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

На правах рукописи

Седнев-Луговец Антон Леонидович

Термодинамическая устойчивость и физико-химические свойства двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

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

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

Официальные оппоненты:
Галахов Вадим Ростиславович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии

Кузнецов Михаил Владимирович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), директор

Быков Андрей Семенович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов

Защита состоится 15 октября 2020 г. в 12:00
на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01
по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51, Зал диссертационных советов, комн.248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1342

Автореферат разослан «____» сентября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент Кочетова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $RBaCo_2O_{6-\delta}$, 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 ($\sim 20 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}) [6], практически в два раза превышающий КТР распространённых 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и, в меньшей степени, для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ в области низких температур ($T<200°C$). Что касается области высоких температур, то в литературе приводятся результаты различных исследований, посвященных определению зависимости электропроводности и содержания кислорода $YBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) в интервале их термодинамической устойчивости.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определить оптимальные условия получения двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R =Y, Ho) и синтезировать их однофазные образцы.
2. Определить границы термодинамической устойчивости кобальтитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры на воздухе методом термогравиметрического анализа, а также определить зависимость кислородной нестехиометрии данных соединений от температуры (T) и парциального давления кислорода (pO_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 $\log(pO_2/\text{атм}) = f(\delta, T)$. 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 $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ реакция диспропорционирования Co^{+3} не вносит заметный вклад в разупорядочение исследуемых двойных перовскитов.
7. Впервые определена зависимость инкрементов энтальпии от температуры для $YBaCo_2O_{5.0}$ и $YBaCo_2O_{5.33}$.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Установленные пределы термодинамической стабильности и построенные равновесные $pO_2 - T - \delta$ диаграммы $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$, а также полученные инкременты энтальпии и теплоемкости для $YBaCo_2O_{5.0}$ 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 $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 Cu Kα излучении в диапазоне углов $20° \leq 2\theta \leq 90°$.
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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$.

2. Результаты исследования интервалов термодинамической стабильности $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и реакций, протекающих на границах устойчивости.

3. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода, $\delta = f(pO_2, T)$, для двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho).

4. Зависимости электропроводности от температуры и парциального давления кислорода для сложных оксидов $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$.

5. Теоретические модели дефектной структуры $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) и результаты их верификации с использованием экспериментальных данных $\delta = f(pO_2, T)$, полученных для этих соединений в настоящей работе.

6. Зависимости инкрементов энтальпии от температуры для $YBaCo_2O_{5.0}$ и $YBaCo_2O_{5.33}$.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, описана степень ее разработанности; основываясь на указанных положениях, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования. Описана научная новизна выполненной работы, ее теоретическая и практическая значимость, перечислены методы и методология проведенного исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе описаны тенденции в изменении физико-химических свойств в ряду двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ при уменьшении радиуса редкоземельного элемента – R; систематизированы литературные данные по кристаллической структуре, термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии и электропроводности Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов.

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

В третей главе представлены использованные экспериментальные методики:

Синтез образцов $YBaCo_2O_{6-\delta}$, $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, $YCoO_{3-\delta}$, $BaCoO_{3-\delta}$ осуществляли глицерин-нитратным методом. Синтез проводили ступенчато в интервале температур 900-1100°C с шагом 100°C на воздухе.

Гомогенизирующие отжиги эквимолярной смеси $YCoO_{3-\delta}$:$BaCoO_{3-\delta}$ и однофазного $YBaCo_2O_{6-\delta}$ были проведены в печи оригинальной конструкции при температурах 800-1000°C с шагом 50°C в атмосфере чистого кислорода и на воздухе.

Рентгеноструктурный анализ проводили в Cu Kα излучении в диапазоне углов $20° \leq 2\theta \leq 90°$ на дифрактометрах Equinox 3000 (Inel, Франция), Dron-6 (Буревестник, Россия) и XRD-7000 (Shimadzu, Япония).

Общая электропроводность спеченных образцов $YBaCo_2O_{6-\delta}$, $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ измерена четырехконтактным методом на постоянном токе в установке оригинальной конструкции.

Кулонометрическое титрование $YBaCo_2O_{6-\delta}$, $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ было выполнено двумя разными методами: «стандартным» методом, когда ток пропускается через кулонометрическую ячейку и «модифицированным» методом - методом релаксации ячейки, помещенной во внешнюю среду с заданным pO_2, на установке оригинальной конструкции.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на установке DynTherm LP - ST фирмы (Rubotherm, Германия) и термовесах STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия).

Абсолютное содержание кислорода было определено окислительно-восстановительным титрованием образцов и методом прямого восстановления образцов в потоке водорода в термогравиметрической установке.

Приращения энтальпии $YBaCo_2O_{6-\delta}$ были измерены в диапазоне температур 850-1050°C на высокотемпературном калориметре сброса МНТС 96 (SETARAM, Франция).

В четвертой главе приведены и проанализированы основные результаты исследования границ термодинамической устойчивости соединений $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, особенностей синтеза, электропроводности, кислородной нестехиометрии, кристаллической и дефектной структуры данных соединений, а также полученные данные по приращениям энтальпии $YBaCo_2O_{6-\delta}$.

Особенности синтеза двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

Процесс синтеза $YBaCo_2O_{6-\delta}$ был изучен путем отжига эквимолярной смеси $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$ в течение 72 ч (6 ступеней с продолжительностью ~12 ч на каждой ступени) при температурах 900°C и 1000°C в атмосферах с парциальным давлением кислорода 0.21 атм и 1 атм, с промежуточным перетиранием смеси на каждом этапе, фазовый состав образцов после каждого этапа отжига контролировался методом рентгенофазового анализа (РФА). Как видно из представленных на рисунке 1 дифрактограмм, отжиг при 900°C на воздухе (рисунок 1 а) и в атмосфере чистого кислорода (рисунок 1 б) не приводит к образованию однофазного образца двойного перовскита, при этом на воздухе образуется смесь кобальтитов иттрия и бария и Y-содержащего двойного перовскита, а в атмосфере кислорода какое-либо взаимодействие между $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$ отсутствует, что свидетельствует о термодинамической неустойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ в этих условиях. Отжиг смеси $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$ при 1000°C на воздухе не привел к синтезу однофазного $YBaCo_2O_{6-\delta}$ за 72 часа, как следует из дифрактограммы, представленной на рисунке 1 в, более того, в процессе отжига одно из веществ стартовой смеси - $YCoO_{3-\delta}$ разложилось на оксид иттрия и оксид кобальта, что сильно замедлило дальнейший синтез двойного перовскита $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и позволило получить однофазный образец только после 120 часов отжига. Наконец, отжиг эквимолярной смеси кобальтитов при 1000°C в чистом O_2 позволил получить однофазный двойной перовскит $YBaCo_2O_{6-\delta}$ за время отжига, равное 72 часам.

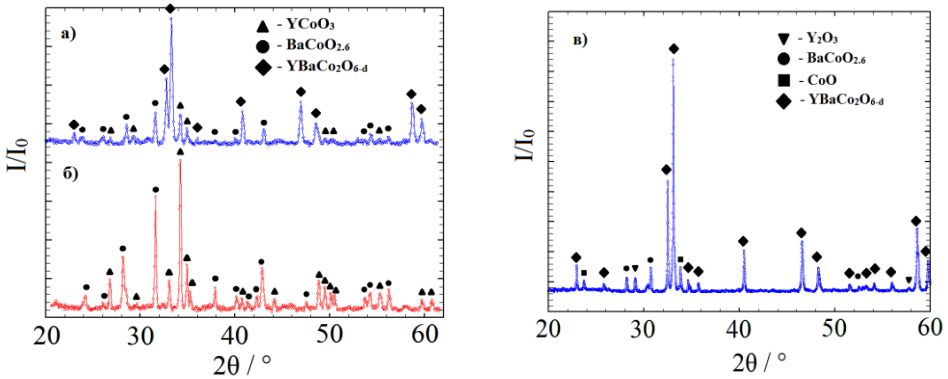

Рисунок 1 – Результаты отжига эквимолярной смеси $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$ при а) 900°C на воздухе б) 900°C в чистом кислороде и в) 1000°C на воздухе

Подробное пошаговое исследование синтеза $YBaCo_2O_{6-\delta}$ в атмосфере чистого кислорода при 1000°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 2), что указывает на то, что синтез двойного перовскита $YBaCo_2O_{6-\delta}$ при этих условиях может быть описан следующими одновременно протекающими реакциями:

$$YCoO_{3-x} + BaCoO_{3-y} + \frac{\delta-x-y}{2}O_2 = YBaCo_2O_{6-\delta} \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}Y_2O_3 + CoO + \frac{1-2x}{4}O_2 = YCoO_{3-x} \quad (2)$$

При этом образование кобальтита $YCoO_{3-\delta}$ как продукта реакции (2) способствует синтезу $YBaCo_2O_{6-\delta}$ по реакции (1). Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что ключевую роль в синтезе двойных перовскитов с малыми РЗЭ играет термодинамическая стабильность кобальтита редкоземельного элемента $RCoO_{3-\delta}$.

Используя имеющиеся данные по энтальпиям и энтропиям образования $ErCoO_{3-\delta}$ и $HoCoO_{3-\delta}$ [9,10] и предполагая аналогию свойств, были рассчитаны температуры, при которых разлагается $YCoO_{3-\delta}$. Согласно этим расчетам, он стабилен вплоть до 953°C на воздухе и ~1000°C в атмосфере чистого кислорода, поэтому синтез $YBaCo_2O_{6-\delta}$ оптимально вести при 1000°C в кислороде. Что касается $HoCoO_{3-\delta}$, то он устойчив вплоть до 1050°C на воздухе и 1192°C в атмосфере чистого кислорода, следовательно, синтез $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ следует проводить в этих средах не выше указанных температур.

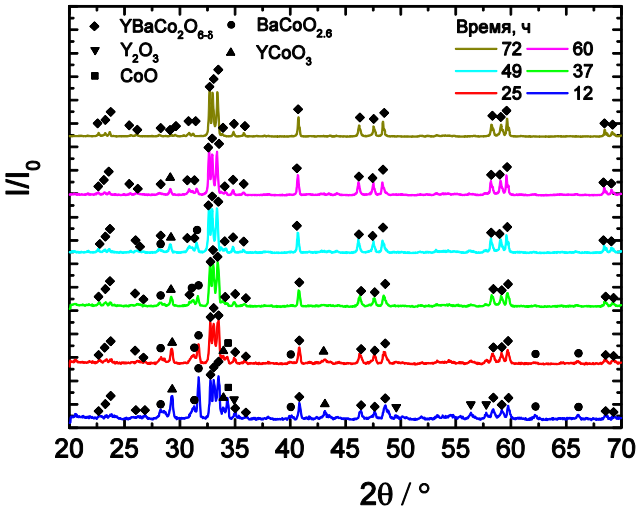

Рисунок 2 — Рентгенограммы эквимолярной смеси $YCoO_{3-\delta}$ и $BaCoO_{3-\delta}$, отожженной пошагово при 1000°C в атмосфере кислорода

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

Рентгеновские дифрактограммы $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, медленно охлажденных на воздухе с 1000°C со скоростью 100°C/час, были проиндексированы в рамках тетрагональной *P4/mmm* пространственной группы. Параметры элементарных ячеек изучаемых двойных перовскитов, уточненные бесструктурным методом Ле Бейла, были найдены равными $a=b=11.611$ Å, $c=7.485$ Å для $YBaCo_2O_{6-\delta}$, в то время как для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ – $a=b=11.655$ Å, $c=7.481$ Å, что прекрасно совпадает с данными, полученными ранее [11–15].

Термодинамическая устойчивость $YBaCo_2O_{6-\delta}$

Область термодинамической устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ была исследована двумя независимыми методами: методом кулонометрического титрования, совмещенного с методом ЭДС, а также методом измерения электропроводности. Полученные кулонометрические кривые приведены на рисунке 3. На представленном графике 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). Устойчивость $YBaCo_2O_{6-\delta}$ к восстановлению была определена также методом измерения электропроводности $YBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от pO_2. Поскольку разложение $YBaCo_2O_{6-\delta}$ связано с образованием соединений, обладающих более низкой проводимостью, чем $YBaCo_2O_{6-\delta}$, резкое уменьшение электропроводности в процессе измерения при понижении парциального давления кислорода указывает на достижение границы термодинамической стабильности этого соединения. Результаты, полученные двумя вышеописанными методами, для сравнения представлены на рисунке 4. Как видно, между ними наблюдается хорошее согласие.

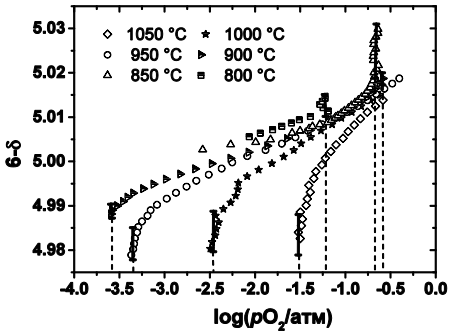

Рисунок 3 – Содержание кислорода в $YBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода. Символы – экспериментальные данные

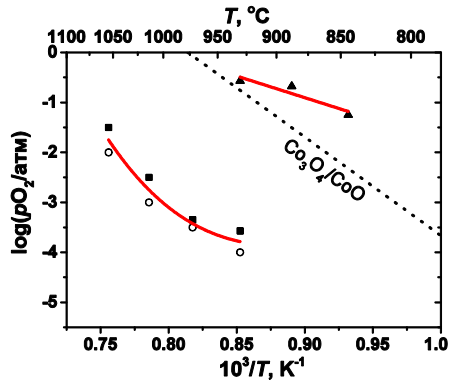

Рисунок 4 – Область термодинамической стабильности $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Черные квадраты и треугольники – данные кулонометрического титрования, выколотые кружки – данные измерения электропроводности

Для установления химических реакций, протекающих на границах термодинамической устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$, его образец был отожжен при 850°C и pO_2=0.5 атм (окислительная область) и при 1000°C и $pO_2=10^{-4}$ атм (восстановительная область). Рентгенофазовый анализ полученных после отжига порошков показал, что в окислительной области Y-содержащий двойной перовскит разлагается в соответствии со следующей реакцией:

$$YBaCo_2O_{6-\delta} + \frac{\delta - y - z}{2}O_2 = YCoO_{3-y} + BaCoO_{3-z}, \quad (3)$$

в то время как в восстановительной области разложение $YBaCo_2O_{6-\delta}$ происходит по реакции 4:

$$YBaCo_2O_{6-\delta} = pY_2O_3 + nYBaCo_4O_7 + mBaCo_{1-x}Y_xO_{3-\gamma} + qO_2, \quad (4)$$

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

Полученные химические реакции согласуются с данными, имеющимися в литературе [11,16].

Термодинамическая устойчивость $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

Область термодинамической устойчивости $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ была исследована методом кулонометрического титрования, совмещенного с методом ЭДС, а также методом измерения электропроводности. Кулонометрическое титрование Но-содержащего образца было выполнено двумя разными методами: методом релаксации ячейки во внешнем pO_2 были получены кулонометрические кривые для температур 900-1050°C, а также найдены границы термодинамической устойчивости по отношению к восстановлению, в то время как методом пропускания тока через кулонометрическую ячейку были получены кулонометрические кривые при 900°C и 1000°C, полностью совпадающие с зависимостями, полученными первым методом, и определены границы термодинамической устойчивости по отношению к восстановлению и окислению в интервале 900-1050°C. Полученные таким образом кулонометрические кривые показаны на рисунке 5. Фазовая диаграмма для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, составленная на основе данных, полученных различными методами, показана на рисунке 6.

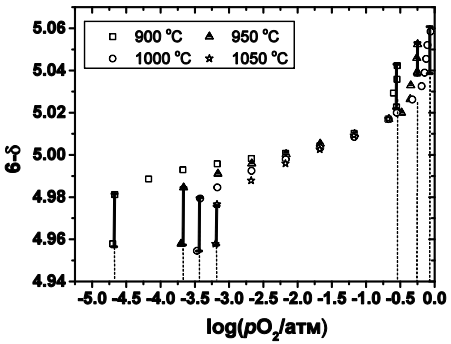

Рисунок 5 – Содержание кислорода в $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода. Символы – экспериментальные данные

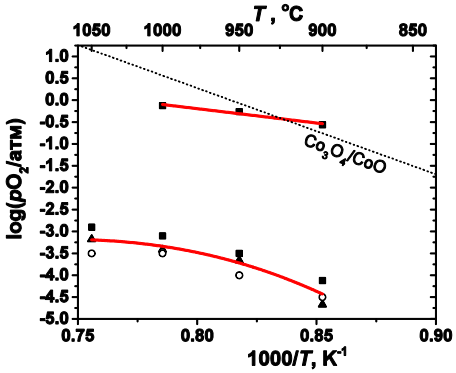

Рисунок 6 – Границы области термодинамической стабильности $HoBaCo_2O_{6-\delta}$. Черными квадратами и треугольниками обозначены данные, полученные кулонометрическим титрованием при помощи «стандартной» и модифицированной методики, соответственно, выколотые кружки – данные измерения электропроводности

Из рисунка 6 следует, что данные о термодинамической устойчивости $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ в восстановительной атмосфере, полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом. Для установления реакции, в соответствии с которой $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ разлагается в окислительных и восстановительных условиях, порошкообразный образец исследуемого сложного оксида был отожжен при 900°C в атмосфере чистого кислорода и при 1000°C в

атмосфере с парциальным давлением кислорода $\log(pO_2/атм)$=-4. Методом рентгенофазового анализа отожжённых порошков было установлено, что в восстановительной области Ho-содержащий двойной перовскит разлагается в соответствии со следующей реакцией:

$$HoBaCo_2O_{6-\delta} + \frac{\delta-y-z}{2}O_2 = HoCoO_{3-y} + BaCoO_{3-z}, \quad (5)$$

то есть аналогично его Y-содержащему аналогу, что согласуется с результатами авторов [11]. На нижней границе термодинамической стабильности $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ разлагается в соответствии со следующей реакцией:

$$HoBaCo_2O_{6-\delta} = pHo_2BaCoO_5 + nHoBaCo_4O_7 + mBaCo_{1-x}Ho_xO_{3-\gamma} + qO_2, \quad (6)$$

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

С целью сравнения на рисунке 7 представлены области термодинамической устойчивости двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, определенные в настоящей работе, вместе с литературными данными по устойчивости $YBaCo_4O_{7-\delta}$ [17]. Видно, что устойчивость исследованных двойных перовскитов к окислению близка как по отношению друг к другу, так и к $YBaCo_4O_{7-\delta}$, что, по всей видимости, объясняется близостью реакций разложения, происходящих на верхней границе термодинамической устойчивости данных соединений.

Что касается границы устойчивости по отношению к восстановлению, то, как видно на рисунке 7, Ho-содержащий образец немного более устойчив, чем его Y-содержащий аналог. Помимо этого, существенным образом отличается форма границы устойчивости данных соединений в области низких pO_2. Отмеченные различия вызваны тем, что реакции разложения данных перовскитов в восстановительных условиях (см. реакции (4) и (6)) отличаются. Действительно, при разложении $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, в соответствии с реакцией (6), образуется фаза Ho_2BaCoO_5, которая, по всей видимости, является более стабильной, чем ее иттрий-содержащий аналог – Y_2BaCoO_5, и существует, например, уже при $pO_2 = 10^{-3.3}$ атм и 1000°C (смотри рисунок 7). Фаза Y_2BaCoO_5 стабилизируется только при более низких pO_2, и поэтому в данных условиях она при разложении $YBaCo_2O_{6-\delta}$ не образуется. Ее появление возможно при дальнейшем уменьшении парциального давления кислорода, например, в условиях, когда с ее образованием разлагается фаза $YBaCo_4O_{7-\delta}$, например, при $pO_2 = 10^{-4.79}$ атм и 1000°C.

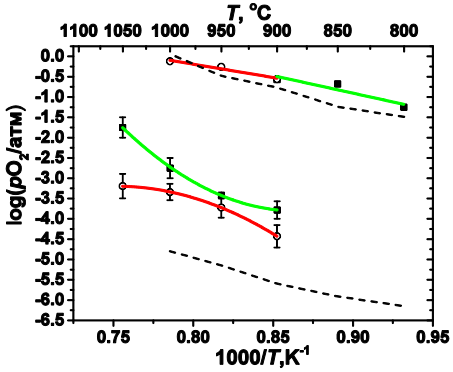

Рисунок 7 – Диаграмма устойчивости $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$. Черными квадратами и выколотыми кружками обозначены границы устойчивости для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, соответственно, пунктирной линией обозначены границы термодинамической стабильности $YBaCo_4O_{7-\delta}$ [17]

Содержание кислорода в $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ на воздухе

Зависимости содержания кислорода в двойных перовскитах $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры на воздухе, полученные методом ТГА с учетом определенного абсолютного содержания кислорода (таблица 1), представлены на рисунке 8.

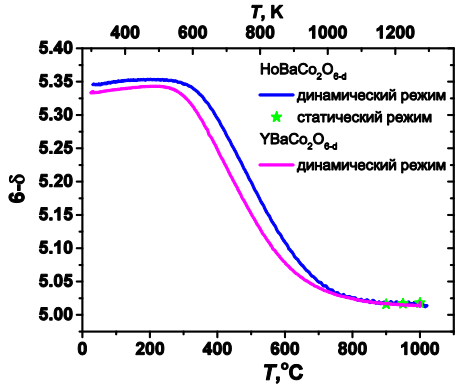

Рисунок 8 – Содержание кислорода в $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе

Таблица 1 – Значения кислородной нестехиометрии для медленно охлажденных до комнатной температуры на воздухе образцов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

$RBaCo_2O_{6-\delta}$	δ (H_2/ТГ)	δ (O-B титр.)
$YBaCo_2O_{6-\delta}$	0.67± 0.005	0.69± 0.02
$HoBaCo_2O_{6-\delta}$	0.65± 0.005	0.63± 0.03

Как видно, диапазоны изменения содержания кислорода в $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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. Активный обмен кислородом между твердой фазой и газовой средой у изучаемых кобальтитов начинается при температуре около 300°C. Абсолютные содержания кислорода для медленно охлажденных до комнатной температуры на воздухе образцов также очень близки друг к другу и составляют 5.33 и 5.35 для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, соответственно.

Анализ дефектной структуры $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

Дефектная структура $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) была описана в рамках квазихимического подход Крёгера-Винка. В качестве кристалла сравнения были выбраны простые перовскиты $Ho_2Co_2O_6$ и $Y_2Co_2O_6$, соответственно, с удвоенными относительно кристаллографической оси ***c*** элементарными ячейками. В рамках предложенной модели дефектной структуры $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) рассматриваются следующие реакции.

Реакция 1:

$$V_O^{\bullet\bullet} + R_R^{\times} = (V_O^{\bullet\bullet} - R_R^{\times})^{\bullet\bullet}, \quad (7)$$

описывающая образование вакансии кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент.

Реакция 2:

$$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\times} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co'_{Co}, \quad (8)$$

определяющая выход кислорода из кристаллической решетки с одновременным восстановлением Co^{3+} до Co^{2+} ($Co_{Co}^{\times}$ и Co'_{Co} в обозначении Крегера-Винка).

Учитывая условие электронейтральности и закон сохранения массы, можно составить следующую систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} K_1 = \dfrac{[(\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}} - \mathrm{R_R^{\times}})^{\bullet\bullet}]}{[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}][\mathrm{R_R^{\times}}]} = K_1^{\circ} \cdot exp\left(-\dfrac{\Delta H_1^{\circ}}{RT}\right) \\ K_2 = \dfrac{p_{\mathrm{O_2}}^{\frac{1}{2}}[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}][\mathrm{Co'_{Co}}]^2}{[\mathrm{O_O^{\times}}][\mathrm{Co_{Co}^{\times}}]^2} = K_2^{\circ} \cdot exp\left(-\dfrac{\Delta H_2^{\circ}}{RT}\right) \\ [\mathrm{Co_{Co}^{\times}}] + [\mathrm{Co'_{Co}}] = 2 \\ [\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}] + [(\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}} - \mathrm{R_R^{\times}})^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [\mathrm{O_O^{\times}}] = 6 - \delta \\ 2[(\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}} - \mathrm{R_R^{\times}})^{\bullet\bullet}] + 2[\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}}] = [\mathrm{Co'_{Co}}] + [\mathrm{Ba'_R}] \\ [\mathrm{R_R^{\times}}] = 1 - [(\mathrm{V_O^{\bullet\bullet}} - \mathrm{R_R^{\times}})^{\bullet\bullet}] \\ [\mathrm{Ba'_R}] = 1 \end{cases} \quad (9)$$

Аналитическое решение данной системы приводит к следующему выражению:

$$\log(p\mathrm{O_2}\ /\text{атм}) = 2\log\left(\frac{2K_1K_2(6-\delta)(3-2\delta)^2}{(2\delta-1)^2B}\right), \quad (10)$$

где $B = K_1(\delta - 1) - 1 + \sqrt{K_1^2(\delta-1)^2 + 2K_1(\delta+1) + 1}$, K_1 и K_2 – термодинамические константы равновесия реакций (7) и (8), соответственно. В относительно узком исследованном температурном интервале стандартные энтальпии и энтропии рассматриваемых реакций дефектообразования можно считать независящими от температуры, что позволяет заменить K_1 и K_2 соответствующими температурными зависимостями:

$$K_i = exp\left(-\frac{\Delta H_i^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_i^{\circ}}{R}\right), \quad (11)$$

где ΔH_i° и ΔS_i° – изменение энтальпии и энтропии i-ой реакции. Это, в свою очередь, дает возможность верифицировать модель дефектной структуры одновременно ко всему массиву экспериментальных данных $p\mathrm{O_2} = \mathrm{f}(\delta, T)$. На рисунке 9 и в таблице 2 представлены результаты верификации предложенной модели дефектной структуры $\mathrm{RBaCo_2O_{6-\delta}}$ (R = Y, Ho) методом нелинейной регрессии.

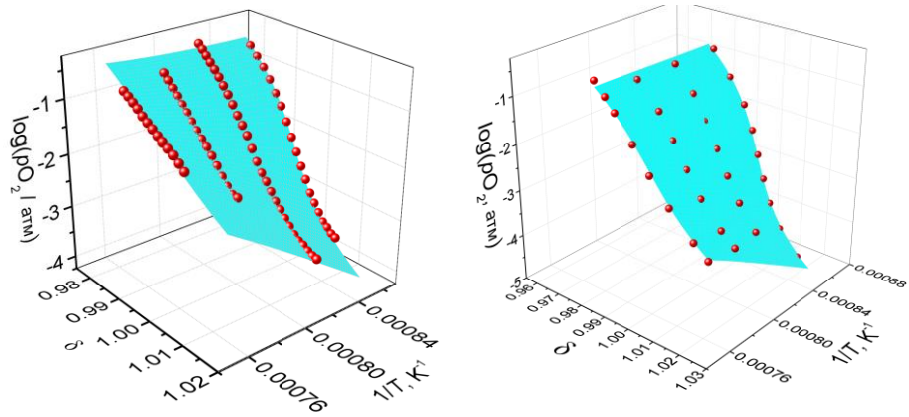

Рисунок 9 – Результаты анализа модели дефектной структуры согласно уравнению (10) для (а) $\mathrm{YBaCo_2O_{6-\delta}}$ и (б) $\mathrm{HoBaCo_2O_{6-\delta}}$

Видно, что данная модель адекватно описывает экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$, что подтверждается близким к единице коэффициентом детерминации R^2 и устойчивыми значениями энтальпий и энтропий реакций, имеющих незначительную случайную погрешность и сопоставимых с таковыми для других двойных перовскитов [18–20].

Таблица 2 – Энтальпии и энтропии реакций дефектообразования, полученные в результате модельного анализа дефектной структуры для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

$RBaCo_2O_{6-\delta}$	Уравнение 7		Уравнение 8		
	ΔS_1°, Дж/моль·К	ΔH_1°, кДж/моль	ΔS_1°, Дж/моль·К	ΔH_1°, кДж/моль	R^2
$YBaCo_2O_{6-\delta}$	-70±5	-197±7	86.3±3	199±4	0.997
$HoBaCo_2O_{6-\delta}$	-47±7	-173±9	57±5	172±5	0.996

Парциальная мольная энтальпия кислорода в $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

Парциальная мольная энтальпия кислорода для исследуемых двойных перовскитов была рассчитана в соответствии со следующим уравнением:

$$\Delta\bar{h}_O = \left(\frac{R}{2}\frac{\partial \ln(pO_2)}{\partial(1/T)}\right)_\delta . \qquad (12)$$

Подставив зависимость $\log(pO_2) = f(T, \delta)$, полученную в результате верификации модельного уравнения (10), в уравнение (12), можно получить модельную зависимость $\Delta\bar{h}_O = f(\delta, T)$. Полученные экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии были перестроены к виду $\ln(pO_2) = f(1/T)$ для постоянных значений δ. Если они линейны, то по уравнению (12) определяются экспериментальные зависимости $\Delta\bar{h}_O = f(\delta, T)$ при различных значениях δ. Соответствующие зависимости представлены на рисунке 10 и, как видно, результаты расчета двумя способами прекрасно согласуются друг с другом, что является дополнительным свидетельством релевантности предложенной модели дефектной структуры исследуемых двойных перовскитов. Из рисунка 10 также следует, что зависимости $\Delta\bar{h}_O = f(\delta, T)$ для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ в пределах погрешности определения практически совпадают и демонстрируют перегиб в точке с δ = 1.0, отображающий существенное изменение дефектной структуры исследуемых двойных перовскитов.

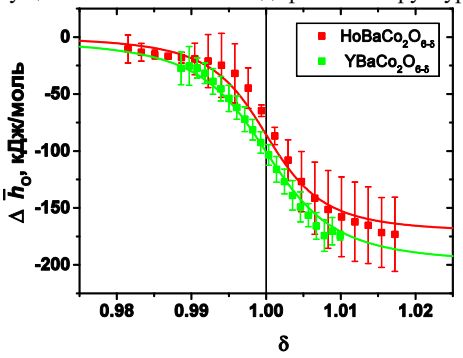

Рисунок 10 – Зависимость относительной парциальной мольной энтальпии кислорода от кислородной нестехиометрии для $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho). Линии – расчет по модельному уравнению для дефектной структуры; символы – расчет из экспериментальных данных

При δ<1.0 образование кислородных вакансий происходит исключительно в слоях, содержащих редкоземельный элемент, и соответствующие затраты энергии на протекание реакции (8) почти полностью компенсируются выигрышем энергии при образовании квазикластера $(V_O^{\bullet\bullet} - R_R^x)$ по реакции (7), что и обуславливает небольшие отрицательные величины $\Delta\bar{h}_O$, наблюдаемые на рисунке 10 в указанной области. При δ = 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 (7) не протекает и, следовательно, наблюдается скачкообразное смещение относительной парциальной мольной энтальпии кислорода в отрицательную область с последующим выходом на плато, соответствующее значениям энтальпии реакции (8) (см. рисунок 10 и таблицу 2).

Электропроводность $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$

Зависимость общей проводимости двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода при разных температурах в интервале их термодинамической стабильности показана на рисунке 11. Электропроводность данных соединений в исследованном интервале T и pO_2, в котором они стабильны, изменяется несущественно: например, при 900°C в интервале $\log(pO_2/\text{атм})$ = -0.67 – -4 ее величина меняется в диапазоне σ = 105.8 – 97.3 См/см для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и 143.9 – 130.2 См/см в случае $HoBaCo_2O_{6-\delta}$. Для сравнения, электропроводность $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в тех же условиях изменяется от 280 до 170 См/см [21]. Это объясняется тем фактом, что концентрация носителей заряда (Co^{+2}) в двойных перовскитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ меняется с pO_2 по реакции (8). Поэтому наблюдаемое незначительное изменение проводимости для Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов коррелирует с одновременным очень малым изменением содержания кислорода и, как следствие, - с несущественным увеличением концентрации Co'_{Co} в этих соединениях.

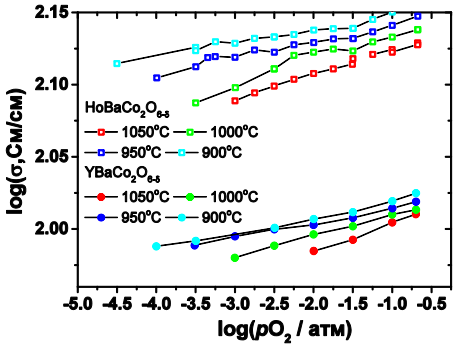

Рисунок 11 – Зависимость общей электропроводности $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода при различных температурах

Уменьшение проводимости $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) с ростом температуры (рисунок 11) объясняется тем, что выход кислорода из их кристаллической решетки по реакции (8) ведет к уменьшению концентрации $Co^{\times}_{Co}$ и, следовательно, к уменьшению количества позиций, доступных для перескока локализованных электронов Co'_{Co}, что, в конечном итоге, и приводит к наблюдаемому уменьшению электропроводности.

Из рисунка 11 следует, что электропроводность $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ уменьшается с температурой сильнее, чем для $YBaCo_2O_{6-\delta}$, что объясняется различными величинами энергии активации

проводимости данных соединений. Для расчета энергии активации данные, представленные на рисунке 11, были перестроены при фиксированных значениях pO_2 в координатах $\ln(\sigma T)$ – $f(1/T)$ (рисунок 12). Линейной регрессией были определены величины энергии активации проводимости исследуемых соединений в зависимости от pO_2, представленные на рисунке 13.

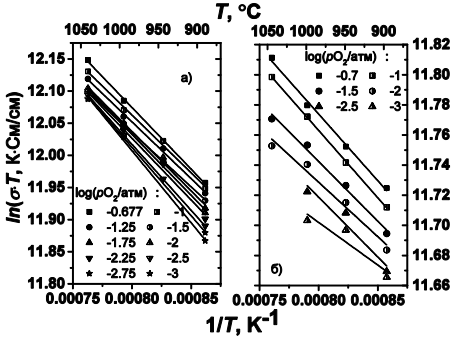

Рисунок 12 – Температурные зависимости общей проводимости $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ (а) и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ (б) при различных парциальных давлениях кислорода: символы – экспериментальные данные; линии – расчет по линейной регрессии

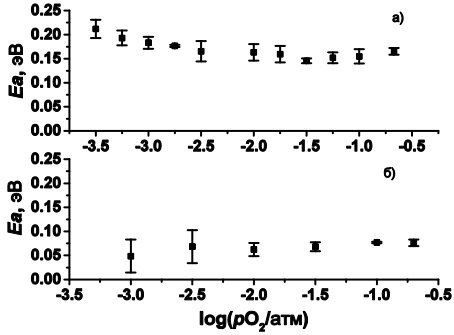

Рисунок 13 – Зависимость энергии активации проводимости от парциального давления кислорода для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ (а) и $YBaCo_2O_{6-\delta}$ (б)

Из рисунка 13 следует, что эффективная энергия активации проводимости исследуемых двойных перовскитов практически постоянна в диапазоне парциальных давлений кислорода -0.67<log(pO_2/атм)<-2.5 и составляет E_a = 0.070±0.007 и 0.16±0.013 эВ для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, соответственно. Энергия активации проводимости является комплексной величиной, определяемой суммой энергии активации подвижности носителя заряда и энергии образования данного носителя заряда. Энергия образования носителя заряда Co'_{Co}, оцененная как полусумма энтальпий реакций, представленных в таблице 2, составила 0.01 и -0.005 эВ для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, соответственно. Полученные величины сопоставимы с погрешностью определения энергии активации проводимости, и в результате образование носителей заряда не вносит существенного вклада в определяемую величину E_a, которая практически полностью определяется энергией активации подвижности носителя заряда.

В восстановительной области, где 6-δ<5.0, кислородные вакансии полностью заполняют слой R – O, и кислород выходит из других (октаэдрических) позиций кристаллической решетки $RBaCo_2O_{6-\delta}$. Поэтому энергия образования носителей заряда Co'_{Co} определяется как половина энтальпии реакции (8) (таблица 2). Тогда для $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ энергия образования Co'_{Co} составляет 86±1 кДж/моль (0.89±0.02 эВ), а для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ – 99.5±1 кДж/моль (1.03±0.02 эВ). По этой причине на рисунке 13а заметно увеличение энергии активации проводимости $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ при log(pO_2/атм)<-2.5. Для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ эта зависимость в явном виде не просматривается из-за более узкого интервала стабильности данного соединения и, как следствие, отсутствия необходимого количества данных по электропроводности ниже log(pO_2)<-2.5. Однако на рисунке 11 в этой области можно заметить, что кривые для

$YBaCo_2O_{6-\delta}$ начинают расходиться, что косвенно указывает на увеличение энергии активации проводимости.

Энтальпия окисления и инкременты энтальпии $YBaCo_2O_{6-\delta}$

В настоящей работе для определения инкрементов энтальпии были приготовлены различные образцы $YBaCo_2O_{6-\delta}$. Образец с содержанием кислорода 6-δ = 5.33, был получен путем медленного охлаждения (100°C/час) с температуры 1000°C на воздухе, тогда как закаленные образцы были получены путем их предварительной выдержки при температурах в интервале 850–1050°C с шагом 50°C в течение 10 часов и последующей закалки на комнатную температуру. Методом дихроматометрического титрования было определено, что для всех закаленных образцов содержание кислорода составляет 6-δ = 5.00±0.02.

Значения инкрементов энтальпии для медленно охлажденного образца, полученные методом калориметрии сброса, показаны на рисунке 14, а также приведены в таблице 3.

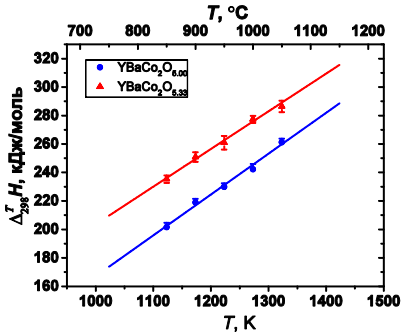

Рисунок 14 – Приращения энтальпии образцов $YBaCo_2O_{5.33}$ и $YBaCo_2O_{5.0}$ в зависимости от температуры. Линиями показаны результаты аппроксимации уравнения Майера-Келли к экспериментальным точкам

Таблица 3 – Инкременты энтальпии для $YBaCo_2O_{5.33}$ и $YBaCo_2O_{5.0}$

$YBaCo_2O_{5.33}$			$YBaCo_2O_{5.0}$		
T, K	*T*, °C	$\Delta_{298}^{T}H°$, кДж/моль	*T*, K	*T*, °C	$\Delta_{298}^{T}H°$, 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

Для описания экспериментальных данных, полученных методом калориметрии сброса, было использовано уравнение Майера-Келли:

$$\Delta_{298}^{T}H° = aT + bT^2 + \frac{c}{T} + d. \quad (13)$$

Аппроксимация уравнения (13) методом наименьших квадратов к инкрементам энтальпии для $YBaCo_2O_{5.33}$ дает с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.992$ следующее уравнение:

$$\Delta_{298}^{T}H°_{YBaCo_2O_{5.33}}\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\right) = [322 \pm 19] \cdot (T(\text{К}) - 298.15) - [0.0025 \pm 0.001] \cdot (T(\text{К})^2 - 298.15^2), \quad (14)$$

в то время как инкременты энтальпии для $YBaCo_2O_{5.0}$ по аналогичной процедуре были описаны с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.988$ следующим уравнением:

$$\Delta_{298}^{T}H°_{YBaCo_2O_{5.0}}\left(\frac{Дж}{моль}\right) = [205 \pm 27] \cdot (T(К) - 298.15) - [0.0030 \pm 0.001] \cdot (T(К)^2 - 298.15^2). \quad (15)$$

Полученные уравнения хорошо описывают экспериментальные данные, что следует из близких к единице факторов детерминации, а также из того факта, что отклонение между рассчитанными и экспериментальными значениями энтальпий не превышает 3%. Следует отметить, что коэффициент ***c*** уравнения Майера-Келли в обоих случаях был принят равным нулю, поскольку в процессе минимизации он принимал малые значение с ошибкой определения, значительно превышающей величину самого параметра.

В величину инкремента энтальпии $YBaCo_2O_{5.33}$ вносят вклад два фактора: во-первых, непосредственно нагрев вещества данного состава с комнатной температуры до температуры эксперимента *T*. Во-вторых, при данных температурах равновесным является меньшее содержание кислорода, поэтому свой вклад вносит также восстановление $YBaCo_2O_{5.33}$ до состава $YBaCo_2O_{5.0}$. Поскольку получаемые инкременты энтальпии для $YBaCo_2O_{5.33}$ являются комплексной величиной, рассчитать теплоемкость образца $YBaCo_2O_{5.33}$ из полученных калориметрических данных нельзя. В случае образца $YBaCo_2O_{5.0}$, для которого, очевидно, восстановления не происходит, зависимость теплоемкости от температуры в диапазоне $850 \leq T$, °C≤ 1050 может быть получена как:

$$Cp(T) = \frac{d(\Delta_{298}^{T}H°(T))}{dT}, \quad (16)$$

что приводит к следующему уравнению:

$$C_p\left(\frac{Дж}{моль \cdot К}\right) = [205 \pm 27] - [0.006 \pm 0.002] \cdot T(К). \quad (17)$$

Измеренные нами значения энтальпий нагрева различных по кислороду составов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ 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.

Таблица 4 – Термодинамический цикл для расчета средней энтальпии окисления $YBaCo_2O_{6-\delta}$

Описание	Реакция	Энтальпия
Нагрев медленно охлажденного образца $YBaCo_2O_{6-\delta 1}$ от комнатной температуры до температуры *T*. δ_1=0.67, δ_2 – равновесное при температуре *T* значение нестехиометрии.	$YBaCo_2O_{6-\delta_1}^{298} = YBaCo_2O_{6-\delta_2}^{T} + \frac{\delta_2 - \delta_1}{2}O_2^T$	$\Delta H°_1$
Нагрев закаленного образца $YBaCo_2O_{6-\delta 2}$ от комнатной температуры до температуры *T*.	$YBaCo_2O_{6-\delta_2}^{298} = YBaCo_2O_{6-\delta_2}^{T}$	$\Delta H°_2$
Нагрев газообразного кислорода от комнатной температуры до температуры *T*.	$O_2^{298} = O_2^T$	$\Delta H°_3$
Окисление $YBaCo_2O_{5.0}$ до состава $YBaCo_2O_{6-\delta 1}$.	$YBaCo_2O_{6-\delta_2}^{298} + \frac{\delta_2 - \delta_1}{2}O_2^{298} = YBaCo_2O_{6-\delta_1}^{298}$	$\Delta H°_4$

Из таблицы 4 следует, что энтальпии $\Delta H°_1$ и $\Delta H°_2$ соответствуют экспериментально определенным инкрементам энтальпии медленно охлажденного образца и закаленного образца, соответственно. Комбинируя приведенные в таблице 4 реакции, можно рассчитать среднюю мольную энтальпию окисления $YBaCo_2O_{5.0}$ до $YBaCo_2O_{5.33}$ при комнатной температуре:

$$\Delta_{298}^{T} H°_{ox} = \frac{\Delta H°_4}{\delta_2 - \delta_1} = \Delta H°_2 - \Delta H°_1 + \frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \Delta H°_3. \quad (18)$$

Значения $\Delta H°_4$ были рассчитаны для каждой пары точек инкрементов энтальпии при всех измеренных температурах, таким образом было определено среднее значение мольной энтальпии окисления $YBaCo_2O_{5.0}$ до $YBaCo_2O_{5.33}$ при 25°C, оно составило $\Delta_{298}^{T} H°_{ox}$ = -83±18кДж/моль.

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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ следует вести на воздухе при температурах не выше 900°C и в атмосфере чистого кислорода – не выше 1000°C. В случае $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$. 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 $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $pO_2 - T - \delta$ диаграммы.

4. Изучена зависимость общей электропроводности $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 pO_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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, соответственно. При $pO_2 \leq 10^{-2.5}$ 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$.

5. Предложены модели дефектной структуры для кобальтитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$, в рамках которых выведены модельные зависимости $\log(pO_2/\text{атм}) = f(\delta,T)$. 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$. Показано, что при значениях кислородной нестехиометрии $\delta \leq 1$ в исследованном диапазоне температур сложные оксиды $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ имеют наименее отрицательную, близкую к нулю, парциальную мольную энтальпию кислорода по сравнению с двойными перовскитами $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Gd, Pr), содержащими большие по радиусу РЗЭ.

7. Методом высокотемпературной калориметрии сброса были определены инкременты энтальпии образцов $YBaCo_2O_{5.0}$, $YBaCo_2O_{5.33}$. 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 $YBaCo_2O_{5.0}$ в $YBaCo_2O_{5.33}$ при комнатной температуре. Было показано, что энтальпия окисления $YBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 термодинамические свойства соединений $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) и установлены взаимосвязи физико-химических свойств с дефектной структурой данных сложных оксидов в интервале их термодинамической устойчивости.

Анализируя полученные в настоящей работе результаты, можно заключить, что физико-химические свойства $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ достаточно близки друг к другу, что, по всей видимости, связано с близостью ионных радиусов Ho^{3+} и Y^{3+}. Двойные перовскиты, содержащие РЗЭ с маленьким радиусом, такие как Y и Ho, в отличие от их аналогов с большими по размеру РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Gd), являются термодинамически стабильными только при высоких температурах, имеют узкие интервалы устойчивости и обладают гораздо меньшей электропроводностью (однако достаточной для их применения в качестве катодов в ТОТЭ). Маленькие по абсолютной величине значения парциальной мольной энтальпии кислорода для $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ обуславливают их небольшую склонность к окислению и в результате для них характерна узкая, в разы меньшая по сравнению с аналогичными двойными перовскитами область гомогенности по кислороду. Это, в свою очередь, приводит к тому, что концентрация ионов Co^{+4} в них пренебрежимо мала, а реакция диспропорционирования Co^{+3} не вносит заметного вклада в их разупорядочение, в отличие от двойных перовскитов с большими по размеру РЗЭ.

Цитируемая литература

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. $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / J.-H. Kim, A. Manthiram // J. Elect Soc. – 2008. – Vol. 155. – № 4. – P. B385-B390.
3. Structural characterisation of $REBaCo_2O_{6-\delta}$ 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 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective / J.-H. Kim, A. Manthiram // J. Mat Chem. A. – 2015. – Vol. 3. – № 48. – P. 24195-24210.
5. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $LnBaCo_2O_{5+\delta}$, Closely Related to the "'112'" Structure / A. Maignan [et al.] // J. Solid State Chem. – 1999. – Vol. 142. – 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. $YBaCo_2O_{5+\delta}$ as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells / Y. Liu // J Alloys and Comp. – 2009. – Vol. 477. – № 1-2. – P. 860-862.
9. Кропанев А.Ю. Термическая устойчивость кобальтитов $LnCoO_3$ на воздухе (Ln-Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho) / Кропанев А.Ю., Петров А.Н. // Неорг. матер. – 1983. – Vol. 19. – № 12. – P. 2027-2030.
10. Кропанев А.Ю. Термические свойства кобальтитов редкоземельных элементов состава $RCoO_3$ / Кропанев А.Ю., Петров А.Н. // Ж. физ. химии. – 1984. – Vol. 1. – № 58. – P. 50-53.
11. Overcoming phase instability of $RBaCo_2O_{5+\delta}$ (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.

12. Electrical characterization of co-precipitated $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ and $YBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides / R. Pelosato [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 34. – № 16. – P. 4257-4272.

13. Akahoshi D. Oxygen Nonstoichiometry, Structures, and Physical Properties of $YBaCo_2O_{5+x}$ ($0.00 \leq x \leq 0.52$) / D. Akahoshi, Y. Ueda // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 156. – № 2. – P. 355-363.

14. Diaz-Fernandez Y. Effect of oxygen content on properties of the $HoBaCo_2O_{5+\delta}$ layered cobaltite / Y. Diaz-Fernandez, L. Malavasi, M.C. Mozzati // Physical Review B. – 2008. – Vol. 78. – № 14. – P. 144405.

15. Structure and magnetism of $HoBaCo_2O_{5+\delta}$ layered cobaltites with $0.02 \leq \delta \leq 0.22$ / L. Malavasi [et al.] // Solid State Commun. – 2008. – Vol. 148. – № 3-4. – P. 87-90.

16. Jørgensen, Simon Lindau. Synthesis and Properties of $YBaCo_2O_{5+\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. MS thesis. NTNU, 2016.

17. Oxygen content and thermodynamic stability of $YBaCo_4O_{7\pm\delta}$ / D.S. Tsvetkov [et al.] // Solid State Ion. – 2015. – Vol. 278. – P. 1-4.

18. Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev // Solid State Ion. – 2010. – Vol. 180. – № 40. – P. 1620-1625.

19. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol. 4. – № 5. – P. 1962-1969.

20. Preparation, oxygen nonstoichiometry and defect structure of double perovskite $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ / D.A. Malyshkin [et al.] // Mater. Letters. – 2018. – Vol. 229. – P. 324-326.

21. Chemical diffusivity and ionic conductivity of $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ / M.-B. Choi [et al.] // J. Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – № 4. – P. 1059-1064.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

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

1. Redox energetics and enthalpy increments of $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ / D.S. Tsvetkov, A.L. Sednev-Lugovets, V.V Sereda, D.A. Malyshkin, I.L. Ivanov, A.Yu. Zuev // Thermochimica Acta. – 2020. – Vol. 686. – P. 178562. (0.38 п.л. / 0.06 п.л.) Scopus.

2. Double perovskites $REBaCo_2O_{6-\delta}$ (RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M=Fe, Mn) as energy-related materials: an overview / D.S. Tsvetkov, I.L. Ivanov., D.A. Malyshkin; A.L. Sednev-Lugovets; V.V. Sereda, A.Yu. Zuev // Pure Applied Chemistry – 2019. – Vol. 91. – № 6. – P. 923-940. (1.13 п.л. / 0.188 п.л.) Scopus, Web of Science.

3. Enthalpy increments and redox thermodynamics of $SrFeO_{3-\delta}$ / V.V. Sereda, A.L. Sednev, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev // Journal of Materials Research. – 2019. – P. 1-8. (0.5 п.л. / 0.125 п.л.) Scopus, Web of Science.

4. Thermodynamics of Sr_2NiMoO_6 and Sr_2CoMoO_6 and their stability under reducing conditions / V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov, A.L. Sednev, A.I. Druzhinina, D.A. Malyshkin, A.Yu. Zuev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – № 30. – P. 20108-20116. (0.562 п.л. / 0.09 п.л.) Scopus, Web of Science.

5. Oxygen Content and Thermodynamic Stability of $YBaCo_2O_{6-\delta}$ Double Perovskite / A.L. Sednev, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov // Advances in Materials Science and Engineering – 2018. – Vol. 2018. – P. 1205708. (0.375 п.л. / 0.125 п.л.) Web of Science.

6. Study and optimization of the synthesis routine of the single phase $YBaCo_2O_{6-\delta}$ double perovskite / A.L. Sednev, D.S. Tsvetkov // Chimica Techno Acta. – 2017. – Vol. 4. – № 3. – P. 183-190. (0.438 п.л. / 0.219 п.л.) Chemical Abstracts

Другие публикации:

7. Sednev A.L., Tsvetkov D.S, Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Heat increments and oxidation enthalpies of (Y,Pr,Gd)$BaCo_2O_{6-\delta}$ double perovskites // Nonstoichiometric compounds VII, Japan, Miyazaki, 2019. (0.06 п.л./0.01 п.л.)

8. Седнев А.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю. Дефектная структура сложных оксидов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (где R = Y, Ho) // Проблемы теоретической и экспериментальной химии, Россия, Екатеринбург, 2018. – С.315-316. (0.06 п.л./0.02 п.л.)

9. Sednev A.L., Tsvetkov D.S, Zuev A.Yu. Thermochemistry of $YBaCo_2O_{6-\delta}$ // 16th IUPAC Conference on high temperature materials Chemisty, Russia Yekaterinsburg, 2018. – p. 31. (0.06 п.л./0.02 п.л.)

10. Tsvetkov D.S., Sednev A.L., Telegin S.V, Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Tsvetkova N.S., Yagovitin R.E., Zuev A.Yu. Double perovskites $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ as energy materials: an overview // 16th IUPAC Conference on high temperature materials Chemisty, Russia, Yekaterinsburg, 2018. – p. 261. (0.06 п.л./0.007 п.л.)

11. Седнев А.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю. Электрохимические свойства $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике; физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов, Россия, Екатеринбург, 2017. – с. 661-662. (0.06 п.л./0.02 п.л.)

12. Tsvetkov D.S., Sednev A.L., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Yu. Defect Structure and Related Properties of $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (where R=Y or Ho) // 21th International Conference on Solid State Ionics, Italy, Padua, 2017. – p. 585. (0.05 п.л./0.01 п.л.)

13. Sednev A.L, Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. Defect structure and related properties of $YBaCo_2O_{6-\delta}$ // IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015", Russia, Saint Petersburg, 2015. – p. 119. (0.06 п.л./0.02 п.л.)

14. Tsvetkov D.S., Sednev A.L., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Yu. Defect Structure and Related Properties of $YBaCo_2O_{6-\delta}$ // 20th International Conference on Solid State Ionics, USA, Colorado, 2015. – p. 84. (0,05 п.л./0,01 п.л.)

15. Tsvetkov D.S., Sednev A.L., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Yu. Defect structure and related properties of $YBaCo_2O_{6-\delta}$ // 15th European Conference on Solid State Chemistry, Vienna, Austria, 2015. – p. 90. (0.05 п.л./0.01 п.л.)

Подписано в печать 11.09.2020 г. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 1.5. Тираж 120 экз. Заказ № 113.
Отпечатано: 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 66
Центр оперативной печати ООО ПолиПринт