода, как показано на рисунке 1.1.1.1 в, а средняя степень окисления кобальта будет равна +3.5.

Рассмотрев общие тенденции влияния кислородной нестехиометрии на кристаллическую структуру двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, остановимся более подробно на закономерностях, наблюдаемых для Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов.

Влияние нестехиометрии на симметрию кристаллической решетки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ было подробно изучено авторами [12]. В рамках этой работы образцы $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с определенным содержанием кислорода были приготовлены путем отжига состава $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в атмосфере аргона при разных температурах и последующим медленным охлаждением со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Это позволило сохранить сверхструктурное упорядочение в кристаллической решетке $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, которое, как уже упоминалось выше, не может существовать при высоких температурах. Результатом работы данных авторов стала фазовая диаграмма, представленная на рисунке 1.1.1.2.

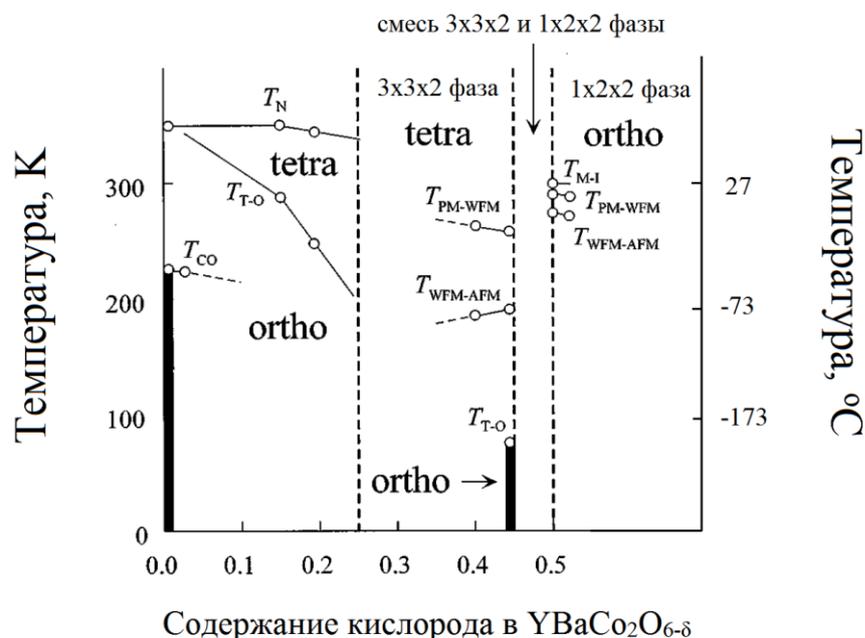


Рисунок 1.1.1.2 – Фазовая диаграмма $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученная Акахоши с соавторами [12]

Как следует из рисунка 1.1.1.2, фазовую диаграмму можно разделить на три области содержания кислорода. При $6-\delta = 5.0$ все атомы Co имеют квадратно-пирамидальное окружение,

как показано на рисунке 1.1.1.1 а, симметрия кристаллической решетки при этом орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$). При дальнейшем заполнении слоев $YO_{1-\delta}$ каких-либо сверхструктурных упорядочений кислорода не наблюдается, а кислородные атомы размещаются в слоях с РЗЭ случайным образом. Кроме того, в этой области составов при повышении температуры наблюдается повышение симметрии с орторомбической $Pmmm$ до тетрагональной $P4/mmm$, как видно из рисунка 1.1.1.2.

В интервале содержания кислорода 5.25 – 5.45 атомы кислорода упорядочиваются и происходит образование $3 \times 3 \times 2$ сверхструктуры. Наличие данного типа сверхструктурного упорядочения для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ было подтверждено различными методами. В работах [7,12,14,18,25–31] структура кобальтита иттрия-бария был исследована методом РСА. Было показано, что уточнение кристаллической структуры данного кобальтита в рамках $1 \times 1 \times 2$ структуры не позволяет описать расчетным рентгенографическим профилем часть пиков в районе $2\theta = 30^\circ$ на дифрактограмме. Сделать это возможно только в рамках $3 \times 3 \times 2$ сверхструктуры. Однако, поскольку рентгеновское излучение плохо рассеивается на атомах с небольшим порядковым номером, метод РСА не позволяет идентифицировать сверхструктурное упорядочение кислорода в слоях, содержащих РЗЭ. Поэтому были проведены дополнительные исследования кристаллической структуры данного двойного перовскита методом электронной микроскопии [13,16,17,32], ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием [18], а также методом нейтронографии [33], и было убедительно показано, что данный тип сверхструктурного упорядочения действительно имеет место для $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Следует также отметить, что для $3 \times 3 \times 2$ сверхструктуры также характерен фазовый переход из тетрагональной $P4/mmm$ фазы в орторомбическую $Pmmm$, происходящий при низких температурах, однако температура этого перехода определена только для состава 5.45 (см. рисунок 1.1.1.2).

В интервале содержания кислорода 5.45 – 5.5 сосуществуют две сверхструктуры $3 \times 3 \times 2$ и $1 \times 2 \times 2$. Методами электронной микроскопии [17] и синхротронного рентгенофазового анализа высокого разрешения [34] было показано, что кислород упорядочивается в слоях $YO_{1-\delta}$, образуя $1 \times 2 \times 2$ сверхструктуру, как показано на рисунке 1.1.1.1 б. Однако авторы [33,35,36], проведя тщательное нейтронографическое исследование кристаллической структуры $YBaCo_2O_{5.5}$, пришли к выводу, что сверхструктурное упорядочение кислородных атомов может быть даже более сложным, чем предполагалось ранее, и что удвоение элементарной ячейки происходит также и вдоль кристаллографической оси a с образованием $2 \times 2 \times 2$ кристаллической и $2 \times 2 \times 4$ магнитной элементарных ячеек.

Максимальное содержание кислорода для $YBaCo_2O_{6-\delta}$, которое может быть достигнуто путем варьирования условий отжига (T, pO_2), равняется 5.52 [12]. Оно может быть получено путем выдержки данного двойного перовскита в довольно экстремальных условиях: при

температуре 600°C и $p\text{O}_2 = 100$ атм. Учитывая этот факт, можно с уверенностью сказать, что добиться большего содержания кислорода возможно лишь необычными методами, как, например, было продемонстрировано в работе [37], где образец $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ был окислен озоном при 300°C до содержания кислорода 6.0. Рентгенограмма стехиометричного YBaCo_2O_6 была проиндексирована в рамках $1 \times 1 \times 2$ тетрагональной $P4/mmm$ структуры, показанной на рисунке 1.1.1.1 в.

$\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является менее изученным соединением, чем его иттриевый аналог, и многие вопросы относительно его структуры остаются открытыми. Исследование влияния нестехиометрии на кристаллическую структуру $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ было выполнено Диазом-Фернадосом и Малаваси в работах [38,39]. В рамках этих исследований образцы $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с различным содержанием кислорода были приготовлены путем отжига при определенных условиях (T и $p\text{O}_2$) и последующей закалки в жидкий азот. На рисунке 1.1.1.3 показана зависимость параметров элементарной ячейки $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от состава по кислороду, полученная вышеупомянутыми авторами.

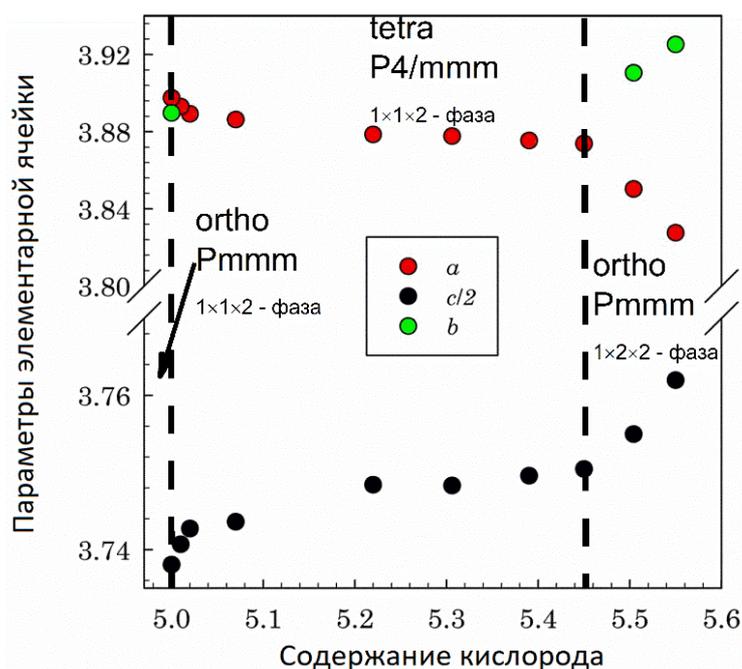


Рисунок 1.1.1.3 – Влияние кислородной нестехиометрии на кристаллическую структуру $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Как видно из рисунка 1.1.1.3, общая картина изменения кристаллической решетки кобальтита $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при изменении содержания кислорода схожа с его иттриевым аналогом, и область изменения содержания кислорода также может быть разделена на три части. При содержании кислорода $6-\delta = 5.0$ кристаллическая решетка $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ имеет орторомбическую

$Pmmm$ симметрию, соответствующую $1 \times 1 \times 2$ структуре (см. рисунок 1.1.1.1 а), что также подтверждается в работах [40,41] методами нейтронографии и электронной микроскопии. Однако уже при незначительном увеличении содержания кислорода на 0.01 наблюдается изменение симметрии кристаллической решетки на тетрагональную $P4/mmm$, при этом никакого сверхструктурного упорядочения кислорода авторами [38,39] замечено не было. Происходит оно только для образцов с содержанием кислорода больше 5.45 и сохраняется вплоть до 5.54 (максимальное количество кислорода в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, которое смогли получить авторы [38]), приводя к возникновению $1 \times 2 \times 2$ орторомбической $Pmmm$ сверхструктуры (см. рисунок 1.1.1.1 б и 1.1.1.3). Существование $1 \times 2 \times 2$ структуры подтверждается также данными других исследователей, изучавших образцы $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ методами нейтронографии [40,42,43] и синхротронного рентгенофазового анализа [44]. Следует также отметить, что полученные в работе [45] нейтронограммы соединения $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ были проиндексированы в рамках кристаллической $2 \times 2 \times 2$ и магнитной $2 \times 2 \times 4$ элементарных ячеек.

Полученные авторами [38,39] результаты вызывают ряд вопросов и замечаний. Так, отсутствие $3 \times 3 \times 2$ сверхструктуры в диапазоне составов $5.01 \leq 6-\delta \leq 5.45$ может быть связано с особенностью предварительной подготовки образцов – исследуемые образцы были закалены с высоких температур, при которых существование сверхструктурных упорядочений невозможно. Для сравнения, в работе [12] образцы $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ были отожжены в аргоне при разных температурах и медленно охлаждены, что способствовало формированию сверхструктурных упорядочений.

Рентгенографические исследования медленно охлажденных на воздухе образцов $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, проведенные другими исследователями, не позволяют получить однозначный ответ на вопрос о существовании $3 \times 3 \times 2$ сверхструктуры. С одной стороны, авторы [19] расшифровали рентгенограмму полученного таким способом образца как принадлежащую к $1 \times 1 \times 2$ тетрагональной $P4/mmm$ симметрии, не обнаружив каких-либо сверхструктурных рефлексов. С другой стороны, в работе [30] для состава $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.14}$ сверхструктурные рефлексы присутствовали на дифрактограмме и были расшифрованы как принадлежащие к $3 \times 3 \times 2$ тетрагональной $P4/mmm$ кристаллической решетке. Более того, в этой работе было показано, что дополнительные пики, связанные с возникновением $3 \times 3 \times 2$ структуры в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ располагаются практически в тех же углах, что и для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. С большей доказательной базой свидетельствуют в пользу существования $3 \times 3 \times 2$ сверхструктуры в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.40}$ исследования, выполненные методом РФА и электронной микроскопии высокого разрешения [5]. Основываясь на этих результатах, можно заключить, что $3 \times 3 \times 2$ фаза $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ существует, однако в работах [38,39] она не была замечена из-за высокотемпературной закалки

образцов. При этом вопрос о том, в какой области содержания кислорода существует $3 \times 3 \times 2$ структура $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, все еще остается открытым.

Таким образом, из вышеприведенного литературного обзора следует, что по мере заполнения $\text{RO}_{1-\delta}$ слоев кислородом элементарная ячейка двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ сначала имеет орторомбическую (пр. гр. $Pmmm$) симметрию (см. рисунок 1.1.1.1 а), которая затем трансформируется в $3 \times 3 \times 2$ тетрагональную (пр. гр. $P4/mmm$) сверхструктуру, и в области максимального содержания кислорода становится упорядоченной $1 \times 2 \times 2$ (пр. гр. $Pmmm$) (см. рисунок 1.1.1.1 б). Кроме того, Y^{3+} и Ho^{3+} являются ионами с относительно маленькими радиусами и не могут аккумулировать в слоях $\text{RO}_{1-\delta}$ большое количество кислорода, а максимальное содержание кислорода, которое может быть получено для этих образцов путем их отжига при различных значениях T и $p\text{O}_2$ равняется 5.52 и 5.54 для Y- и Ho-содержащих соединений, соответственно.

1.1.2 Влияние радиуса редкоземельного иона R^{3+} на кристаллическую структуру

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Кристаллическая структура или сверхструктура $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ зависит, в том числе, и от радиуса редкоземельного катиона R^{3+} . Так, $1 \times 2 \times 2$ сверхструктура $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ может быть получена практически для всего ряда редкоземельных элементов [46–48], тогда как $2 \times 2 \times 2$ сверхструктура стабильна только для больших (Pr, Nd) [15,20–23], а $3 \times 3 \times 2$ – только для маленьких (Tb, Dy, Ho, Y) [5,6,12,13,49] лантаноидных катионов. Это связано с тем, что для двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ максимальное содержание кислорода линейно возрастает с увеличением размера катиона R^{3+} (линейно уменьшается с увеличением порядкового номера). В свою очередь, это содержание и разница в ионных радиусах редкоземельного элемента и бария имеют определяющее влияние на симметрию кристаллической решетки [2,3,5,6,14,47,50]. Поэтому при уменьшении радиуса RЗ катиона содержание кислорода при комнатной температуре (для образцов с одинаковой предысторией) также уменьшается. В качестве графического подтверждения этой закономерности на рисунке 1.1.2.1 приведена зависимость содержания кислорода от радиуса редкоземельного иона в медленно охлажденных образцах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [47].

Заметим, что содержание кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является минимальным по сравнению с другими $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, поскольку Y^{3+} и Ho^{3+} обладают наименьшими радиусами в ряду RЗЭ [51]. В таблицах 1.1.2.1 и 1.1.2.2 приведены данные по кислородной нестехиометрии для медленно охлажденных образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученных различными исследовательскими группами.

Таблица 1.1.2.1 – Содержание кислорода в медленно охлажденных образцах $YBaCo_2O_{6-\delta}$

Работа	δ	Температура финального отжига, °C	Метод синтеза	Метод определения нестехиометрии	Предыстория
[14]	5.51	1100	Твердофазный	Восстановление в термогравиметрической установке (TG/H ₂)	100°C/ч с 1100°C на воздухе, порошок
[30]	5.31	1100	Твердофазный	Йодометрия	Медленно охлажден, таблетка
[52]	5.41	1125	Золь-гель с ЭДТА	Йодометрия	100°C/ч с 1150°C на воздухе, таблетка
[31]	5.28	930	Золь-гель с ЭДТА	Йодометрия	100°C/ч с 930°C, таблетка
[53]	5.39 5.44 5.41	1000	Золь-гель с ЭДТА	TG/H ₂ Йодометрия РФА	Медленно охлажден, порошок
[2]	5.41	1100	Твердофазный	Йодометрия	Медленно охлажден, таблетка
[28]	5.37	1100	Золь-гель с ЭДТА	Йодометрия	150°C/ч с 1100°C на воздухе, порошок
[54]	5.46	1100	Твердофазный	Йодометрия	100°C/ч с 1100°C на воздухе, таблетка
[7,16]	5.40 5.41	1100	Золь-гель	Йодометрия TG/H ₂	100°C/ч с 1100°C на воздухе, порошок
[55]	5.31	1100	Твердофазный	Йодометрия	Медленно охлажден, таблетка
[33]	5.38	1100	Твердофазный	TG/H ₂	100°C/ч с 1100°C на воздухе

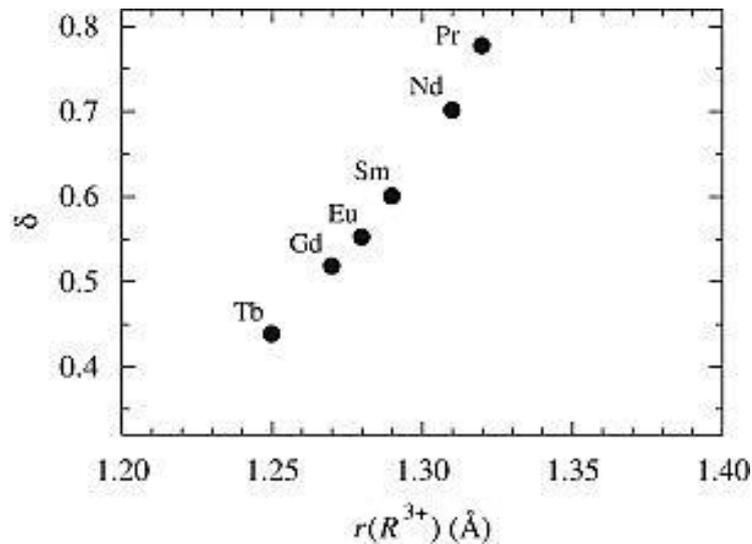


Рисунок 1.1.2.1 – Зависимость кислородной нестехиометрии от радиуса редкоземельного элемента в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при комнатной температуре [47]

Для удобства сравнения литературных данных в таблицах также указаны предыстория образца (температура и скорость, с которой образец охлаждался), вид образца (порошок или спрессованная таблетка), метод синтеза, температура финального отжига образца и метод определения содержания кислорода, если это было указано в соответствующих исследованиях. Анализируя таблицу 1.1.2.1, можно заключить, что литературные данные по содержанию кислорода для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ довольно сильно отличаются друг от друга, причем трудно установить определяющее влияние какого-либо фактора на этот разброс значений. Если не учитывать явно выпадающие значения 5.51 и 5.46, полученные авторами [14,54] для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе (достижимы только в чистом кислороде [12,25,46–48]), то, например, для соединений, синтезированных твердофазным методом и полученных при помощи золь-гель метода, содержание кислорода варьируется в пределах 5.31-5.41 и 5.28-5.41, соответственно, то есть – в одном и том же диапазоне. Если же сравнить данные для образцов в виде спеченной керамики и в виде порошка, то получится 5.28-5.41 и 5.37-5.41, соответственно, что вызывает недоумение, так как можно было бы ожидать, что спеченный образец будет медленней обмениваться кислородом по сравнению с порошком.

В случае $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, большое различие в абсолютных значениях содержания кислорода, полученных в различных работах, усугубляется еще малым количеством таких работ (см. таблицу 1.1.2.2). Однако, так как содержание кислорода в медленно охлажденных образцах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ зависит от размера РЗЭ, а ионные радиусы Y^{3+} и Ho^{3+} близки друг к другу [51], то результат, полученный авторами [30], нельзя считать надежным.

Из приведенного сравнения вытекает, что, несмотря на обилие исследований, в которых было определено содержание кислорода в медленно охлажденных $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, их

результаты плохо согласуются друг с другом и, следовательно, вопрос о достоверном содержании кислорода в $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) остается нерешенным.

Таблица 1.1.2.2 – Содержание кислорода в медленно охлажденных образцах $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Работа	δ	Температура финального отжига, °С	Метод синтеза	Метод определения нестехиометрии	Предыстория
[30]	5.14	1100	Твердофазный	Йодометрия	Медленно охлажден, таблетка
[19]	5.38	1100	Золь-гель	TG/H ₂	100°C/ч с 1100°C на воздухе, порошок
[5]	5.30 5.40	1100	Твердофазный	Йодометрия TG/H ₂	Медленно охлажден с 1100°C на воздухе, таблетка

1.1.3 Влияние температуры на кристаллическую структуру $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Поскольку настоящая работа посвящена высокотемпературным свойствам $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, то магнитные и структурные фазовые переходы, происходящие в двойных перовскитах в области низких температур $T \leq 200^\circ\text{C}$, в данной главе рассматриваться не будут.

Влияние температуры на кристаллическую структуру двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ сводится к двум факторам. Во-первых, это разупорядочение вакансий кислорода в слоях $\text{RO}_{1-\delta}$ при высоких температурах. Так, например, Струле и соавторы [56] обнаружили, что для $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.48}$, имеющего $1 \times 2 \times 2$ структуру, упорядоченный вдоль кристаллографической оси b кислород (см. рисунок 1.1.1.1 б) перераспределяется случайно в $\text{PrO}_{1-\delta}$ слоях при температуре выше 500°C . Это, в свою очередь, приводит к увеличению симметрии элементарной ячейки от орторомбической $Pnmm$ (кислородные вакансии упорядочены) к тетрагональной $P4/mmm$ (кислородные вакансии разупорядочены). Таким же образом ведут себя и другие двойные перовскиты $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [57,58], в которых кислородные вакансии разупорядочиваются при температурах $400\text{-}550^\circ\text{C}$ на воздухе.

Вторым фактором является обмен кислородом между кристаллической решеткой образца и внешней средой, который для двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ начинается при температурах выше $200\text{-}300^\circ\text{C}$, причем уменьшение содержания кислорода в образце может привести к соответствующим фазовым превращениям. Влияние этого фактора было продемонстрировано Цветковым и соавторами в работе [59]. Так, например, было показано, что $\text{Pr}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, медленно охлажденный ($100^\circ\text{C}/\text{ч}$) на воздухе, имеет содержание кислорода 5.77 и орторомбическую

$P4/mmm$ кристаллическую структуру, и при нагреве на воздухе ($pO_2 = 0.21$ атм) его состав по кислороду при 800°C приближается к пороговому значению 5.5, необходимому для тетрагональной $1\times 2\times 2$ структуры, однако в данном случае фазового перехода не происходит из-за влияния вышеупомянутого разупорядочения при высоких температурах. Поэтому образование орторомбической $Pmmm$ фазы происходит лишь в восстановительных условиях, когда пороговое содержание кислорода в празеодим-содержащем двойном перовските достигается при меньших температурах, например, при 500°C в атмосфере с $\log(pO_2/\text{атм}) = -3$ и при 350°C в атмосфере с $\log(pO_2/\text{атм}) = -4$ [59].

В отличие от двойных перовскитов с большими РЗЭ, $1\times 2\times 2$ структура для $YBaCo_2O_{5.5}$ и $HoBaCo_2O_{5.5}$ может быть получена только путем их отжига в чистом кислороде [12,38]. Влияние температуры на устойчивость данных фаз не изучалось, однако нет оснований предполагать, что оно будет кардинальным образом отличаться от других двойных перовскитов. Никаких данных нет и о температуре разупорядочения $3\times 2\times 2$ структуры для данных соединений, известно лишь, что при съемке порошкообразного образца методом электронной микроскопии $3\times 2\times 2$ сверхструктура исчезает под действием нагрева от электронного пучка, превращаясь в $1\times 1\times 2$ структуру [13,16].

1.2 Термодинамическая устойчивость $RBaCo_2O_{6-\delta}$

Устойчивость двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода и температуры является малоисследованной областью и полноценно изучена только для Gd- [60,61] и La-содержащих [62] двойных перовскитов. Соответствующие диаграммы устойчивости $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ показаны на рисунке 1.2.1. Для $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ было показано [62], что, например, при 1000°C , при понижении парциального давления кислорода ниже $pO_2 = 10^{-4.5}$ атм, вещество разлагается в соответствии с реакцией :

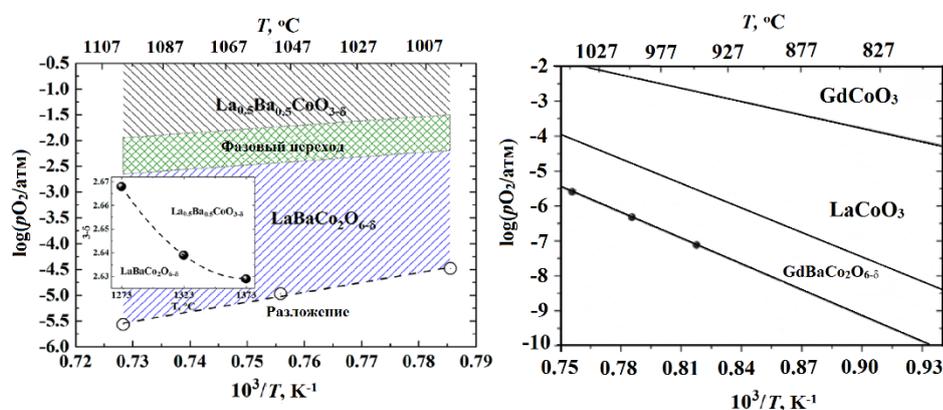
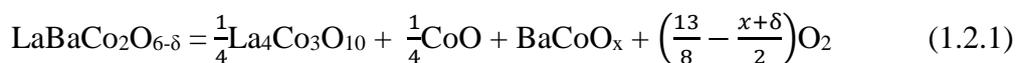


Рисунок 1.2.1 – Пределы термодинамической устойчивости двойных перовскитов

$LaBaCo_2O_{6-\delta}$ [62] (а) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [60,61] (б)

Для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ пределом устойчивости к восстановлению при 1000°C является $p\text{O}_2 = 10^{-6.2}$ атм [60,61], при этих условиях он разлагается в соответствии с уравнением:

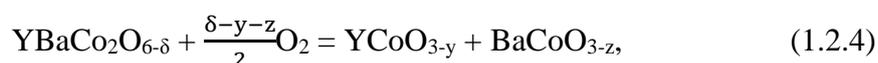
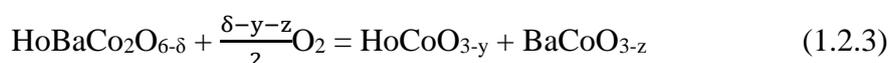


Продукты разложения $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, в соответствии с реакциями (1.2.1) и (1.2.2), несколько отличаются друг от друга, что, скорее всего, связано с различной устойчивостью соединений R_2BaCoO_5 , которая уменьшается по мере увеличения радиуса редкоземельного иона R^{3+} [63]. Однако для того, чтобы подтвердить или опровергнуть это утверждение, необходимы исследования устойчивости двойных перовскитов с другими редкоземельными элементами.

Верхняя (по $p\text{O}_2$) граница устойчивости была определена [62] только для $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. На этой границе происходит фазовый переход двойного перовскита в кубический [62]. Необходимо подчеркнуть, что по причине больших кинетических затруднений, сопровождающих процесс упорядочения/разупорядочения, точное определение фазовой границы между кубическим и двойным перовскитом невозможно. Таким образом, на диаграмме устойчивости (см. рис. 1.2.1 а) указана некоторая область перехода. Интересно отметить положительный наклон и, следовательно, малую отрицательную энтальпию процесса упорядочения. Кроме того, как видно на вставке рисунка 1.2.1 а, структурный переход $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} \rightarrow \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ происходит при содержаниях кислорода в образце вблизи $3 - \delta = 2.63$ при 1100°C , что согласуется с результатами работы [64].

К сожалению, на сегодняшний день слишком мало данных, которые позволили бы установить связь между термодинамической устойчивостью двойных перовскитов и радиусом редкоземельного элемента. Однако по аналогии с тенденциями, прослеживаемыми для других физико-химических свойств двойных перовскитов, некоторые авторы приходят к заключению, что устойчивость кобальтитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ должна уменьшаться [2,6,52,65,66] по мере уменьшения радиуса R^{3+} .

Что касается имеющихся на сегодняшний день данных о термодинамической устойчивости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, то они весьма противоречивы и разрозненны. В работе [30] было показано, что иттрий- и гольмий-содержащие двойные перовскиты разлагаются при 800°C на воздухе. На рисунке 1.2.2 а представлены рентгеновские дифрактограммы $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, снятые *in situ* [30] в температурном диапазоне $T = 25-800^\circ\text{C}$ на воздухе. Видно, что при выдержке около 2 часов при 800°C появляются первые следы дополнительной фазы, а после отжига Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов в течение трех дней последние полностью разлагаются на кобальтиты $\text{YCoO}_{3-\delta}$, $\text{HoCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ по реакциям 1.2.3 и 1.2.4:



что показано также на рисунке 1.2.2 б и в. Несмотря на свою неустойчивость при 800°C на воздухе, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ не претерпевают каких-либо изменений в атмосфере азота ($p\text{O}_2 \sim 10^{-3}$ атм), как было показано в этой же работе [30].

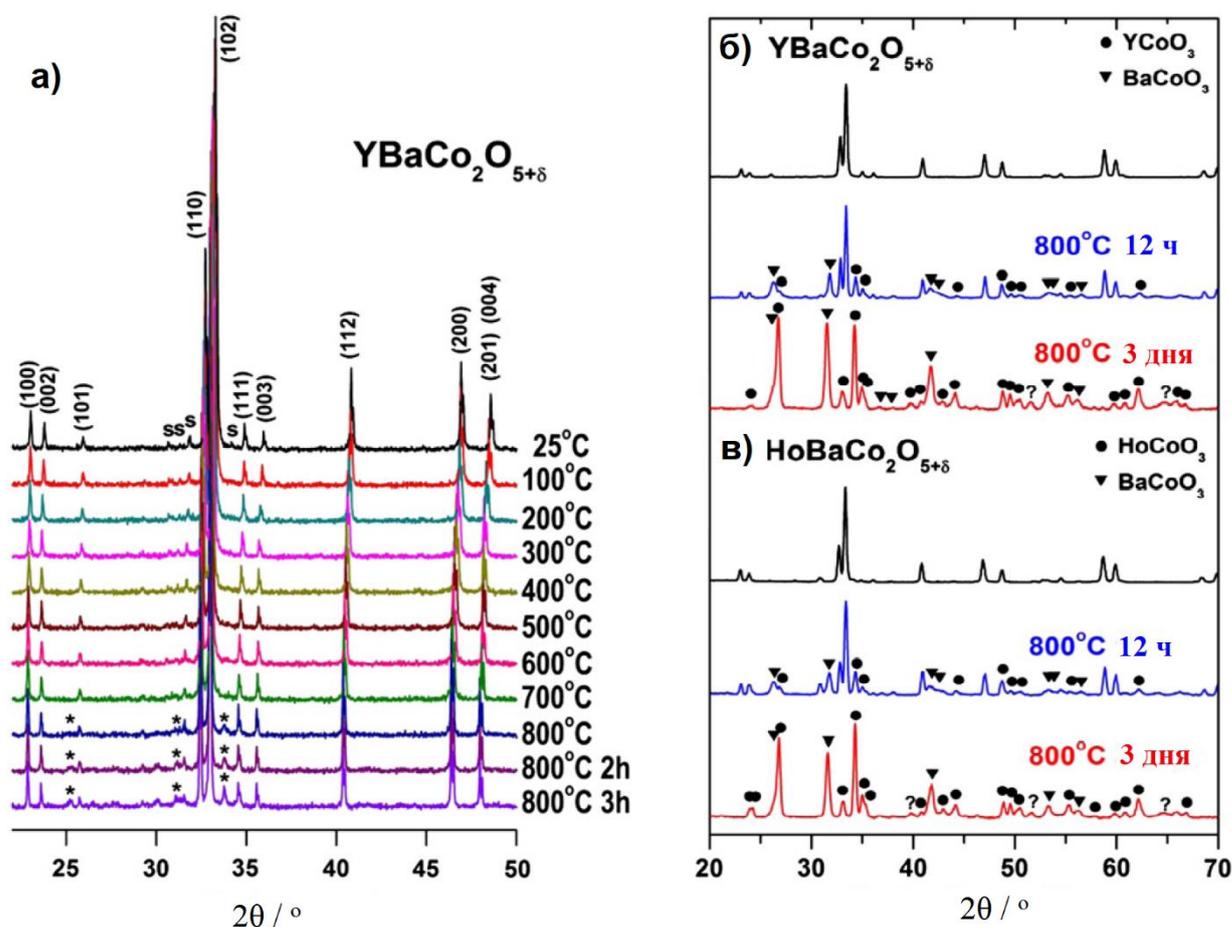
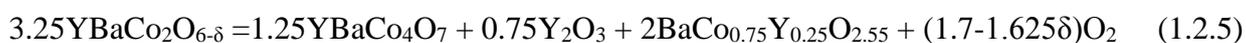


Рисунок 1.2.2 – Рентгеновские дифрактограммы $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, снятые *in situ* в температурном диапазоне $T = 25\text{--}800^\circ\text{C}$ (а) и при более длительном выдерживании при 800°C (б), и рентгенограммы $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, снятые при 800°C (в) на воздухе [30]

Интервал термодинамической устойчивости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ был исследован в работе [29] методом *in situ* рентгенофазового анализа двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в атмосфере N_2 , O_2 и на воздухе в температурном диапазоне от 25 до 823°C с шагом 50°C . При каждой температуре образец выдерживался перед съемкой рентгенографического профиля в течение 10 минут, а средняя продолжительность съемки составляла 60 минут. Полученные таким образом дифрактограммы представлены на рисунке 1.2.3. Поскольку в качестве стартового состава был использован орторомбический $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, то во всех трех атмосферах вплоть до температуры 240°C видны утроенные пики $1 \times 2 \times 2$ фазы, которые исчезают при более высоких температурах в результате перехода этой фазы в тетрагональную. Как следует из представленных на рисунке 1.2.3 дифрактограмм, в атмосфере кислорода пики примесной фазы начинают появляться при

655-697°C с постепенно увеличивающейся интенсивностью вплоть до температуры 781°C, выше которой вновь начинается образование $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (см. рисунок 1.2.3 а). При нагреве двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе (см. рисунок 1.2.3 б) авторами [29] следов разложения исследуемого двойного перовскита не обнаружено, однако более долгий отжиг (в течение 5 часов) кобальтита иттрия-бария при 800°C привел к появлению следов разложения $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с образованием $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. Авторы [29] отмечают, что при таком же по длительности отжиге $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 900°C на воздухе образования каких-либо посторонних фаз не происходило.

Отжиг в атмосфере азота (рисунок 1.2.3 в) привел к образованию незначительного количества примесных фаз, которые начинают появляться при температуре 823°C. Идентификация появившихся рефлексов позволила авторам [29] установить, что в указанных условиях разложение $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ происходит по следующей реакции:



Границы устойчивости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были также исследованы [29] методом термогравиметрического анализа, результаты которого представлены на рисунке 1.2.4. Как видно, в атмосфере кислорода масса образца увеличивается при температурах приблизительно от 750°C до 900°C. Можно заметить незначительное уменьшение массы образца при 850°C на воздухе, тогда как в атмосфере азота уменьшение массы образца происходит при 1000°C (см. рисунок 1.2.4). Основываясь на результатах работы [29] можно заключить, что это уменьшение массы связано с разложением $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по реакции 1.2.5, вследствие которого происходит выделение кислорода. Полученные таким образом в работе [29] интервалы, в которых происходит разложение $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, для удобства представлены в таблице 1.2.1.

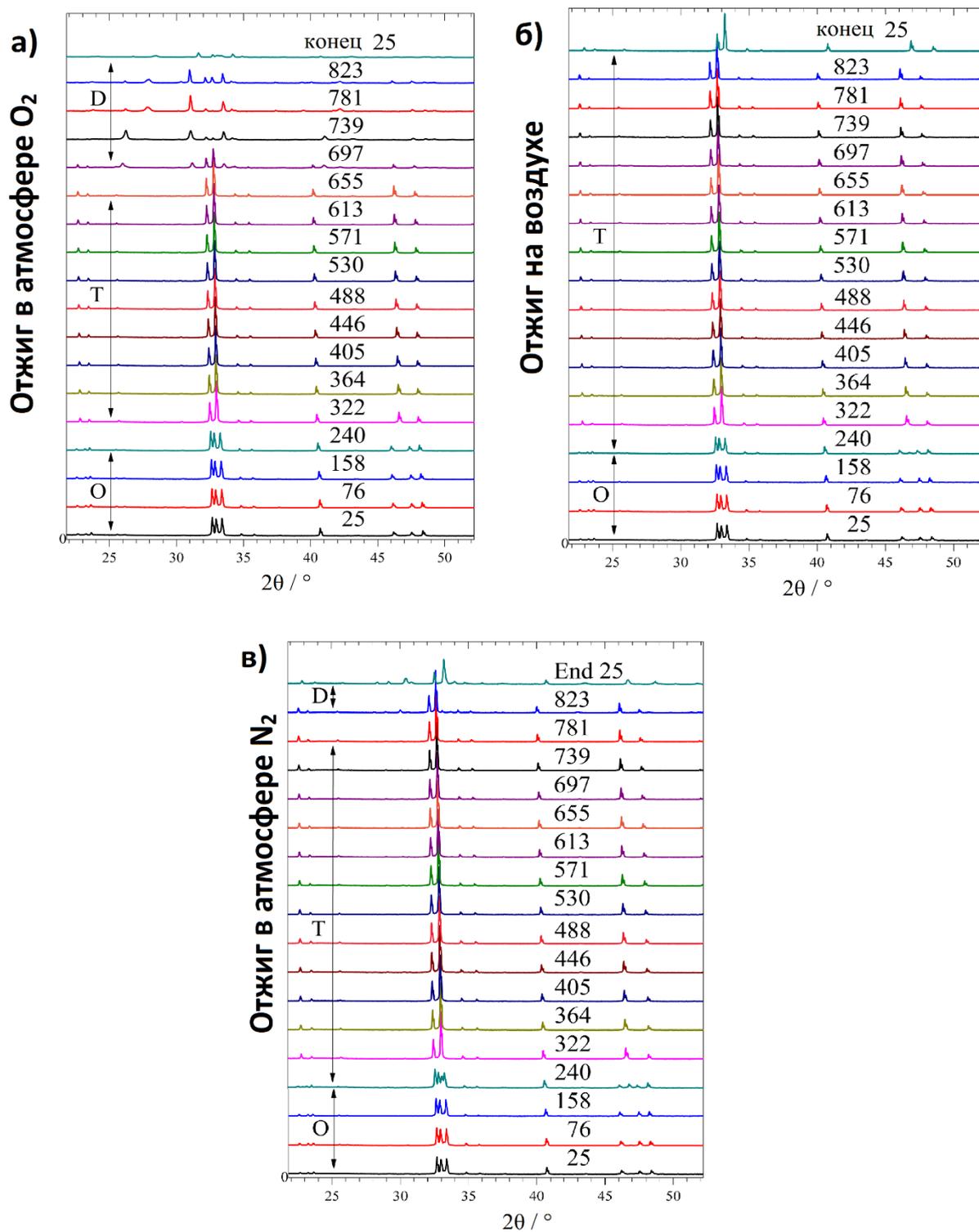


Рисунок 1.2.3 – Рентгенограммы $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, снятые *in situ* в температурном диапазоне 25-823°C в чистом кислороде (а), на воздухе (б) и в чистом азоте (в). Числа над дифрактограммами соответствуют температуре (°C) съемки рентгенографического профиля; стрелки показывают интервалы существования орторомбической (O), тетрагональной (T), и примесных фаз (D) [29]

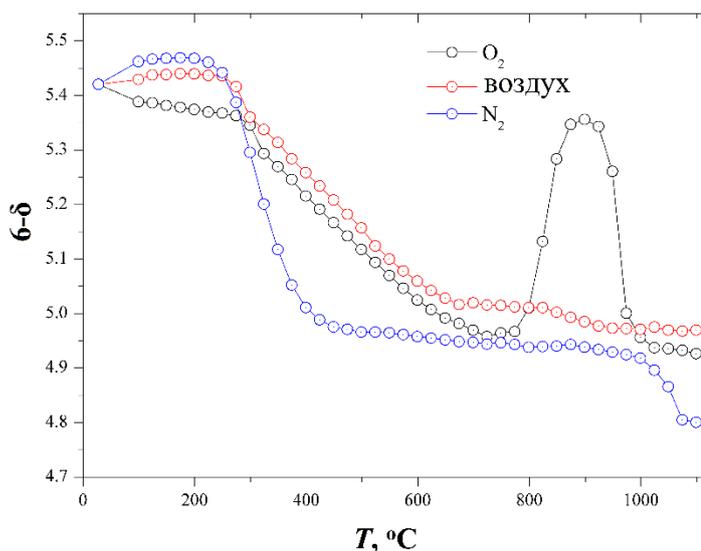


Рисунок 1.2.4 – Содержание кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от температуры в различных газовых средах [29]

Таблица 1.2.1 Температурные интервалы разложения $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [29]

	Интервалы разложения, ТГА	Интервалы разложения, РФА
O_2	725-900°C	697-823°C
Воздух	800-900°C	800-900°C
N_2	1000°C	823°C

К сожалению, определенные в работе [29] температуры, при которых $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ разлагается, являются лишь ориентировочными и не могут использоваться для построения соответствующей фазовой диаграммы. Во-первых, это связано с тем, что измерения посредством как РФА, так и ТГА выполнялись дискретно с шагом 50°C и 25°C, соответственно, поэтому определенные в результате температуры разложения $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ следует рассматривать как весьма приблизительные. Во-вторых, сложно оценить, какое количество примесной фазы должно появиться, чтобы ее присутствие можно было однозначно заметить этими методами. В-третьих, то, что иттрий-содержащий двойной перовскит начинает разлагаться при нагревании до некоторой температуры, не указывает на достижение границы его устойчивости. Действительно, как следует из представленных выше данных, его разложение прекращается при дальнейшем повышении температуры и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ стабилизируется. Можно предположить, что при относительно низких температурах разложение кобальтита иттрия-бария кинетически затруднено и он находится в метастабильном состоянии. В любом случае, установление точных

границ (T, pO_2) устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ так, как это сделано в работе [29], не представляется возможным.

Следует упомянуть также некоторую противоречивость других данных, имеющих в литературе для $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Так, Урусова с соавторами [7], изучая дифрактограммы образцов $YBaCo_2O_{6-\delta}$, снятых *in situ* на воздухе в температурном диапазоне 25 – 800°C, не обнаружили образования каких-либо посторонних фаз при 800°C. Возможно, это связано с небольшим временем выдержки образца при этой температуре, поскольку первые следы разложения появляются, по разным данным, после выдержки в течение 2-5 ч [29,30]. К сожалению, авторы [7] не привели параметры высокотемпературной съемки образца. При отжиге $YBaCo_2O_{6-\delta}$ при 850°C в течение 100 часов в атмосферах чистого кислорода и чистого азота было обнаружено [52] образование посторонних фаз, что не согласуется с данными авторов [29] (см. таблицу 1.2.1).

Таким образом, можно заключить, что имеющиеся в литературе данные по устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ противоречивы и не позволяют определить точные границы термодинамической устойчивости данного соединения. Что касается $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, то имеется всего одна работа [30], сообщающая о его термодинамической неустойчивости при 800°C на воздухе. Каких-либо других данных, касающихся стабильности гольмий-содержащего двойного перовскита в литературе нет.

Очевидно, что знание границ термодинамической устойчивости соединений и материалов на их основе чрезвычайно важно, так как их исследование за пределами этих границ ведет к накоплению недостоверных и противоречивых данных, что имеет место в случае $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, как уже было показано и будет показано далее.

1.3 Зависимость содержания кислорода $RBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры

На рисунке 1.3.1 приведены зависимости содержания кислорода от температуры для двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$, где $R = Gd, Nd, Sm, Eu$ [9], $R = Pr$ [59], $R = Y$ и Ho [7] и [19], соответственно. Из приведенного рисунка следует, что по мере уменьшения радиуса редкоземельного элемента R^{3+} уменьшается и содержание кислорода в $RBaCo_2O_{6-\delta}$ при той же температуре. Следует отметить также, что высокотемпературные участки кривых $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ вырождаются в плато при достижении значений вблизи $6-\delta = 5.0$, когда количество кислорода в слоях $R - O$ очень мало, а его выход из других позиций сопряжен со значительными энергетическими затруднениями.

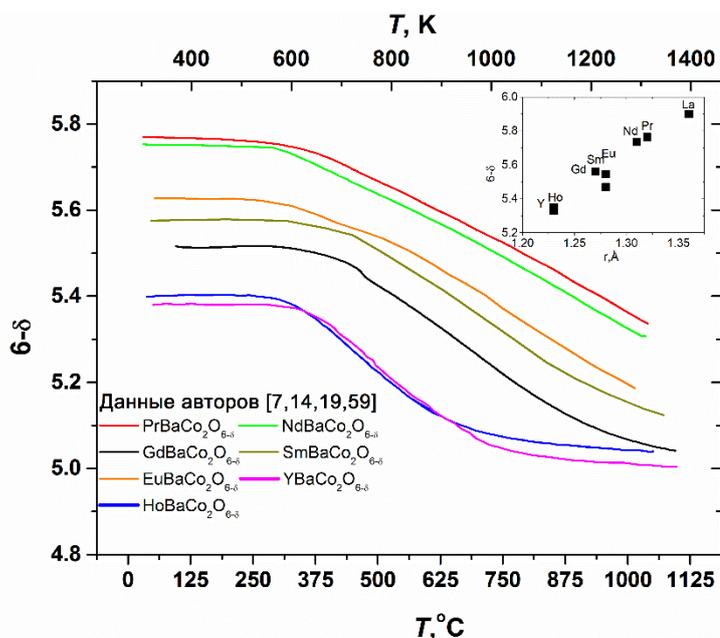


Рисунок 1.3.1 – Содержание кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе [7,14,19,59]. На вставке – зависимость содержания кислорода в медленно охлажденных на воздухе кобальтитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от кристаллографического радиуса R^{3+} с к.ч. 12 [49] (радиус Y^{3+} принят примерно равным Ho^{3+})

1.3.1 Кислородная нестехиометрия $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Данные по кислородной нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученные методом ТГА, приводятся в работах [2,14,16,26,28,29,31,32,53,67]. Эти данные были представлены в виде зависимостей относительного изменения кислородной нестехиометрии ($\Delta\delta$) от температуры (за начальное значение взято содержание кислорода $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при комнатной температуре) и приводятся на рисунке 1.3.1.1. Результаты работы [67] не представлены на графике, поскольку они были получены при неоправданно высокой скорости изменения температуры ($10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Видно, что из всех кривых, представленных на рисунке 1.3.1.1, относительно неплохо сходятся между собой данные, полученные в динамическом режиме в работах [2,14,16,31]. Однако стоит отметить, что в работах [14,16] данные были получены исследователями из одной и той же научной группы, поэтому такая самосогласованность этих данных не удивительна. Сходятся между собой, но сильно отличаются от всех остальных измерений термогравиметрические кривые, полученные в статическом режиме [29,53]. Стоит отметить, что результаты ТГА [29], полученные в статическом режиме в двух параллелях, совершенно не совпадают друг с другом. На рисунке 1.3.1.1 показаны данные, выбранные самим автором [29] как наилучшие, однако причина такого выбора не указана.

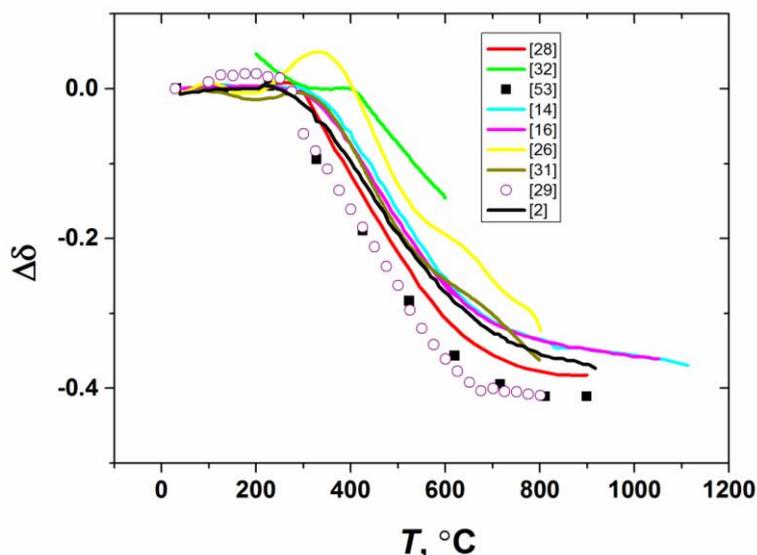


Рисунок 1.3.1.1 – Зависимости относительного изменения кислородной нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры [2,14,16,26,28,29,31,32,53]

Из рисунка 1.3.1.1 видно, что относительное изменение нестехиометрии ($\Delta\delta$) $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при нагреве от 50 до 800°C на воздухе у разных авторов варьируется от $\Delta\delta = 0.3$ до 0.4. Отличаются также и значения температуры, при которой начинается обмен кислородом между кристаллической решеткой оксида и газовой средой: она варьируется от 200 до 400°C. Усугубляет положение несовпадение данных по абсолютной нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (см. раздел 1.1.2), которая в различных исследованиях определяется в пределах от 5.28 до 5.46 для медленно (100°C/ч) охлажденного на воздухе образца. Помимо этого, полностью отсутствует какая-либо информация о зависимости содержания кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода.

Что касается данных по кислородной нестехиометрии двойного перовскита $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, то их гораздо меньше, чем для итрий-содержащего аналога. На текущий момент имеется только две работы, в которых было проведено термогравиметрическое исследование данного соединения [19,38]. Данные в этих работах были получены в различных атмосферах, поэтому сравнить их между собой не представляется возможным.

Гавриловой с соавторами [19] методом термогравиметрического анализа была получена зависимость содержания кислорода в гольмий-содержащем двойном перовските от температуры на воздухе в диапазоне 30 – 1100°C, которая приводится на рисунке 1.3.1.2 в сравнении с таковой для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [7].

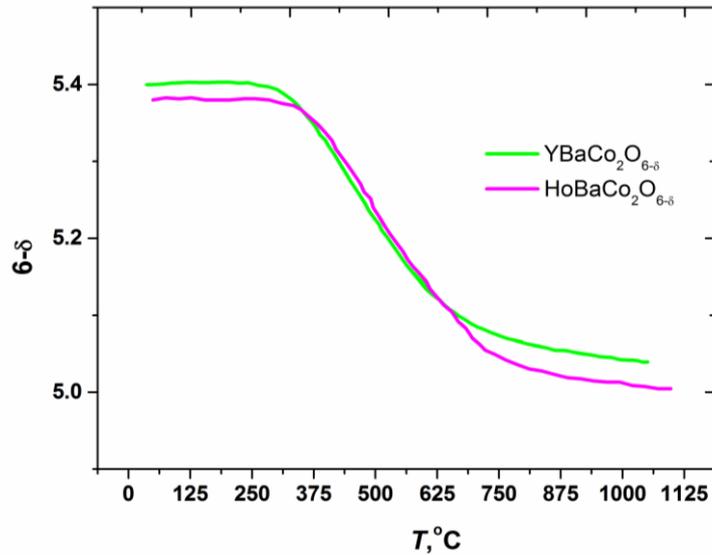


Рисунок 1.3.1.2 – Зависимость содержания кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [19] и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [7] от температуры на воздухе

Видно, что представленные на рисунке 1.3.1.2 зависимости содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры очень близки друг к другу. Это связано, по-видимому, с близостью ионных радиусов Ho^{3+} и Y^{3+} .

В работе [38] была определена зависимость кислородной нестехиометрии $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода в диапазоне температур 300 – 700°C. Полученные результаты показаны на рисунке 1.3.1.3.

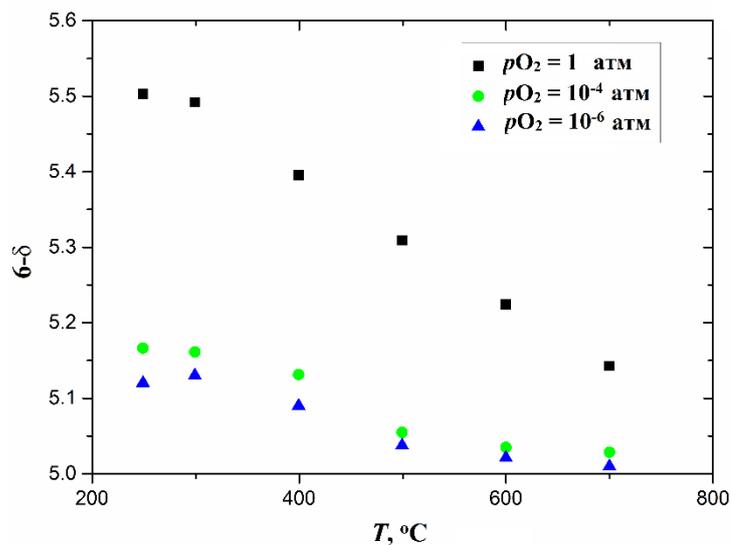


Рисунок 1.3.1.3 – Зависимость содержания кислорода в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры [38]

Как представляется, к приведенным на рисунке 1.3.1.3 значениям, относящимся к области низких температур, стоит относиться с осторожностью. Хотя они были получены методом термогравиметрии в статическом режиме и время выдержки в каждой точке составляло около 5 часов, при температурах $T \leq 400^\circ\text{C}$ это не может служить гарантией того, что образец находится в равновесии с окружающей средой.

1.4 Электропроводность двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Двойные перовскиты $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ обладают высокой смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью при температурах $T > 200^\circ\text{C}$ [2–4,6]. На рисунке 1.4.1 показаны зависимости общей проводимости двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$, от температуры, приведенные в работе [4]. Видно, что в диапазоне рабочих температур ТОТЭ $600 - 900^\circ\text{C}$ общая проводимость $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ варьируется в диапазоне $100 - 1000 \text{ См/см}$ в зависимости от природы R .

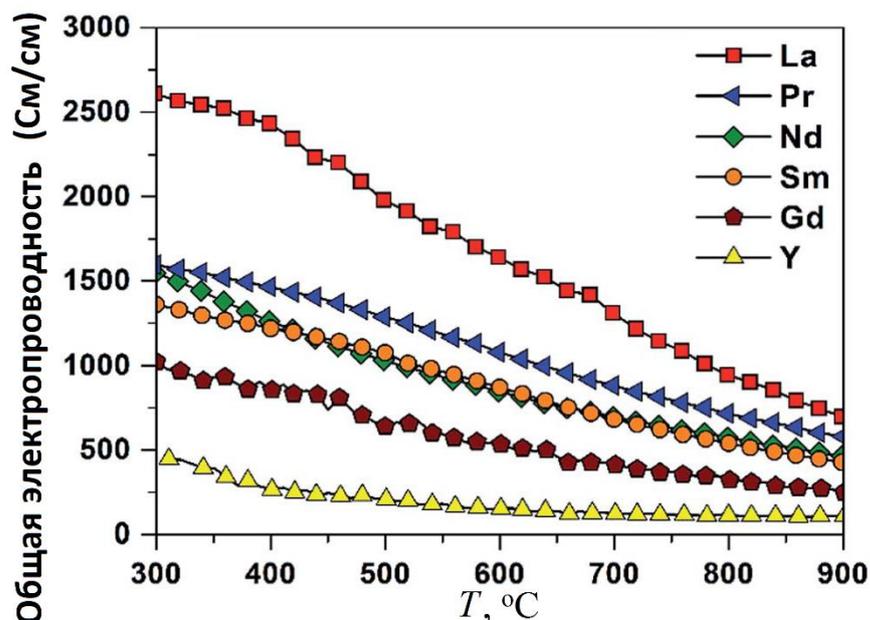


Рисунок 1.4.1 – Зависимости общей электропроводности двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$, от температуры [4]

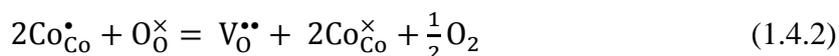
Электронный транспорт в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ осуществляется за счет движения электронов и дырок [2–4,6], локализованных на атомах кобальта и возникающих в результате термически активируемой реакции диспропорционирования:



При увеличении температуры, с одной стороны, равновесие реакции 1.4.1 смещается вправо, а, следовательно, увеличивается число электронных носителей заряда, а с другой, возрастает их подвижность, что приводит к увеличению электронной (общей) электропроводности. При этом

доминирующими носителями заряда являются электронные дырки [2–4,6]. Результаты исследований [4,56,57] позволяют заключить, что проводимость в двойных перовскитах описывается в рамках модели перескока локализованных носителей заряда (поляронов малого радиуса).

Однако в области повышенных температур ($T > 300^\circ\text{C}$) проводимость $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ уменьшается при увеличении температуры, как можно видеть на рисунке 1.4.1. Причиной этого служит то, что при высоких температурах концентрация дырочных носителей уменьшается из-за выхода кислорода из кристаллической решетки $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в газовую фазу в соответствии со следующей квазихимической реакцией [2–4,6]:



Таким образом, в этой области температур конкурируют 2 процесса: с одной стороны, увеличение числа электронных носителей в соответствии с реакцией 1.4.1, с другой стороны, уменьшение числа дырочных носителей в соответствии с реакцией 1.4.2. Превалирование последнего процесса, по-видимому, приводит к уменьшению электропроводности $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при повышенных температурах.

Из рисунка 1.4.1 можно заключить, что электропроводность в ряду двойных перовскитов уменьшается при уменьшении радиуса РЗЭ. Это связывают с эффектом влияния искаженности кислородного окружения атомов кобальта на электропроводность в перовскитах [68]. Действительно, электронный перенос в двойных перовскитах осуществляется по цепочкам $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$ за счет перекрытия 3d орбитали Co^{n+} и 2p орбитали O^{2-} [4,29,68–70]. Максимальное перекрытие этих орбиталей происходит при угле 180° между этими связями. Однако при искажении структуры двойного перовскита, например, при уменьшении размера катиона R^{3+} , происходит отклонение угла связи от «идеального» и площадь перекрытия орбиталей уменьшается, как показано на рисунке 1.4.2 [70], что и приводит к уменьшению проводимости.

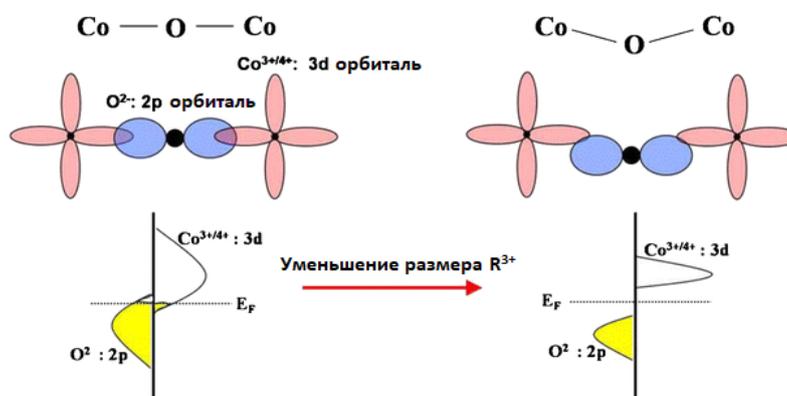


Рисунок 1.4.2 – Эффект влияния радиуса редкоземельного элемента на площадь перекрытия орбиталей Co^{n+} и O^{2-} и угол связи $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$. Рисунок взят из работы [70]

Таким образом, минимальная проводимость должна достигаться у Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов, поскольку они имеют наименьший среди РЗЭ ионный радиус.

При анализе литературы, посвящённой электропроводности $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ можно заметить, что существует огромный разброс значений этого показателя, полученных различными авторами. На рисунке 1.4.3 собраны имеющиеся литературные данные по электропроводности $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, определенные авторами [4,8,16,26,27,31,32,52,53,67,71,72]. Значения электропроводности иттриевого двойного перовскита, например, при 800°C варьируются, по данным разных авторов, от 26 до 160 См/см, то есть отличаются друг от друга практически в 6 раз.

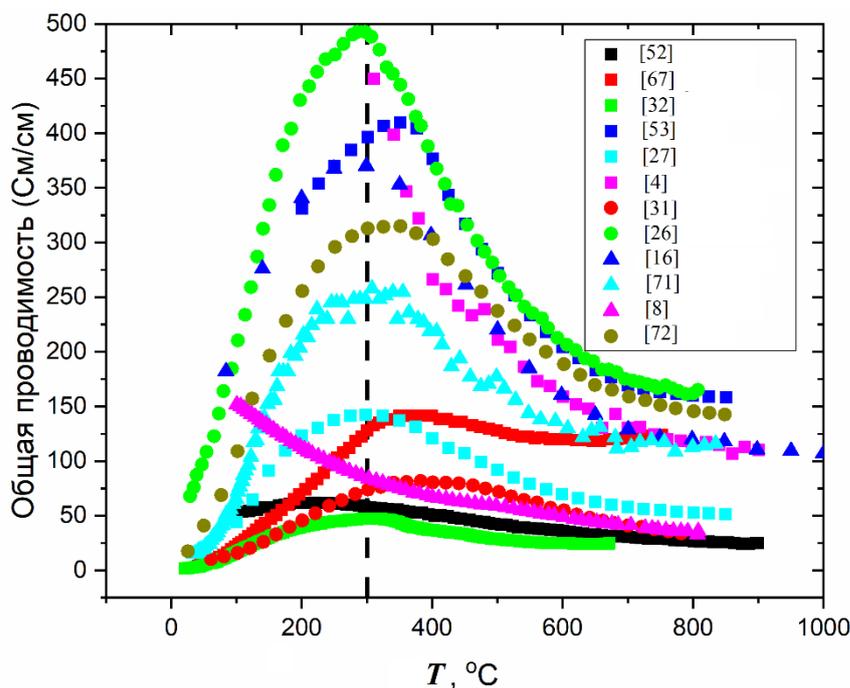


Рисунок 1.4.3 – Общая проводимость $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе [4,8,16,26,27,31,32,52,53,67,71,72]

Особенно поразительными в плане противоречивости являются работы Жанга с соавторами [26,31], опубликованные с интервалом в один год (см. рисунок 1.4.3). Как видно, измеренные значения электропроводности в этих работах находятся на разных границах всего разброса результатов. Причина столь разительных отличий в результатах, полученных данными авторами, не ясна. Пелосато с соавторами [6] предполагают, что главную роль в этом могут играть два фактора: процесс измерения и процесс синтеза. К сожалению, проанализировать разницу в методиках измерения электропроводности различными исследователями не представляется возможным, поскольку лишь в работах Куна Женга [52] и Жихонга Ду [53] был указан режим измерений – статический с шагом по температуре в 5 и 25°C , соответственно, с выдержкой, необходимой для установления состояния равновесия. Впрочем, в этих работах не

уточняется, что авторы понимают под состоянием равновесия и что служило критерием его достижения. Кроме того, как видно на рисунке 1.4.3, даже измерение электропроводности в статическом режиме не привело к хорошему согласию данных этих работ. Что касается процесса синтеза, то он может приводить к различному катионному составу соединений. Учитывая тот факт, что даже небольшие изменения в катионном составе и параметрах кристаллической решетки исследуемого вещества могут приводить к значительным вариациям его физико-химических свойств [13,73–78], то влияние этого фактора на общую электропроводность нельзя недооценивать.

Единственное, в чем сходится большинство представленных на рисунке 1.4.3 данных, это то, что проводимость достигает максимума при 300°C , после чего резко начинает снижаться. Наличие данного экстремума связано с тем, что при этой температуре из кристаллической фазы образца начинает выходить кислород, что уменьшает концентрацию дырочных носителей заряда в образце в соответствии с реакцией 1.4.2 и в конечном счете приводит к уменьшению общей электропроводности соединения.

Заметим, что для гольмий-содержащего двойного перовскита $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ данные по электропроводности при повышенных температурах в литературе отсутствуют, измерения проводились только до 400°C [40,41]. Помимо этого, отсутствует информация о зависимости проводимости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода, хотя, как следует из уравнения 1.4.2, $p\text{O}_2$ оказывает непосредственное влияние на концентрацию носителей заряда, а значит, вероятно, и на величину электронной проводимости этих соединений.

1.5 Дефектная структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Понимание дефектной структуры $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ необходимо для объяснения уникальных свойств этих соединений. Цветковым с соавторами была изучена дефектная структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}$ и Pr) [79–81]. Для анализа дефектной структуры в этих работах применялся квазихимический подход Крегера-Винка, в рамках которого точечные дефекты и их эффективные заряды определяются по отношению к кристаллу сравнения [60]. Таким образом, краеугольным камнем квазихимического метода Крегера-Винка является выбор кристалла сравнения.

Используя кристаллическую решетку простого кубического перовскита с удвоенной элементарной ячейкой $\text{R}_2\text{Co}_2\text{O}_6$ в качестве кристалла сравнения, авторы [79–81] в качестве составляющих кристаллической решетки $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ определили: R_R^\times , $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$, O_O^\times – атом РЗЭ в своей регулярной позиции, атом кобальта в степени окисления +3, и ион кислорода в своей регулярной позиции, соответственно. Точечными дефектами при этом будут: Va'_R , Co'_Co , $\text{Co}\bullet_\text{Co}$, $\text{V}\ddot{\text{O}}$ – атом Ва в узле редкоземельного элемента, атом Со в степени окисления +2 (или электрон,

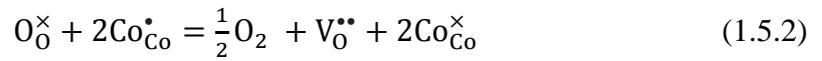
локализованный на атоме кобальта), атом Co в степени окисления +4 (или дырка, локализованная на атоме кобальта) и кислородная вакансия с двукратным эффективным положительным зарядом, соответственно.

В рамках предложенной модели дефектной структуры $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были рассмотрены [79–81] следующие квазизимические реакции:

- Реакция диспропорционирования Co^{+3} , определяющая обмен электроном между соседними атомами кобальта:



- Реакция выхода кислорода из кристаллической решетки $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с одновременным восстановлением кобальта:



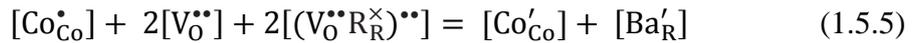
или



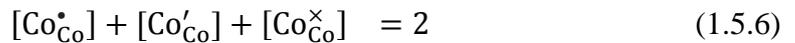
Следует отметить, что из реакций (1.5.1) – (1.5.3) независимыми являются только две. Как уже упоминалось ранее, для двойных перовскитов в интервале содержания кислорода $5 \leq 6-\delta < 6$ вакансии кислорода располагаются в слоях редкоземельного элемента, что было подтверждено экспериментально [9] и *ab initio* DFT расчетами [10]. Это упорядочение можно учесть, добавив в модель квазихимическую реакцию образования квазикластера:



Принимая во внимание выражения констант равновесия реакций (1.5.1) – (1.5.3), а также условие электронейтральности:



вместе с законом сохранения массы в виде



и



определив кислородную нестехиометрию как:



может быть получена следующая система нелинейных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}} [V_{O}^{**}] [Co_{Co}^{\times}]^2}{[O_{O}^{\times}] [Co_{Co}^{\bullet}]^2} = K_1^o \times \exp\left(-\frac{\Delta H^o_1}{RT}\right) \\ K_2 = \frac{[(V_{O}^{**} R_R^{\times})^{**}]}{[V_{O}^{**}] [R_R^{\times}]} = K_2^o \times \exp\left(-\frac{\Delta H^o_2}{RT}\right) \\ K_3 = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}] [Co'_{Co}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = K_3^o \times \exp\left(-\frac{\Delta H^o_3}{RT}\right) \\ [Co_{Co}^{\bullet}] + 2\delta = [Ba'_R] + [Co'_{Co}] \\ [V_{O}^{**}] + [(V_{O}^{**} R_R^{\times})^{**}] = \delta \\ [R_R^{\times}] + [(V_{O}^{**} R_R^{\times})^{**}] = 1 \\ [O_{O}^{\times}] = 6 - \delta \\ [Ba'_R] = 1 \end{array} \right. \quad (1.5.9)$$

Система (1.5.9) представляет собой математическую модель дефектной структуры $RBaCo_2O_{6-\delta}$. Аналитическое решение данной системы уравнений позволяет вывести модельное уравнение для дефектной структуры в виде $\log(pO_2 / \text{атм}) = f(\delta, T)$:

$$\log(pO_2 / \text{атм}) = 2 \log\left(\frac{2\sqrt{2K_1 K_2} \times \sqrt{6-\delta} \cdot (A-2)}{\sqrt{K_2(\delta-1)+B-1} \times (2\delta(4K_3-1)+4K_3+1-A)}\right), \quad (1.5.10)$$

где $A = \sqrt{12K_3 - 4\delta^2(4K_3 - 1) + 4\delta(4K_3 - 1) + 1}$ и $B = \sqrt{K_2^2(\delta - 1)^2 + 2K_2(\delta + 1) + 1}$, K_1 , K_2 , K_3 – термодинамические константы равновесия реакций (1.5.2), (1.5.4) и (1.5.1), соответственно.

Необходимо отметить, что модельное уравнение (1.5.10) применимо к двойным перовскитам $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (например, с $R = Gd$ и Pr), содержание кислорода в которых может быть как меньше, так и больше значения 5.0. Для двойных перовскитов, содержание кислорода в которых всегда больше 5.0, и, следовательно, в них вакансии $[V_{O}^{**}]$ не распределяются в октаэдрах CoO_6 случайным образом, квазихимические реакции (1.5.2) или (1.5.3) и (1.5.4) могут быть скомбинированы в одну реакцию, что ведет к упрощению модели дефектной структуры $RBaCo_2O_{6-\delta}$ [61,81].

Чтобы верифицировать модель дефектной структуры к данным по нестехиометрии во всем измеренном диапазоне значений парциального давления кислорода и температуры, было принято допущение [79–81], что в относительно небольшом температурном диапазоне, в котором значения нестехиометрии для двойных перовскитов были определены, энтальпии и энтропии реакций дефектообразования (1.5.1) – (1.5.4) не зависят от температуры. Это позволило подставить температурную зависимость констант равновесия $K = K^o_i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^o_i}{RT}\right)$, где ΔH^o_i – стандартная энтальпия i - реакции дефектообразования, в модельную функцию 1.5.10 и успешно верифицировать ее методом нелинейной регрессии ко всем экспериментальным данным одновременно. Результаты такой верификации данных по нестехиометрии $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ представлены на рисунке 1.5.1.

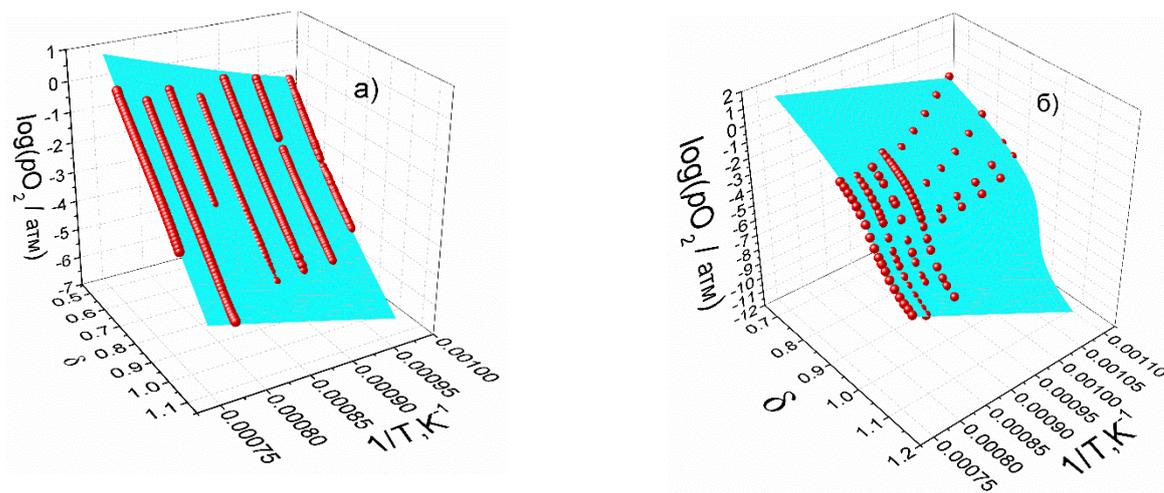


Рисунок 1.5.1 – Результаты верификации модельного уравнения (1.5.10) к экспериментальным данным: $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (б) [79,80]

Видно, что рассчитанная модельная поверхность прекрасно описывает экспериментальные данные, что подтверждается также близкими к единице коэффициентами детерминации [61,79–83].

Как упоминалось в разделе 1.3, на сегодняшний день высокотемпературные данные по зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и $p\text{O}_2$ имеются в литературе только для Ho -содержащего двойного перовскита [84]. Однако часть этих данных получена в ходе измерений при температурах $T < 400^\circ\text{C}$, при которых достижение равновесия между оксидом $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и окружающей газовой фазой практически невозможно. Оставшихся данных (по три точки на каждое $p\text{O}_2$ от 500 до 700°C , см. раздел 1.3) недостаточно для надежного анализа дефектной структуры данного соединения. Более того, имеются основания полагать (см. раздел 1.2), что как $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, так и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ стабилизируются только в области высоких температур ($T > 900^\circ\text{C}$) и, соответственно, любые измерения ниже этой температуры будут относиться к метастабильному состоянию. Поэтому измерение нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в интервале их термодинамической устойчивости является актуальной задачей, до сих пор не решенной.

1.6 Термодинамика двойных перовскитов

В литературе имеется большое количество работ, посвященных структуре, кинетике кислородного обмена, электротранспортным свойствам и применению двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в твердооксидных топливных элементах. В тоже время, количество публикаций, сфокусированных на фундаментальных термодинамических свойствах данных соединений, чрезвычайно мало. Несколько работ было направлено на определение таких фундаментальных

свойств как теплоемкость [37,85–87] и энтальпия образования двойных перовскитов [88,89]. Однако измерения теплоемкости двойных перовскитов были проведены только в области низких температур ($T < 200^\circ\text{C}$) [37,85–87]. Таким образом, становится очевидным недостаток данных по фундаментальным термодинамическим свойствам, измеренным в области повышенных температур, при которых двойные перовскиты могут применяться в качестве катодов ТОТЭ и материалов плотных кислород-проницаемых мембран. Наличие этих данных позволило бы однозначно решить вопросы о термодинамической устойчивости данных оксидов в различных атмосферах и их химической совместимости с другими материалами, не прибегая к затратному и неоднозначному методу проб и ошибок [90].

2 Постановка задачи исследования

Из представленного литературного обзора видно, что двойные перовскиты $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ исследовались в последние годы достаточно интенсивно. Однако по большей части результаты, имеющиеся в литературе, противоречивы. В ряде работ имеются сведения об неустойчивости данных соединений, однако на сегодняшний день лишь для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ можно найти приблизительные данные об интервалах температур и парциальных давлений кислорода, в которых он разлагается. Для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ известно лишь, что он неустойчив при 800°C на воздухе. Имеются отдельные сведения об стабилизации данных кобальтитов при высоких температурах, однако какие-либо сведения о конкретных интервалах их термодинамической устойчивости в литературе отсутствуют.

Ограниченная устойчивость этих соединений вызывает проблемы с их получением, которые усугубляются тем, что систематические исследования процесса синтеза данных двойных перовскитов не проводились.

Имеющиеся в литературе данные по электротранспортным свойствам ограничены в большинстве своем температурами ниже 800°C и атмосферой воздуха и при этом в разы отличаются друг от друга, иногда даже в различных работах одного и того же автора. Следует отметить, что в этом интервале температур на воздухе $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, возможно, находятся в метастабильном состоянии, что может служить одной из причин столь большого расхождения в значениях электропроводности. Помимо этого, полностью отсутствуют данные о зависимости электропроводности $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода при данной температуре.

Что касается зависимости нестехиометрии $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры на воздухе, то и здесь среди авторов нет какого-либо единства, а имеющиеся в литературе данные сильно отличаются друг от друга. Положение осложнено тем, что значения абсолютного содержания кислорода в этих двойных перовскитах, определенные различными авторами в одинаковых условиях, сильно отличаются друг от друга. Кроме того, остается неисследованной зависимость кислородной нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от $p\text{O}_2$. Для гольмий-содержащего двойного перовскита имеется всего одна работа, где были определены зависимости содержания кислорода в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и $p\text{O}_2$, однако часть полученных в этой работе значений нельзя считать равновесными, а оставшаяся часть была получена при температурах ниже 700°C . Не исследованными остаются дефектная структура и фундаментальные термодинамические свойства $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Таким образом, актуальность исследования двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ не вызывает сомнений. В связи с этим, перед настоящей работой была поставлена **цель**: определить термодинамические свойства и установить взаимосвязь физико-химических

свойств с дефектной структурой соединений $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) в интервале их термодинамической устойчивости.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить оптимальные условия получения двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) и синтезировать их однофазные образцы.
2. Определить границы термодинамической устойчивости кобальтитов $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по отношению к их окислению и восстановлению с использованием независимых методов, а также установить соответствующие реакции разложения.
3. Определить зависимость содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры на воздухе методом термогравиметрического анализа, а также определить зависимость кислородной нестехиометрии данных соединений от температуры (T) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$) в области их термодинамической устойчивости методом кулонометрического титрования. На основе полученных данных построить равновесные $p\text{O}_2 - T - \delta$ диаграммы исследуемых соединений.
4. На основе полученных в пункте 3 данных провести модельный анализ дефектной структуры двойных перовскитов $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и аналитически вывести модельную зависимость $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = f(\delta, T)$. Провести верификацию полученных моделей к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии в области термодинамической стабильности сложных оксидов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) и определить стандартные энтальпии и энтропии реакций дефектообразования в этих соединениях.
5. Из верифицированного модельного уравнения дефектной структуры получить зависимость парциальной мольной энтальпии кислорода ($\Delta\bar{h}_\text{O}$) от кислородной нестехиометрии и температуры для соединений $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) в области их термодинамической устойчивости.
6. В области термодинамической устойчивости двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) измерить их общую электропроводность в зависимости от $p\text{O}_2$ и температуры.
7. Методом калориметрии сброса измерить инкременты энтальпии образцов $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.0}$, предварительно закаленных с температур 850 – 1050°C с шагом 50°C. Измерить инкременты энтальпии для образцов $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.33}$ и определить энтальпию окисления состава $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.0}$ в $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при комнатной температуре.

3 Методика эксперимента

3.1 Синтез образцов

Исследуемые в данной работе соединения были синтезированы глицерин-нитратным методом. В качестве исходных использовали следующие реактивы:

- а) Металлический кобальт, полученный восстановлением Co_3O_4 (квалификации «х.ч.») водородом при $T = 600^\circ\text{C}$;
- б) Оксид иттрия Y_2O_3 (ИтО-Г), с содержанием основного вещества не менее 99.9993% по массе, предварительно прокаленный в течение 10 часов при 1100°C на воздухе.
- в) Оксид гольмия Ho_2O_3 (ГоО-Е), с содержанием основного вещества не менее 99.997%, предварительно прокаленный в течение 10 часов при 1100°C на воздухе.
- г) BaCO_3 (квалификации «х.ч.»), прокаленный 10 часов при 600°C непосредственно перед взвешиванием;
- д) Глицерин (ч.д.а);
- е) Азотная кислота (ос.ч.).

Металлический кобальт для синтеза получали в установке, упрощённая схема которой приведена на рисунке 3.1.1.

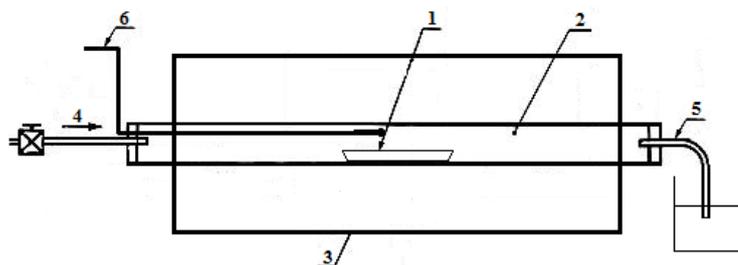


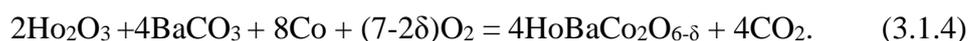
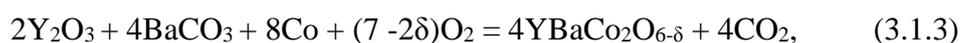
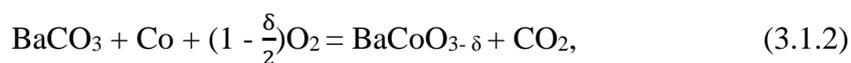
Рисунок 3.1.1 – Схема установки для получения металлического кобальта: 1 – алундовая лодочка с Co_3O_4 ; 2 – кварцевая трубка; 3 – печь; 4 – подача водорода; 5 – отводная трубка; 6 – термопара

Алундовую лодочку (1), заполненную Co_3O_4 , загружали в кварцевую трубку (2) таким образом, чтобы она помещалась в изотермической зоне печи (3). Затем через трубку (4) подавали водород, получаемый в генераторе Спектр-12, а через трубку (5), предварительно опущенную в воду во избежание попадания кислорода воздуха в систему, выводили избыток газов. Печь некоторое время продували водородом при комнатной температуре для удаления кислорода из внутренней части печи. После этого печь нагревали со скоростью $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 500°C . Температуру печи измеряли термопарой (6) типа ХА, расположенной около лодочки с Co_3O_4 . Печью управляли при помощи регулятора термодат-13КТ5 (не показан на рисунке). После часовой выдержки при 500°C печь нагревали до температуры 600°C , при которой образец

выдерживали еще два часа, после чего печь остужали до комнатной температуры и извлекали восстановленный металлический кобальт. Чистоту полученного кобальта контролировали методом РФА.

Особенностью подготовки оксидов РЗЭ (пп. б и в) является то, что сразу после прокаливания навеску «горячего» оксида РЗЭ помещали в бюкс с притертой крышкой и определяли массу оксида РЗЭ, взвешивая бюкс с оксидом только после полного остывания системы. Подобная предосторожность вызвана необходимостью удаления (и предотвращения последующего поглощения) абсорбированной воды и газов, поскольку оксиды редкоземельных элементов чрезвычайно гигроскопичны.

По взятым навескам приготовленных оксидов РЗЭ были рассчитаны навески остальных веществ, в соответствии с уравнениями реакций:



Исходные вещества растворяли в рассчитанном количестве концентрированной азотной кислоты при нагревании. К полученному раствору затем был добавлен глицерин в качестве органического комплексообразователя и восстановителя. Глицерин добавляли в количестве, достаточном для полного восстановления всех нитрат-ионов до молекулярного азота.

Полученный раствор упаривали досуха в фарфоровой чашке. По окончании выпаривания происходил пиролиз сухого остатка. Продукт пиролиза переносили в тигель, нагревали в печи на воздухе со скоростью 300°C/ч до 600°C и прокаливали для того, чтобы избавиться от оставшихся после пиролиза органических веществ. Затем проводились последовательные отжиги по 10 часов при 900°C для YCoO₃, а для BaCoO_{3-δ}, YBaCo₂O_{6-δ} и HoBaCo₂O_{6-δ} – в интервале температур 900 – 1100°C с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта в агатовой ступке. Фазовый состав полученных продуктов контролировали методом РФА, по данным которого однофазные простые (кубические) кобальтиты иттрия и бария были получены после 30 часов синтеза, тогда как не содержащие примесей двойные перовскиты YBaCo₂O_{6-δ} и HoBaCo₂O_{6-δ} – после 70 часов.

3.2 Метод рентгенофазового анализа

Контроль качества синтезированных в данной работе веществ был проведен методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы исследуемых образцов были получены на приборах Equinox 3000 (Inel, Франция), Dron-6 (Буревестник, Россия), и XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в Cu Kα₁ излучении в диапазоне углов 20 ≤ 2θ, (°) ≤ 90. Идентификация фаз проведена при

помощи программы Match! 3 и рентгеновской базы данных PDF-2.0. После того, как все присутствующие на дифрактограммах пики были идентифицированы, параметры элементарных ячеек синтезированных веществ были уточнены бесструктурным методом Ле Бейля, реализованным в программе FullProf.

3.3 Изготовление керамических образцов

Для проведения дальнейших исследований полученный однофазный порошок $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ перетирали с этиловым спиртом и спрессовывали в виде брусков на гидравлическом прессе при давлении 30-40 кГс/см². После этого спрессованные образцы помещали в платиновую чашку и спекали в течение 24 часов при температуре 1150°C, скорость нагрева/охлаждения при этом не превышала 100°C/ч.

Плотность спеченных образцов измеряли методом вытеснения жидкости при помощи пикнометра. Брусок с известной массой и нанесенным на него лаком помещали в предварительно взвешенный сухой пикнометр. Затем в данный прибор наливали воду до отметки и пикнометр с водой взвешивали. Зная плотность воды и объем пикнометра можно вычислить объем бруска:

$$V_{\text{бруска}} = V_{\text{пикн}} - \frac{(m_{\text{пикн+вода}} - m_{\text{пикн}})}{\rho_{\text{воды}}}, \quad (3.3.1)$$

где $m_{\text{пикн+вода}}$ (г) - масса пикнометра с водой, $m_{\text{пикн}}$ (г) - масса сухого пикнометра, $V_{\text{пикн}}$ (см³) - объем пикнометра. Плотность образца рассчитывали как:

$$\rho = \frac{m_{\text{бруска}}}{V_{\text{бруска}}} \quad (3.3.2)$$

Рентгенографическую (теоретическую) плотность рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{M \times Z \times 1.66}{V}, \quad (3.3.3)$$

где M ($\frac{\text{г}}{\text{моль}}$) - молярная масса образца, Z - число формульных единиц, V (Å³) - объем элементарной ячейки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ или $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

В результате было установлено, что спеченные образцы $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имели плотность не ниже 80% от теоретической, тогда как для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ она составила 90%.

3.4 Измерение общей электропроводности

Общая (электронная) проводимость спеченных образцов исследовалась четырехконтактным методом на постоянном токе, выбор которого обусловлен тем, что иттрий- и гольмий-содержащие двойные перовскиты имеют достаточно высокие значения электропроводности (см. раздел 1.4). В выбранном методе устранен вклад сопротивления токоподводов [91], так как ток I пропускается между внешними «токовыми» электродами, а

напряжение U измеряется между внутренними «потенциальными» электродами, как показано на рисунке 3.4.1. В результате можно рассчитать удельную электропроводность σ образца следующим образом:

$$\sigma = \frac{I}{U} \times \frac{l}{S}, \quad (3.4.1)$$

где l и S – длина и площадь поперечного сечения участка образца, заключенного между «потенциальными» зондами, соответственно.

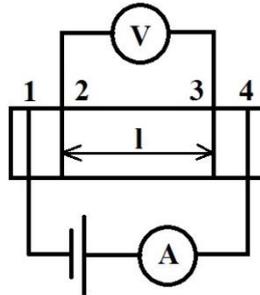


Рисунок 3.4.1 – Принципиальная электрическая схема четырехконтактного метода:

V – вольтметр с высоким входным сопротивлением; 1,4 – внешние «токовые» электроды; 2,3 – внутренние «потенциальные» электроды

Схема экспериментальной установки для измерения электропроводности приведена на рисунке 3.4.2. Установка состоит из ячейки (1), изготовленной из газоплотной $ZrO_2(Y_2O_3)$ керамики (YSZ), внутреннее пространство которой изолировано от окружающей газовой атмосферы. Ячейка (1) помещена в высокотемпературную печь (2). Благодаря разнесенным платиновым контактам (3) и (4), данная ячейка служит одновременно кислородным насосом и кислородным датчиком. Внутри ячейки (1) размещается образец (5) с закрепленными на нем платиновыми токоподводами (6) и двумя термопарами (7). Для того, чтобы избежать градиента парциального давления кислорода в ячейке, использовался циркуляционный насос (9).

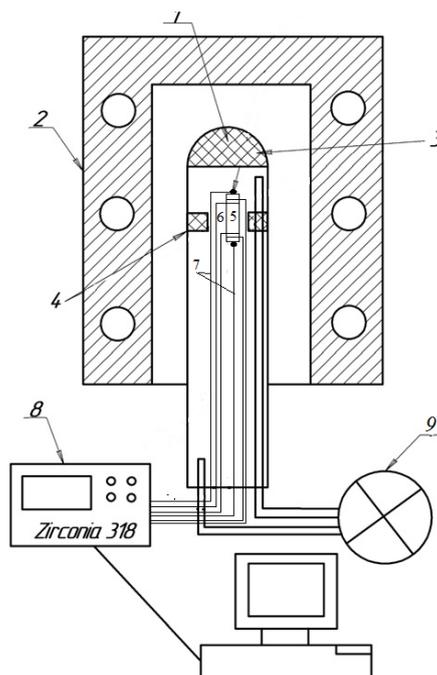


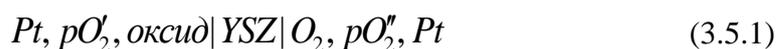
Рисунок 3.4.2 – Принципиальная схема установки [79] для измерения общей электропроводности исследуемого образца, обозначения в тексте

Контроль температуры и парциального давления кислорода, а также измерение электропроводности проводили автоматически при помощи многофункционального регулятора Zirconia 318 (8) [92], соединенного с компьютером. Измерения проводились в статическом режиме, с выдержкой при каждом значении pO_2 и T вплоть до достижения стационарного состояния, критерием которого служила скорость изменения электропроводности $\frac{\Delta\sigma}{\Delta t} \leq 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. О достижении равновесия судили по совпадению кривых $\sigma = f(pO_2)$, снятых при понижении и повышении парциального давления кислорода при данной температуре. При этом допустимым расхождением в значениях σ считали $0.5 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, т.е. около 0.3% от измеряемой величины. Электропроводность образцов измеряли в диапазонах $pO_2 = 0.21 - 10^{-5}$ атм и температур $900 - 1050^\circ\text{C}$.

3.5 Кулонометрическое титрование

Кулонометрическое титрование для определения относительного изменения кислородной нестехиометрии ($\Delta\delta$) исследуемых двойных перовскитов осуществляли двумя способами – традиционным и модифицированным.

Суть традиционного способа состоит в построении концентрационной по кислороду цепи с твердым кислород-проводящим электролитом (YSZ) и разделенными газовыми пространствами типа:



где pO_2' и pO_2'' – парциальные давления кислорода на рабочем электроде и электроде сравнения, соответственно.

Через кулонометрическую ячейку (3.5.1) периодически пропускают ток, вследствие чего происходит перенос кислорода в ячейку или из нее в зависимости от направления поляризации. После каждого шага титрования дожидаются необходимого признака достижения равновесия между образцом и газовой фазой (стационарного состояния), о котором судят по постоянству pO_2 при данной температуре. Изменение кислородной нестехиометрии на каждом шаге титрования рассчитывается по уравнению:

$$\Delta\delta = \frac{2M}{m} \left[\frac{It}{4F} - \frac{V}{RT} (pO_2' - pO_2'') \right], \quad (3.5.2)$$

где M , m , I , t , F , V , T , pO_2' , pO_2'' , n и R – молярная масса $R\text{BaCo}_2\text{O}_6$, масса исследуемого оксида, ток титрования (сила тока), время, постоянная Фарадея, свободный объем кулонометрической ячейки, температура (К), равновесное парциальное давление кислорода до шага титрования, равновесное парциальное давление кислорода после шага титрования, количество электронов, принимающих участие в электродной реакции, и универсальная газовая постоянная, соответственно.

Исследование кислородной нестехиометрии было выполнено на установке для кулонометрического титрования, принципиальная схема которой показана на рисунке 3.5.1.

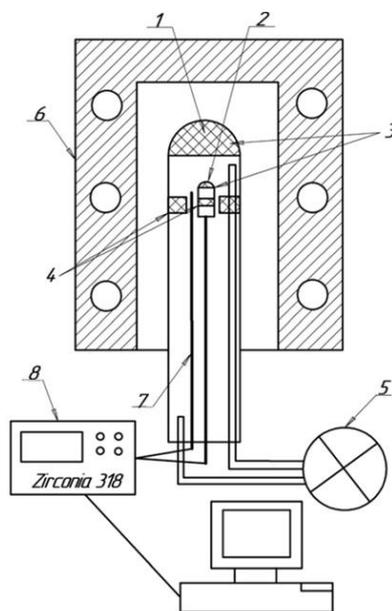


Рисунок 3.5.1 – Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования: обозначения в тексте, рисунок взят из работы [79]

Установка состоит из двух YSZ ячеек: внешней (1), используемой в качестве буфера, и внутренней (2), собственно кулонометрической ячейки. Обе ячейки, благодаря платиновым

контактам, расположенным на их внешних и внутренних поверхностях, служат одновременно кислородным насосом (3) и кислородным датчиком (4). Внутри кулонометрической ячейки размещается порошкообразный образец, и ячейка герметично запечатывается специальным газонепроницаемым стеклом. Буферная ячейка используется для поддержания равенства парциального давления кислорода внутри и снаружи кулонометрической ячейки. Такая конструкция установки позволяет избежать неконтролируемого переноса кислорода в ячейку под действием градиента парциального давления кислорода. Кроме того, во избежание возникновения градиента парциального давления кислорода в самой буферной ячейке используется циркуляционный насос (5). Такая конструкция позволяет контролировать парциальное давление кислорода в диапазонах $-20 \leq \log(pO_2 / \text{атм}) \leq 0$ с точностью ± 0.01 в непосредственной близости к образцу. Данная система ячеек размещается внутри высокотемпературной печи (6), причем температура образца измеряется при помощи платиновой термопары (7), расположенной у кулонометрической ячейки. Измерение пропущенного количества электричества, а также контроль парциального давления кислорода и температуры проводится автоматически при помощи многофункционального регулятора Zirconia 318 (8), соединенного с компьютером [92].

В модифицированном способе кулонометрическая ячейка подсоединялась накоротко к высокоточному мультиметру Agilent 34401A, с точностью измерения силы тока до $0.5 \mu\text{A}$. Внешняя (буферная) и внутренняя (кулонометрическая) ячейки выдерживались при некоторой температуре на воздухе до достижения стационарного состояния, о чем свидетельствовало равенство нулю тока, текущего через внутреннюю ячейку. Затем значение pO_2 внешней ячейки изменялось на величину $\log(pO_2 / \text{атм}) = 0.5$, при этом через кулонометрическую ячейку начинал течь ток, вызванный градиентом парциального давления кислорода внутри и снаружи ячейки. Это происходило до тех пор, пока градиент pO_2 не становился равен нулю, как и величина тока, проходящего через кулонометрическую ячейку. Для расчета зависимости относительной нестехиометрии от pO_2 записывали изменение силы тока с течением времени на протяжении всего эксперимента, как показано на рисунке 3.5.2. Количество электричества (Q), пропущенного через кулонометрическую ячейку на каждом шаге, определялось как площадь под каждым пиком на зависимости $I(t)$, от момента времени t_i , в который происходит изменение парциального давления кислорода во внешней ячейке, до t_{i+1} , когда достигается стационарное состояние. Таким образом, изменение кислородной нестехиометрии на каждом шаге титрования рассчитывали по уравнению 3.5.3:

$$\Delta\delta_i = \frac{2M}{m} \left[\int_{t_i}^{t_{i+1}} I(t) dt - \frac{V}{RT} (pO_2' - pO_2'') \right]. \quad (3.5.3)$$

Независимо от использованной методики, полученные данные считались равновесными, если кривые титрования, снятые в направлении понижения и повышения pO_2 при некоторой температуре, совпадали друг с другом настолько, что расхождение значений не превышало $\Delta\delta = 0.002$ или около 0.04% от величины абсолютного содержания кислорода изучаемых двойных перовскитов. Значение абсолютного содержания кислорода в образце было определено двумя независимыми методами, описанными в разделах 3.7 и 3.8.

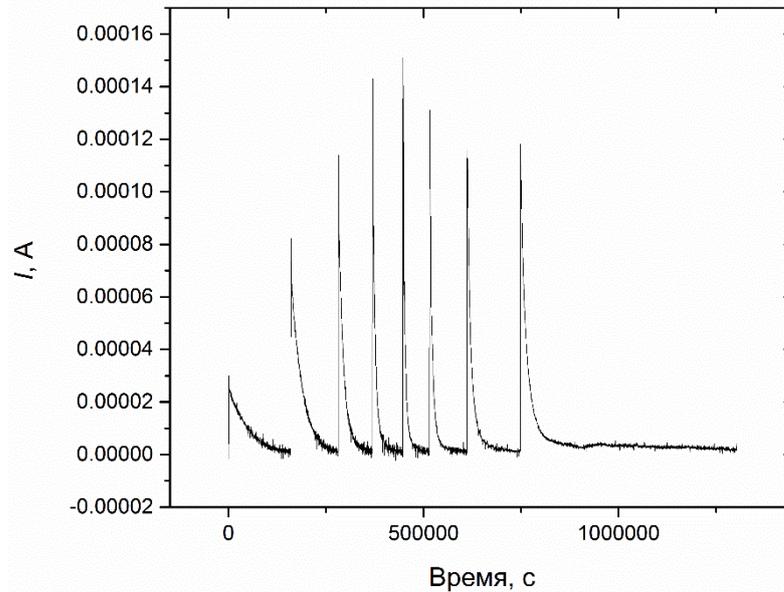


Рисунок 3.5.2 – Зависимость силы тока, текущего через кулонометрическую ячейку, от времени

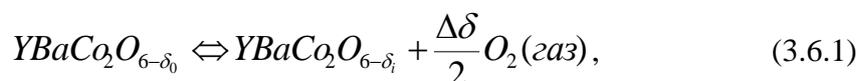
Кулонометрическое титрование $YBaCo_2O_{6-\delta}$ было проведено в диапазонах парциальных давлений кислорода $pO_2 = 0.21 - 10^{-5}$ атм и температур $800 - 1050^\circ\text{C}$ только с использованием традиционного способа, тогда как кулонометрическое титрование $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ было выполнено обоими способами в диапазонах $pO_2 = 0.21 - 10^{-5}$ атм и температур $900 - 1050^\circ\text{C}$.

Кулонометрическую ячейку помимо титрования также использовали в варианте метода ЭДС для определения границы области термодинамической стабильности $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$. Действительно, в соответствии с теоретическими основами метода ЭДС известно [93–95], что достижение неизменности парциального давления кислорода в кулонометрической ячейке в изотермических условиях при изменении содержания кислорода в газовой фазе, окружающей образец оксидной фазы, указывает на достижение равновесия между оксидом и продуктами его разложения, иными словами – на достижение границы термодинамической устойчивости исследуемого соединения. Таким образом были измерены граничные значения pO_2 при разложении исследуемых двойных перовскитов в области как высоких, так и низких давлений кислорода в интервале температур $T = 800 - 1050^\circ\text{C}$.

3.6 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования содержания кислорода проводили на термовесах DynTherm LP-ST (Rubotherm prazisionsmesstechnik GmbH, Германия), снабженных электрохимическим блоком для измерения и поддержания требуемого парциального давления кислорода, которые позволяют фиксировать изменения массы образца в зависимости от температуры и pO_2 с точностью $\pm 2 \times 10^{-6}$ г. Использовали навески исследуемых соединений массой 1 г. Зависимость относительной нестехиометрии $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры измеряли в динамическом и статическом (только для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$) режиме при заданном значении pO_2 . Скорость нагрева/охлаждения в динамическом режиме составила $100^\circ C/ч$. Критерием достижения равновесия при измерениях служило совпадение трех термогравиметрических кривых, снятых в режиме охлаждения. В статическом режиме образец $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ выдерживался последовательно при температурах 900, 950 и $1000^\circ C$ в течение 10 часов. Для учета эффекта плавучести в тех же условиях был проведен холостой эксперимент с использованием предварительно прокаленного порошкообразного Al_2O_3 , занимающего тот же объем в тигле, что и исследуемый образец.

Обратимые изменения массы образцов свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазой происходит только по кислороду по реакции:



где $\Delta\delta = \delta_0 - \delta_i$, а δ_0 – абсолютная величина кислородной нестехиометрии при начальных условиях T°, pO_2° ; δ_i – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих $T_i, pO_{2,i}$.

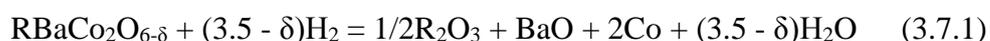
Величина $\Delta\delta = \delta_0 - \delta_i$ связана с регистрируемыми изменениями массы образцов при переходе от начальных условий к текущим следующим соотношением:

$$\Delta\delta = \delta_0 - \delta_i = \frac{\Delta m}{m_0} \times \frac{M}{M_O}, \quad (3.6.2)$$

где Δm – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим; m_0 – масса образца при фиксированных параметрах T°, pO_2° , принятых за начало отсчета; M – молярная масса исследуемого оксида; M_O – атомная масса кислорода. Для перехода от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной необходимо получить хотя бы одно абсолютное значение δ при любых T и pO_2 в рамках исследуемых диапазонов. Точность в определении относительной нестехиометрии ($\Delta\delta$) составляет ± 0.005 .

3.7 Методика определения абсолютной нестехиометрии прямым восстановлением образца в токе водорода

Определение абсолютной величины кислородной нестехиометрии в двойных перовскитах $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ проводили методом полного восстановления образцов в токе водорода. Для этого образец исследуемого оксида помещали в термогравиметрическую установку, нагревали до 1050°C в токе газовой смеси $50\% \text{N}_2 + 50\% \text{H}_2$ и фиксировали убыль его массы с течением времени. По достижении постоянства массы образца в течение 10 часов реакцию восстановления считали законченной. Полноту восстановления контролировали методом РФА. Было установлено, что исследуемые двойные перовскиты восстанавливаются до оксидов Ho_2O_3 , Y_2O_3 , BaO и металлического кобальта, то есть восстановление $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ протекает согласно реакции:



Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в генераторе Спектр-12 (Спектр, Россия). Для предотвращения смешения водорода с кислородом воздуха в разогретом реакторе последний предварительно продували азотом при комнатной температуре в течение часа. Значение абсолютной нестехиометрии δ было рассчитано по формуле:

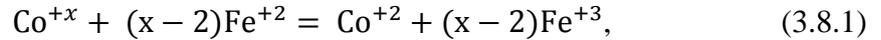
$$\delta = \frac{M_{\text{стех}}}{M_{\text{O}}} - \frac{m_0 \cdot M_{\text{восст}}}{M_{\text{O}} \cdot m_{\text{восст}}} \quad (3.7.2)$$

где $M_{\text{стех}}$ – молярная масса стехиометричного по кислороду образца; $M_{\text{восст}}$ – суммарная молярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов; m_0 – навеска $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ или $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при T° на воздухе; $m_{\text{восст}}$ – масса образца после восстановления в атмосфере водорода; M_{O} – атомная масса кислорода. Точность определения абсолютной нестехиометрии вышеописанным методом составляет ± 0.005 .

3.8 Определение абсолютной кислородной нестехиометрии окислительно-восстановительным титрованием

Величины абсолютной кислородной нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ также определяли методом окислительно-восстановительного титрования с использованием автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (Аквилон, Россия). В качестве индикаторного электрода и электрода сравнения использовали платиновый и хлорсеребряный электроды, соответственно. Точку эквивалентности находили по резкому изменению потенциала от одной капли раствора титранта. В качестве титранта использовали стандартный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который готовили по точной навеске вещества. Измерения для каждого исследуемого двойного перовскита проводили в шести параллелях.

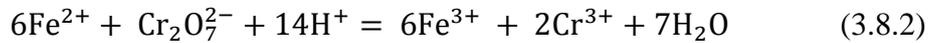
Определение содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) проводили путем обратного титрования избытка соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), оставшегося после ее взаимодействия с ионами кобальта Co^{+x} по реакции



где $+x$ – средняя степень окисления ионов кобальта в оксиде $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Брали навеску исследуемого вещества массой около 50 мг и навеску соли Мора с двукратным избытком. Эту смесь затем растворяли в 6М соляной кислоте при небольшом нагревании ($\sim 70^\circ\text{C}$). При этом наблюдалось образование белого кристаллического осадка BaSO_4 , который не мешал дальнейшему определению кислородной нестехиометрии.

Полученный раствор оттитровывался заранее приготовленным раствором дихромата калия с точно известной концентрацией. При этом избыток Fe^{2+} , не вступивший в реакцию с Co^{3+} и Co^{4+} , окисляется ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по реакции:



Избыток соли Мора, оттитрованный дихроматом калия, может быть определен через закон эквивалентов:

$$(NV)_{\text{с.Мора}} = (NV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}, \quad (3.8.3)$$

где N и V – нормальность и объем вещества, соответственно. Количество г-эquiv. Co^{+x} , содержащееся в растворенном двойном перовските, может быть найдено по разнице между исходным количеством соли Мора и тем количеством, которое прореагировало с дихроматом калия, а поскольку последнее эквивалентно $(NV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, то можно записать:

$$(NV)_{\text{Co}^{+x}} = (NV)_{\text{с.Мора}} = \nu_{\text{с.Мора}} - (NV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}, \quad (3.8.4)$$

где $n_{\text{с.Мора}} = \nu_{\text{с.Мора}} = \frac{m_{\text{с.Мора}}}{M_{\text{с.Мора}}}$ – исходное количество (г-эquiv.) соли Мора. Кислородная нестехиометрия $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ связана со средней степенью окисления кобальта, согласно условию электронейтральности, следующим образом:

$$\delta = \frac{7-2x}{2}, \quad (3.8.5)$$

где x – средняя степень окисления кобальта в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

С учетом соотношений (3.8.4) и (3.8.5), можно окончательно получить искомую связь:

$$\delta = \frac{3m_{\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}} - \left(\frac{m_{\text{с.Мора}}}{M_{\text{с.Мора}}} - (NV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \right) M_{\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}}}{2m_{\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}} - \left(\frac{m_{\text{с.Мора}}}{M_{\text{с.Мора}}} - (NV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \right) M_{\text{O}}}, \quad (3.8.6)$$

где $m_{\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}}$ – масса исследуемого образца, $M_{\text{RBaCo}_2\text{O}_6}$ – молярная масса образца, стехиометричного по кислороду, $m_{\text{с.Мора}}$ и $M_{\text{с.Мора}}$ – масса навески и молярная масса соли Мора, соответственно, $N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – нормальность раствора дихромата калия,

$V_{K_2Cr_2O_7}$ – объем раствора $K_2Cr_2O_7$, затраченного на титрование избытка соли Мора,
 M_O – молярная масса атомарного кислорода.

Точность определения абсолютной нестехиометрии вышеописанным методом составляет ± 0.02 единицы кислородного индекса.

3.9 Метод гомогенизирующих отжигов

Отжиг кобальтитов $YCoO_{3-\delta}$, $BaCoO_{3-\delta}$, и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ с целью изучения закономерностей синтеза и термодинамической стабильности иттрий-содержащего двойного перовскита проводили в установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 3.9.1.

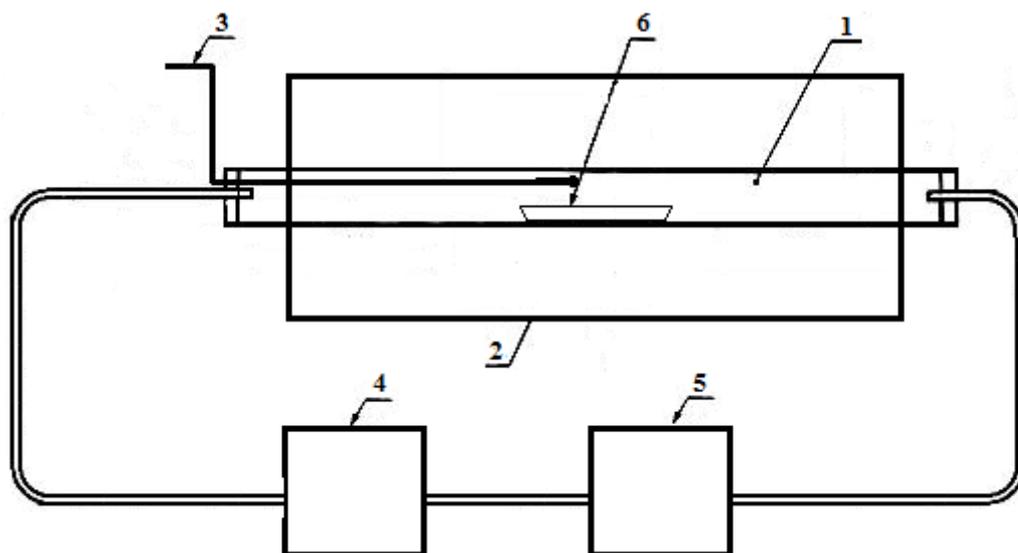


Рисунок 3.9.1 – Схема установки для гомогенизирующих отжигов: 1 – кварцевая трубка; 2 – печь; 3 – термопара; 4 – циркуляционный насос; 5 – регулятор Zirconia 318; 6 – алундовая лодочка с изучаемым веществом

Установка состоит из кварцевой трубки (1) с изолированной газовой атмосферой, размещенной в высокотемпературной печи (2), температура в которой измеряется при помощи термопары (3). Управление температурой печи обеспечивается регулятором Термодат-13КТ5 (не показан на рисунке). Постоянный газовый поток заданного состава поддерживается в трубе с помощью специального циркуляционного насоса мембранного типа (4), а парциальное давление кислорода контролируется при помощи регулятора Zirconia 318 (не показан на схеме), соединенного с кислородным насосом и датчиком, которые, в свою очередь, помещены в печь (5), в которой постоянно поддерживается температура 900°C [92]. Исследуемая смесь помещается в лодочку (6).

Отжиг образцов проводили следующим образом: в лодочку (6) помещали предварительно перетертое исследуемое вещество, затем лодочку загружали в трубку (1). Печь (2) сначала нагревали до 500°C , после чего замыкали газовую систему и нагревали печь до необходимой

температуры. Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе проводили автоматически, используя регулятор Zirconia 318. Далее образец отжигали в печи при заданных p_{O_2} и T в течение необходимого времени и затем печь охлаждали до комнатной температуры. По окончании отжига фазовый состав смеси контролировали методом РФА.

Термодинамическую устойчивость $YBaCo_2O_{6.6}$ методом отжигов изучали, выдерживая образцы данного двойного перовскита или эквимольную смесь $YCoO_3$ и $BaCoO_3$ при температурах 800, 950, 1000°C и парциальных давлениях кислорода $p_{O_2} = 1, 0.21$ и 10^{-3} атм с последующим анализом состава отожженных образцов методом РФА. Отжиг проводился в течение 72 часов с промежуточными перетирами каждые 12 часов.

3.10 Калориметрия сброса

Наиболее точные измерения инкрементов энтальпий твердых тел при температурах выше 100°C проводятся посредством калориметрии сброса [96]. В общем случае калориметр сброса представляет собой устройство, в котором можно выделить две основные части: верхнюю часть, где образец термостатируется перед сбросом при температуре T_1 , и нижнюю часть, находящуюся при температуре T_2 , куда сбрасывается образец и где теплота, выделившаяся или поглотившаяся в результате сброса, измеряется при помощи датчика, фиксирующего тепловой поток или изменение температуры. Применяются две противоположные конструкции калориметра сброса. В первой температура верхней части превышает таковую нижней, $T_1 > T_2$, и сброс образца происходит «из горячего в холодное» [97]. Во второй соотношение температур противоположное, $T_1 < T_2$, то есть образец термостатируется при низкой, как правило комнатной, температуре и сбрасывается в тигель, расположенный в нижней части и предварительно нагретый до необходимой температуры [98].

Измерения инкрементов энтальпии, выполненные в настоящей работе, проводились на калориметре МНТС 96 (SETARAM, Франция), который относится к калориметрам второго типа. Таким образом, спеченный образец двойного перовскита, находившийся при температуре T_1 , сбрасывался в калориметрический тигель, предварительно нагретый до температуры T_2 в калориметрической печи. Для расчета поглощенного количества теплоты после каждого сброса образца производился сброс стандартного вещества сравнения – синтетического сапфира (NIST SRM 720), приращение теплоты которого известно [99]. На рисунке 3.10.1 представлен типичный вид экспериментальной кривой, получаемой во время калориметрического эксперимента. Для того, чтобы найти значение инкрементов энтальпии образца, необходимо определить площадь под каждым пиком, в таком случае:

$$\Delta_{\text{образец}} H_{298}^T = \frac{\Delta_{\text{сапфир}} H_{298}^T}{S_{\text{сапфир}}} S_{\text{образец}}, \quad (3.10.1)$$

где $\Delta_{\text{образец}}H_{298}^T$, $\Delta_{\text{сапфир}}H_{298}^T$ – энтальпии нагрева образца и сапфира, соответственно, от 25°C до температуры эксперимента T , а $S_{\text{образец}}$, $S_{\text{сапфир}}$ – площади соответствующих пиков.

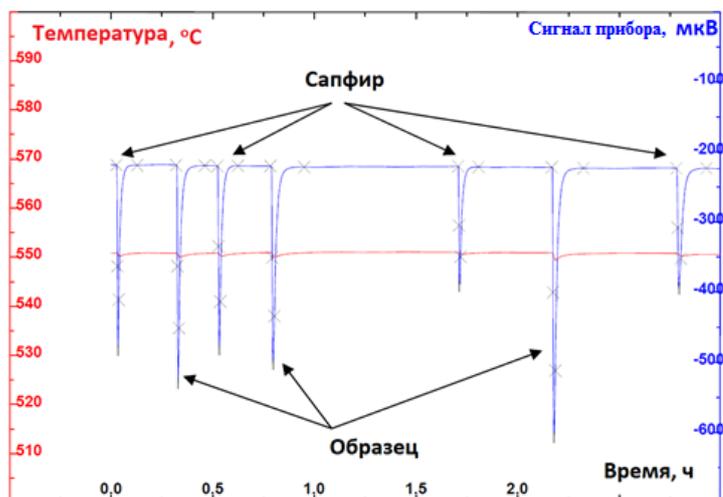


Рисунок 3.10.1 – Экспериментальная кривая, получаемая во время calorиметрического эксперимента

Для calorиметрических измерений были приготовлены два типа образцов. Закаленные образцы были приготовлены путем отжига при температурах 850 – 1050°C с шагом 50°C и последующей закалки в водоохлаждаемый медный стакан. Медленно охлажденные образцы были приготовлены путем охлаждения порошка исследуемого оксида с 1000°C на воздухе со скоростью 100°C/ч. Инкременты теплоты были измерены для закаленных и медленно охлажденных образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6.8}$ в интервале температур 850 – 1050°C с шагом 50°C. При каждой температуре было произведено не менее 10 сбросов образца и калибровочного сапфира. Комнатная температура в процессе измерения поддерживалась с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$, а температура печи – $\pm 0.005^\circ\text{C}$.

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Особенности синтеза двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Как было показано в литературном обзоре, двойные перовскиты $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ неустойчивы на воздухе в некотором диапазоне температур [30,52] и разлагаются на смесь простых перовскитов $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, которые в этих условиях термодинамически более устойчивы. Это существенно затрудняет получение однофазных веществ данного состава. Поэтому на начальном этапе нашей работы было изучено образование двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 900 и 1000°C в различных газовых атмосферах с целью выявления основных закономерностей и оптимизации процесса его синтеза. При этом мы предположили, что для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ основные характеристики синтеза аналогичны.

Принимая во внимание тот факт, что синтез $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ протекает через образование промежуточных фаз – простых перовскитов $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, подобно другим двойным перовскитам $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $\text{R} = \text{PЗЭ}$ [100], а также что условия синтеза этих промежуточных фаз описаны в литературе [7,101], $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ были выбраны в качестве исходных реагентов для синтеза двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Данные простые перовскиты были получены глицерин-нитратным методом. Аттестация фазового состава образцов была проведена методом РФА. Результаты РФА представлены на рисунках 4.1.1 и 4.1.2, на которых приведены дифрактограммы синтезированных в данной работе кобальтитов иттрия и бария. Параметры элементарных ячеек изучаемых веществ были уточнены методом бесструктурного анализа Ле Бейла.

Необходимо отметить, что дифрактограмма $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ была интерпретирована как смесь двух кобальтитов бария, BaCoO_3 и $\text{BaCoO}_{2.61}$, имеющих разные кристаллические решетки и содержание кислорода. Уточненные параметры кристаллических решеток, а также пространственные группы для данных веществ приведены в таблице 4.1.1.

Синтез $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ был изучен путем отжига эквимольной смеси $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ при температурах 900 и 1000°C в атмосферах с парциальным давлением кислорода 0.21 атм и 1 атм. Отжиги проводились в течение 72 ч (6 стадий по 12 ч каждая) с промежуточными перетирами смеси на каждом этапе в агатовой ступке. Фазовый состав образцов после каждого этапа отжига контролировался методом РФА.

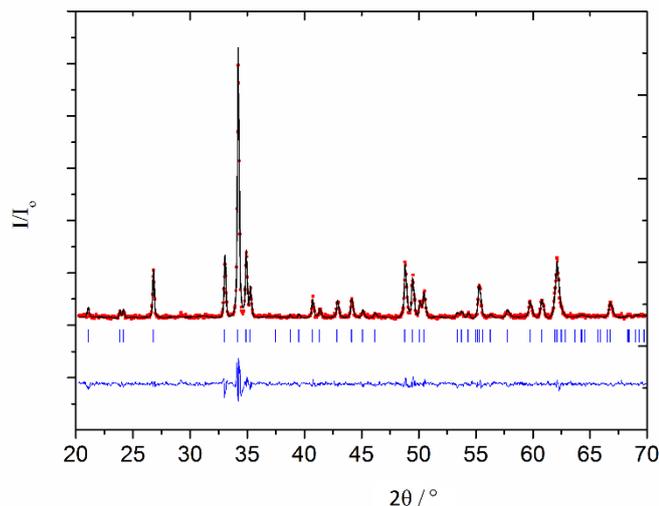


Рисунок 4.1.1 – Рентгенограмма $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и результаты метода бесструктурного анализа Ле Бейла: точки – экспериментальные данные; синие штрихи – положения разрешенных рефлексов для YCoO_3 ; черная линия – профиль, вычисленный по методу Ле Бейла (фактор сходимости $\chi^2 = 1.54$); синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

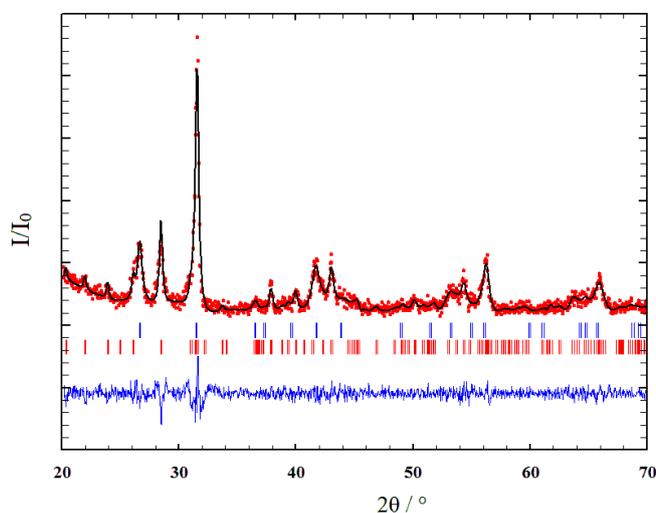


Рисунок 4.1.2 – Рентгенограмма $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и результаты метода бесструктурного анализа Ле Бейла: точки – экспериментальные данные; синие штрихи – положения разрешенных рефлексов для BaCoO_3 ; красные штрихи – положения разрешенных рефлексов для $\text{BaCoO}_{2.6}$; черная линия – профиль, вычисленный по методу Ле Бейла (фактор сходимости $\chi^2 = 1.62$); синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

На рис. 4.1.3 показаны дифрактограммы эквимольных смесей $\text{YCoO}_{3-\delta}$ + $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, отожженных при 900°C на воздухе ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм, 72 ч) и в атмосфере чистого кислорода ($p\text{O}_2 = 1$ атм, 72 ч).

Таблица 4.1.1 – Пространственные группы и параметры кристаллической структуры синтезированных простых перовскитов*

Вещество	Пространственная группа	a , Å ±0.001	b , Å ±0.001	c , Å ±0.001	Источник
$\text{YCoO}_{3-\delta}$	$Pbnm$	5.139	5.419	7.365	Эта работа [102] [103]
		5.137	5.420	7.364	
		5.132	5.411	7.360	
BaCoO_3	$P-6m2$	5.683	5.683	4.552	Эта работа [104] [105]
		5.645	5.645	4.752	
		5.652	5.653	4.763	
$\text{BaCoO}_{2.61}$	$P63/mmc$	5.666	5.666	28.494	Эта работа [7] [106]
		5.665	5.665	28.493	
		5.671	5.671	28.545	

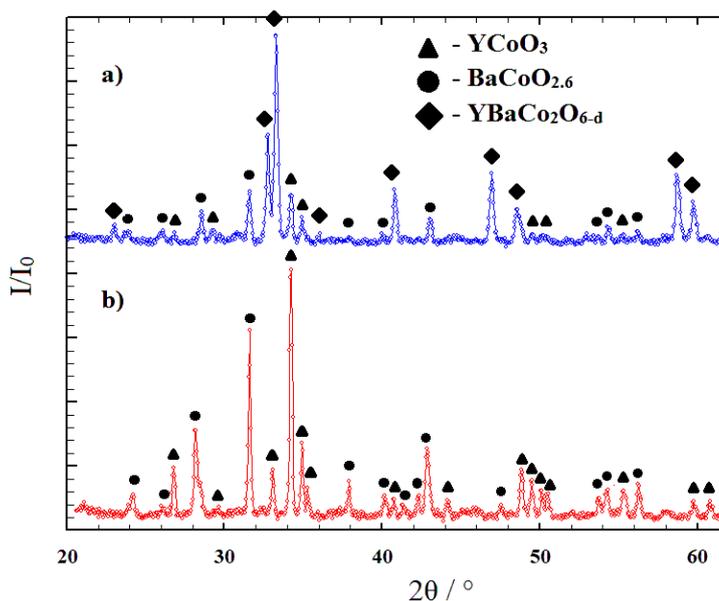


Рисунок 4.1.3 – Рентгенограммы эквимольных смесей $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ после отжига на воздухе (а) и в чистом кислороде (б) при 900°C в течение 72 часов

Как видно, при 900°C отжиг ни на воздухе, ни в атмосфере чистого кислорода не приводит к образованию однофазного образца двойного перовскита, по крайней мере, в течение этого

времени отжига. Кроме того, на дифрактограмме смеси, отожженной при данной температуре в атмосфере чистого кислорода, не выявлено каких-либо признаков химического взаимодействия реагентов и образования двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, тогда как отжиг на воздухе приводит к образованию значительного количества этого двойного перовскита (см. рисунок 4.1.3 а). Возможно, такое отличие связано с термодинамической нестабильностью сложного оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в окислительных условиях при данной температуре, что находит подтверждение и в литературе [29,30,52].

Далее эквимольную смесь $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ отжигали при 1000°C на воздухе ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм, 72 ч) и в чистом кислороде ($p\text{O}_2 = 1$ атм, 72 ч). Результат отжига при этих условиях на воздухе показан на рисунке 4.1.4. Как видно, отжиг на воздухе также не привел к образованию однофазного двойного перовскита. На дифрактограмме, представленной на рисунке 4.1.4, помимо основной фазы могут быть идентифицированы примеси оксидов: Y_2O_3 , BaCoO_3 и CoO . Наличие этих примесных фаз является следствием нестабильности кобальтита иттрия - $\text{YCoO}_{3-\delta}$, который разлагается на воздухе при $T \geq 950^\circ\text{C}$ с образованием Y_2O_3 и CoO [107,108]. Такое поведение хорошо известно для простых перовскитов $\text{RCoO}_{3-\delta}$, содержащих редкоземельный элемент с малым радиусом [109,110].

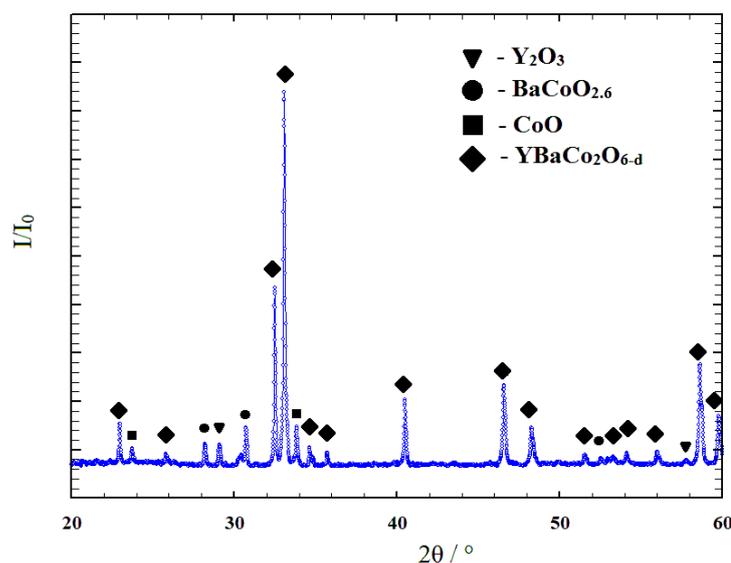
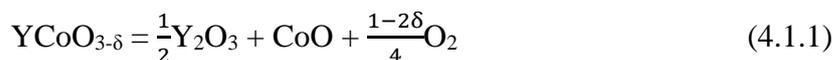
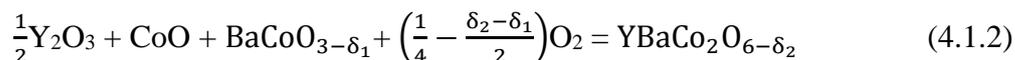


Рисунок 4.1.4 – Рентгенограмма эквимольной смеси $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, отожженной на воздухе при 1000°C в течение 72 часов

Из представленных результатов можно заключить, что образование $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 1000°C на воздухе происходит в два этапа. Сначала YCoO_3 разлагается на Y_2O_3 и CoO при нагревании эквимольной смеси $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ до 1000°C на воздухе:



Затем смесь Y_2O_3 , $BaCoO_{3-\delta}$ и CoO медленно реагирует при $1000^\circ C$ с образованием изучаемого двойного перовскита:



В то же время, отжиг эквимольной смеси $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$ при $1000^\circ C$ в кислороде в течение 72 ч приводит к образованию двойного перовскита $YBaCo_2O_{6-\delta}$, как следует из рисунка 4.1.5.

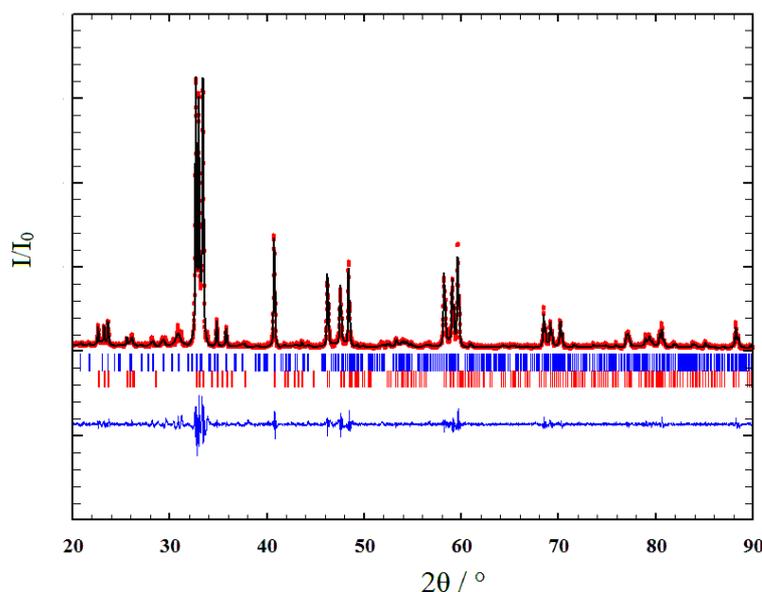


Рисунок 4.1.5 – Рентгенограмма эквимольной смеси $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$, отожженной при $1000^\circ C$ в атмосфере чистого кислорода, обработанная как смесь двух сверхструктурных фаз $YBaCo_2O_{6-\delta}$ $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ и $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$

Полученная дифрактограмма была обработана как смесь двух фаз, имеющих различную сверхструктуру: $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ и $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$. Первая имеет тетрагональную кристаллическую решетку ($P4/mmm$) с параметрами ячейки $a = b = 11.596(4) \text{ \AA}$ и $c = 7.509(7) \text{ \AA}$ (разрешенные Брегговские углы для этой фазы обозначены на рисунке 4.1.5 синими штрихами), тогда как $1 \times 2 \times 2$ сверхструктура имеет орторомбическую кристаллическую решетку ($Pmma$) с параметрами ячейки $a = 3.821(4) \text{ \AA}$, $b = 7.846(2) \text{ \AA}$, $c = 7.515(8) \text{ \AA}$ (разрешенные Брегговские углы обозначены на рисунке 4.1.5 красными штрихами). Полученные параметры элементарных ячеек находятся в полном соответствии с имеющимися в литературе структурными данными [8,30,36,111,112].

Подробное пошаговое исследование синтеза $YBaCo_2O_{6-\delta}$ в кислороде при $1000^\circ C$ показало, что исследуемая смесь на каждой стадии, кроме последней, содержала $BaCoO_{3-\delta}$, Y_2O_3 , CoO , $YCoO_{3-\delta}$ и целевую фазу $YBaCo_2O_{6-\delta}$ (смотри рисунок 4.1.6).

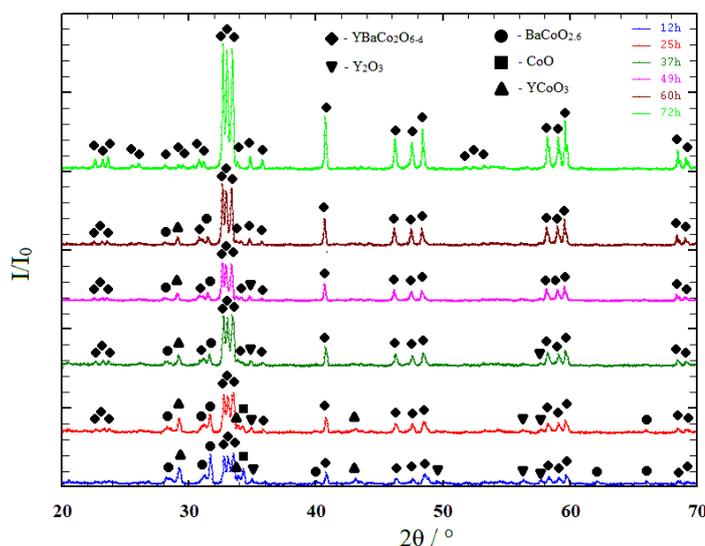
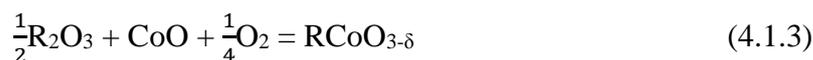


Рисунок 4.1.6 – Рентгенограммы эквимольной смеси $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, отожженной пошагово при 1000°C в атмосфере кислорода

Этот результат можно объяснить, анализируя термодинамику следующей реакции:



Хотя для реакции, где $\text{R} = \text{Y}$, энтальпия и энтропия образования не были определены, для Ho- и Er-содержащих кобальтитов подобные превращения были подробно изучены авторами [109,110], полученные ими данные приведены в таблице 4.1.2.

Таблица 4.1.2 – Термодинамические параметры реакции (4.1.3) для различных кобальтитов $\text{RCoO}_{3-\delta}$

	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К	$T_{\text{воздух}}^{**}$, °C	$T_{\text{O}_2}^{***}$, °C	Источник
$\text{HoCoO}_{3-\delta}$	44.88	30.63	1051	1192	[109,110]
$\text{ErCoO}_{3-\delta}$	51.34	41.3	866	970	[109,110]
$\text{YCoO}_{3-\delta}$	48	36	953	1060	Эта работа

* значения для 927°C ; ** температура образования на воздухе; *** температура образования в кислороде

Как видно, разложение $\text{HoCoO}_{3-\delta}$ начинается при 1050°C на воздухе, тогда как $\text{ErCoO}_{3-\delta}$ разлагается уже при 866°C в той же атмосфере. Поскольку температура разложения $\text{YCoO}_{3-\delta}$ на воздухе находится в интервале $900 - 950^\circ\text{C}$ [107,108], то есть между температурами разложения этих двух соединений, стандартную энтальпию и энтропию реакции (4.1.3) для $\text{YCoO}_{3-\delta}$ можно

приблизительно оценить путем усреднения соответствующих стандартных энтальпий и энтропий для Er- и Ho-содержащих кобальтитов. Полученные таким образом значения термодинамических величин для реакции (4.1.3) приведены в таблице 4.1.2.

Стандартную функцию Гиббса реакции (4.1.3) можно записать как:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(pO_2^{-\frac{1}{4}}) \quad (4.1.4)$$

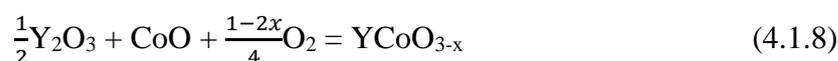
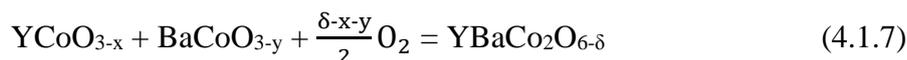
или

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln(pO_2^{-\frac{1}{4}}) \quad (4.1.5)$$

Если пренебречь зависимостью ΔH° и ΔS° от температуры, можно вычислить соответствующие равновесные температуры разложения $YCoO_{3-\delta}$ на воздухе и в кислороде следующим образом:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + \frac{R \ln(pO_2)}{4}} \quad (4.1.6)$$

Как видно из таблицы 4.1.2, соответствующая оценка позволяет получить значение 953°C для температуры разложения $YCoO_{3-\delta}$ на воздухе, что неплохо совпадает с имеющимися в литературе данными [107,108]. Значение температуры разложения данного соединения в кислороде составляет около 1060°C . Учитывая, что это результат грубой оценки, можно ожидать, что реальная температура разложения $YCoO_{3-\delta}$ в атмосфере кислорода будет находиться в диапазоне $1000 - 1100^\circ\text{C}$, то есть во время отжига эквимольной смеси $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$ при 1000°C в атмосфере чистого кислорода ее первый компонент находится в равновесии с оксидами Y_2O_3 и CoO . Поэтому синтез двойного перовскита $YBaCo_2O_{6-\delta}$ при этих условиях может быть описан следующими параллельными реакциями:



При этом равновесие реакции 4.1.7 смещается вправо из-за возникновения кобальтита $YCoO_{3-\delta}$ как продукта реакции 4.1.8. Следует отметить, что реакция 4.1.7 – кинетически более выгодный процесс, поскольку она протекает с участием меньшего числа фаз, чем реакция 4.1.2, что, по всей видимости, положительно сказывается на скорости синтеза $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Действительно, сравнение результатов синтеза при 1000°C в двух атмосферах показывает, что на воздухе образование однофазного двойного перовскита происходит только после 120 часов отжига с промежуточными перетираниями через каждые 12 ч. При синтезе же в чистом кислороде образование двойного перовскита происходит уже через 72 ч отжига, как видно из рисунка 4.1.6.

Анализируя полученный результат, можно заключить, что взаимодействие двух «простых» перовскитов – кобальтита иттрия и кобальтита бария, представляющих как бы

элементарные «строительные» единицы удвоенной структуры двойного перовскита, протекает быстрее, чем взаимодействие кобальтита бария с двумя оксидами Y_2O_3 и CoO . В последнем случае можно ожидать значительные диффузионные трудности при протекании реакции. Однако для того, чтобы сделать окончательное заключение по поводу точных причин, влияющих на скорость реакции (4.1.2), а также механизмов ее протекания на воздухе и в кислороде, необходимы более подробные микроскопические исследования данного процесса.

Полученные результаты позволяют также сделать предположение об оптимальных условиях (T , pO_2) синтеза $HoBaCo_2O_{6-\delta}$. Действительно, опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод о том, что ключевую роль в синтезе двойных перовскитов с малыми РЗЭ играет термодинамическая стабильность простого перовскита – RCO_3 . В случае $R = Ho$, он не разлагается на составляющие его оксиды вплоть до $1050^\circ C$ на воздухе и $1192^\circ C$ в кислороде. Следовательно, синтез $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ целесообразно проводить при температурах не выше $1000^\circ C$ на воздухе и $1150^\circ C$ в кислороде, то есть приблизительно на $50^\circ C$ ниже соответствующей рассчитанной температуры разложения.

4.2 Аттестация синтезированных $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных в данной работе двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ приведены на рисунках 4.2.1 и 4.2.2. Параметры элементарных ячеек изучаемых двойных перовскитов были уточнены методом бесструктурного анализа Ле Бейла и рассчитаны из приближения, что синтезированные нами вещества имеют $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ сверхструктуру, то есть имеют утроенную по осям a и b элементарную ячейку.

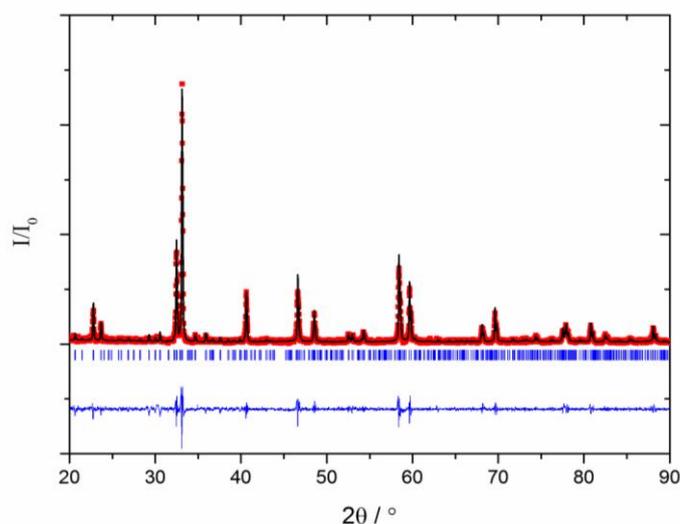


Рисунок 4.2.1 – Дифрактограмма $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и результаты бесструктурного анализа Ле Бейла: точки – экспериментальные данные; синие штрихи – положения разрешенных рефлексов для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$; черная линия – профиль, вычисленный по методу Ле Бейла; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

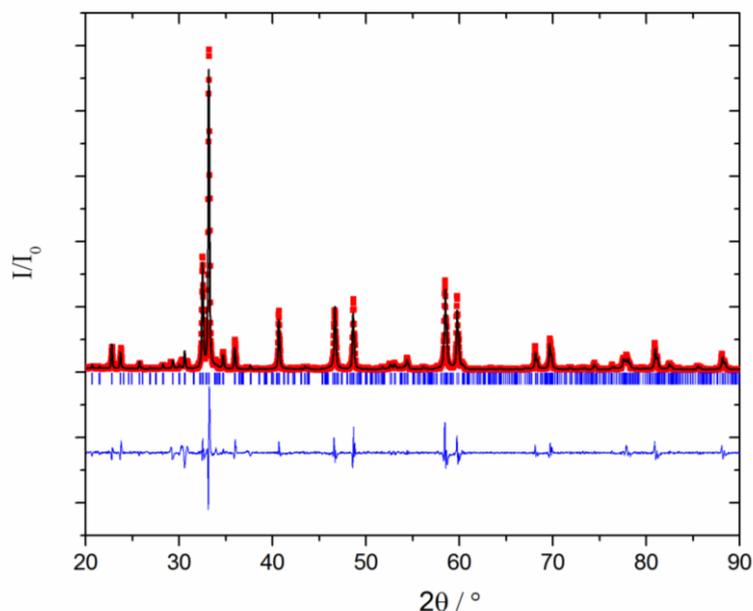


Рисунок 4.2.2 – Дифрактограмма $\text{YBaCoO}_{3-\delta}$ и результаты бесструктурного анализа Ле Бейла: точки – экспериментальные данные; синие штрихи – положения разрешенных рефлексов для $\text{YBaCoO}_{3-\delta}$; черная линия – профиль, вычисленный по методу Ле Бейла; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

Таблица 4.2.1 – Пространственные группы и параметры элементарных ячеек двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Вещество	Пространственная группа	a , Å ±0.001	b , Å ±0.001	c , Å ±0.001	χ^2	Источник
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$P4/mmm$	11.611	11.611	7.485	2.5	Настоящая работа
		11.616	11.616	7.493		[30]
		11.615*	11.615*	7.496*		[111]
		11.616	11.616	7.497		[12]
$\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$P4/mmm$	11.655	11.655	7.481	1.9	Настоящая работа
		11.646	11.646	7.488		[30]
		11.668*	11.668*	7.485*		[38]
		11.659*	11.659*	7.487*		[39]

Из представленных дифрактограмм видно, что синтезированные в настоящей работе $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, не содержат каких-либо примесей, что подтверждается хорошим согласием между экспериментальными данными и рассчитанным рентгенографическим

профилем. Уточненные параметры кристаллических решеток, пространственные группы, а также факторы сходимости приведены в таблице 4.2.1. Необходимо отметить, что данные, помеченные в таблице звездочкой, приводятся соответствующими авторами для $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$ структуры, поэтому для корректного сравнения результатов они были пересчитаны для утроенной ячейки. Как видно из представленных в таблице данных, уточненные параметры элементарных ячеек синтезированных веществ хорошо согласуются с литературными данными.

4.3 Термодинамическая устойчивость $YBaCo_2O_{6-\delta}$

Границы области термодинамической устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ были исследованы двумя независимыми методами: методом кулонометрического титрования, совмещенного с методом ЭДС, а также методом измерения электропроводности.

Кулонометрическое титрование $YBaCo_2O_{6-\delta}$ было проведено в диапазоне температур $800 \leq T, ^\circ C \leq 1050$ и парциальных давлений кислорода $-5 \leq \log(pO_2 / \text{атм}) \leq 0$. Абсолютное содержание кислорода для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ было найдено двумя независимыми методами: восстановлением образца двойного перовскита водородом в термогравиметрической установке с последующим его охлаждением до комнатной температуры, и окислительно-восстановительным (дихроматометрическим) титрованием. Полученные значения кислородной нестехиометрии медленно охлажденных ($100^\circ C/\text{час}$) на воздухе образцов составили: 0.67 ± 0.005 и 0.69 ± 0.02 , соответственно. Для дальнейших расчетов использовалось значение кислородной нестехиометрии, полученное с большей точностью (0.67 ± 0.005). С учетом этой величины, данные кулонометрического титрования были пересчитаны в зависимости, приведенные на рисунке 4.3.1. На представленном рисунке отчетливо видны вертикальные участки кривой титрования, которые соответствуют разложению образца и указывают на пределы его термодинамической устойчивости по отношению к восстановлению (при низком pO_2) и окислению (при высоком pO_2). Следует отметить, что достичь границы области термодинамической устойчивости исследуемого двойного перовскита в интервале высоких давлений кислорода удалось только при трех температурах – $800, 850$ и $900^\circ C$; при более высоких температурах парциальное давление кислорода, необходимое для разложения образца, невозможно создать в кулонометрической ячейке, по крайней мере, в том ее виде, в котором она была использована в настоящей работе. Таким образом, изменение содержания кислорода в термодинамически устойчивом $YBaCo_2O_{6-\delta}$ соответствует участкам кривых, заключенным между вертикальными отрезками, как показано на рисунке 4.3.1.

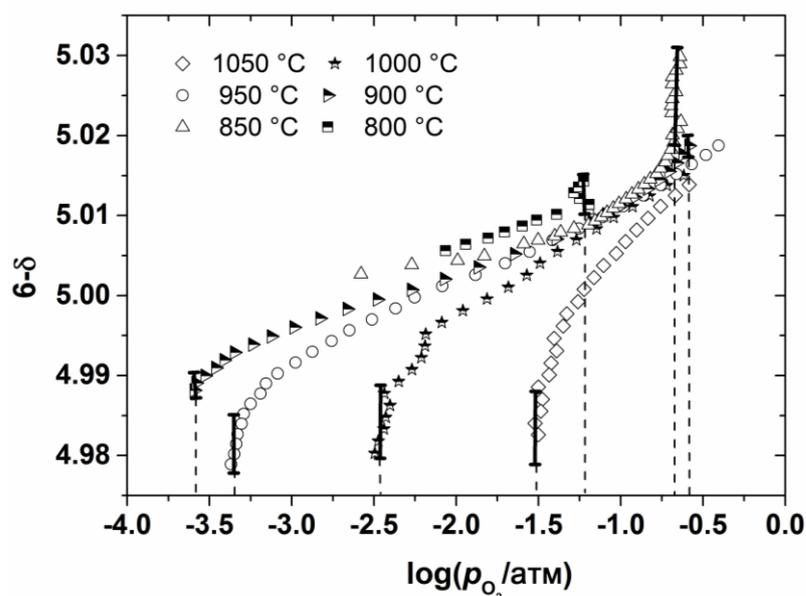


Рисунок 4.3.1 – Содержание кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при разных температурах: символы – экспериментальные данные, вертикальные отрезки приведены только для удобства восприятия

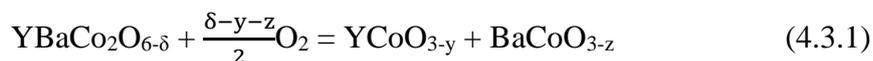
Представляет интерес сравнение кривых титрования, полученных для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, с таковыми для других двойных перовскитов. Как видно на рисунке 4.3.1, зависимости содержания кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от $p\text{O}_2$ имеют перегиб при значении равном 5.0. Такое же поведение характерно и для других двойных перовскитов [61] и объясняется тем, что при этом содержании кислорода в данных соединениях происходит изменение в характере обмена кислородом между кристаллической решеткой двойного перовскита и окружающей средой. Действительно, при этом содержании кислорода все позиции кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент, являются вакантными и, следовательно, кислород может выходить только из кристаллографических позиций, соответствующих кислородным октаэдрам, подобно тому, как это происходит в простых кубических перовскитах [79]. Это важное явление более подробно рассматривается в разделах 4.6 и 4.7.

Отличительной особенностью представленных на рисунке 4.3.1 кулонометрических кривых от таковых для других двойных перовскитов является то, что иттрий-содержащий двойной перовскит имеет гораздо более узкий диапазон изменения нестехиометрии по кислороду. Например, при 900°C содержание кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в области термодинамической устойчивости изменяется от 4.990 при $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -3.6$ до 5.014 при $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -0.76$, то есть весь диапазон изменения нестехиометрии составляет только $\Delta\delta = 0.024$, тогда как для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при той же температуре $\Delta\delta = 0.120$ [79] и $\Delta\delta = 0.264$ [80], соответственно. Такая узкая область гомогенности по кислороду приводит к

тому, что средняя степень окисления кобальта в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ может лишь слегка отклоняться от значения +2.5, иными словами, даже незначительное восстановление Co^{+3} или окисление Co^{+2} приводит к разложению Y-содержащего двойного перовскита на нижней и верхней границе (по парциальному давлению кислорода) его термодинамической устойчивости.

Для установления реакции, в соответствии с которой $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ разлагается на верхней (в области высоких $p\text{O}_2$) границе устойчивости, кулонометрическая ячейка с образцом этого оксида выдерживалась при 850°C в атмосфере с $p\text{O}_2 = 0.5$ атм в течении 10 часов, после чего ячейка была достаточно быстро охлаждена ($300^\circ\text{C}/\text{час}$) до комнатной температуры с последующим анализом фазового состава образца методом РФА. Как следует из рентгенограммы этого образца, представленной на рисунке 4.3.2, двойной перовскит $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ разлагается в этих окислительных условиях на простые кобальтиты YCoO_{3-y} , BaCoO_3 и $\text{BaCoO}_{2.63}$.

С учетом возможной кислородной нестехиометрии сложных оксидов реакция разложения может быть записана следующим образом:



Следует обратить внимание на то, что, согласно кривой кулонометрического титрования, полученной при 800°C (см. рисунок 4.3.1), $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является неустойчивым при этой температуре при давлениях выше, чем $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -1.2$, и должен разлагаться в соответствии с реакцией (4.3.1). Полученные результаты полностью согласуются с данными [29,30], согласно которым $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ разлагается на кобальтиты иттрия и бария при температуре 800°C на воздухе и стабилизируется в этой атмосфере только при 900°C .

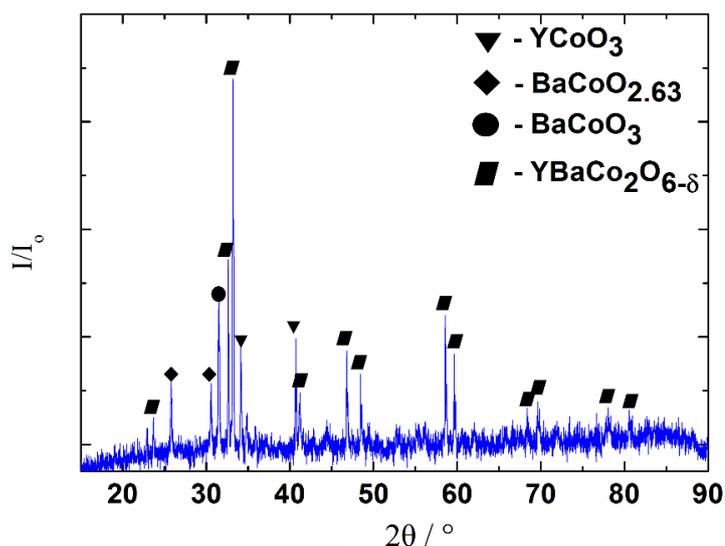


Рисунок 4.3.2 – Рентгенограмма образца $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, отожженного при 850°C в атмосфере с $p\text{O}_2 = 0.5$ атм в течении 10 часов и затем охлажденного до комнатной температуры

Несмотря на то, что ниже 800°C иттрий-содержащий двойной перовскит термодинамически неустойчив на воздухе, существует предел температуры, ниже которого его разложение по реакции (4.3.1) кинетически лимитировано. Так, даже длительный отжиг однофазного образца данного соединения при 700°C на воздухе в течении 120 ч не позволил зафиксировать методом РФА появление каких-либо посторонних фаз в образце.

Как было отмечено в литературном обзоре, аналогичное поведение демонстрирует родственное соединение $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$, которое термодинамически неустойчиво на воздухе при $T \leq 900^{\circ}\text{C}$, но может быть получено в метастабильном состоянии при $T \leq 675^{\circ}\text{C}$ [113]. Кроме того, разложение соединения $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ на границе его устойчивости к окислению протекает похожим путем, с образованием кобальтитов иттрия и бария, а также оксида кобальта Co_3O_4 [113]. Судя по всему, именно этот факт и приводит к сходству в поведении данных сложнооксидных соединений иттрия на воздухе: они разлагаются только в узком интервале температур ($700 \leq T, ^{\circ}\text{C} \leq 900$), где соответствующие реакции разложения протекают с конечной скоростью.

Для того, чтобы определить продукты разложения двойного перовскита $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на нижней границе (при низких $p\text{O}_2$) термодинамической устойчивости, его однофазный образец был отожжен при температуре 1000°C в атмосфере с $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -4$ в течение 72 часов, а затем был закален путем сброса в медный стакан, охлаждаемый водой при комнатной температуре.

Рентгенограмма этого образца и результаты ее обработки методом бесструктурного анализа Ле Бейла представлены на рисунке 4.3.3.

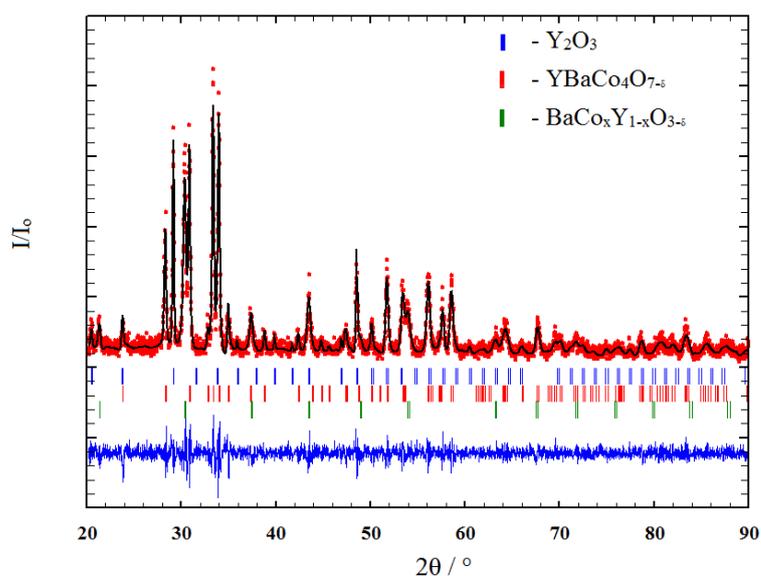
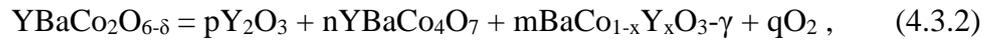


Рисунок 4.3.3 – Рентгенограмма образца $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, отожженного при 1000°C в атмосфере с $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -4$ в течение 72 часов и впоследствии закаленного до комнатной температуры, и результаты ее обработки бесструктурным методом Ле Бейла

Как видно, в качестве продуктов разложения $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были идентифицированы такие фазы как YBaCo_4O_7 , $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-z}$ и Y_2O_3 . Таким образом, разложение $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на нижней границе устойчивости можно записать следующим образом:



где $m = \frac{2}{3+x}$, $n = \frac{1+x}{3+x}$, $p = \frac{1-x}{3+x}$, $q = \frac{2-\delta(3+x)+2x+2\gamma}{2(3+x)}$.

Как следует из записи реакции (4.3.2), содержание кислорода в сложном оксиде YBaCo_4O_7 принято равным стехиометрическому, поскольку, по данным [113], отклонение от него в обсуждаемых условиях (при 900°C и $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -3.5$, $\delta = 0.01$) близко к нулю.

Этот результат позволяет уточнить данные, полученные в работе [29], где методом *ex situ* РФА было показано, что в атмосфере азота оксид $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ разлагается при 823°C , а методом ТГА – что при 1000°C . Согласно фазовой диаграмме, построенной в настоящей работе (см. рисунок 4.3.5), граница термодинамической устойчивости данного двойного перовскита в атмосфере азота ($\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -3$) соответствует 980°C .

Граница устойчивости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ к восстановлению была оценена также независимым методом – измерением электропроводности $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. На рисунке 4.3.4 в приведена измеренная зависимость общей проводимости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от $\log(p\text{O}_2/\text{атм})$.

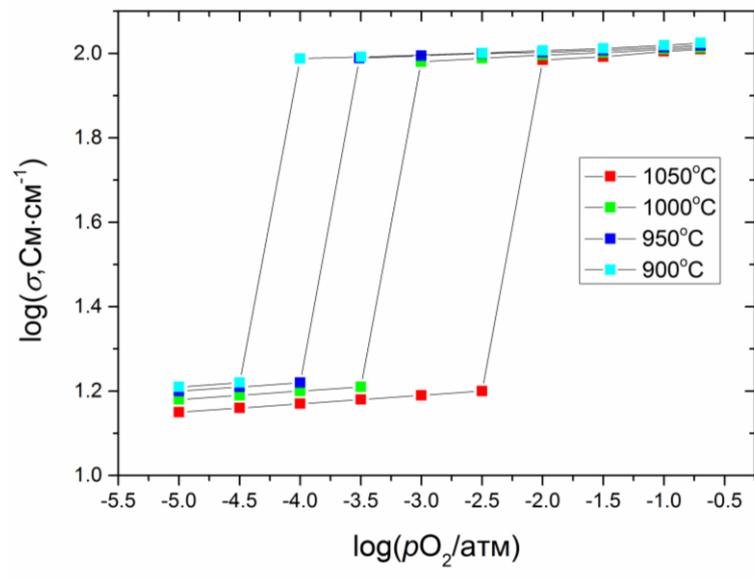


Рисунок 4.3.4 – Зависимость общей электропроводности $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода: символы – экспериментальные данные, линия приведена только для удобства восприятия

Видно, что при понижении $\log(p\text{O}_2/\text{атм})$ в интервале значений -2 – -2.5 электропроводность $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ скачкообразно уменьшается почти на порядок. Аналогичные

скачки измеряемой электропроводности $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ наблюдались и при других исследованных температурах.

Поскольку разложение $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по реакции (4.3.2) связано с образованием соединений с более низкой, по сравнению с двойным перовскитом, проводимостью, то резкое уменьшение электропроводности образца с понижением $p\text{O}_2$ в окружающей газовой атмосфере должно указывать на достижение границы термодинамической стабильности этого соединения.

Результирующие парциальные давления кислорода, отвечающие разложению исследуемого соединения, представлены на рисунке 4.3.5 в сравнении с результатами, полученными методом кулонометрического титрования. Видно, что результаты, полученные двумя независимыми методами, находятся в хорошем согласии, что указывает на их достоверность. Нужно отметить, что зависимость $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = f(1/T)$ для реакции (4.3.2) (нижняя граница на рис. 4.3.5) имеет явно выраженный нелинейный характер. Это связано, вероятнее всего, с тем, что один из продуктов реакции – кобальтит бария, допированный иттрием, $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ – является веществом переменного состава и имеет широкую область гомогенности по кислороду [114]. По этой причине содержание кислорода в нем сильно меняется в интервалах температуры и $p\text{O}_2$, при которых наблюдается равновесие в реакции разложения (4.3.2), что и приводит к наблюдаемой нелинейности.

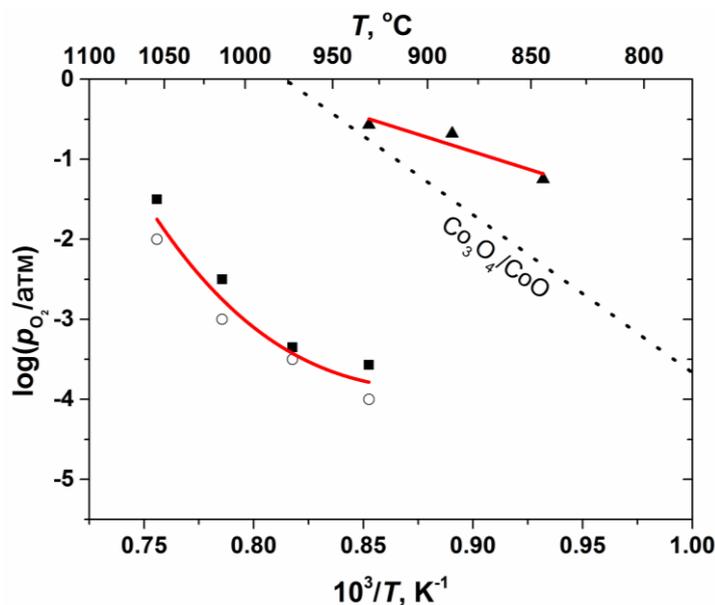


Рисунок 4.3.5 – Границы области термодинамической стабильности $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Черными квадратами и треугольниками обозначены экспериментальные данные, полученные кулонометрическим титрованием, тогда как выколотым кружкам соответствуют данные, полученные из измерений электропроводности; линии проведены для удобства восприятия

4.4 Термодинамическая устойчивость $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Термодинамическая устойчивость $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ была исследована аналогично Y -содержащему аналогу, то есть методом кулонометрического титрования, совмещенным с методом ЭДС, а также методом измерения электропроводности в зависимости от $p\text{O}_2$ при данной температуре. Построение кулонометрических кривых в диапазоне температур $900 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1050$ и парциальных давлений кислорода $-5 \leq \log(p\text{O}_2/\text{атм}) \leq -0.1$, а также нахождение пределов термодинамической устойчивости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по отношению к восстановлению (область низких $p\text{O}_2$) было выполнено с использованием второй, модифицированной методики. Для того, чтобы убедиться в корректности полученных данных, кулонометрические кривые при 900°C и 1000°C были воспроизведены с использованием «стандартной» методики кулонометрического титрования. Кроме того, «стандартная» методика была использована для определения пределов термодинамической устойчивости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по отношению как к восстановлению, так и к окислению.

На рисунке 4.4.1 представлены данные по зависимости содержания кислорода в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода при разных температурах, полученные вторым методом, вместе с данными, относящимися к разложению $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на верхнем пределе устойчивости и полученными первым методом.

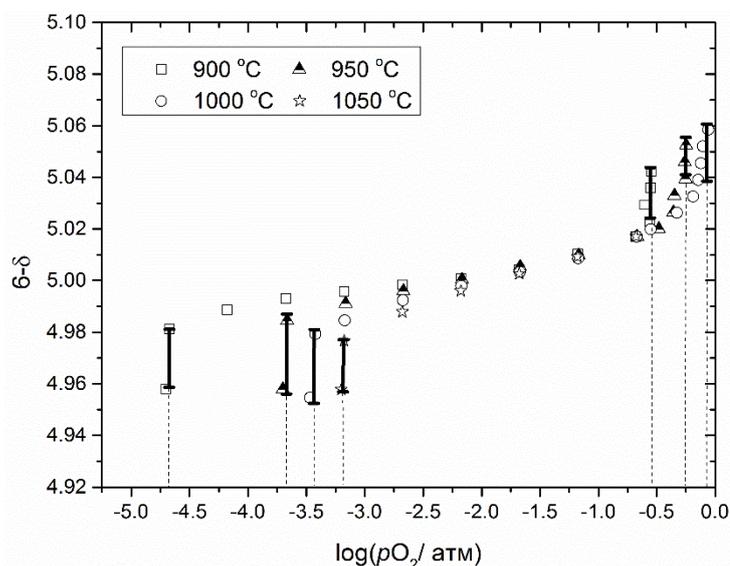


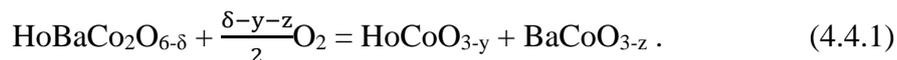
Рисунок 4.4.1 – Содержание кислорода в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода при разных температурах: символы – экспериментальные данные; вертикальные отрезки приведены только для удобства восприятия

Вертикальными отрезками на рисунке 4.4.1 отмечены участки кривых титрования, которые соответствуют пределам термодинамической устойчивости образца по отношению как к восстановлению, так и к окислению при разных температурах. Следует отметить, что при

1050°C достичь границы термодинамической стабильности в области высоких парциальных давлений кислорода не удалось из-за невозможности достичь такого давления кислорода, при котором стало бы возможным протекание реакции (4.4.1).

Анализируя форму кулонометрических кривых для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в области его термодинамической устойчивости, нужно отметить, что в целом она аналогична таковой для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Сходство заключается как в наличии перегиба на кривых при $6-\delta = 5.0$, так и в очень небольшом изменении содержания кислорода в интервале термодинамической устойчивости гольмий-содержащего двойного перовскита. Например, при температуре 900°C в диапазоне значений парциального давления кислорода $-3.6 \leq \log(p\text{O}_2/\text{атм}) \leq -0.76$ оно меняется от $6-\delta = 4.993$ до $6-\delta = 5.015$, то есть на величину $\Delta\delta = 0.022$, что вполне сопоставимо с таковой для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и в разы меньше, чем для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Поэтому можно заключить, что устойчивость кобальтита гольмия-бария так же, как и его иттрий-содержащего аналога, чрезвычайно чувствительна даже к небольшому изменению концентрации Co^{+3} и Co^{+2} , которое приводит к его разложению.

Для установления реакции, в соответствии с которой $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ разлагается в области высоких давлений, порошкообразный образец данного двойного перовскита был отожжен при 900°C в атмосфере чистого кислорода в течение 10 часов, а затем был закален путем сброса в медную чашку, охлаждаемую водой комнатной температуры, с последующим РФА. Из рентгенограммы приготовленного таким путем образца, приведенной на рисунке 4.4.2, следует, что $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на верхней границе термодинамической устойчивости разлагается по той же реакции, что и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$:



Полученный результат согласуется с данными авторов [30], согласно которым гольмий-содержащий двойной перовскит разлагается при 800°C на воздухе с образованием кобальтитов гольмия и бария. Действительно, из диаграммы устойчивости, полученной нами для этого сложного оксида, экстраполяцией можно найти, что на воздухе он стабилизируется только при 871°C (см. ниже рисунок 4.4.5).

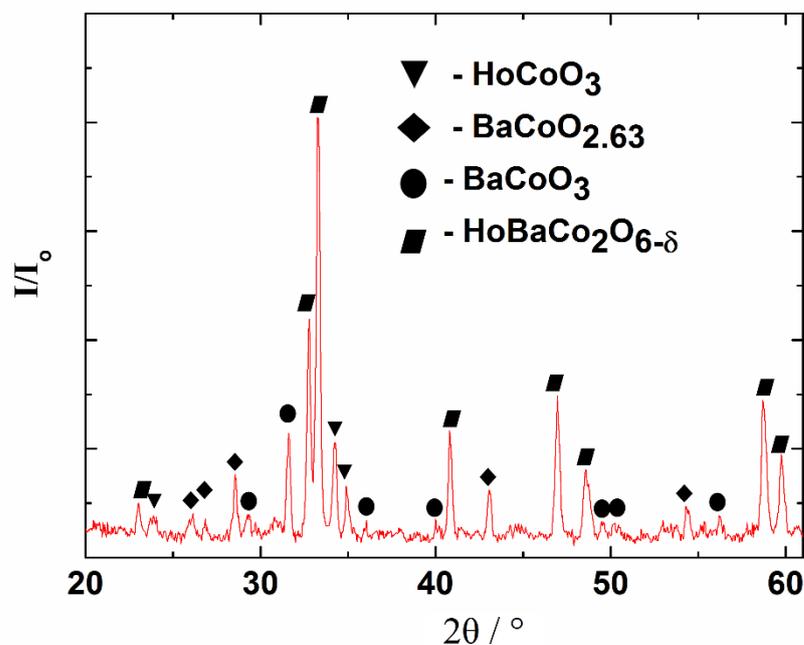


Рисунок 4.4.2 – Рентгенограмма образца $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, отожженного при 900°C в атмосфере чистого кислорода в течение 10 часов и впоследствии закаленного до комнатной температуры

Отжиг однофазного образца $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при температуре 1000°C в атмосфере с $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -4$ в течение 72 часов с последующей закалкой в медную чашку был проведен для установления реакции разложения на нижней границе термодинамической стабильности этого соединения. Рентгенограмма этого образца и результаты ее обработки бесструктурным методом Ле Бейла представлены на рисунке 4.4.3.

В качестве продуктов разложения $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были идентифицированы такие фазы как $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$, $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ho}_x\text{O}_{3-z}$ и $\text{Ho}_2\text{BaCoO}_5$. Таким образом, как следует из сравнения рисунков 4.3.3 и 4.4.3, разложение Ho-содержащего двойного перовскита на нижней границе устойчивости при низких $p\text{O}_2$ существенно отличается от такового для Y-содержащего аналога. Причины этого отличия будут обсуждаться ниже.

Отдельно следует отметить, что параметры кристаллической решетки и пространственная группа для $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ho}_x\text{O}_{3-z}$ в литературе не приводятся, поэтому вместо них были взяты соответствующие параметры для $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-z}$. Данная замена представляется вполне оправданной, поскольку родственные соединения этих редкоземельных элементов, близких по кристаллографическим радиусам, аналогичны как по составу, так и по кристаллической структуре.

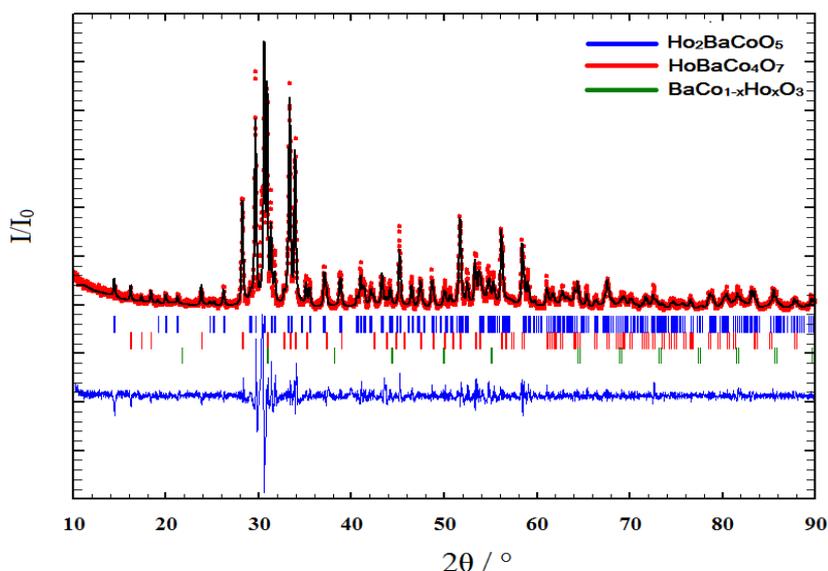


Рисунок 4.4.3 – Рентгенограмма образца $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, отожженного при 1000°C в атмосфере с $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -4$ в течение 72 часов и впоследствии закаленного до комнатной температуры, и результаты ее обработки бесструктурным методом Ле Бейла

Таким образом, согласно полученным результатам, разложение $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в области низких $p\text{O}_2$ происходит по следующей реакции:



где $p = \frac{(1-x)}{(3-x)}$, $n = \frac{1}{(3-x)}$, $m = \frac{1}{(3-x)}$, $q = \frac{1-\delta}{2} + \frac{\gamma}{2(3-x)}$.

Граница устойчивости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ к восстановлению была также определена посредством измерения зависимости общей электропроводности $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода при различных температурах. Как и в случае $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, на достижение границы устойчивости образца при уменьшении $p\text{O}_2$ указывало резкое уменьшение электропроводности образца, как это показано на рисунке 4.4.4. Это уменьшение вызвано образованием низкопроводящих, по сравнению с двойным перовскитом, фаз.

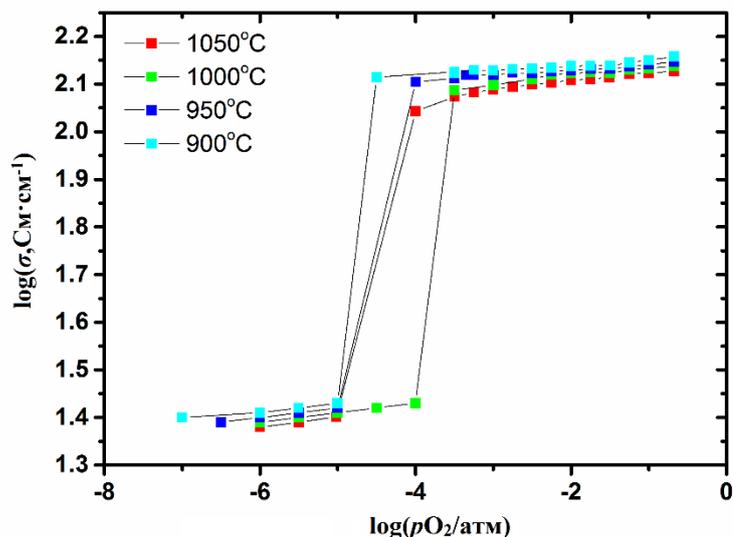


Рисунок 4.4.4 – Зависимость общей электропроводности $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода: символы – экспериментальные данные, линия приведена только для удобства восприятия

Данные по термодинамической устойчивости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученные методами измерения электропроводности и кулонометрического титрования, приведены на рисунке 4.4.5.

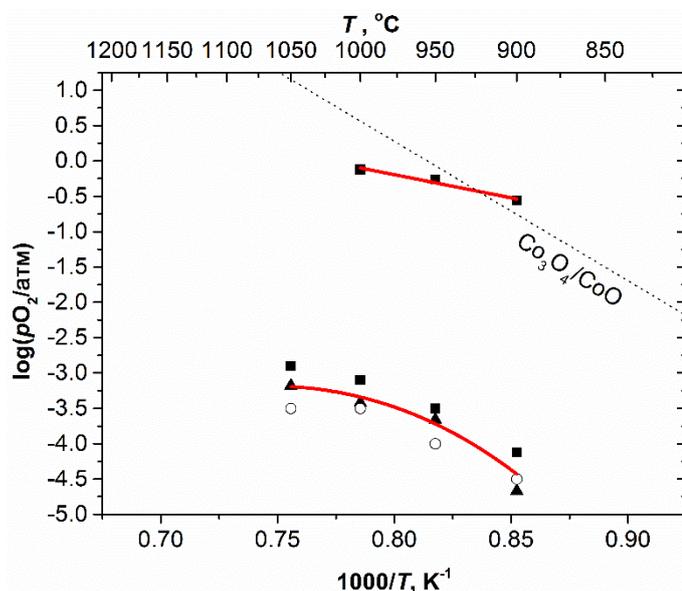


Рисунок 4.4.5 – Границы области термодинамической стабильности $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Черными квадратами и треугольниками обозначены данные, полученные кулонометрическим титрованием при помощи «стандартной» и модифицированной методики, соответственно. Выколотым кружкам соответствуют данные, полученные из измерений электропроводности; линии проведены для удобства восприятия

Как видно из рисунка 4.4.5, данные, полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом. Как и в случае Y-содержащего двойного перовскита, хорошо прослеживается нелинейность равновесной зависимости $\log(pO_2/\text{атм}) = f(1/T)$, отвечающей нижней границе термодинамической устойчивости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Вероятнее всего, отмеченная нелинейность объясняется образованием в реакции разложения (4.4.2) оксидной фазы $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ho}_x\text{O}_{3-\gamma}$, катионный и анионный состав которой, судя по всему, существенно зависит от температуры и парциального давления кислорода.

На рисунке 4.4.6 с целью сравнения представлены границы областей термодинамической устойчивости двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, определенные в настоящей работе, а также данные по устойчивости $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$, полученные Цветковым с соавторами [113]. Поскольку в настоящей работе нижняя граница термодинамической устойчивости была определена несколькими независимыми способами, на рисунке 4.4.6 приведены усредненные значения равновесных парциальных давлений кислорода в реакциях разложения (4.3.2) и (4.4.2) при каждой исследованной температуре. Погрешность измерения рассчитывалась как половина разницы между максимальным и минимальным значениями, полученными при этой температуре.

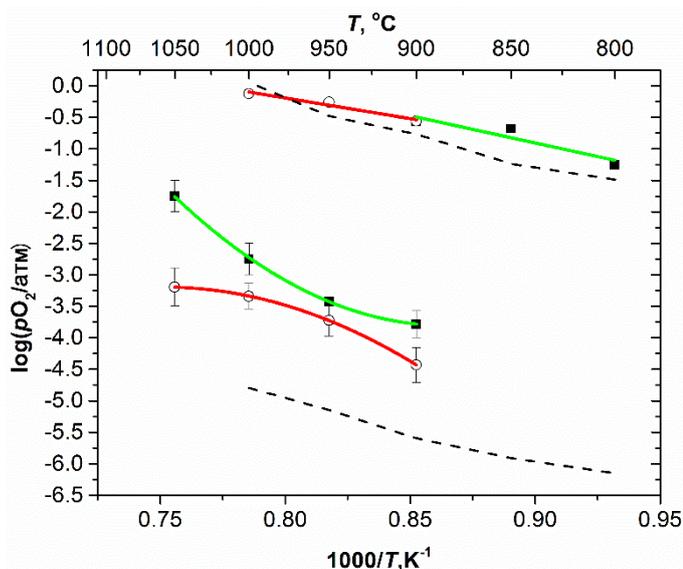


Рисунок 4.4.6 – Диаграмма устойчивости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Черными квадратами и выколотыми кружками обозначены границы устойчивости для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, соответственно; пунктирной линией обозначены границы термодинамической стабильности $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ [113]; линии проведены для удобства восприятия

Как видно из представленного рисунка, Ho-содержащий двойной перовскит является чуть более устойчивым по отношению к восстановлению, чем его иттрий-содержащий аналог. Более того, существенным образом отличаются формы нижней границы, $\log(pO_2/\text{атм}) = f(1/T)$, их устойчивости: если для Y-содержащего двойного перовскита она вогнутая, то для гольмий-

содержащего аналога – выпуклая. Это различие вызвано тем, что реакции разложения данных перовскитов в восстановительных условиях различаются. Действительно, при разложении $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, в соответствии с реакцией (4.4.2), образуется фаза $\text{Ho}_2\text{BaCoO}_5$, которая, по всей видимости, является более стабильной, чем ее иттрий-содержащий аналог – Y_2BaCoO_5 , и существует, например, уже при $p\text{O}_2 = 10^{-3.3}$ атм и 1000°C (см. рисунок 4.4.5). Фаза Y_2BaCoO_5 стабилизируется только при более низких $p\text{O}_2$, и поэтому в данных условиях она при разложении $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ не образуется. Ее появление возможно при дальнейшем уменьшении парциального давления кислорода в условиях, когда с ее образованием разлагается фаза $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$, например, при $p\text{O}_2 = 10^{-4.79}$ атм и 1000°C . Авторами [63] было показано, что неустойчивость фаз R_2BaCoO_5 , где R – РЗЭ, при высоких температурах объясняется чрезвычайно сильными искажениями октаэдров CoO_6 в структуре данных соединений. Кроме того, ионы кобальта в R_2BaCoO_5 находятся исключительно в степени окисления Co^{+2} , поэтому существование этих фаз при высоких температурах возможно только при достаточно низких парциальных давлениях кислорода. В работе [63] было также показано, что устойчивость данных соединений обратно пропорциональна радиусу редкоземельного иона, что совпадает с полученными нами результатами, так как ионный радиус Ho^{3+} чуть меньше такового для Y^{3+} [51].

Таким образом, различие в реакциях разложения изучаемых двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на нижней границе их устойчивости определяется различной термодинамической устойчивостью Y_2BaCoO_5 и $\text{Ho}_2\text{BaCoO}_5$.

Что касается устойчивости к окислению, то, как можно видеть из рисунка 4.4.6, верхние границы термодинамической устойчивости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ находятся в непосредственной близости друг к другу. Совпадение верхних границ устойчивости для Y- и Ho-содержащих перовскитов определяется тем, что на этих границах они разлагаются по аналогичным реакциям (см. реакции (4.3.1) и (4.4.1)) с образованием простых перовскитов, $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{HoCoO}_{3-\delta}$, соответственно, стандартные энтальпии и энтропии образования которых имеют близкие друг к другу значения [109,110]. Скорее всего, это следствие того факта, что как параметры кристаллических решеток данных веществ [103,108], так и кристаллографические радиусы иттрия и гольмия чрезвычайно близки друг к другу: эффективные ионные радиусы Y^{3+} и Ho^{3+} для к.ч. = 9 составляют 1.075\AA и 1.072\AA , соответственно [51]. Можно также предположить, что энтальпии образования соответствующих двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ будут достаточно близки друг к другу.

Тот факт, что форма и положение верхней границы термодинамической устойчивости фазы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ практически совпадают с таковыми для $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R = Y, Ho), объясняется тем, что эта фаза разлагается при окислении по реакции



которая близка к таковой для изучаемых двойных перовскитов.

Следует отметить, что, поскольку как на нижней, так и на верхней границе термодинамической устойчивости при разложении исследуемых двойных перовскитов образуются вещества, чей состав зависит от внешних условий (pO_2 и T), то расчет энтальпий этих реакций из полученных данных не представляется возможным.

4.5 Содержание кислорода в $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Y, Ho$) на воздухе

Зависимости содержания кислорода в двойных перовскитах $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры на воздухе были получены методом термогравиметрического анализа. Измерения велись в диапазоне температур $25 \leq T, ^\circ C \leq 1000$ динамическим методом в режиме нагрева и охлаждения. Скорость нагрева/охлаждения составляла $100^\circ C/час$. Абсолютное содержание кислорода для кобальтитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Ho, Y$) было найдено двумя независимыми методами: восстановлением образца двойного перовскита водородом в термогравиметрической установке с последующим его охлаждением до комнатной температуры, и окислительно-восстановительным (дихроматометрическим) титрованием. Полученные значения кислородной нестехиометрии иттрий- и гольмий-содержащих двойных перовскитов приведены в таблице 4.5.1.

Таблица 4.5.1 – Кислородная нестехиометрия δ , определенная различными методами, для $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Y, Ho$) при $25^\circ C$ на воздухе

Состав	δ	
	$H_2/TГ$	дихроматометрия
$YBaCo_2O_{6-\delta}$	0.67 ± 0.005	0.69 ± 0.02
$HoBaCo_2O_{6-\delta}$	0.61 ± 0.005	0.58 ± 0.03

Как видно из таблицы, полученные разными методами значения кислородной нестехиометрии совпадают с точностью до ошибки определения. В дальнейшем будет использоваться значение нестехиометрии, полученное методом восстановления образца в токе водорода как более точное.

На рисунке 4.5.1 показаны зависимости содержания кислорода $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры, полученные при охлаждении. Кроме того, для гольмий-содержащего двойного перовскита были также получены точки в статическом режиме при $900, 950$ и $1000^\circ C$ с выдержкой 10 часов в каждой точке. Из рисунка 4.5.1 видно, что данные, полученные в статическом и динамическом режиме, достаточно хорошо совпадают друг с другом, что свидетельствует о равновесности полученных результатов.

Анализируя данные, представленные на рисунке 4.5.1, можно заключить, что изменения содержания кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в исследованном интервале температур очень близки друг к другу и составляют $5.015 \geq 6-\delta \geq 5.330$ и $5.017 \geq 6-\delta \geq 5.345$, соответственно, то есть общее изменение содержания кислорода при этом составляет только около $\Delta\delta = 0.33$, что отличает данные соединения от родственных им двойных перовскитов. Действительно, относительное изменение нестехиометрии на воздухе приблизительно одинаково для $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$) вне зависимости от размера РЗЭ и составляет $\Delta\delta = 0.45 \pm 0.02$ [14].

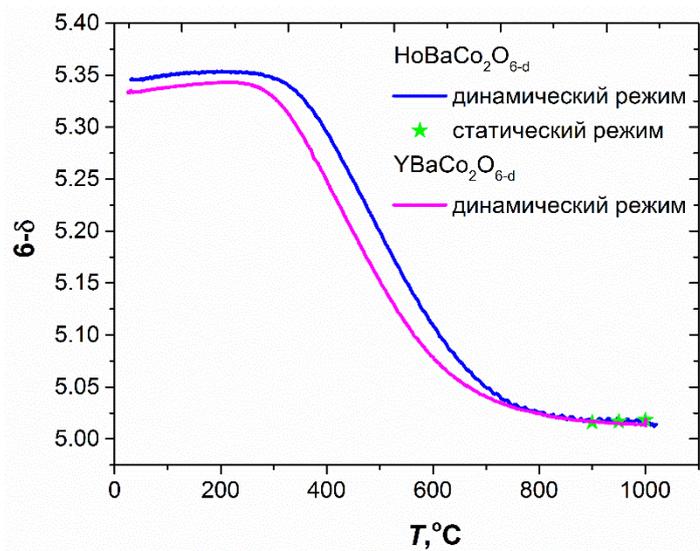


Рисунок 4.5.1 – Содержание кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе

Как следует из рисунка 4.5.1, заметный обмен кислородом между твердой фазой и газовой средой у изучаемых кобальтитов начинается около 300°C , что согласуется с результатами для других двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [2,7,14,19,59].

Следует отметить, что полученные термогравиметрические кривые не имеют каких-либо особых признаков в области $700 - 900^\circ\text{C}$, хотя выше (см. разделы 4.3 и 4.4) было показано, что данные двойные перовскиты термодинамически метастабильны на воздухе при $T \leq 850^\circ\text{C}$. Отсутствие отклонений на зависимости может быть объяснено тем, что разложение данных соединений – кинетически замедленный процесс (первые следы разложения видны только после 3 – 5 часов выдержки при 800°C [29,30]), в то время как скорость изменения температуры при термогравиметрическом эксперименте составляла $100^\circ\text{C}/\text{час}$.

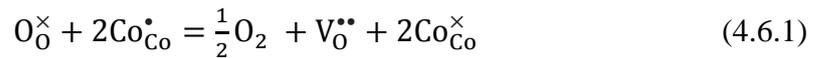
4.6 Анализ дефектной структуры $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$)

Дефектная структура исследуемых двойных перовскитов была проанализирована в рамках квазихимического приближения Крёгера-Винка, краеугольным камнем которого является выбор кристалла сравнения для определения структурных единиц и точечных дефектов

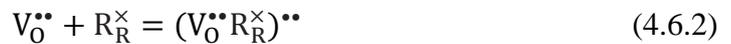
кристаллической решетки. В качестве кристалла сравнения для анализа дефектной структуры $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) были выбраны простые кубические перовскиты с удвоенной элементарной ячейкой $\text{Y}_2\text{Co}_2\text{O}_6$ и $\text{Ho}_2\text{Co}_2\text{O}_6$, соответственно. Таким образом, были определены следующие структурные составляющие кристаллической решетки $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$): R_R^\times , $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$ и O_O^\times , которые представляют собой атом $\text{R} = \text{Y}$ или Ho в своей регулярной позиции, атом Co в степени окисления +3 и ион кислорода O^{2-} в своей регулярной позиции, соответственно. Сделанный выбор кристалла сравнения позволяет определить следующие точечные дефекты кристаллической решетки: Va'_R , Co'_{Co} , $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}}$ и $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ – атом Ba в подрешетке редкоземельного элемента, атом Co в степени окисления +2 (или электрон, локализованный на атоме кобальта), атом Co в степени окисления +4 (или дырка, локализованная на атоме кобальта), и дважды ионизированная (с эффективным двукратным положительным зарядом) кислородная вакансия, соответственно.

Для описания дефектной структуры $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были рассмотрены две модели. В рамках первой модели взяты во внимание следующие квазихимические реакции дефектообразования:

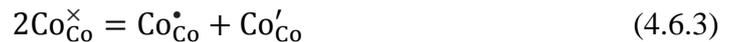
1) Реакция выделения кислорода из кристаллической решетки $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$:



2) Реакция, определяющая образование вакансий кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент:



3) Реакция диспропорционирования Co^{+3} , определяющая обмен электроном между соседними атомами трехвалентного кобальта:



Выражения констант равновесия реакций (4.6.1) – (4.6.3) и условия электронейтральности и постоянного отношения разнородных узлов кристаллической решетки вместе с определением кислородной нестехиометрии образуют следующую систему нелинейных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}} [V_O^{\bullet\bullet}] [Co_{Co}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}] [Co_{Co}^{\bullet}]^2} = K_1^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_1^{\circ}}{RT}\right) \\ K_2 = \frac{[(V_O^{\bullet\bullet} R_R^{\times})^{\bullet\bullet}]}{[V_O^{\bullet\bullet}] [R_R^{\times}]} = K_2^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_2^{\circ}}{RT}\right) \\ K_3 = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}] [Co'_{Co}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = K_3^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_3^{\circ}}{RT}\right) \\ [Co_{Co}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + 2[(V_O^{\bullet\bullet} R_R^{\times})^{\bullet\bullet}] = [Co'_{Co}] + [Ba'_R] \\ [Co'_{Co}] + [Co_{Co}^{\bullet}] + [Co_{Co}^{\times}] = 2 \\ [R_R^{\times}] + [(V_O^{\bullet\bullet} R_R^{\times})^{\bullet\bullet}] = 1 \\ [V_O^{\bullet\bullet}] + [(V_O^{\bullet\bullet} R_R^{\times})^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [Ba'_R] = 1 \\ [O_O^{\times}] = 6 - \delta \end{array} \right. \quad (4.6.4)$$

Аналитическое решение данной системы уравнений позволяет вывести модельное уравнение:

$$\log(p_{O_2}/\text{атм}) = 4 \log\left(\frac{2\sqrt{2K_1 K_2} \cdot \sqrt{6-\delta} \cdot (A-2)}{\sqrt{K_2(\delta-1)+B-1} \cdot (2\delta(4K_3-1)+4K_3+1-A)}\right), \quad (4.6.5)$$

где $A = \sqrt{12K_3 - 4\delta^2(4K_3 - 1) + 4\delta(4K_3 - 1) + 1}$ и $B = \sqrt{K_2^2(\delta - 1)^2 + 2K_2(\delta + 1) + 1}$, K_1 , K_2 , и K_3 – термодинамические константы равновесия квазихимических реакций (4.6.1), (4.6.2) и (4.6.3), соответственно.

Так как кислородная нестехиометрия $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ была измерена в узком температурном интервале (900 – 1050°C), то можно пренебречь изменением энтальпии и энтропии квазихимических реакций в исследованном температурном диапазоне. Это допущение позволяет подставить температурную зависимость констант равновесия $K_i = K_i^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_i^{\circ}}{RT}\right)$, где $K_i^{\circ} = \exp\left(\frac{\Delta S_i^{\circ}}{R}\right)$ и ΔH_i° – предэкспоненциальный множитель и изменение энтальпии i -квазихимической реакции, соответственно, в модельную функцию (4.6.5) и верифицировать ее методом нелинейной регрессии к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии во всем температурном интервале. Следует подчеркнуть, что во внимание принимались только соответствующие данные, относящиеся к области термодинамической устойчивости исследуемых двойных перовскитов. На рисунках 4.6.1 и 4.6.2 представлены результаты верификации уравнения (4.6.5) к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, соответственно.

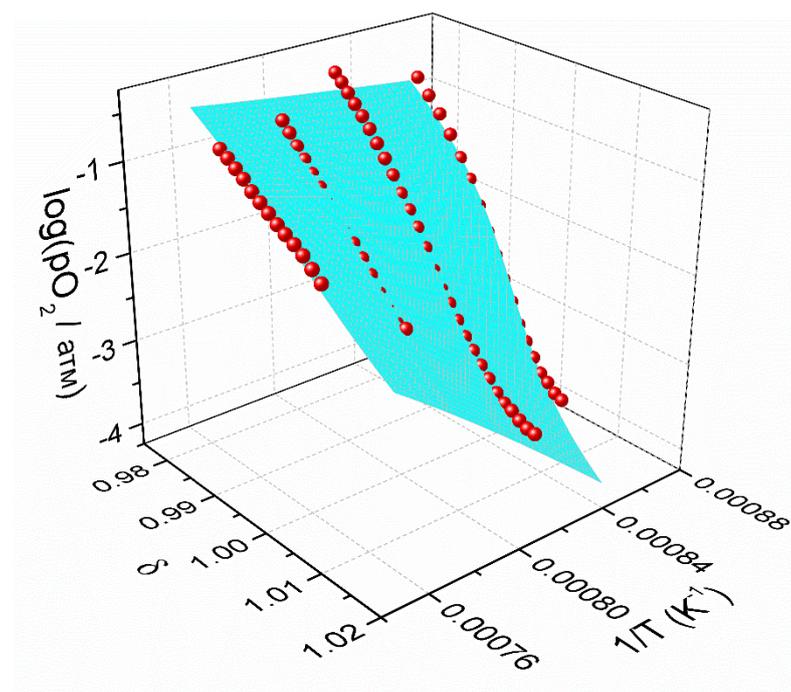


Рисунок 4.6.1 – Результаты анализа дефектной структуры $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ согласно модельному уравнению (4.6.5): поверхность – расчет по модели, точки – экспериментальные данные

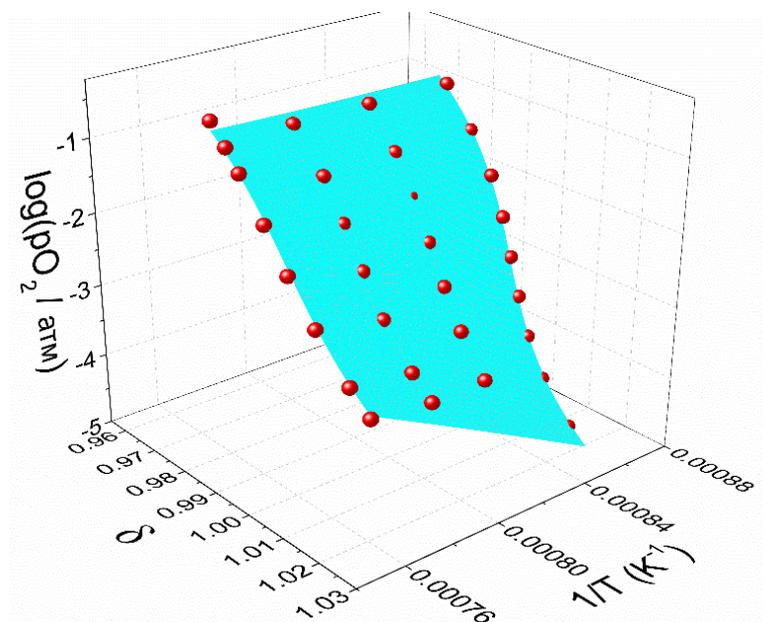


Рисунок 4.6.2 – Результаты анализа дефектной структуры $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ согласно модельному уравнению (4.6.5): поверхность – расчет по модели, точки – экспериментальные данные

На первый взгляд может показаться, что предложенная модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными по кислородной нестехиометрии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и

HoBaCo₂O_{6-δ}. Об этом свидетельствуют, например, близкие к единице значения коэффициентов детерминации регрессионного анализа, R², представленные в таблице 4.6.1. Однако верификация модельного уравнения (4.6.5) к экспериментальным данным для YBaCo₂O_{6-δ} приводит к неприемлемо высоким случайным ошибкам определения значений параметров модели, как следует из таблицы 4.6.1.

Таблица 4.6.1 – Результаты анализа дефектной структуры RBaCo₂O_{6-δ} (R = Y, Ho) согласно модельному уравнению (4.6.5)

Соединение	Реакция дефектообразования	ΔH_i° , кДж·моль ⁻¹	ΔS_i° , Дж·(моль·К) ⁻¹	R ²
YBaCo ₂ O _{6-δ}	(4.6.1)	126±10 ⁶	17±10 ⁵	0.991
	(4.6.2)	-202±14	-8.79±1.4	
	(4.6.3)	-29±10 ⁶	-2.4±10 ⁵	
HoBaCo ₂ O _{6-δ}	(4.6.1)	-1017±8000	-90±1029	0.996
	(4.6.2)	-172±10	-5.5±1	
	(4.6.3)	-596±6000	49±500	

В случае же HoBaCo₂O_{6-δ} не только ошибки определения параметров неприемлемо высоки, но и сами значения этих параметров, по всей видимости, не имеют физического смысла. Например, константа равновесия реакции диспропорционирования (4.6.3), полученная в результате верификации этой модели к экспериментальным данным, имеет сильно завышенное значение. Действительно, при 1000°C для HoBaCo₂O_{6-δ} расчет с использованием определенных параметров приводит к несуразной величине $K_{p_{\text{дисп.}}} = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} = e^{56.7} e^{5.9} = 1.01 \cdot 10^{27}$, что означает полное отсутствие кобальта в своей регулярной позиции Co_{Co}^x в кристаллической решетке исследуемого сложного оксида. Для сравнения, при той же температуре для двойных перовскитов GdBaCo₂O_{6-δ}, PrBaCo₂O_{6-δ} и LaBaCo₂O_{6-δ} константа равновесия реакции диспропорционирования (4.6.1) равна 0.14 [79], 0.02 [80] и 0.024 [81], соответственно.

С учетом представленных фактов, вышеописанная модель дефектной структуры RBaCo₂O_{6-δ} (R = Y, Ho) была модифицирована. При этом было принято во внимание, что содержание кислорода в иттрий- и гольмий-содержащих двойных перовскитах в исследованных интервалах температур и парциальных давлений кислорода изменяется незначительно в узком диапазоне от 5.02 до 4.98 (см. рисунки 4.6.1 и 4.6.2), и, как следствие, средняя степень окисления ионов Co в этих соединениях при данных условиях не сильно отличается от +2.5. Исходя из этого, можно предположить, что реакция диспропорционирования кобальта (4.6.3), в результате

которой образуются электронные дырки $\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$, протекает лишь в незначительной степени и, следовательно, концентрация дырок $\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$ близка к нулю в изученной области температур и парциальных давлений кислорода. Другими словами, реакция диспропорционирования (4.6.3) не вносит заметный вклад в разупорядочение исследуемых двойных перовскитов и может быть опущена в модели их дефектной структуры.

На основании приведенных выше рассуждений была предложена вторая, модифицированная модель дефектной структуры, базирующаяся на двух реакциях дефектообразования: образования квазикластера (4.6.2) и выхода кислорода из кристаллической решетки с одновременным восстановлением $\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}$ до Co'_{Co} :



Выражения констант равновесия реакций (4.6.2) и (4.6.6), а также условия электронейтральности и постоянного отношения разнородных узлов кристаллической решетки вместе с определением кислородной нестехиометрии образуют следующую систему нелинейных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{[(\text{V}_0^{\bullet\bullet}\text{R}_R^{\times})^{\bullet\bullet}]}{[\text{V}_0^{\bullet\bullet}][\text{R}_R^{\times}]} = K_2^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_2^{\circ}}{RT}\right) \\ K_4 = \frac{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} [\text{V}_0^{\bullet\bullet}][\text{Co}'_{\text{Co}}]^2}{[\text{O}_0^{\times}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2} = K_4^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_4^{\circ}}{RT}\right) \\ 2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] + 2[(\text{V}_0^{\bullet\bullet}\text{R}_R^{\times})^{\bullet\bullet}] = [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Ba}'_R] \\ [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}] = 2 \\ [\text{R}_R^{\times}] + [(\text{V}_0^{\bullet\bullet}\text{R}_R^{\times})^{\bullet\bullet}] = 1 \\ [\text{V}_0^{\bullet\bullet}] + [(\text{V}_0^{\bullet\bullet}\text{R}_R^{\times})^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [\text{Ba}'_R] = 1 \\ [\text{O}_0^{\times}] = 6 - \delta \end{array} \right. \quad (4.6.7)$$

Аналитическое решение данной системы приводит к следующему модельному выражению:

$$\log\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{\text{атм}}\right) = 2\log\left(\frac{2K_2K_4(6-\delta)(3-2\delta)^2}{(2\delta-1)^2B}\right), \quad (4.6.8)$$

где $B = K_2(\delta-1) - 1 + \sqrt{K_2^2(\delta-1)^2 + 2K_2(\delta+1) + 1}$, K_2 и K_4 – термодинамические константы равновесия реакций (4.6.2) и (4.6.6), соответственно.

На рисунках 4.6.3 и 4.6.4 представлены результаты верификации модифицированной модели дефектной структуры методом нелинейной регрессии к экспериментальным данным по содержанию кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, соответственно.

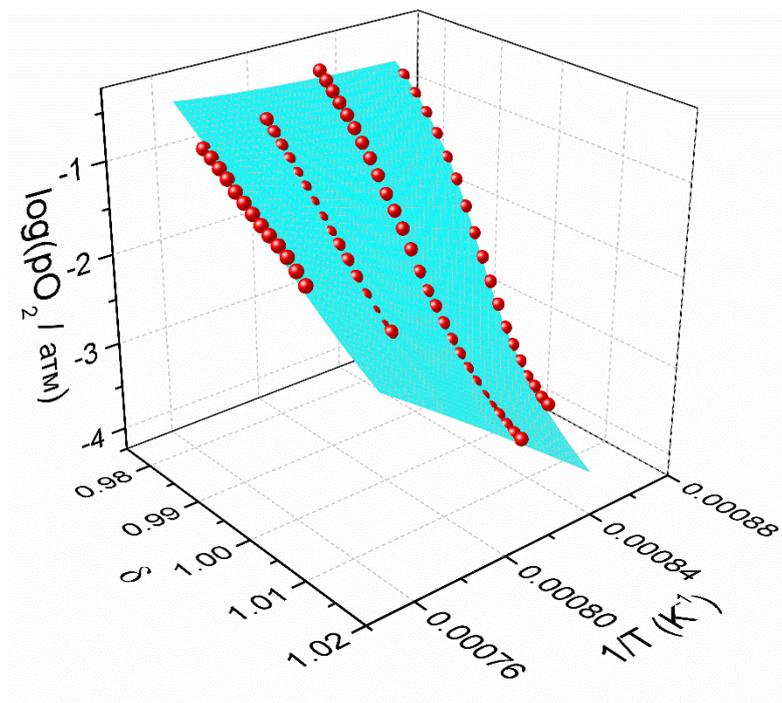


Рисунок 4.6.3 – Результаты анализа дефектной структуры $YBaCo_2O_{6-\delta}$ согласно модельному уравнению (4.6.8): поверхность – расчет по модели, точки – экспериментальные данные

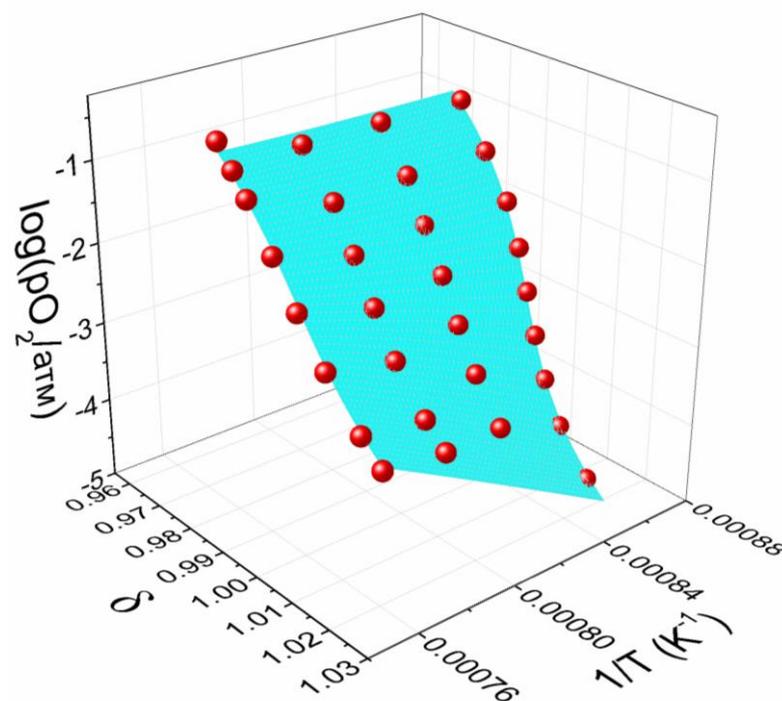


Рисунок 4.6.4 – Результаты анализа дефектной структуры $NoBaCo_2O_{6-\delta}$ согласно модельному уравнению (4.6.8): поверхность – расчет по модели, точки – экспериментальные данные

Полученные в результате регрессионного анализа энтальпии и энтропии квазихимических реакций (4.6.2) и (4.6.6), а также коэффициенты детерминации регрессионного анализа приведены в таблице 4.6.2.

Таблица 4.6.2 – Результаты анализа дефектной структуры $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) согласно модельному уравнению (4.6.8)

Соединение	Реакция дефектообразования	ΔH_i° , кДж·моль ⁻¹	ΔS_i° , Дж·(моль·К) ⁻¹	R ²
YBaCo ₂ O _{6-δ}	(4.6.2)	-197±7	-70±5	0.997
	(4.6.6)	199±4	86.3±3	
HoBaCo ₂ O _{6-δ}	(4.6.2)	-173±9	-47±7	0.996
	(4.6.6)	172±5	57±5	

Видно, что данная модель лучше описывает экспериментальные точки, на что указывают не только близкие к единице коэффициенты детерминации (см. таблицу 4.6.2), но и разумные значения погрешности определения параметров модели. Кроме того, полученные в результате верификации величины энтальпий и энтропий квазихимических реакций (4.6.2) и (4.6.6) вполне сопоставимы с таковыми для других двойных перовскитов [79–81]. Вышеперечисленные факты позволяют сделать выбор в пользу второй модели как наиболее адекватной дефектной структуре исследуемых двойных перовскитов.

4.7 Парциальная мольная энтальпия кислорода для YBaCo₂O_{6-δ} и HoBaCo₂O_{6-δ}

Парциальная мольная энтальпия кислорода ($\Delta \bar{h}_O$) является важной характеристикой окислительно-восстановительных процессов, протекающих в веществе. Например, скачкообразное изменение этой величины свидетельствует об изменении природы процесса обмена кислородом между кристаллической решеткой оксидной фазы и окружающей газовой средой, и, следовательно, соответствующей этому процессу реакции дефектообразования. Кроме того, информация о зависимости $\Delta \bar{h}_O = f(T, \delta)$ необходима при определении теплоемкости двойных перовскитов в области высоких температур: поскольку данные соединения склонны существенным образом изменять свой состав по кислороду в ходе измерения теплоемкости, учет энтальпии окисления позволяет внести поправку на это изменение.

Относительная парциальная мольная энтальпия кислорода может быть рассчитана, если принять во внимание, что в условиях термодинамического равновесия химические потенциалы кислорода в твердой и газообразной фазе одинаковы:

$$\mu_{O(YBaCo_2O_{6-\delta})} = \frac{1}{2}\mu_{O_2(\text{газ})}. \quad (4.7.1)$$

Учитывая, что химический потенциал кислорода в газовой фазе может быть найден как:

$$\mu_{O_2(\text{газ})} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln(pO_2/\text{атм}), \quad (4.7.2)$$

приращение химического потенциала кислорода может быть рассчитано как:

$$\Delta\mu_0 = \mu_{O(YBaCo_2O_{6-\delta})} - \frac{1}{2}\mu_{O_2(\text{газ})} = \frac{RT}{2} \ln(pO_2/\text{атм}). \quad (4.7.3)$$

С другой стороны, $\Delta\mu_0$ можно определить через парциальные мольные энтальпии и энтропии кислорода:

$$\Delta\mu_0 = \Delta\bar{h}_O + T\Delta\bar{s}_O. \quad (4.7.4)$$

Подставляя (4.7.4) в (4.7.3), легко получить выражение для относительной парциальной мольной энтальпии кислорода:

$$\Delta\bar{h}_O = \left(\frac{R}{2} \frac{d \ln(pO_2)}{d(1/T)} \right)_\delta. \quad (4.7.5)$$

Подставив зависимость $\log(pO_2/\text{атм}) = f(T, \delta)$, полученную в результате верификации модельного уравнения (4.6.8), в уравнение (4.7.3), можно получить модельную зависимость $\Delta\bar{h}_O = f(\delta, T)$. В то же время, полученные экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии можно перестроить так, чтобы отобразить зависимости $\ln(pO_2) = f(1/T)$ для постоянных значений δ , как в качестве примера показано на рисунке 4.7.1 для двойного перовскита $YBaCo_2O_{6-\delta}$.

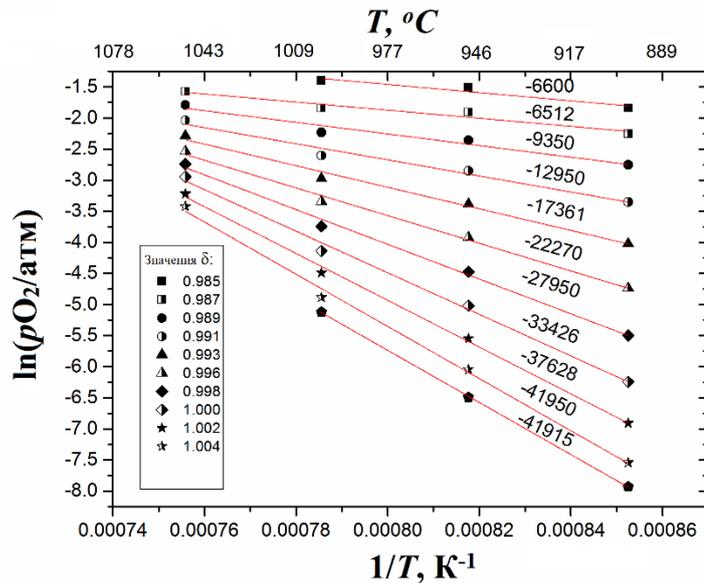


Рисунок 4.7.1 – Зависимость $\ln(pO_2)$ от обратной температуры при выбранных постоянных значениях кислородной нестехиометрии для $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Точки – экспериментальные данные, числа над каждой прямой – тангенс угла наклона прямых при фиксированной δ , красные линии – результат аппроксимации уравнения прямой методом наименьших квадратов

Очевидно, что из угла наклона представленных на рисунке 4.7.1 линейных зависимостей можно по уравнению (4.7.3) рассчитать величины относительной парциальной мольной энтальпии кислорода при различных значениях δ .

На рисунке 4.7.2 показаны зависимости относительной парциальной мольной энтальпии кислорода для двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от кислородной нестехиометрии, рассчитанные двумя вышеописанными способами.

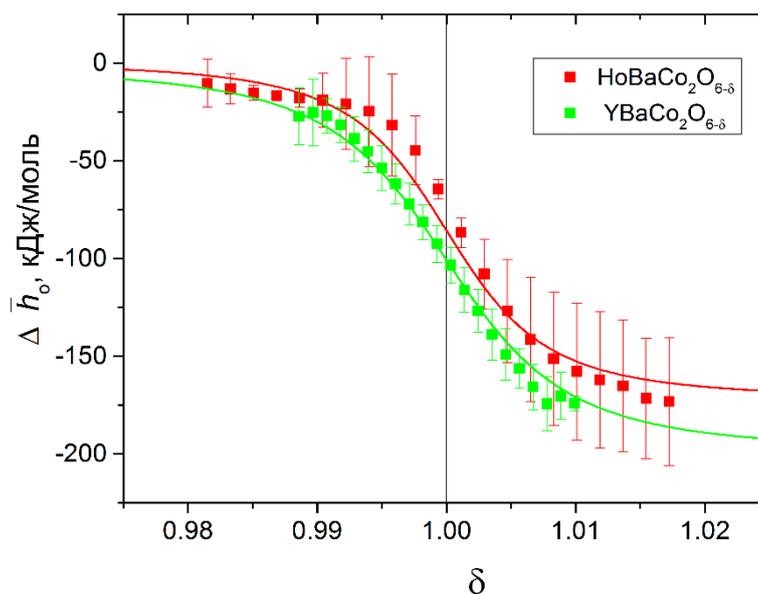


Рисунок 4.7.2 – Зависимость относительной парциальной мольной энтальпии кислорода от кислородной нестехиометрии для $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = Y, Ho$). Линии – расчет по модельному уравнению для дефектной структуры; символы – расчет из экспериментальных данных

Как видно на рисунке 4.7.2, результаты расчета двумя способами прекрасно согласуются друг с другом, что является дополнительным свидетельством релевантности второй модели дефектной структуры исследуемых двойных перовскитов. Кроме того, из рисунка 4.7.2 следует, что зависимости относительной парциальной мольной энтальпии кислорода от кислородной нестехиометрии для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ в пределах погрешности определения практически одинаковы и демонстрируют перегиб в точке с $\delta = 1.0$. Это связано с тем, что при переходе через эту точку происходит существенное изменение дефектной структуры исследуемых двойных перовскитов, как это было отмечено ранее. Так, при $\delta < 1.0$ выход кислорода в окружающую газовую среду происходит только из слоев, содержащих редкоземельный элемент, и затраты энергии, необходимой для выхода кислорода из кристаллической решетки по реакции (4.6.6), почти полностью компенсируются выигрышем энергии при образовании квазикластера $(V_O^{\bullet\bullet} R_R^{\times})^{\bullet\bullet}$ по реакции (4.6.2), что, в конечном счете, приводит к небольшим отрицательным величинам $\Delta \bar{h}_O$, наблюдаемым для данных соединений в

указанной области. При достижении же значения $\delta = 1.0$ кислородные узлы в слоях, содержащих редкоземельный элемент, становятся полностью вакантными, и дальнейший выход кислорода осуществляется из кристаллографических позиций, соответствующих кислородным октаэдрам, подобно тому, как это осуществляется в простых кубических перовскитах. При этом реакция «кластерообразования» (4.6.2) не протекает и, следовательно, наблюдается скачкообразное смещение относительной парциальной мольной энтальпии кислорода в отрицательную область и выход на плато на уровне, соответствующем значениям энтальпии реакции (4.6.6) (см. рисунок 4.7.2 и таблицу 4.6.2).

Представляет большой интерес сравнение относительных парциальных мольных энтальпий кислорода для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с таковыми для родственных им двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $\text{R} = \text{Pr}, \text{Gd}$. На рисунке 4.7.3 представлены зависимости $\Delta \bar{h}_O = f(\delta)$ для $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Pr}$ [81], Gd [79]. Несмотря на то, что представленные на рисунке 4.7.3 зависимости построены для различных областей изменения кислородной нестехиометрии, можно отметить, что в области $\delta < 1$ относительная парциальная мольная энтальпия кислорода $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ становится с увеличением радиуса РЗЭ все более отрицательной или, иными словами, растет склонность к окислению (заполнению кислородных вакансий в слоях $\text{R} - \text{O}$).

Таким образом, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеют наименее отрицательную энтальпию окисления среди двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$), что коррелирует с тем фактом, что Y - и Ho -содержащие двойные перовскиты имеют гораздо меньшую область гомогенности по кислороду при высоких температурах, чем их аналоги с большими редкоземельными элементами (см. раздел 4.3 и 4.4).

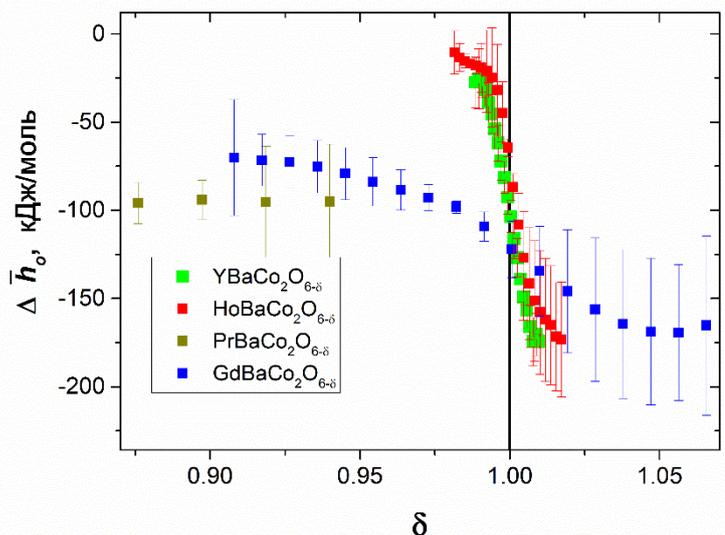


Рисунок 4.7.3 – Зависимость относительной парциальной мольной энтальпии кислорода от кислородной нестехиометрии для $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Pr}$ [81], Gd [79])

4.8 Общая электропроводность $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Зависимость общей проводимости термодинамически стабильных двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода, измеренная четырехконтактным методом на постоянном токе при разных температурах, показана на рисунке 4.8.1.

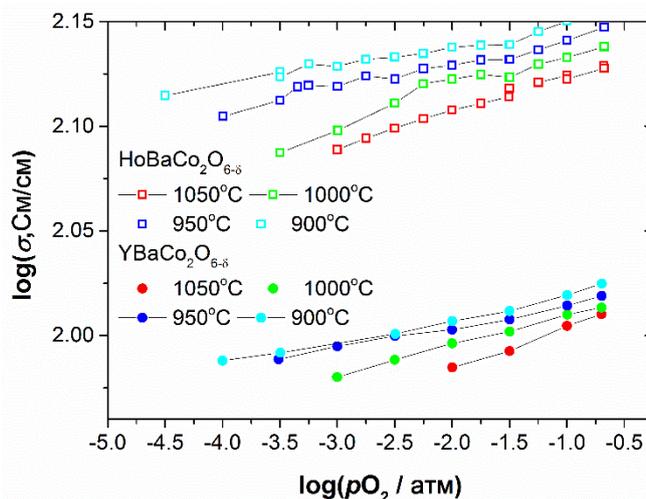


Рисунок 4.8.1 – Зависимость общей проводимости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода

Как видно, электропроводность данных соединений в исследованном интервале T и $p\text{O}_2$ изменяется незначительно, например, при 900°C и в интервале $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = -0.67 - -4$ ее величина меняется в диапазоне $\sigma = 97.3 - 105.8$ См/см для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и 130.2 – 143.9 См/см в случае $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Для сравнения, электропроводность $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в тех же условиях изменяется от 170 до 280 См/см [115]. Это объясняется тем фактом, что изменение концентрации носителей заряда в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ меняется с парциальным давлением кислорода в результате кислородного обмена между их кристаллической решеткой и окружающей газовой средой. Поэтому незначительное изменение проводимости для Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов в изучаемых диапазонах температур и парциальных давлений кислорода коррелирует с очень слабым изменением содержания кислорода в этих соединениях в данных условиях (см. разделы 4.3 и 4.4).

Электропроводность $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ уменьшается с ростом температуры, как видно на рисунке 4.8.1. Как уже упоминалось в литературном обзоре, для двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R = РЗЭ, кроме Y и Ho), в которых доминирующими носителями заряда являются электронные дырки, это объясняется тем, что при повышении температуры количество дырочных носителей уменьшается благодаря выходу кислорода из кристаллической решетки в соответствии с квазихимической реакцией (4.6.1).

Однако, исходя из результатов, полученных при моделировании дефектной структуры исследуемых соединений (см. раздел 4.6), в кристаллической решетке $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ должны доминировать электронные носители заряда, поскольку концентрация электронных дырок ($\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet$) равна нулю. Выход кислорода из кристаллической решетки данных соединений происходит согласно квазихимической реакции (4.6.6). В соответствии с данной реакцией, уменьшение $p\text{O}_2$ в газовой фазе приводит к снижению концентрации $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$, и, следовательно, уменьшается количество доступных позиций, по которым локализованные на атомах кобальта электроны могут перемещаться по прыжковому механизму на соседние атомы $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$, что, в конечном итоге, и приводит к наблюдаемому понижению электропроводности исследуемых двойных перовскитов.

Анализируя представленные на рисунке 4.8.1 данные, можно заметить, что электропроводность Ho-содержащего двойного перовскита уменьшается с температурой сильнее, чем электропроводность Y-содержащего аналога, что может быть объяснено различными величинами энергии активации проводимости данных соединений. Для расчета энергии активации данные, представленные на рисунке 4.8.1, были перестроены при фиксированных значениях $\log(p\text{O}_2/\text{атм})$ в координатах $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, как показано на рисунке 4.8.2.

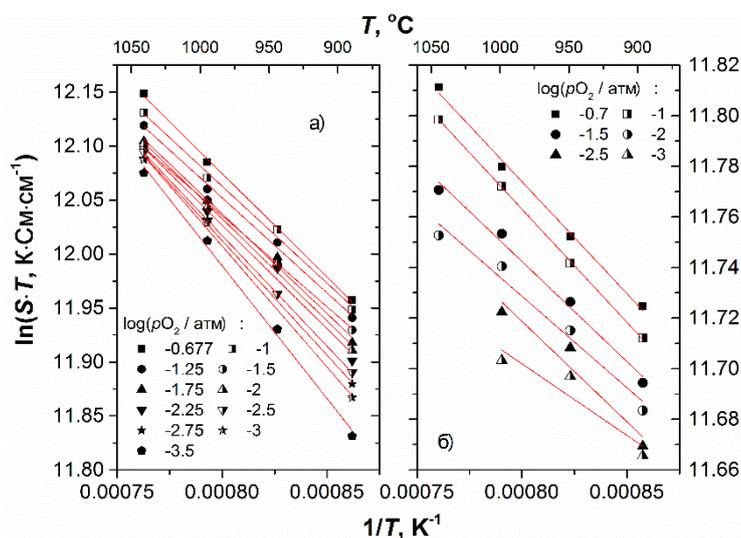


Рисунок 4.8.2 – Температурные зависимости общей проводимости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (б) при различных парциальных давлениях кислорода: символы – экспериментальные данные; линии – расчет по линейной регрессии

Из тангенса углов наклона прямых, полученных методом линейной регрессии, были рассчитаны энергии активации проводимости исследуемых соединений в зависимости от $p\text{O}_2$, которые показаны на рисунке 4.8.3.

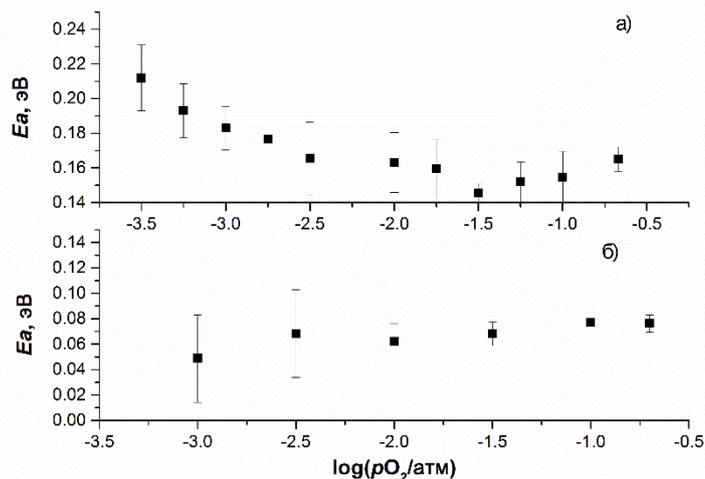


Рисунок 4.8.3 – Зависимость энергии активации проводимости от парциального давления кислорода для а) $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и б) $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Из анализа представленных на рисунке 4.8.3 зависимостей следует, что энергия активации проводимости для исследуемых двойных перовскитов приблизительно постоянна в диапазоне парциальных давлений кислорода $-0.67 < \log(p\text{O}_2/\text{атм}) < -2.5$ и составляет для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ 0.070 ± 0.007 и 0.16 ± 0.013 эВ, соответственно. Необходимо отметить, что полученная энергия активации проводимости является комплексной величиной и представляет собой сумму энергии активации подвижности носителя заряда и энергии образования данного носителя заряда. Как уже упоминалось выше, в области относительно высоких $p\text{O}_2$, в которой содержание кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) больше 5.0, образование носителей заряда – электронов, локализованных на атомах кобальта, – определяется реакцией (4.6.6) выхода кислорода из слоев $\text{R} - \text{O}$ кристаллической решетки, который сопровождается образованием квазикластера $(V_o^{**}R_R^{\times})^{**}$ по реакции (4.6.2).

Таким образом, энергия образования носителей заряда (Co^{+2}) определяется как полусумма энтальпий реакций (4.6.2) и (4.6.6), поскольку в ходе реакции (4.6.6) образуется 2 моль Co^{+2} . Используя данные по соответствующим энтальпиям, представленные в таблице 4.6.2, легко рассчитать, что энергия образования Co^{+2} составляет 1 ± 4 и -0.5 ± 5 кДж/моль для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, соответственно, то есть близкие к нулю величины, сопоставимые с погрешностью определения энергии активации проводимости. В результате образование носителей заряда не вносит существенного вклада в определяемую величину эффективной энергии активации проводимости, и последняя полностью определяется энергией активации подвижности.

В восстановительной области при относительно низких $p\text{O}_2$, где содержание кислорода изучаемых двойных перовскитов меньше 5.0, кислородные вакансии полностью заполняют слой

R – O, и кислород начинает выходить из других кристаллографических позиций кристаллической решетки $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Поэтому энергетика образования носителей заряда определяется только энергетикой реакции (4.6.6), которая в этот момент вносит существенный вклад в энергию активации проводимости. Так, для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ энергия образования носителей заряда, согласно реакции (4.6.6), составляет 86 ± 1 кДж/моль (0.89 ± 0.02 эВ), а для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – 99.5 ± 1 кДж/моль (1.03 ± 0.02 эВ). По этой причине на рисунке 4.8.3 а заметно увеличение энергии активации проводимости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, когда парциальное давление кислорода опускается ниже $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) < -2.5$. Для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ эта зависимость в явном виде не просматривается из-за более узкого интервала стабильности данного соединения и, как следствие, отсутствия соответствующих результатов измерения электропроводности ниже $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) < -2.5$. Однако на рисунке 4.8.1 можно заметить, что в восстановительной области угол наклона кривых $\log(\sigma) = f(\log(p\text{O}_2/\text{атм}))$ для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ начинает заметно увеличиваться с повышением температуры, что косвенно свидетельствует об увеличении энергии активации проводимости этого соединения.

4.9 Энтальпия окисления и инкременты энтальпии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

В настоящей работе были определены инкременты энтальпии образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученных медленным охлаждением и закаленных с температур $850 - 1050^\circ\text{C}$ на воздухе (см. раздел 3.10). Содержание кислорода образцов, определенное методом дихроматометрического титрования, представлено в таблице 4.9.1 вместе с данными о равновесном содержании кислорода в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при фиксированных температурах, полученными методом термогравиметрии.

Таблица 4.9.1 – Содержание кислорода, определенное различными методами, в медленно охлажденных и закаленных образцах $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Дихроматометрическое титрование ± 0.02	ТГ ± 0.005
1050	4.99	5.011
1000	4.99	5.012
950	4.99	5.014
900	5.00	5.015
850	5.01	5.018
Медленно охлажденный	5.33	5.332

Из таблицы 4.9.1 следует, что значения, полученные двумя независимыми методами, прекрасно согласуются друг с другом в пределах ошибки определения. С учетом последней, для

дальнейших расчетов содержание кислорода во всех закаленных образцах было принято равным $6 - \delta = 5.0$.

Значения инкрементов энтальпии для закаленных и медленно охлажденных образцов, полученные методом калориметрии сброса, показаны на рисунке 4.9.1, а также приведены в таблице 4.9.2. Для аппроксимации экспериментальных данных, полученных методом калориметрии сброса, было использовано уравнение Майера-Келли:

$$\Delta_{298}^T H = aT + bT^2 + \frac{c}{T} + d. \quad (4.9.1)$$

Однако одновременный подбор всех четырех коэффициентов в уравнении (4.9.1) методом наименьших квадратов может привести к значительным погрешностям при их определении. Шомата [116] предложил метод, который позволяет уменьшить количество коэффициентов в уравнении (4.9.1), основываясь на граничных условиях эксперимента. Так, учитывая, что энтальпия нагрева образца с 25°C (298K) на эту же температуру должна быть равна нулю, коэффициент d может быть выражен как:

$$d = -298.15a - 298.15^2b - \frac{c}{298.15}. \quad (4.9.2)$$

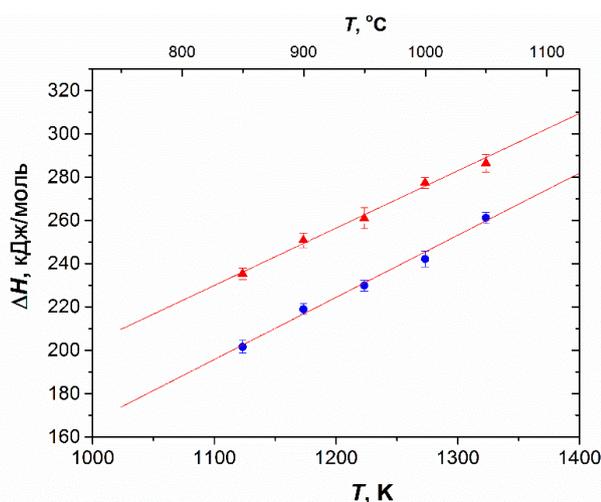


Рисунок 4.9.1 – Инкременты энтальпии образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ (красные треугольники) и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ (синие кружки) в зависимости от температуры. Линиями показаны результаты аппроксимации уравнения Майера-Келли к экспериментальным точкам

Таблица 4.9.2 – Инкременты энтальпии для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$

$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$			$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$		
T, K	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{298}^T H^\circ, \text{кДж/моль}$	T, K	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{298}^T H^\circ, \text{кДж/моль}$
1322.37	1049.22	285.8 ± 4.0	1322.45	1049.3	261.86 ± 4.8
1272.51	999.36	276.4 ± 2.5	1272.39	999.24	243.11 ± 4.2
1218.64	945.49	260.1 ± 4.8	1222.61	949.46	230.77 ± 4.6
1172.94	899.79	250.6 ± 3.4	1172.64	899.49	219.80 ± 2.8
1123.02	849.87	235.3 ± 2.7	1122.64	849.49	202.50 ± 4.0

Подстановка уравнения 4.9.2 в 4.9.1 позволяет получить зависимость $\Delta_{298}^T H^0 = f(a, b, c)$ с меньшим числом параметров:

$$\Delta_{298}^T H^0 = a \cdot (T - 298.15) + b \cdot (T^2 - 298.15^2) + c \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \quad (4.9.3)$$

Аппроксимируя уравнение 4.9.3 методом наименьших квадратов к приращениям энтальпии для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$, можно с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.992$ получить следующее уравнение:

$$\Delta_{298}^T H^0_{\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = [322 \pm 19] \cdot (T(\text{К}) - 298.15) - [0.0025 \pm 0.001] \cdot (T(\text{К})^2 - 298.15^2), \quad (4.9.4)$$

в то время как инкременты энтальпии для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ были описаны с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.988$ следующим уравнением:

$$\Delta_{298}^T H^0_{\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) = [205 \pm 27] \cdot (T(\text{К}) - 298.15) - [0.0030 \pm 0.001] \cdot (T(\text{К})^2 - 298.15^2). \quad (4.9.5)$$

Полученные уравнения хорошо описывают экспериментальные данные, что следует из близких к единице факторов детерминации, а также из того факта, что расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями энтальпий не превышает 3%, как показано на рисунке 4.9.2. Следует отметить, что коэффициент «с» в обоих случаях был принят равным нулю, поскольку в процессе аппроксимации он принимал малые значения, имея при этом ошибку определения большую, чем величина самого параметра.

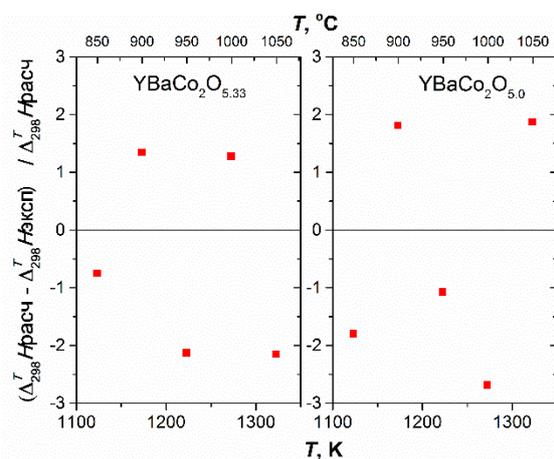


Рисунок 4.9.2 – Относительное отклонение рассчитанных по уравнениям (4.9.4) и (4.9.5) значений от экспериментальных данных по инкрементам энтальпии для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ (слева) и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ (справа)

Необходимо отметить, что в величину инкремента энтальпии $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ вносят вклад, во-первых, непосредственно нагрев вещества данного состава с комнатной температуры до

температуры эксперимента T , а во-вторых, теплота восстановления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ до состава, равновесного при температуре T . По этой причине рассчитать теплоемкость образца $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ из полученных калориметрических данных нельзя. В случае образца $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ зависимость теплоемкости от температуры в диапазоне $850 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1050$ может быть записана как:

$$C_p \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) = [205 \pm 27] - [0.006 \pm 0.002] \cdot T(\text{К}). \quad (4.9.6)$$

Измеренные нами значения приращений энтальпий образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с различным содержанием кислорода позволяют определить среднюю энтальпию окисления от одного состава по кислороду до другого при комнатной температуре. Для этого был составлен термодинамический цикл, содержащий процессы, приведенные в таблице 4.9.3.

Таблица 4.9.3 – Термодинамический цикл для расчета средней энтальпии окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Описание	Реакция	Энтальпия
Нагрев медленно охлажденного образца $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_1}$ от комнатной температуры до температуры T . $\delta_1 = 0.67$, δ_2 – равновесное при температуре T значение нестехиометрии	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_1}^{298} = \text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_2}^T + \frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \text{O}_2^T$	$\Delta H^\circ_1 = \Delta_{298}^T H^\circ_{\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}}$
Нагрев закаленного образца $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_2}$ от комнатной температуры до температуры T	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_2}^{298} = \text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_2}^T$	$\Delta H^\circ_2 = \Delta_{298}^T H^\circ_{\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}}$
Нагрев газообразного кислорода от комнатной температуры до температуры T	$\text{O}_2^{298} = \text{O}_2^T$	ΔH°_3
Окисление $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ до состава $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_1}$	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_2}^{298} + \frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \text{O}_2^{298} = \text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta_1}^{298}$	ΔH°_4

Анализируя таблицу 4.9.3 легко понять, что энтальпии ΔH°_1 и ΔH°_2 соответствуют экспериментально определенным инкрементам энтальпии медленно охлажденного образца и закаленного образца, соответственно. Комбинируя приведенные в таблице 4.9.3 реакции, можно рассчитать среднюю мольную энтальпию окисления закаленного образца для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при комнатной температуре:

$$\Delta \bar{H}^\circ_{\text{ок}} = \frac{\Delta H^\circ_4}{\delta_2 - \delta_1} = \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1 + \frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \Delta H^\circ_3 \quad (4.9.7)$$

Значения ΔH°_4 были посчитаны для каждой пары точек инкрементов энтальпии при всех измеренных температурах и приведены в таблице 4.9.4.

Таблица 4.9.4 – Определение энтальпии окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при комнатной температуре

$T, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H^{\circ}_2 - \Delta H^{\circ}_1,$ кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_3,$ кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_4,$ кДж	$\Delta \bar{H}^{\circ}_{\text{ox}},$ кДж/моль
1050	-25.2±6	34.08±0.01	-19.8±6	-61.4±16
1000	-35.1±5	32.30±0.01	-29.9±5	-92.9±16
950	-31.0±7	30.53±0.01	-26.2±7	-81.8±20
900	-31.8±4	28.77±0.01	-27.3±4	-85.5±17
850	-33.8±5	27.01±0.01	-29.5±5	-93.3±22

Как следует из таблицы 4.9.4, среднее значение мольной энтальпии окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ до $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при 25°C составляет $\Delta \bar{H}^{\circ}_{\text{ox}} = -83 \pm 18$ кДж/моль.

Интересно сравнить полученные результаты для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с энтальпиями окисления, определенными для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Используя зависимости энтальпии образования празеодим- и гадолиний-содержащих двойных перовскитов от содержания кислорода, измеренные в работе [88], можно рассчитать энтальпию окисления этих соединений. Учитывая, что в работе [88] энтальпия образования измерялась не для всего диапазона нестехиометрии, были выбраны составы, максимально близкие к измеренным в настоящей работе. Для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были взяты составы с $\delta = 0.721$ и $\delta = 0.954$, для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с $\delta = 0.51$ и $\delta = 0.85$. По аналогии с реакцией окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (см. таблицу 4.9.3), были записаны процессы окисления Gd- и Pr-образцов. Учитывая, что стандартная энтальпия образования кислорода равна нулю, средние энтальпии окисления для данных двойных перовскитов могут быть найдены как:

$$\Delta \bar{H}^{\circ}_{\text{ox}}(\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}) = \frac{\Delta H^{\circ}_f(\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.279}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.056})}{0.224} \quad (4.9.8)$$

$$\Delta \bar{H}^{\circ}_{\text{ox}}(\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}) = \frac{\Delta H^{\circ}_f(\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.51}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.15})}{0.36} \quad (4.9.9)$$

Таким образом, были получены средние мольные энтальпии окисления для этих соединений примерно в том же диапазоне нестехиометрии, что и для Y-содержащего двойного перовскита; они приведены в таблице 4.9.5.

Таблица 4.9.5 – Энтальпии окисления двойных перовскитов

	$\Delta \bar{H}^{\circ}_{\text{ox}},$ кДж/моль	Диапазон нестехиометрии
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	-83±18	$1 \leq \delta \leq 0.67$
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	-156±30	$0.954 \leq \delta \leq 0.721$
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	-136±25	$0.85 \leq \delta \leq 0.51$

Учитывая тот факт, что энтропия процесса окисления двойных перовскитов не зависит от типа РЗ катиона и определяется энтропией исчезновения газовой фазы, полученные энтальпии окисления $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ пропорциональны свободной энергии этого процесса. Как

можно видеть из таблицы 4.9.5, энтальпия окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ менее отрицательна, чем для Pr- или Gd-содержащих двойных перовскитов, поэтому окисление кобальтита иттрия бария – менее выгодный процесс (с термодинамической точки зрения), чем окисление его аналогов, содержащих большие по размеру РЗЭ.

Заключение

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что ключевую роль в синтезе двойных перовскитов иттрия и гольмия играет термодинамическая стабильность кобальтита РЗЭ - RCoO_3 . В связи с этим, процесс синтеза $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ следует вести на воздухе при температурах не выше 900°C и в атмосфере чистого кислорода – не выше 1000°C . В случае $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ оптимальной температурой синтеза на воздухе является 1000°C , а в атмосфере чистого кислорода - 1150°C .
2. Методом кулонометрического титрования, а также методом измерения электропроводности определены границы термодинамической устойчивости двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Методом РФА продуктов разложения были определены реакции, протекающие на этих границах. Было показано, что границы термодинамической устойчивости данных соединений по отношению к окислению близки друг к другу, а протекающие на них реакции аналогичны. По отношению к восстановлению оксид $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является более устойчивым, чем его иттрий-содержащий аналог, и разложение Y- и Ho-содержащего двойного перовскита на этой границе устойчивости происходит по различным реакциям. Показано, что кобальтиты $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ являются устойчивыми на воздухе только при температурах выше 850°C и 871°C , соответственно, однако могут быть получены в метастабильном состоянии при температуре ниже 700°C .
3. Методом термогравиметрического анализа определены зависимости кислородной нестехиометрии двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры на воздухе. Было показано, что изменения содержания кислорода в изучаемых сложных оксидах на воздухе в исследованном интервале температур близки друг к другу. Методом кулонометрического титрования были определены зависимости кислородной нестехиометрии изученных сложных оксидов от температуры и парциального давления кислорода в области их термодинамической устойчивости. На основе полученных данных были построены их равновесные $p\text{O}_2 - T - \delta$ диаграммы.
4. Изучена зависимость общей электропроводности $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода и температуры в области термодинамической стабильности данных соединений. Показано, что проводимость иттрий- и гольмий-содержащего двойного перовскита достаточно велика для успешного применения данных материалов в ТОТЭ. Были определены энергии активации общей электропроводности для изучаемых двойных перовскитов. Показано, что в интервале $p\text{O}_2 = 0.21 - 10^{-2.5}$ атм энергия образования носителей заряда не вносит существенного

вклада в энергию активации проводимости, и последняя полностью определяется энергией активации подвижности носителя заряда и составляет 0.070 ± 0.007 эВ и 0.16 ± 0.013 эВ для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, соответственно. При $p\text{O}_2 \leq 10^{-2.5}$ атм и вплоть до границы термодинамической устойчивости происходят существенные изменения в процессах разупорядочения в кристаллической решетке данных соединений, связанные с образованием свободных вакансий вне слоев, содержащих РЗЭ, что приводит к увеличению энергии образования носителей заряда и, как следствие, увеличению энергии активации проводимости $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

5. Предложены модели дефектной структуры для кобальтитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, в рамках которых выведены модельные зависимости $\log(p\text{O}_2/\text{атм}) = f(\delta, T)$. Верификацией этих уравнений на основе экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии показано, что модель, учитывающая отсутствие электронных дырок (Co^{+4}) в изученных двойных перовскитах, является наиболее адекватной, так как описывает экспериментальные данные с коэффициентами детерминации, близкими к единице, а полученные в результате верификации энтальпии и энтропии соответствующих реакций дефектообразования имеют малую ошибку определения и обладающие физическим смыслом значения.
6. Определены зависимости парциальной мольной энтальпии кислорода от кислородной нестехиометрии для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в области их термодинамической стабильности. Было показано, что зависимости парциальной мольной энтальпии кислорода от состава исследуемых образцов в пределах погрешности определения практически одинаковы и демонстрируют перегиб в точке с $\delta = 1.0$. Это связано с тем, что при переходе через эту область составов происходит существенное изменение в процессах разупорядочения кристаллической решетки двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Показано, что при значениях кислородной нестехиометрии $\delta \leq 1$ в исследованном диапазоне температур сложные оксиды $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеют наименее отрицательную, близкую к нулю, парциальную мольную энтальпию кислорода по сравнению с двойными перовскитами $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Pr}$), содержащими большие по радиусу РЗЭ.
7. Методом высокотемпературной калориметрии сброса были определены инкременты энтальпии образцов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$. Для сложного оксида с составом по кислороду $6-\delta = 5.0$ была рассчитана зависимость теплоемкости от температуры в интервале его термодинамической устойчивости. Кроме того, была определена энтальпия окисления состава $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.0}$ в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при комнатной температуре. Было показано, что энтальпия окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ менее отрицательна, чем для Pr -

или Gd-содержащих двойных перовскитов, что свидетельствует о том, что окисление кобальтита иттрия бария – менее выгодный с термодинамической точки зрения процесс, чем окисление его аналогов, содержащих большие по размеру РЗЭ.

Таким образом, в настоящей работе были впервые определены границы термодинамической стабильности соединений $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) и их термодинамические свойства и установлены взаимосвязи физико-химических свойств с дефектной структурой данных соединений в интервале их термодинамической устойчивости. Использование нескольких независимых методов при определении физико-химических характеристик исследуемых веществ, а также полная воспроизводимость и самосогласованность полученных в настоящей работе данных позволяют гарантировать достоверность полученных результатов.

Анализируя полученные в настоящей работе результаты, можно заключить, что физико-химические свойства $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ чрезвычайно близки друг к другу, что, по всей видимости, связано с близостью ионных радиусов Ho^{3+} и Y^{3+} . Зависимость различных физико-химических свойств всего ряда соединений $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от радиуса редкоземельного элемента приводит к тому, что двойные перовскиты, содержащие РЗЭ с маленьким радиусом, такие как Y и Ho, являются крайними членами ряда среди своих аналогов. Они являются термодинамически стабильными только при высоких температурах и имеют узкие интервалы устойчивости, электропроводность этих соединений гораздо меньше, чем у их аналогов (однако достаточно велика для их применения в качестве катодов в ТОТЭ). Им характерно малое содержание кислорода, которое приближается к $6-\delta = 5.0$ при температурах, в которых $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ стабильны. Маленькие по абсолютной величине значения парциальной мольной энтальпии кислорода для $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ приводят к тому, что данные соединения менее склонны (с термодинамической точки зрения) к окислению, чем аналогичные им двойные перовскиты $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с большими РЗЭ. Интервалы гомогенности по кислороду кобальтитов $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в разы меньше, чем для аналогичных двойных перовскитов. Этот факт, а также близость к 5.0 величины содержания кислорода в области термодинамической устойчивости этих соединений приводят к тому, что концентрация ионов Co^{+4} в их кристаллической структуре при этих $p\text{O}_2$ и T пренебрежимо мала, поэтому реакция диспропорционирования Co^{+3} , приводящая к образованию Co^{+4} , не вносит заметного вклада в разупорядочение исследуемых двойных перовскитов и может быть опущена в модели дефектной структуры $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Дальнейшая работа в рамках данной тематики будет посвящена определению инкрементов энтальпии $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.0}$, измерению энтальпии образования $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от их состава, измерению теплоемкости данных соединений в области низких температур. Все это позволит получить зависимость мольной функции Гиббса от

температуры в области термодинамической стабильности данных соединений, поможет найти пути к увеличению их стабильности, а также позволит предсказывать химическую совместимость данных соединений с другими материалами при высоких температурах.

Список сокращений и условных обозначений

- ТГА – термогравиметрический анализ;
- КТР – коэффициент термического расширения;
- к.ч. – координационное число;
- РЗЭ, R – редкоземельные элементы;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент;
- ЭДС – электродвижущая сила;
- термо-ЭДС – термоэлектродвижущая сила;
- пр. гр. – пространственная группа;
- θ – угол дифракции рентгеновского излучения;
- T – температура;
- p_{O_2} – парциальное давление кислорода;
- δ – нестехиометрия по кислороду;
- $\Delta \bar{H}^{\circ}_{ox}$ – средняя мольная энтальпия окисления;
- $\Delta_{298}^T H^{\circ}$ – приращение энтальпии для вещества, нагретого от температуры 298K (25°C) до температуры T ;
- C_p – мольная теплоемкость вещества;
- $\Delta \bar{h}_O$ – относительная парциальная мольная энтальпия кислорода;
- TG/H₂ – метод определения абсолютной нестехиометрии образца путем прямого восстановления в токе водорода в термогравиметрической установке;
- a, b, c – параметры элементарной ячейки;
- a_p – параметр элементарной ячейки простого перовскита;
- L – длина;
- M – молекулярная масса;
- m – масса;
- V – объем;
- σ – общая электропроводность;
- E_a – энергия активации;
- R – универсальная газовая постоянная;
- R^2 – коэффициент детерминации;
- $\log x \equiv \log_{10} x$ – десятичный логарифм;
- K – константа равновесия квазихимической реакции;

$\Delta H_i^\circ, \Delta S_i^\circ$ – изменение стандартных энтальпии и энтропии i -той квазихимической реакции, соответственно;

μ – химический потенциал;

F – постоянная Фарадея;

I – сила тока;

t – время;

E – разность потенциалов;

YSZ – $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_3$

Номенклатура Крёгера-Винка (приводится в общем виде):

$A_A^\times, A_A', A_A^\bullet$ – ион А в своем узле с эффективным зарядом 0, -1 и +1, соответственно;

$B_A^\times, B_A', B_A^\bullet$ – ион В в узле А с эффективным зарядом 0, -1 и +1, соответственно;

$V_O^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода с эффективным зарядом +2;

$(V_O^{\bullet\bullet} A_A^\times)^{\bullet\bullet}$ – электростатический кластер (ассоциат) дефектов с эффективным зарядом, образованный вакансией кислорода с эффективным зарядом и ионом в своем узле с нейтральным эффективным зарядом.

Список использованных источников

1. Moure C. Recent advances in perovskites: Processing and properties / C. Moure, O. Peña // *Prog. Solid State Chem.* – 2015. – Vol. 43. – № 4. – P. 123-148.
2. Kim J.-H. LnBaCo₂O_{5+δ} Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / J.-H. Kim, A. Manthiram // *J Electrochem. Soc.* – 2008. – Vol. 155. – № 4. – P. B385-B390.
3. Structural characterisation of REBaCo₂O_{6-δ} phases (RE=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) / P.S. Anderson [et al.] // *Solid State Sci.* – 2005. – Vol. 7. – № 10. – P. 1149-1156.
4. Kim J.-H. Layered LnBaCo₂O_{5+δ} perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective / J.-H. Kim, A. Manthiram // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2015. – Vol. 3. – № 48. – P. 24195-24210.
5. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites LnBaCo₂O_{5+δ}, Closely Related to the “112” Structure / A. Maignan [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 1999. – Vol. 142. – № 2. – P. 247-260.
6. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review / R. Pelosato [et al.] // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol. 298. – P. 46-67.
7. Phase equilibria, crystal structure and oxygen content of intermediate phases in the Y–Ba–Co–O system / A.S. Urusova [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2013. – Vol. 202. – P. 207-214.
8. Liu Y. YBaCo₂O_{5+δ} as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells / Y. Liu // *J. Alloys and Compd.* – 2009. – Vol. 477. – № 1-2. – P. 860-862.
9. Structural Determination and Imaging of Charge Ordering and Oxygen Vacancies of the Multifunctional Oxides REBaMn₂O_{6-χ} (RE = Gd, Tb) / D. Ávila-Brandé [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – Vol. 24. – № 17. – P. 2510-2517.
10. Calculation of arrangement of oxygen ions and vacancies in double perovskite GdBaCo₂O_{5+δ} by first-principles DFT with Monte Carlo simulations / H. Shiiba [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – № 25. – P. 10494-10499.
11. Magnetoresistance in the oxygen deficient LnBaCo₂O_{5.4} (Ln=Eu, Gd) phases / C. Martin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 71. – № 10. – P. 1421-1423.
12. Akahoshi D. Oxygen Nonstoichiometry, Structures, and Physical Properties of YBaCo₂O_{5+x} (0.00≤x≤0.52) / D. Akahoshi, Y. Ueda // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 156. – № 2. – P. 355-363.
13. Zhou W. Synthesis and structural studies of the perovskite-related compound YBaCo₂O_{5+δ} / W. Zhou, C.T. Lin, W.Y. Liang // *Adv. Mater.* – 1993. – Vol. 5. – № 10. – P. 735-738.
14. Crystal structure and physicochemical properties of layered perovskite-like phases LnBaCo₂O_{5+δ} / T.V. Aksenova [et al.] // *Rus. J. Phys. Chem. A.* – 2011. – Vol. 85. – № 3. – P. 427-432.
15. Tailoring Oxygen Content on PrBaCo₂O_{5+δ} Layered Cobaltites / C. Frontera [et al.] // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – № 22. – P. 5439-5445.
16. Tuning oxygen content and distribution by substitution at Co site in 112 YBaCo₂O_{5+δ}: impact on transport and thermal expansion properties / A.S. Urusova [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol. 2. – № 23. – P. 8823-8832.
17. Transport and magnetic properties in YBaCo₂O_{5.45}: Focus on the high-temperature transition / A. Pautrat [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – № 21. – P. 214416.
18. Thermoelectric response of oxygen nonstoichiometric YBaCo₂O_{5+δ} cobaltites synthesized via non-ion selective EDTA-citrate-metal complexing / L. Gómez [et al.] // *Ceram. Inter.* – 2016. – Vol. 42. – № 12. – P. 13368-13377.
19. Preparation, crystal structure and properties of HoBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} / L.Ya. Gavrilova [et al.] // *Mater. Res. Bulletin.* – 2013. – Vol. 48. – № 6. – P. 2040-2043.
20. Structural and magnetic study of PrBaCo₂O_{5+δ} (δ ≈ 0.75) cobaltite / C. Frontera [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – № 18. – P. 184428.

21. Magnetism and vacancy ordering in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta \geq 0.50$) / C. Frontera [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 97. – № 10. – P. 10C106.
22. Crystal and magnetic structures of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta \sim 0.75$): A neutron diffraction study / D.D. Khalyavin [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – № 17. – P. 174417.
23. Structure and physical properties of layered double perovskite $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ ($\delta \approx 0.25$) / L.S. Lobanovsky [et al.] // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2006. – Vol. 103. – № 5. – P. 740-746.
24. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov [et al.] // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol. 43. – № 42. – P. 15937-15943.
25. Aurelio G. Effects of oxygen non-stoichiometry on the physical properties of the layered cobaltites / G. Aurelio, J. Curiale, R.D. Sánchez // *Physica B: Condensed Matter.* – 2006. – Vol. 384. – № 1-2. – P. 106-109.
26. High-temperature electronic transport properties of Fe-doped $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ / X. Zhang [et al.] // *Physica B: Condensed Matter.* – 2007. – Vol. 394. – № 1. – P. 118-121.
27. Effect of Cu doping on $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Y. Zhang [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 134. – P. 107-115.
28. Novel $\text{ReBaCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (Re: La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y) perovskite oxide: influence of manganese doping on the crystal structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion, transport properties, and application as a cathode material in solid oxide fuel cells / A. Olszewska [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – Vol. 6. – № 27. – P. 13271-13285.
29. Jørgensen, Simon Lindau. Synthesis and Properties of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. MS thesis. NTNU, 2016.
30. Overcoming phase instability of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R=Y and Ho) by Sr substitution for application as cathodes in solid oxide fuel cells / J.-H. Kim [et al.] // *Solid State Ion.* – 2013. – Vol. 253. – P. 81-87.
31. Zhang X. Electronic transport properties of $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) at high temperature / X. Zhang, H. Hao, X. Hu // *Physica B: Condensed Matter.* – 2008. – Vol. 403. – № 19-20. – P. 3406-3409.
32. Structural Chemistry and Conductivity of a Solid Solution of $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ / A. McKinlay [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – № 51. – P. 19120-19125.
33. Spin-state ordering and magnetic structures in the cobaltites $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\delta = 0.50$ and 0.44) / D.D. Khalyavin [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – № 13. – P. 134407.
34. Spin state and structural changes at the metal-insulator transition in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ by synchrotron x-rays / J. Padilla-Pantoja [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2015. – P. 4.
35. Low-temperature behavior of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: Coexistence of two spin-state ordered phases / D.D. Khalyavin [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – № 6. – P. 064419.
36. Probing phase coexistence and stabilization of the spin-ordered ferrimagnetic state by calcium addition in the $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$ layered cobaltites using neutron diffraction / G. Aurelio [et al.] // *Physical Review B.* – 2007. – Vol. 76. – № 21.
37. Goto M. Unusual Ferromagnetic Metal: A-Site-Layer-Ordered Double Perovskite YBaCo_2O_6 with Unusually High Valence $\text{Co}^{3.5+}$ / M. Goto, T. Saito, Y. Shimakawa // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – № 23. – P. 8702-8706.
38. Diaz-Fernandez Y. Effect of oxygen content on properties of the $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltite / Y. Diaz-Fernandez, L. Malavasi, M.C. Mozzati // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – № 14. – P. 144405.
39. Structure and magnetism of $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltites with / L. Malavasi [et al.] // *Solid State Commun.* – 2008. – Vol. 148. – № 3-4. – P. 87-90.
40. Interplay of structural, magnetic and transport properties in the layered Co-based perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ (Ln = Tb, Dy, Ho) / F. Fauth [et al.] // *Europ. Phys. J. B.* – 2001. – Vol. 21. – № 2. – P. 163-174.
41. Charge ordering in the layered Co-based perovskite $\text{HoBaCo}_2\text{O}_5$ / E. Suard [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – № 18. – P. R11871-R11874.

42. Oxygen isotope effect on metal–insulator transition in layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Y) / K. Conder [et al.] // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – № 37. – P. 5813-5820.
43. Pomjakushina E. Orbital order-disorder transition with volume collapse in $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: A high-resolution neutron diffraction study / E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin // *Physical Review B.* – 2006. – Vol. 73. – № 11. – P. 113105.
44. Charge ordering driven metal-insulator transition in the layered cobaltite $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / L. Malavasi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 80. – № 15. – P. 153102.
45. Jørgensen J.-E. Magnetic ordering in $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / J.-E. Jørgensen, L. Keller // *Physical Review B.* – 2008. – Vol. 77. – № 2. – P. 024427.
46. Ordered oxygen deficient “112” perovskites, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$: complex magnetism and transport properties / B. Raveau [et al.] // *Bulletin Mater. Sci.* – 2009. – Vol. 32. – № 3. – P. 305-312.
47. Rautama E.-L. 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 / E.-L. Rautama, M. Karppinen // *J. Solid State Chem.* – 2010. – Vol. 183. – № 5. – P. 1102-1107.
48. X-ray spectroscopic and magnetic studies of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Y / S. Ganorkar [et al.] // *International conference on condensed matter and applied physics (ICC 2015): Proceeding of International Conference on Condensed Matter and Applied Physics.* – Bikaner, India, 2016. – P. 020050.
49. Neutron powder diffraction study of $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\gamma}$ layered oxides / D.D. Khalyavin [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – № 6. – P. 2068-2072.
50. Magnetic properties of perovskite-derived air-synthesized $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{R} = \text{La-Ho}$) compounds / S. Roy [et al.] // *Phys.Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – № 2. – P. 024419.
51. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallograph. Section A.* – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 751-767.
52. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs / K. Zhang [et al.] // *Acta Materialia.* – 2008. – Vol. 56. – № 17. – P. 4876-4889.
53. Effective Ca-doping in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Z. Du [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – № 48. – P. 25641-25651.
54. Oxygen removal from nitrogen using $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ adsorbent / H. Hao [et al.] // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 28. – № 2. – P. 563-566.
55. Pressure effects on the charge-ordering transition of $\text{BaYCo}_2\text{O}_{5.0}$ / Y. Moritomo [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – № 13. – P. 134118.
56. High-temperature order-disorder transition and polaronic conductivity in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ / S. Streule [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – № 9. – P. 094203.
57. Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite / A. Tarancón [et al.] // *Solid State Ion.* – 2008. – Vol. 179. – № 17. – P. 611-618.
58. High Temperature Crystal Chemistry and Oxygen Permeation Properties of the Mixed Ionic–Electronic Conductors $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanide}$) / J.-H. Kim [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – Vol. 156. – № 12. – P. B1376-B1382.
59. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of the double perovskites $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov [et al.] // *Dalton Trans.* – 2012. – P. 7.
60. Андрей Юрьевич Зуев. Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и определяемые ими свойства перовскитоподобных оксидов РЗЭ (La, Gd), щелочноземельных и 3d-металлов : дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Андрей Юрьевич Зуев. – Екатеринбург, 2011 – 236с.
61. Double perovskites $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$; $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$) as energy-related materials: an overview / D.S. Tsvetkov [et al.] // *Pure App. Chem.* – 2019. – Vol. 91. – № 6. – P. 923-940.

62. *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 / D.A. Malyshkin [et al.] // *Inorganic Chem.* – 2018. – Vol. 57. – № 19. – P. 12409-12416.
63. J. Hernandez-Velasco. Antiferromagnetic ordering and structural characterization of the brown colored R_2BaCoO_5 oxides (R = rare earth elements) / J. Hernandez-Velasco, A. Salinas-Sanchez, R. Saez-Puche // *J. Solid State Chem.* – 1994. – Vol. 110. – P. 321-329.
64. Effect of A-Site Cation Ordering on Chemical Stability, Oxygen Stoichiometry and Electrical Conductivity in Layered $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Double Perovskite / C. Bernuy-Lopez [et al.] // *Mater.* – 2016. – Vol. 9. – № 3. – P. 154.
65. Medvedev D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells / D. Medvedev // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2019. – Vol. 44. – № 49. – P. 26711-26740.
66. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / A. Tarancón [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – № 19. – P. 3799-3813.
67. Evaluation of layered perovskites $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / F. Meng [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – Vol. 39. – № 9. – P. 4531-4543.
68. Takahashi H. *Ab initio* study of the electronic structures in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ / H. Takahashi // *Physical Review B.* – 1998. – Vol. 57. – № 24. – P. 15211-15218.
69. Lee K.T. Comparison of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, and Gd) as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells / K.T. Lee, A. Manthiram // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – Vol. 153. – № 4. – P. A794-A798.
70. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors / A. Manthiram [et al.] // *J. Electroceram.* – 2011. – Vol. 27. – № 2. – P. 93-107.
71. Cation-ordered perovskite-type anode and cathode materials for solid oxide fuel cells / K. Zheng [et al.] // *Solid State Ion.* – 2014. – Vol. 262. – P. 354-358.
72. Xue J. Double-perovskites $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J. Xue, Y. Shen, T. He // *J. Power Sources.* – 2011. – Vol. 196. – № 8. – P. 3729-3735.
73. Characterization of Ba-deficient $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / S. Pang [et al.] // *J. Power Sources.* – 2012. – Vol. 204. – P. 53-59.
74. Evaluation of A-site cation-deficient $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x>0$) perovskite as a solid-oxide fuel cell cathode / W. Zhou [et al.] // *Journal of Power Sources.* – 2008. – Vol. 182. – № 1. – P. 24-31.
75. Synthesis and properties of Sm^{3+} -deficient $\text{Sm}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite oxides as cathode materials / X. Jiang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – Vol. 39. – № 21. – P. 10817-10823.
76. Hansen K.K. A-site deficient $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-s}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as SOFC cathodes / K.K. Hansen, K.V. Hansen // *Solid State Ion.* – 2007. – Vol. 178. – № 23. – P. 1379-1384.
77. Kostogloudis G.C. Properties of A-site-deficient $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based perovskite oxides / G.C. Kostogloudis, C. Ftikos // *Solid State Ion.* – 1999. – Vol. 126. – № 1. – P. 143-151.
78. Liu Z. A-site deficient $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for intermediate temperature SOFC / Z. Liu, L. Cheng, M.-F. Han // *J. Power Sources.* – 2011. – Vol. 196. – № 2. – P. 868-871.
79. Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev // *Solid State Ion.* – 2010. – Vol. 180. – № 40. – P. 1620-1625.
80. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Vol. 4. – № 5. – P. 1962-1969.
81. Preparation, oxygen nonstoichiometry and defect structure of double perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D. Malyshkin [et al.] // *Mater. Lett.* – 2018. – Vol. 229. – P. 324-326.

82. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov [et al.] // Dalton Transac. – 2014. – Vol. 43. – № 42. – P. 15937-15943.
83. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ double perovskites / D.S. Tsvetkov [et al.] // Dalton Transac. – 2014. – Vol. 43. – № 31. – P. 11862-11866.
84. Diaz-Fernandez Y. Effect of oxygen content on properties of the $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltite / Y. Diaz-Fernandez, L. Malavasi, M.C. Mozzati // Phys. Rev B. – 2008. – Vol. 78. – № 14. – P. 144405.
85. Thermal properties of layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (R = Y, Gd, and Tb) / J. Wieckowski [et al.] // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – № 5.
86. Taskin A.A. 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 / A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – № 13. – P. 134414.
87. Magnetic properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ single crystals / D. Liao [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – Vol. 200. – № 1. – P. 012104.
88. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (RE=Gd, Pr) / I.L. Ivanov [et al.] // Thermochim. Acta. – 2014. – Vol. 578. – P. 28-32.
89. Thermodynamics of formation of double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (M=Fe, Mn; x=0, 0.2) / D.S. Tsvetkov [et al.] // Thermochim. Acta. – 2011. – Vol. 519. – № 1. – P. 12-15.
90. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Composite Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Stability and Cation Interdiffusion / D. Tsvetkov [et al.] // Energies. – 2019. – Vol. 12. – № 3. – P. 417.
91. Методы и устройства измерения термо-ЭДС и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах / Бурков. А.т [et al.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Vol. 15. – № 2.
92. Способ поддержания заданного давления кислорода: пат. 2395832 Рос. Федерация / Удилов А. Е., Вылков А. И. ; патенообладатель Урал. гос. ун-т. – № 2009112894/28 заявл. 06.04.2009; опубл. 27.07.2010.
93. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов / Третьяков Ю.Д. – М.: МГУ, 1974. – 364 с.
94. Чеботин В.Н. Электрохимия твердых электролитов / Чеботин В.Н. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
95. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах / Чеботин В.Н. – М.: Наука, 1989. – 208 с.
96. Wilhoit Randolph C. Experimental Thermodynamics. Volume I. Calorimetry of Non-Reacting Systems / Randolph C. Wilhoit // Thermochim. Acta. – 1970. – Vol. 1. – № 4. – P. 415-416.
97. An isoperibol drop calorimeter / R. Blachnik [et al.] // Thermochimica Acta. – 1996. – Vol. 271. – P. 85-92.
98. Navrotsky A. Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited / A. Navrotsky // Phys. Chem. Minerals. – 1997. – Vol. 24. – № 3. – P. 222-241.
99. Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (Alpha- Al_2O_3) From 10 to 2250 K / D.A. Ditmars [et al.] // J. Res. National Bureau of Stand. – 1982. – Vol. 87. – № 2. – P. 159.
100. Fabrication of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode using electrospun composite nanofibers and its improved electrochemical performance / X. Jiang [et al.] // J. Alloys Comp. – 2013. – Vol. 557. – P. 184-189.
101. Synthesis of crystalline YCoO_3 perovskite via sol-gel method / O.S. Buassi-Monroy [et al.] // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58. – № 5. – P. 716-718.
102. Structure and physical properties of YCoO_3 at temperatures up to 1000 K / K. Knížek [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – № 21.

103. Balamurugan S. Structural and magnetic properties of high-pressure/high-temperature synthesized $(\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x)\text{CoO}_3$ ($\text{R}=\text{Y}$ and Ho) perovskites / S. Balamurugan, E. Takayama-Muromachi // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – № 7. – P. 2231-2236.
104. Felser C. The Electronic Structure of Hexagonal BaCoO_3 / C. Felser, K. Yamaura, R.J. Cava // *J. Solid State Chem.* – 1999. – Vol. 146. – № 2. – P. 411-417.
105. Ferromagnetic clusters in polycrystalline BaCoO_3 : Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia / P.M. Botta [et al.] // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 2007. – Vol. 316. – № 2. – P. e670-e673.
106. Jacobson A.J. An Investigation of the Structure of $\text{IZH}\text{BaCoO}_{x,y}$, by Electron Microscopy and Powder Neutron Diffraction / A.J. Jacobson. – P. 7.
107. Sol-gel synthesis, solid sintering, and thermal stability of single-phase YCoO_3 / G. Feng [et al.] // *physica status solidi (a)*. – 2012. – Vol. 209. – № 7. – P. 1219-1224.
108. Demazeau G. Sur de Nouveaux Composes Oxygenes du Cobalt +III Derives de la Perovskite / G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller // *solid state chemistry*. – 1974. – Vol. 9. – P. 202-209.
109. Кропанев А.Ю. Термическая устойчивость кобальтитов LnCoO_3 на воздухе ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) / Кропанев А.Ю., Петров А.Н. // *Неорганические материалы*. – 1983. – Vol. 19. – № 12. – P. 2027-2030.
110. Кропанев А.Ю. Термические свойства кобальтитов редкоземельных элементов состава RCoO_3 / Кропанев А.Ю., Петров А.Н. // *Журнал физической химии*. – 1984. – Vol. 1. – № 58. – P. 50-53.
111. Electrical characterization of co-precipitated $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides / R. Pelosato [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2014. – Vol. 34. – № 16. – P. 4257-4272.
112. Magnetic ground state and the spin-state transitions in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ / D.P. Kozlenko [et al.] // *Europ. Phys. J. B.* – 2009. – Vol. 70. – № 3. – P. 327-334.
113. Oxygen content and thermodynamic stability of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7\pm\delta}$ / D.S. Tsvetkov [et al.] // *Solid State Ion.* – 2015. – Vol. 278. – P. 1-4.
114. Rao C.N.R. *Solid State Chemistry: Selected Papers of C.N.R. Rao*. Solid State Chemistry / C.N.R. Rao, S.K. Joshi, R.A. Mashelkar. – World Scientific, 1995. – 742 p.
115. Chemical diffusivity and ionic conductivity of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ / M.-B. Choi [et al.] // *J. Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – № 4. – P. 1059-1064.
116. Shomate C.H. A Method for Evaluating and Correlating Thermodynamic Data / C.H. Shomate // *J. Phys. Chem.* – 1954. – Vol. 58. – № 4. – P. 368-372.