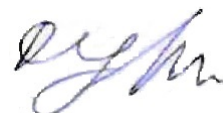


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт естественных наук и математики
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи



Цветков Дмитрий Сергеевич

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, доцент
Зуев Андрей Юрьевич

Екатеринбург – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	19
1.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов	19
1.1.1 Стандартный керамический метод синтеза образцов.....	19
1.1.2 Глицерин-нитратный метод синтеза образцов.....	19
1.1.3 Приготовление керамических образцов	21
1.1.4 Приготовление образцов с различным содержанием кислорода	21
1.2 Метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа	23
1.3 Определение содержания кислорода в двойных перовскитах	24
1.3.1 Метод кулонометрического титрования	24
1.3.2 Метод термогравиметрии.....	27
1.3.3 Определение абсолютной кислородной нестехиометрии оксидов	28
1.4 Калориметрические измерения	30
1.4.1 Измерение изобарной теплоёмкости при низких температурах	30
1.4.2 Измерение приращения энтальпии при нагревании образцов двойных перовскитов.....	31
1.4.3 Исследование фазовых переходов в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	32
1.4.4 Калориметрия растворения	33
1.5 Измерение термического расширения	35
1.6 Исследование электрохимических характеристик катодов $\text{R}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Gd}$; $x=0, 0.2$; $y=0-0.6$)	36
1.6.1 Подготовка электрохимических ячеек	36
1.6.2 Измерение поляризационного сопротивления.....	38
2 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ	
$\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Sm-Gd, Ho, Y}$; $\text{M} - \text{Fe, Mn}$)	40
2.1 Состояние вопроса.....	40
2.2 Результаты и обсуждение	45
2.2.1 Кристаллическая структура при комнатной температуре	45

2.2.2	О возможности получения твёрдых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	51
2.2.3	Кристаллическая структура в зависимости от температуры.....	56
2.2.4	Исследование обратимого перехода между упорядоченной по А- подрешётке и разупорядоченной модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	66
3	$p\text{O}_2$– T – δ – ДИАГРАММЫ И РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ	81
3.1	Состояние вопроса.....	81
3.1.1	Содержание кислорода и $p\text{O}_2$ – T – δ – диаграммы	81
3.1.2	Равновесие дефектов в двойных перовскитах.....	84
3.2	Результаты и обсуждение	89
3.2.1	Температурная зависимость содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Mn, Fe, Cu) в атмосфере воздуха.....	89
3.2.2	$p\text{O}_2$ – T – δ – диаграммы двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Mn, Fe, Cu)	96
3.2.3	Дефектная структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Mn, Fe, Cu).....	103
4	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКАТА	127
4.1	Состояние вопроса.....	127
4.2	Результаты и обсуждение	129
4.2.1	Стандартная энтальпия образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd)	129
4.2.2	Теплоёмкость и энтропия при низких температурах.....	135
4.2.3	Термодинамические свойства двойных перовскитов при высоких температурах.....	151
4.2.4	Исследование химической совместимости электродных материалов на основе двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с компонентами газовой атмосферы и с оксидными твёрдыми электролитами.....	169
5	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	179

6	ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ БУКВЕННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	185
7	СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.....	189
8	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	199
9	ПРИЛОЖЕНИЕ А	217

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

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

твердооксидных топливных элементов [5]. В связи с последним нужно заметить, что к электродным материалам, помимо высоких транспортных характеристик, предъявляется целый набор других требований, связанных с необходимостью обеспечить в течение заданного промежутка времени приемлемую термо-механическую и химическую стабильность ячейки топливного элемента, состоящей из находящихся в непосредственном контакте разнородных материалов анода, катода, электролита и токоотвода (интерконнектора).

Проблема химической устойчивости многогранна. Действительно, с учётом высоких рабочих температур – даже среднетемпературные твердооксидные топливные элементы функционируют при 500-800 °С – об абсолютной устойчивости, т.е. полном отсутствии взаимодействия между контактирующими материалами, по-видимому, говорить не приходится. Речь может идти лишь о подборе таких материалов, продукты взаимодействия которых, по возможности, не слишком сильно ухудшают характеристики топливного элемента, а скорость их образования невелика.

Таким образом, в процессе конструирования топливной ячейки, требуется, во-первых, установить сам факт наличия химического взаимодействия между различными функциональными компонентами, во-вторых, определить природу образующихся фаз, исследовать кинетику процесса и характер его влияния на характеристики всего устройства. К сожалению, экспериментальные (методом проб и ошибок) исследования такого рода сопряжены со значительными временными затратами, а их результаты часто оказываются противоречивы [6-18] в силу разных факторов, в том числе кинетических затруднений, сопровождающих твердофазные взаимодействия. По этой причине прогнозировать долговременное поведение электрохимического устройства затруднительно. К счастью, термодинамический анализ свободен от указанных недостатков и, при условии, что термодинамика соответствующей системы достаточно изучена, т.е. известны термодинамические свойства всех возможных в системе фаз, позволяет спрогнозировать продукты химического взаимодействия находящихся в контакте материалов, а, значит, понять в каком направлении будет с течением времени

эволюционировать рассматриваемая система разнородных материалов, составляющих конкретное электрохимическое устройство. Знание наиболее вероятных продуктов взаимодействия также оказывает существенную помощь и в исследовании кинетики соответствующих процессов. В этой связи нужно отметить, что системы РЗЭ – Ва – 3d-элемент – О в термодинамическом плане исследованы совершенно недостаточно. Имеющаяся в литературе информация о фазовых равновесиях обычно относится к одной-двум, как правило, довольно высоким температурам (чаще всего 1100 °С) и одному составу атмосферы (чаще всего воздух). Термодинамические же свойства большинства сложнооксидных фаз, в том числе двойных перовскитов, в рассматриваемых системах никогда не изучались.

Исследование термодинамики двойных перовскитов скорее всего сдерживается тем обстоятельством, что все их свойства существенно зависят от содержания кислорода, которое может изменяться в широких пределах. Поэтому предварительно требуется изучить термодинамику самого процесса обмена кислородом между образцом и окружающей атмосферой. Такого рода задача не может быть полностью решена без построения pO_2 -T- δ диаграмм соответствующих оксидных материалов и анализа их дефектной структуры, являющейся ключевой для понимания процессов, протекающих при изменении химического состава материала, и установления взаимосвязи в цепочке состав – строение – свойства материала.

Таким образом, изучение термодинамических свойств оксидных материалов во взаимосвязи с их дефектной структурой является критически важным для их практического применения в различных устройствах преобразования энергии. Несмотря на это, в текущей научной литературе работ такого рода исключительно мало. Например, содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от парциального давления кислорода и температуры к моменту начала настоящей работы было исследовано только для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ [2] в диапазоне средних температур 400-700 °С и для $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ [19], а моделирование дефектной структуры $RBaCo_2O_{6-\delta}$ было выполнено в единственной работе [19] для $R=Pr$. Никаких других сведений о термодинамике двойных перовскитов не имелось.

Цель и задачи работы

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

1. Исследование кристаллической структуры оксидов в $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 1$) методом рентгеновской дифракции «in situ» в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и кислородной нестехиометрии;

2. Измерение кислородной нестехиометрии перовскитоподобных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 1$) как функции температуры и парциального давления кислорода и построение $p\text{O}_2$ - T - δ диаграмм.

3. Выполнение теоретического модельного анализа дефектной структуры исследуемых двойных перовскитов, определение температурных зависимостей констант равновесия процессов дефектообразования и расчет концентраций рассматриваемых дефектов как функции кислородной нестехиометрии, температуры и парциального давления кислорода.

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

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

6. Выполнение термодинамического анализа возможности химического взаимодействия катода на основе $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) для твердооксидных

топливных элементов с наиболее распространенными электролитами и компонентами рабочей газовой атмосферы.

Научная новизна

1. Кристаллическая структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y}$; $\text{M} - \text{Fe, Cu}$) исследована в зависимости от природы и концентрации допанта в А- и В-подрешётках, температуры и парциального давления кислорода в интервалах 298 – 1273 К и 10^{-3} -0.21 атм. Впервые показано, что изменение содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где $\text{R} - \text{РЗЭ}$) приводит к анизотропному изменению параметров их элементарных ячеек, причём при увеличении индекса кислородной нестехиометрии наблюдается расширение элементарной ячейки в плоскости ***ab*** и сжатие вдоль оси ***c***. Первое связано с увеличением среднего радиуса катионов кобальта вследствие их восстановления, а второе – с изменением координационного окружения катионов РЗЭ и кобальта.
2. Впервые показано, что с увеличением количества железа в Gd-содержащих двойных кобальтитах, $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), имеет место немонотонное изменение температуры фазового перехода из ромбической (пр. гр. Pmmm) в тетрагональную (пр. гр. P4mmm) модификацию, что можно объяснить увеличением содержания кислорода и средней энтальпии восстановления двойного перовскита с ростом концентрации железа, а также влиянием беспорядка в распределении кобальта и железа по В-подрешётке двойного перовскита. Кроме того, впервые показано, что на структурный переход $\text{P4/mm} - \text{Pmmm}$ в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ (где $\text{R} - \text{РЗЭ}$), влияет не только содержание кислорода, как считалось ранее, но и температура, и количество и природа допанта.
3. Впервые определены границы областей гомогенности твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Gd}$; $\text{M} - \text{Fe, Cu}$), которые могут быть получены в следующих интервалах составов: для $\text{R} = \text{Pr}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-1$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-0.6$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Cu} - x = 0-0.4$.

4. Впервые показано, что однофазные твёрдые растворы $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ не образуются при замещении гадолиния на лантан при синтезе в атмосфере воздуха. Обнаружено, что в этих условиях происходит перераспределение элементов между подрешётками Gd и Ba, вследствие чего часть La переходит в подрешётку бария, избыток которого выделяется в виде кобальтита с составом близким к $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Вместе с тем, одновременное допирование лантаном по подрешёткам Gd и Ba позволяет получить однофазные твёрдые растворы состава $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $x=0-0.2$, $y=0-0.05$.
5. Впервые детально исследован обратимый переход между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой, определены границы областей (Т и $p\text{O}_2$) существования этих модификаций. Показано, что переход из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченную со структурой двойного перовскита сопровождается большими диффузионными затруднениями и протекает через стадию образования кинетически стабилизированного промежуточного продукта с сильной доменной текстурой. Благодаря высокой плотности протяженных дефектов особенностью этого промежуточного продукта является высокая способность к обратимому кислородному обмену с окружающей атмосферой уже при температурах в диапазоне $70-200^\circ\text{C}$, что является уникальным и делает такой материал весьма перспективным в качестве катодного материала ТОТЭ.
6. Впервые исследовано содержание кислорода в широком ряду двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Y, Ho; M – Fe, Mn, Cu; $x=0-0.6$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, построены $p\text{O}_2$ -Т- δ диаграммы этих оксидов. Показано, что при всех температурах на воздухе содержание кислорода в незамещённых кобальтитах изменяется симбатно с радиусом редкоземельного элемента. Допирование железом и марганцем по В-подрешётке приводит к

уменьшению кислородного дефицита, а допирование медью оказывает обратное влияние.

7. С использованием экспериментально определённых pO_2 - T - δ диаграмм рассчитаны парциальные молярные энтальпия и энтропия кислорода в незамещённых двойных перовскитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R – РЗЭ). Показано, что обе величины изменяются с содержанием кислорода сходным образом независимо от природы катиона РЗЭ в А-подрешётке. Последняя также слабо влияет на величину парциальной молярной энтропии кислорода, и за исключением $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ остальные двойные перовскиты имеют довольно близкие её значения. В ряду R от Y , Ho до La , т.е. с увеличением радиуса катиона РЗЭ, парциальная молярная энтальпия кислорода постепенно уменьшается. То же самое происходит и при допировании железом по В-подрешётке. Влияние меди выражено значительно сильнее. Даже небольшая её добавка приводит к значительному возрастанию как $\Delta \bar{h}_O$, так и $\Delta \bar{s}_O$.
8. С использованием данных по кислородной нестехиометрии впервые выполнен анализ равновесия точечных дефектов в решётке двойных перовскитов, установлена модель дефектной структуры, позволяющая адекватно описать поведение кислородной нестехиометрии с температурой и парциальным давлением кислорода, в ряду двойных перовскитов впервые определены термодинамические параметры квазихимических реакций. Показано, что они закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ до $Ho(Y)BaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последнего стандартная энтальпия образования вакансий кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент, снижается, а энтропия возрастает. Одновременно с этим локализация вакансий кислорода в слоях редкоземельного элемента становится более выгодной, о чём свидетельствует уменьшение стандартной энтальпии соответствующей квазихимической реакции. К противоположному

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

9. Впервые изучена термодинамика образования ряда кобальтитов со структурой двойного перовскита, определены стандартные энтальпии образования $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$ при 298.15 К. Впервые построена их зависимость от содержания кислорода в указанных образцах.
10. Впервые измерена изобарная теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$, $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при низких температурах в диапазоне 6-350 К. Выполнена её экстраполяция к 0 К и впервые рассчитана стандартная энтропия при 298.15 К, определены температуры фазовых переходов, связанных с магнитным поведением исследованных двойных перовскитов.
11. Впервые предложена эмпирическая формула, позволяющая выполнять оценку энтропии кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 298.15 К с отклонением от экспериментального значения, не превышающим $\sim 1.5\text{-}2.0\%$. По этой формуле оценены значения стандартной энтропии $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.92}$, $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.54}$, $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.33}$, $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.40}$, $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.35}$.
12. Для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ впервые определены приращения энтальпии при нагревании этих сложных оксидов в атмосфере воздуха. Показано, что кислородный обмен вносит существенный вклад в измеряемые значения приращения энтальпии, которые были скорректированы, используя результаты анализа дефектной структуры, для учёта изменения содержания кислорода при нагревании указанных оксидов в атмосфере воздуха. Впервые рассчитаны изобарные теплоёмкости $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в диапазоне высоких температур 298-1273 К.

13. Впервые показано, что энтропия перехода ромбической модификации $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в тетрагональную может быть оценена как изменение конфигурационной составляющей вследствие упорядочения вакансий кислорода.
14. На основании полученных результатов впервые показано, что изучаемые двойные перовскиты имеют невысокую стабильность по отношению ко взаимодействию с CO_2 , H_2O , ZrO_2 и CeO_2 в диапазоне средних температур, 700-1100 К, в котором их предполагается использовать в ТОТЭ, однако исследованные кобальтиты не должны химически реагировать с BaZrO_3 и BaCeO_3 . Впервые выдвинуто предположение, что химическое взаимодействие с водой на начальном этапе может способствовать высоким электрохимическим характеристикам исследованных кобальтитов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные равновесные $p\text{O}_2 - T - \delta$ диаграммы оксидных фаз $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 1$) являются фундаментальными справочными данными.
2. Измеренные термодинамические свойства оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 1$) являются фундаментальными справочными данными, которые могут использоваться для оценки химической совместимости компонентов твердооксидного топливного элемента, а также позволяют определить диапазон термодинамических параметров среды для практического применения этих оксидных материалов.
3. Результаты исследования обратимого перехода между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой могут быть использованы для разработки новых катодных, каталитических и мембранных материалов, способных к обратимому кислородному обмену с окружающей атмосферой уже при температурах в диапазоне 70-200°C.

4. Предложенная модель дефектной структуры перовскитоподобных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 1$) может использоваться для оценки изменения термодинамических функций указанных оксидов при изменении их состава по кислороду, для расчёта химической деформации, что важно для оценки совместимости различных оксидных материалов в высокотемпературных электрохимических устройствах.
5. Установленные эмпирические закономерности в изменении термодинамических параметров квазихимических реакций в зависимости от природы РЗЭ, а также природы и концентрации допанта могут использоваться для их оценки в тех случаях, когда соответствующие экспериментальные данные недоступны.
6. Полученные результаты и разработанные теоретические подходы носят фундаментальный материаловедческий характер и служат физико-химической основой получения и выбора оптимальных режимов эксплуатации материалов на основе оксидных фаз $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 1$) для электродов высокотемпературных топливных элементов.

Методология и методы научного исследования

Для достижения поставленных задач был использован комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Синтез образцов для исследования выполнен по керамической и глицерин-нитратной технологиям. Кристаллическая структура исследована при помощи методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Стандартные энтальпии образования были определены методом изотермической калориметрии растворения, изобарная теплоемкость измерена в широком диапазоне температур методами адиабатной, релаксационной и дроп-калориметрии. Термическое и химическое расширение исследовали методами дилатометрии и рентгенографии *in situ*. Относительную кислородную

нестехиометрию исследовали двумя независимыми методами: кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа. Абсолютное содержание кислорода определяли методами окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления оксидов в потоке водорода непосредственно в термогравиметрической установке. Поляризационное сопротивление катодов измеряли методом импедансной спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- Функциональные зависимости параметров кристаллической решётки оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 1$) от количества допанта, содержания кислорода, температуры и $p\text{O}_2$, а также значения температур фазовых переходов в этих соединениях;
- Границы областей гомогенности твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr}, \text{Gd}$; $\text{M} - \text{Fe}, \text{Cu}$);
- Функциональные зависимости содержания кислорода от температуры и $p\text{O}_2$ для сложных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 0.6$);
- Теоретические модели дефектной структуры и результаты верификации этих моделей с использованием массива экспериментальных данных $\delta = f(p\text{O}_2, T)$ для исследованных оксидов со структурой двойного перовскита;
- Значения стандартных термодинамических параметров квазихимических реакций образования и взаимодействия точечных дефектов в оксидах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0 - 0.6$) и их зависимости от радиуса РЗЭ-катиона, природы и концентрации допанта;
- Функциональные зависимости относительных парциальных молярных энтальпии и энтропии кислорода в оксидах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{La},$

Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; $M = \text{Fe, Cu}$; $x = 0 - 0.6$) от температуры и индекса δ ;

- Результаты исследования перехода между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой, границы областей (Т и $p\text{O}_2$) существования этих модификаций;
- Функциональные зависимости стандартной энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с $R - \text{Pr, Nd, Gd}$ при 298 К от содержания кислорода в указанных образцах;
- Значения изобарной теплоёмкости, стандартной энтропии, приращения энтальпии при нагревании и стандартной функции Гиббса образования $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в зависимости от температуры в диапазоне 0-1273 К;
- Эмпирическое уравнение для приближённой оценки стандартной энтропии кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 298.15 К;
- Результаты исследования природы фазового перехода ромбической модификации $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в тетрагональную и теоретическую модель для оценки энтропии этого перехода;
- Результаты термодинамической оценки химической совместимости кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с компонентами рабочей атмосферы и с наиболее распространёнными твёрдыми электролитами.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных журналах.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: 18th, 19th, 20th, 21th, 22th International Conference on

Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 2011; Kyoto, Japan, 2013; Keystone, USA, 2015; Padova, Italy, 2017; Gangwon, Korea, 2019); European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference & Exhibition (Rome, Italy, 2011); Fifth European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference” (Rome, Italy, 2013); 221st, 229th meeting of The Electrochemical Society (Seattle, USA, 2012; San Diego, USA, 2016); 11-е, 13-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (г. Черноголовка, Россия, 2012, 2016); Nonstoichiometric Compounds V, VII (Taormina, Italy, 2012; Miyazaki, Japan, 2019); 14th, 15th European Conference on Solid State Chemistry (Bordeaux, France, 2013; Vienna, Austria, 2015); International Symposium on the Reactivity of Solids (Saint Petersburg, Russia, 2014); 11th Conference on Solid State Chemistry (Trenčianske Teplice, Slovak Republic, 2014); International conference on Diffusion in Materials (Munster, Germany, 2014); 14th ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV (Glasgow, Scotland, 2015); 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Ekaterinburg, Russia, 2018); Третий Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, Россия, 2018); 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Rome, Italy, 2019); 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Rome, Italy, 2019); 11th Petite Workshop on the Defect-chemical Nature of Solids (Sommarøy, Norway, 2019); II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, Россия, 2019).

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

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

1 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов

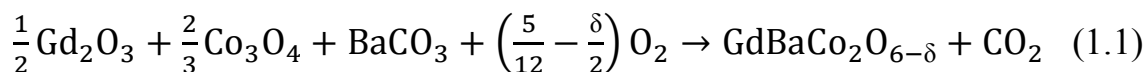
В настоящей работе для приготовления образцов были использованы следующие методы: стандартный керамический и глицерин-нитратный.

1.1.1 Стандартный керамический метод синтеза образцов

Для синтеза $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в качестве исходных материалов использовали оксид Gd_2O_3 (содержание основного вещества не менее 99.99%), оксид кобальта Co_3O_4 , карбонат бария BaCO_3 квалификации «ос. ч».

Для удаления следов влаги Gd_2O_3 прокаливали на воздухе при температуре 1100 °С, а оксид Co_3O_4 и карбонат BaCO_3 – при температуре 600 °С не менее суток.

Вследствие большой гигроскопичности свежепрокалённый оксид Gd_2O_3 охлаждали в эксикаторе и взвешивали в бюксе с притёртой крышкой. По известной навеске Gd_2O_3 рассчитывали необходимые количества других компонентов, исходя из уравнения реакции твердофазного взаимодействия:



Синтез проводили ступенчато в диапазоне температур 850-1100 °С на воздухе с промежуточными перетираньями. Однофазность полученных образцов контролировали рентгенофазовым анализом.

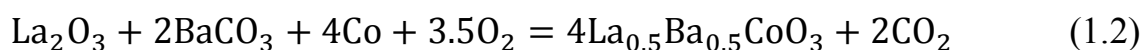
1.1.2 Глицерин-нитратный метод синтеза образцов

Для синтеза образцов двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $\text{M} - \text{Mn, Fe, Cu}$) использовали глицерин-нитратный метод.

В качестве исходных материалов использовали оксиды R_2O_3 ($\text{R} - \text{Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$) и Pr_6O_{11} с содержанием основного вещества не менее 99.99%, карбонат бария BaCO_3 («ос.ч.»), кобальт металлический Co , полученный восстановлением оксида кобальта Co_3O_4 («х.ч.») в токе водорода, оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»), марганец металлический Mn (содержание основного вещества не менее 99.8%), оксид меди CuO («х.ч.»), азотную кислоту («ос.ч.») и

глицерин («ч.д.а.»). Для удаления следов влаги оксиды R_2O_3 ($R = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$) прокаливали на воздухе при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а Pr_6O_{11} – при более низкой температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ для исключения его разложения, карбонат бария $BaCO_3$ и оксид меди CuO прокаливали при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение суток непосредственно перед взвешиванием. Вследствие высокой гигроскопичности оксиды R_2O_3 взвешивали сразу после прокаливания в бюксе с притертой крышкой.

По известной навеске оксида R_2O_3 рассчитывали необходимые количества других компонентов исходя из уравнения химической реакции, например:



Стехиометрические количества исходных реагентов растворяли в минимальном количестве азотной кислоты, смешивали и добавляли рассчитанное количество глицерина. Полученный раствор упаривали в фарфоровой чашке досуха после чего, продолжая нагревать, дожидались самопроизвольного пиролиза сухого остатка. Для получения конечного продукта порошок подвергали ступенчатой термообработке на воздухе: отжиг в течение 10 часов при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в течение 30 часов при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. На последнем этапе образцы медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Таким путём были получены однофазные $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ и двойные перовскиты, содержащие Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho и Y .

Двойной перовскит с лантаном, $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, синтезировали из однофазного $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$. Для этого сначала отжигали $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ в потоке сухого N_2 ($\log(P_{O_2}/\text{атм}) = -4.3$) при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 108 часов с последующим медленным ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$) охлаждением до комнатной температуры в той же атмосфере. Отжиг проводили в установке оригинальной конструкции, оснащенной *in situ* датчиком парциального давления кислорода, установленным в непосредственной близости от образца. Затем полученный образец окисляли при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере сухого O_2 ($p_{O_2} = 1\text{ атм}$) в течение 7 часов при скорости нагрева/охлаждения $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

1.1.3 Приготовление керамических образцов

Образцы $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Eu, Gd, Ho}$ и Y) для кулонометрического титрования, измерения термического расширения и термохимических исследований были спрессованы в виде брусков с размерами $4 \times 4 \times 30$ мм при давлении 60-70 кгс/см² после чего были спечены в течение 12 часов при температуре 1100 °С при скорости нагрева/охлаждения 100 °С/час. Плотность спечённых брусков, определённая методом гидростатического взвешивания по методике, описанной в работе [20], составила примерно 75% от рентгеновской. Невысокая плотность брусков способствует более быстрому газообмену с окружающей атмосферой, что сокращает время эксперимента в методе кулонометрического титрования.

1.1.4 Приготовление образцов с различным содержанием кислорода

Образцы двойных перовскитов с различным содержанием кислорода готовили методом закаливания в установке оригинальной конструкции, оснащенной *in situ* датчиком парциального давления кислорода, установленным в непосредственной близости от образца. Схема установки приведена на рисунке 1.1. Парциальное давление кислорода внутри системы задавали и контролировали при помощи специально разработанного электрохимического блока на основе универсального регулятора Zirconia 318 [21] (см. рисунок 1.1). Электрохимический блок представляет собой помещенную в высокотемпературную печь твердоэлектролитную керамику из материала $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ с нанесенными пористыми платиновыми электродами, выполняющими роль кислородного насоса и датчика. Блок оснащен мембранным насосом, обеспечивающим постоянную циркуляцию газовой смеси в замкнутом контуре «электрохимический блок – установка».

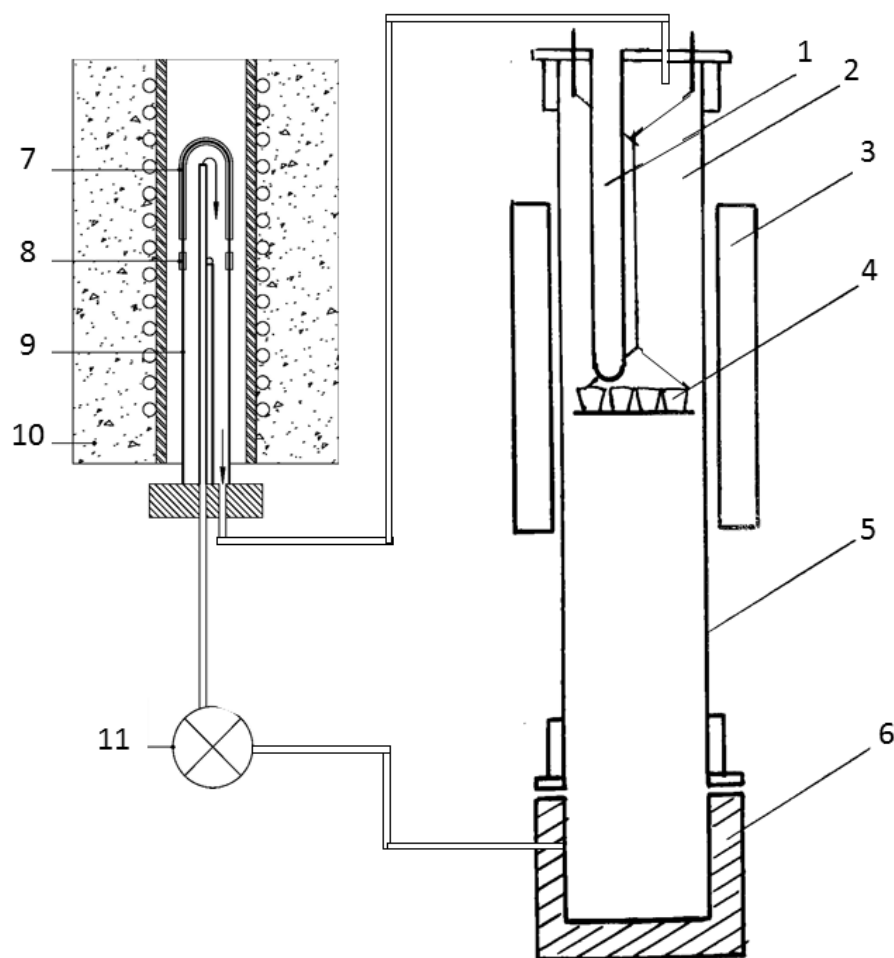


Рисунок 1.1 – Схема установки для закаливания образцов: 1 – датчик pO_2 ; 2 – пространство для размещения образца; 3 – печь; 4 – тигли с образцами; 5 – газоплотная керамическая труба; 6 – металлический стакан; 7 – кислородный насос электрохимического блока; 8 – датчик pO_2 электрохимического блока; 9 – пробирка $ZrO_2(Y_2O_3)$; 10 – печь электрохимического блока; 11 – циркуляционный насос.

Керамические образцы $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.95}$ и $LaBaCo_2O_{5.92}$ с известным содержанием кислорода для калориметрических измерений готовили (после процедуры спекания) медленным ($100\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$) охлаждением с $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе или с $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере чистого кислорода соответственно.

Содержание кислорода во всех образцах было определено методом окислительно-восстановительного титрования (см. раздел 1.3.3.2).

1.2 Метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

Определение фазового состава и кристаллической структуры исследуемых образцов проводили методом рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа соответственно.

Съемку проводили на дифрактометрах ДРОН-6 (Буревестник, Россия), Equinox 3000 (Inel, Франция) и XRD 7000 (Shimadzu, Япония) в K_α -излучении меди ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. Идентификацию фазового состава осуществляли при помощи программного пакета Match! и базы данных PDF-2 2010 (ICDD 2010). Уточнение параметров кристаллической структуры осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программах Fullprof [22], Rietica 2.1 [23] или MAUD [24].

Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили на указанных выше дифрактометрах, оснащённых высокотемпературными камерами HDK-S1 (Edmund Bühler GmbH, Германия) или НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) и блоком подачи газа для задания и контроля парциального давления кислорода (pO_2) в атмосфере над исследуемым образцом (см. рисунок 1.1). Кроме того, pO_2 в газовой фазе контролировали также на выходе из высокотемпературной камеры при помощи аналогичного электрохимического блока. Съемку проводили как в статическом, так и динамическом режимах. В статическом режиме при каждой конкретной температуре и pO_2 образец выдерживали не менее 19 часов до получения дифрактограммы, профиль которой не менялся со временем. При этом точность поддержания T и pO_2 составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$ и ± 0.01 в шкале $\lg(pO_2/\text{атм})$ соответственно.

1.3 Определение содержания кислорода в двойных перовскитах

Содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от температуры и p_{O_2} в настоящей работе исследовали несколькими взаимодополняющими методами, такими как кулонометрическое титрование, термогравиметрия, окислительно-восстановительное титрование.

1.3.1 Метод кулонометрического титрования

Одним из самых точных методов определения кислородной нестехиометрии оксидов является кулонометрическое титрование. Схема установки, использованной для кулонометрического титрования в настоящей работе, приведена на рисунке 1.2.

Суть метода состоит в том, что составляется концентрационная по кислороду цепь с твёрдым кислород-проводящим электролитом и разделёнными газовыми пространствами типа: $Pt, p''_{O_2}, MeO_x | ZrO_2(Y_2O_3) | p'_{O_2}, Pt$, где MeO_x – исследуемый оксид, p''_{O_2} и p'_{O_2} – парциальное давление кислорода над образцом и над электродом сравнения соответственно. Если через изучаемый элемент пропустить ток, задействовав его как электрохимический насос, то количество кислорода в ячейке изменится, и образец начнёт обмениваться кислородом с газовой фазой и придёт в равновесие, при этом p''_{O_2} в ячейке изменяется. Изменение давления фиксируется при помощи той же ячейки, но работающей в режиме кислородного датчика. Для этого её отключают от источника тока и подключают к вольтметру, который измеряет ЭДС ячейки, работающей, таким образом, как концентрационный гальванический элемент. ЭДС ячейки связана с давлением кислорода на электродах уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}}. \quad (1.3)$$

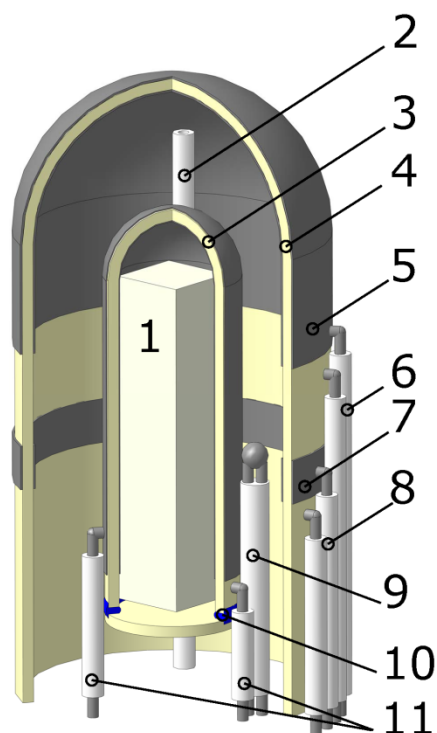


Рисунок 1.2 – Схема установки для кулонометрического титрования.

1 – образец, 2 – ввод газа для циркуляции, 3 – кулонометрическая ячейка из $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ с пористыми Pt электродами, 4 – внешняя буферная ячейка из $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$, 5 – пористые Pt электроды кислородного насоса, 6 – токоподводы, 7 – пористые Pt электроды кислородного датчика, 8 – проводники для измерения ЭДС кислородного датчика, 9 – термопара, 10 – стекло-герметик, 11 – проводники для пропускания тока и измерения ЭДС кулонометрической ячейки.

Обычно опыт начинают в условиях, когда давление кислорода над образцом и над электродом сравнения одинаковые, т.е. $E = 0$. После добавления в ячейку или удаления из нее очередной порции кислорода наблюдают релаксацию p_{O_2} вследствие установления равновесия между оксидом и газовой фазой нового состава. Изменение количества молей кислорода в образце можно рассчитать по формуле:

$$\Delta n_{\text{O}} = \frac{I t}{2F} - \frac{2V}{RT} (p_{\text{O}_2}^{(0)} - p_{\text{O}_2}^{(1)}), \quad (1.4)$$

где I – пропущенный ток, V – объём свободного газового пространства ячейки, т.е. объём ячейки не занятый образцом; Δn_{O} – изменение количества

вещества кислорода в образце; $p_{O_2}^{(0)}$ и $p_{O_2}^{(1)}$ – давления кислорода в ячейке до и после шага титрования соответственно. Тогда соответствующее изменение кислородной нестехиометрии оксида составит:

$$\Delta\delta = \frac{M_{\text{окс}}}{m_{\text{окс}}^0} \cdot \Delta n_{O_2}, \quad (1.5)$$

где $M_{\text{окс}}$ – молярная масса исследуемого оксида; m^0 – исходная масса оксида в ячейке.

Таким образом, в ходе эксперимента при постоянной температуре сначала проводили ряд последовательных шагов удаления (откачки) кислорода из ячейки с последующей релаксацией p_{O_2} вплоть до достижения нижней границы исследуемого диапазона p_{O_2} . А затем следовало пошаговое добавление кислорода в ячейку (накачка). На каждой ступени также дожидались полной релаксации p_{O_2} , т.е. установления равновесия образца исследуемого оксида с газовой фазой. Достижение после каждой ступени откачки/накачки кислорода постоянного p_{O_2} , неизменного во времени, а также совпадение кривых $\Delta\delta = f(p_{O_2})_T$, измеренных сначала в направлении понижения, а затем повышения p_{O_2} , свидетельствовало о достижении состояния равновесия при каждом измеренном p_{O_2} , или, другими словами, о получении равновесных результатов. Затем меняли температуру и повторяли ту же процедуру. Далее по полученным данным строили графики в координатах $\Delta\delta = f(p_{O_2})$ при $T = \text{const}$ для всех измеренных температур. Для перехода из шкалы относительного изменения кислородной нестехиометрии в шкалу её абсолютных значений, необходимо определение абсолютного значения индекса нестехиометрии по кислороду при любых фиксированных значениях T и p_{O_2} внутри исследованного интервала. Эта процедура подробно описана в разделе 1.3.3. После перехода в абсолютную шкалу кислородной нестехиометрии весь массив экспериментальных данных представляли в виде $p_{O_2} - T - \delta$ диаграммы.

Особенностью установки для кулонометрического титрования, использованной в настоящей работе, является применение кислородного буфера, внутрь которого помещена ячейка для титрования. Суть работы кислородного буфера заключается в том, что парциальное давление кислорода внутри него

поддерживается равным давлением кислорода в измерительной ячейке при помощи кислородного датчика, насоса и регулятора Zirconia 318 и, таким образом, устраняется перенос кислорода внутрь/из ячейки из/в окружающей(ую) атмосферу за счёт кислородной проницаемости керамики $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$, что повышает точность метода. Описываемая установка была полностью компьютеризирована и работает под управлением программы, написанной в среде LabView 8.5.

1.3.2 Метод термогравиметрии

Термогравиметрические измерения (ТГ) проводили на различных термовесах: (1) STA 409 PC Luxx (Netzsch GmbH, Германия) и (2) DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия). Для задания необходимого $p\text{O}_2$ в ТГ-установках (1) и (2) использовали специальный смеситель газов или электрохимический блок, подобный изображённому на рисунке 1.1. Дополнительный контроль $p\text{O}_2$ осуществляли при помощи датчика из $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, размещённого в непосредственной близости от образца внутри термовесов.

Образец известной массы (1-2 г) помещали в термовесы, задавали необходимое парциальное давление кислорода путём пропускания газовой смеси определённого состава, а затем фиксировали изменение массы образца при постоянном давлении кислорода в зависимости от температуры как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. О достижении равновесия судили по совпадению политерм массы, определённых в обоих режимах при неизменном $p\text{O}_2$. По завершении политермических измерений при заданном $p\text{O}_2$ в системе его изменяли до нового значения и повторяли цикл измерений снова. Расширенная неопределённость ($k=2$, $\alpha=0.95$) измерения массы образца составляла ± 10 мкг. Изменение кислородной нестехиометрии образца оксида при изменении температуры рассчитывали по известной формуле:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta m \cdot M_{\text{обр}}}{m_0 \cdot M_{\text{O}}}, \quad (1.6)$$

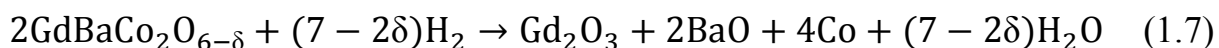
где Δm – изменение массы образца; m_0 – исходная масса образца; $M_{\text{обр}}$ – молярная масса образца; M_{O} – молярная масса атома кислорода.

1.3.3 Определение абсолютной кислородной нестехиометрии оксидов

Методами кулонометрического титрования и ТГ определяют только изменение кислородной нестехиометрии как функции Т и pO_2 . Для перехода в абсолютную шкалу необходимо определение абсолютного значения индекса нестехиометрии по кислороду при любых фиксированных значениях Т и pO_2 внутри исследованного интервала. Это значение в настоящей работе было определено двумя независимыми методами: окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления оксида в токе водорода в термогравиметрической установке.

1.3.3.1 Метод прямого восстановления оксида водородом

Образец двойного перовскита разогревали в ТГ-установке до температуры 1000-1200 °С в атмосфере сухого водорода и дожидались установления постоянной массы (не менее 5 часов). Водород получали непосредственно во время эксперимента электролизом воды в промышленном генераторе САМ-1. Установившееся постоянное значение массы образца фиксировали и затем использовали для расчета абсолютной нестехиометрии оксида, например, для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ по уравнению реакции:



с использованием соотношения:

$$\delta = \frac{g \cdot M - a \cdot (0.5 \cdot M_{Gd_2O_3} + M_{BaO} + 2 \cdot M_{Co})}{g \cdot M_O}, \quad (1.8)$$

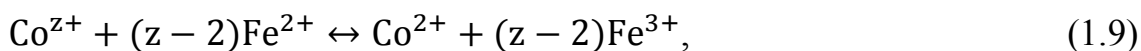
где g – масса восстановленного образца, a – масса образца оксида до восстановления, M – молярная масса стехиометрического оксида, $M_{Gd_2O_3}$ – молярная масса оксида гадолиния, M_{BaO} – молярная масса оксида бария, M_{Co} – молярная масса кобальта, M_O – молярная масса кислорода.

Расширенная неопределённость ($k=2$, $\alpha=0.95$) измерения индекса кислородной нестехиометрии методом восстановления в токе водорода составляет ± 0.005 .

1.3.3.2 Метод окислительно-восстановительного титрования

Абсолютное значение кислородной нестехиометрии было также определено 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 индикаторного электрода от одной капли раствора титранта. В качестве титранта использовали стандартный раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, который готовили по точной навеске вещества [25]. Измерения для каждого состава проводили в шести параллелях.

Определение содержания кислорода в кобальтитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ проводили путем обратного титрования дихроматом калия избытка соли Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ («х.ч.»), оставшегося после восстановления Co^{z+} ионов (1.9), согласно уравнению реакции:



где z – средняя степень окисления Со-ионов в сложном оксиде $RBaCo_2O_{6-\delta}$.

Для этого оксид (~ 0.1 г) и соль Мора (~ 0.4 г), взятую в избытке, растворяли при нагревании в 4N соляной кислоте, после чего непрореагировавший избыток $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ оттитровывали 0.1 N раствором дихромата калия, измеряя ЭДС после прибавления очередной порции титранта. По результатам титрования можно рассчитать абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии по уравнению:

$$\delta = \frac{3m_{окс} - \left(\left(\frac{m}{M_{\text{э}}} \right)_{\text{сМ}} - (NV)_{K_2Cr_2O_7} \right) M_{окс}}{2m_{окс} - \left(\left(\frac{m}{M_{\text{э}}} \right)_{\text{сМ}} - (NV)_{K_2Cr_2O_7} \right) M_O}, \quad (1.10)$$

где $m_{окс}$ – масса исследуемого образца, $M_{окс}$ – молярная масса образца стехиометричного по кислороду, $m_{\text{сМ}}$ и $M_{\text{сМ}}$ – масса и молярная масса соли Мора, соответственно, $N_{K_2Cr_2O_7}$ – концентрация 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.

Расширенная неопределённость ($k=2$, $\alpha=0.95$) измерения индекса кислородной нестехиометрии методом окислительно-восстановительного титрования составляет ± 0.02 .

1.4 Калориметрические измерения

1.4.1 Измерение изобарной теплоёмкости при низких температурах

Изобарная теплоёмкость двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в диапазоне температур 6-350 К измерена методом адиабатной калориметрии при помощи автоматического адиабатного калориметра БКТ-3 (АОЗТ «Термис», Россия). Устройство калориметра и подробная методика измерений изложены в [26].

Измерения теплоемкости проводились в режиме нагрева с шагом 0.1-3 К. Контейнер с образцом был заполнен гелием ($p_{\text{He}}(298 \text{ К}) = (10 \pm 2) \text{ кПа}$), который служил теплообменным газом. Высокий вакуум внутри калориметрической ячейки поддерживался с помощью криосорбции с использованием эффективного угольного геттера. Для измерений было использовано $\sim 1.5 \text{ г}$ образца. Массы образцов определяли при помощи весов Mettler (расширенная неопределённость $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$). Температура калориметра регистрировалась с помощью железородиевого термометра сопротивления ($R_{273.1} \approx 50 \text{ Ом}$) с чувствительностью 0.005 К. Разность температур между контейнером и адиабатическим экраном контролировалась четырех-спайной термопарой (Cu + 0.1 мас.% Fe)-Хромель с чувствительностью 0.003 К.

Работоспособность калориметра была проверена с использованием высокочистой меди (массовая доля 0.99995) и хроматографически чистого н-гептана. Отклонение измеренных значений теплоёмкости от табличных [27,28] не превышает 2% в интервале (7-20) К; 1% в интервале (20-40) К; 0.4% в интервале (40-80) К; (0.2-0.3) % в интервале (80-300) К; 1% в интервале (300-350) К.

Воспроизводимость результатов подтверждена многократными измерениями температурной зависимости теплоемкости. Было обнаружено, что результаты этих измерений совпадают между собой в пределах отклонений, указанных выше.

Измерения выполнены в Лаборатории термохимии Химического факультета Московского государственного университета совместно с к.х.н., в.н.с. А.И. Дружининой.

Изобарная теплоёмкость $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ измерена методом релаксационной калориметрии на установке PPMS (Quantum Design, США) в диапазоне температур 2-300 К. Небольшой (около 5-10 мг) спечённый кусочек образца, взвешенный на микровесах SECURA26-1ORU (Sartorius, Германия, расширенная неопределённость $\pm 4 \cdot 10^{-6}$ г), помещали непосредственно на платформу держателя, покрытую смазкой Apiezon N. Чтобы учесть вклад держателя образца и вакуумной смазки Apiezon N предварительно были выполнены холостые эксперименты (без образца).

Работоспособность установки, как и в случае адиабатного калориметра, была проверена с использованием образца высокочистой меди (массовая доля 0.99995). Отклонение измеренных значений теплоёмкости особо чистой меди от табличных [27] не превышает 2% во всём рабочем диапазоне температур.

Измерения выполнены на кафедре Магнетизма и магнитных наноматериалов Института естественных наук и математики Уральского федерального университета совместно с к.ф.-м.н., доц. Д.С. Незнахиным.

1.4.2 Измерение приращения энтальпии при нагревании образцов двойных перовскитов

Приращение энтальпии при нагревании образцов двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в воздушной атмосфере в диапазоне температур 298-1273 К измеряли методом смешения при помощи калориметра МНТС 96EVO (Setaram, Франция) в дроп-режиме. Для этого предварительно взвешенные (весы SECURA26-1ORU, Sartorius, Германия, расширенная неопределённость $\pm 4 \cdot 10^{-6}$ г) небольшие кусочки (10-20 мг) спечённых керамических образцов двойных перовскитов сбрасывали в платиновый тигель, помещенный в измерительную ячейку, нагретую до заданной температуры. При этом регистрировали количество выделяемой/поглощаемой теплоты. Измерения

проводили в 6 параллелях для каждого соединения при каждой исследованной температуре в диапазоне 373-1273 К. Калориметр калибровали непосредственно во время эксперимента, сбрасывая стандартные образцы монокристаллического сапфира известной массы.

В предварительных экспериментах по проверке работоспособности калориметра в качестве образца использовали высокочистое золото (массовая доля 0.9999). В результате установлено, что отклонение измеренных значений приращения энтальпии при нагревании золота от табличных [29] не превышает 2-3% во всём диапазоне рабочих температур.

1.4.3 Исследование фазовых переходов в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

Термодинамику фазовых переходов в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в диапазоне температур 298-873 К в атмосфере воздуха изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием специально сконструированного ДСК-калориметра, схема которого представлена на рисунке 1.3.

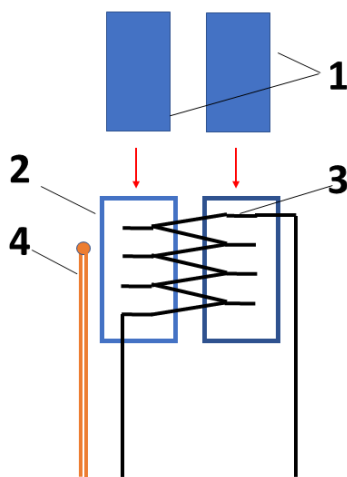


Рисунок 1.3 – Схема измерительной ячейки ДСК-калориметра: 1 – Pt тигли; 2 – корундовые стаканы; 3 – термобатарей; 4 – термопара.

Калориметрическая ячейка (см. рисунок 1.3) состояла из двух одинаковых корундовых стаканов, соединённых 16-ти спайной термобатареей хромель-алюмелевых термопар. На каждом стакане жёстко закреплено по 8 спаев, охватывающих боковую поверхность каждого стакана, как показано на рисунке 1.3.

В корундовые стаканы плотно вставляются два платиновых тигля, в один из которых помещали ~ 0.7 г исследуемого образца $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$. Второй тигель в ходе измерений оставался пустым. ЭДС термобатареи измеряли мультиметром Agilent 34401A. Калориметрическая ячейка размещалась в изотермической зоне трубчатой электропечи вблизи измерительной термопары хромель-алюмель. Температура в печи контролировалась регулятором Термодат 12К3. Печь снабжена герметичными фланцевыми соединениями, обеспечивающими подвод и отвод газовой смеси для создания необходимой атмосферы вокруг образца в ходе измерений.

Измерения методом ДСК проводили при скорости нагрева $2 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ в потоке $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ сухого воздуха ($\lg(p\text{H}_2\text{O}/\text{атм}) = -3.5$). Входящий воздух осушали пропусканием через колонку с предварительно отожженными цеолитами.

ДСК-эксперимент повторяли не менее 3 раз. За температуру фазового перехода принимали температуру, соответствующую пересечению базовой линии, экстраполированной в область пика, и касательной, проведенной через точку перегиба на левом плече пика на кривой ДСК.

Калибровку измерительной установки по температуре и чувствительности проводили по плавлению высокочистых металлов (массовая доля не менее 0.9999). В ходе калибровочных экспериментов сканирование вели со скоростью нагрева $2 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, атмосфера – воздух ($\lg(p\text{H}_2\text{O}/\text{атм}) = -3.5$), поток $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

1.4.4 Калориметрия растворения

Для измерения теплот растворения в настоящей работе использовался калориметр типа Нернста с изотермической оболочкой. Схема установки изображена на рисунке 1.4. В качестве калориметрической жидкости использовали 4N раствор HCl с добавлением, дигидрохлорида гидразина (1 г/200 мл) или KI (4 г/200 мл). Объём растворителя составлял $\sim 1500 \text{ см}^3$. Калориметр калибровали, пропуская ток через резистивный нагреватель, погружённый в калориметрическую жидкость. Температуру калориметра измеряли полупроводниковым термометром сопротивления. В качестве источника постоянного тока использовали Agilent U3606 (Agilent, США), сопротивление

терморезистора измеряли мультиметром Agilent 34401A (Agilent, США). Подъём температуры в калориметре в ходе эксперимента определяли с учётом поправки на теплообмен, которую вычисляли по формуле Реньо-Пфаундлера [30]. Все измерения выполнены при температуре (298.0 ± 0.5) К.

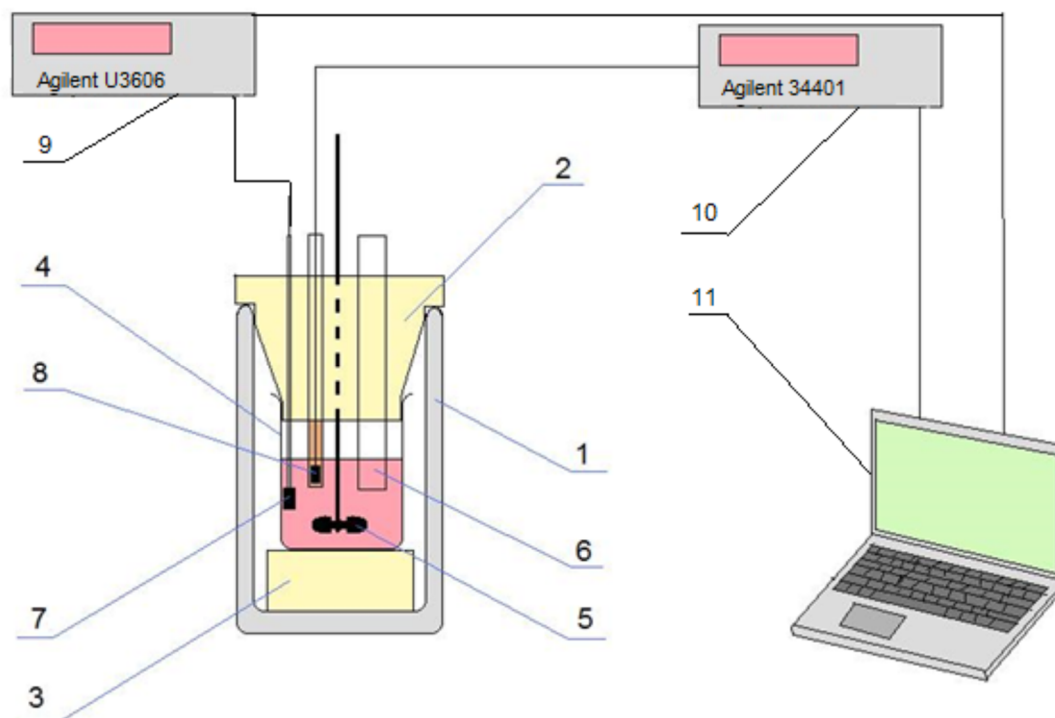


Рисунок 1.4 – Калориметрическая установка: 1 – сосуд Дьюара, 2 – крышка из пенопласта, 3 – подставка из пенопласта, 4 – стеклянный стакан, 5 – стеклянная мешалка, 6 – устройство для введения ампул, 7 – калибровочный нагреватель, 8 – термометр-сопротивления, 9 – источник постоянного тока Agilent U3606 (Agilent, США), 10 – мультиметр Agilent 34401 (Agilent, США), 11 – ЭВМ

Для проверки собранного и откалиброванного калориметра проводили измерение теплоты растворения KCl (чистота >99.8 %масс.) в воде. В результате для теплоты растворения KCl при бесконечном разведении получено значение (17.25 ± 0.03) кДж·моль⁻¹, что хорошо согласуется со справочным значением (17.22 ± 0.04) кДж·моль⁻¹ [31].

1.5 Измерение термического расширения

Термическое расширение двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) измеряли дилатометрически при помощи прибора DIL 402 C (Netzsch, Германия) в диапазоне температур 298-1273 К в атмосфере воздуха при скорости нагрева/охлаждения $100 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Образцы представляли собой бруски с размерами $25 \times 3 \times 3 \text{ мм}^3$ (приготовление, см. раздел 1.1.3).

1.6 Исследование электрохимических характеристик катодов

$R_{1-x}La_xBaCo_{2-y}Fe_yO_{6-\delta}$ (R – Pr, Gd; x=0, 0.2; y=0-0.6)

1.6.1 Подготовка электрохимических ячеек

Электрохимические характеристики катодов $R_{1-x}La_xBaCo_{2-y}Fe_yO_{6-\delta}$ (R – Pr, Gd; x=0, 0.2; y=0-0.6) исследовали в контакте с твёрдым протон-проводящим электролитом состава $BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_3$ (BZCY), содержащим 1 мас.% NiO в качестве спекающей добавки. Электрохимические ячейки представляли собой диски из электролита с нанесёнными на поверхность электродами.

Для приготовления электролитных керамических дисков использовали процесс реакционного спекания. Для этого порошки $BaCO_3$, ZrO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 и NiO чистотой не менее 98 % (масс.) смешивали в стехиометрических количествах и перетирали в шаровой мельнице в среде изопропанола в течение 18 ч при скорости вращения 250 об·мин⁻¹. Для этого использовалась размольная гарнитура из диоксида циркония. После перетирания суспензию сушили при 80 °С. Полученный сухой порошок смешивали с органическим связующим (Paraloid B-60/B-72, Kall-Nor AS) и перетирали в агатовой ступке до однородности. Далее порошок со связующим подвергали одноосному холодному прессованию в таблетки диаметром 20 мм при 140 МПа и спекали на слое порошка BZCY при 1580 °С в течение 15 часов. Скорость нагрева/охлаждения составляла 180 К·ч⁻¹. Полученные таким образом керамические диски $BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_3$ диаметром 18 мм имели плотность 90-95% от теоретической и были свободны от трещин. Фазовый состав керамики контролировали методом рентгенофазового анализа.

Электроды готовили двухслойными: первый, более тонкий слой, непосредственно контактирующий с поверхностью электролитного диска, и второй – более толстый слой. Суспензию для нанесения 1-го слоя электрода готовили перетиранием в шаровой мельнице при 250 об·мин⁻¹ в течение 18 часов 1 г порошка электродного материала в среде изопропанола с добавлением 0.09 г поливинилпирролидона (марки «K15», Fluka AG) в качестве диспергирующего агента. Использовалась размольная гарнитура из оксида циркония.

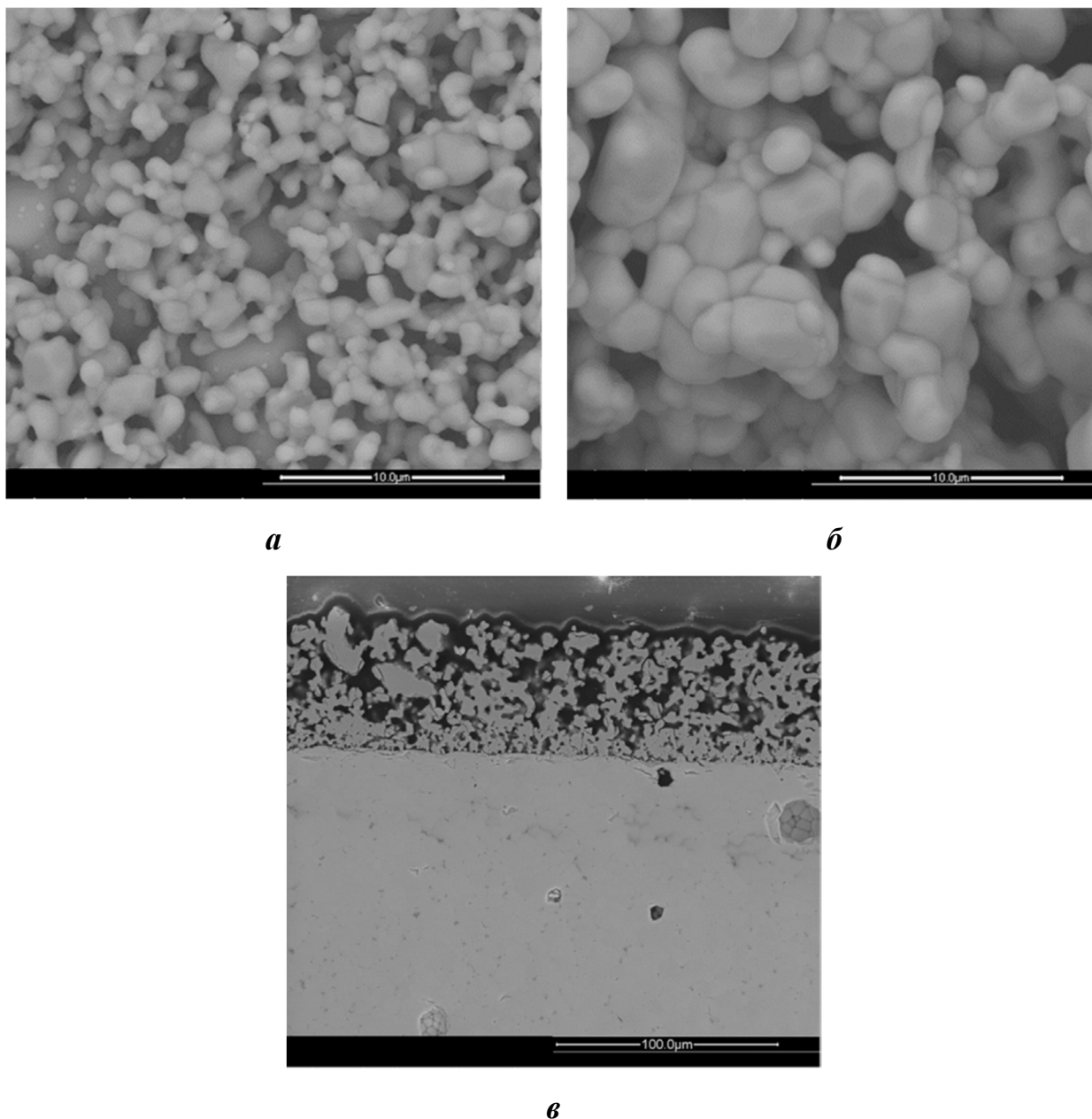


Рисунок 1.5 – Электронные микрофотографии электрохимической ячейки: (а) поверхность 1-го электродного слоя; (б) поверхность 2-го электродного слоя; (в) срез электрохимической ячейки (электролит снизу). Катодный материал – $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, электролит – $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$.

По окончании перетирания суспензию оставляли стоять в покое не менее 2 ч для оседания наиболее крупных частиц. Полученную после отстаивания суспензию наносили по каплям (с промежуточным подсушиванием) на поверхность спечённых электролитных дисков до получения однородного функционального слоя толщиной 10-15 мкм из субмикронного порошка электродного материала.

Поверх 1-го слоя методом трафаретной печати наносили второй толщиной 40-45 мкм из того же электродного материала. Пасту для второго слоя готовили путем смешивания предварительно перетертого в шаровой мельнице порошка со связующим Nextech. Полученные электролитные диски с двухслойными электродами диаметром 10 мм и подвергали спекали при 1150 °С в течение 3 часов при скорости нагрева/охлаждения 100 К·мин⁻¹.

Платиновые противэлектрод диаметром 10 мм и кольцевой электрод сравнения на краю электролитного диска готовили, нанося кистью платиновую пасту (Metalor 6926) на нижнюю сторону электролитного диска. Готовая электрохимическая ячейка окончательно отжигалась при 1100 °С в течение 1 ч. Электронные микрофотографии различных электродных слоёв и среза одной из исследованных электрохимических ячеек представлены на рисунке 1.5.

1.6.2 Измерение поляризационного сопротивления

Подготовленные электрохимические ячейки закрепляли в держателе образцов установки ProboStat (NorECs, Норвегия), как показано на рисунке 1.6. В качестве контактов использовали золотую сетку, прижимаемую к поверхности исследуемого электрода пружиной. Электрод сравнения и противэлектрод контактировали с платиновой сеткой. Поляризационное сопротивление приготовленного катода измеряли в 3-х электродном режиме методом импедансной спектроскопии с помощью анализатора Solartron 1260 (Solartron, Великобритания), соединенного с потенциостатом Solartron 1287 (Solartron, Великобритания). Измерения выполнены в диапазоне температур 500-700 °С при среднеквадратичной амплитуде возбуждающего сигнала 15 мВ в диапазоне частот $2.5 \cdot 10^5$ - $5 \cdot 10^{-4}$ Гц при напряжении разомкнутой цепи.

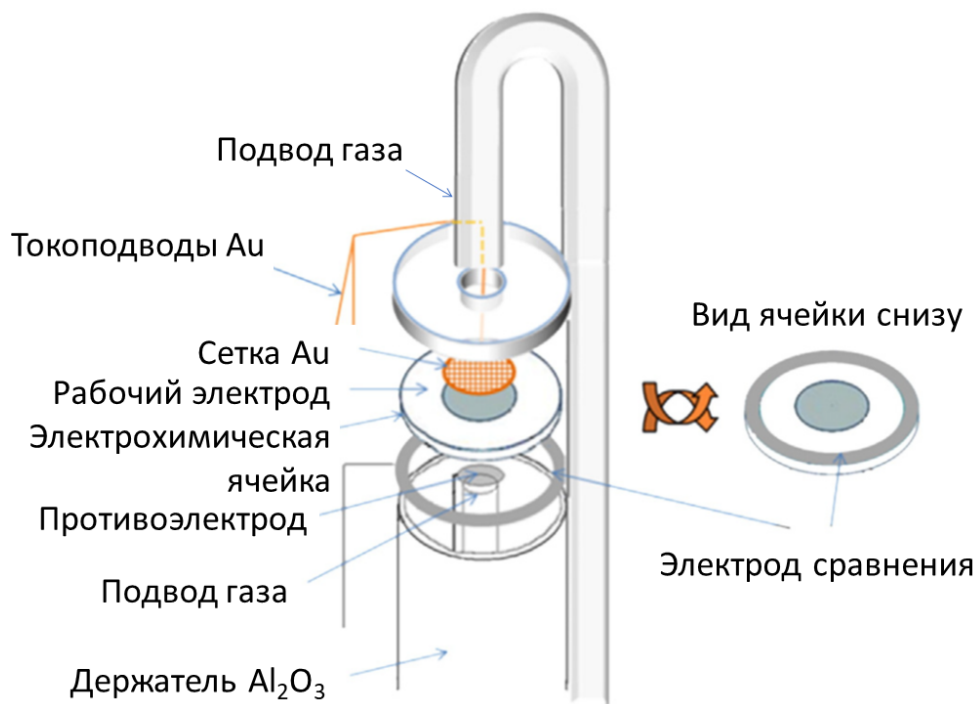


Рисунок 1.6 – Схема измерительной ячейки для исследования поляризационного сопротивления катодов.

Измерения выполнены в Университет Осло, Норвегия, в группе проф. Трулса Норби совместно с Рагнаром Страндбакке, PhD.

2 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ



2.1 Состояние вопроса

Кристаллическая структура оксидов $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где $\text{RE}=\text{Pr-Ho}$, впервые подробно исследована в работе [1]. Методами рентгеновской и электронной дифракции исследованы образцы $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, синтезированные на воздухе и медленно охлажденные до комнатной температуры. Параметры кристаллической структуры, определенные в [1] представлены в таблице 2.1. Показано, что элементарная ячейка этих сложных оксидов удвоена вдоль оси c по сравнению с «простыми» перовскитами, рассмотренными в предыдущих разделах. Это удвоение вызвано послойным чередованием катионов бария и лантаноида вдоль указанной оси. Кроме того, для образцов, содержащих крупные катионы РЗЭ (от Pr до Tb), на электронограммах были обнаружены дополнительные сверхструктурные рефлексы, указывающие на удвоение элементарной ячейки также и вдоль оси b , что отвечает сверхструктуре $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (где a_p – параметр «простой» кубической ячейки). В свою очередь, для образцов двойных перовскитов, содержащих относительно маленькие катионы РЗЭ (Y, Ho и Dy), происходит утроение параметров a и b , приводящее к сверхструктуре $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ [1]. К аналогичным выводам пришли и авторы [32-34], изучавшие YBaCo_2O_5 .

Таблица 2.1. Параметры структуры оксидов $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [1].

Параметр	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
$a, \text{\AA} (a_p)$	3.9019(1)	3.8969(1)	3.8862(1)	3.8834(1)	3.8747(1)	3.8667(1)	3.8763(1)	3.8734(1)
$b, \text{\AA} (a_p)$	3.9061(1)	3.9015(2)	3.9085(1)	3.9159(2)	3.9106(1)	3.9076(1)	3.8789(3)	3.8719(2)
$c, \text{\AA} (2a_p)$	7.6306(1)	7.6115(1)	7.5661(1)	7.5406(2)	7.5338(1)	7.5164(1)	7.5036(2)	7.4959(1)
δ	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7
Сверхструктура	$a_p \times 2a_p \times 2a_p$						$3a_p \times 3a_p \times 2a_p$	

Тип сверхструктуры, образующийся в каждом конкретном случае, как показали авторы [1], определяется упорядочением кислородных вакансий и, соответственно, зависит от содержания кислорода в двойных перовскитах. Например, удвоение элементарной ячейки вдоль оси **b** с образованием сверхструктуры $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеет место в окрестности содержания кислорода 5.5. При этом вакантные кислородные позиции в слое РЗЭ регулярно чередуются вдоль оси **b** с занятыми. При содержании кислорода существенно меньшем или большем 5.5, элементарная ячейка оксида удвоена только вдоль оси **c** вследствие чередования Gd и Ba [1]. К сходным выводам о взаимосвязи типа образующейся сверхструктуры с содержанием кислорода пришли и авторы работ [2,35,36]. Так, например, для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ показано, что степень ромбических искажений элементарной ячейки существенно зависит от δ и достигает своего максимума при $\delta=0.5$, как показано на рисунке 2.1, вследствие упорядочения кислородных вакансий вдоль оси **b** [35].

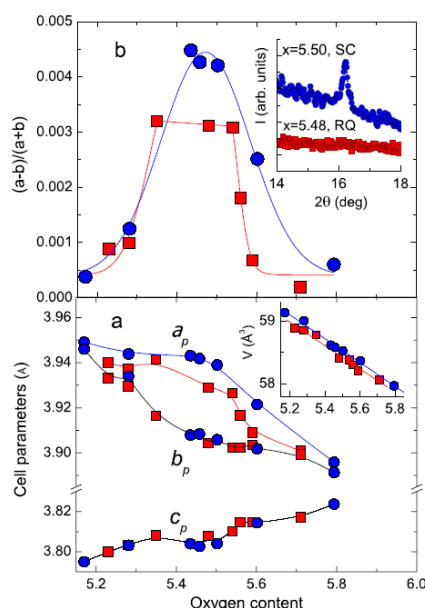


Рисунок 2.1 – Параметры кристаллической решётки $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (а) и степень ромбических искажений (б) в зависимости от содержания кислорода [35].

Аналогично для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [2], $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [37]: в интервале содержаний кислорода 5.0-5.45 и больше 5.6 кристаллическая структура

описана в рамках пространственной группы $P4/mmm$, т.е. только с удвоенным параметром c [2,37], как и для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при $0.78 < \delta < 0.98$ [38]; в интервале содержаний кислорода 5.45-5.60 – в рамках пространственной группы $Pmmm$ с дополнительно удвоенным параметром ячейки b , вследствие упорядочения кислородных вакансий [2,37] (рисунок 2.2).

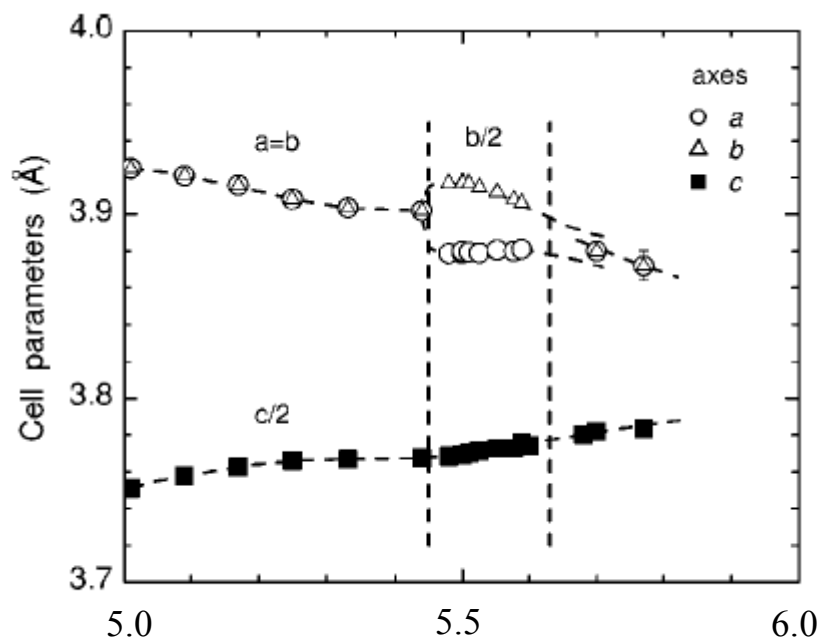


Рисунок 2.2 – Параметры элементарной ячейки $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от содержания кислорода [2].

Интересной особенностью двойных перовскитов $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является преимущественное образование кислородных вакансий в слоях редкоземельного элемента. При этом комплектному по кислороду оксиду отвечает полное заполнение всех вакантных позиций в слое РЗЭ, а при содержании кислорода $6-\delta=5.0$ слой РЗЭ оказывается полностью обескислороженным. Впервые на эту особенность обратили внимание авторы [1], которые пришли к этому заключению на основании косвенных рассуждений. Позднее, однако, преимущественная локализация кислородных вакансий в слоях РЗЭ была доказана методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [39].

Изменение кристаллической структуры двойных перовскитов с температурой в воздушной атмосфере изучалось в ряде работе [3,40-44] методом

«in situ» PCA. В целом подтверждены выводы, полученные на закалённых образцах. Так, например, дифрактограммы $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в области температур ниже 525°C могут быть проиндексированы в пр. гр. $R\bar{3}m$, т.к. содержание кислорода в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при этих условиях близко к 5.5 [3]. При дальнейшем нагревании пространственная группа изменяется на $R4/m\bar{3}m$ из-за нарушения упорядочения кислородных вакансий вдоль оси b , происходящего вследствие уменьшения содержания кислорода в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [3].

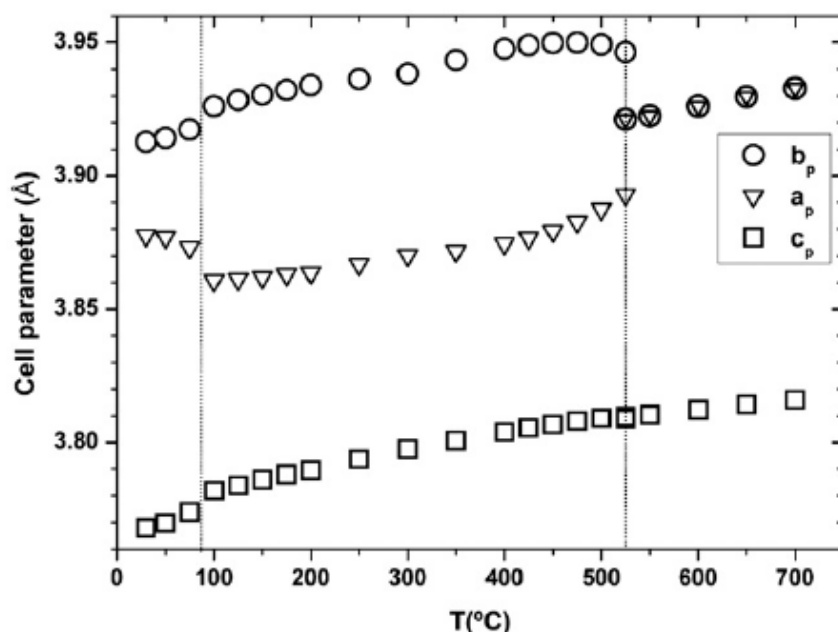


Рисунок 2.3 – Зависимость параметров псевдокубической ячейки $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры на воздухе [3].

На рисунке 2.3 представлено изменение параметров псевдокубической ячейки $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по данным [3]. Кроме того, при температуре 75°C был обнаружен [3] фазовый переход с сохранением ромбической симметрии кристаллической решетки. При этой же температуре в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ был найден и переход типа «изолятор-металл» [3]. Наличие и температуры указанных двух фазовых переходов дополнительно подтверждены методом ДТА [3].

Допирование двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по подрешёткам A и B приводит к изменению содержания кислорода [43,45-55] и, как следствие, может приводить к изменению кристаллической структуры, однако поведение

допированных образцов ничем не отличается от такового незамещённых с одинаковым содержанием кислорода.

Необходимо подчеркнуть, что к моменту начала настоящей работы кристаллическая структура двойных перовскитов в основном была исследована вблизи комнатной температуры, исследования при других температурах были выполнены только для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [3] и только в атмосфере воздуха. Информация о влиянии температуры на кристаллическую структуру других двойных кобальтитов отсутствовала, равно как и не проводилось *in situ* дифракционных исследований в атмосферах с различным составом по кислороду ($p\text{O}_2$), что и обусловило проведение таких работ нами.

2.2 Результаты и обсуждение

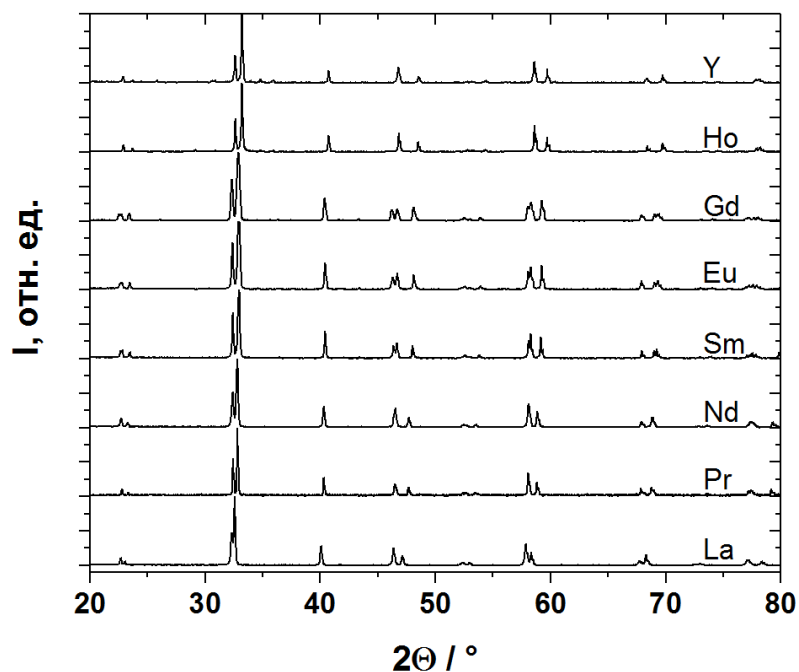
2.2.1 Кристаллическая структура при комнатной температуре

Дифрактограммы незамещенных двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – РЗЭ) при комнатной температуре непосредственно после синтеза показаны на рисунке 2.4 а. Они были проиндексированы в рамках ромбической (пр. гр. Pmmm) или тетрагональной (пр. гр. P4/mmm) симметрии. В качестве примера на рисунке 2.4 б представлен результат полнопрофильного анализа для $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.926}$. Параметры элементарных ячеек, уточненные методом Ритвельда, приведены в таблице 2.2 и на рисунке 2.5. Там же дано содержание кислорода во всех образцах, и соответствующие им пространственные группы.

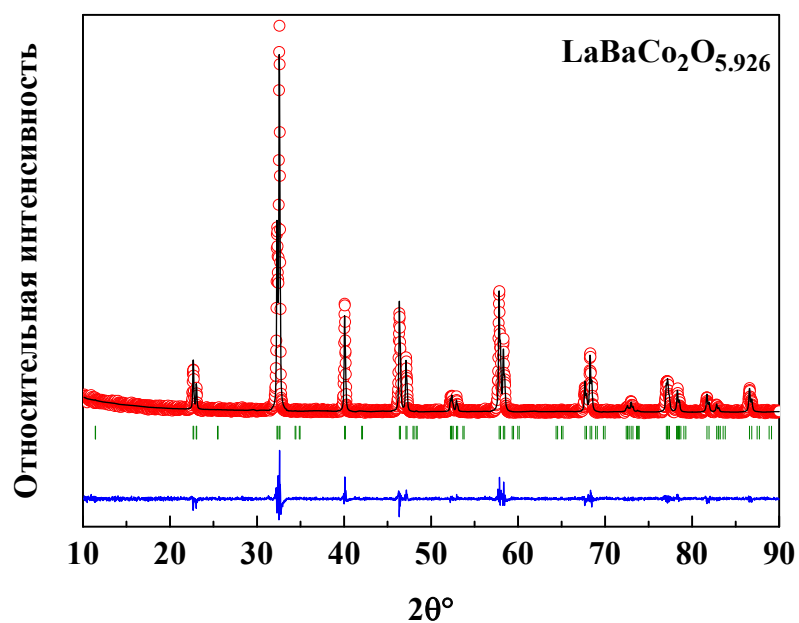
Таблица 2.2 – Параметры элементарных ячеек и содержание кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ непосредственно после синтеза при 25 °С.

R	Пространственная группа	Соотношение параметров ячейки *	a, Å **	b, Å **	c, Å **	6-δ ***
La	P4/mmm	$a_p \times a_p \times 2a_p$	3.900(1)		7.710(5)	5.926
Pr			3.904(3)		7.629(6)	5.770
Nd			3.903(1)		7.614(1)	5.650
Sm	Pmmm	$a_p \times 2a_p \times 2a_p$	3.886(1)	7.833(1)	7.560(1)	5.620
Eu			3.882(1)	7.828(2)	7.546(1)	5.540
Gd			3.875(1)	7.822(1)	7.533(1)	5.515
Ho	P4/mmm	$3a_p \times 3a_p \times 2a_p$	11.655(1)		7.481(1)	5.345
Y			11.611(1)		7.485(1)	5.330

* a_p – параметр кубической элементарной ячейки «простого» перовскита; ** Расширенная неопределённость при 95% вероятности ± 0.0001 - 0.0002 Å; *** Расширенная неопределённость при 95% вероятности ± 0.005 .



а



б

Рисунок 2.4 – (а) Дифрактограммы незамещенных двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{РЗЭ}, \text{Y}$) при комнатной температуре непосредственно после синтеза; (б) Результат полнопрофильного анализа дифрактограммы $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.926}$: точки – данные эксперимента; зеленые штрихи – положения разрешенных рефлексов для данной фазы; черная линия – профиль, вычисленный по методу Ритвельда; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

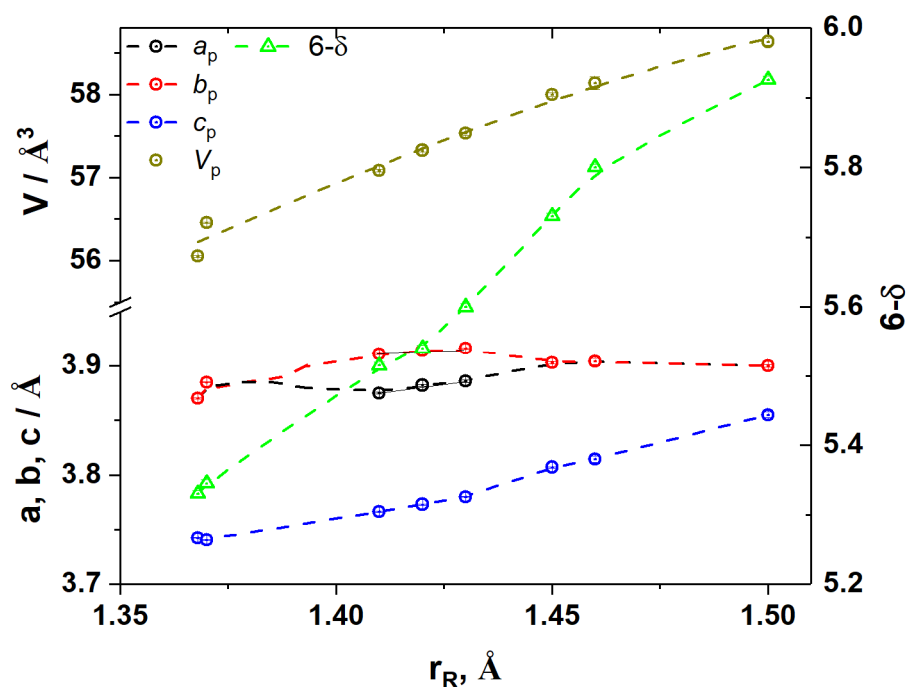


Рисунок 2.5 – Параметры ячеек и содержание кислорода в синтезированных образцах двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Погрешность не превышает размеров точки. Линии проведены для удобства восприятия.

Как следует из таблицы 2.2, с уменьшением радиуса лантаноида закономерно снижается содержание кислорода в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, и изменяется симметрия решетки, что хорошо согласуется с результатами [1,2,32-38,43-54]. Естественно, что на содержание кислорода в образцах, полученных медленным охлаждением до комнатной температуры, до некоторой степени влияет предыстория образца (например, скорость его охлаждения) и кинетика обмена кислородом между ним и атмосферой. Тем не менее, наблюдаемое закономерное изменение содержания кислорода слишком значительно, чтобы его можно было списать только на кинетические проблемы, кроме того, как будет показано в разделе 3.2.1, точно такой же тренд прослеживается и при высоких температурах, где влияние указанных факторов незначительно. Что касается изменения симметрии решетки с тетрагональной на ромбическую, то последняя в случае двойных перовскитов обусловлена упорядочением кислородных вакансий, занимающих позиции в слое, содержащем РЗЭ, вдоль оси b . Это происходит в окрестности содержания

кислорода равного 5.5, при котором заполненные и вакантные кислородные позиции чередуются через одну вдоль оси b . Упорядоченное расположение вакансий кислорода нарушается при существенном отклонении содержания кислорода от 5.5. Как видно из таблицы 2.2, это происходит в интервалах $6-\delta < (5.35-5.52)$ и > 5.6 , что, в общем, находится в хорошем согласии с результатами более ранних работ [1,2,32-38].

Изменение параметров ячейки, видимое на рисунке 2.5, может быть объяснено совокупным влиянием двух факторов: уменьшением радиуса катиона РЗЭ и понижением содержания кислорода. Первое приводит к анизотропному уменьшению параметров ячейки и объема, как показали Раутама и Карппинен [56], а второе, как будет показано в разделе 2.2.3, – к расширению элементарной ячейки в плоскости ab и сжатию вдоль оси c . В результате, как видно из рисунка 2.5, параметры a и b в ряду синтезированных образцов двойных перовскитов меняются довольно слабо, в то время как параметр c отчетливо уменьшается в направлении от La до Y, и, как следствие, уменьшается также и объем элементарной ячейки.

Влияние допирования по А- и В-подрешёткам на кристаллическую структуру двойных перовскитов можно проследить на примере образцов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Gd}$) и $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$, рентгеновские дифрактограммы которых представлены на рисунке 2.6, а уточненные параметры ячеек показаны на рисунке 2.7. В рядах замещенных оксидов в общем соблюдаются все закономерности, обсуждавшиеся выше для матричных соединений. Так, при существенном отклонении состава по кислороду от 5.5 ромбическая симметрия решетки (пр. гр. Pmmm) сменяется тетрагональной (пр. гр. P4/mmm), а изменение параметров ячеек с составом сложного оксида определяется теми же факторами, что и в случае недопированных соединений, а именно, разницей радиусов матричного катиона и катиона-допанта и химическим расширением вследствие изменения содержания кислорода.

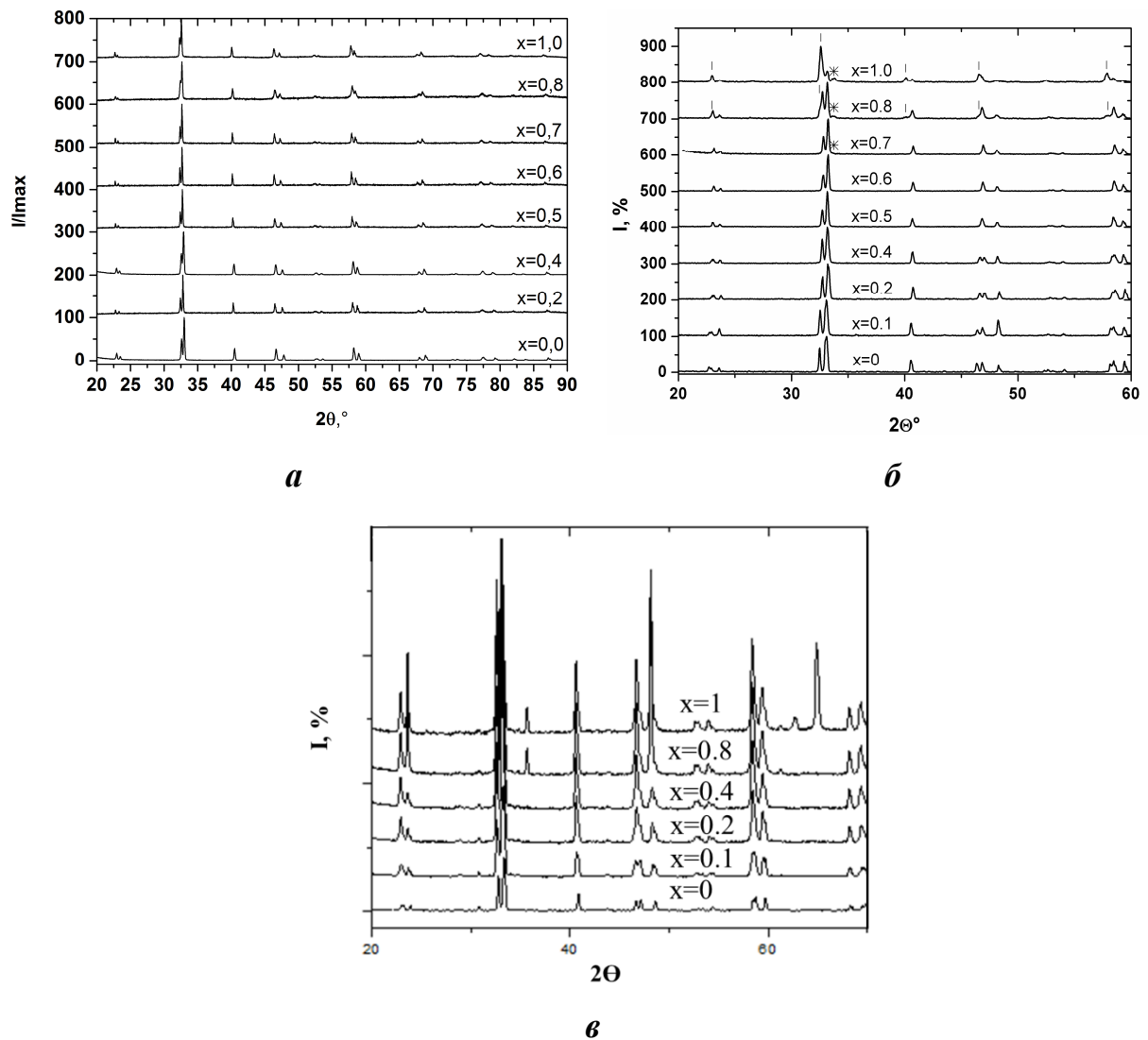


Рисунок 2.6 – Дифрактограммы синтезированных образцов двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr}, \text{Gd}$; $\text{M} - \text{Fe}, \text{Cu}$; $x=0-1$) при комнатной температуре: *a* – $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; *б* – $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; *в* – $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$.

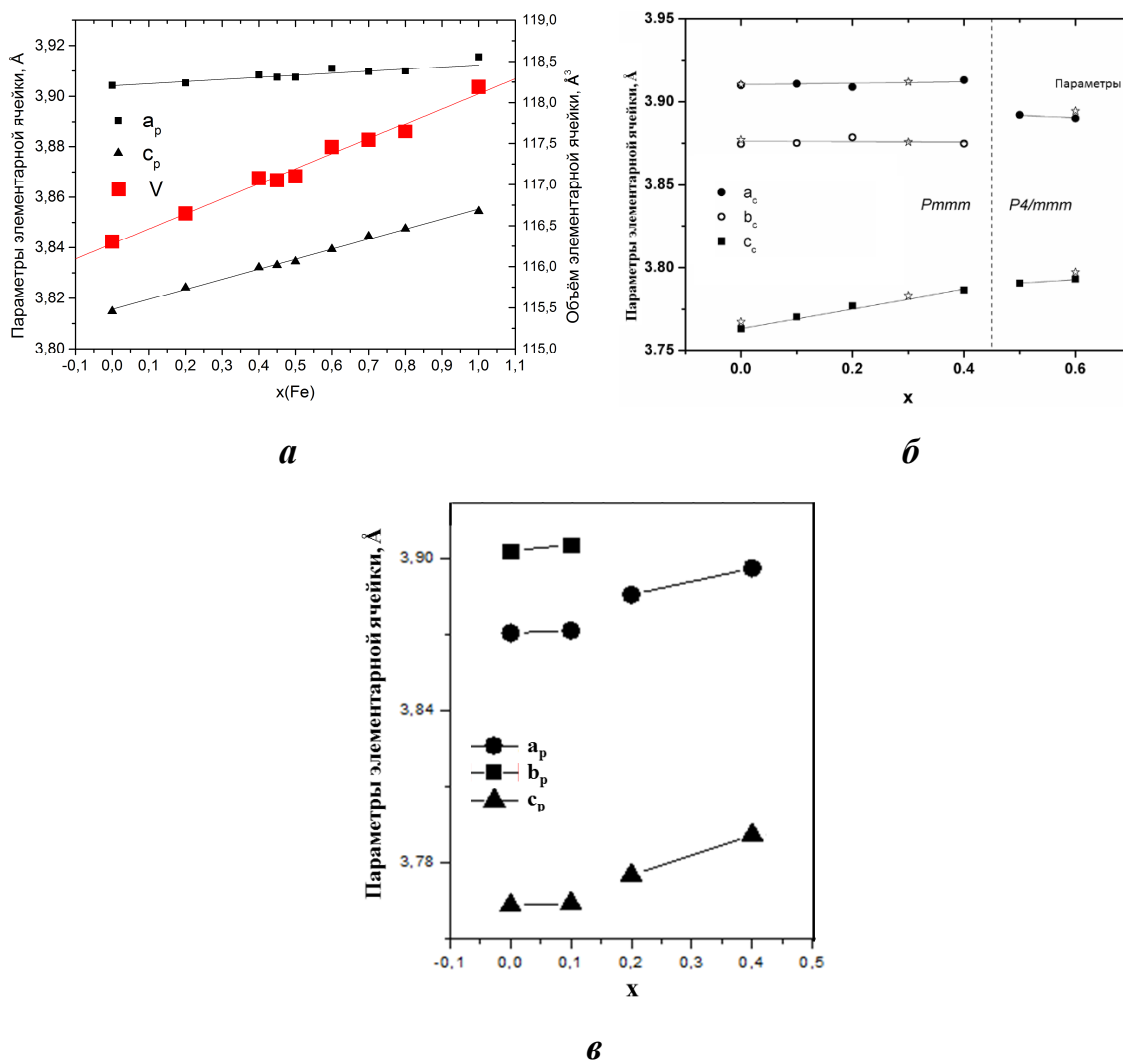


Рисунок 2.7 – Параметры ячеек синтезированных образцов замещенных двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Gd}$; $M - \text{Fe, Cu}$; $x=0-1$): *a* – $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; *б* – $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; *в* – $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$.

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

Однофазные замещенные двойные перовскиты $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Gd}$; $M - \text{Fe, Cu}$) были получены в следующих интервалах составов: для $R = \text{Pr}$ и $M = \text{Fe}$ – $x=0-1$; для $R = \text{Gd}$ и $M = \text{Fe}$ – $x=0-0.6$; для $R = \text{Gd}$ и $M = \text{Cu}$ – $x=0-0.4$. Хотя в литературе сообщается, что в последнем случае могут быть получены образцы с количеством допанта-меди вплоть до $x=1$ [57], нам не удалось подтвердить эти результаты, и все образцы $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ с $x > 0.4$ содержали на дифрактограммах рефлексы примесных фаз неуставленной природы. Кроме того, Муньос-Хиль с соавт. [58]

нашли, что в случае $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ граница области гомогенности по железу лежит при $x=1.2$. По-видимому, расхождение с нашими результатами в данном случае объясняется более высокой температурой синтеза, $1200\text{ }^\circ\text{C}$, использованной авторами [58], что на $100\text{ }^\circ\text{C}$ выше максимальной температуры в наших экспериментах.

2.2.2 О возможности получения твёрдых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

На первый взгляд кажется вполне естественным, что редкоземельные элементы в силу близости радиусов могут замещать друг друга в двойных перовскитах, и можно ожидать образования непрерывных рядов твёрдых растворов типа $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где A и A' – РЗЭ). Однако, в действительности эти предположения подтверждаются только для РЗЭ, стоящих рядом в периодической системе. Например, авторам [59] удалось получить однофазные двойные перовскиты $\text{Pr}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ только для $\text{Ln}=\text{Nd}$ и Sm , в то время как рентгеновские дифрактограммы твёрдых растворов с $\text{Ln}=\text{Eu-Dy}$ помимо основной фазы содержали рефлексы низкой интенсивности, относящиеся к примеси (или примесям) не установленной природы. То же самое можно заключить и в случае $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.3-0.7$) [60]. Стоит отметить, что сами авторы указанных работ [59,60] игнорируют наличие явно примесных (и не индицируемых в рамках использованной тетрагональной пространственной группы $\text{P4}/\text{mmm}$) рефлексов на приводимых дифрактограммах и считают все синтезированные ими твердые растворы однофазными.

Нами исследованы твёрдые растворы $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Первоначально на основании результатов РФА был сделан вывод о возможности их образования при синтезе в атмосфере воздуха. Однако, как показали исследования методом сканирующей электронной микроскопии серия La-замещённых образцов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ демонстрирует микрогетерогенность, которая не всегда может быть надёжно установлена методом РФА. Фактически, как показали микроскопические исследования, нам не удалось синтезировать ни одного полностью однофазного образца с замещением Gd на La. В целом ряде случаев «однофазные» с точки

зрения РФА образцы оказывались на самом деле гетерогенной смесью минимум 2-х фаз. Типичная микрофотография такого образца $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ показана на рисунке 2.8. Видно, что зерна основной фазы покрыты наноразмерными частицами примеси. К сожалению, в силу ограниченности разрешения сканирующего электронного микроскопа и малого размера этих частиц, установить их химический состав методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии оказалось невозможно. Размер же, по-видимому, может быть и одной из причин того, что примесную фазу часто не удаётся обнаружить методом РФА.

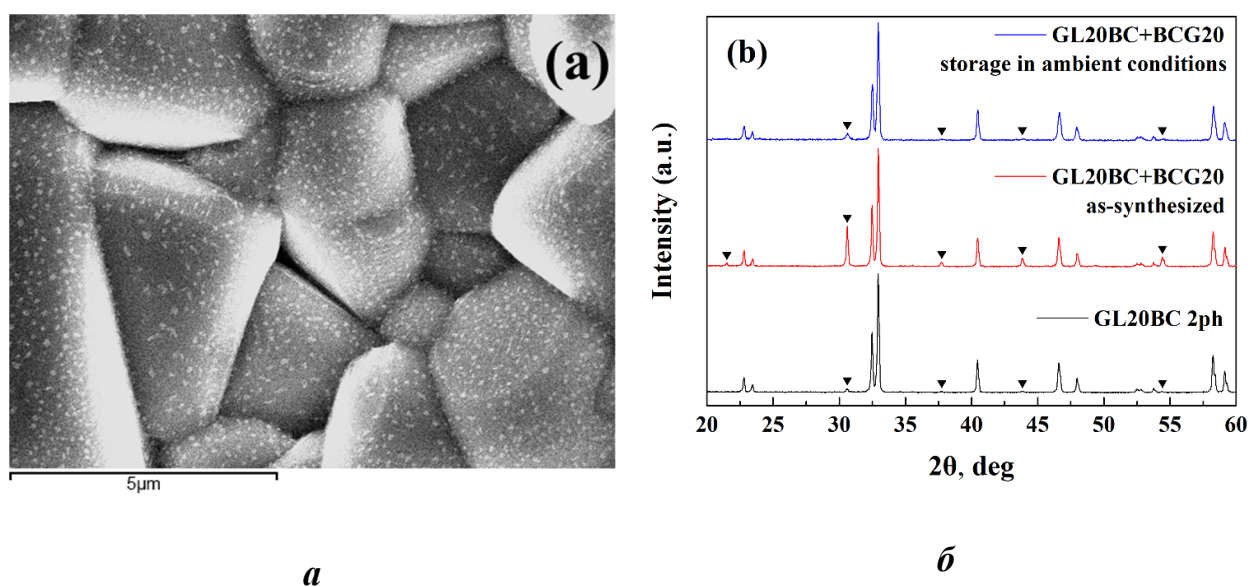


Рисунок 2.8 – (а) Микрофотография скола керамического образца $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, охлажденного на воздухе с 1100 °С до комнатной температуры со скоростью 100 °С/ч; (б) дифрактограммы различных образцов: GL02BC 2ph – стехиометрический $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, GL20BC+BCG20 – $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с добавкой 10 %(мольн.) $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, GL20BC+BCG20-2 – тот же образец после недельной выдержке на воздухе при 30% влажности. Рефлексы $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ обозначены ▼.

Тем не менее, в нескольких случаях удалось зафиксировать слабые рефлексы этой примесной фазы на дифрактограммах $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (см. рисунок 2.8 б). Положение этих рефлексов близко к таковым для кобальтита бария, замещенного

по кобальтовой подрешетке иттрием, $\text{BaCo}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{2.55}$, с кубической перовскитоподобной структурой [61]. К сожалению, о формировании подобной фазы с гадолинием вместо иттрия ничего не известно. Однако, имеется информация [62] о том, что с Nd подобные соединения не обнаружены, что, по-видимому, связано с большой разницей радиусов этого редкоземельного элемента (РЗЭ) и кобальта. В случае же Sm, напротив, образование $\text{BaCo}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ надёжно установлено [62]. Исходя из этого, можно ожидать, что и Gd-замещенные кобальтиты $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ могут быть синтезированы, как, вероятно, и аналогичные соединения с меньшими по размеру РЗЭ. Действительно, удалось получить однофазный образец $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $x=0.2$ (см. рисунок 2.8 б), положения рефлексов на дифрактограмме которого весьма близки к таковым примесной фазы, обнаруженной в $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Причём выяснилось, что $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ не стоек к действию атмосферной влаги и CO_2 при комнатной температуре. Уже недельная выдержка в «обычном» воздухе с влажностью 30%, как видно из дифрактограмм, представленных на рисунке 2.8 б, приводит к тому, что интенсивность дифракционных рефлексов $\text{BaCo}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ значительно снижается, что, естественно, усугубляет отмеченные выше сложности с обнаружением этой примесной фазы методом РФА.

В связи с выделением примесной фазы замещенного кобальтита бария возникает закономерный вопрос о равновесных составах двойного перовскита и $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, образующихся при синтезе номинального состава $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Вполне вероятно, что эти составы зависят от конкретных условий (T , p_{O_2} , x), что видно, например, из того факта, что прокаливание 2-х фазного продукта синтеза $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в азоте ($p_{\text{O}_2} = 10^{-5.3}$ атм) при 1000°C в течение 160 ч приводит к образованию искомого двойного перовскита, что подтверждается результатами и РФА, и СЭМ, как видно на рисунке 2.9.

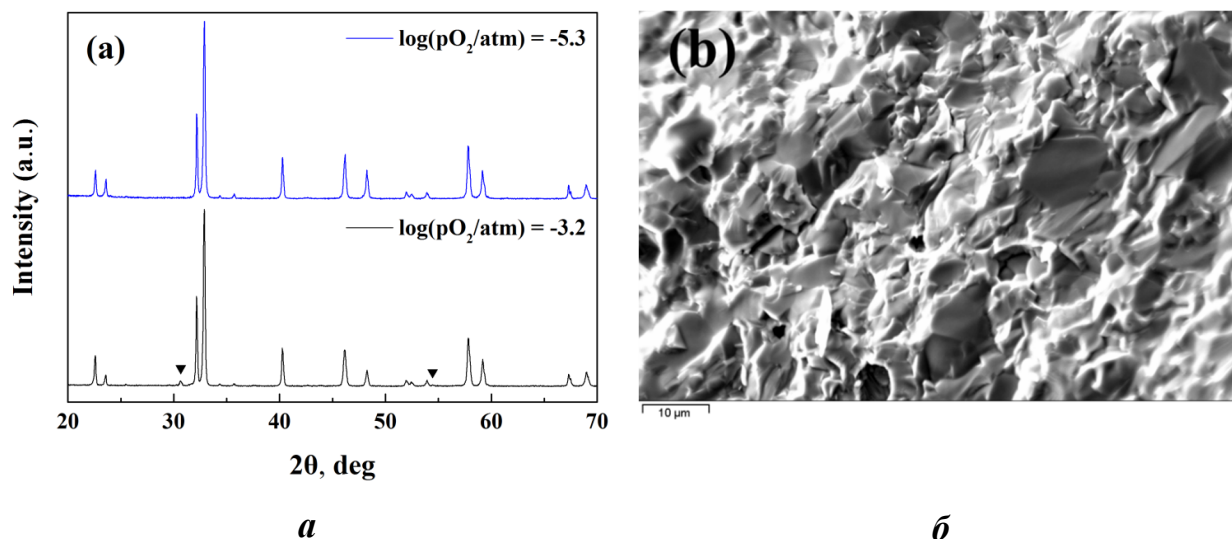


Рисунок 2.9 – а) Дифрактограммы закаленных образцов « $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ », полученных отжигом при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и различном p_{O_2} в течение 160 ч ($\blacktriangledown$ – $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$); (б) Электронная микрофотография скола закаленного образца $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученного отжигом при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 10^{-5.3}$ атм в течение 160 ч.

При этом состав $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе в интервале температур $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, скорее всего, близок к $x=0.2$, т.к. попытки получения замещенного кобальтита бария с большим ($x=0.3$) и меньшим ($x=0.1$) содержанием Gd не приводят к успеху. Кроме того, выделение $\text{BaCo}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ в качестве побочной фазы при синтезе означает, что вместо селективного замещения гадолиния лантаном, что отвечает формуле $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, в двойном перовските происходит перераспределение элементов между подрешетками Gd и Ba. Часть La, по-видимому, переходит в подрешётку бария, избыток которого для сохранения стехиометрии двойного перовскита выделяется в виде второй фазы – кобальтита. Тогда, вводя намеренный дефицит Ba и Co, можно добиться получения однофазного замещенного двойного кобальтита. Для проверки этого предположения был выполнен пробный синтез двойных кобальтитов с дефицитом 5-10 %(мольн.) Ba и Co. Результаты РФА, приведенные на рисунке 2.10, показали что, действительно, образец $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с 5 мольн.% дефицита по Ba и Co, отвечающий составу $\text{Gd}_{0.821}\text{La}_{0.179}\text{Ba}_{0.974}\text{La}_{0.026}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, может быть успешно приготовлен. Однако

увеличение недостатка указанных элементов до 10 %(мольн.) приводит к выделению второй фазы – Gd_2O_3 . Также был успешно синтезирован двойной перовскит состава $Gd_{0.8}La_{0.2}Ba_{0.95}La_{0.05}Co_2O_{6-\delta}$. Однако увеличение степени замещения бария лантаном приводит, как видно из рисунка 2.11, к выделению второй фазы, предположительно состава $Gd_{1-x}La_xCoO_{3-\delta}$.

Подводя итог, можно заключить, что двойные перовскиты состава $Gd_{1-x}La_xBa_{1-y}La_yCo_2O_{6-\delta}$ могут быть получены на воздухе в индивидуальном виде только при одновременном замещении La по подрешёткам Gd и Ba, однако диапазон возможных соотношений 3-х указанных катионов не слишком широк. Таким образом, отмеченное выше выделение второй фазы $BaCo_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$ из $Gd_{1-x}La_xBaCo_2O_{6-\delta}$ действительно можно рассматривать как результат перераспределения катионов La между слоями гадолиния и бария в структуре двойного перовскита.

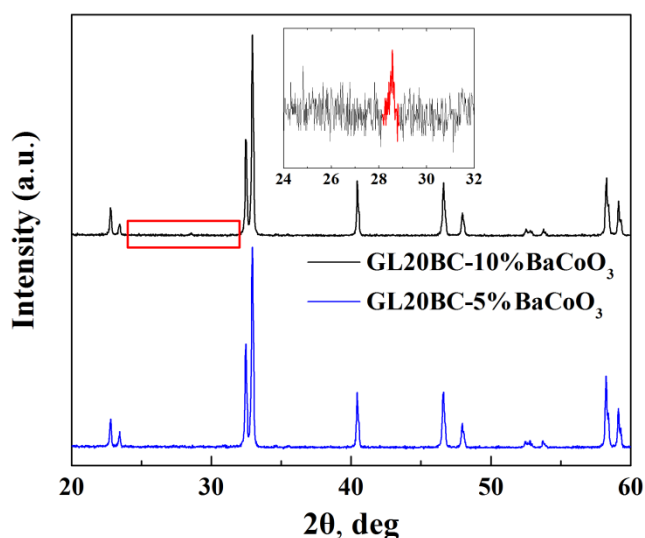


Рисунок 2.10 – Дифрактограмма образца « $Gd_{0.8}La_{0.2}BaCo_2O_{6-\delta}$ » с 5 и 10 %(мольн.) дефицитом по Ba и Co (« $BaCoO_3$ »), приготовленного при 1100 °C на воздухе и медленно (100 °C·ч⁻¹) охлажденного до комнатной температуры. Красным цветом выделены рефлексy примесной фазы Gd_2O_3 .

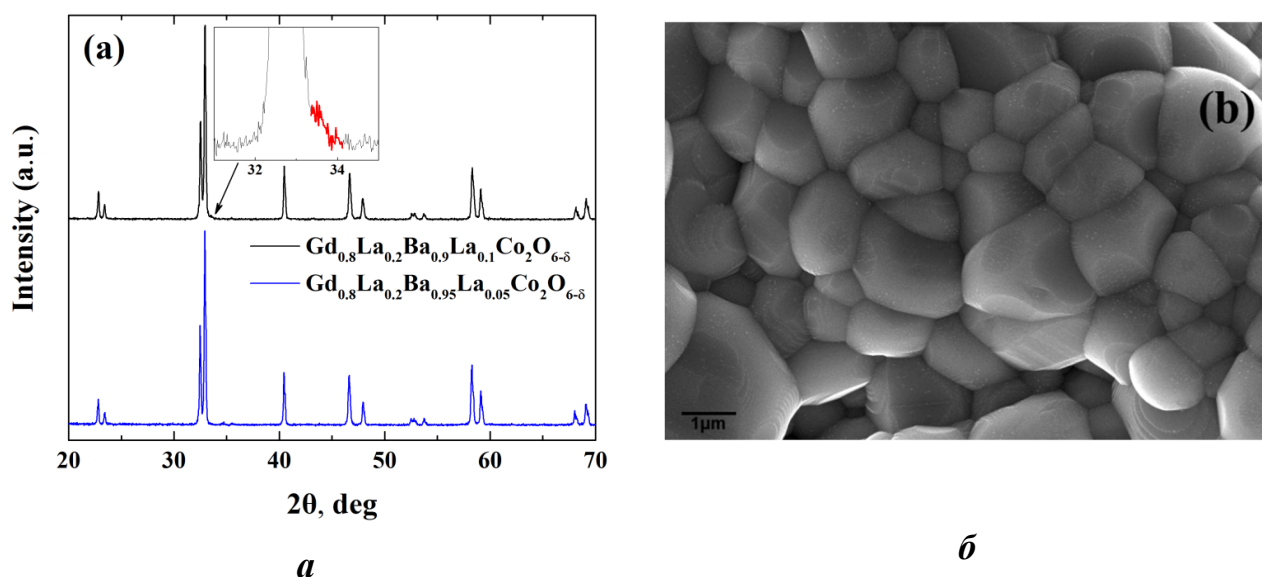


Рисунок 2.11 – (а) Диффрактограммы двойных перовскитов $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, приготовленных при 1100 °С на воздухе и медленно ($100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$) охлаждённых до комнатной температуры; (б) Электронная микрофотография скола керамического образца $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, приготовленного при 1100 °С на воздухе и медленно ($100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$) охлаждённого до комнатной температуры. Красным цветом выделены рефлексы примесной фазы $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

2.2.3 Кристаллическая структура в зависимости от температуры

Результаты исследования кристаллической структуры двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Nd, Gd}$; $x=0-0.6$) методом рентгеновской дифракции *in situ* представлены на рисунках 2.12-2.16. Измерения выполнены в диапазоне температур 25-1100 °С и давлений кислорода 10^{-3} -0.21 атм.

Видно (см. рисунок 2.12), что в гадолиний-содержащих двойных кобальтитах, $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), при нагревании в атмосфере воздуха имеет место фазовый переход с изменением симметрии решётки с ромбической (пр. гр. Rmm) на тетрагональную (пр. гр. $\text{P}/4\text{mm}$). Как показано на рисунке 2.13, этот переход для составов с $0 \leq x \leq 0.1$ наблюдается практически при одинаковой температуре около 475 °С, что хорошо согласуется с результатом Таранкона с сотр. [3]. При дальнейшем увеличении количества железа температура перехода сначала

несколько увеличивается, до 515 °C при $x=0.2$, а затем резко падает до 445 °C при $x=0.4$.

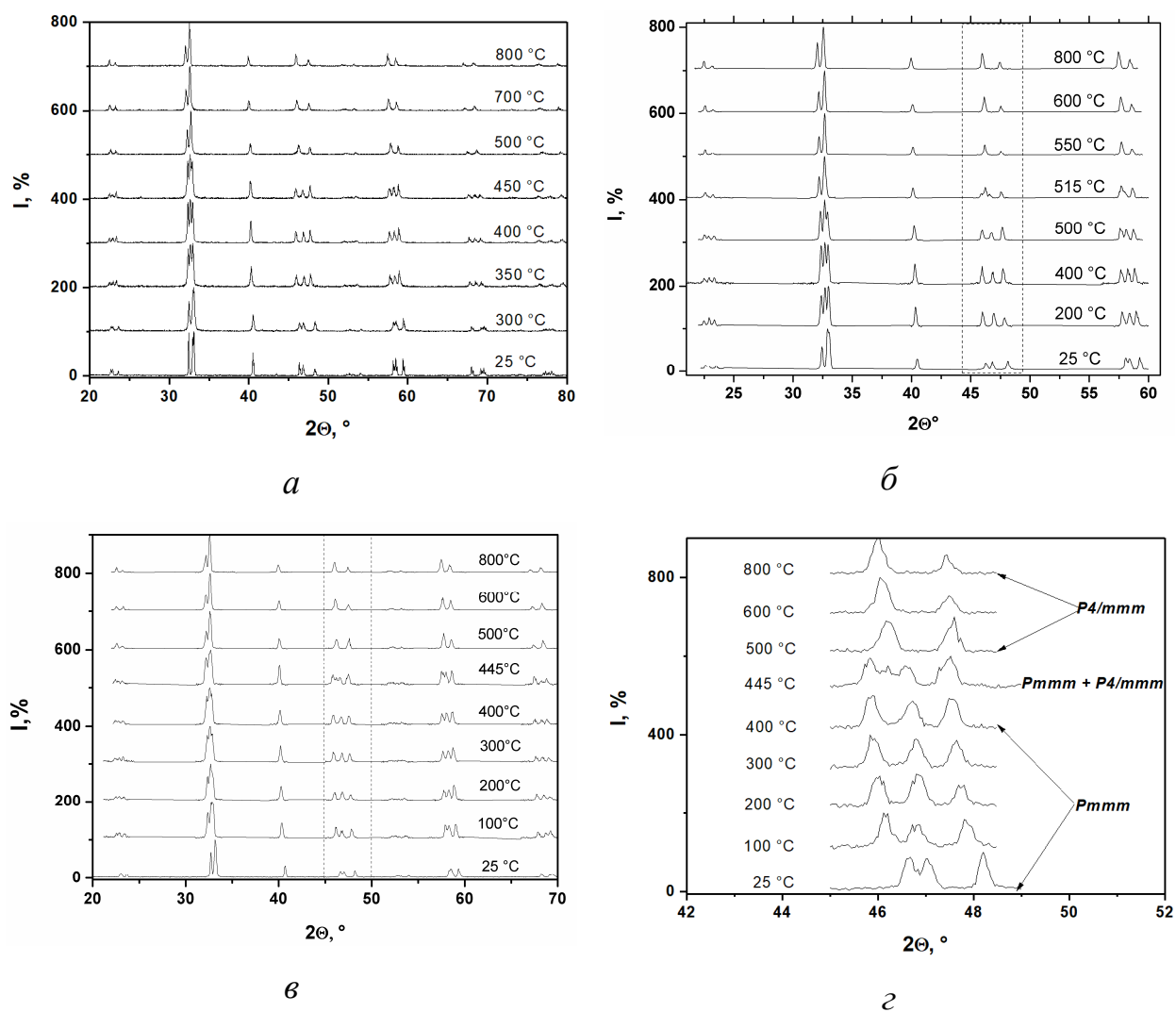


Рисунок 2.12 – Рентгеновские дифрактограммы двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в интервале температур 25–800 °C на воздухе: (а) $x=0$; (б) $x=0.2$; (в) $x=0.4$; (г) $x=0.4$ укрупнённый фрагмент в диапазоне $2\theta=45\text{--}49^\circ$.

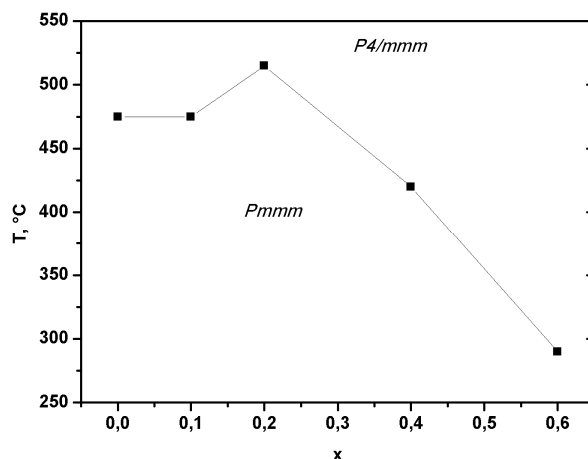


Рисунок 2.13 – Температура перехода из ромбической в тетрагональную модификацию $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от x . Атмосфера – воздух.

Такое немонотонное изменение температуры фазового перехода, по-видимому, объясняется совокупностью двух факторов: 1) увеличением количества кислорода и средней энтальпии восстановления двойного перовскита с ростом концентрации железа (см. разделы 3.2.2, 3.2.3) и 2) влиянием беспорядка в распределении кобальта и железа по В-подрешётке двойного перовскита. Первое должно приводить к возрастанию температуры перехода, т.к. пороговое содержание кислорода меньше 5.5, отвечающее переходу $Pmmm - P4/mmm$, достигается при более высокой температуре. Второе же, напротив, сужает диапазон содержаний кислорода, при которых существует ромбическая фаза, а значит, приводит к понижению температуры перехода в тетрагональную модификацию, т.к. на упорядоченное в среднем по кристаллу расположение вакансий кислорода накладывается локальный беспорядок в расположении атомов Co и Fe, отличающихся энергией связи с кислородом, степенью окисления и, как следствие, координацией.

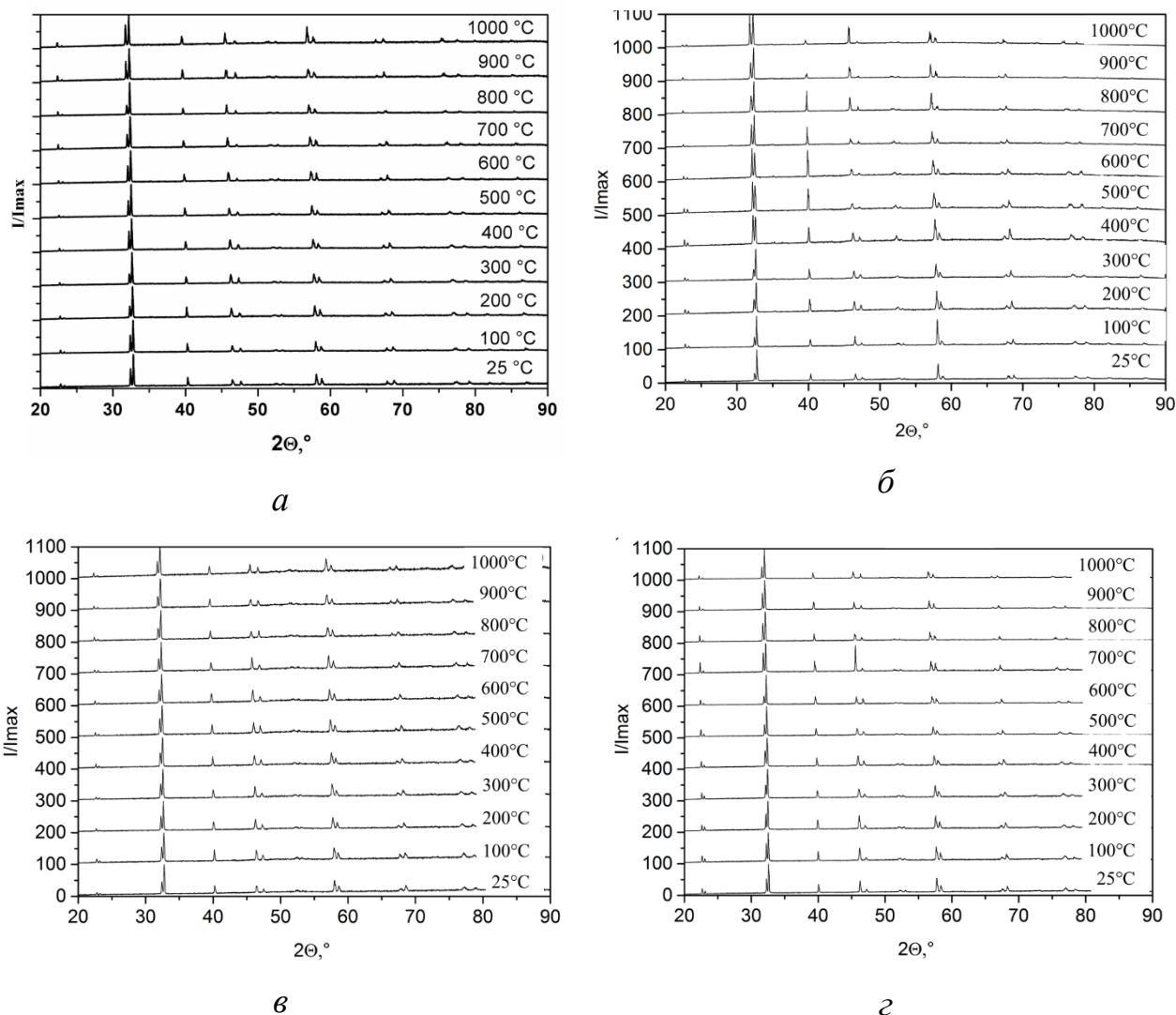


Рисунок 2.14 – Рентгеновские дифрактограммы двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в интервале температур 25-1000 °C на воздухе: (а) $x=0$; (б) $x=0.2$; (в) $x=0.4$; (г) $x=0.6$.

В отличие от $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, замещенные железом двойные перовскиты с празеодимом, $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$), как видно из рисунка 2.14, при всех исследованных температурах на воздухе имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/mmm$). Похожим образом ведёт себя и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, дифрактограммы которого представлены на рисунке 2.15. Это объясняется более высоким содержанием кислорода в одинаковых условиях по сравнению с $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, как будет показано далее (см. раздел 3.2.1). В результате содержание кислорода в окрестности 5.5, характерное для ромбической фазы, достигает при весьма высоких температурах, например, в случае $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на воздухе это около 850 °C, а в

железосодержащих образцах ещё выше, что препятствует упорядоченному расположению кислородных вакансий, и, как следствие, переход в ромбическую модификацию не происходит. Однако, этот переход можно наблюдать при пониженном парциальном давлении кислорода, т.к. при понижении p_{O_2} соответственно снижается и температура, отвечающая содержанию кислорода 5.5, например, при $p_{O_2} = 10^{-3}$ атм температура фазового перехода $Pmmm - P4/mmm$ в $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ составляет 500 °С (см. рисунок 2.16), а при $p_{O_2} = 10^{-4}$ атм – 350 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что на структурный переход $P4/mmm - Pmmm$ в двойных перовскитах $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (где R – РЗЭ), влияет не только содержание кислорода, как считалось ранее, но и температура, и количество и природа допанта.

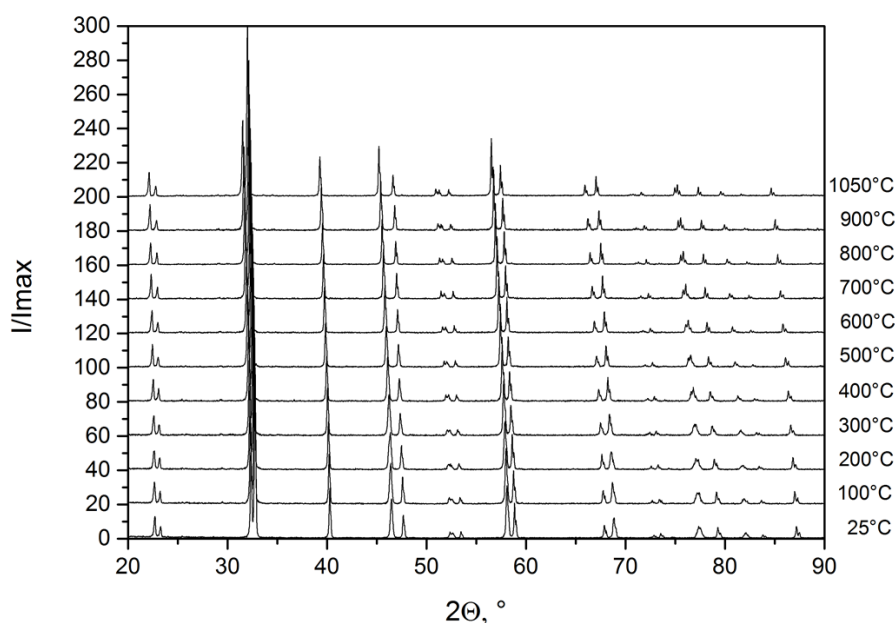


Рисунок 2.15 – Рентгеновские дифрактограммы $NdBaCo_2O_{6-\delta}$ в интервале температур 25-1050 °С на воздухе.

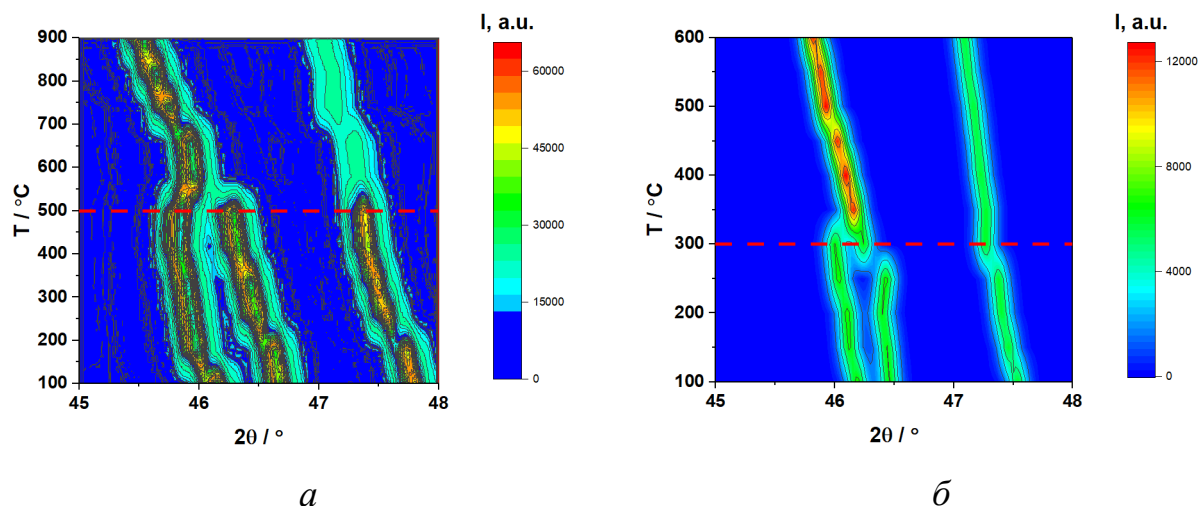


Рисунок 2.16 – Фрагменты дифрактограмм $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (в виде контурных карт) в диапазоне $2\theta=45-48^\circ$ в зависимости от температуры: (а) $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм; (б) $p_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ атм. Красной пунктирной линией обозначен переход из ромбической фазы в тетрагональную.

Температурные зависимости параметров ячеек исследованных двойных перовскитов на воздухе приведены на рисунке 2.17. Причём для оксидов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ они также перестроены в зависимости от содержания кислорода (см. раздел 3.2.1) на воздухе, как показано на рисунке 2.18. Видно, что структурный переход $\text{Pmmm} - \text{P4}/\text{mmm}$ наблюдается при содержании кислорода около 5.47 при $x=0-0.2$ и 5.54 при $x=0.4$.

Помимо перехода $\text{Pmmm} - \text{P4}/\text{mmm}$, как видно на рисунке 2.17, во всех исследованных оксидах $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ имеется также фазовый переход при более низких температурах, при котором симметрия решётки не изменяется и сохраняется ромбической. Причём нужно отметить, что в случае незамещённого образца с $x=0$ этот переход, по всей видимости, является переходом 1-го рода, т.к. локализован в довольно узком температурном интервале, как видно на рисунке 2.17 *г* по характерному пику на температурной зависимости коэффициента термического расширения (КТР) $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с максимумом около 75°C и сопровождается скачкообразным изменением параметров ячейки.

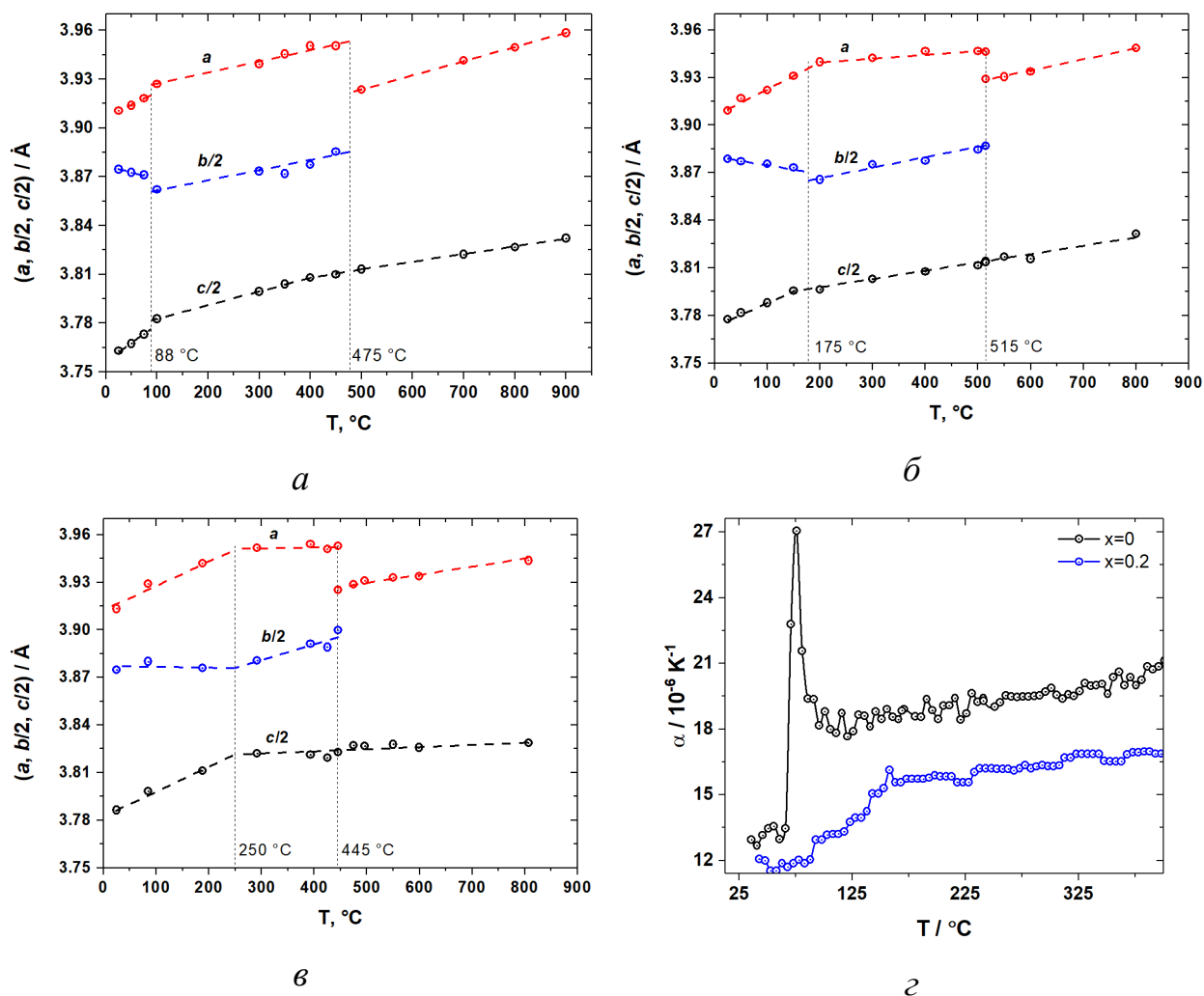


Рисунок 2.17 – Параметры ячеек и термическое расширение $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$: (а) $x=0$; (б) $x=0.2$; (в) $x=0.4$; (г) коэффициент линейного термического расширения образцов с $x=0$ и 0.2 .

Кроме того, нужно отметить и отчётливый тепловой эффект (как будет показано в разделе 4.2.3.1), характерный для этого фазового перехода. Примечательно также ступенчатое возрастание КТР $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до перехода до $\sim 18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ сразу после него, о чём также сообщалось в [63]. Поскольку одновременно с этим скачком уменьшается намагниченность и возрастает эффективный магнитный момент, как показано в ряде работ [1,2,37,64,65], в качестве возможной причины низкотемпературного перехода называют изменение спинового состояния ионов Co^{3+} [1,2,37,63-65]. Кроме того, отмечают чувствительность этого перехода к содержанию кислорода в двойном перовските [2,56]. В результате, наиболее ярко

и отчётливо он проявляется при $\delta=0.5$ [2,56,66], а при отклонении δ в большую или меньшую сторону в значительной степени размывается, так что уже при $\delta<0.45$ и >0.55 не наблюдается ни скачкообразного изменения намагниченности [2,66], ни выраженных тепловых эффектов [56].

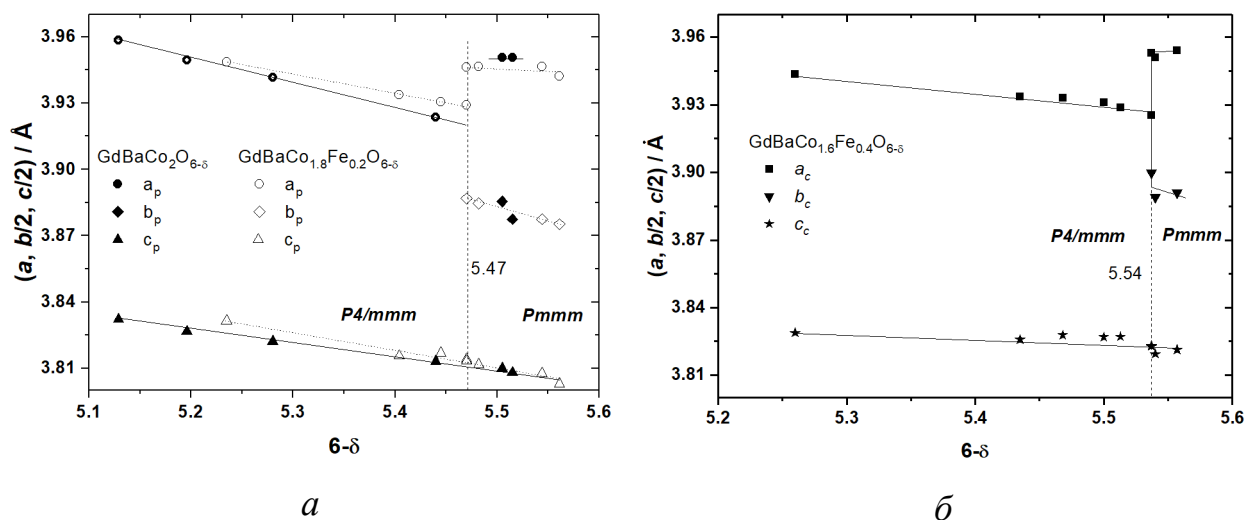


Рисунок 2.18 – Параметры ячеек $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от содержания кислорода: (а) $x=0$ и 0.2; (б) $x=0.4$.

По-видимому, к таким же последствиям приводит замещение кобальта железом в $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, в результате которого, как будет показано далее (см. раздел 3.2.1), увеличивается содержание кислорода в рассматриваемых оксидах. В итоге исчезает пик на зависимости КТР от температуры, как показано на рисунке 2.17 г. Вместе с тем, сохраняется характер температурной зависимости параметров ячейки двух сосуществующих ромбических фаз, как сохраняется и возрастание КТР, однако сам переход оказывается более растянутым по температуре, т.е. приобретает признаки перехода 2-го рода.

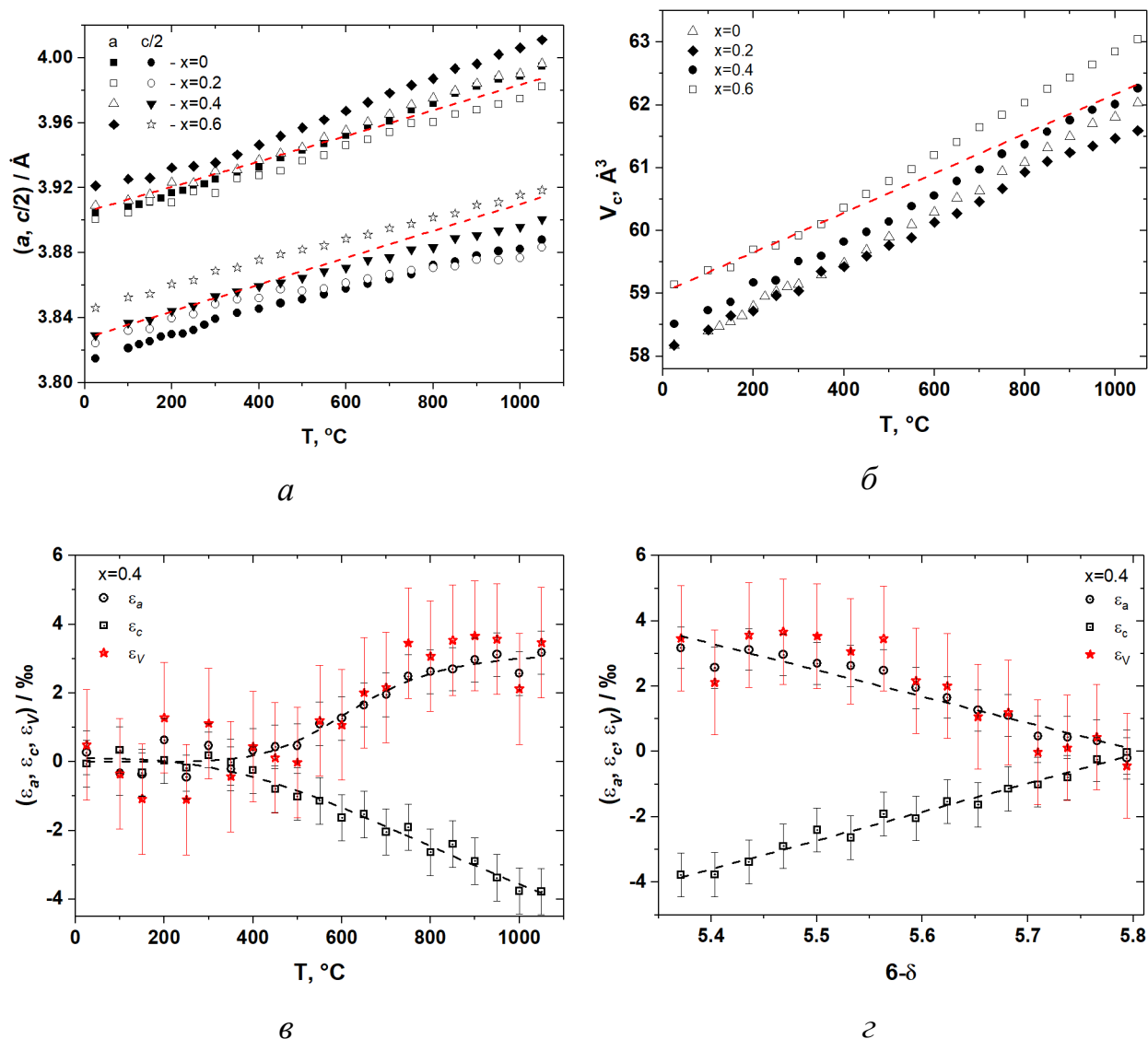


Рисунок 2.19 – Параметры ячеек и химическая деформация $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$:
 (а) параметры ячеек в зависимости от T ; (б) объёмы ячеек в зависимости от T ; (в) химическая деформация образца с $x=0.4$ в зависимости от температуры; (г) химическая деформация образца с $x=0.4$ в зависимости от содержания кислорода. Атмосфера – воздух. Красная пунктирная линия – линейная экстраполяция низкотемпературного тренда.

Поскольку образцы $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ сохраняют тетрагональную кристаллическую структуру на воздухе во всем исследованном интервале температур, на рисунках 2.19 а и б хорошо заметно увеличивающееся с ростом температуры отклонение параметров ячеек от линейного тренда, характерного для диапазона температур 25-300 $^\circ\text{C}$. В этом интервале, как показывают результаты

термогравиметрии (см. раздел 3.2.1), состав двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ остаётся постоянным, а при нагревании на воздухе выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ начинается выделение кислорода из решётки рассматриваемых оксидов. Так что, отмеченное отклонение от низкотемпературного тренда вызвано вкладом так называемой химической деформации (т.е. вызванной не температурой, а изменением содержания кислорода в кристаллической решетке), которую можно оценить по уравнениям:

$$\varepsilon_a = \frac{a(T) - a_{tr}(T)}{a_0}, \quad (2.1)$$

$$\varepsilon_c = \frac{c(T) - c_{tr}(T)}{c_0}, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_V = \frac{V(T) - V_{tr}(T)}{V_0}, \quad (2.3)$$

где ε_a , ε_c – химическая деформация вдоль осей **a** и **c**; ε_V – объёмная химическая деформация; $a(T)$, $c(T)$, $V(T)$ – значения параметров ячейки при температуре T ; $a_{tr}(T)$, $c_{tr}(T)$, $V_{tr}(T)$ – значения параметров ячейки, вычисленные из экстраполяции низкотемпературного тренда; a_0 , c_0 , V_0 – параметры ячейки при комнатной температуре. В качестве примера на рисунках 2.19 *в* и *г* показана оценённая таким образом химическая деформация $\text{PrBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$. Видно, что параметры ячейки изменяются анизотропно, при этом происходит расширение решетки в плоскости **ab** и сжатие вдоль оси **c** при уменьшении содержания кислорода в оксиде.

Более точно химическую деформацию можно измерить, проведя дифракционные измерения при фиксированной температуре в атмосфере с контролируемым парциальным давлением кислорода. Результаты таких измерений в виде зависимости параметров ячейки двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – Pr, Gd) от p_{O_2} и δ (см. раздел 3.2.2) при фиксированных температурах в диапазоне $600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 2.20. Первопричина наблюдаемой анизотропной химической деформации решётки заключается в изменении степени окисления катионов кобальта в В-подрешётке, а также координации катионов в А- и В-подрешётках двойного перовскита при изменении содержания кислорода в нем. Первое при уменьшении содержания кислорода, приводит к увеличению

среднего радиуса ионов кобальта и, следовательно, к расширению, второе – к сжатию вследствие уменьшения радиусов ионов в А- и В-подрешётках.

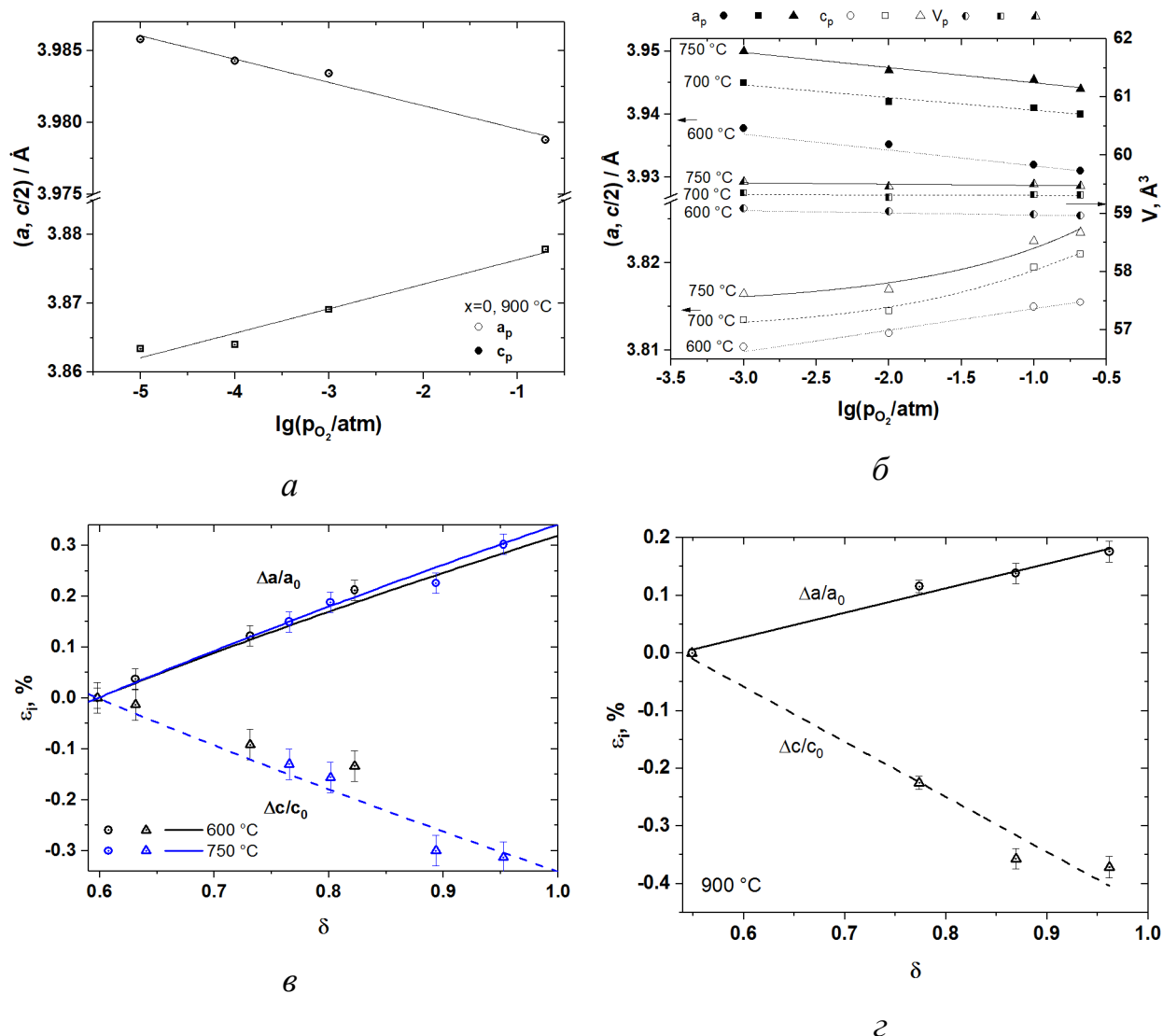


Рисунок 2.20 – Параметры ячеек $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при различных температурах в зависимости от p_{O_2} : (а) $R=\text{Pr}$; (б) $R=\text{Gd}$; (в) Химическая деформация $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от δ ; (г) Химическая деформация $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от δ .

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

В ряду двойных кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – РЗЭ) лантан-содержащий оксид занимает особое место, т.к. в зависимости от условий может существовать в двух

формах: с разупорядоченной, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, или с упорядоченной, $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, А-подрешёткой [67-74]. Физико-химические свойства этих модификаций существенно отличаются друг от друга [67-74], например, известно, что катионное упорядочение способствует существенному ускорению кислородного обмена с атмосферой и кислород-ионного транспорта в объёме [75], поэтому исследование механизма и условий, при которых происходит переход между двумя формами кобальтита бария-лантана, имеет важное значение как с точки зрения контролируемого и воспроизводимого получения материала с определенными характеристиками, так и с точки зрения более глубокого понимания природы свойств двойных перовскитов, их взаимосвязи с «простыми» кубическими перовскитами, путей целенаправленного формирования материалов с заданными свойствами. На момент начала этой работы в литературе имелась лишь разрозненная и во многом противоречивая информация относительно условий получения кобальтита бария-лантана в той или другой модификации [67-74], также весьма поверхностно были изучены некоторые свойства, главным образом связанные с непосредственным использованием этих материалов как катодов среднетемпературных топливных элементов [69-74]. Никаких систематических исследований фазового перехода между упорядоченной и разупорядоченной модификациями, границ областей их стабильности, термодинамики этих фаз, включая химию дефектов, на момент начала нашей работы в литературе опубликовано не было.

Известно, что при синтезе на воздухе образуется разупорядоченный по А-подрешётке кобальтит $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ [67-74]. Рентгеновская дифрактограмма такого оксида, медленно охлаждённого с 1100°C , показана на рисунке 2.21. Содержание кислорода в нём было определено термогравиметрически (путём восстановления в потоке водорода, см. раздел. 1.3.3.1) и составило 2.992 ± 0.005 , что хорошо согласуется со значениями, определёнными в других работах [76,77], т.е. его состав может быть выражен формулой $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$. Приведённая дифрактограмма была проиндексирована в кубической симметрии (пр. гр. $\text{Pm}\bar{3}m$). Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии также

подтвердило кубическую структуру этого образца. Параметр ячейки $a = 3.888(6) \text{ \AA}$, уточнённый методом полнопрофильного анализа Ритвелда, хорошо согласуется со значениями, полученными ранее для $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ [67,68,78].

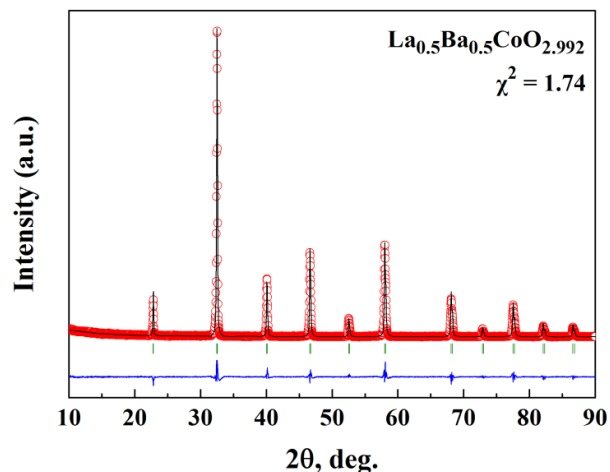


Рисунок 2.21 – Рентгеновская дифрактограмма $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$, медленно ($100 \text{ }^{\circ}\text{C/ч}$) охлажденного с $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной температуры на воздухе: точки – данные эксперимента; зеленые штрихи – положения разрешенных рефлексов для данной фазы; черная линия – профиль, вычисленный по методу Ритвелда; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

Фаза $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с катионным упорядочением в А-подрешётке была получена из неупорядоченного оксида с использованием двухстадийного отжига, как описано в разделе 1. Ход превращения неупорядоченной фазы в упорядоченную изучали несколькими взаимодополняющими методами, такими как рентгеновская дифракция *in situ*, просвечивающая электронная микроскопия закалённых с различных условий образцов, термогравиметрия. В последнем случае использовалась установка, оснащенная потенциометрическим кислородным датчиком на основе $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, установленным вблизи образца, что позволяло контролировать не только T , p_{O_2} , но и изменение веса образца.

Изменение содержания кислорода в образце в процессе синтеза показано на рисунке 2.22. Поскольку процесс упорядочения $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$ неразрывно связан с образованием кислородных вакансий, синтез ведётся прокаливанием

исходной кубической фазы в атмосфере с пониженным содержанием кислорода при достаточно высокой температуре для устранения диффузионных затруднений [67-75,77,78]. Для этого использовали сухой азот с остаточным $p_{O_2} = 10^{-4.3}$ атм при 1100 °С. Как видно из рисунка 2.22 *a*, при продолжительном прокаливании в этих условиях образец довольно медленно теряет кислород, достигая через ~100 ч практически постоянного содержания 5.031 ± 0.005 .

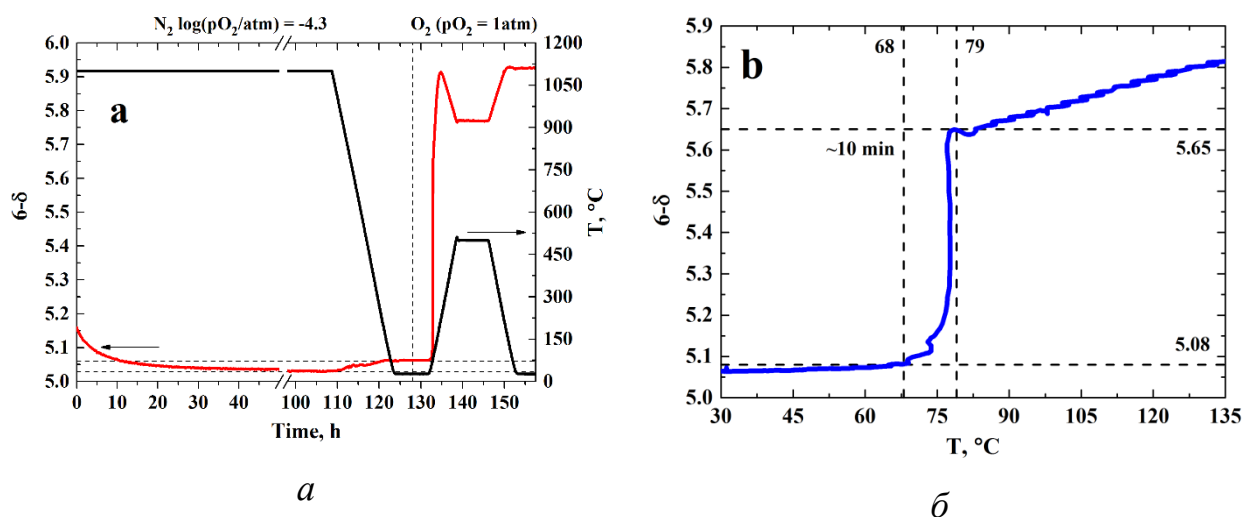


Рисунок 2.22 – Результаты термогравиметрии в процессе синтеза $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ из $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$: (а) изменение содержания кислорода в образце в процессе синтеза; (б) содержание кислорода в приготовленном $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от T при $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$.

Необходимо отметить, что, вообще говоря, столь медленное достижение равновесного состояния не характерно для $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$ при такой высокой температуре как 1100 °С. В атмосферах с бóльшим содержанием кислорода равновесный состав устанавливается довольно быстро даже при 300 °С [79]. По-видимому, наблюдаемое медленное изменение содержания кислорода отражает процесс упорядочения катионов в А-подрешётке, сопровождаемый значительными диффузионными затруднениями, несмотря на высокую температуру синтеза. Последнее, в общем, не удивительно, учитывая, что катионы бария и лантана довольно велики, к тому же высокие концентрации катионных вакансий не характерны для перовскитов.

При последующем охлаждении до комнатной температуры, как видно на рисунке 2.22 *a*, образец поглощает некоторое количество кислорода из окружающей атмосферы, содержание кислорода при этом возрастает до 5.062 ± 0.005 , а на выходе термогравиметрической установки p_{O_2} падает до 10^{-10} атм (от исходного $10^{-4.3}$ атм). Причём заметное поглощение кислорода продолжается вплоть до ~ 70 °С, т.е. получившийся на первой стадии синтеза образец чрезвычайно чувствителен к окислению даже при довольно невысоких температурах, похожие наблюдения также сделаны в [80]. Более того, окисление продолжается даже при хранении полученного образца $LaBaCo_2O_{5.062}$ при комнатной температуре на воздухе. Спустя месяц содержание кислорода в нём возросло до 5.181 ± 0.005 . Нагревание (100 °С/ч) же в атмосфере сухого кислорода, как видно на рисунке 2.22, приводит к быстрому окислению $LaBaCo_2O_{5.062}$, протекающему в три стадии и начинающемуся уже при комнатной температуре. На первой стадии процесс поглощения кислорода протекает довольно медленно, и в диапазоне температур $25-68$ °С содержание кислорода в образце за время нагревания возрастает всего на $\Delta\delta=0.019$. Затем, в диапазоне $\sim 68-79$ °С, наступает быстрое, скачкообразное увеличение содержания кислорода на $\Delta\delta=0.568$, после чего процесс окисления протекает более медленно, и в диапазоне температур $68-215$ °С содержание возрастает ещё на $\Delta\delta=0.265$. При 215 °С, по-видимому, образец практически достигает состояния равновесия с атмосферой и при дальнейшем повышении температуры начинает выделять кислород, достигая при 500 °С содержания $\delta=5.770 \pm 0.005$, неизменного в течение последующей 7-часовой выдержки при той же температуре. При охлаждении (100 °С/ч) полученного образца до комнатной температуры содержание кислорода в нём возрастает, как видно из рисунка 2.22 *a* до 5.926 ± 0.005 . Дифрактограмма полученного двойного перовскита $LaBaCo_2O_{5.926}$ приведена выше на рисунке 2.4. Структура подтверждена также методом ПЭМ, типичная микрофотография $LaBaCo_2O_{5.926}$ представлена на рисунке 2.23.

Параллельно с термогравиметрическими измерениями выполнены исследования методом рентгеновской дифракции *in situ*. Для этого образец $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$ нагревали ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$) до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в рентгеновской камере в потоке сухого воздуха и дожидались установления равновесия, о чём судили по неизменности во времени профиля дифрактограммы. После этого атмосферу заменяли на сухой азот с $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм и в непрерывном режиме вели съёмку дифракционной картины образца в диапазоне углов $15 < 2\theta < 60$ с шагом 0.04° (2θ) и выдержкой в точке 1 сек. Полученные результаты представлены на рисунке 2.24.

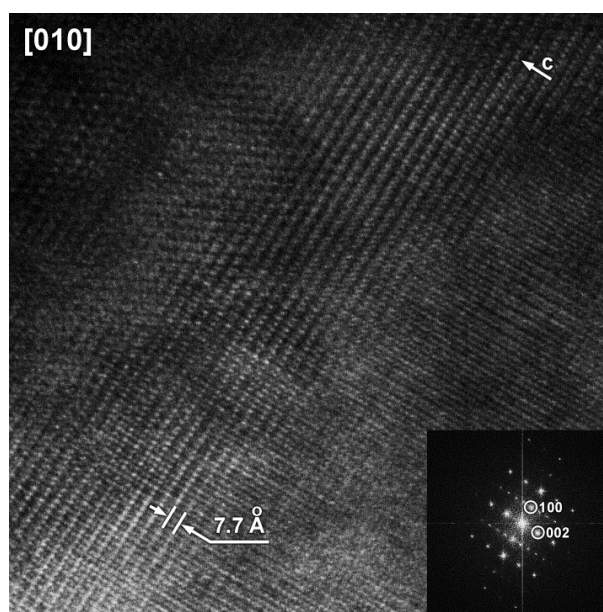


Рисунок 2.23 – ПЭМ микрофотография $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.926}$ и соответствующая электронограмма вдоль направления $[010]$.

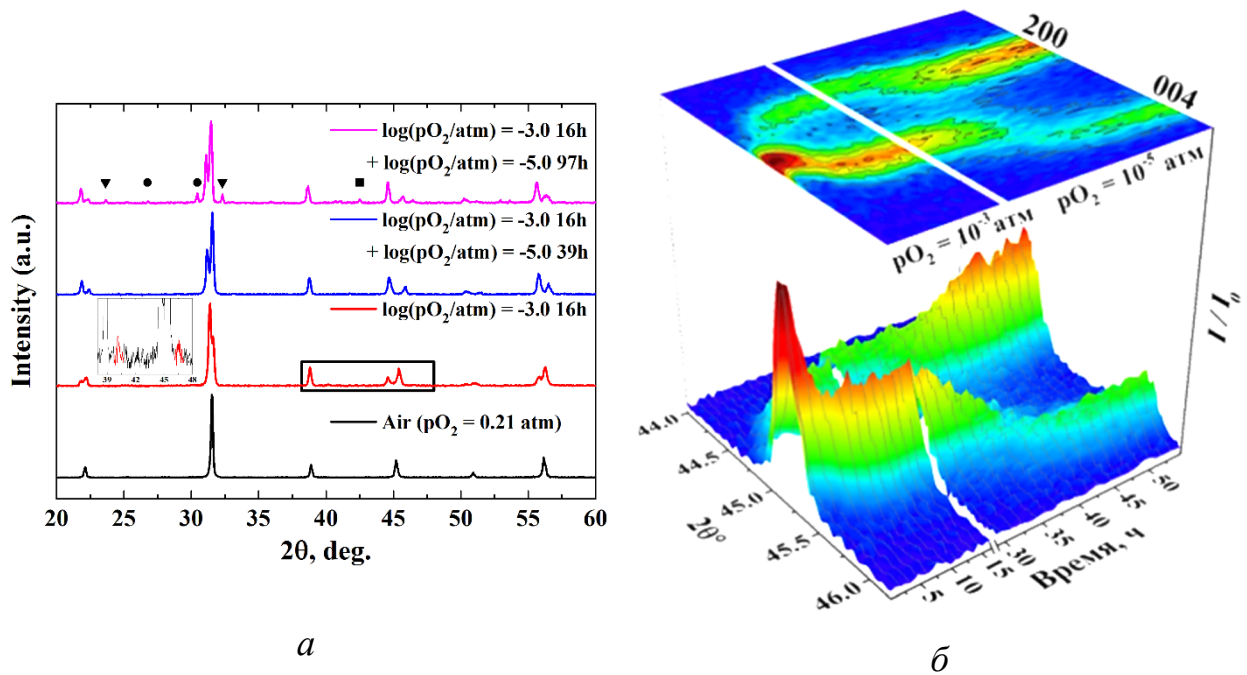


Рисунок 2.24 – (а) Дифрактограммы *in situ* при 1000 °С и выдержке $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ в атмосфере с различным p_{O_2} ; (б) Изменение участка дифракционного профиля при смене p_{O_2} с 0.21 атм на 10^{-3} атм, а затем на 10^{-5} атм при 1000 °С.

▼ – фаза изоструктурная $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$; ■ – CoO ; ● – не идентифицированный кобальтит бария.

Из рисунка 2.24 а видно, что 16 ч выдержка при 1000 °С и $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм приводит к формированию промежуточного продукта, дифрактограмма которого напоминает таковую двойного перовскита, отличаясь, однако, аномальными интенсивностями некоторых рефлексов, а также наличием низкоинтенсивных диффузных рефлексов. Образование этого промежуточного продукта происходит в течение первых ~7 ч выдержки и в последующие ~9 ч дифрактограмма практически не изменяется. Как показали микроскопические исследования аналогичного образца (см. рисунок 2.25), полученного закалкой на комнатную температуру спустя 21 ч выдержки исходного $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$ при 1000 °С и $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм, он имеет ярко выраженную текстуру, образованную разно ориентированными доменами двойного перовскита.

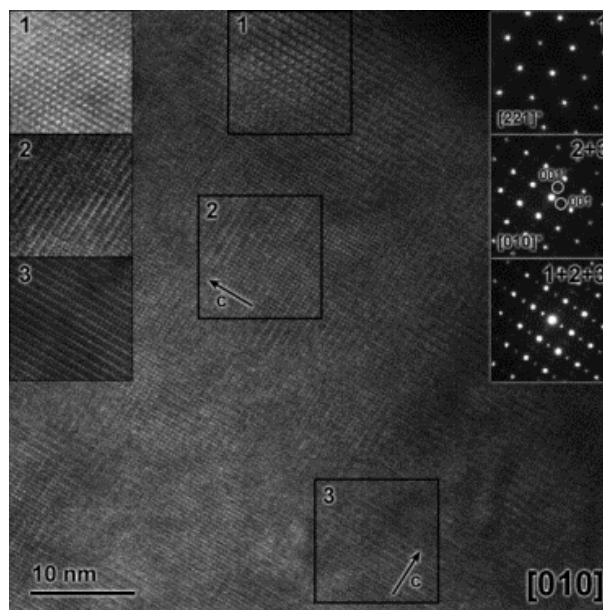
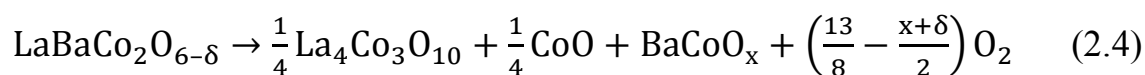


Рисунок 2.25 – ПЭМ микрофотография закалённого образца, полученного выдержкой $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$ при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм в течение 21 ч.

После 16 ч выдержки парциальное давление кислорода в рентгеновской камере было понижено до 10^{-5} атм, как видно на рисунке 2.24, это способствует завершению формирования двойного перовскита $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, дифрактограмма которого спустя 39 ч выдержки имеет «обычный» для упорядоченного по А-подрешётке кобальтита вид, за исключением, быть может, некоторого уширения дифракционных пиков. Дальнейшая выдержка при указанных условиях, однако, приводит к началу разложения образца, которое по результатам РФА вероятнее всего протекает в соответствии со следующей схемой:



Обратный переход от упорядоченного по А-подрешётке двойного перовскита к разупорядоченному кубическому изучали методами рентгеновской дифракции *in situ* и ПЭМ. На рисунке 2.26 *a* представлены дифрактограммы, снятые при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне p_{O_2} $10^{-3.58}$ -0.21 атм. Исходно взятый образец двойного перовскита $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.926}$ был нагрет в рентгеновской камере до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке сухого азота с $p_{\text{O}_2} = 10^{-3.58}$ атм. Затем парциальное давление кислорода над исследуемым оксидом изменяли ступенчато и дожидались установления равновесия в заданных

условиях в течение не менее 19 ч до получения неизменной во времени дифрактограммы.

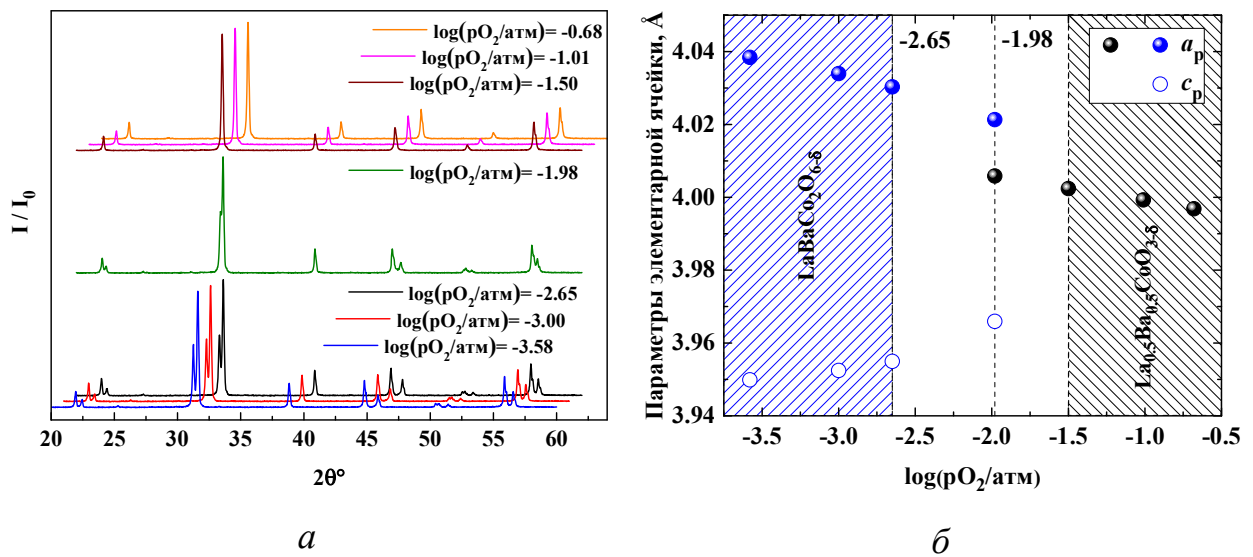


Рисунок 2.26 – (а) Дифрактограммы $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученные при 1000 °С и различных p_{O_2} ; (б) Уточнённые параметры ячейки в зависимости от p_{O_2} при 1000 °С.

Из представленных на рисунке 2.26 а дифрактограмм видно, что тетрагональная структура двойного перовскита сохраняется в диапазоне p_{O_2} $10^{-3.58}$ - $10^{-2.65}$ атм. При дальнейшем увеличении парциального давления кислорода происходит переход в разупорядоченную по А-подрешётке модификацию, и все дифрактограммы при $p_{O_2} \geq 10^{-1.5}$ атм отвечают $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ с кубической перовскитоподобной структурой. При $p_{O_2} = 10^{-1.98}$ атм имеет место сосуществование 2-х модификаций: упорядоченной и разупорядоченной. Также можно отметить некоторое уширение дифракционных рефлексов, что может быть вызвано образованием частиц малого размера или накоплением микронапряжений в образце, или совокупностью обоих указанных факторов. Количество кубической фазы по результатам уточнения методом полнопрофильного анализа Ритвелда оценивается в (16.8 ± 1.1) масс.%. Уточнённые параметры ячеек обеих сосуществующих фаз представлены в зависимости от p_{O_2} при 1000 °С на рисунке 2.26 б. Из соображений удобства сопоставления результатов на рисунке приведены

параметры псевдокубической элементарной ячейки (a_p , c_p), связанные с реальными параметрами решетки тетрагональной модификации двойного перовскита с пространственной группы $R4/mmm$ следующим образом: $a = a_p$, $c = 2 \cdot c_p$. Хорошо видна химическая деформация, изотропная в кубической фазе и анизотропная в фазе двойного перовскита, изменение параметров ячейки $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с p_{O_2} совершенно аналогично таковому, обсуждавшемуся выше (см. раздел 2.2.3) для других двойных перовскитов.

Переход от упорядоченной к разупорядоченной модификации кобальтита бария-лантана также исследовали в динамическом режиме. Для этого исходный образец $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.926}$ нагревали ($100^\circ\text{C}/\text{ч}$) в рентгеновской камере до 1000°C в потоке сухого азота с $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ атм, дожидались установления равновесия, после чего увеличивали p_{O_2} до 0.21 атм, переключив поток азота на поток сухого воздуха, непрерывно ведя съёмку дифракционной картины от изучаемого образца в диапазоне углов $15 < 2\theta < 60$ с шагом 0.04° (2θ) и выдержкой в точке 1 сек, т.е. каждая дифрактограмма записывалась ~ 20 мин. На рисунке 2.27 а показано изменение дифракционного профиля исследуемого образца в диапазоне углов 2θ 44.5 - 46.5° . Видно, что два рефлекса: (200) и (004), – соответствующие двойному перовскиту, сближаются, постепенно сливаясь в один, характерный для кубической фазы. При этом интенсивности этих рефлексов изменяются неодинаково: у первого – постепенно увеличивается, а у второго – уменьшается до тех пор, пока он не превращается в широкое диффузное плечо на правой стороне рефлекса при $2\theta \sim 45^\circ$, как видно на рисунке 2.27 б. Подобные изменения интенсивностей могут быть обусловлены образованием 2-фазной смеси (упорядоченная – не упорядоченная фазы), о чём упоминалось выше, т.к. все рефлексы кубической модификации перекрываются с таковыми тетрагональной, что хорошо видно из рисунка 2.28.

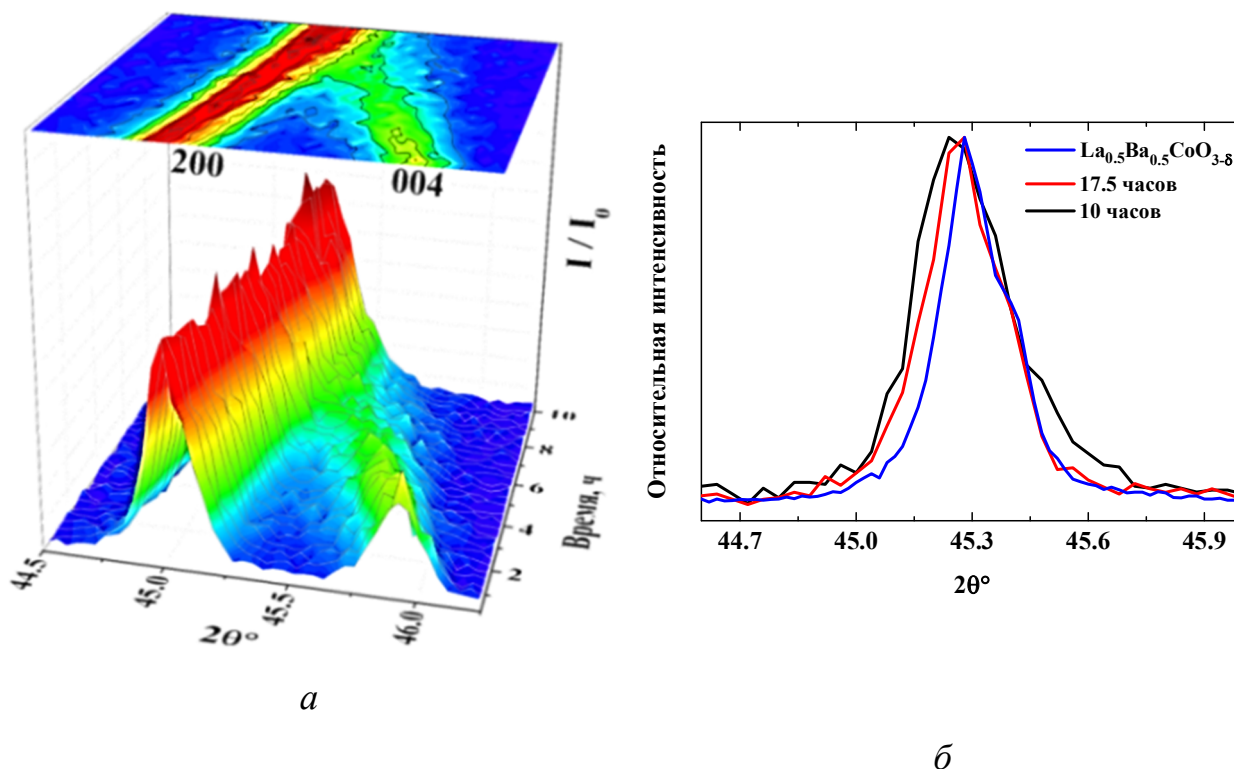


Рисунок 2.27 – Изменение фрагмента дифракционного профиля исследуемого образца $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 1000 °С после изменения p_{O_2} с 10^{-3} атм до 0.21 атм: (а) в течение первых 10 ч; (б) при последующей выдержке.

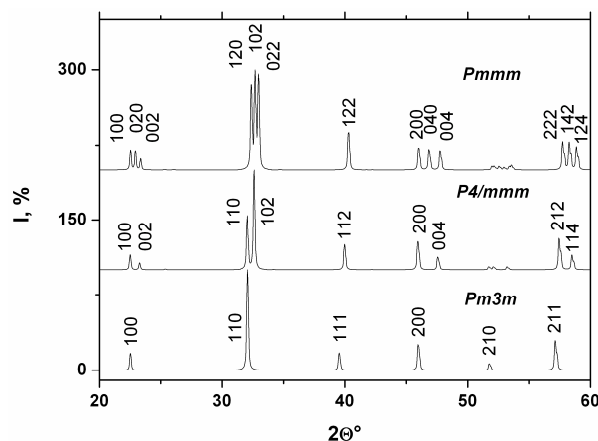


Рисунок 2.28 – Теоретические рентгеновские дифрактограммы кубического ABO_3 ($Pm3m$) и двойного $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($P4/mmm$ и $Pmmm$) перовскитов.

Кроме того, уширение дифракционных пиков, а также наличие диффузных рефлексов на дифрактограмме «квазикубической» фазы, полученной через 10 часов отжига при 1000 °С на воздухе, также позволяет предположить и некоторую степень текстурирования, что подтверждает ПЭМ микрофотография образца

$\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.926}$, закалённого после 10 ч отжига на воздухе при 1000 °С, показанная на рисунке 2.29.

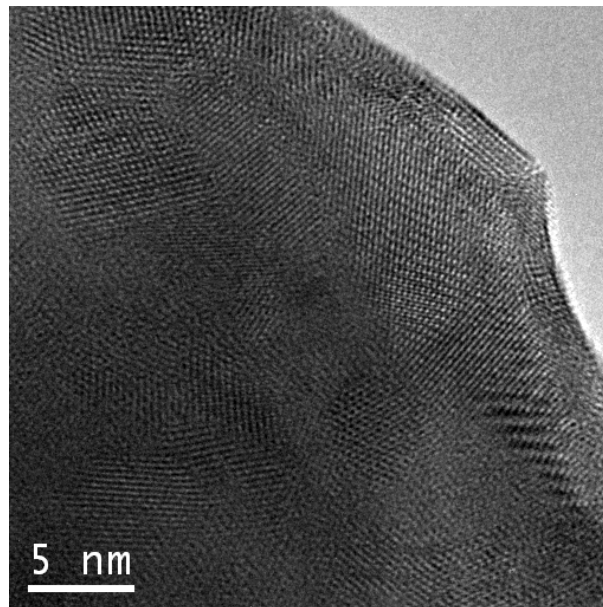


Рисунок 2.29 – ПЭМ микрофотография закалённого образца, полученного выдержкой $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.926}$ при 1000 °С на воздухе в течение 10 ч.

Видно, что формируется сложная доменная текстура «квазикубической» фазы, причём собственно кубическую структуру имеет только часть доменов, в то время как основная их масса по-прежнему сохраняет упорядочение в А-подрешётке. Сходные наблюдения об образовании доменной текстуры при разупорядочении двойного перовскита были сделаны и авторами [68,81].

При дальнейшем отжиге, как видно на рисунке 2.27 б, диффузные рефлексy постепенно исчезают, а уширение рефлексов уменьшается, однако даже спустя 17.5 ч рефлексy «квазикубической» фазы остаются значительно шире таковых для «нормального» кубического перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$. Так что разупорядочение А-подрешётки двойного перовскита, как и обратный процесс, как отмечено выше, испытывает значительные кинетические затруднения. Кроме того, простые статистические соображения показывают, что достичь случайного распределения катионов по А-подрешетке весьма непросто ещё и в силу высоких долей обоих сортов катионов. Из этих же соображений следует, что даже при полном разупорядочении имеется отличная от нуля вероятность обнаружения небольших

(размером в несколько элементарных ячеек) «фрагментов» двойного перовскита в объёме фазы с кубической структурой, т.е. на микроскопическом уровне могут встречаться области с частичным упорядочением La и Ba. Такие области локального упорядочения, вероятно, могут выступать в качестве зародышей фазы двойного перовскита при переходе из кубической, разупорядоченной по А-подрешётке, в тетрагональную, упорядоченную, модификацию рассматриваемого кобальтита. Как показано выше, как в прямом, так и в обратном направлении этот переход протекает через образование промежуточного состояния со сложной доменной текстурой, что объясняет наблюдавшееся в описанных выше термогравиметрических экспериментах быстрое изменение содержания кислорода в образце при довольно низких температурах в диапазоне от комнатной до 100-200 °С, т.к. хорошо известно, что имеющиеся в большом количестве протяженные дефекты (доменные стенки, антифазные и двойниковые границы, и пр.) могут представлять собой каналы для сверхбыстрого транспорта ионов кислорода [82] даже при относительно низких температурах. Таким образом, кобальтит бария-лантана в таком текстурированном состоянии представляет большой интерес в качестве катодного материала для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (предпочтительно с протон-проводящим оксидным электролитом, как будет показано в разделе 4.2.4).

Кратко резюмируя приведённые выше результаты совместных, взаимодополняющих исследований методами рентгеновской дифракции *in situ*, ПЭМ и термогравиметрии, можно заключить, что кобальтит бария-лантана в зависимости от T и p_{O_2} может находиться в трёх различных состояниях: с упорядоченной А-подрешёткой, с разупорядоченной и в промежуточном, кинетически обусловленном, состоянии с доменной текстурой. Наконец, при достаточно низком p_{O_2} достигается граница термодинамической стабильности по отношению к восстановлению указанного кобальтита, и он разлагается с образованием смеси оксидных фаз. Для уточнения границ между указанными областями существования кобальтита бария-лантана были выполнены измерения

методом ЭДС, совмещённым с кулонометрическим титрованием в ячейке из твёрдого электролита $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$. Результаты измерений при 1000 °С представлены на рисунках 2.30 и 2.31.

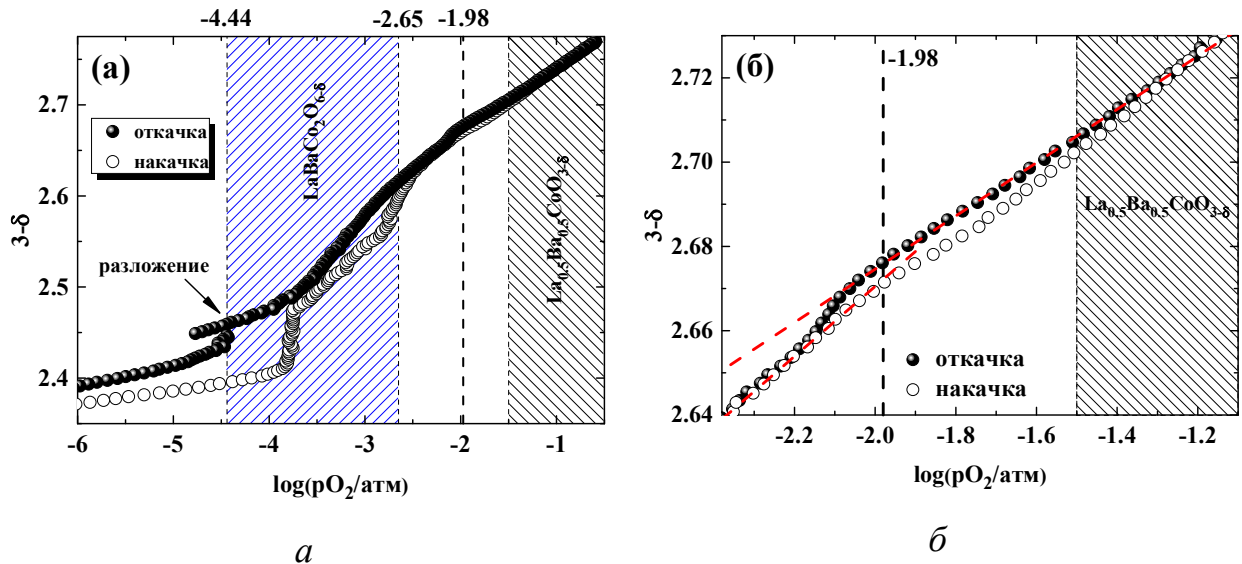


Рисунок 2.30 – Изменение содержания кислорода в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ в зависимости от p_{O_2} при 1000 °С: (а) полная кривая кулонометрического титрования; (б) увеличенный фрагмент кривой титрований вблизи перехода из кубического в двойной перовскит.

Как видно из рисунка 2.30, при постепенном понижении парциального давления кислорода в окрестности $p_{O_2} = 10^{-1.98}$ атм на кривой титрования возникает слабо выраженный перегиб, сопровождающийся, к тому же, некоторым гистерезисом при смене направления изменения p_{O_2} . Положение этого перегиба в соответствии с результатами, обсуждавшимися выше, по всей видимости отмечает начало упорядочения катионов лантана и бария в А-подрешётке кобальтита, поскольку, как уже отмечалось, этот процесс связан со значительными кинетическими затруднениями, гистерезис на кривых титрования в области перехода между разупорядоченной и упорядоченной модификациями не удивителен.

В области относительно низких p_{O_2} на кривых титрования наблюдается хорошо выраженная ступень, как видно на рисунке 2.30 а, связанная с разложением

двойного перовскита по реакции 2.4. Этот процесс также связан с очевидными кинетическими затруднениями, как и почти любая твердофазная реакция.

Аналогичным образом были выполнены измерения и при других температурах в диапазоне 1000-1100 °С. Полученные в результате значения p_{O_2} , отвечающие областям существования различных модификаций кобальтита бария-лантана, представлены в зависимости от T на рисунке 2.31. Так как процесс упорядочения-разупорядочения сопровождают значительные кинетические затруднения, а соответствующий перегиб на кривых кулонометрического титрования выражен слабо, то точное определение границы между кубическим и двойным перовскитом не представляется возможным, вместо этого на рисунке 2.31 приближённо указана переходная область.

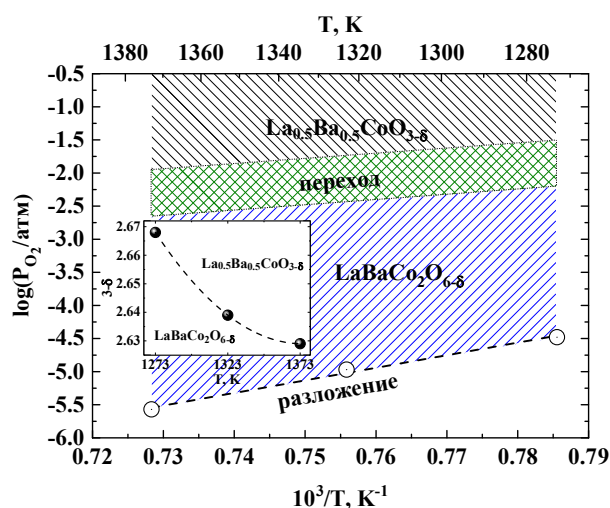


Рисунок 2.31 – Фазовая диаграмма системы $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

3 p_{O_2} – T – δ – ДИАГРАММЫ И РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ

3.1 Состояние вопроса

3.1.1 Содержание кислорода и p_{O_2} – T – δ – диаграммы

Содержание кислорода в двойных перовскитах $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (R – РЗЭ, M – 3d-элемент) изучено в основном в зависимости от температуры в атмосфере воздуха, в имеющейся литературе содержится довольно большое количество результатов такого рода [1,41,43-54,62,69,70,71,73,83-94] практически для всех РЗЭ в ряду от лантана до гольмия. Показано, что все двойные перовскиты в значительной степени нестехиометричны по кислороду, а величина индекса нестехиометрии, δ , изменяется в зависимости от температуры в довольно широком диапазоне. Кроме того, при прочих равных условиях, величина кислородного дефицита растёт с уменьшением радиуса катиона РЗЭ. Допирование по подрешётке кобальта приводит в случае допантов M – Mn , Fe [43-45,48-54,58], имеющих меньшую электроотрицательность, чем Co и большую энергию связи с кислородом, к увеличению содержания кислорода, а в случае Cu и Ni [45-48,50,95,96], наоборот, – к уменьшению. Вместе с тем необходимо отметить, что имеющиеся данные во многом противоречивы, приводимые для одних и тех же оксидов в одних и тех же условиях содержания кислорода часто значительно различаются, например, в медленно охлаждённом с 1100 °С на воздухе $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ авторами [91,97-99] найдено $6-\delta=5.77$, а в работах [76], [100] и [101] приводятся содержания кислорода 5.89, 5.68 и 5.69 соответственно. Встречаются и более существенные противоречия, как отмечено выше, большинство авторов подтверждают, что замещение кобальта железом приводит к увеличению содержания кислорода в двойных перовскитах в одинаковых условиях, однако в работе [102] сделан прямо противоположный вывод.

Что касается зависимости кислородной нестехиометрии $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ (R – РЗЭ, M – 3d-элемент) от p_{O_2} , и, собственно, p_{O_2} – T – δ – диаграмм, то таких данных опубликовано значительно меньше. Они имелись, на момент начала настоящей

работы, только для $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [103], $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [2], и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [84,97]. Причём в случае Ho-содержащего оксида имеется лишь по три экспериментальные точки при каждой исследованной температуре в диапазоне 250-700 °С [103]. Содержание кислорода в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ исследовано только при трёх температурах: 400, 550 и 700 °С [2]. А в случае $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ результаты независимых измерений разных авторов находились в плохом согласии друг с другом [84,97]. Позднее были также опубликованы некоторые результаты по $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [40] в весьма ограниченном диапазоне p_{O_2} и T , а также были обновлены данные по $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [95,96,98,99,104]. Относительно последнего стоит заметить удивительное несоответствие в результатах, приводимых одним и тем же коллективом авторов в различных публикациях. Например, в работе [97] при $6-\delta=5.33$ в интервале температур 1023–1123 К обнаружено ступенчатое изменение содержания кислорода с p_{O_2} , в последующих работах [95,98,99,104] об этом не упоминается, а уже в следующей публикации [96] ступенчатое изменение содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ вновь имеет место. Первоначально [97] указанную особенность связывали с образованием новой фазы двойного перовскита с упорядочением кислородных вакансий. В качестве подтверждения авторы [97] приводили результаты рентгеновской дифракции на закалённом образце. Позднее, однако, был сделан другой вывод. В работе [96] ступенчатое изменение содержания кислорода объяснено присутствием примеси Co_3O_4 , которая переходит в CoO как раз при парциальных давлениях кислорода, отвечающих ступеням, наблюдавшимся на зависимостях содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от p_{O_2} . Представляется, что последняя трактовка наиболее близка к действительному положению дел. Возникает, однако, вопрос о причинах появления указанной примеси и о содержании кислорода в беспримесном $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

В качестве иллюстрации результаты разных авторов представлены на рисунке 3.1. Видно, что с понижением p_{O_2} и увеличением T содержание кислорода в указанных оксидах закономерно снижается. Несоответствие между результатами

независимых исследований для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, опубликованных разными авторами, также хорошо заметно.

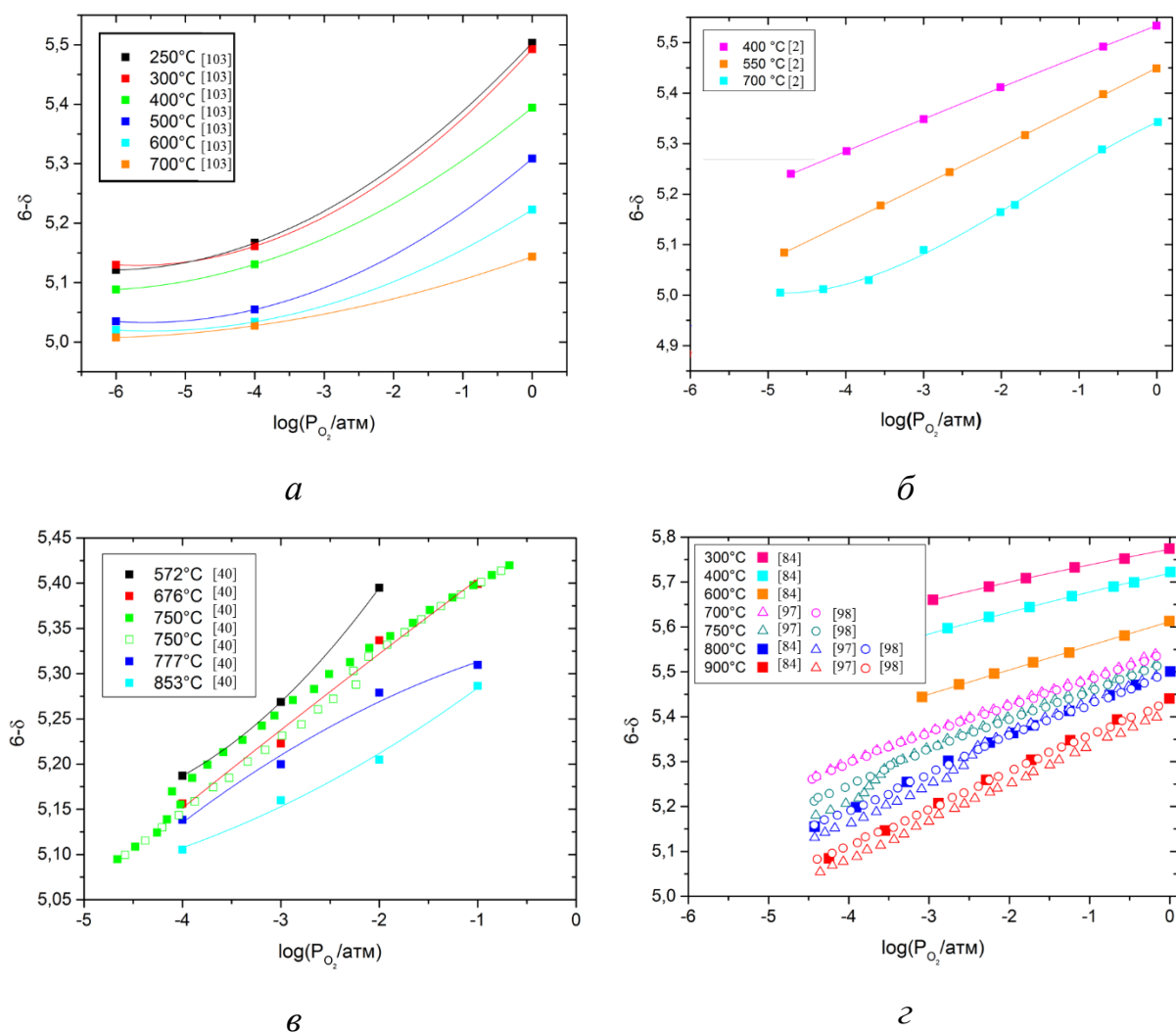
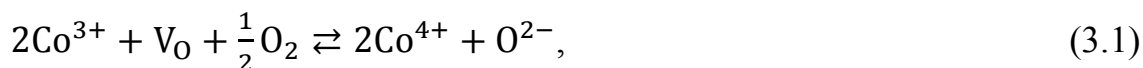


Рисунок 3.1 – Содержание кислорода в $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [103] (а), $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [2] (б), $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [40] (в) и $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [84,95-99,104] (г) при различных температурах в зависимости от p_{O_2} ; линии проведены для удобства восприятия.

Что касается замещённых двойных перовскитов, то имеются $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ – диаграммы $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Al}$) [95,96,105,106], $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ [48] и $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ [107].

3.1.2 Равновесие дефектов в двойных перовскитах

До начала настоящих исследований изучение дефектной структуры двойных перовскитов практически не проводилось. Имелась единственная работа [97], в которой была сделана попытка описать $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграмму $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ при помощи простейшей модели, состоящей из одной квазихимической реакции образования кислородных вакансий. Результаты этой работы, по-видимому, следует признать неуспешными, поскольку указанная простейшая модель не описывает экспериментальные данные, а, кроме того, как отмечено выше, $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграмма, опубликованная в [97], не согласуется с независимо определённой в работе [84]. Позднее авторы [98,99,104] модифицировали модель [97], дополнительно введя в неё реакцию диспропорционирования кобальта. Таким образом, использованы следующие реакции:



Решив систему уравнений, составленную из выражений для констант равновесия реакций 3.1 и 3.2, условий электронейтральности и баланса массы, авторы [99] получили модельное уравнение вида $lg(p_{O_2}) = f(K_{3.1}, K_{3.2}, \delta)$, которое было использовано для описания обновлённой $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграммы $PrBaCo_2O_{6-\delta}$. Однако, как видно из рисунка 3.2, и в этом случае согласие с экспериментальными данными было неудовлетворительным, особенно при высоких температурах и низких p_{O_2} .

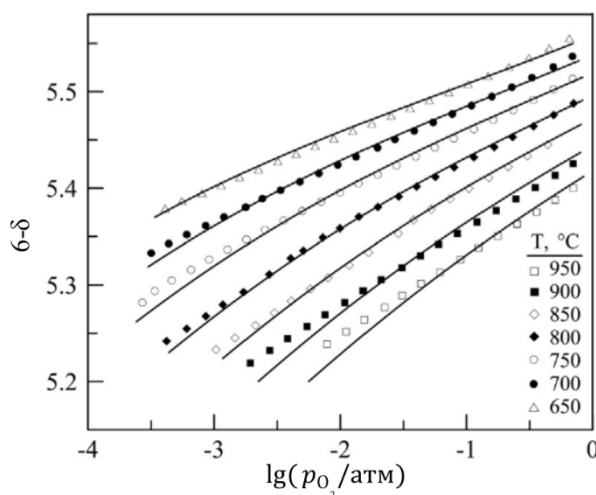
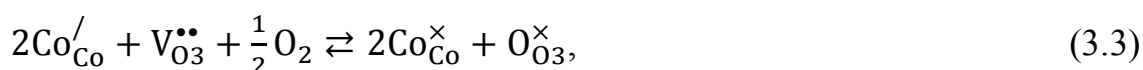


Рисунок 3.2 – Результаты верификации модели дефектной структуры $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, предложенной в [99]. Точки – эксперимент, линии – расчёт по модели.

Впервые модель дефектной структуры адекватно описывающая равновесие точечных дефектов в двойных перовскитах была предложена нами [108] для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и затем несколько модифицирована [109], она обсуждается в разделе 3.2.3, а все последующие опубликованные в литературе модели [95,96,107], фактически являются её модифицированными вариантами, отличающимися выбором кристалла сравнения или способом записи квазихимической реакции, описывающей преимущественную локализацию кислородных вакансий в слоях РЗЭ.

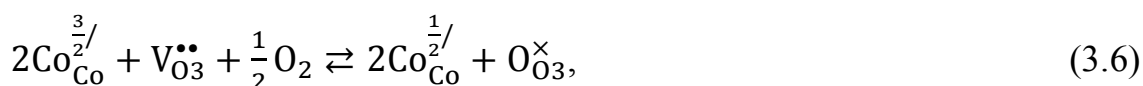
Так в работах [95,96] для описания дефектной структуры $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) используются следующие три квазихимические реакции:



где O_2 и O_3 – кислородные позиции в структуре двойного перовскита, как показано на рисунке 3.3, а $\text{V}_{\text{O}_2}^{\bullet\bullet}$ и $\text{V}_{\text{O}_3}^{\bullet\bullet}$ – соответствующие вакансии. При этом в качестве кристалла сравнения для записи точечных дефектов и определения эффективных зарядов используется PrCoO_3 . Решение системы уравнений, составленной из

выражений для констант равновесия реакций (3.3)-(3.5) и условий электронейтральности и баланса массы, позволило авторам [95,96] получить модельное уравнение вида $lg(p_{O_2}) = f(K_{3.3}, K_{3.4}, K_{3.5}, \delta)$ хорошо описывающее экспериментальные зависимости кислородной нестехиометрии в оксидах $PrBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($M=Ni, Cu$), как видно из рисунка 3.3. Аналогичная модель применена и в случае Al- и Ga-замещённых кобальтитов $PrBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($M=Al, Ga$) [105,106] с тем, однако, допущением, что Al имеет постоянное координационное число равное 6, а Ga частично находится в тетраэдрическом, а частично в октаэдрическом окружении. Таким образом, в замещённом алюминием образце часть кислорода оказывается жёстко связанной с атомами допанта и не участвует в равновесиях, записанных выше. В Ga-замещённом оксиде такая же участь постигает некоторую долю кислородных вакансий. С указанными допущениями модель, построенная на реакциях (3.3)-(3.5), позволяет успешно описать $p_{O_2} - T - \delta$ - диаграммы кобальтитов $PrBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($M=Al, Ga$).

В работе [107] в качестве кристалла сравнения используется $GdBaCo_2O_6$, средняя степень окисления кобальта в котором равна +3.5, что приводит к дробным эффективным зарядам точечных дефектов. В результате в замещённых двойных перовскитах состава $Gd_{0.8}La_{0.2+x}Ba_{1-x}Co_2O_{6-\delta}$ были определены следующие регулярные структурные элементы и точечные дефекты: $Gd_{Gd}^{\times}$, $La_{Gd}^{\times}$, $La_{Ba}^{\bullet}$, $Ba_{Ba}^{\times}$, $Co_{Co}^{\times}(Co^{+3.5})$, $Co_{Co}^{\frac{1}{2}/}(Co^{+3})$, $Co_{Co}^{\frac{1}{2}\bullet}(Co^{+4})$, $Co_{Co}^{\frac{3}{2}/}(Co^{+2})$, $O_{O_2}^{\times}$, $O_{O_3}^{\times}$, $V_{O_2}^{\bullet\bullet}$, $V_{O_3}^{\bullet\bullet}$. Модель дефектной структуры была задана тремя квазихимическими реакциями аналогичными (3.3)-(3.5), которые в данном случае выглядят следующим образом:



В дальнейшем также получено уравнение вида $lg(p_{O_2}) = f(K_{3.6}, K_{3.7}, K_{3.8}, \delta)$, которое позволило успешно описать экспериментально определённые зависимости содержания кислорода в замещённых кобальтитах

$\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0-0.5$) от p_{O_2} и T . К недостаткам работы [107] следует отнести неудачный выбор кристалла сравнения, приводящий к дробным зарядам точечных дефектов, что неудобно для последующего анализа физико-химических свойств двойных перовскитов, таких как, например, электротранспортные свойства.

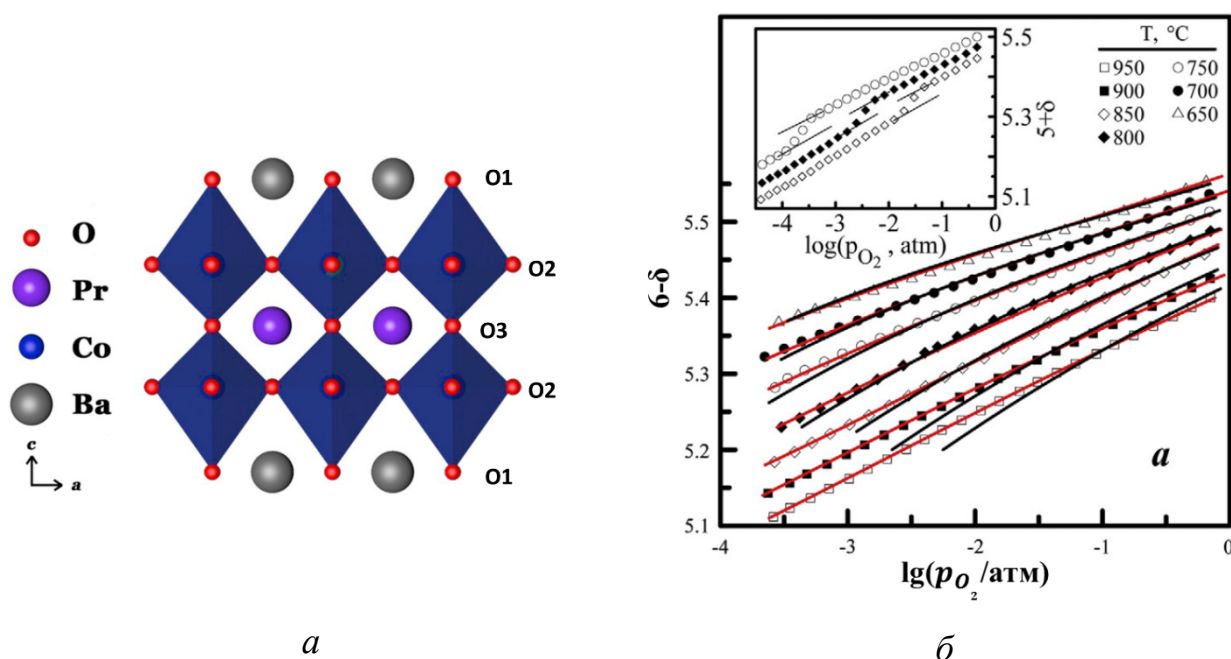


Рисунок 3.3 – (а) Схематическое изображение кристаллической структуры $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с указанием неэквивалентных позиций кислорода; (б) Результаты верификации модели дефектной структуры $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ [96]. Точки – экспериментальные данные [96], черные линии – расчёт по модели 2-х реакций [99], красные линии – расчёт по модели 3-х реакций, предложенной в [96].

Таким образом, представленный материал свидетельствует о том, что к моменту осуществления настоящих исследований как $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ – диаграммы двойных перовскитов, так и их дефектная структура исследованы совершенно недостаточно. Наиболее изученным остаётся кобальтит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и некоторые его допированные производные, для двойных перовскитов с другими РЗЭ необходимая информация как правило частично или, что чаще, полностью отсутствует, так что установить какие бы то ни было закономерности в изменении

термодинамических параметров разупорядочения в ряду двойных перовскитов не представляется возможным. Вместе с тем, хорошо известно, что такая информация имеет критически важное значение для целенаправленного поиска и создания материалов с заранее заданными свойствами для различных приложений.

3.2 Результаты и обсуждение

3.2.1 Температурная зависимость содержания кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho}$ и Y ; $\text{M} - \text{Mn, Fe, Cu}$) в атмосфере воздуха

Содержание кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho}$ и Y ; $\text{M} - \text{Mn, Fe, Cu}$) в зависимости от температуры на воздухе показано на рисунках 3.4-3.7. Видно, что в недопированных оксидах содержание кислорода изменяется симбатно с радиусом РЗЭ, что согласуется с результатами [1], причём в случае $\text{R}=\text{Y}$ и Ho , имеющих практически одинаковый кристаллический радиус [110], содержание кислорода в соответствующих двойных перовскитах почти совпадает при всех температурах на воздухе. Также необходимо отметить, что обычно наблюдается хорошее соответствие между результатами динамических и статических измерений содержания кислорода, как видно на рисунках 3.4-3.7, что, вкупе с относительно низкой температурой (200-400 °C) начала интенсивного обмена кислородом с атмосферой, свидетельствует о высоких транспортных характеристиках исследованных двойных перовскитов.

Допирование железом и марганцем по подрешётке кобальта приводит к уменьшению кислородного дефицита, как видно из рисунков 3.4-3.7, что можно объяснить на качественном уровне совокупностью двух факторов: большей склонностью железа и марганца к степени окисления +4 по сравнению с кобальтом из-за разницы в электроотрицательностях [111]; увеличением энергии решётки при допировании вследствие того, что энергии связей Fe-O и Mn-O превышают таковую Co-O [111].

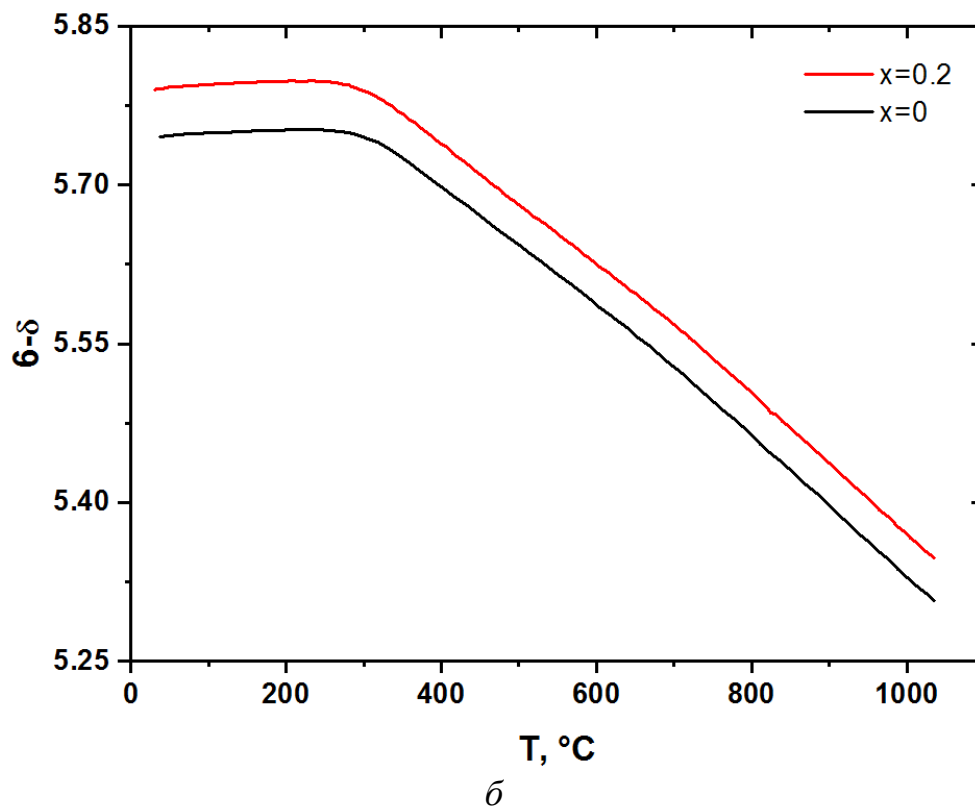
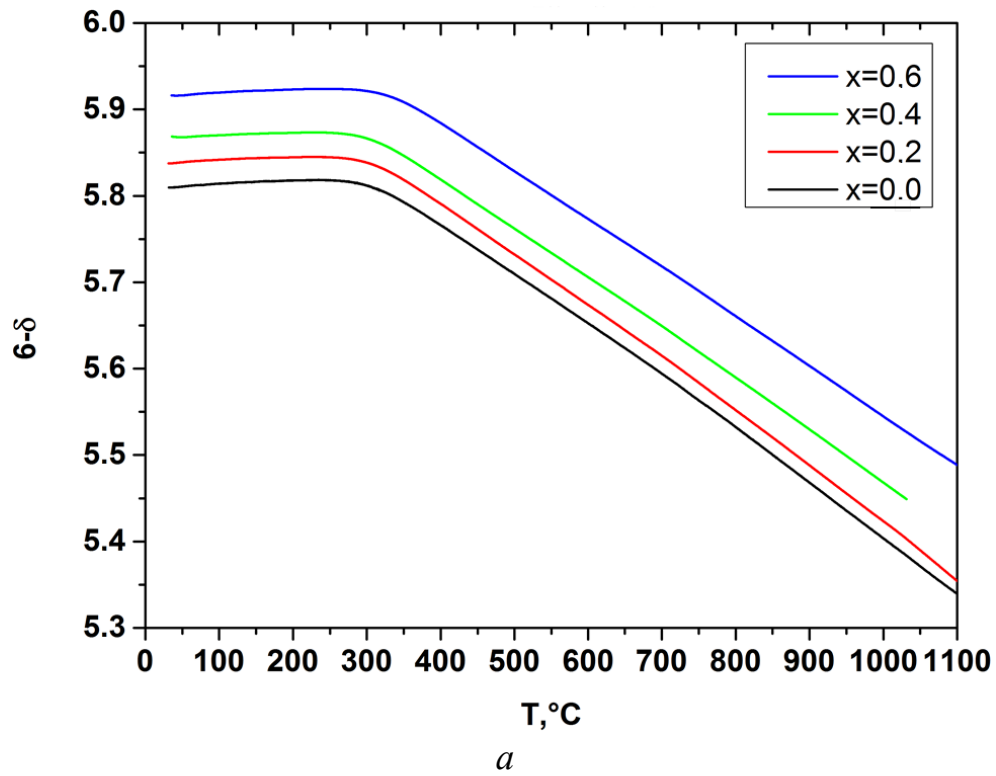


Рисунок 3.4 – Содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от температуры на воздухе: (а) $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; (б) $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$.

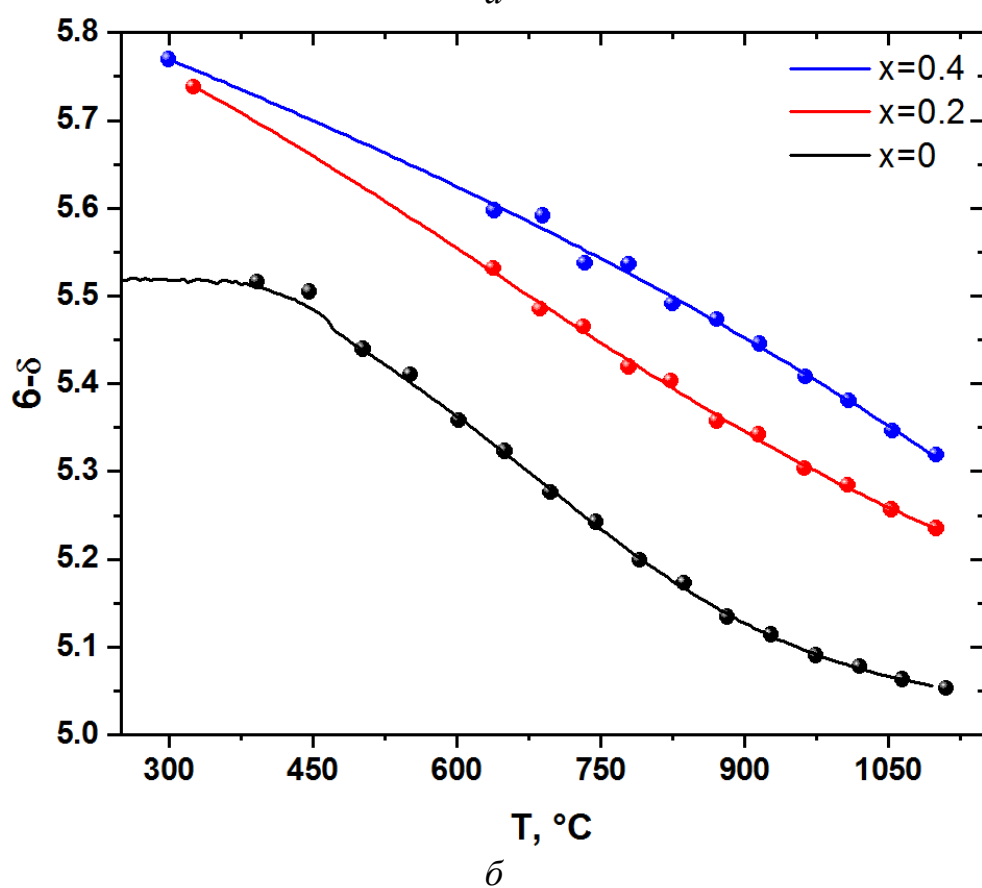
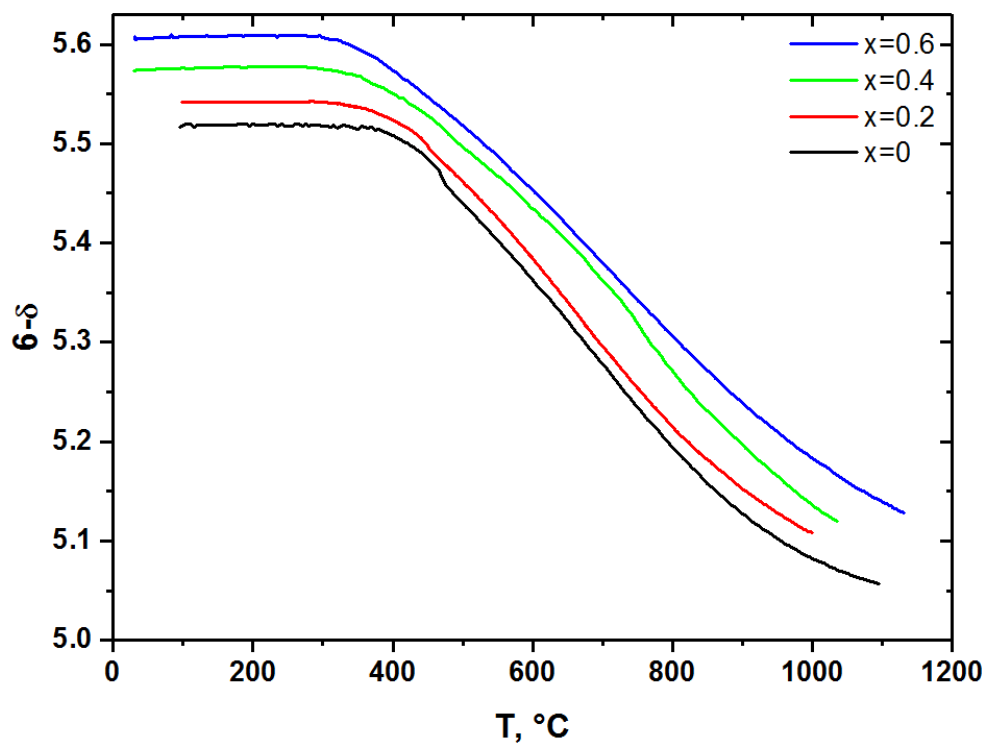


Рисунок 3.5 – Содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от температуры на воздухе: (а) $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; (б) $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{6-\delta}$.

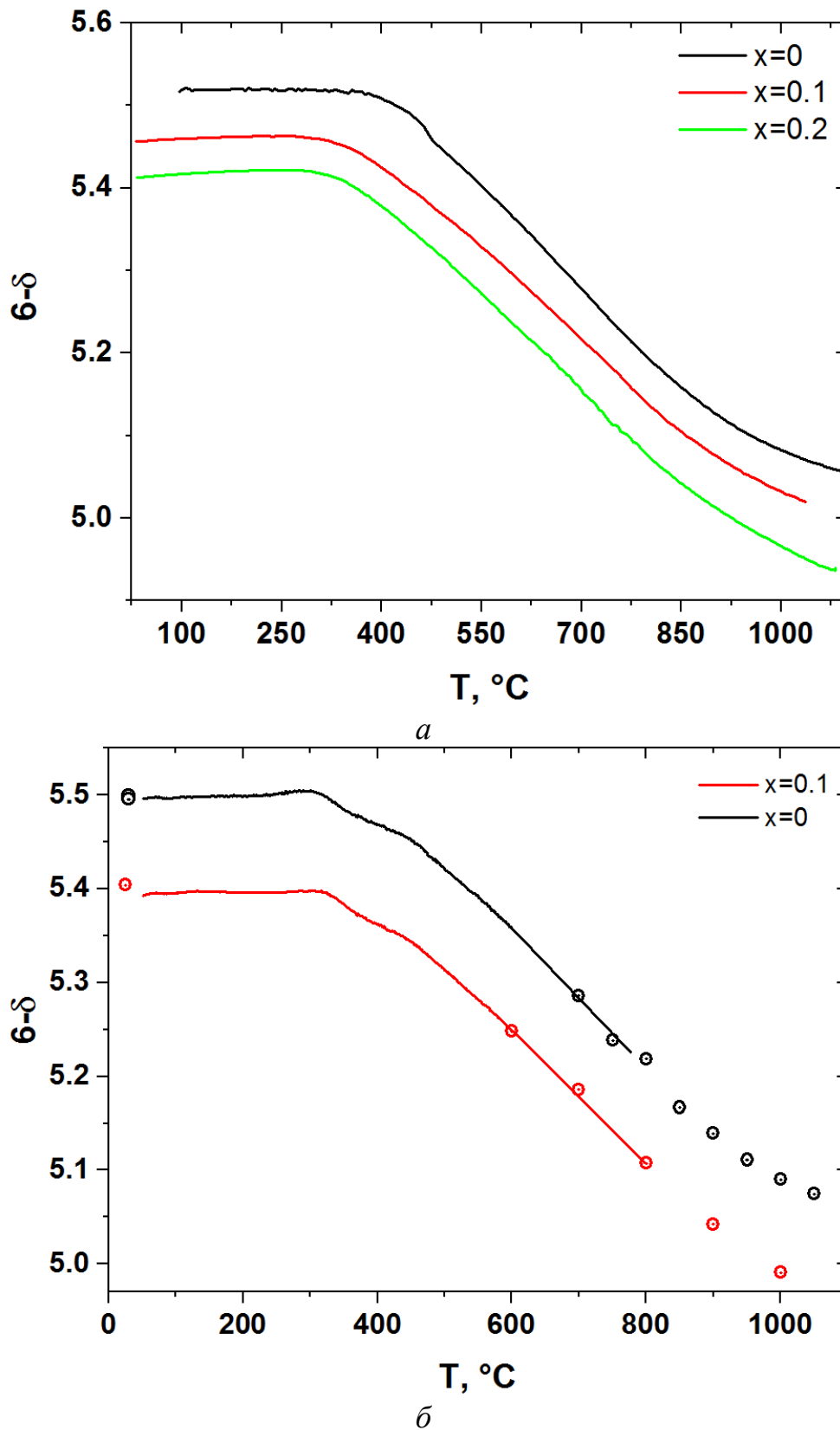


Рисунок 3.6 – Содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от температуры на воздухе: (а) $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$; (б) $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$.

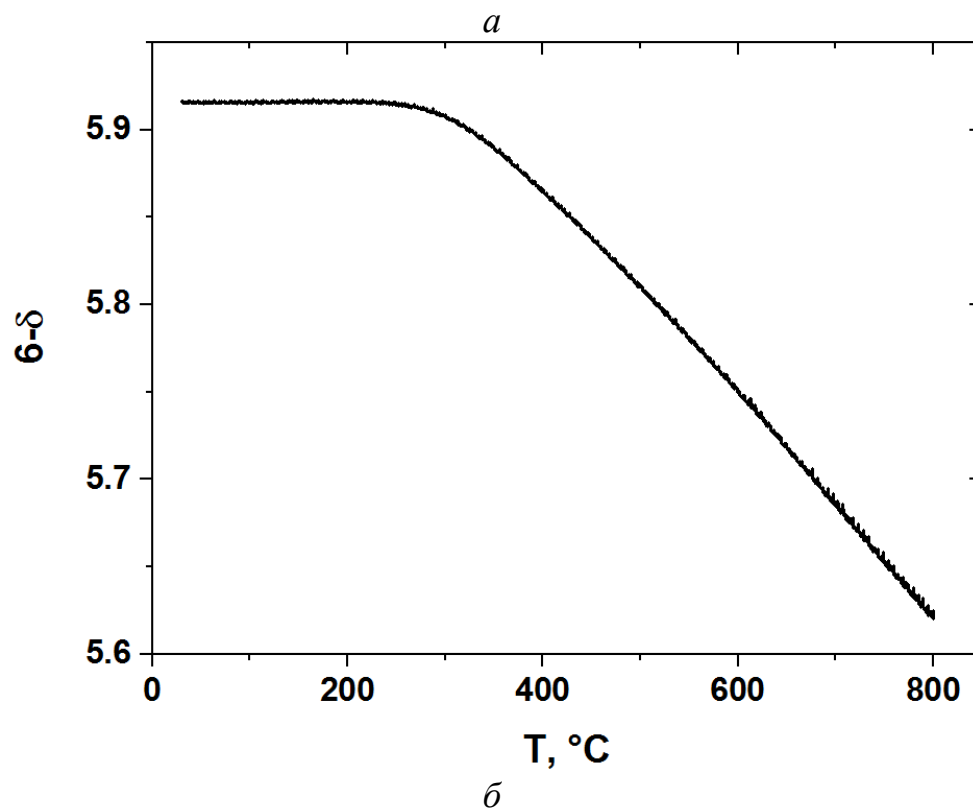
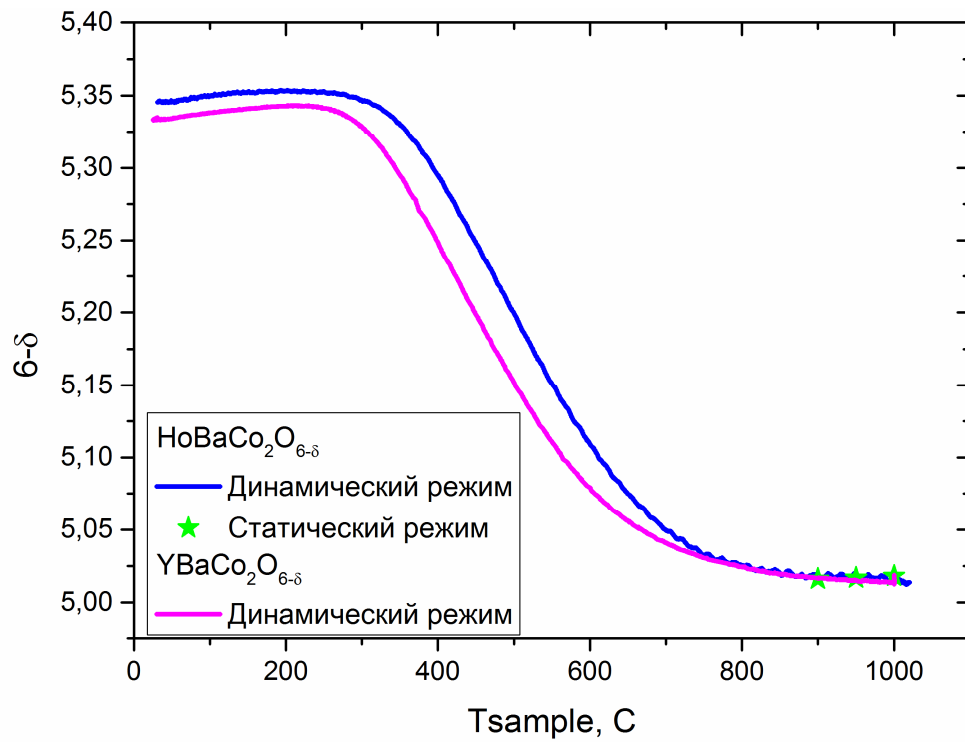


Рисунок 3.7 – Содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от температуры на воздухе: (а) $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Y}$); (б) $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

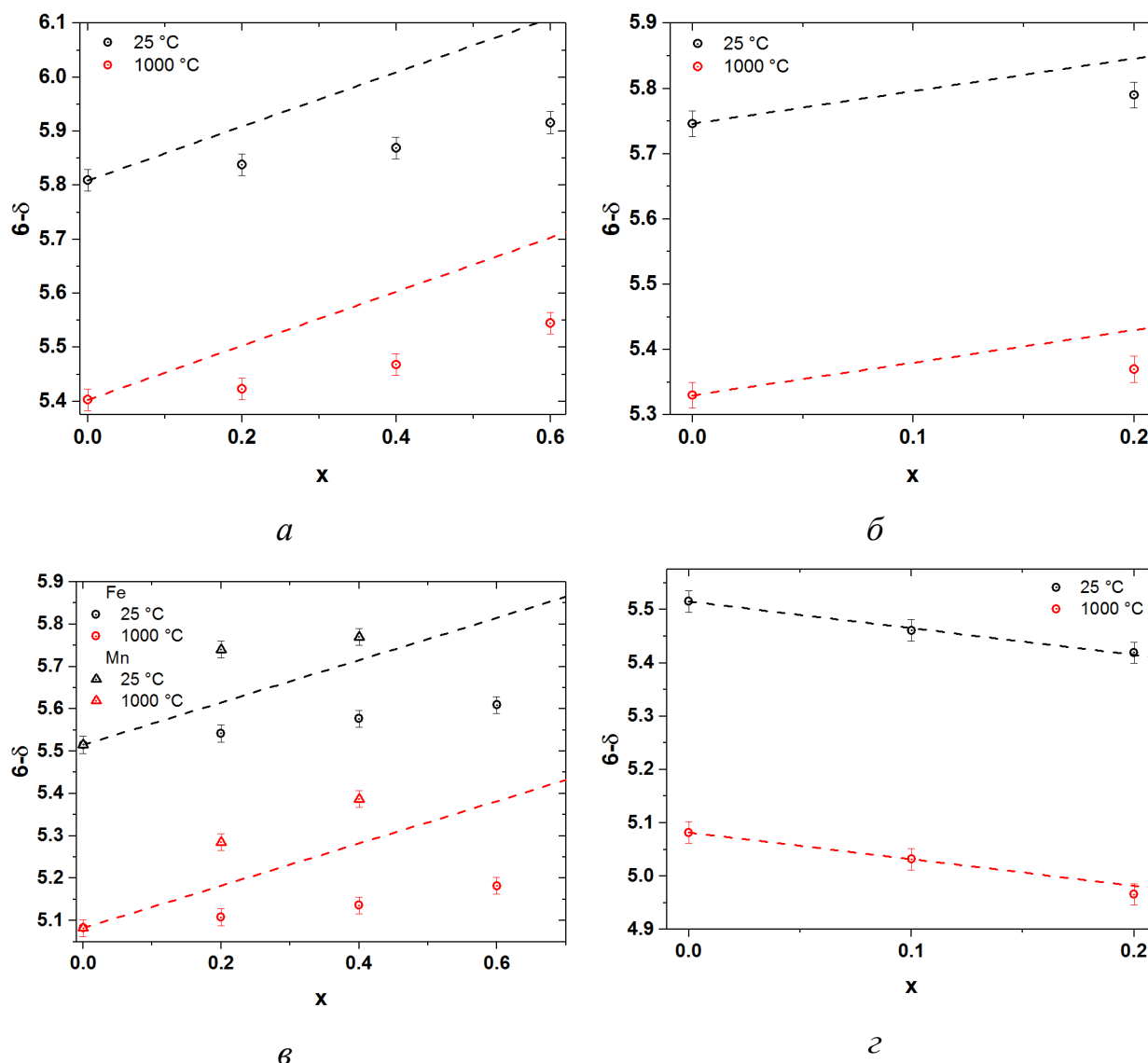


Рисунок 3.8 – Содержание кислорода в двойных перовскитах в зависимости от количества допанта: (*a*) $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; (*б*) $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$; (*в*) $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$); (*г*) $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$. Точки – экспериментальные результаты, линии расчёт в предположении, что марганец и железо имеют только степень окисления +4, а медь – +2.

Сопоставление экспериментально измеренного содержания кислорода с рассчитанным в предположении, что всё железо и марганец находятся в степени окисления +4, как показано на рисунках 3.8 *a-в*, свидетельствует, что в случае двойных перовскитов, допированных железом, по-видимому, основным является увеличение энергии решётки, т.к. рассчитанное содержание кислорода намного превышает экспериментально измеренное. Другими словами, вне зависимости от

концентрации железа, по всей вероятности, в основном находится в степени окисления +3. Этот вывод хорошо согласуется с заключением авторов работы [112], показавших методом мессбауэровской спектроскопии, что в оксидах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ степень окисления железа постоянна, в среднем близка к +3.35, и не зависит от состава. В тоже время содержание кислорода в допированных марганцем образцах выше расчётного, таким образом, свою роль играют оба отмеченных выше фактора и, по крайней мере, часть марганца принимает степень окисления +4. Отмеченные наблюдения коррелируют как с большей электроотрицательностью железа по сравнению с марганцем и, как следствие, большей склонностью последнего к степени окисления +4 [111], так и с намного большей энтальпией диспропорционирования Fe^{+3} в перовскитоподобных оксидах по сравнению с Mn^{+3} [113,114].

Допирование медью, напротив, приводит к уменьшению содержания кислорода в двойном перовските, что связано с большей электроотрицательностью меди [111] по сравнению с кобальтом и, как следствие, с большей её склонностью к степени окисления +2. Также следует отметить, что энергия связи Cu-O меньше, чем Co-O [111]. Содержание кислорода, рассчитанное в предположении, что вся медь в двойном перовските находится в степени окисления +2, хорошо согласуется с определённым экспериментально, как показано на рисунке 3.8 з. Интересно, что в противоположность двойным перовскитам в «простых», кубических, медь находит в смешанной степени окисления +2/+3 [115].

Сходное с допированием медью влияние на содержание кислорода оказывает введение катионных вакансий в В-подрешётку двойного перовскита, как видно из рисунка 3.9, причём содержание кислорода уменьшается эквивалентно количеству вакансий в В-подрешётке.

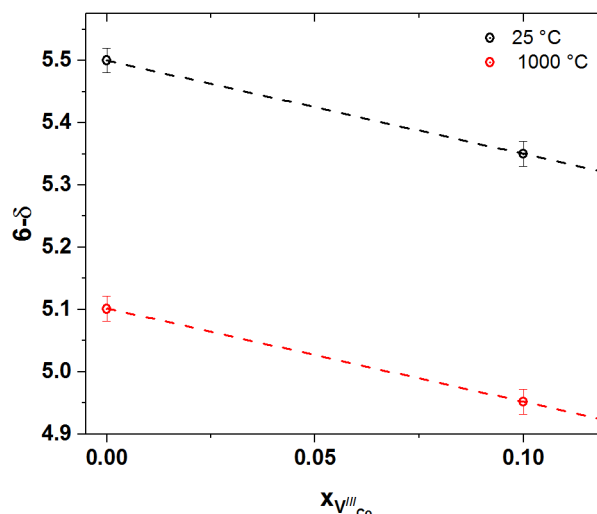


Рисунок 3.9 – Содержание кислорода в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от дефицита катионов в В-подрешётке. Точки – экспериментальные результаты, линии расчёт в предположении, что кислородный дефицит возрастает эквивалентно дефициту кобальта, т.е. $\Delta\delta=1.5 \cdot x$.

Отмеченные выше качественные выводы о влиянии допирования на содержание кислорода в двойных перовскитах и о состоянии катионов-допантов в них в дальнейшем были также подтверждены результатами модельного анализа дефектной структуры различных двойных перовскитов, как будет описано далее.

3.2.2 $p\text{O}_2$ – T – δ – диаграммы двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Mn, Fe, Cu)

На рисунках 3.10-3.14 представлено содержание кислорода в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho и Y; M – Mn, Fe, Cu), определенное методом кулонометрического титрования и термогравиметрии в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Видно, что в исследованном диапазоне p_{O_2} и T кислородный индекс в образцах, содержащих крупные и средние катионы РЗЭ, изменяется в довольно широких пределах. В противоположность этому в двойных перовскитах с Y и Ho область гомогенности по кислороду довольно узка: изменение содержания кислорода не превышает 0.02. Кроме того, образцы с катионами РЗЭ среднего и небольшого

размера демонстрируют наличие перегиба на изотермических зависимостях содержания кислорода от p_{O_2} .

Также можно отметить хорошее согласие результатов независимых измерений методами кулонометрического титрования и термогравиметрии, как видно, например, на рисунках 3.11 а и 3.13 а.

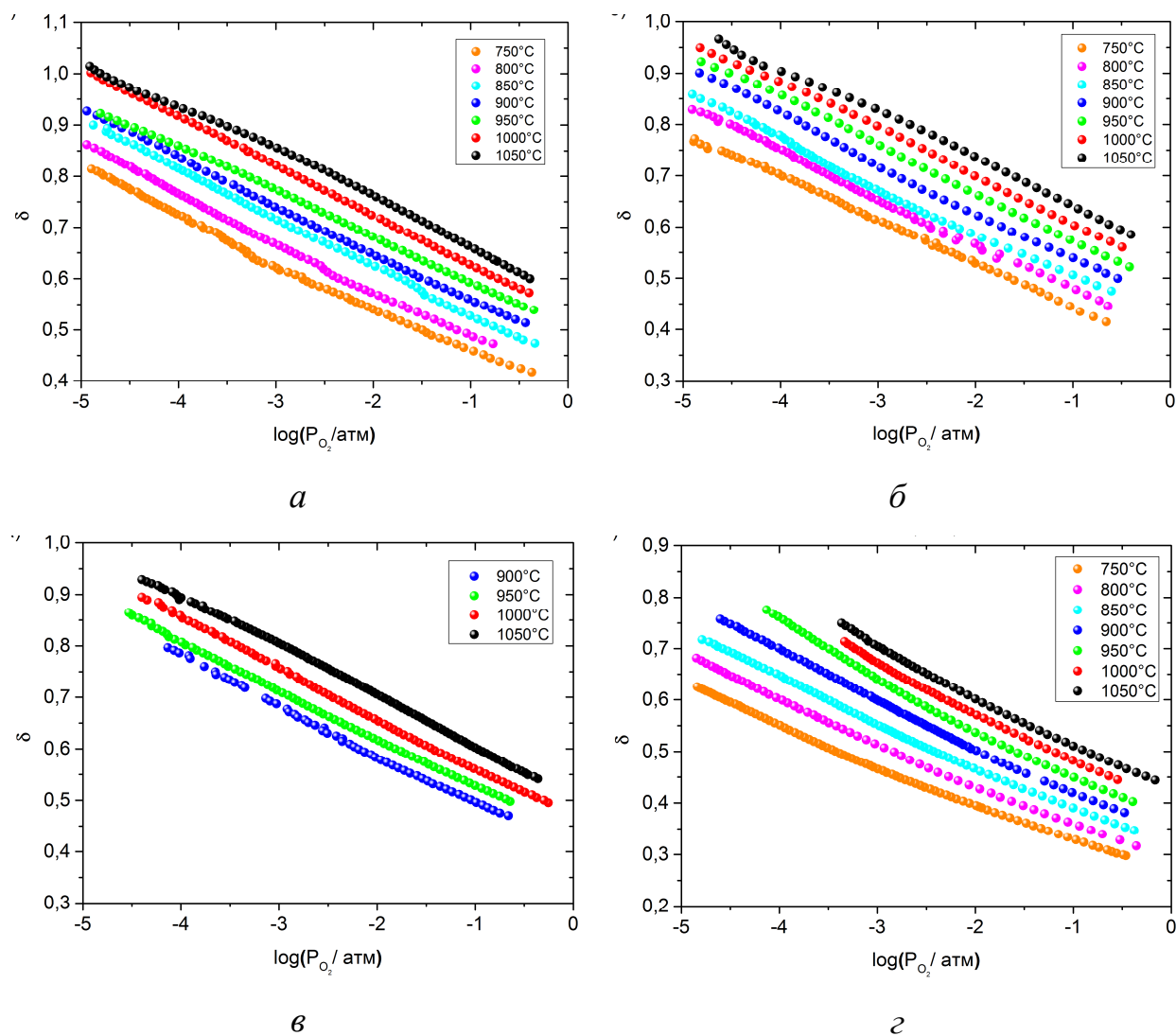


Рисунок 3.10 – Кислородная нестехиометрия в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от p_{O_2} при различных температурах: (а) $x=0$; (б) $x=0.2$; (в) $x=0.4$; (г) $x=0.6$. Метод – кулонометрическое титрование.

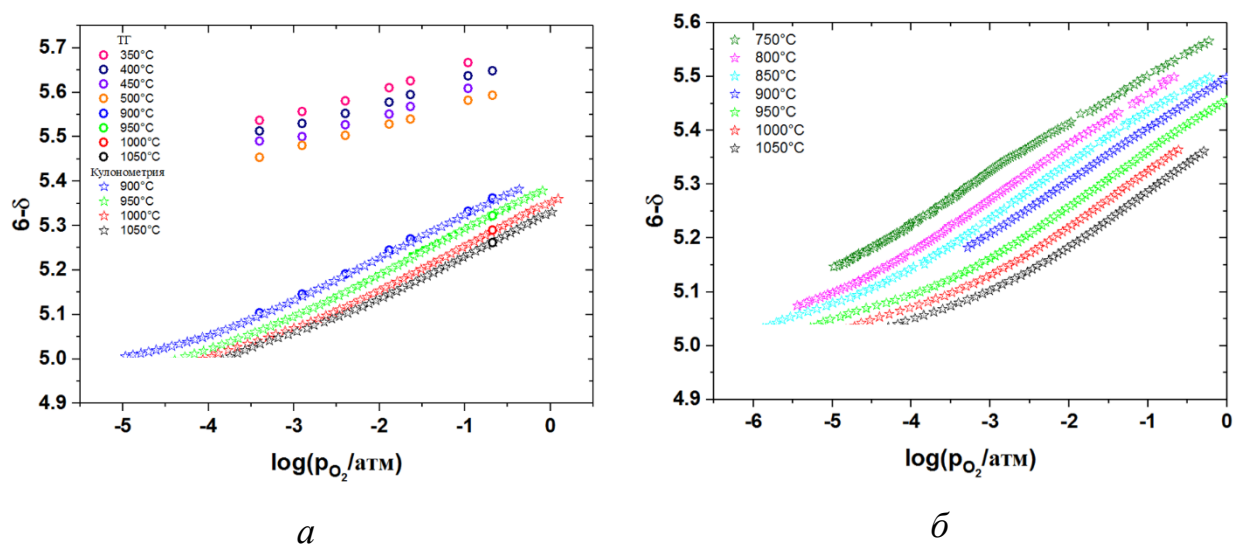


Рисунок 3.11 – Содержание кислорода в $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от p_{O_2} при различных температурах: (а) $x=0$; (б) $x=0.2$. ТГ – термогравиметрия, Кулонометрия – кулонометрическое титрование.

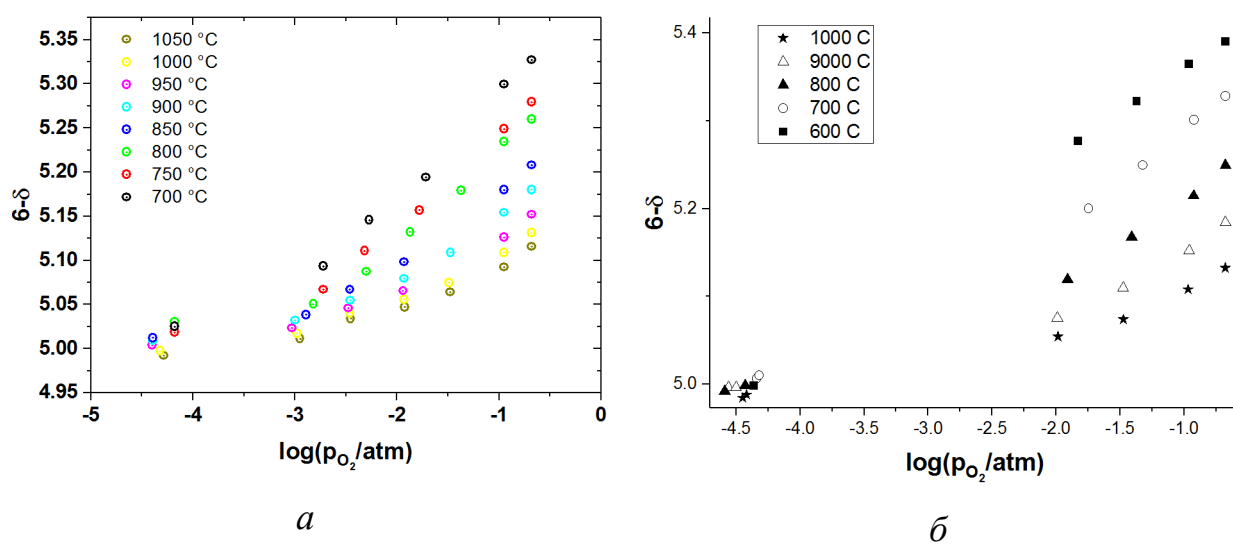


Рисунок 3.12 – Содержание кислорода в $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от p_{O_2} при различных температурах: (а) $x=0$; (б) $x=0.08$. Метод – термогравиметрия.

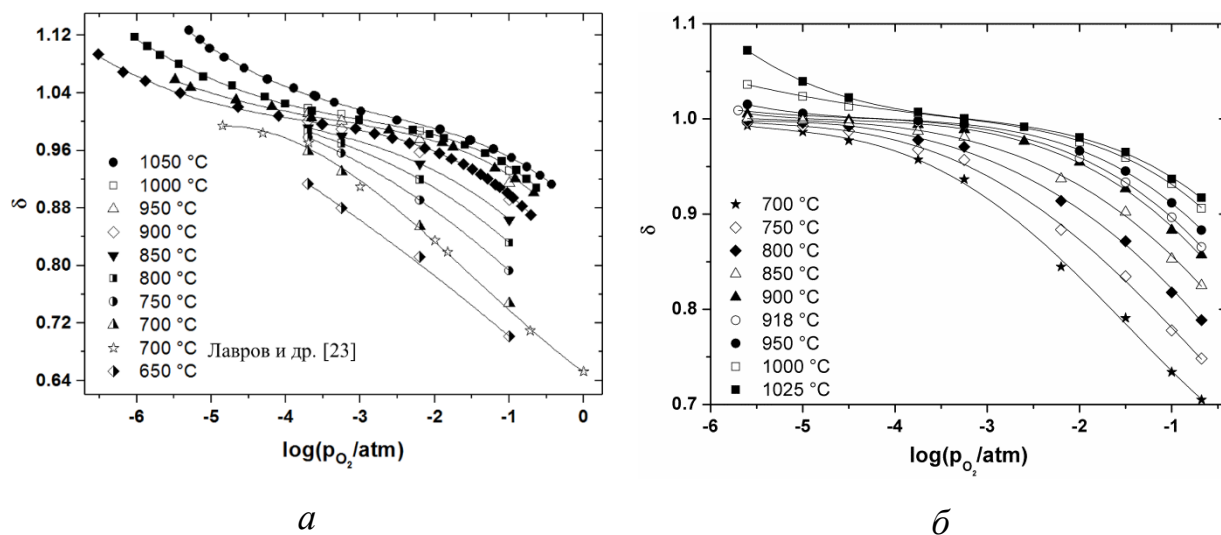


Рисунок 3.13 – Содержание кислорода в $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от p_{O_2} при различных температурах: (а) $x=0$; (б) $x=0.2$. На рисунке (а): закрашенные точки – результат кулонометрического титрования, не закрашенные точки – термогравиметрия; на рисунке (б) результаты термогравиметрии.

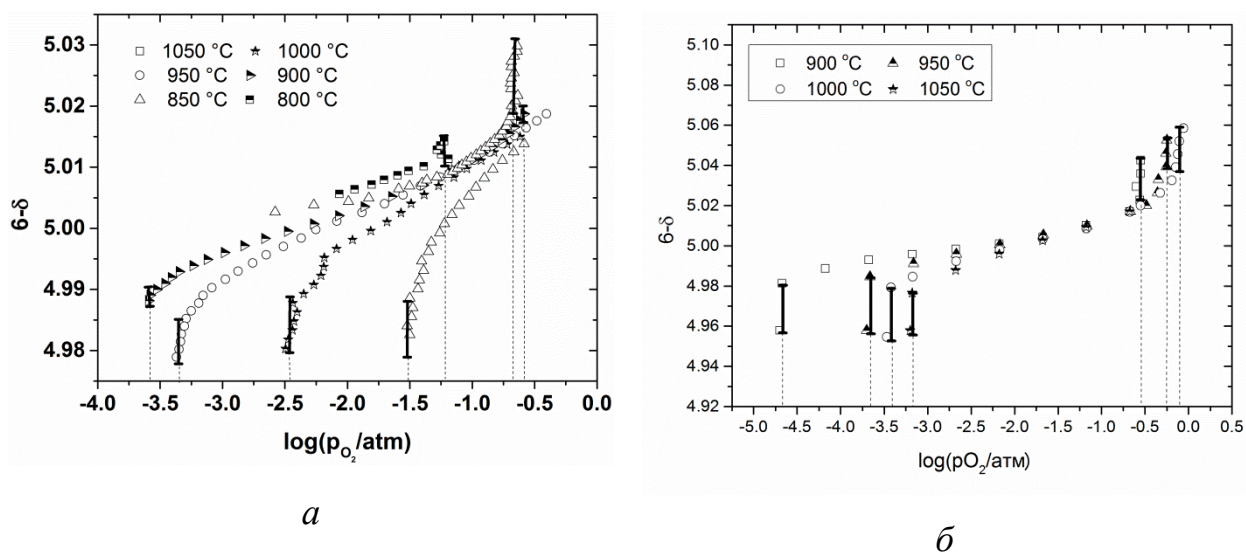


Рисунок 3.14 – Содержание кислорода в двойных перовскитах: (а) $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и (б) $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – в зависимости от p_{O_2} при различных температурах. Метод – кулонометрическое титрование.

Приведённые результаты позволяют рассчитать относительные парциальные молярные энтальпию, $\Delta \bar{h}_O$, и энтропию, $\Delta \bar{s}_O$, кислорода, характеризующие

термодинамику кислородного обмена между двойным перовскитом и атмосферой. Для этого использовались известные соотношения:

$$\Delta \bar{h}_O = \frac{R}{2} \left(\frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial (1/T)} \right)_\delta \quad (3.9)$$

и

$$\Delta \bar{s}_O = -\frac{R}{2} \left(\frac{\partial (T \ln p_{O_2})}{\partial T} \right)_\delta, \quad (3.10)$$

где R – универсальная газовая постоянная. В результате, в силу слабой зависимости $\Delta \bar{h}_O$ и $\Delta \bar{s}_O$ от температуры и относительной узости исследованного температурного диапазона, зависимости $\ln(p_{O_2}) = f(1/T)_\delta$ и $T \cdot \ln(p_{O_2}) = f(T)_\delta$ имели линейный вид, а из их угловых коэффициентов были рассчитаны указанные парциальные молярные величины кислорода. Полученные таким образом значения представлены на рисунках 3.15-3.17 в зависимости от содержания кислорода, количества и природы допанта в двойных перовскитах.

Из рисунка 3.15 следует, что парциальные молярные энтальпия и энтропия кислорода в незамещённых двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – РЗЭ) изменяются с содержанием кислорода сходным образом независимо от природы катиона РЗЭ в А-подрешётке. Причём $\Delta \bar{s}_O$ увеличивается, а $\Delta \bar{h}_O$ слабо уменьшается в диапазоне δ от 0.5 до 0.9, и, затем, обе величины резко изменяются в окрестности $\delta=1$. Также можно отметить, что природа катиона РЗЭ слабо влияет на величину $\Delta \bar{s}_O$, и за исключением $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ остальные двойные перовскиты имеют довольно близкие, в рамках погрешности определения, величины парциальной молярной энтропии кислорода. Кроме того, видно, что $\Delta \bar{h}_O$ в $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ постепенно возрастает по абсолютной величине в ряду R от Y , Ho до La , т.е. с увеличением радиуса катиона РЗЭ, что хорошо заметно на рисунке 3.15 в, где сопоставлены усреднённые в диапазоне δ от 0.75 до 0.9 величины относительных парциальных молярных энтальпий кислорода. Это изменение $\Delta \bar{h}_O$ коррелирует с отмечавшимся выше увеличением содержания кислорода в том же ряду двойных перовскитов.

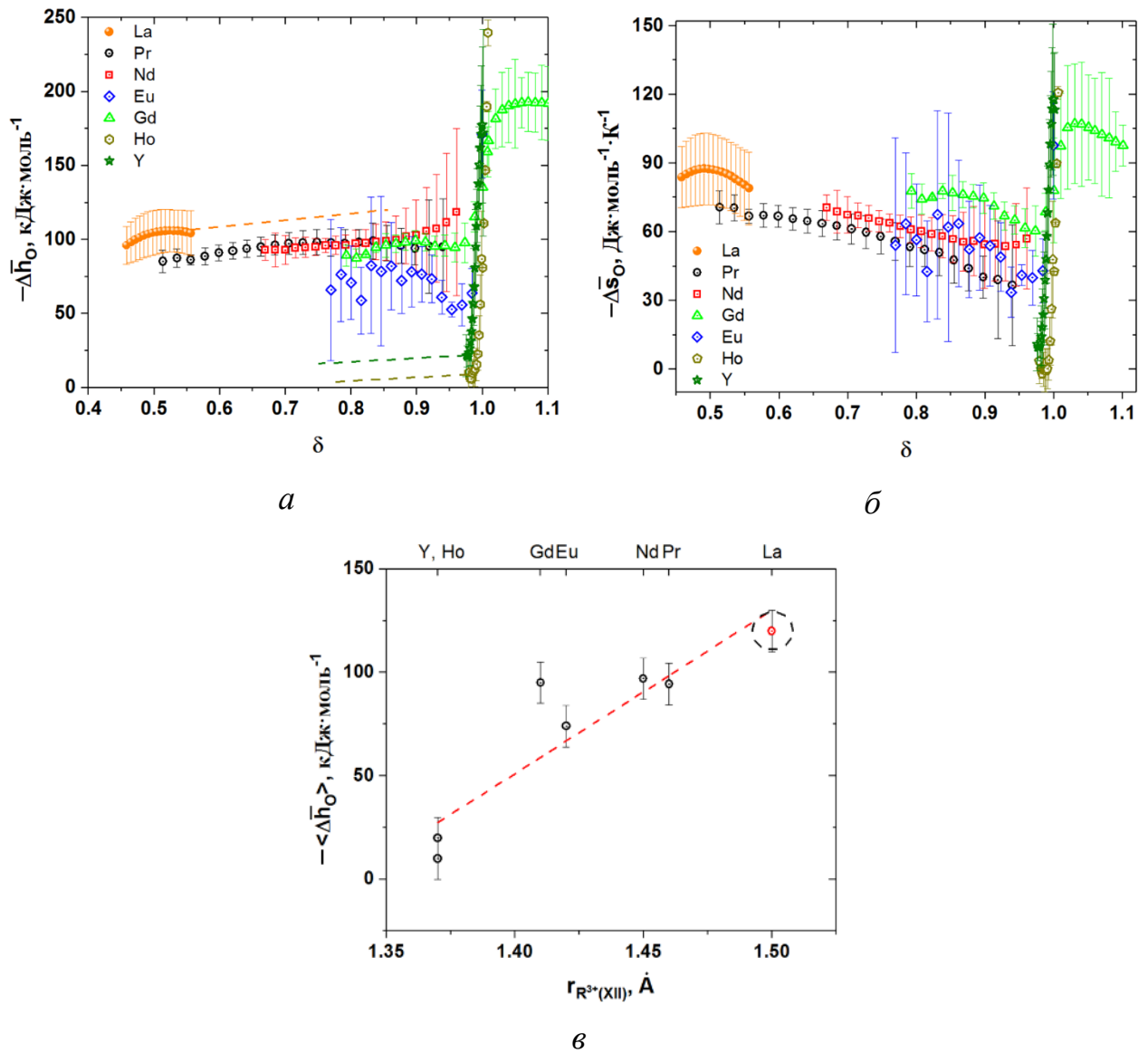


Рисунок 3.15 – Относительные парциальные молярные энтальпия (*a*) и энтропия (*б*) кислорода в двойных перовскитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от δ .

Точки – расчёт из $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграммы по ур. 3.9 и 3.10, линии – экстраполяция. (*в*) Усреднённая (в диапазоне δ от 0.75 до 0.9) относительная парциальная молярная энтальпия кислорода в зависимости от кристаллического радиуса [110] катиона РЗЭ (для La приведено значение, экстраполированное, как показано пунктирной линией на рисунке *a*).

Влияние допирования на парциальные молярные свойства кислорода в двойных перовскитах можно проследить по результатам, представленным на рисунках 3.16 и 3.17. Видно, что введение железа в В-подрешётку практически не оказывает влияния на $\Delta\bar{s}_O$, в то время как $\Delta\bar{h}_O$ слабо возрастает по абсолютной

величине с концентрацией железа, как показано на рисунке 3.16 в на примере $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$.

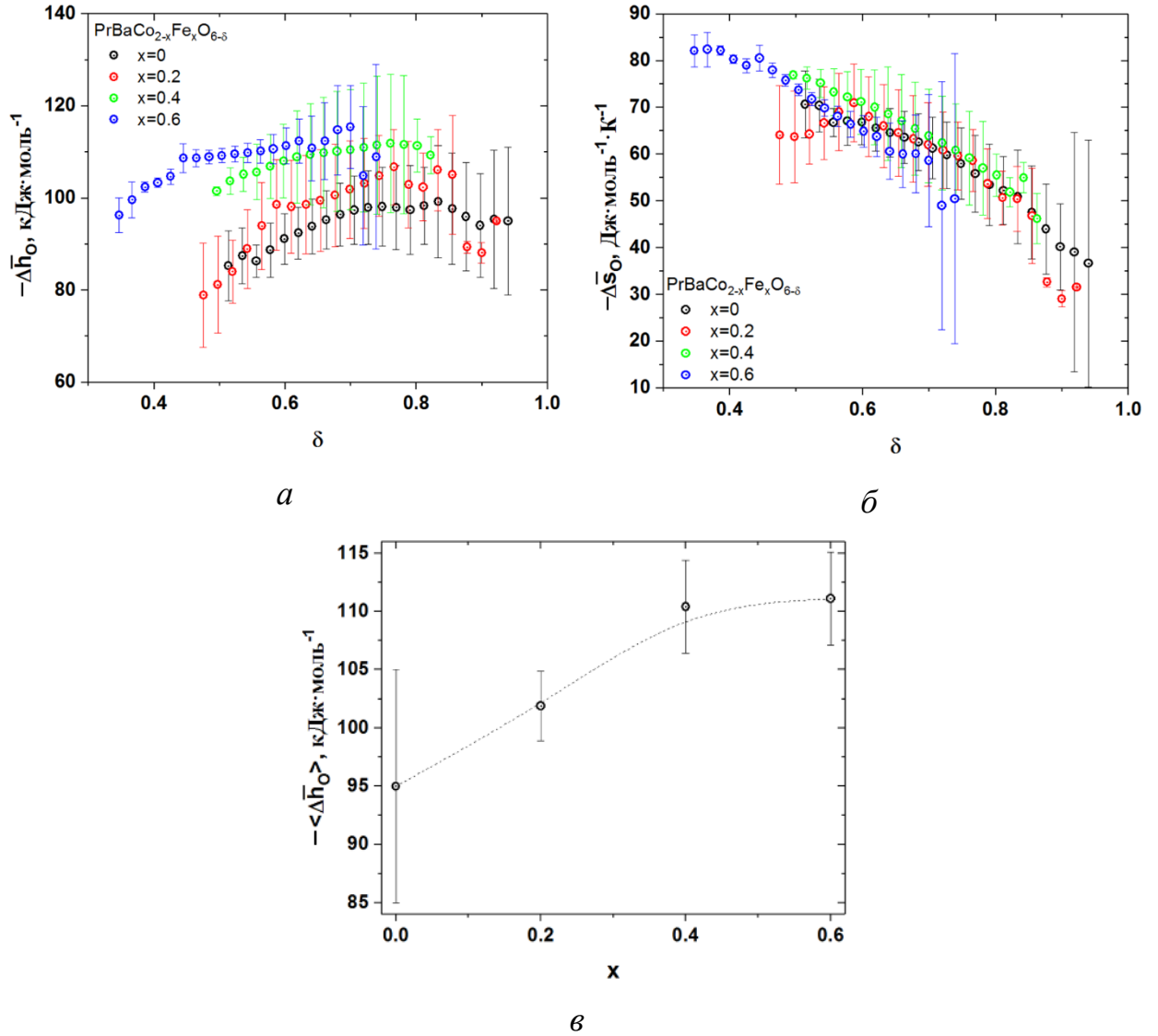


Рисунок 3.16 – Относительные парциальные молярные энтальпия (а) и энтропия (б) кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от δ ; (в) усреднённая (в диапазоне δ от 0.4 до 0.9) относительная парциальная молярная энтальпия кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от x .

Влияние меди выражено значительно сильнее, как видно из рисунка 3.17. Уже небольшая её добавка приводит к значительному увеличению как $\Delta\bar{h}_O$, так и $\Delta\bar{s}_O$.

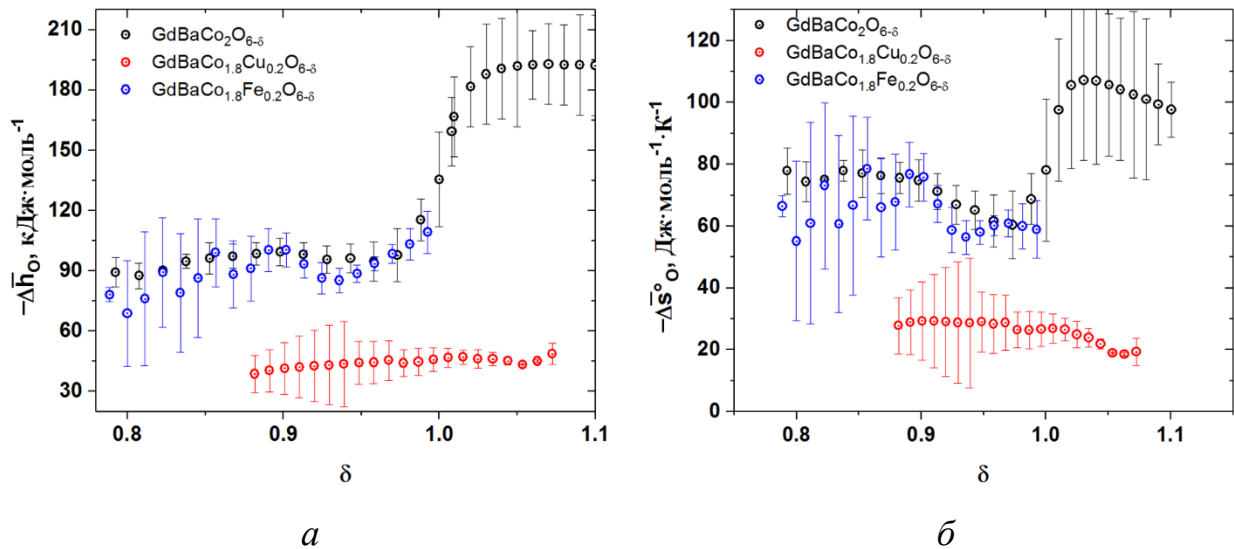


Рисунок 3.17 – Относительные парциальные молярные энтальпия (а) и энтропия (б) кислорода в $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} - \text{Fe}, \text{Cu}$) в зависимости от δ .

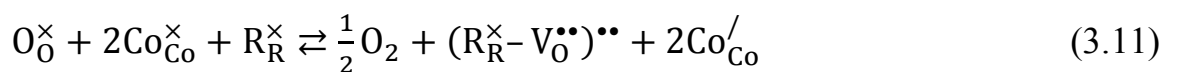
Таким образом, наблюдающиеся изменения парциальных молярных свойств кислорода в зависимости от химического состава исследованных двойных перовскитов находятся в хорошем согласии с обсуждавшимися выше (раздел 3.2.1) качественными выводами о влиянии допирования на содержание кислорода в двойных перовскитах и о состоянии катионов-допантов в них. Дальнейшая, более глубокая интерпретация поведения парциальных молярных свойств кислорода в двойных перовскитах различного состава требует анализа равновесий точечных дефектов в этих материалах, что и будет обсуждено в следующем разделе.

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

Равновесие точечных дефектов в двойных перовскитах в настоящей работе исследовано с использованием метода Крёгера-Винка [116]. Сначала требуется выбрать, так называемый, кристалл сравнения относительно, которого затем можно задать регулярные структурные элементы и точечные дефекты и определить их эффективные (по отношению к выбранному кристаллу сравнения) заряды. В настоящей работе из соображений удобства и обеспечения единообразия в описании дефектной структуры двойных и «простых» кубических и квазикубических перовскитоподобных оксидов в качестве кристалла сравнения

выбран перовскит $R^{+3}Co^{+3}O_3$ с кубической элементарной ячейкой, удвоенной вдоль оси c ($2RCoO_3 \equiv R_2Co_2O_6$). В этом случае регулярными элементами структуры являются: $R_R^\times$, $Co_{Co}^\times$ (Co^{+3}), $O_O^\times$. В качестве точечных дефектов будут выступать катионы бария +2 в позициях катионов РЗЭ, Ba_R' , кобальта в степенях окисления +2, Co_{Co}' , и +4, $Co_{Co}^\bullet$, последние представляют собой соответственно электрон и дырку, локализованные на кобальтовом узле. Что касается кислородных вакансий, то результаты структурных исследований (см. разделы 2.1 и 2.2) свидетельствуют, что имеет место их преимущественная локализация в слоях, содержащих катионы РЗЭ. Также имеется небольшая концентрация вакансий кислорода и в других позициях кислородной подрешётки двойных перовскитов [40,100]. Таким образом, для корректного описания дефектной структуры требуется задать минимум два вида вакансий кислорода, что, в принципе, может быть сделано разными способами, например, путём отдельного рассмотрения структурно неэквивалентных позиций в кислородной подрешётке двойных перовскитов, как это предлагают авторы [95,96,105-107]. Нами был выбран другой способ. Преимущественную локализацию кислородных вакансий в слоях, содержащих катионы РЗЭ, описывали как образование комплекса между этими частицами. Поскольку при полностью обескислороженном слое на один катион РЗЭ приходится одна вакансия кислорода, состав комплекса может быть выражен как $(R_R^\times - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}$. Наряду с этим присутствуют и не связанные в комплекс вакансии $V_O^{\bullet\bullet}$, занимающие позиции вне слоя с РЗЭ-катионом. С учётом представленных выше структурных элементов и точечных дефектов были записаны следующие квазихимические реакции:

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



- 2) Образование/диссоциация комплекса:



- 3) Диспропорционирование Co^{+3} :



Квазихимические реакции 3.11-3.13 являются независимыми друг от друга и позволяют полностью описать равновесие дефектов в рамках рассматриваемой модели, комбинирование этих реакций позволяет выразить другие возможные равновесия, например, образование не связанных вакансий кислорода:



Условие электронейтральности может быть записано в следующем виде:

$$[\text{Co}_{\text{Co}}'] + [\text{Ba}_{\text{R}}'] = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + 2[(\text{R}_{\text{R}}^{\times} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \quad (3.15)$$

Принимая во внимание константы равновесия реакций 3.11-3.13, условия электронейтральности 3.15 и баланса массы, была записана следующая система уравнений для модели дефектной структуры незамещённых двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{3.11} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [(\text{R}_{\text{R}}^{\times} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}']^2}{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2 \cdot [\text{R}_{\text{R}}^{\times}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.11}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.11}^{\circ}}{RT}\right) \\ K_{3.12} = \frac{[(\text{R}_{\text{R}}^{\times} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[\text{R}_{\text{R}}^{\times}] \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.12}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.12}^{\circ}}{RT}\right) \\ K_{3.13} = \frac{[\text{Co}_{\text{Co}}'] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.13}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.13}^{\circ}}{RT}\right) \\ [\text{Co}_{\text{Co}}'] + [\text{Ba}_{\text{R}}'] = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + 2[(\text{R}_{\text{R}}^{\times} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \\ [(\text{R}_{\text{R}}^{\times} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(\text{R}_{\text{R}}^{\times} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{R}_{\text{R}}^{\times}] = 1 \\ [\text{Co}_{\text{Co}}'] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}] = 2 \\ [(\text{R}_{\text{R}}^{\times} - \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] = 6 \end{array} \right. \quad (3.16)$$

В результате решения системы (3.16) было получено модельное уравнение, связывающее равновесное p_{O_2} над образцом с δ и T :

$$\lg(p_{\text{O}_2}) = 2 \cdot \lg\left(\frac{K_{3.11} \cdot (6-\delta) \cdot (3+B-2\delta)^2 \cdot (K_{3.12}-C)}{C \cdot (2\delta-1-\frac{B}{2})^2}\right), \quad (3.17)$$

где
$$B = \frac{2\delta \cdot (4K_{3.13} - 1) - 12K_{3.13} + 1 + \sqrt{4\delta \cdot (4K_{3.13} - 1) \cdot (1 - \delta) + 12K_{3.13} + 1}}{4K_{3.13} - 1}$$
 и
$$C = \frac{K_{3.12} \cdot (\delta + 1) + 1 - \sqrt{K_{3.12}^2 \cdot (\delta - 1)^2 + 2K_{3.12}(\delta + 1) + 1}}{2}.$$

В качестве неизвестных параметров уравнение (3.17) содержит стандартные энтальпии и энтропии реакций (3.11)-(3.13), которые обычно полагают независимыми от температуры. Это позволяет для проверки модельного уравнения использовать весь массив экспериментальных данных $\delta=f(T, p_{O_2})$, не прибегая к анализу отдельных изотерм. Процедуру верификации модельного уравнения выполняли путём минимизации суммы квадратов отклонений зависимости (3.17) от экспериментальных данных по содержанию кислорода в двойных перовскитах при варьировании неизвестных параметров ΔH_i° и ΔS_i° . Необходимо отметить, что стандартная энтропия реакции (3.13) в ходе процедуры минимизации была зафиксирована равной 0, в силу следующих соображений: 1) варьирование $\Delta S_{3.13}^\circ$ практически не оказывает значимого положительного влияния на результат сглаживания модели к экспериментальным данным, а, наоборот, приводит к неустойчивости процедуры минимизации и получению термодинамических параметров, лишенных физического смысла, кроме того, неопределённость в получаемом в результате значении $\Delta S_{3.13}^\circ$ превышает в несколько раз само значение, которое подгоняется вблизи нуля для всех исследованных $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$; 2) как известно [117], энтропии квазихимических реакций определяются главным образом изменением колебательной составляющей. Последняя в реакции диспропорционирования кобальта не должна существенно изменяться ввиду отсутствия газообразных участников и постоянства координационного окружения катионов кобальта.

Результаты верификации модельного уравнения (3.17) представлены на рисунках 3.18-3.21 и суммированы в таблице 3.1. Как видно из представленных рисунков, предложенная модель хорошо описывает экспериментальные $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграммы незамещённых двойных перовскитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{PЗЭ}$), о том же

свидетельствует близкое к 1 значение коэффициента детерминации, r^2 , приведённого в таблице 3.1. Необходимо отметить, что в случае $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в связи с узостью диапазона значений δ , доступных экспериментально, рассматриваемая модель была упрощена до 2-х квазихимических реакций: (3.11) и (3.13).

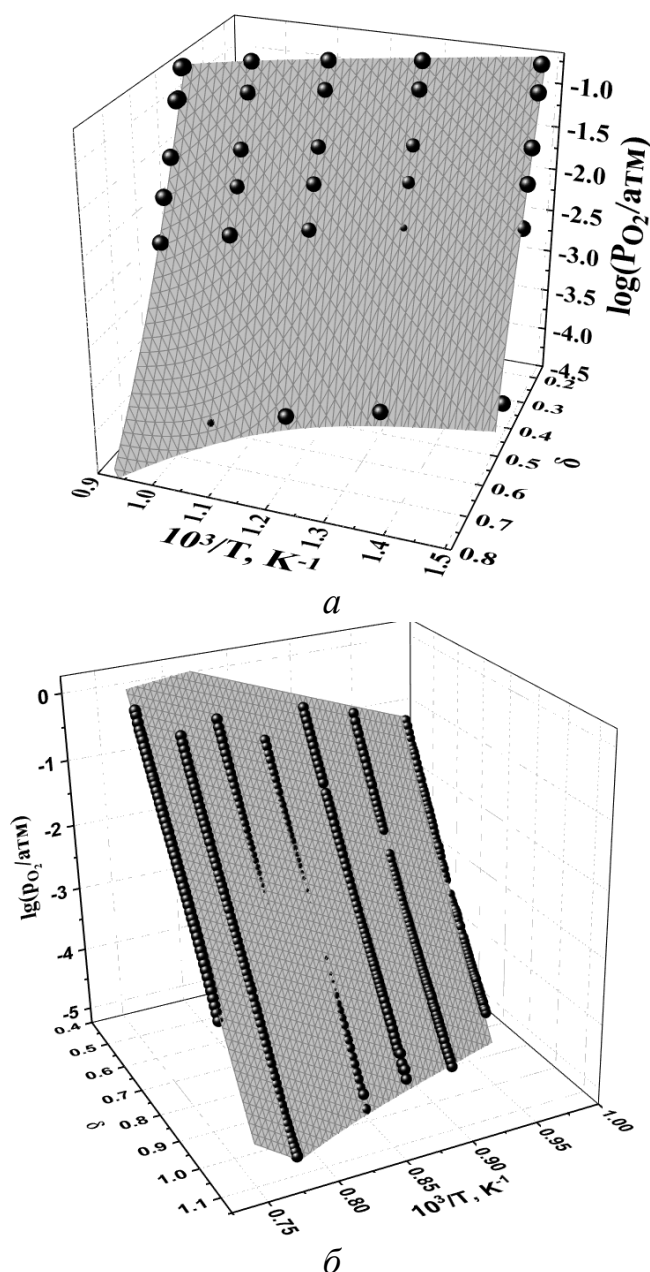


Рисунок 3.18 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (3.17), от экспериментально определённых p_{O_2} – T – δ – диаграмм двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: (а) R – La; (б) R – Pr.

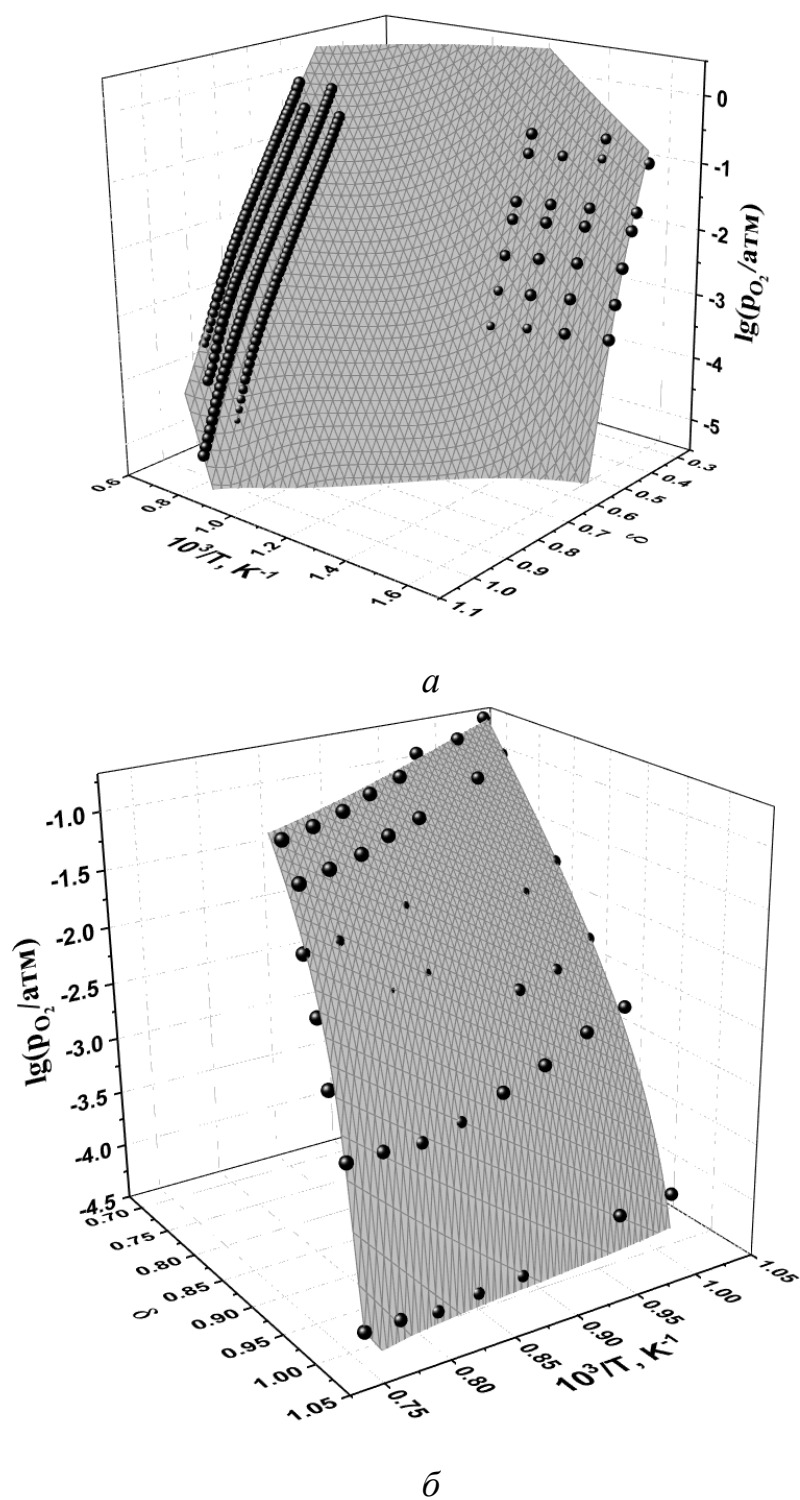
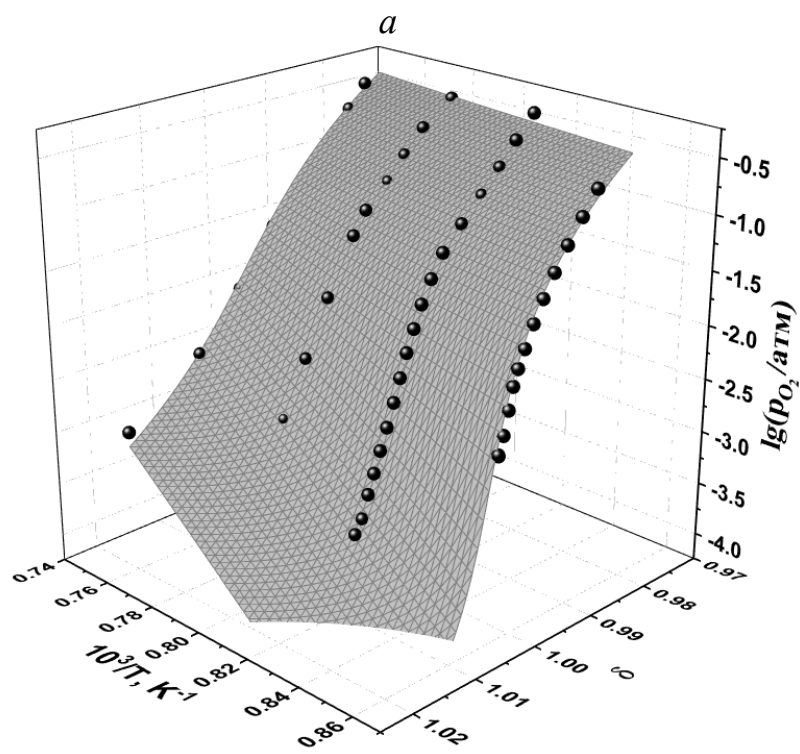
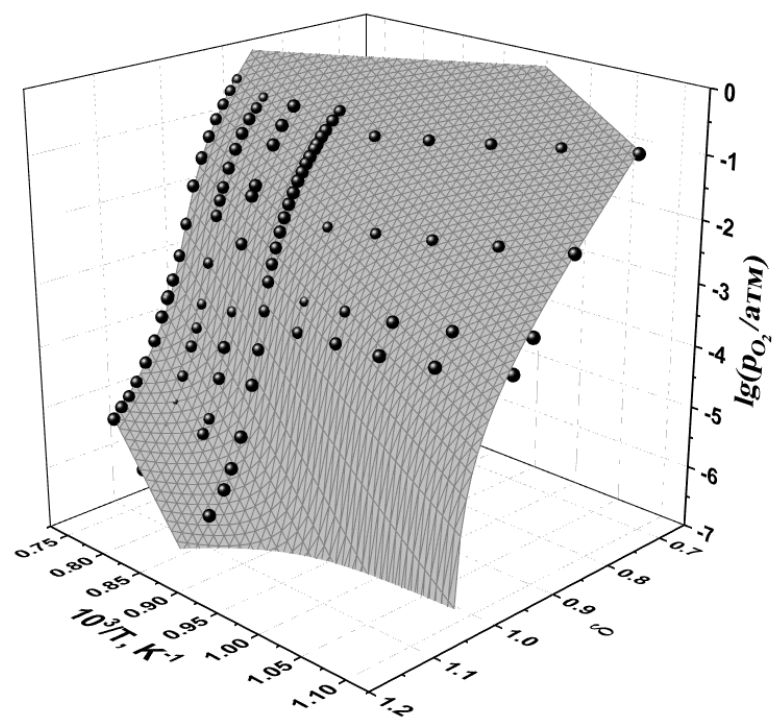


Рисунок 3.19 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (3.17), от экспериментально определённых p_{O_2} – T – δ – диаграмм двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$: (а) R – Nd; (б) R – Eu.



б

Рисунок 3.20 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур (3.17), от экспериментально определённых p_{O_2} – $T - \delta$ – диаграмм двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$: (а) $R - Gd$; (б) $R - No$.

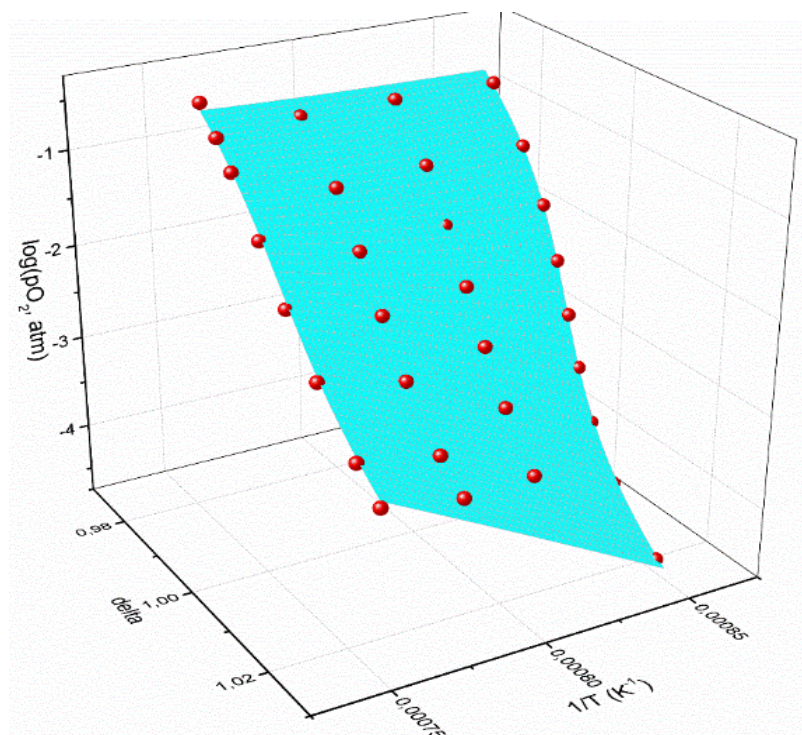


Рисунок 3.21 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (3.17), от экспериментально определённой p_{O_2} – $T - \delta$ – диаграммы $YBaCo_2O_{6-\delta}$.

Таблица 3.1. Значения термодинамических параметров квазихимических (3.11)-(3.14) в двойных перовскитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R – РЗЭ)

R	$\Delta S_{3.11}^\circ$ *	$\Delta S_{3.12}^\circ$ *	$\Delta H_{3.11}^\circ$ *	$\Delta H_{3.12}^\circ$ *	$\Delta H_{3.13}^\circ$ *	$\Delta H_{3.14}^\circ$ *	r^{2**}
	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	
La	65±6	0***	138±5	-	40±1	-	0.989
Pr	43±1	0***	105±1	-44±1	34.6±0.6	148±2	0.996
Nd	54±1	0***	105±2	-57±1	34.6±0.6	161±2	0.996
Eu	59±6	0***	76±107	-107±6	14±12	184±10	0.972
Gd	78±2	0***	101±3	-97±1	23±5	198±3	0.993
Ho	97±18	-73±20	14±22	-212±28	-	226±28	0.991
Y	86±3	-70±5	2±4	-197±7	-	199±4	0.997

* в таблице после знака «±» приведены величины расширенных неопределённостей (коэффициент охвата $k=2$, доверительная вероятность 95%); ** коэффициент детерминации; *** зафиксировано, см. пояснения в тексте. $\Delta S_{3.13}^\circ$ зафиксирована равной нулю, см. пояснения в тексте.

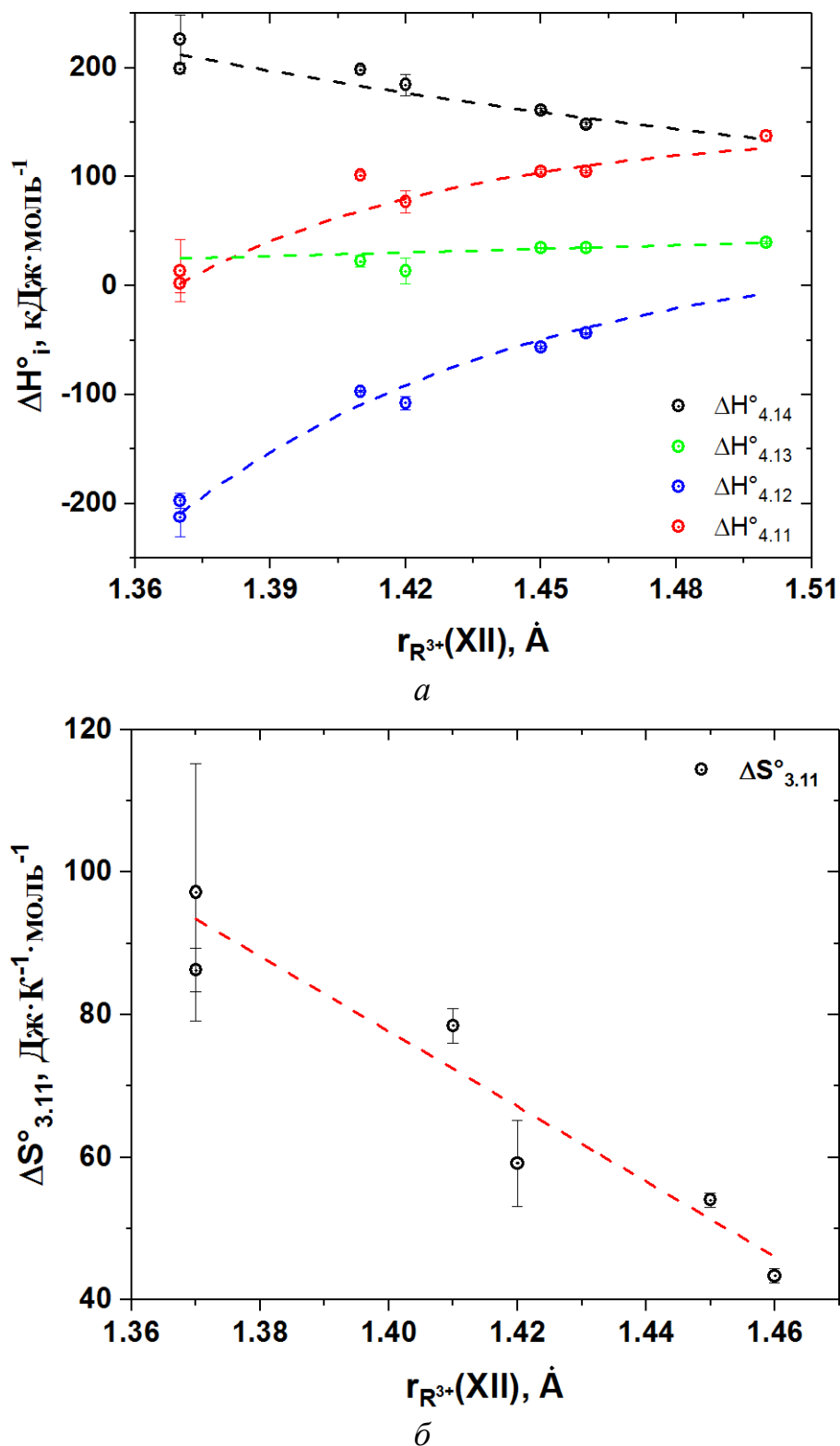


Рисунок 3.22 – Стандартные энтальпии (а) и энтропии (б) квазихимических реакций (3.11)-(3.14) в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – РЗЭ) в зависимости от кристаллического радиуса катионов РЗЭ.

Из таблицы 3.1 и рисунка 3.22 видно, что термодинамические параметры квазихимических реакций закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ до $\text{Ho(Y)BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последнего стандартная энтальпия реакции (3.11) снижается, а энтропия возрастает. Одновременно с этим становится более отрицательной стандартная энтальпия реакции (3.12), описывающей преимущественную локализацию вакансий кислорода в слоях РЗЭ, т.е. возрастает термодинамическая «выгодность» этого процесса, что хорошо согласуется с результатами структурных исследований (см. раздел 2.1). Интересно, что в случае Ho- и Y-содержащего оксидов локализация кислородных вакансий в слоях РЗЭ сопровождается еще и значительным понижением энтропии, в отличие от двойных перовскитов с крупными и средними катионами РЗЭ. В последнем случае энтропия реакции (3.12) в ходе процедуры минимизации суммы квадратов отклонений была зафиксирована равной нулю, т.к. её варьирование не приводит к значительному улучшению сходимости между моделью и результатами эксперимента, а неопределённость в получаемом в результате значении энтропии превышает в несколько раз само это значение.

Что касается реакции (3.13) диспропорционирования кобальта, то её стандартная энтальпия изменяется в довольно узких пределах от 14 до 40 кДж·моль⁻¹, несколько возрастая с увеличением радиуса РЗЭ катиона, но оставаясь почти постоянной в рамках погрешности определения.

Интересно также отметить сближение энтальпий квазихимических реакций обмена кислородом (3.11) и (3.14) с участием кислородных вакансий разного типа при увеличении радиуса катиона РЗЭ, что происходит вследствие одновременного возрастания энтальпии реакции (3.12). Причём экстраполированное значение энтальпии $\Delta H_{4.12}^\circ$ для $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ равно нулю, как видно из рисунка 3.22, т.е. отсутствует выигрыш в энтальпии от процесса локализации вакансий кислорода в слоях, содержащих La. Таким образом, с увеличением размера катиона РЗЭ или, что тоже самое, с уменьшением разницы радиусов катионов Ba^{2+} и R^{3+}

предпочтительная локализация вакансий в слоях, содержащих РЗЭ, постепенно становится менее термодинамически выгодной. Одновременно с этим уменьшается и движущая сила упорядочения катионов в А-подрешётке. В результате $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, в отличие от родственных кобальтитов, в обычных условиях в воздушной атмосфере образуется в виде кубической перовскитоподобной модификации со статистическим распределением лантана и бария в А-подрешётке (см. раздел 2.2.4). Получение упорядоченной модификации с послойным чередованием La и Ba возможно только в восстановительных условиях, при наличии в кислородной подрешётке большой концентрации кислородных вакансий. Таким образом, существует тесная взаимосвязь между разницей в размерах катионов РЗЭ и бария, их послойным упорядочением вдоль оси *c*, преимущественным расположением вакансий кислорода в слоях, содержащих РЗЭ, и термодинамикой разупорядочения, а представленные на рисунке 3.22 зависимости являются отражением этой взаимосвязи.

Для описания дефектной структуры замещённых по В-подрешётке двойных перовскитов представленная модель требует некоторой модификации. В зависимости от соотношения электроотрицательностей атомов кобальта и допанта, последний может выступать донором или акцептором электронов, а также может изменять свою степень окисления. В соответствии с этим при введении катиона D, менее электроотрицательного чем Co, и - A, более электроотрицательного чем Co, могут быть записаны следующие квазихимические реакции, дополняющие и расширяющие модель:

- 1) атом допанта выступает донором (D):



- 2) атом допанта выступает акцептором (A):



Соответствующим образом должны быть изменены и условия электронейтральности и баланса массы. В результате для случая донорного

допирования, $\text{RBaCo}_{2-x}\text{D}_x\text{O}_{6-\delta}$, можно получить следующую модифицированную систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{3.11} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [\text{Co}'_{\text{Co}}]^2}{[\text{O}_\text{O}^\times] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^\times]^2 \cdot [\text{R}_\text{R}^\times]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.11}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.11}^\circ}{RT}\right) \\ K_{3.12} = \frac{[(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[\text{R}_\text{R}^\times] \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.12}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.12}^\circ}{RT}\right) \\ K_{3.13} = \frac{[\text{Co}'_{\text{Co}}] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^\times]^2} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.13}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.13}^\circ}{RT}\right) \\ K_{3.18} = \frac{[\text{Co}'_{\text{Co}}] \cdot [\text{D}_{\text{Co}}^\bullet]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^\times] \cdot [\text{D}_{\text{Co}}^\times]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.18}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.18}^\circ}{RT}\right) \\ [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Ba}'_{\text{R}}] = [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet] + 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + 2[(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{D}_{\text{Co}}^\bullet] \\ [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{R}_\text{R}^\times] = 1 \\ [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet] + [\text{Co}_{\text{Co}}^\times] + [\text{D}_{\text{Co}}^\times] + [\text{D}_{\text{Co}}^\bullet] = 2 \\ [\text{D}_{\text{Co}}^\times] + [\text{D}_{\text{Co}}^\bullet] = x \\ [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{O}_\text{O}^\times] = 6 \end{array} \right. \quad (3.20)$$

Для акцепторного замещения, $\text{RBaCo}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_{6-\delta}$, получена аналогичная система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{3.11} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [\text{Co}'_{\text{Co}}]^2}{[\text{O}_\text{O}^\times] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^\times]^2 \cdot [\text{R}_\text{R}^\times]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.11}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.11}^\circ}{RT}\right) \\ K_{3.12} = \frac{[(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[\text{R}_\text{R}^\times] \cdot [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.12}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.12}^\circ}{RT}\right) \\ K_{3.13} = \frac{[\text{Co}'_{\text{Co}}] \cdot [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^\times]^2} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.13}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.13}^\circ}{RT}\right) \\ K_{3.19} = \frac{[\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet] \cdot [\text{A}'_{\text{Co}}]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^\times] \cdot [\text{A}_{\text{Co}}^\times]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.19}^\circ}{R} - \frac{\Delta H_{3.19}^\circ}{RT}\right) \\ [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Ba}'_{\text{R}}] + [\text{A}'_{\text{Co}}] = [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet] + 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + 2[(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \\ [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{R}_\text{R}^\times] = 1 \\ [\text{Co}'_{\text{Co}}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^\bullet] + [\text{Co}_{\text{Co}}^\times] + [\text{A}_{\text{Co}}^\times] + [\text{A}'_{\text{Co}}] = 2 \\ [\text{A}_{\text{Co}}^\times] + [\text{A}'_{\text{Co}}] = x \\ [(\text{R}_\text{R}^\times - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{O}_\text{O}^\times] = 6 \end{array} \right. \quad (3.21)$$

Обе указанные системы были решены, и получены модельные уравнения

вида

$$\lg(p_{O_2}) = f(\delta, T, \Delta H_i^\circ, \Delta S_i^\circ), \quad (3.22)$$

содержащие в качестве неизвестных параметров стандартные энтальпии и энтропии реакций (3.11)-(3.13), (3.18) для случая донорного допирования и (3.11)-(3.13), (3.19) для акцепторного замещения. В силу достаточно сложного вида этих уравнений привести их здесь не представляется возможным, для удобства использования и верификации работа с ними велась в среде компьютерной математики Maple. При этом в качестве примера донорной примеси выбрано железо, а в качестве акцептора – медь. Первое имеет электроотрицательность 1.83, т.е. несколько меньше, чем 1.88 у кобальта, вторая – 1.9. Действительно, как обсуждалось в разделе 3.2.1, введение железа в В-подрешётку двойных перовскитов приводит к некоторому возрастанию содержания кислорода, а меди – к снижению. Верификация модельной зависимости (3.22) выполнена на экспериментальных данных по содержанию кислорода в оксидах $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($R = Pr, Nd, Gd$; $x=0-0.6$) и $GdBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ ($x=0-0.2$), при этом энтропии реакций (3.18) и (3.19) фиксировали равными нулю по причинам, отмеченным выше для реакции диспропорционирования кобальта. В результате показано, что во всех случаях модель хорошо согласуется с экспериментом, коэффициент детерминации, r^2 , принимал значения от 0.98 до 0.996. Оказалось, что стандартная энтальпия реакции (3.18) в $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($R = Pr, Nd, Gd$) принимает значения >100 кДж·моль⁻¹, т.е. при всех исследованных температурах константа равновесия этой реакции $\ll 1$ (например при 1273 К $K_{3.18} \sim 10^{-5}$) и, следовательно, глубина её протекания пренебрежимо мала, равновесие практически полностью смещено в сторону Fe^{+3} , что хорошо согласуется с качественными выводами, сделанными выше в разделе 3.2.1. В случае акцепторного допирования, наоборот, было найдено, что энтальпия реакции (3.19) большая отрицательная величина, <-100 кДж·моль⁻¹, т.е. константа равновесия $\gg 1$ (например при 1273 К $K_{3.19} \sim 10^4$), а медь в $GdBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ в основном имеет степень окисления +2, что также полностью согласуется с выводами раздела 3.2.1. Авторы [96] пришли к похожим заключениям в случае $PrBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$. Таким образом, как железо, так и медь в исследованных двойных

перовскитах в изученном диапазоне температур и парциальных давлений кислорода практически сохраняют свою степень окисления неизменной, а вклад реакций (3.18) и (3.19) в общее равновесие точечных дефектов не велик. Руководствуясь этими соображениями, в рассматриваемом случае модель дефектной структуры допированных соединений может быть упрощена исключением упомянутых реакций из рассмотрения. Системы уравнений для упрощённой модели в этом случае выглядят следующим образом:

1) Для случая допирования железом:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{3.11} = \frac{p_{O_2}^{1/2} \cdot [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [Co_{Co}']^2}{[O_O^{\times}] \cdot [Co_{Co}^{\times}]^2 \cdot [R_R^{\times}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{3.11}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.11}^{\circ}}{RT} \right) \\ K_{3.12} = \frac{[(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[R_R^{\times}] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]} = \exp \left(\frac{\Delta S_{3.12}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.12}^{\circ}}{RT} \right) \\ K_{3.13} = \frac{[Co_{Co}'] \cdot [Co_{Co}^{\bullet}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = \exp \left(\frac{\Delta S_{3.13}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.13}^{\circ}}{RT} \right) \\ [Co_{Co}'] + [Ba_R'] = [Co_{Co}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + 2[(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \\ [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [R_R^{\times}] = 1 \\ [Co_{Co}'] + [Co_{Co}^{\bullet}] + [Co_{Co}^{\times}] + [Fe_{Co}^{\times}] = 2 \\ [Fe_{Co}^{\times}] = x \\ [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] + [O_O^{\times}] = 6 \end{array} \right. \quad (3.23)$$

2) Для случая допирования медью:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{3.11} = \frac{p_{O_2}^{1/2} \cdot [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \cdot [Co'_{Co}]^2}{[O_O^{\times}] \cdot [Co^{\times}_{Co}]^2 \cdot [R_R^{\times}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.11}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.11}^{\circ}}{RT}\right) \\ K_{4.12} = \frac{[(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}]}{[R_R^{\times}] \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.12}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.12}^{\circ}}{RT}\right) \\ K_{3.13} = \frac{[Co'_{Co}] \cdot [Co^{\bullet}_{Co}]}{[Co^{\times}_{Co}]^2} = \exp\left(\frac{\Delta S_{3.13}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{3.13}^{\circ}}{RT}\right) \\ [Co'_{Co}] + [Ba'_R] + [Cu'_{Co}] = [Co^{\bullet}_{Co}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + 2[(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] \\ [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [R_R^{\times}] = 1 \\ [Co'_{Co}] + [Co^{\bullet}_{Co}] + [Co^{\times}_{Co}] + [Cu'_{Co}] = 2 \\ [Cu'_{Co}] = x \\ [(R_R^{\times} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet\bullet}] + [O_O^{\times}] = 6 \end{array} \right. \quad (3.24)$$

Для образцов, допированных железом, получена следующая модельная функция:

$$\lg(p_{O_2}) = 2 \cdot \lg\left(\frac{K_{4.11} \cdot (6 - \delta) \cdot (3 - x + B - 2\delta)^2 \cdot (K_{4.12} - C)}{C \cdot (2\delta - 1 - \frac{B}{2})^2}\right), \quad (3.25)$$

где

$$B = \frac{2\delta(4K_{4.13} - 1) + 4K_{4.13}(x - 3) + 1 + \sqrt{4\delta(4K_{4.13} - 1)(1 - \delta) + 12K_{4.13} - 1 + 4K_{4.13}x(x - 4)}}{4K_{4.13} - 1},$$

$$C = \frac{K_{4.12} \cdot (\delta + 1) + 1 - \sqrt{K_{4.12}^2 \cdot (\delta - 1)^2 + 2K_{4.12}(\delta + 1) + 1}}{2}.$$

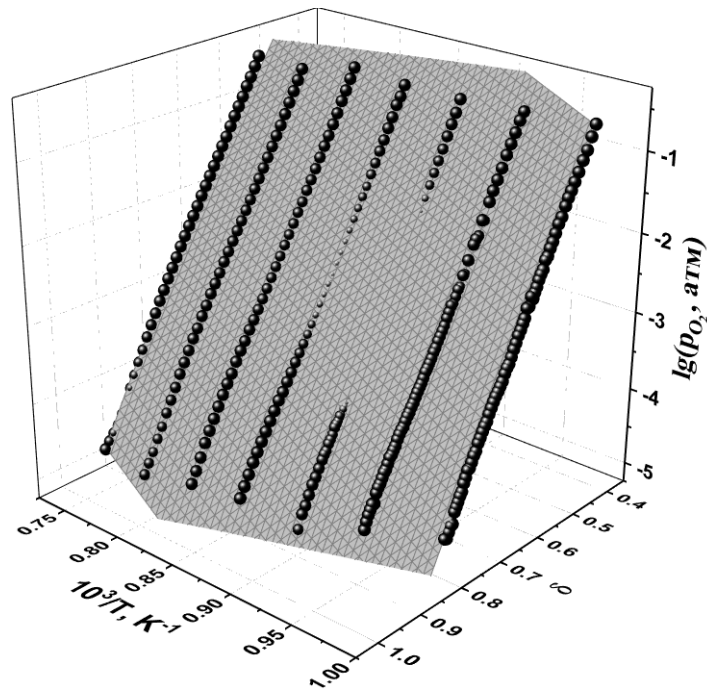
Модельное уравнение для медь-замещённых двойных перовскитов выглядит как

$$\lg(p_{O_2}) = 2 \cdot \lg\left(\frac{K_{4.11} \cdot (6 - \delta) \cdot (3 + B - 2\delta)^2 \cdot (K_{4.12} - C)}{C \cdot (2\delta - 1 - x - \frac{B}{2})^2}\right), \quad (3.26)$$

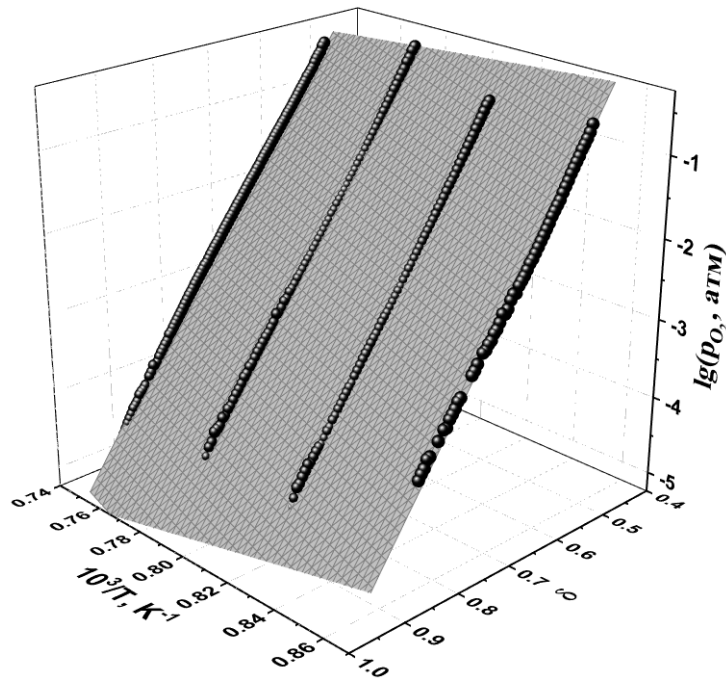
$$\text{где } B = \frac{2\delta(4K_{4.13} - 1) - 12K_{4.13} + x + 1 + \sqrt{(x + 1)(4\delta(4K_{4.13} - 1) + x + 1) + 12K_{4.13}(1 - 2x) - 4\delta^2(4K_{4.13} - 1)}}{4K_{4.13} - 1},$$

$$C = \frac{K_{4.12} \cdot (\delta + 1) + 1 - \sqrt{K_{4.12}^2 \cdot (\delta - 1)^2 + 2K_{4.12}(\delta + 1) + 1}}{2}.$$

Результаты верификации уравнений (3.25) и (3.26) представлены на рисунках 3.23-3.26 и в таблице 3.2.



a

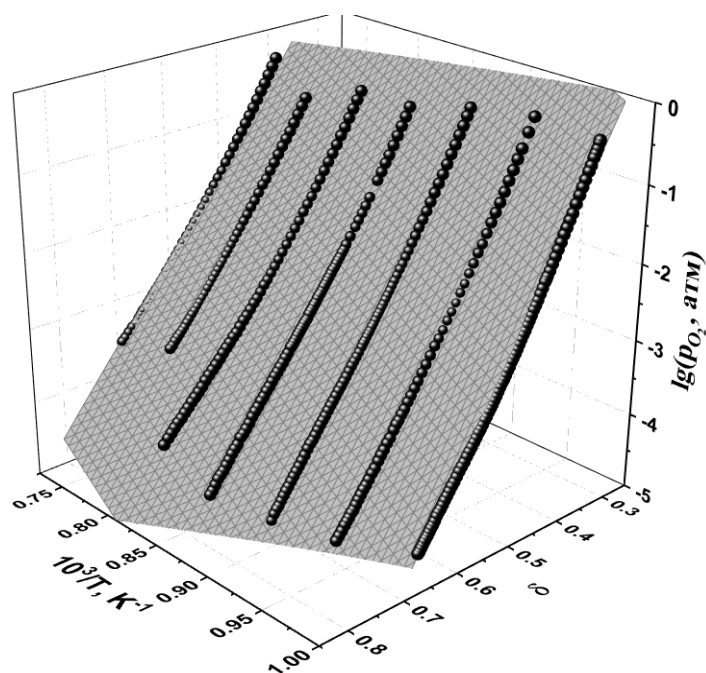


б

Рисунок 3.23 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (3.25), от экспериментально определённых p_{O_2}

– $T - \delta$ – диаграмм двойных перовскитов $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$, (a) $x=0.2$; (б)

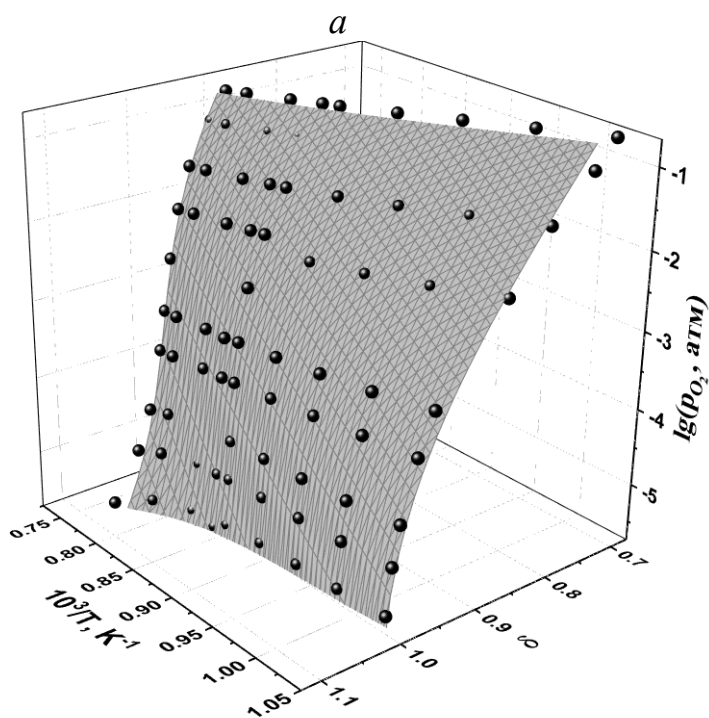
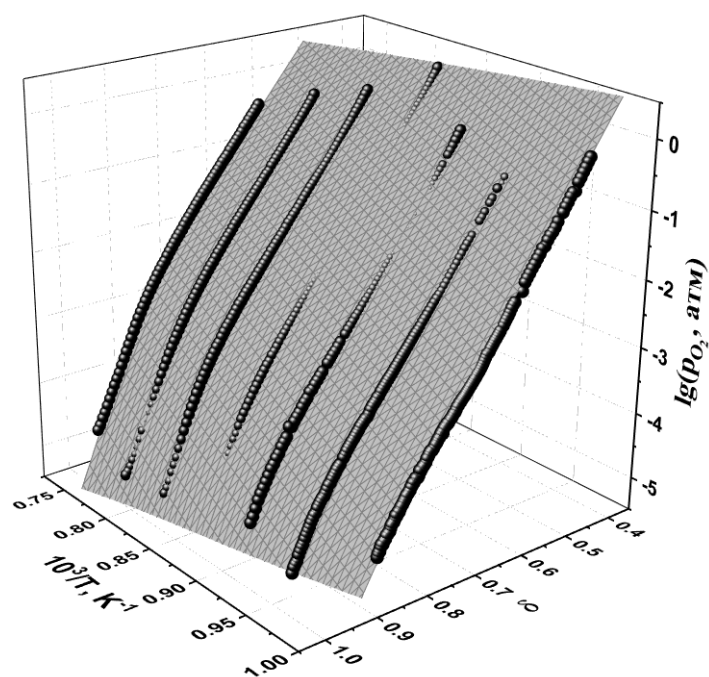
$x=0.4$.



б

Рисунок 3.24 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (3.25), от экспериментально определённой p_{O_2}

– $T - \delta$ – диаграммы двойного перовскита $PrBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$.



б

Рисунок 3.25 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (3.25), от экспериментально определённых p_{O_2} – $T - \delta$ – диаграмм двойных перовскитов $RBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$, (а) R – Nd; (б) R – Gd.

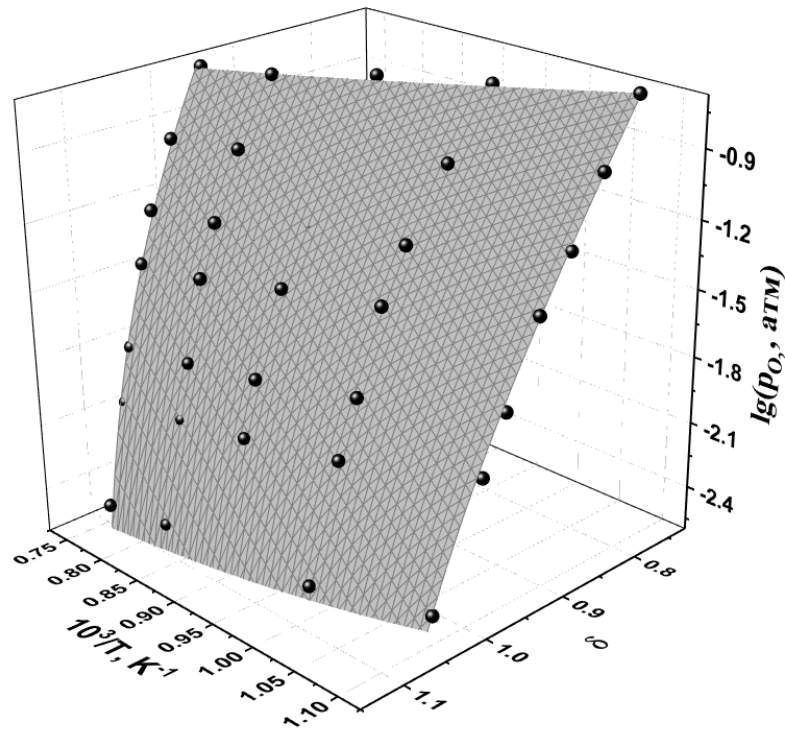


Рисунок 3.26 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (3.26), от экспериментально определённой p_{O_2}

– $T - \delta$ – диаграммы $GdBaCo_{1.8}Cu_{0.2}O_{6-\delta}$.

Как видно из представленных рисунков предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграммами исследованных замещённых по В-подрешётке двойных перовскитов, коэффициент детерминации во всех случаях близок к единице, как показано в таблице 3.2.

Сопоставление термодинамических параметров квазихимических реакций, приведённых в таблицах 3.1 и 3.2, а также в зависимости от состава на рисунке 3.27, показывает, что допирование практически не оказывает влияния на термодинамику диспропорционирования кобальта, так, среднее значение энтальпии реакции (3.13) по всем незамещённым двойным перовскитам составляет (30 ± 8) кДж·моль⁻¹, а по замещённым – (32 ± 2) кДж·моль⁻¹. В тоже время энтальпии реакций (3.11), (3.12) и (3.14), связанных с разупорядочением кислородной подрешётки, показывают закономерные изменения в зависимости от природы и количества введённого допанта. Как показано на рисунке 3.27, с увеличением количества железа в $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($R - Pr, Nd, Gd$) энтальпия реакции (3.11) образования кислородных

вакансий, связанных с катионами РЗЭ, несколько возрастает, например, в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ от $104 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $x=0$ до $135 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $x=0.6$, что обуславливает отмеченное выше (см. раздел 3.2.1) некоторое увеличение содержания кислорода в железо-замещённых образцах, т.к. энтропия реакции (3.11) практически не изменяется, оставаясь в среднем на уровне $(50 \pm 7) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Таблица 3.2. Значения термодинамических параметров квазихимических реакций (3.11)-(3.14) в замещённых двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – Pr, Nd, Gd; M – Fe, Cu)

x	$\Delta S_{3.11}^{\circ}$ *	$\Delta S_{3.12}^{\circ}$ *	$\Delta H_{3.11}^{\circ}$ *	$\Delta H_{3.12}^{\circ}$ *	$\Delta H_{3.13}^{\circ}$ *	$\Delta H_{3.14}^{\circ}$ *	r^{2**}
	Дж	Дж	кДж	кДж	кДж	кДж	
	моль · К	моль · К	моль	моль	моль	моль	
PrBaCo _{2-x} Fe _x O _{6-δ}							
0.2	49±1	0 ^{***}	113±4	-53±2	32±1	167±4	0.994
0.4	61±2	0 ^{***}	134±4	-35±3	32±1	168±5	0.996
0.6	46±2	0 ^{***}	135±10	-3±22	33±2	138±24	0.996
NdBaCo _{2-x} Fe _x O _{6-δ}							
0.2	58±1	0 ^{***}	113±3	-75±2	30±3	188±4	0.993
GdBaCo _{2-x} Fe _x O _{6-δ}							
0.2	85±6	0 ^{***}	108±8	-110±2	33±8	218±8	0.982
GdBaCo _{2-x} Cu _x O _{6-δ}							
0.2	33±10	0 ^{***}	67±7	18.3±2	30±3	49±8	0.985

* в таблице после знака « $\pm$ » приведены величины расширенных неопределённостей (коэффициент охвата $k=2$, доверительная вероятность 95%); ** коэффициент детерминации; *** зафиксировано, см. пояснение в тексте. $\Delta S_{3.13}^\circ$ зафиксирована равной нулю, см. пояснения в тексте.

Энтальпия реакции (3.14) образования не связанных с РЗЭ вакансий кислорода, как видно на примере оксидов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, изменяется немонотонно: сначала слабо возрастает, затем уменьшается, и при $x=0.6$ совпадает с энтальпией реакции (3.11). Такое поведение $\Delta H_{3.14}^\circ$ обусловлено изменением энтальпии реакции (3.12), которая сначала изменяется слабо, как видно из рисунка

3.27, а при увеличении количества железа быстро возрастает и достигает при $x=0.6$ (-3 ± 22) кДж·моль⁻¹, т.е., с учётом неопределённости, практически нуля.

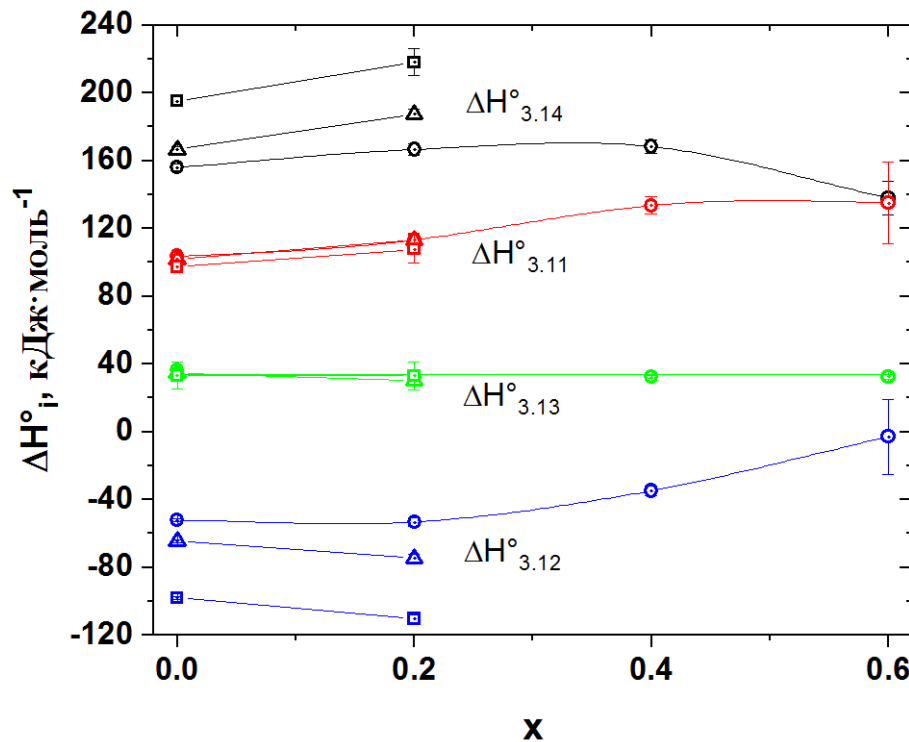


Рисунок 3.27 – Стандартные энтальпии квазихимических реакций (3.11)-(3.14) в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Nd, Gd}$) в зависимости от x : $\Delta - \text{Gd}$; $\square - \text{Nd}$; $\circ - \text{Pr}$.

Таким образом, допирование железом приводит к уменьшению выигрыша в энтальпии от преимущественного размещения вакансий кислорода в слое, содержащем РЗЭ, т.е. к такому же эффекту, как и увеличение радиуса катиона РЗЭ, а поведение $\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ аналогично таковому $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, обсуждавшемуся выше. Действительно, имеющиеся в литературе данные [112,118] свидетельствуют о том, что при определённой пороговой концентрации железа оксиды $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ кристаллизуются в кубической перовскитоподобной модификации (пр. гр. Pm-3m) с разупорядоченной А-подрешеткой. Относительно величины этой пороговой концентрации в литературе имеются расхождения, значения, определённые разными авторами, укладываются в интервал 0.5-1.0 [112,118]. По-видимому, как и в случае $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ существенное влияние оказывает метод приготовления и предыстория образца.

Наконец, необходимо обсудить изменение парциальных молярных величин – $\Delta\bar{h}_O$ и $\Delta\bar{s}_O$ – кислорода с составом двойных перовскитов. Этот вопрос представляет значительный интерес, как сам по себе, так и в связи с последующей интерпретацией поведения термодинамических характеристик (стандартные энтальпии образования, энтропии, инкременты энтальпии, изобарные теплоёмкости) двойных перовскитов, как соединений переменного состава. Выше отмечалось, что в двойных перовскитах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ $\Delta\bar{s}_O$ возрастает, а $\Delta\bar{h}_O$ слабо уменьшается в диапазоне δ от 0.5 до 0.9, и, затем, обе величины резко изменяются в окрестности $\delta=1$. С точки зрения предложенной модели дефектной структуры такой характер поведения рассматриваемых парциальных молярных величин в окрестности $\delta=1$ объясняется сменой доминирующего процесса разупорядочения. Действительно, как видно на рисунке 3.28, где в качестве примера представлены рассчитанные по модели концентрации кислородных вакансий различного типа в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, при $\delta < 1$ в основном образуются вакансии кислорода, занимающие позиции в слоях с РЗЭ, т.е. доминирует квазихимическая реакция (3.11). Наоборот, при $\delta > 1$ растёт концентрация вакансий кислорода не связанных с РЗЭ – доминирует реакция (3.14), т.к. в слоях РЗЭ исчерпываются доступные позиции для размещения кислородных вакансий. Величина скачка на зависимостях $\Delta\bar{h}_O$ и $\Delta\bar{s}_O$ от δ , таким образом, определяется разницей термодинамических характеристик реакций (3.11) и (3.14) и максимальна в случае двойных перовскитов с катионами РЗЭ малого размера, как показано на рисунке 3.22, а при увеличении радиуса катиона РЗЭ постепенно уменьшается, что хорошо согласуется с наблюдаемым поведением парциальных молярных величин, как видно из рисунка 3.15.

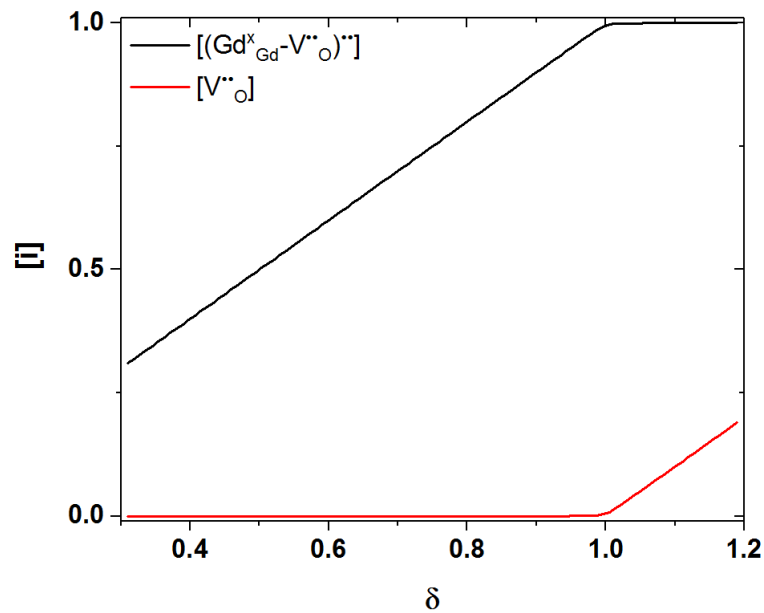


Рисунок 3.28 – Концентрации кислородных вакансий различного типа (расчёт по модели, система уравнений (3.16)) в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от δ при 1123 K.

Для расчёта $\Delta \bar{h}_O$ и $\Delta \bar{s}_O$ на основании предложенной модели дефектной структуры двойных перовскитов можно воспользоваться формулами (3.9) и (3.10), т.е. продифференцировать соответствующим образом модельную зависимость $\lg(p_{O_2}) = f(\delta, T)$, выраженную, например, уравнением (3.17) в случае незамещённых двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – РЗЭ). На рисунке 3.29 в качестве примера сопоставлены относительные парциальные молярные величины кислорода в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, вычисленные из модели и определённые из экспериментальной $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграммы, как описано в разделе 3.2.2. Видно хорошее согласие между рассчитанной по модели линией и значениями $\Delta \bar{h}_O$ и $\Delta \bar{s}_O$, определёнными из $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграммы.

Таким образом, как видно из представленных выше результатов, предложенная модель дефектной структуры адекватно описывает экспериментальные $p_{O_2} - T - \delta$ – диаграммы как замещённых, так и незамещённых двойных перовскитов и позволяет сделать некоторые выводы о влиянии природы РЗЭ и допанта на равновесие точечных дефектов и о взаимосвязи между термодинамикой разупорядочения и особенностями кристаллического строения

двойных перовскитов. Результаты описанного в настоящем разделе моделирования будут использованы далее для анализа различных свойств двойных перовскитов.

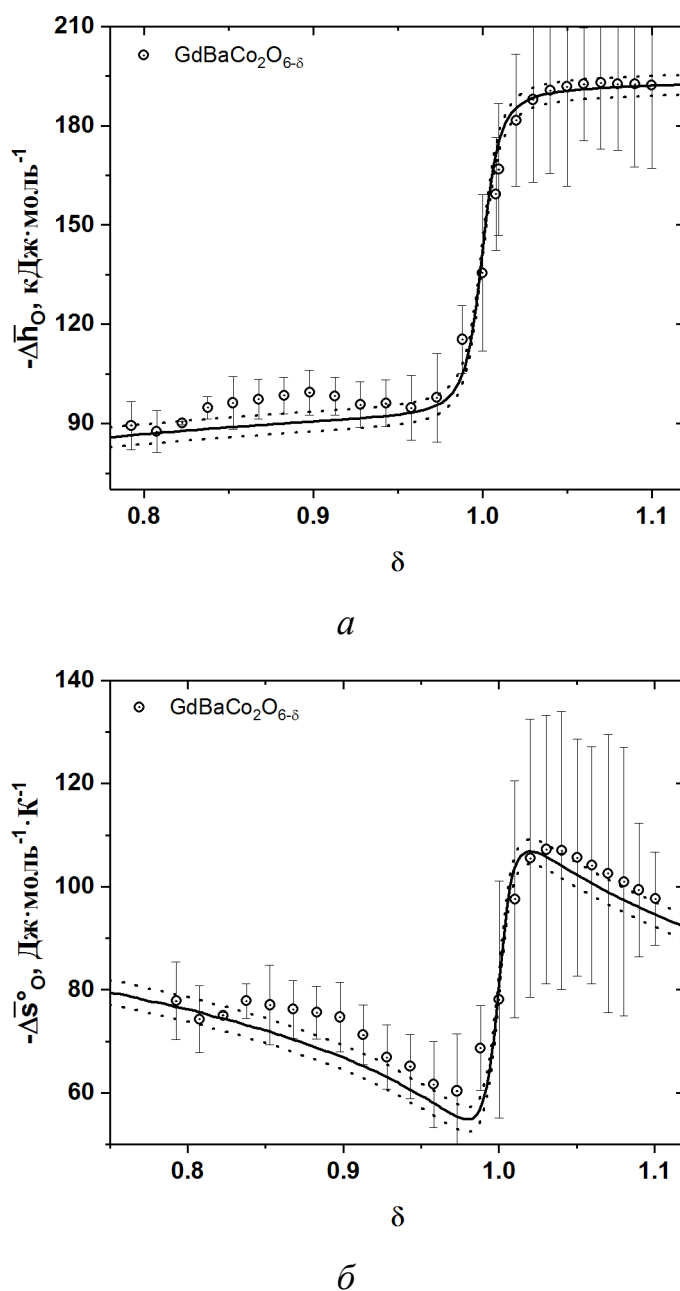


Рисунок 3.29 – Относительная парциальная молярная энтальпия (а) и энтропия (б) кислорода в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от δ . Точки – расчёт из $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ – диаграммы (средняя температура 1123 К), сплошные линии – расчёт по модели ($T = 1123\text{ K}$), пунктирные линии – расширенная неопределённость ($k=2$, $\alpha=95\%$) вычисленных по модели значений.

4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА

4.1 Состояние вопроса

Наиболее изученными с точки зрения термодинамики являются перовскитоподобные сложные оксиды LaFeO_3 , LaCoO_3 и LaMnO_3 . Для них имеется почти исчерпывающая информация по стандартным термодинамическим функциям образования (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) и теплоемкости в широком диапазоне температур [121-136], причем указанные свойства исследованы набором взаимодополняющих методов, таких как, например, калориметрия растворения и метод электродвижущих сил, адиабатная и дифференциальная сканирующая калориметрия и др., а независимо полученные результаты достаточно хорошо согласуются друг с другом. Сказанное хорошо иллюстрирует таблица 4.1. Немаловажно и то, что вся полученная термодинамическая информация (как результаты первичных измерений, так и итоговые величины, рассчитанные из них) по этим перовскитоподобным оксидам доступна не только в виде графиков и иллюстраций, что стало трендом последних лет, но и в виде таблиц, т.е. доступна для непосредственного использования в практике термодинамических расчётов. Что же касается двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{PЗЭ}$), то их термодинамические характеристики изучены намного хуже. Фактически, до начала настоящей работы в литературе имелись лишь две публикации [119,120], посвященные исследованию изобарной теплоёмкости оксидов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($R - \text{Nd, Gd, Tb, Y}$) в области температур 3-400 К и при фиксированном содержании кислорода, равном 5.5. Авторы указанных работ выполнили измерения методом релаксационной калориметрии на выпускаемой промышленно установке PPMS (фирма Quantum Design, США). Проведено разделение различных вкладов (ядерный, решёточный, магнитный и пр.) в, так называемую, регулярную часть теплоёмкости. Даны уравнения, позволяющие рассчитать эти вклады. Остаётся только сожалеть о том, что результаты измерений в целом и нерегулярная часть теплоёмкости, в частности, представлены только в

графическом виде, что сильно затрудняет их практическое использование. Кроме того, нерегулярная часть изобарной теплоёмкости, содержащая информацию о фазовых изменениях в исследованных образцах двойных перовскитов, авторами [119,120] оставлена без обсуждения. Таким образом, несмотря на привлекательность двойных перовскитов как материалов для различных приложений, их термодинамические характеристики остаются совершенно неизученными.

Таблица 4.1. Некоторые термодинамические свойства перовскитоподобных оксидов LaMO_3 (M – Fe, Co, Mn)

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$C_p(298)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
LaFeO_3	-1373.48±2.61* [121,122]	110.6*** [125]	108.64*** [125]
	-1371.3±2** [123]	110.67±1.4** [123]	106.6***** [127]
	-1365±8** ^a [124]	114.1±6** ^a [124]	109.75*** [126]
		111.2*** [126]	
LaCoO_3	-1241.34±2.13* [121]	111.27*** [125]	107.51*** [125]
	-1247.68±2.71* [128]	91.9**** [130]	115.22**** [130]
	-1232±6***** [129]	108.77*** [132]	101.54*** [132]
	-1250.2** [130]	87±6** [131]	109.5**** [133]
	-1269±8** [131]		
LaMnO_3	-1422±8* [134]		
	-1451.1±2.5* [135]	116.68±1.5 [136]	102.65 [136]
	-1438±2** [136]		

* – высокотемпературная калориметрия растворения в оксидных расплавах; ** – метод ЭДС; *** – адиабатная калориметрия; **** – дифференциальная сканирующая калориметрия; ***** – калориметрия растворения в водных растворах.

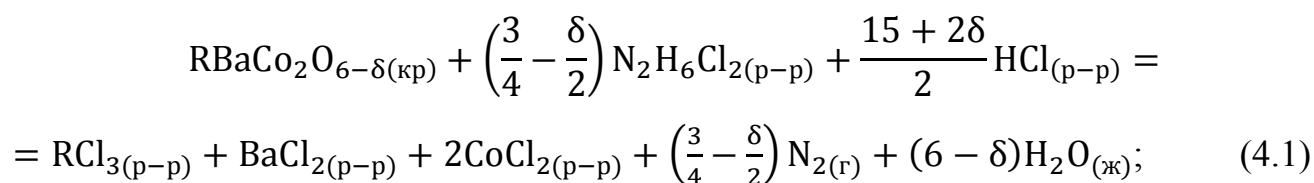
^a – приведенные в оригинальной работе значения относятся к средней температуре 1348 К. Для пересчета к температуре 298 К использовали изобарную теплоемкость, приведенную в [125].

4.2 Результаты и обсуждение

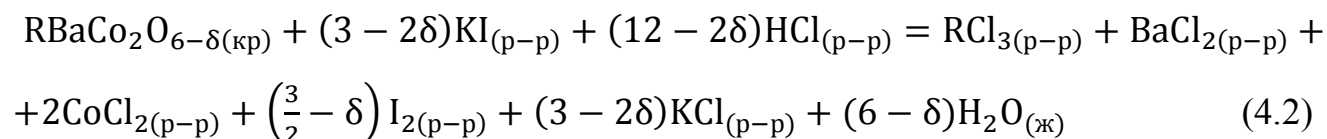
4.2.1 Стандартная энтальпия образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd}$)

Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd}$) с различным содержанием кислорода определяли методом калориметрии растворения, соответствующие термохимические циклы изображены на рисунке 4.1. Образцы для измерений готовили методом закаливания, как описано в разделе 1. В случае La- и Nd-содержащих кобальтитов в качестве растворителя использовали 4 N соляную кислоту с добавкой 1 г/200 мл дигидрохлорида гидразина. Для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ растворителем также служила соляная кислота с концентрацией 4 N, а в качестве добавки, обеспечивающей восстановление катионов кобальта в растворе до степени окисления +2, использовали KI в количестве 4 г/200 мл. Реакции растворения двойных перовскитов в соответствующих растворителях могут быть представлены уравнениями вида:

1) Для $\text{R} - \text{La}$ и Nd при растворении в соляной кислоте с добавлением дигидрохлорида гидразина, $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$:



2) Для $\text{R} - \text{Pr}$ и Gd при растворении в соляной кислоте с добавлением KI:



Измеренные теплоты растворения соответствующих участников термохимических циклов суммированы в таблице 4.2.

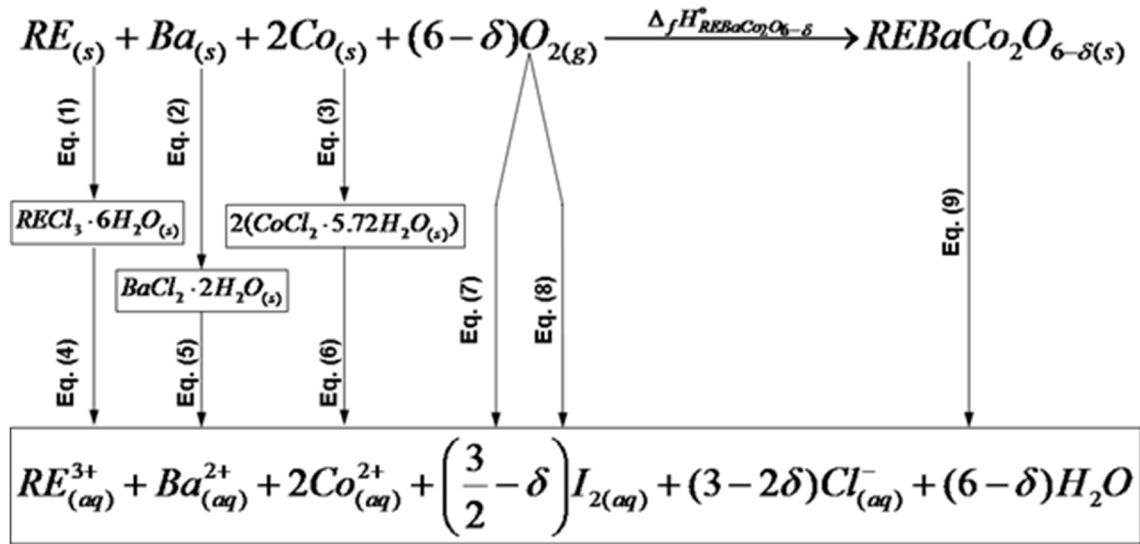
Таблица 4.2. Стандартные энтальпии растворения галогенидов и оксидов при 298.15 К

Растворитель					
4 N HCl с добавкой KI (4 г/200 мл)			4 N HCl с добавкой N ₂ H ₆ Cl ₂ (1 г/200 мл)		
Вещество	$\Delta_s H_i^0$		Вещество	$\Delta_s H_i^0$	
	Дж·г ⁻¹	кДж·моль ⁻¹		Дж·г ⁻¹	кДж·моль ⁻¹
GdCl ₃ ·6H ₂ O	-30±3	-11±1	Nd ₂ O ₃	-1280±4	-431±1
PrCl ₃ ·6H ₂ O	-251±5	-89±7	BaCO ₃	-107±3	-21.0±0.6
BaCl ₂ ·2H ₂ O	122±3	30±1	CoCl ₂ ·2.15H ₂ O	-21.2±1.6	-3.6±0.3
CoCl ₂ ·5.72H ₂ O	116±8	27±2	LaBaCo ₂ O _{5.9}	-1828±4	-893±2
GdBaCo ₂ O _{5.512}	-1514±24	-758±12	NdBaCo ₂ O _{5.69}	-1650±13	-809.0±6.5
GdBaCo ₂ O _{5.279}	1505±24	-748±12	NdBaCo ₂ O _{5.63}	-1642±5	-802. ±2.0
GdBaCo ₂ O _{5.195}	1525±40	-756±20	NdBaCo ₂ O _{5.59}	-1611±12	-787.4±6.0
GdBaCo ₂ O _{5.109}	1506±28	-744±14	NdBaCo ₂ O _{5.49}	-1582±11	-770.9±5.2
GdBaCo ₂ O _{5.056}	1511±25	-745±13	NdBaCo ₂ O _{5.31}	-1539±15	-745.3±7.4
GdBaCo ₂ O _{4.9}	1533±8	-752±4	NdBaCo ₂ O _{5.11}	-1501±5	-722.4±2.5
PrBaCo ₂ O _{5.68}	-1696±17	-826±8	NdBaCo ₂ O _{5.0}	-1474±9	-706.6±4.2
PrBaCo ₂ O _{5.61}	-1691±10	-822±5			
PrBaCo ₂ O _{5.55}	-1691±13	-820±6			
PrBaCo ₂ O _{5.49}	1694±12	-820±6			
PrBaCo ₂ O _{5.15}	1697±37	-812±18			

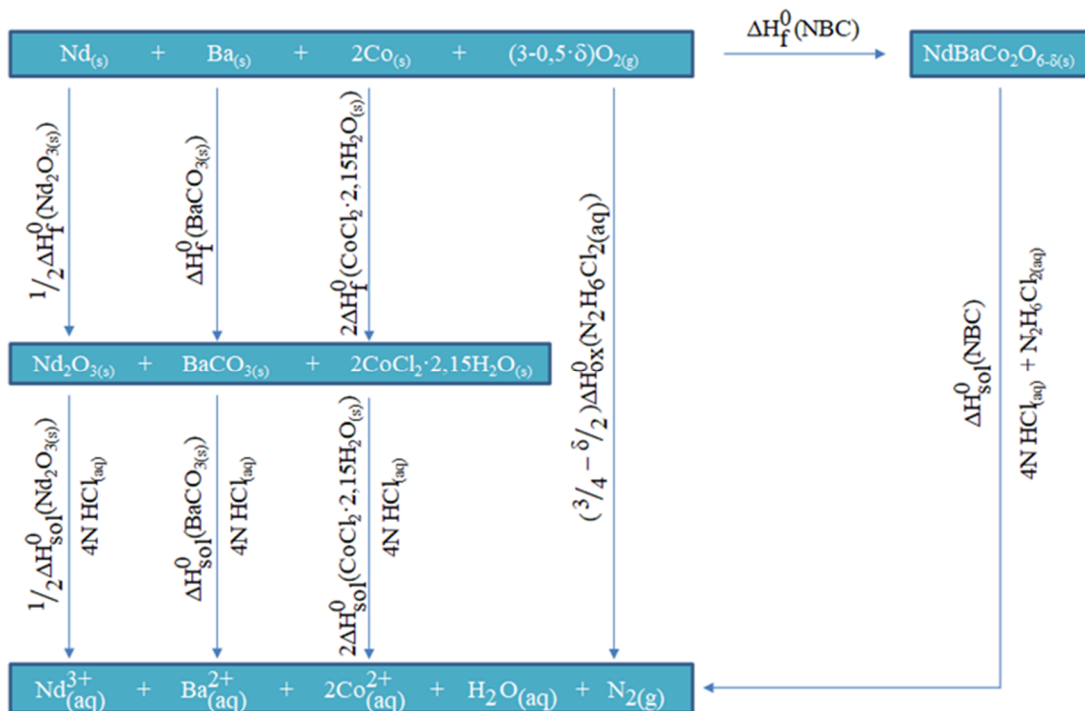
Исходя из этих значений, с использованием табличных величин стандартных энтальпий образования участвующих в циклах веществ были рассчитаны стандартные энтальпии образования исследованных двойных перовскитов при 298.15 К. Для LaBaCo₂O_{5.9} получено следующее расчётное уравнение:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_{\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.9}}^\circ &= \Delta_f H_{\text{LaCl}_3(\text{p-p})}^\circ + \Delta_f H_{\text{BaCl}_2(\text{p-p})}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{CoCl}_2(\text{p-p})}^\circ + (6 - \delta)\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ - \\
 &- \Delta_s H_{\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.9}}^\circ - \left(\frac{3}{4} - \frac{\delta}{2}\right)\Delta_f H_{\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{p-p})}^\circ - \left(\frac{15+2\delta}{2}\right)\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{p-p})}^\circ, \quad (4.3)
 \end{aligned}$$

где $\Delta_f H_{\text{MCl}_n(\text{p-p})}^\circ$ – стандартные энтальпии образования соответствующих галогенидов в состоянии раствора, $\Delta_s H_{\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.9}}^\circ$ – стандартная энтальпия растворения кобальтита $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.9}$.



a



б

Рисунок 4.1 – Термохимические циклы, использованные для определения стандартной энтальпии образования при 298.15 К кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

(R – La, Pr, Nd, Gd): (a) R – Pr, Gd; (б) R – La, Nd.

Таблица 4.3. Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$) при 298.15 К в зависимости от содержания кислорода

Кобальтит	$6-\delta^*$	Условия приготовления	$\Delta_f H^\circ /$ кДж·моль ⁻¹	$U(\Delta_f H^\circ)^{**} /$ кДж·моль ⁻¹
$\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	5.900	773 К, медленное (100 К·ч ⁻¹) охлаждение до комн. Т, O_2	-2108.3	14.3
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	5.680	773 К, закалка, воздух	-2072	11
	5.610	1173 К, медленное (100 К·ч ⁻¹) охлаждение до комн. Т, $p_{\text{O}_2}=10^{-6}$ атм	-2065	9
	5.550	773 К, закалка, $p_{\text{O}_2}=10^{-4}$ атм	-2057	9
	5.490	973 К, закалка, $p_{\text{O}_2}=10^{-5}$ атм	-2047	9
	5.150	1173 К, закалка, $p_{\text{O}_2}=10^{-5}$ атм	-1998	20
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	5.690	1100 К, медленное (100 К·ч ⁻¹) охлаждение до комн. Т, воздух	-2109	11
	5.630	673 К, закалка, воздух	-2098	9
	5.590	873 К, воздух	-2102	10
	5.490	1273 К, воздух	-2091	10
	5.310	1073 К, закалка, $p_{\text{O}_2}=10^{-2}$ атм	-2066	11
	5.110	1173 К, закалка, $p_{\text{O}_2}=10^{-2.5}$ атм	-2034	10
	5.000	1273 К, закалка, $p_{\text{O}_2}=10^{-4}$ атм	-2019	10
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	5.512	Медленное (100 К·ч ⁻¹) охлаждение до комн. Т, воздух	-2020	12
	5.279	1073 К, закалка, воздух	-1991	12
	5.195	1273 К, закалка, воздух	-1969	20
	5.109	543 К, закалка, H_2	-1966	14
	5.056	553 К, закалка, H_2	-1956	13
	4.900	573 К, закалка, H_2	-1923	15

* Расширенная неопределённость ± 0.005 ($k=2$, $\alpha=0.95$); ** Расширенная неопределённость стандартной энтальпии образования при 298.15 К ($k=2$, $\alpha=0.95$).

Для кобальтитов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ использовали следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}}^\circ &= \Delta_f H_{\text{RCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{кр})}^\circ + \Delta_f H_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{кр})}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{CoCl}_2 \cdot 5.72\text{H}_2\text{O}(\text{кр})}^\circ + \\ &+ \Delta_s H_{\text{RCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{кр})}^\circ + \Delta_s H_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{кр})}^\circ + 2\Delta_s H_{\text{CoCl}_2 \cdot 5.72\text{H}_2\text{O}(\text{кр})}^\circ - \Delta_s H_{\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}(\text{кр})}^\circ + \\ &+ (3 - 2\delta)\Delta_f H_{\text{KCl}(\text{p-p})}^\circ + \left(\frac{3}{2} - \delta\right)\Delta_f H_{\text{I}_2(\text{p-p})}^\circ - (12 - 2\delta)\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{p-p})}^\circ - \\ &- (3 - 2\delta)\Delta_f H_{\text{KI}(\text{p-p})}^\circ - (13.44 + \delta)\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ \end{aligned} \quad (4.4)$$

Для $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ $\Delta_f H_{298}^\circ$ рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}}^\circ &= \frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{кр})}^\circ + \Delta_f H_{\text{BaCO}_3(\text{кр})}^\circ + 2\Delta_f H_{\text{CoCl}_2 \cdot 2.15\text{H}_2\text{O}(\text{кр})}^\circ + \\ &+ \frac{1}{2}\Delta_s H_{\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{кр})}^\circ + \Delta_s H_{\text{BaCO}_3(\text{кр})}^\circ + 2\Delta_s H_{\text{CoCl}_2 \cdot 2.15\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{г})}^\circ - \Delta_s H_{\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}}^\circ - \\ &\left(\frac{5}{2} + \delta\right)\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{p-p})}^\circ - \left(\frac{3}{4} - \frac{\delta}{2}\right)\Delta_f H_{\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2(\text{p-p})}^\circ - (0.8 + \delta)\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ \end{aligned} \quad (4.5)$$

Рассчитанные по уравнениям (4.3)-(4.5) стандартные энтальпии образования исследованных двойных перовскитов представлены в таблице 4.3 и показаны на рисунке 4.2 в зависимости от содержания кислорода. Необходимые для расчётов по уравнениям (4.3)-(4.5) табличные значения стандартных энтальпий образования брали из [156]. Как видно из рисунка 4.2, стандартная энтальпия образования исследованных двойных перовскитов увеличивается с уменьшением содержания кислорода в них. Ход кривых $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$ может быть проанализирован с использованием результатов модельного анализа дефектной структуры рассматриваемых кобальтитов (см. раздел 3.2.3). Действительно, элементарные рассуждения [117] приводят к выводу о том, что наклон зависимостей на рисунке 4.2, т.е. относительная парциальная молярная энтальпия кислорода в решётке рассматриваемых оксидов, при низких температурах (когда реакция диспропорционирования кобальта смещена в сторону $\text{Co}_{\text{Co}}^\times$, а реакция образования ассоциированных кислородных вакансий – в сторону этих ассоциатов) совпадает со стандартной энтальпией квазихимической реакции обмена кислородом.

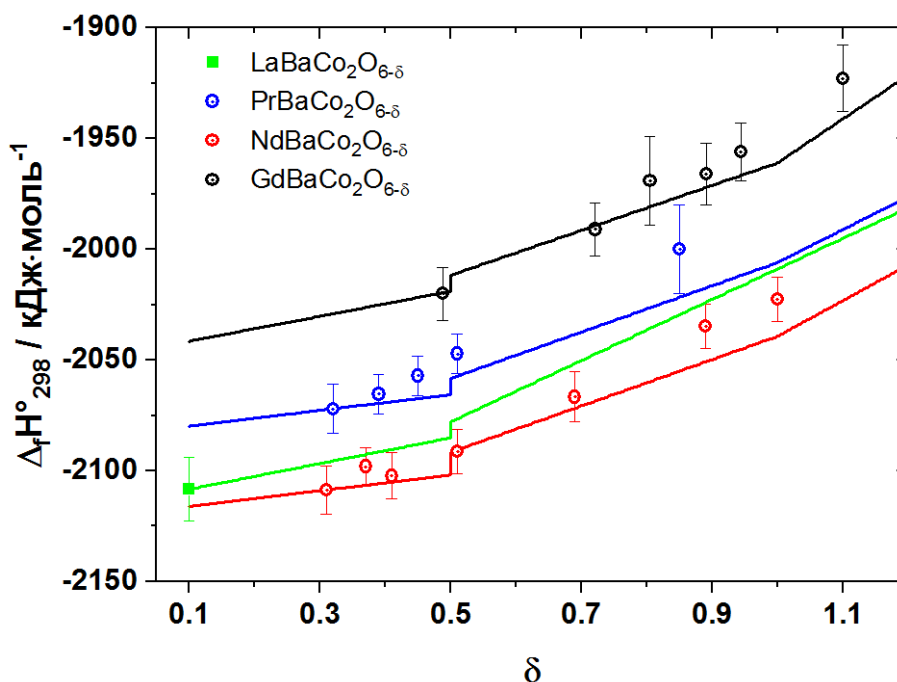
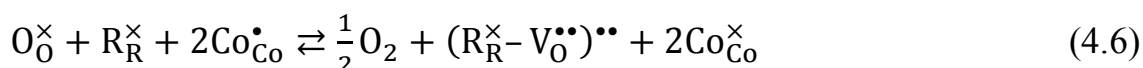


Рисунок 4.2. – Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) при 298.15 К в зависимости от содержания кислорода. Точки – результаты эксперимента, линии – расчёт по модели дефектной структуры, как описано в тексте.

Таким образом, в диапазоне $0 \leq \delta \leq 0.5$ наклон кривой $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$ определяется энтальпией квазихимической реакции:



Последняя может быть найдена из данных таблицы 3.1, как $\Delta H_{4.6}^\circ = \Delta H_{3.11}^\circ - 2\Delta H_{3.13}^\circ$.

В интервале $0.5 \leq \delta \leq 1$ наклон зависимости $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$ определяется энтальпией реакции (3.11) (см. раздел 3.2.3), а при $\delta \geq 1$ – реакции (3.14). Руководствуясь этими соображениями, можно получить модельные зависимости $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$, изображённые сплошными линиями на рисунке 4.2. Также было принято во внимание, что образцы двойных перовскитов с $\delta = 0.5$ имеют низкотемпературную ромбическую структуру («ромбическая фаза 1», см. раздел 4.2.3.1, таблицу 4.9), а образцы с $\delta > 0.5$ – тетрагональную. Энтальпия перехода из ромбической фазы в тетрагональную была добавлена к расчётным значениям $\Delta_f H_{298}^\circ$ при $\delta > 0.5$, на рисунке 4.2 это выглядит как небольшая ступень на модельной

зависимости $\Delta_f H_{298}^\circ = f(\delta)$ при $\delta=0.5$. Величину энтальпии перехода определяли суммированием энтальпий перехода «ромбическая фаза 1» – «ромбическая фаза 2» и «ромбическая фаза 2» – «тетрагональная фаза». Ввиду отсутствия необходимых данных принимали, что стандартная энтальпия первого перехода одинакова у всех исследованных двойных перовскитах и совпадает с приведённой в таблице 4.9 для Gd-содержащего оксида. Что касается второго перехода, то поскольку образцы готовили закалкой с повышенных температур, для него была взята энтропия $5.76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, отвечающая полному разупорядочению кислородной подрешётки (см. раздел 4.2.3.1), что приводит к энтальпии $4.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (температура перехода 750.5 К , см. таблицу 4.9). Для остальных исследованных двойных перовскитов принимали это же значение. Как видно из рисунка 4.2, расчётные зависимости стандартной энтальпии образования от кислородной нестехиометрии находятся в хорошем согласии с результатами экспериментальных определений, что дополнительно свидетельствует как в пользу адекватности результатов анализа дефектной структуры, обсуждавшегося выше в разделе 3.2.3, так и в пользу согласованности результатов, полученных разными методами.

4.2.2 Теплоёмкость и энтропия при низких температурах

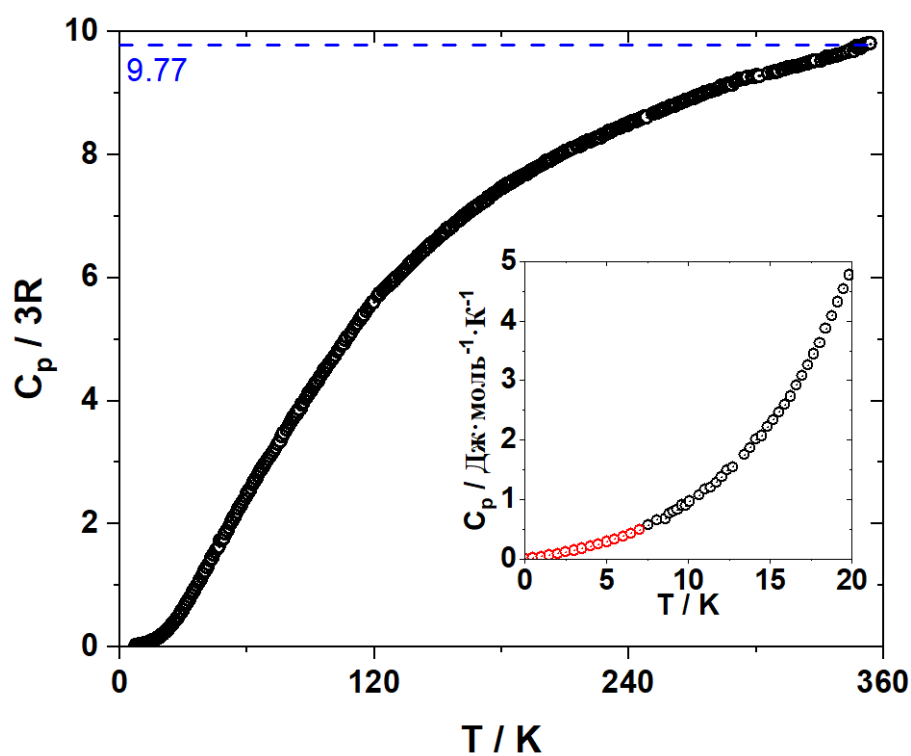
Температурные зависимости изобарной теплоёмкости исследованных двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$) в диапазоне $2\text{--}350 \text{ К}$ представлены на рисунках 4.3-4.5. Для $\text{R} - \text{Pr, Nd, Sm}$ и Gd измерения выполнены методом адиабатной калориметрии, а для Y -содержащего оксида – релаксационным методом. Из представленных рисунков видно, что за исключением $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в остальных случаях на кривых изобарной теплоёмкости хорошо заметны различные характерные особенности. Так при $T < 10 \text{ К}$ обнаруживается возрастание теплоёмкости при понижении температуры, что можно связать с началом проявления аномалии Шоттки, как показали авторы [119,120]. При более высоких температурах проявляются фазовые изменения, связанные с магнитным поведением рассматриваемых двойных перовскитов.

Близость температур аномалий на кривых изобарной теплоёмкости, полученных в настоящей работе, к температурам переходов, определённых из магнитных измерений [1,35,37,41,63-66,119,120] на образцах двойных перовскитов различного состава, позволяет установить между ними соответствие и отнести наблюдающиеся аномалии к одному из следующих переходов: 1) «металл-изолятор», 2) парамагнетик-ферро(или ферри-)магнетик, 3) ферро (или ферри-)магнетик-антиферромагнетик. Результаты такого отнесения представлены в таблице 4.4. Для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ переход типа «изолятор-металл» лежит на самой границе температурного диапазона доступного для изучения адиабатным методом на имевшемся калориметре. Из рисунка 4.4 б видно, что зафиксировано только самое начало соответствующего эффекта, поэтому в данном случае температура перехода определена методом ДСК-калориметрии, о чём будет сказано ниже.

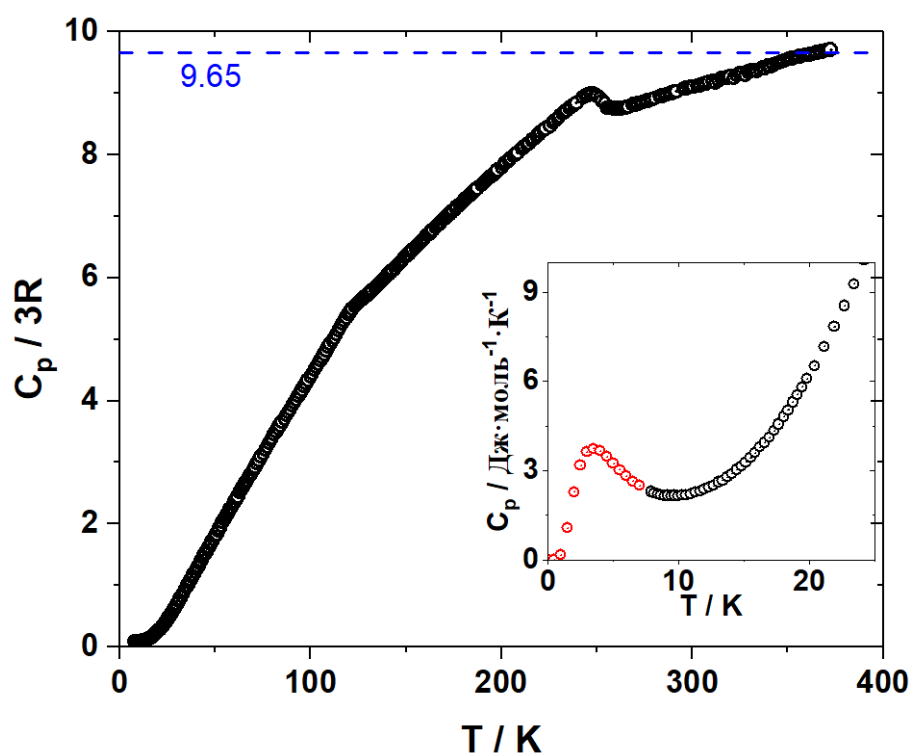
Таблица 4.4. Температуры фазовых переходов в оксидах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

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

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



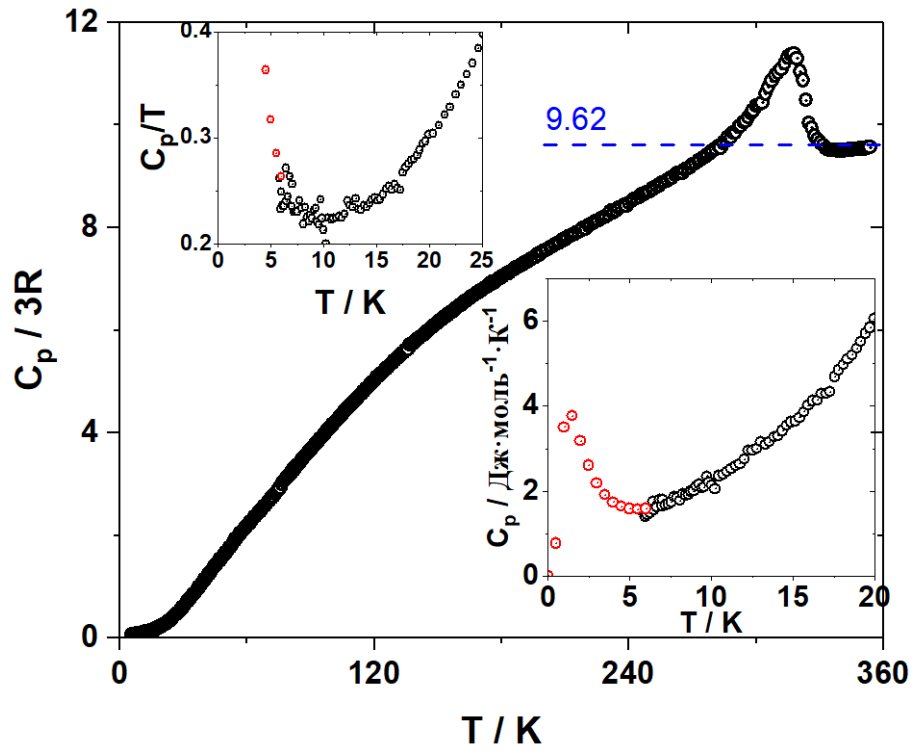
a



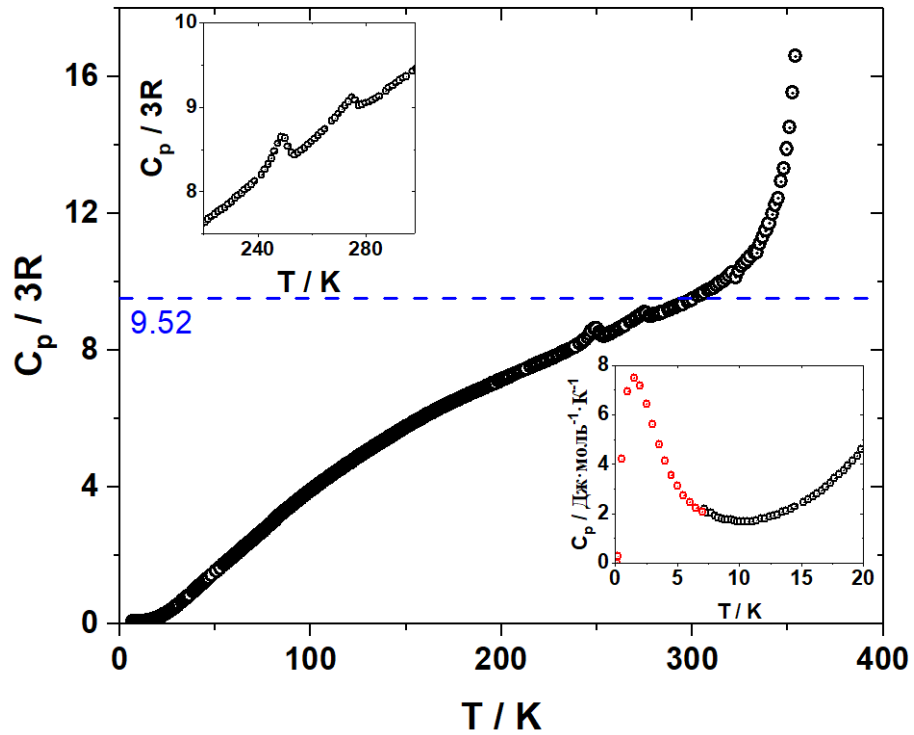
б

Рисунок 4.3 – Изобарная теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ (a) и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ (б).

Чёрные кружки – результат измерений, красные – экстраполяция к 0 К по уравнению (4.7), как описано в тексте.



a



б

Рисунок 4.4 – Изобарная теплоёмкость $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$ (a) и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ (б). Чёрные кружки – результат измерений, красные – экстраполяция к 0 К по уравнению (4.7), как описано в тексте.

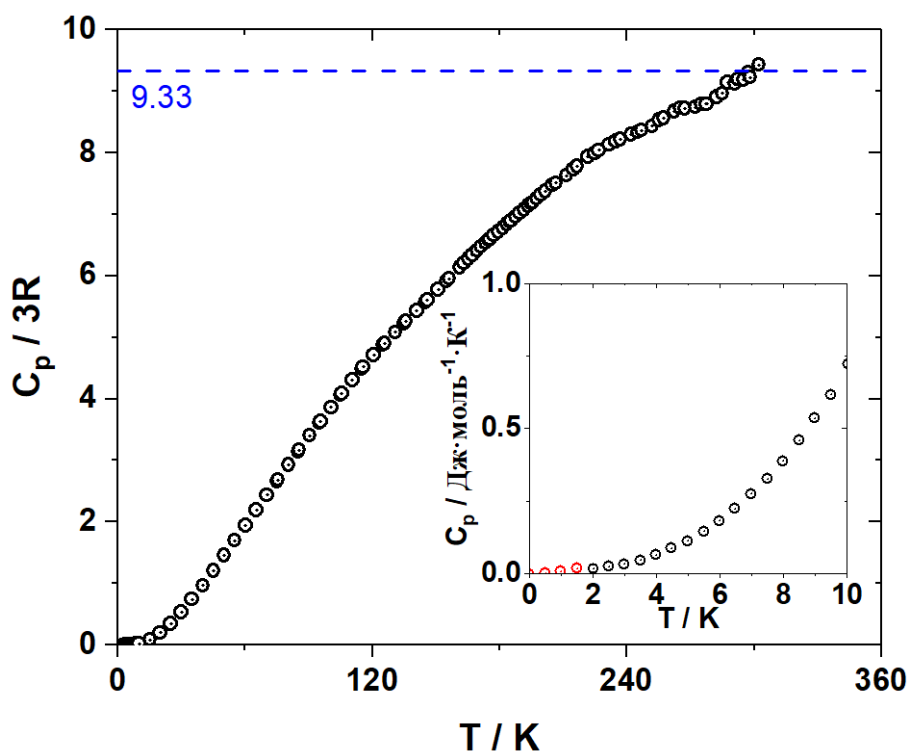


Рисунок 4.5 – Изобарная теплоёмкость $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$. Чёрные кружки – результат измерений, красные – экстраполяция к 0 К по уравнению (4.7), как описано в тексте.

Таким образом, регулярная часть изобарной теплоёмкости исследованных двойных перовскитов в общем случае может быть представлена суммой пяти вкладов:

$$C_p = C_{\text{я}} + C_{\text{эл}} + C_{\text{ф}} + C_{\text{М}} + C_{\text{Ш}}, \quad (4.7)$$

где $C_{\text{я}}$, $C_{\text{эл}}$, $C_{\text{ф}}$, $C_{\text{М}}$ и $C_{\text{Ш}}$ – ядерный¹, электронный, решёточный, магнитный вклады и вклад Шоттки соответственно. Последний обусловлен расщеплением электронных уровней магнитных РЗЭ-ионов кристаллическим электрическим и магнитным полем. Поскольку Y^{3+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]$, в случае $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ вклад аномалии Шоттки в теплоёмкость отсутствует [119]. Для остальных исследованных двойных перовскитов эта составляющая теплоёмкости, в принципе, может быть вычислена, если известно расщепление электронных

¹ Ядерный вклад проявляется при очень низких температурах, вблизи 0 К, и потому не может быть определён из имеющихся экспериментальных данных, что, впрочем, не является препятствием для расчёта энтропии, т.к. ядерный вклад не включают в «практическую» энтропию, используемую в химической термодинамике [137].

уровней катиона РЗЭ в кристаллическом поле. К сожалению, в данном случае такая информация отсутствует, т.к. соответствующие спектроскопические исследования не проводились. Это создаёт известные затруднения для экстраполяции температурных зависимостей теплоёмкостей двойных перовскитов к нулевой температуре и расчёта стандартной энтропии. Вместе с тем, известно, что при расщеплении основного мультиплета крамеровских ионов Nd^{3+} ($^4\text{I}_{9/2}$) и Sm^{3+} ($^6\text{H}_{5/2}$) кристаллическим полем образуется система уровней, имеющих минимум двукратное вырождение, соответственно, в случае Nd^{3+} таких уровней максимум пять, а в случае Sm^{3+} – три [138-146].

В отличие от Nd^{3+} и Sm^{3+} катионы Pr^{3+} и Gd^{3+} не являются крамеровскими. Первый имеет чётное число электронов, конфигурация $[\text{Kr}]4f^2$, и при расщеплении основного мультиплета $^3\text{H}_4$ в кристаллическом поле кубической симметрии образуются одно синглетное, одно дублетное и два триплетных состояния [141,145]. При понижении симметрии кристаллического поля вырождение может сниматься полностью, что приводит к образованию максимум девяти синглетных состояний [141,145]. Что касается катиона Gd^{3+} , то он имеет на половину заполненную 4f-оболочку, основной мультиплет $^8\text{S}_{7/2}$ с нулевым орбитальным моментом практически не расщепляется в кристаллическом электрическом поле [138,145,146], за счёт магнитных взаимодействий возможно некоторое расщепление, однако величина его небольшая [138,145,146], поэтому избыточная теплоёмкость, обусловленная аномалией Шоттки, в случае $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ сконцентрирована в узком диапазоне низких температур менее 10-12 К, как видно на вставке рисунка 4.4. В противоположность этому расщепление основного мультиплета катионов Pr^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} на много больше [145], т.е. аномалия Шоттки даёт не нулевой вклад в теплоемкость в широком диапазоне температур. Конкретная схема расщепления и расстояния между уровнями основного мультиплета указанных РЗЭ-катионов в двойных перовскитах, как уже отмечалось выше, неизвестны. Однако, по-видимому, можно принять в качестве первого приближения, что реализуется ситуация близкая к родственным перовскитоподобным кобальтитами $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}$) [147-

150], в которых основной мультиплет Pr^{3+} расщепляется на 9 синглетных состояний, Nd^{3+} – на 5, а Sm^{3+} – на 3 кramerсовых дублета соответственно. Это согласуется с выводами авторов [120], которые исследовали теплоёмкость оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($x=0-0.2$). Причём расстояние между основным уровнем и ближайшим к нему возбуждённым состоянием в случае Pr^{3+} составляет от 4.5 до 11.7 мэВ, для Nd^{3+} – от 10.9 до 13.19 мэВ, для Sm^{3+} – ~29.63 мэВ [120,147-151]. Исходя из этих значений первый максимум теплоёмкости Шоттки должен был бы наблюдаться при ~22-57 К, ~53-64 К, ~144 К в случае $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ и $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ соответственно. Наличие низкотемпературной аномалии Шоттки (при $T < 10$ К) в кобальтитах Nd и Sm объясняют небольшим, ~0.2-0.7 мэВ, расщеплением основного кramerсовского дублета за счёт магнитных взаимодействий [119,120,147]. Похожий механизм возникновения низкотемпературной аномалии теплоёмкости Шоттки обсуждался также применительно к некоторым перовскитоподобным манганитам [152]. Приближенная схема расщепления основного мультиплета обсуждаемых ионов редкоземельных элементов, построенная на основании вышеприведённых рассуждений представлена на рисунке 4.6.

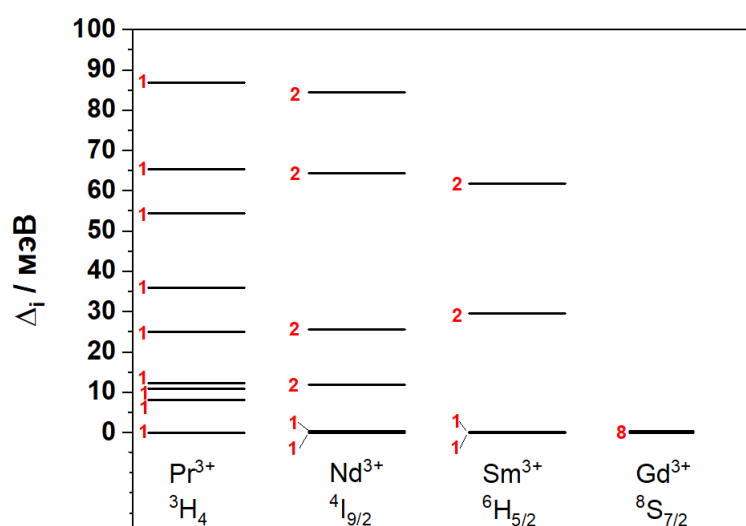


Рисунок 4.6 – Приближённая схема расщепления кристаллическим полем основного мультиплета катионов Pr^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} в кобальтитах по данным [120,147-151]. Красными цифрами указана кратность вырождения уровней.

Для экстраполяции измеренной теплоёмкости $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{PЗЭ}$) к 0 К её значения при $T < 30$ К описывали уравнением (4.7). При этом соответствующие вклады выражали следующими уравнениями, справедливыми в диапазоне низких температур [153]:

$$C_{\text{эл}} = \gamma T, \quad (4.8)$$

$$C_{\text{ф}} = B_3 T^3 + B_5 T^5, \quad (4.9)$$

$$C_{\text{М}} = \acute{C}_{\text{М}}, \quad (4.10)$$

где γ , B_3 , B_5 – коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов, $\acute{C}_{\text{М}}$ – вклад, обусловленный возбуждением спиновой подсистемы катионов кобальта, $C_{\text{ш}}$ – вклад Шоттки, обусловленный электронными переходами между уровнями РЗЭ-катионов. Форма температурной зависимости $\acute{C}_{\text{М}}$ определяется магнитной природой соединения, чаще всего рассматривают три варианта: 1) $\acute{C}_{\text{М}} \sim T^{3/2}$, 2) $\acute{C}_{\text{М}} \sim T^3$ и 3) $\acute{C}_{\text{М}} \sim T^2$ [137,152,153-155]. Методом проб и ошибок нами найдено, что третий вариант позволяет получить наименьшую сумму квадратов отклонений зависимости (4.7) от экспериментально измеренной теплоёмкости в использованном диапазоне температур ($T < 30$ К), что формально отвечает слоистому антиферромагнетику [153]. Результаты низкотемпературных магнитных измерений для ряда двойных перовскитов [1,2] действительно показывают сильную двумерную анизотропию магнитных свойств. Таким образом, для $\acute{C}_{\text{М}}$ использовали следующее выражение:

$$\acute{C}_{\text{М}} = B_2 T^2, \quad (4.11)$$

где B_2 – коэффициент пропорциональности.

Для расчёта вклада $C_{\text{ш}}$ в теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ использовали следующую формулу [138]:

$$C_{\text{ш}} = R \left[\frac{\sum_{i=1}^n g_i \left(\frac{E_i}{RT} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum_{i=0}^n g_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)} - \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n g_i \left(\frac{E_i}{RT} \right) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum_{i=0}^n g_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)} \right\}^2 \right], \quad (4.12)$$

где g_i – статистический вес состояния (кратность вырождения соответствующего уровня), E_i – энергия уровня, отсчитанная от основного состояния, R – универсальная газовая постоянная, n – количество уровней. С учётом характерных

значений величин расщепления кристаллическим полем основного мультиплета РЗЭ-катионов (см. рисунок 4.6) наибольший вклад при $T < 30$ К в теплоёмкость Шоттки дают основной (если это расщеплённый дублет, как у Nd^{3+} и Sm^{3+}) и первый возбуждённый электронные уровни основного мультиплета РЗЭ-катионов, поэтому для целей экстраполяции измеренной теплоёмкости кобальтитов к 0 К в уравнении (4.12) принимали $n=2$, а g_i – как указано на рисунке 4.6.

В случае $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ вслед за авторами [119] вклад $C_{\text{ш}}$ задавали по-другому. Имея в виду, что небольшое по величине расщепление основного мультиплета катиона Gd^{3+} обусловлено магнитными взаимодействиями, уравнение (4.12) в приближении молекулярного поля может быть преобразовано к виду [119]:

$$C_{\text{ш}} = \frac{N_A}{4k} \left(\frac{g\mu_B B_{\text{ex}}}{T} \right)^2 \left[4S(S+1) - (2S+1)^2 \left(\text{cth} \left[\frac{g\mu_B (2S+1) B_{\text{ex}}}{2kT} \right] \right)^2 + \left(\text{cth} \left[\frac{g\mu_B B_{\text{ex}}}{2kT} \right] \right)^2 \right], \quad (4.13)$$

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

Результаты минимизации суммы квадратов отклонений зависимости (4.7) от экспериментально измеренной теплоёмкости кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$) при $T < 30$ К представлены на рисунке 4.7, а полученные параметры суммированы в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Параметры уравнения (4.7) для теплоёмкости оксидов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$) при $T < 30$ К.

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$\gamma \cdot 10^2$ Дж моль · К ²	$B_2 \cdot 10^3$ Дж моль · К ³	$B_3 \cdot 10^4$ Дж моль · К ⁴	$B_5 \cdot 10^7$ Дж моль · К ⁶	E_1^* мэВ	E_2 мэВ	Γ^2
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$	0	7.1 ± 0.4	1.547 ± 0.037	1.65 ± 0.08	-**	10.0 ± 1.6	0.9996
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$	0	7.7 ± 1.0	1.578 ± 0.048	1.34 ± 0.20	0.70 ± 0.03	9.5 ± 0.8	0.9997
$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$	19.2 ± 0.4	0	1.496 ± 0.045	1.42 ± 0.08	0.22 ± 0.03	-	0.9994
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$	0	6.8 ± 0.3	1.493 ± 0.045	1.43 ± 0.14	$B_{\text{ex}} = (1.08 \pm 0.04)$ Тл		0.9983
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$	0	8.3 ± 0.9	1.403 ± 0.067	0.97 ± 0.40	-	-	0.9965

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

Как видно из рисунка 4.7, уравнение (4.7) хорошо описывает поведение теплоёмкости при $T < 30$ К, что также подтверждается весьма близким к единице коэффициентом детерминации, r^2 , представленным в таблице 4.5, из которой также видно, что величины расщеплений, E_1 и E_2 , кристаллическим полем основного мультиплета катионов Pr^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} хорошо согласуются с представленной на рисунке 4.6 приближённой схемой уровней, составленной по данным [120,147-151]. Величина индукции молекулярного поля, B_{ex} , определённая в настоящей работе для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, находится в очень хорошем согласии с данными работы [119]. Из коэффициента B_3 по уравнению [137]:

$$\theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 RN}{5B_3}}, \quad (4.14)$$

где N – количество атомов в соединении, может быть вычислена характеристическая температура Дебая, θ_D , исследуемых кобальтитов. Полученные значения θ_D для различных кобальтитов представлены в таблице 4.6. Видно, что характеристические температуры всех исследованных двойных перовскитов близки друг к другу и составляют в среднем ~ 500 К.

Таблица 4.6. Характеристическая температура Дебая кобальтитов

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

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	θ_D , К
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$	497 ± 4
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$	492 ± 5
$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$	500 ± 5
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$	499 ± 10
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$	506 ± 8

С использованием параметров, представленных в таблице 4.5, температурные зависимости теплоёмкостей двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R – Pr, Nd, Sm, Gd, Y) были экстраполированы к 0 К, как показано на вставках рисунков 4.3-4.5, что позволяет вычислить стандартную энтропию исследованных

кобальтитов путём интегрирования в координатах $\frac{C_p}{T} = f(T)$. К полученному значению необходимо прибавить энтропию смешения, т.к. кобальтовая подрешётка в зависимости от индекса кислородной нестехиометрии, δ , может содержать катионы Co^{2+} , Co^{3+} и Co^{4+} , а в кислородной подрешётке присутствуют одновременно ионы кислорода и вакансии. Таким образом, стандартная энтропия исследованных кобальтитов при 298.15 К может быть рассчитана по следующей формуле:

$$S_{298}^{\circ} = \Delta S_{\text{mix}(\text{Co})} + \Delta S_{\text{mix}(\text{O})} + \int_0^{298.15} \frac{C_p}{T} dT \quad (4.15)$$

Энтропии смешения по подрешётке кобальта рассчитывали по уравнениям:

1) Для $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Nd, Sm, Gd}$), имеющих $6-\delta > 5.5$:

$$\Delta S_{\text{mix}(\text{Co})} = -2R[x_{\text{Co}^{4+}} \ln(x_{\text{Co}^{4+}}) + x_{\text{Co}^{3+}} \ln(x_{\text{Co}^{3+}})] \quad (4.16)$$

2) Для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$, $6-\delta < 5.5$:

$$\Delta S_{\text{mix}(\text{Co})} = -2R[x_{\text{Co}^{2+}} \ln(x_{\text{Co}^{2+}}) + x_{\text{Co}^{3+}} \ln(x_{\text{Co}^{3+}})], \quad (4.17)$$

где $x_{\text{Co}^{4+}}$, $x_{\text{Co}^{3+}}$ и $x_{\text{Co}^{2+}}$ – мольные доли соответствующих ионов кобальта в В-подрешётке.

Для расчёта $\Delta S_{\text{mix}(\text{O})}$ принимали во внимание, что кислородные вакансии сосредоточены в слоях, содержащих редкоземельный элемент, полное число таких кислородных позиций 1 моль на каждый моль формульных единиц $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Кроме того, в двойных перовскитах с тетрагональной структурой (пространственная группа $P4/mmm$, параметры ячейки $a=b=a_p$, $c=2a_p$, где a_p – параметр кубической элементарной ячейки), таких как $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$, вакансии кислорода распределены по соответствующим позициям в слое РЗЭ-катиона случайным образом. Тогда:

$$\Delta S_{\text{mix}(\text{O})} = -R[(1 - \delta) \ln(1 - \delta) + \delta \ln(\delta)] \quad (4.18)$$

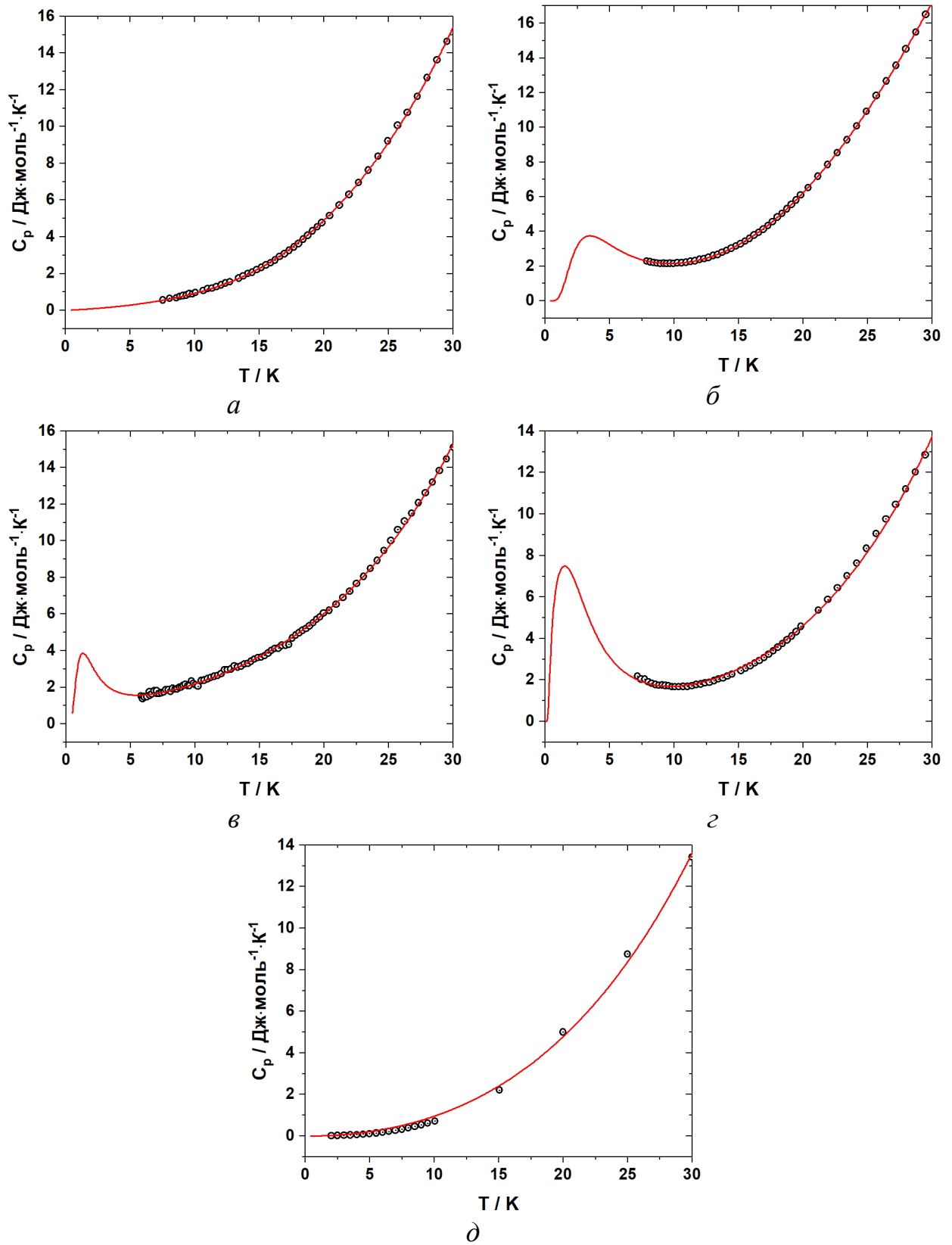


Рисунок 4.7 – Результаты минимизации (сплошные линии) суммы квадратов отклонений зависимости (4.7) от экспериментально измеренной теплоёмкости (символы) кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при $T < 30 \text{ К}$: (а) $R - \text{Pr}$, (б) $R - \text{Nd}$, (в) $R - \text{Sm}$, (г) $R - \text{Gd}$, (д) $R - \text{Y}$.

В двойных перовскитах $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ с ромбической структурой (пространственная группа Pmmm , параметры ячейки $a=a_p$, $b=2a_p$, $c=2a_p$, где a_p – параметр кубической элементарной ячейки) в слое РЗЭ-катиона происходит упорядочение кислородных вакансий, при котором заполненные и вакантные кислородные позиции чередуются вдоль оси b , как обсуждалось в разделе 2. Полностью такое упорядочение вакансий кислорода в двойном перовските достигается при содержании кислорода равном 5.5. Если же оно больше этого значения, то «избыточные» кислородные ионы случайным образом распределяются по имеющимся 0.5 упорядоченным вакантным кислородным позициям, тогда энтропия смешения может вычислена как

$$\Delta S_{\text{mix}(O)} = -\frac{R}{2} [(1 - 2\delta)\ln(1 - 2\delta) + 2\delta\ln(2\delta)] \quad (4.19)$$

Что касается $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$, то для этого оксида $\Delta S_{\text{mix}(O)} = 0$, т.к. при содержании кислорода 5.33 за счёт упорядочения кислородных вакансий в слое РЗЭ-иона образуется характерная сверхструктура, вследствие чего, как отмечено в разделе 2, для описания кристаллической структуры используют тетрагональную элементарную ячейку – пространственная группа $\text{P4}/\text{mmm}$ – с утроенными параметрами a и b .

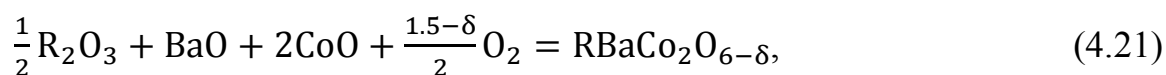
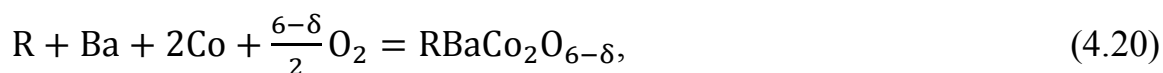
Рассчитанные по формулам (4.16)-(4.19) вклады, а также полученные по уравнению (4.15) значения стандартной энтропии исследованных двойных перовскитов представлены в таблице 4.7. Там же приведены величины стандартных энтропий образования исследованных двойных перовскитов из простых веществ (R , Ba , Co , O_2), $\Delta_f S_{298}^\circ$, и оксидов (R_2O_3 , BaO , CoO) и O_2 , $\Delta_{f,ox} S_{298}^\circ$, при 298.15 К. Стандартные энтропии составляющих простых веществ и бинарных оксидов брали из базы данных ИВТАНТЕРМО [156].

Таблица 4.7. Стандартная энтропия двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 298.15 К и отдельные вклады в неё, рассчитанные по уравнениям (4.16)-(4.19).

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$\int_0^{298.15} \frac{C_p}{T} dT$	$\Delta S_{\text{mix}(\text{Co})}$	$\Delta S_{\text{mix}(\text{O})}$	$S_{298.15}^\circ$ *	$\Delta_f S_{298}^\circ$	$\Delta_{f,\text{ox}} S_{298}^\circ$	$\frac{\Delta_f S_{298}^\circ}{6-\delta}$	$\frac{\Delta_{f,\text{ox}} S_{298}^\circ}{1.5-\delta}$
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹								
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$	269.91	9.70	4.48	284.1	-504.01	-102.76	-87.35	-80.91
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$	270.19	7.03	5.38	282.6	-491.01	-92.26	-86.90	-80.22
$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$	262.76	6.10	2.29	271.2	-497.11	-94.28	-88.45	-84.18
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$	256.56	1.63	0.70	258.9	-497.61	-99.48	-90.15	-97.53
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$	238.64	7.58	0	246.2	-467.24	-66.13	-87.66	-79.67
					Среднее значение		-88.1	-84.50
					Стандартное отклонение		1.28	7.49

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

Как в $\Delta_f S_{298}^\circ$, так и в $\Delta_{f,\text{ox}} S_{298}^\circ$ значительный вклад вносит понижение энтропии за счёт убыли газообразного кислорода в соответствующей реакции образования двойного перовскита:



поэтому не удивительно, что в расчёте на 1 моль атомарного кислорода обе энтропии образования демонстрируют известное постоянство, как видно из двух последних колонок таблицы 4.7. Поскольку в реакции (4.20) участвует большее количество моль кислорода, чем в реакции (4.21), энтропия образования на 1 моль атомарного кислорода в первом случае демонстрирует меньший разброс значений, чем во втором, что отражается в величинах стандартных отклонений, приведённых в той же таблице. Относительно небольшая величина стандартного отклонения энтропии реакции (4.20) в расчёте на 1 моль атомарного кислорода открывает возможности для сравнительно простой оценки стандартных энтропий двойных перовскитов, для которых измерения теплоёмкостей не проводились. Оценочный расчёт S_{298}° можно выполнить по следующему уравнению:

$$S_{298}^\circ = \left(-88.1 + \frac{1}{2} S_{298}^\circ(\text{O}_2) \right) \cdot (6 - \delta_0) + S_{298}^\circ(\text{R}) + S_{298}^\circ(\text{Ba}) + 2 \cdot S_{298}^\circ(\text{Co}), \quad (4.22)$$

где $S_{298}^{\circ}(R)$, $S_{298}^{\circ}(Ba)$, $S_{298}^{\circ}(Co)$, $S_{298}^{\circ}(O_2)$ – стандартные энтропии редкоземельного металла, бария, кобальта и газообразного кислорода, соответственно, а $(6 - \delta_0)$ – содержание кислорода в двойном перовските при 298.15 К. Подставив известные стандартные энтропии простых веществ [156], можно получить следующую формулу:

$$S_{298}^{\circ} = 14.419 \cdot (6 - \delta_0) + 122.58 + S_{298}^{\circ}(R), \quad (4.23)$$

в которую требуется подставить только известные величины стандартной энтропии редкоземельного металла [156] и содержания кислорода в двойном перовските при 298.15 К. Несмотря на простоту, расчёт по уравнению (4.23) позволяет получать оценочные значения энтропии довольно близкие к экспериментально определённым. Так, для исследованных в настоящей работе кобальтитов стандартное отклонение рассчитанных по формуле (4.23) значений от приведённых в таблице 4.7 экспериментальных энтропий, S_{298}° , составляет 7.1 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ или в среднем около 1.5%, что сопоставимо с неопределённостью в самих экспериментальных значениях, принимая во внимание сложность процедуры экстраполяции теплоёмкости к нулевой температуре, о чём говорилось выше. Оцененные по уравнению (4.23) величины S_{298}° двойных перовскитов с La, Eu, Ho, Tb и Dy, для которых теплоёмкость не исследовалась, приведены в таблице 4.8. Содержание кислорода в первых трёх оксидах исследовано в рамках настоящей работы, как обсуждалось в разделе 3.2, в последних двух взято по данным [1]. Таким образом, в настоящей работе впервые определены стандартные энтропии при 298.15 К во всём ряду известных двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ с R от La до Ho (за исключением радиоактивного Pm). Обратимся теперь к обсуждению термодинамических свойств исследуемых кобальтитов в диапазоне высоких температур.

Таблица 4.8. Стандартные энтропии некоторых двойных перовскитов при 298.15 К, оцененные по уравнению (4.23).

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	$S_{298}^\circ, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.93}^*$	264.8
$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.54}^*$	280.3
$\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.35}^*$	275.4
$\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.40}^{**}$	273.9
$\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.35}^{**}$	275.1

* Содержание кислорода определено в настоящей работе. ** Содержание кислорода по данным [1].

4.2.3 Термодинамические свойства двойных перовскитов при высоких температурах

4.2.3.1 Термодинамика фазовых переходов в кобальтите $GdBaCo_2O_{5.52}$

В разделе 4.2.2 уже отмечалось, что на температурной зависимости теплоёмкости $GdBaCo_2O_{5.52}$ около 350 К наблюдается начало первого из двух обсуждавшихся выше фазовых переходов, однако технические особенности использовавшегося адиабатного калориметра не позволили провести измерения при более высоких температурах и зафиксировать соответствующие тепловой эффект и температуру перехода, не говоря уже о втором переходе, наблюдающемся при ~ 748 К (см. раздел 2), поэтому такие исследования были проведены методом ДСК-калориметрии. На рисунке 4.8 приведена типичная ДСК-кривая $GdBaCo_2O_{5.52}$, снятая со скоростью нагрева $2\text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Энтальпию перехода, ΔH_{tr}^o , определяли по площади соответствующего пика на ДСК-кривой, а температуру, T_{tr} , – по началу пика. Результирующие значения по результатам 5-ти измерений суммированы в таблице 4.9.

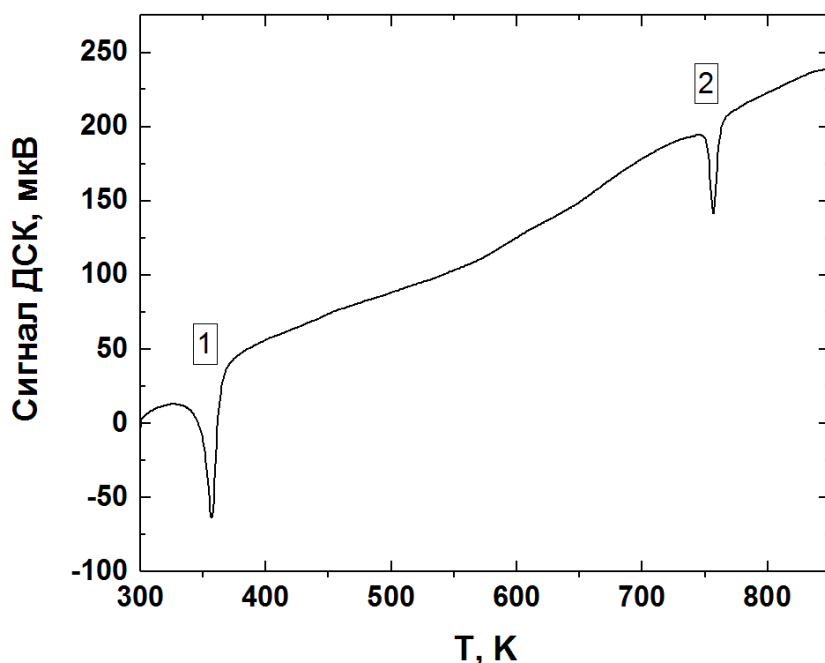


Рисунок 4.8 – ДСК-кривая $GdBaCo_2O_{5.52}$ на воздухе (Скорость нагрева $2\text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$). 1 и 2 – пики, отвечающие фазовым переходам.

Таблица 4.9 – Энтальпии и температуры фазовых переходов в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$

Фазовый переход ^a	T_{tr} , К	$U(T_{\text{tr}})$, К ^b	$\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$	$U(\Delta H_{\text{tr}}^{\circ})^b$
			кДж·моль ⁻¹	
1. Ромбическая фаза I $\rightarrow$ ромбическая фаза II	347.2	0.4	2.95	0.07
2. ромбическая фаза II $\rightarrow$ тетрагональная фаза	750.5	0.1	3.51	0.50

^a Атмосферное давление (101.5 ± 0.5) кПа (расширенная неопределённость, $k=2$, $\alpha=0.95$).

^b Расширенная неопределённость $U_c = k u_c$, определённая из суммарной стандартной неопределённости, u_c , и коэффициента охвата $k = 2$ (доверительная вероятность $\approx 95\%$).

Относительно высокая неопределённость энтальпии второго фазового перехода связана со сложным характером базовой линии в окрестности соответствующего ДСК-пика, что затрудняет определение её формы и пределов интегрирования. Тем не менее, необходимо отметить, что определённые методом ДСК температуры переходов хорошо согласуются с результатами высокотемпературных дифракционных и дилатометрических исследований, представленных выше в разделе 2.2.3.

Представляет некоторый интерес более подробно обсудить второй фазовый переход (1-й связан с магнитным поведением $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ [1]), который вызван разупорядочением кислородных вакансий, регулярно чередующихся вдоль оси **b** с заполненными кислородными позициями при $T < T_{\text{tr}}(2)$. Два упомянутых типа кислородных позиций в слоях, содержащих гадолиний, являются в ромбической фазе структурно неэквивалентными. Идеальное упорядочение достигается при содержании кислорода равном 5.5. При $T > T_{\text{tr}}(2)$ упорядочение нарушается, две упомянутые выше кислородные позиции в тетрагональной фазе Gd-содержащего оксида оказываются эквивалентными с кристаллографической точки зрения. В результате атомы кислорода и вакансии располагаются в слое с гадолинием статистически. Таким образом, при обсуждаемом фазовом переходе происходит изменение конфигурационной энтропии, которое можно оценить по уравнениям подобным (4.16)-(4.19). Действительно, при полном упорядочении конфигурационный вклад кислородной подрешётки в энтропию $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ равен

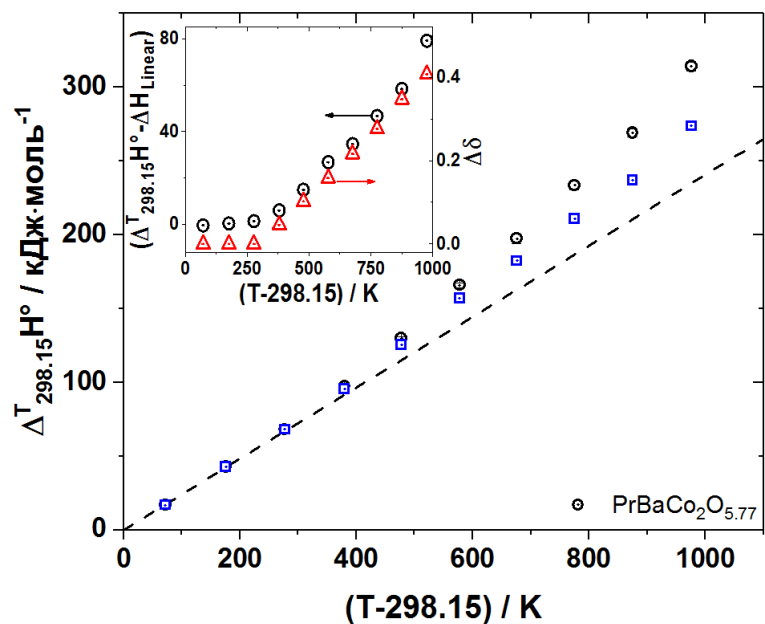
нулю, а при полном разупорядочении – $\Delta S_{mix(O)} = R \ln(2)$, т.е. энтропия кобальтита возрастает на $5.76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В действительности, как показывают результаты термогравиметрических исследований, при $T_{tr}(2) = 750.5 \text{ К}$ содержание кислорода в ромбической фазе $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ составляет не 5.5, а 5.45, а в сосуществующей тетрагональной фазе – 5.44. Тогда, при фазовом переходе из ромбической в тетрагональную фазу конфигурационная энтропия в кислородной подрешётке изменяется на $\Delta S_{(O)} = R \left[0.05 \ln \left(\frac{0.05}{0.5} \right) + 0.45 \ln \left(\frac{0.45}{0.5} \right) - 0.44 \ln(0.44) - 0.56 \ln(0.56) \right] = 4.35 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Кроме того, нужно принять во внимание, что в сосуществующих фазах различное соотношение концентраций Co^{3+} и Co^{2+} за счёт разного содержания кислорода. Следовательно, необходимо учесть изменение конфигурационной энтропии и в кобальтовой подрешётке. Оно составит: $\Delta S_{(Co)} = R [0.1 \ln(0.05) + 1.9 \ln(0.95) - -0.12 \ln(0.06) - 1.88 \ln(0.94)] = 0.47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Тогда общее изменение конфигурационной энтропии равно $\Delta S = 4.35 + 0.47 = 4.82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Эту величину можно сравнить с экспериментальным значением энтропии второго фазового перехода. Для вычисления этого значения нужно сначала скорректировать величину энтальпии перехода, приведённую в таблице 4.9, т.к. помимо разупорядочения кислородной подрешётки при фазовом переходе происходит также изменение содержания кислорода в образце Gd-содержащего оксида. По данным Моньи [42] при содержании кислорода вблизи 5.5 его относительная парциальная молярная энтальпия при температурах около 700 К составляет величину $42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Неопределённость в этом значении скорее всего достаточно высока, не ниже $\pm 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.к. экспериментальные результаты, приводимые в статье [42] демонстрируют большой разброс значений, что может быть связано в том числе с кинетическими затруднениями при относительно невысоких температурах, о которых упоминалось выше (см. раздел 4.2.3). Тогда изменение энтальпии при изменении содержания кислорода в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на 0.01 при указанных условиях составит около $0.42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энтальпия фазового перехода, скорректированная на изменение состава

составляет, следовательно, $3.51-0.42=(3.09\pm0.54)$ кДж·моль⁻¹ (расширенная неопределённость, $k=2$, $\alpha=0.95$), поделив это значение на температуру перехода 750.5 К приходим к значению энтропии (4.12 ± 0.72) Дж моль⁻¹ К⁻¹ (расширенная неопределённость, $k=2$, $\alpha=0.95$), что составляет 85.5% от расчётного значения 4.82 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, приведённого выше. В принципе, с учётом указанной расширенной неопределённости экспериментальное и расчётное значения энтропии перехода можно считать вполне неплохо согласующимися друг с другом. Несколько меньшая величина экспериментально определённой энтропии может быть (помимо отмеченных выше трудностей в определении хода базовой линии) связана с тем обстоятельством, что непосредственно в точке перехода может не происходить полного разупорядочения кислородной подрешётки двойного перовскита, нарушается только дальний порядок в расположении заполненных и вакантных кислородных позиций, ближний же порядок частично сохраняется до более высоких температур. С учётом высокой концентрации кислородных вакансий это предположение представляется вполне имеющим право на существование. Таким образом, допущение об основном вкладе конфигурационной составляющей в энтропию фазового перехода ромбической фазы $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в тетрагональную в рамках имеющихся экспериментальных данных, по-видимому, можно считать вполне обоснованным.

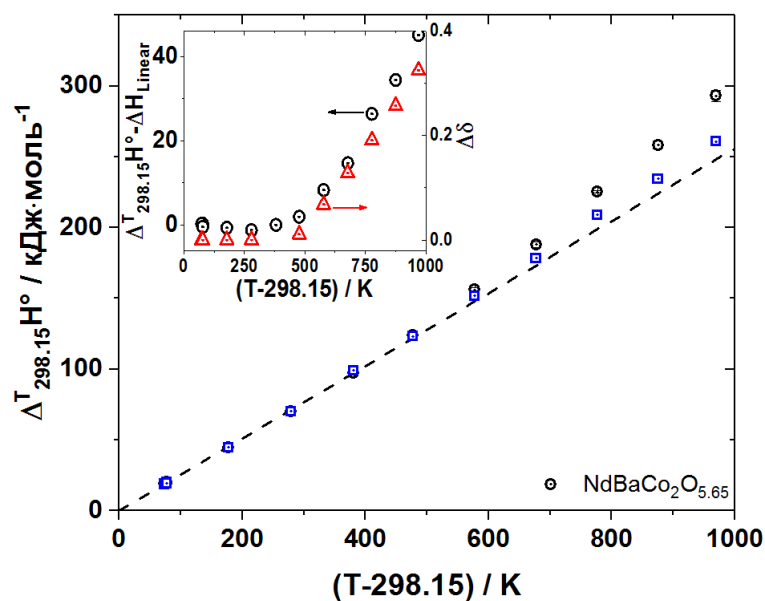
4.2.3.2 Приращение энтальпии при нагревании двойных перовскитов

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$)

Термодинамику двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при температурах выше комнатной, в диапазоне 298-1273 К изучали методом смешения, сбрасывая образец с комнатной температуры в нагретый калориметр и измеряя количество поглощённой при этом теплоты. Полученные в результате приращения энтальпии двойных перовскитов, $\Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^\circ$, при нагревании в атмосфере воздуха от 298.15 К до выбранной температуры в диапазоне 373-1273 К представлены на рисунках 4.9-4.10 и в таблицах 4.10-4.12. Видно, что до 550-650 К $\Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^\circ$ возрастает практически линейно с температурой, а затем начинает сильно отклоняться от первоначальной линейной зависимости, причём величина отклонения, как показано на вставках рисунков 4.9-4.10 с ростом температуры изменяется симбатно с количеством кислорода, $\Delta\delta$, потерянным образцом при нагревании. Поскольку образец имеет небольшую массу (20-30 мг), при падении в калориметр он нагревается почти мгновенно. Следовательно, измеренные приращения энтальпии при нагревании двойных перовскитов могут быть представлены в виде суммы, как минимум, двух вкладов: 1) на нагревание образца постоянного состава (содержание кислорода) в выбранном диапазоне температур; 2) на изменение состава по кислороду нагретого образца при фиксированной температуре. Удельный вес второго вклада, если его оценивать по отклонению от линейного тренда, в измеренном приращении энтальпии, как видно из рисунков 4.9-4.10, довольно значителен и доходит при самых высоких исследованных температурах до 27 %.



а



б

Рисунок 4.9 – Приращения энтальпии при нагревании (а) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ и (б) $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ в атмосфере воздуха. $\odot$ – результаты измерений; пунктирная линия – экстраполяция низкотемпературного тренда; $\square$ – приращения энтальпии образца с постоянным содержанием кислорода. На вставке показано изменение кислородной нестехиометрии при нагревании образца в условиях эксперимента и отклонение измеренных значений приращения энтальпии от линейного тренда, изображённого пунктирной линией.

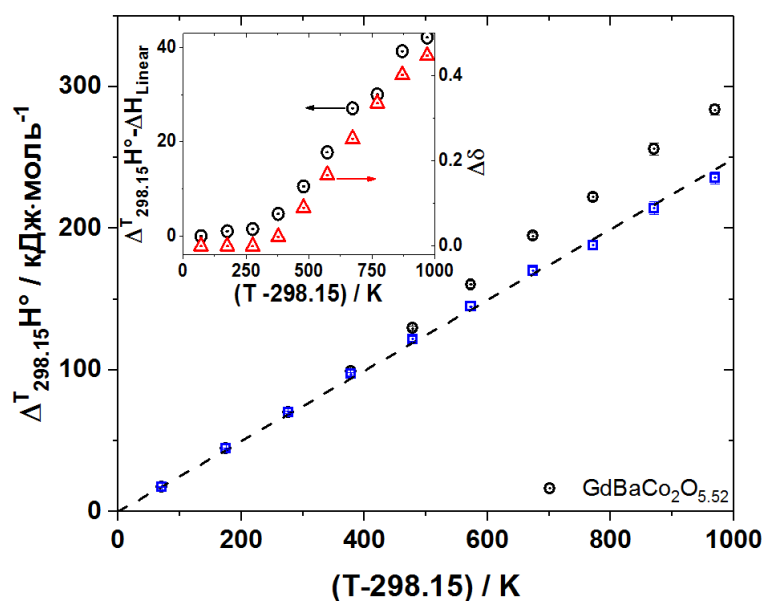


Рисунок 4.10 – Приращения энтальпии при нагревании $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в атмосфере воздуха. $\odot$ – результаты измерений; пунктирная линия – экстраполяция низкотемпературного тренда; $\square$ – приращения энтальпии образца с постоянным содержанием кислорода. На вставке показано изменение кислородной нестехиометрии при нагревании образца в условиях эксперимента и отклонение измеренных значений приращения энтальпии от линейного тренда, изображённого пунктирной линией.

Учёт изменения энтальпии образца, обусловленный изменением его состава, составляет главную трудность при изучении высокотемпературных термодинамических свойств соединений переменного состава, т.к. для разделения указанных вкладов в измеряемое при нагревании образца приращение энтальпии, а также для однозначной интерпретации поведения термодинамических функций при высоких температурах требуется информация по $p\text{O}_2$ - T - δ -диаграммам и термодинамике кислородного обмена соответствующих соединений, что, применительно к рассматриваемым двойным перовскитам, обсуждалось в разделе 3.2. Термодинамические параметры квазихимических реакций, описывающих равновесие точечных дефектов в оксидах $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, позволяют рассчитывать парциальные молярные свойства кислорода в решётке этих кобальтитов в

зависимости от температуры и индекса нестехиометрии δ , что, в свою очередь, даёт возможность вычислять вклад кислородного обмена в общее изменение энтальпии при нагревании двойных перовскитов, которое в результате может быть выражено следующим уравнением:

$$\Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^\circ = \Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) + \Delta H_O^\circ, \quad (4.24)$$

где $\Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^\circ$ – измеренное приращение энтальпии при нагревании образца в атмосфере воздуха, $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ – приращении энтальпии при нагревании образца постоянного состава, $\Delta H_O^\circ = \int_{6-\delta_0}^{6-\delta} \Delta \bar{h}_O^T d(6-\delta)$ – изменение энтальпии при изменении состава образца по кислороду, $\Delta \bar{h}_O^T$ – относительная парциальная молярная энтальпия кислорода в решётке двойного перовскита. Последняя величина вычисляется по уравнению (3.9) с использованием модельной зависимости $\lg(pO_2) = f(T, \delta)$, которая для незамещённых кобальтитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ выражается уравнением (3.17) с параметрами из таблицы 3.1. Таким образом, приращении энтальпии при нагревании образца двойного перовскита постоянного состава, $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$, может быть найдено следующим образом:

$$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) = \Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^\circ - \int_{6-\delta_0}^{6-\delta} \Delta \bar{h}_O^T d(6-\delta) \quad (4.25)$$

Уравнение (4.25) справедливо в том случае, если образец не испытывает фазовых переходов в исследуемом диапазоне температур, что соответствует действительности для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$, имеющих в диапазоне температур 298-1273 К на воздухе тетрагональную структуру с пространственной группой $R4/mmm$, как обсуждалось в разделе 2. В случае Gd-содержащего кобальтита это не так, поскольку он претерпевает два фазовых перехода в интервале температур 298-1273 К, как обсуждалось выше в разделах 2.2.3 и 4.2.2. Первый, при температуре 347.2 К, происходит при неизменном составе образца, второй, при 750.5 К, протекает в диапазоне температур, в котором образец достаточно активно обменивается кислородом с атмосферой (см. раздел 3.2.1). Поскольку парциальная молярная энтальпия решёточного кислорода в общем случае может быть неодинакова в разных фазах, в интеграл в уравнении (4.25)

должна подставляться парциальная молярная энтальпия кислорода в конкретной фазе – ромбической или тетрагональной – в зависимости от диапазона температур, в котором измерено приращение энтальпии при нагревании Gd-содержащего образца. В настоящей работе, однако, мы пренебрегали этой разницей в связи с двумя обстоятельствами: во-первых, парциальная молярная энтальпия кислорода в ромбической фазе $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ неизвестна, а её определение осложнено влиянием кинетических затруднений на кислородный обмен, т.к. указанная фаза существует при относительно низких температурах (менее 750.5 K); во-вторых, вклад изменения энтальпии при изменении состава образца по кислороду в общее измеренное приращение энтальпии при нагревании образца в диапазоне температур, отвечающем ромбической фазе, мал в силу небольшого изменения содержания кислорода, так что даже значительная погрешность в его определении не внесёт существенной погрешности в итоговую величину $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$, которую, таким образом, для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ рассчитывали по уравнению (4.25), как и для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$. Рассчитанные по уравнению (4.25) величины $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ для двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ представлены в таблицах 4.10-4.12 и показаны на рисунках 4.9 и 4.10.

Таблица 4.10. Приращение энтальпии при нагревании $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ в атмосфере воздуха.

T / К	$\Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^{\circ a} /$ кДж·моль ⁻¹	δ	$\Delta H_0^{\circ a, b} /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{298}^T H^{\circ}(\delta_0)^a /$ кДж·моль ⁻¹
1272.8	309.90±2.95	0.637	27.33±1.17	282.57±3.17
1172.7	269.99±2.90	0.577	21.85±1.19	248.14±3.14
1072.9	232.05±3.10	0.506	15.87±1.03	216.18±3.27
972.2	195.64±3.30	0.446	11.19±0.81	184.45±3.40
873.8	161.85±1.65	0.388	7.26±0.56	154.59±1.74
773.0	129.09±1.24	0.332	4.17±0.33	124.92±1.28
674.1	98.77±1.40	0.276	1.73±0.14	97.04±1.47
572.4	69.48±1.19	0.230	0	69.48±1.19
470.4	42.03±0.62	0.230	0	42.03±0.62
365.3	15.74±0.24	0.230	0	15.74±0.24

^a Число после знака «±» представляет расширенную неопределённость результата, определённую из суммарной стандартной неопределённости и коэффициента охвата $k = 2$ (доверительная вероятность $\approx 95\%$); ^b $\Delta H_0^{\circ} = \int_{6-\delta_0}^{6-\delta} \bar{h}_0^T d(6-\delta)$.

Таблица 4.11. Приращение энтальпии при нагревании NdBaCo₂O_{5.65} в атмосфере воздуха.

T / К	$\Delta_{298,\delta_0}^{T,\delta} H^{\circ a} /$ кДж·моль ⁻¹	δ	$\Delta H_O^{\circ a,b} /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{298}^T H^{\circ}(\delta_0)^a /$ кДж·моль ⁻¹
1272.6	293.17±3.93	0.675	23.27±0.90	269.90±4.00
1172.8	258.35±2.88	0.675	17.47±0.85	240.88±3.00
1073.3	225.18±0.99	0.607	12.14±0.71	213.04±1.22
972.5	187.93±1.9	0.541	7.42±0.49	180.51±1.96
873.9	156.11±1.42	0.478	3.48±0.25	152.63±1.44
773.1	123.91±1.29	0.418	0.48±0.04	123.43±1.29
674.1	97.44±1.20	0.361	-1.63±0.13	99.07±1.21
572.6	70.21±1.30	0.308	0	70.21±1.30
470.7	44.74±0.60	0.350	0	44.74±0.60
372.0	19.46±0.33	0.350	0	19.46±0.33

^a Число после знака «±» представляет расширенную неопределённость результата, определённую из суммарной стандартной неопределённости и коэффициента охвата $k = 2$ (доверительная вероятность ≈95%); ^b $\Delta H_O^{\circ} = \int_{6-\delta_0}^{6-\delta} \bar{h}_O^T d(6-\delta)$.

Таблица 4.12. Приращение энтальпии при нагревании $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в атмосфере воздуха.

T / К	$\Delta_{298, \delta_0}^{T, \delta} H^{\circ a} /$ кДж·моль ⁻¹	δ	$\Delta H_O^{\circ a, b} /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{298}^T H^{\circ}(\delta_0)^a /$ кДж·моль ⁻¹
1272.4	283.77±3.78	0.933	38.08±1.68	245.69±4.17
1172.7	256.21±4.24	0.888	34.09±1.60	222.12±4.56
1072.7	222.23±2.40	0.821	28.24±1.41	193.99±2.83
974.1	194.87±1.80	0.737	20.96±1.10	173.91±2.17
873.7	160.48±2.40	0.652	13.70±0.74	146.78±2.56
773.0	129.66±1.50	0.575	7.20±0.40	122.46±1.63
674.0	98.83±1.25	0.507	1.80±0.09	97.03±1.25
572.6	70.31±0.97	0.485	0	70.31±0.97
470.6	44.60±0.62	0.485	0	44.60±0.62
365.4	20.26±0.60	0.485	0	20.26±0.10

^a Число после знака «±» представляет расширенную неопределённость результата, определённую из суммарной стандартной неопределённости и коэффициента охвата $k = 2$ (доверительная вероятность ≈95%); ^b $\Delta H_O^{\circ} = \int_{6-\delta_0}^{6-\delta} \bar{h}_O^T d(6 - \delta)$; ^c сумма энтальпий фазовых переходов в диапазоне температур 298 – T К.

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

$$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) = \int_{298.15}^T C_E dT \quad (4.26)$$

Функция C_E задаётся следующим образом:

$$C_E = \frac{3RN}{1-\alpha T} \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)-1\right)^2}, \quad (4.27)$$

где N , R , θ_E и α – количество атомов в формульной единице соединения, универсальная газовая постоянная, характеристическая температура Эйнштейна и коэффициент, позволяющий учесть возрастание теплоёмкости за счёт термического расширения, соответственно. Таким образом, C_E представляет собой функцию Эйнштейна для теплоёмкости, модифицированную введением коэффициента $\frac{1}{1-\alpha T}$, чтобы учесть влияние термического расширения. Такой способ учёта различий между C_p и C_v впервые предложен в [157] и в дальнейшем использовался в том числе в работах, посвящённых двойным перовскитам [119,120]. Результаты минимизации суммы квадратов отклонений функции (4.26) от экспериментальных температурных зависимостей $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ исследованных двойных перовскитов представлены на рисунке 4.11, а полученные в итоге параметры θ_E и α представлены в таблице 4.13, видно, что они практически совпадают для образцов, содержащих Pr и Nd.

Таблица 4.13. Параметры уравнений (4.26) и (4.27).

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$	θ_E^* / K	$\alpha \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$	r^{2**}
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$	363.9 ± 2.0	2.20 ± 0.10	0.9999
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$	365.0 ± 3.6	2.22 ± 0.10	0.9997

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

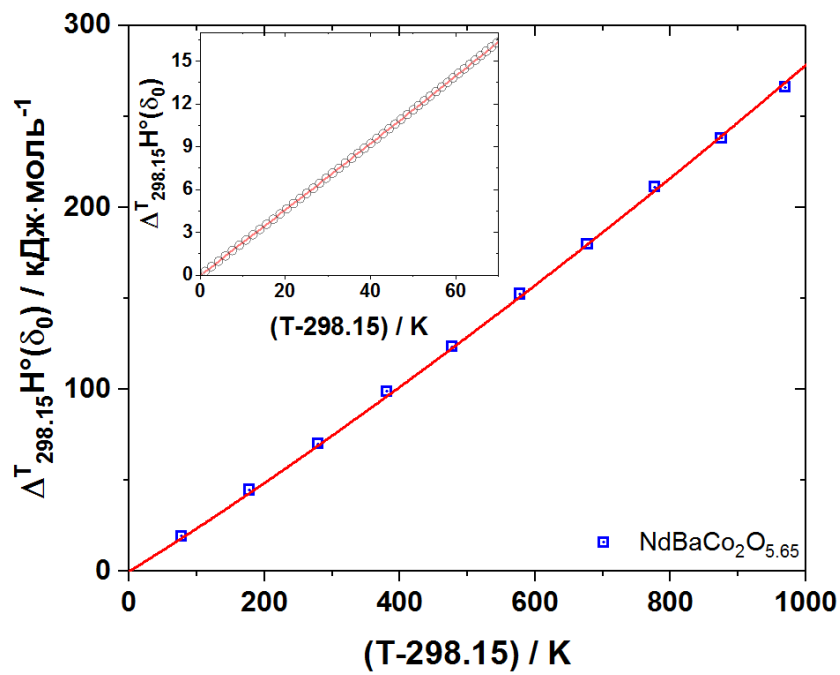
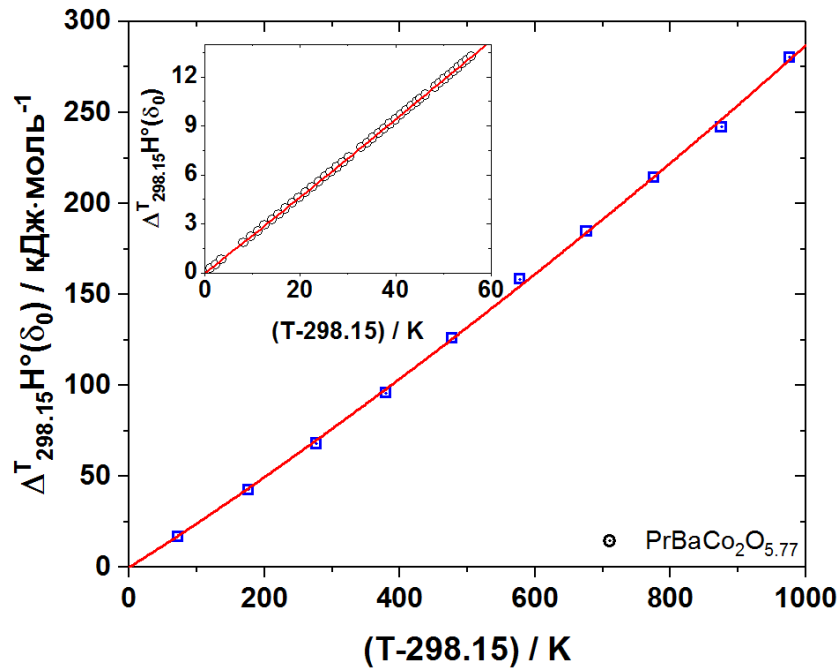


Рисунок 4.11. – Результаты минимизации (красные линии) суммы квадратов отклонений функции (4.26) от экспериментальных температурных зависимостей $\Delta^T_{298} H^\circ(\delta_0)$ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ (а) и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ (б). На вставках показаны приращения энтальпии, определённые адиабатным методом и рассчитанные по ур. (4.26).

Необходимо отметить, что в ходе минимизации для повышения надёжности получаемых результатов, а также для обеспечения плавной стыковки с низкотемпературными зависимостями теплоёмкости накладывали дополнительное ограничение: величину C_E при 298.15 К фиксировали равной теплоёмкости, определённой адиабатным методом (см. раздел 4.2.2). На вставках рисунка 4.11 показано, что рассчитанные по уравнению (4.26) величины прекрасно согласуются с определёнными методом адиабатной калориметрии, отклонение не превышает 0.2%. Определив параметры θ_E и α , по уравнениям (4.26) и (4.27) вычисляли сглаженные значения $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ и C_p , соответственно, а приращение энтропии при нагревании образца постоянного состава и приведённую энергию Гиббса рассчитывали по известным формулам:

$$\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0) = \int_{298.15}^T \frac{C_E}{T} dT \quad (4.28)$$

$$\Phi^\circ = S_{298}^\circ - \frac{\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)}{T}, \quad (4.29)$$

где Φ° – приведённая энергия Гиббса. Полученные в результате сглаженные значения указанных выше термодинамических свойств приведены в таблицах 4.14 и 4.15, обобщающих полученные результаты.

Что касается $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, то в этом случае температурную зависимость $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ разбивали на 3 участка: 298.15-347.2 К, 347.2-750.5 К и >750.5 К, – т.к. в диапазоне от 298 до 1300 К имеет место 3 фазовых перехода. Затем каждый участок описывали линейной зависимостью, из угла наклона которой находили C_p . $\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0)$ и Φ° вычисляли затем по формулам (4.28) и (4.29). Полученные значения суммированы в таблице 4.16.

Таблица 4.14. Термодинамические свойства $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$

T / K	$C_p /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0) /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Phi^\circ /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
298.15	230.7	0	0	284.10
300	231.1	0.43	1.43	284.10
400	249.5	24.54	70.66	293.42
500	262.1	50.14	127.75	311.57
600	272.3	76.86	176.46	332.45
700	281.7	104.56	219.15	353.88
800	290.7	133.17	257.35	374.99
900	299.8	162.68	292.12	395.46
1000	309.1	193.11	324.18	415.18
1100	318.7	224.48	354.09	434.12
1200	328.7	256.82	382.24	452.32
1300	339.2	290.19	408.96	469.83
	$\Delta_f H_{298}^\circ = -2081 \text{ кДж·моль}^{-1}$ $S_{298}^\circ = 284.1 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f S_{298}^\circ = -504.1 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f G_{298}^\circ = -1930.70 \text{ кДж·моль}^{-1}$ $\Delta_0^{298.15} H^\circ = 42.18 \text{ кДж·моль}^{-1}$			

Таблица 4.15. Термодинамические свойства NdBaCo₂O_{5.65}

T / К	$C_p /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0) /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Phi^\circ /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
298.15	226.6	0	0	282.60
300	227.0	0.42	1.40	282.60
400	244.7	24.08	69.34	291.75
500	256.5	49.16	125.27	309.55
600	266.0	75.29	172.89	330.01
700	274.6	102.31	214.55	350.99
800	282.8	130.17	251.75	371.64
900	290.9	158.84	285.53	391.64
1000	299.1	188.32	316.60	410.88
1100	307.6	218.64	345.51	429.34
1200	316.4	249.82	372.65	447.06
1300	325.6	281.90	398.33	464.09
	$\Delta_f H_{298}^\circ = -2105 \text{ кДж·моль}^{-1}$ $S_{298}^\circ = 282.6 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f S_{298}^\circ = -491.01 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f G_{298}^\circ = -1958.61 \text{ кДж·моль}^{-1}$ $\Delta_0^{298.15} H^\circ = 41.56 \text{ кДж·моль}^{-1}$			

Таблица 4.16. Термодинамические свойства $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$

T / К	$C_p /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0) /$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0) /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Phi^\circ /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
298.15	235.7	0	0	258.90
300	237.7	0.44	1.47	258.90
400	247.2	27.66	79.69	269.44
500	247.2	52.38	134.86	288.99
600	247.2	77.10	179.93	310.32
700	247.2	101.82	218.03	331.47
800	250.8	129.81	255.39	352.03
900	250.8	154.89	284.93	371.73
1000	250.8	179.97	311.35	390.28
1100	250.8	205.05	335.26	407.75
1200	250.8	230.13	357.08	424.20
1300	250.8	255.21	377.16	439.74
	$\Delta_f H_{298}^\circ = -2018 \text{ кДж·моль}^{-1}$ $S_{298}^\circ = 258.9 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f S_{298}^\circ = -497.61 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ $\Delta_f G_{298}^\circ = -1869.64 \text{ кДж·моль}^{-1}$ $\Delta_0^{298.15} H^\circ = 38.67 \text{ кДж·моль}^{-1}$			

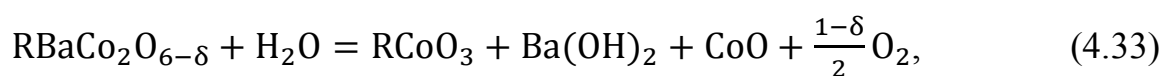
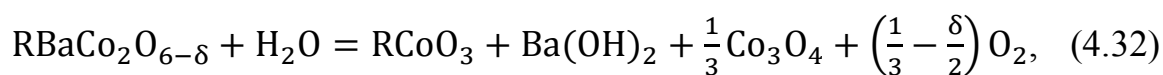
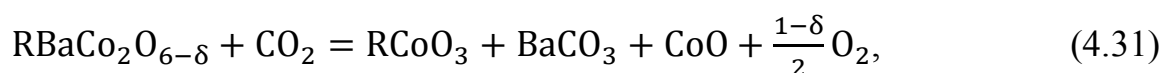
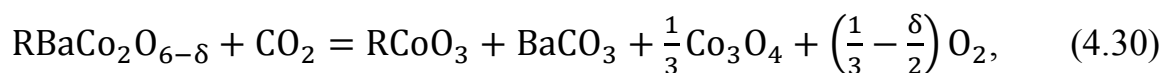
4.2.4 Исследование химической совместимости электродных материалов на основе двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с компонентами газовой атмосферы и с оксидными твёрдыми электролитами

Как отмечено во введении, двойные перовскиты благодаря высоким транспортным характеристикам рассматриваются в качестве весьма перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, поэтому представляет большой практический интерес оценить их термодинамическую стабильность по отношению к химическому взаимодействию с распространёнными оксидными твёрдыми электролитами как с кислород-ионной, так и с протонной проводимостью, а также с типичными компонентами рабочей атмосферы, такими как углекислый газ и вода. Такая оценка особенно важна для понимания долговременного поведения ТОТЭ, т.к. зачастую результаты кратковременных экспериментов по отжигу смесей исследуемых материалов, в значительной степени обусловлены кинетическими затруднениями, характерными для твердофазных взаимодействий, а потому противоречивы [6-18] и не позволяют делать выводов о долговременном поведении интересующих материалов в контакте друг с другом. По-видимому, единственным надёжным методом таких долгосрочных прогнозов является термодинамический анализ, результаты которого и будут являться предметом обсуждения в настоящей главе.

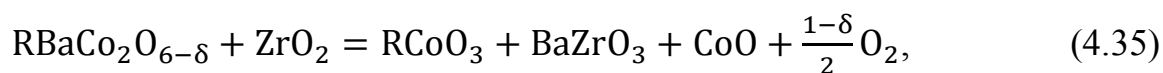
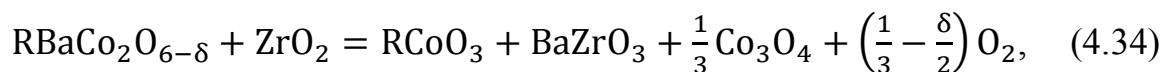
В качестве кислород-проводящих твёрдых электролитов выбраны замещённые оксиды церия и циркония, $\text{Ce}(\text{Zr})_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x/2}$ (R - РЗЭ), в качестве протон-проводящих – цераты и цирконаты бария, $\text{BaCe}(\text{Zr})_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-x/2}$. Типичными компонентами рабочей атмосферы в катодном пространстве помимо кислорода и азота являются CO_2 и H_2O , которые потенциально могут приводить к деградации электродного материала. Возможными продуктами химического взаимодействия исследуемых кобальтитов с указанными соединениями могут являться следующие: RCO_3 , BaCoO_3 , Ba_2CoO_4 , $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{R}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, Co_3O_4 , CoO , BaCO_3 , BaZrO_3 , BaCeO_3 , BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, где R – редкоземельный элемент. К сожалению, не для всех из указанных веществ имеется информация о термодинамических свойствах,

например, она полностью отсутствует для цератов $R_2Ce_2O_7$. Совершенно не изучены кобальтиты $BaCoO_3$ и Ba_2CoO_4 . Таким образом, выполнить всеобъемлющий термодинамический анализ и построить фазовые диаграммы соответствующих систем на текущем этапе не представляется возможным. Однако, даже анализ отдельных химических реакций исключительно полезен и способен дать некоторое представление о поведении материала в тех или иных условиях. С учётом имеющихся термодинамических данных в настоящей работы была проанализирована термодинамическая возможность протекания следующих реакций взаимодействия:

1) с компонентами атмосферы:



2) с твёрдыми электролитами:

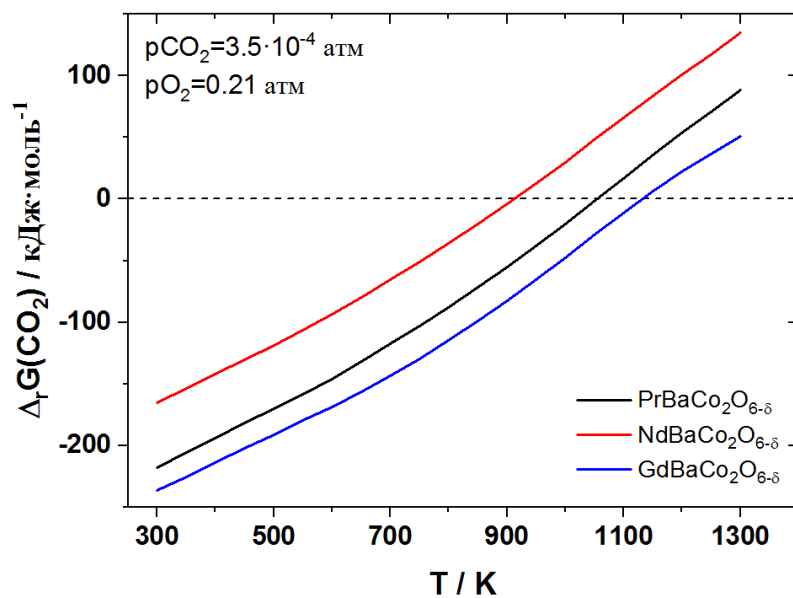


Изменение функции Гиббса в реакциях (4.30)-(4.37) в зависимости от температуры вычисляли с учётом изменения состава двойных перовскитов по кислороду по уравнению:

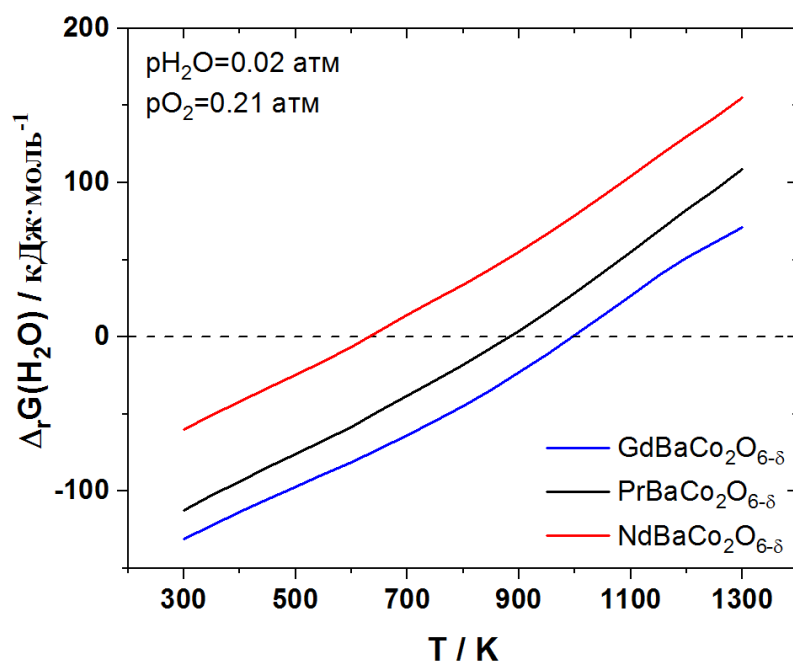
$$\Delta_r G_i(T, \delta) = \Delta_r G_{i, \delta_0}^\circ(T) - \frac{RT}{2}(\delta - \delta_0) \ln(pO_2) + aRT \ln(pO_2) - RT \ln(pX), \quad (4.38)$$

где $\Delta_r G_i(T, \delta)$, $\Delta_r G_{i, \delta_0}^\circ(T)$, R , a , pX – изменение функции Гиббса реакции (4.30)-(4.37) при данных температуре и составе, $6-\delta$, двойного перовскита; стандартное изменение функции Гиббса реакции при данной температуре и фиксированном

содержании кислорода, $6-\delta_0$, в двойном перовските; универсальная газовая постоянная; стехиометрический коэффициент перед газообразным кислородом в реакциях (4.30)-(4.37); парциальное давление углекислого газа или паров воды, соответственно. $\Delta_r G_{i,\delta_0}^\circ(T)$ рассчитывали с использованием термодинамических функций для двойных перовскитов с постоянным содержанием кислорода (см. таблицы 4.14-4.16). p_{O_2} при расчёте принимали равным 0.21 атм. При этом парциальном давлении кислорода оксид кобальта Co_3O_4 устойчив до температуры 1181 К [158], поэтому реакции (4.30) и (4.31) рассматривали совместно, тоже самое относится и к процессам (4.32) и (4.33), (4.34) и (4.35), (4.36) и (4.37). Вычисленные по уравнению (4.38) изменения функции Гиббса показаны на рисунках 4.12-4.14 в зависимости от температуры и парциального давления CO_2 или паров воды.

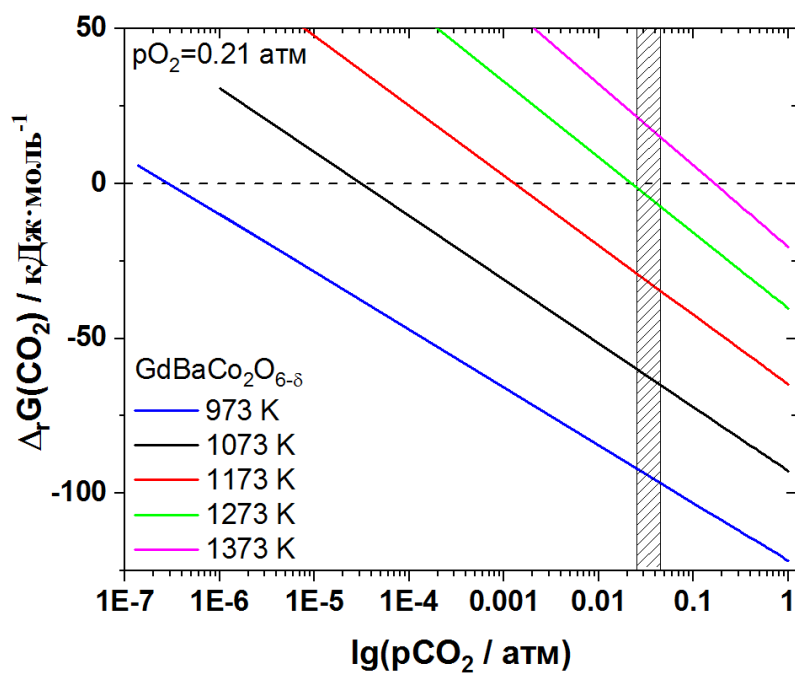


a

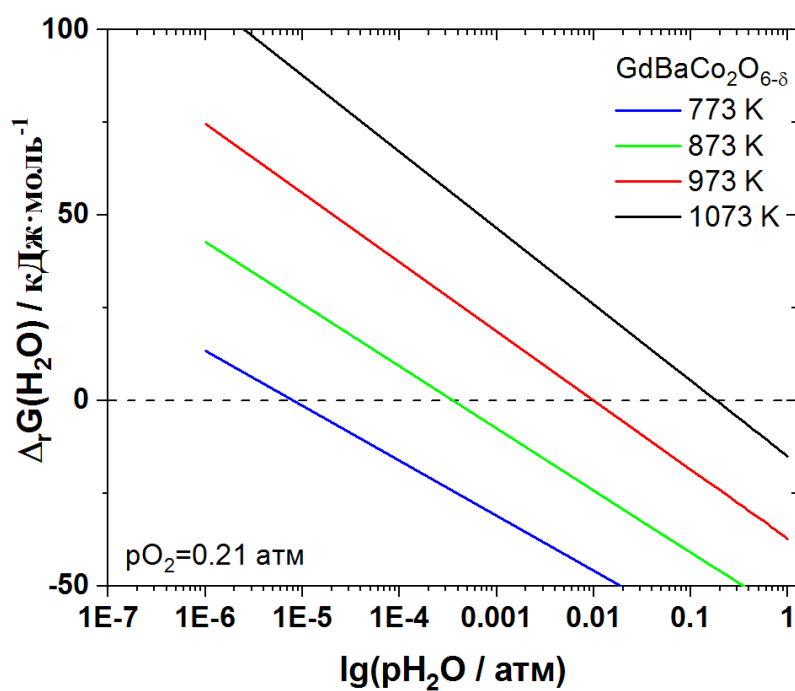


б

Рисунок 4.12. – Изменение функции Гиббса реакций (4.30)-(4.33) в зависимости от температуры. (а) $\Delta_r G(\text{CO}_2)$ до 1181 К соответствует реакции (4.30), после – реакции (4.31); (б) $\Delta_r G(\text{H}_2\text{O})$ до 1181 К соответствует реакции (4.32), после – реакции (4.33).

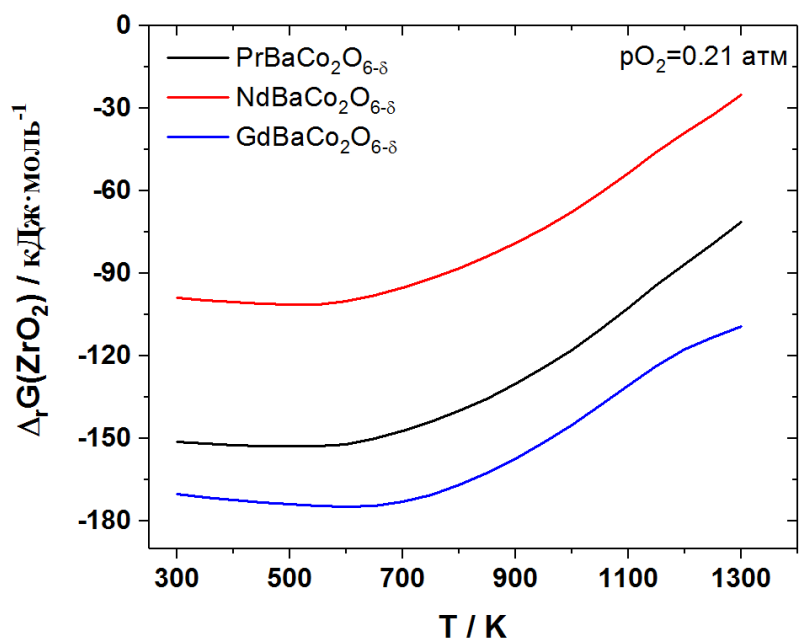


а

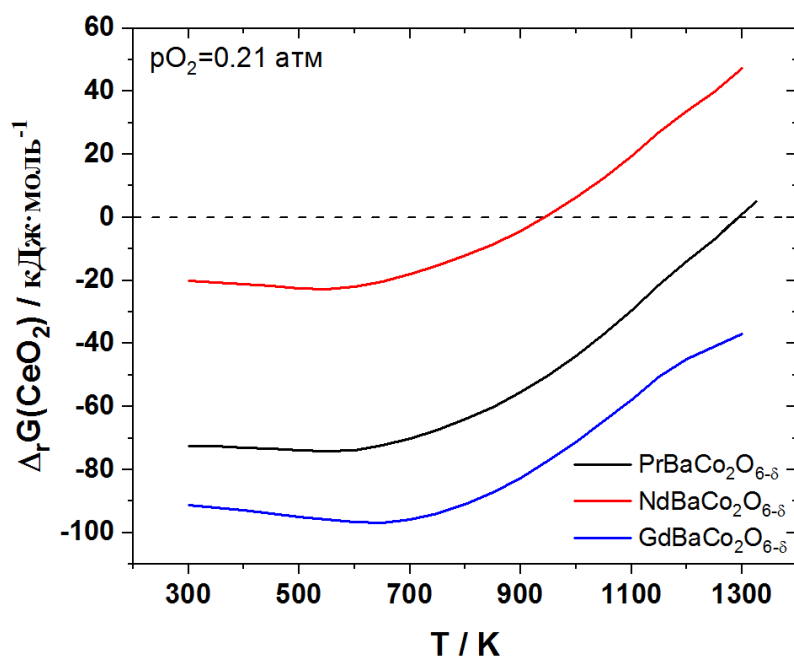


б

Рисунок 4.13 –Изменение функции Гиббса реакций (4.30)-(4.33) для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от $p\text{CO}_2$ и $p\text{H}_2\text{O}$. $\Delta_r G(\text{CO}_2)$ до 1181 К соответствует реакции (4.30), после – реакции (4.31); $\Delta_r G(\text{H}_2\text{O})$ до 1181 К соответствует реакции (4.32), после – реакции (4.33). Штриховкой показан диапазон $p\text{CO}_2$ в атмосферном воздухе.



a



б

Рисунок 4.14 – Изменение функции Гиббса реакций (4.34)-(4.37) в зависимости от температуры. (а) $\Delta_r G(\text{ZrO}_2)$ до 1181 К соответствует реакции (4.34), после – реакции (4.35); (б) $\Delta_r G(\text{CeO}_2)$ до 1181 К соответствует реакции (4.36), после – реакции (4.37).

Как видно из представленных рисунков исследованные двойные перовскиты в той или иной мере способны к химическому взаимодействию со всеми рассматриваемыми веществами. Из трёх кобальтитов: $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ наименее устойчивым во всех случаях является Gd-содержащий оксид, имеющий бóльшую стандартную функцию Гиббса образования (см. таблицы 4.14-4.16). Pr-содержащий оксид несколько менее устойчив, чем Nd-содержащий аналог.

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

В случае CeO_2 , функция Гиббса соответствующих реакций возрастает с температурой и для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ становится положительной при высоких температурах, т.е. оба оксида выше некоторой температуры не должны взаимодействовать с CeO_2 , правда, стоит отметить, что эта граничная температура находится за пределами рабочего диапазона среднетемпературного топливного элемента (770-1073 K). Что касается $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, то этот двойной перовскит должен химически взаимодействовать с CeO_2 при всех исследованных температурах, как видно из рисунка 4.14 б.

Изменение функции Гиббса с температурой в реакциях взаимодействия кобальтитов с газообразными H_2O и CO_2 ведёт себя с температурой подобно $\Delta_r G_i$ в только что рассмотренном случае взаимодействия с CeO_2 с той разницей, что граничная температура, при которой двойные перовскиты оказываются устойчивыми в контакте с рассматриваемыми газами значительно ниже, чем для взаимодействия с CeO_2 . Причём для воды она ниже, чем для углекислого газа, как показано на рисунке 4.12.

Таким образом, проведённые расчёты показывают, что изучаемые двойные перовскиты в общем имеют невысокую стабильность в диапазоне средних температур, 700-1100 K, в котором их предполагается использовать в топливных элементах. По-видимому, единственными твердыми электролитными материалами, с которыми они не будут химически взаимодействовать, являются цирконаты и цераты бария. Последние являются известными протонными проводниками, проводимость в которых возникает за счёт протекания в диапазоне средних температур процесса гидратации [159], т.е., если от CO_2 можно

сравнительно легко избавиться, пропустив газ, омывающий катод, через подходящий адсорбент, то избежать присутствия паров воды в катодном пространстве не представляется возможным. В результате можно ожидать, что будет происходить постепенное превращение двойного перовскита в смесь кобальтита соответствующего редкоземельного элемента, оксида кобальта и гидроксида бария. Насколько быстро будет происходить этот процесс зависит от особенностей кинетики этой реакции, с учётом не слишком высоких рабочих температур твердооксидного протон-проводящего топливного элемента можно надеяться, что скорость деградации катодного материала не будет высокой. Кроме того, можно предположить, что на начальных стадиях, электрохимические характеристики катодов на основе кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, не должны существенно ухудшаться. Действительно, образующиеся кобальтиты RCoO_3 имеют высокую общую электропроводность [160], а Ba(OH)_2 , будучи гигроскопичным, во влажной атмосфере сообщает катодному материалу некоторую долю протонной проводимости, т.е., против ожидания, частичный гидролиз катодного материала может быть даже выгоден для улучшения его электрохимической активности в контакте с протон-проводящим электролитом. Таким образом, при прочих равных условиях увеличение глубины протекания реакции взаимодействия исследованных двойных перовскитов с водой может способствовать их электрохимической активности, как катодов в протон-проводящем твердооксидном топливном элементе, по крайней мере в краткосрочной перспективе, пока процесс разрушения кобальтита $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ не зашёл слишком далеко. Действительно, исследование поляризационного сопротивления катодов на основе двойных перовскитов в контакте с протон-проводящим твёрдым электролитом $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ показывает, как видно из рисунка 4.15, что поляризационное сопротивление катодов на основе железо-замещённых двойных перовскитов ($\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$) оказывается выше, чем у соответствующих кобальтитов, не содержащих железа ($\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$). При этом первые, как обсуждалось в разделе 4.2.1, имеют более низкую энтальпию образования, чем вторые, и, следовательно

(при условии, что энтропии замещённых и не замещённых образцов сопоставимы), должны иметь меньшее сродство к химическому взаимодействию с парами воды.

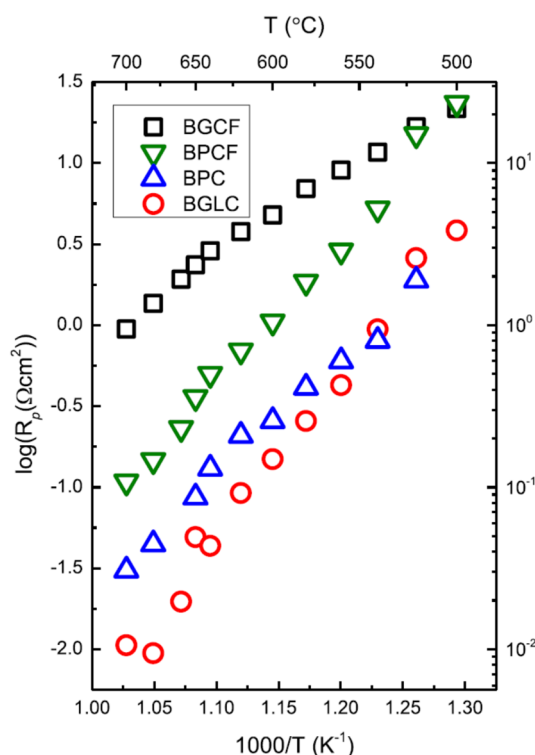


Рисунок 4.15. – Поляризационное сопротивление катодов $\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ (BPCF), $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (BGCF), $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BPC) в контакте с твёрдым электролитом $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$. Атмосфера – увлажнённый кислород, $p_{\text{O}_2}=1$ атм, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.027$ атм.

Хотя в настоящей работе (см. рисунок 4.16), как и в [161-163], наблюдалась "гидратация" различных двойных перовскитов, которую можно интерпретировать как внедрение молекул воды в их кристаллическую решётку и заполнение вакансий кислорода, в пользу приведенных выше рассуждений говорят результаты детальных исследований методом вторичной ионной масс-спектрометрии [161,164] с профилированием по глубине образца. Было установлено [161,164], что в объёме образца двойного перовскита атомов водорода не обнаруживается, все они локализуются на внешней поверхности или на стенках имевшихся пор. Причём распределение атомов водорода сильно неоднородное. Всё это свидетельствует в

пользу локально протекающего химического взаимодействия и образования на поверхности продуктов этого взаимодействия, содержащих водород [161,164].

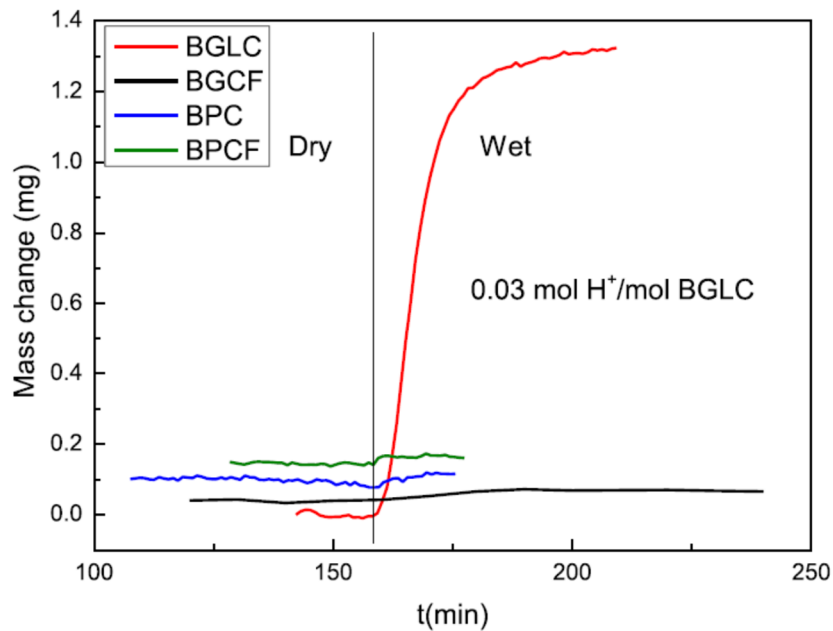


Рисунок 4.16. – Изменение массы различных образцов двойных перовскитов: $\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ (BPCF), $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (BGCF), $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BPC) – при 673 К после переключения атмосферы с сухого аргона ($p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ атм, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) на увлажнённый ($p_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ атм, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм). Стартовый вес образца ~ 2.5 г.

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

5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе систематически исследованы сложные оксиды с общей формулой $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y}$), как недопированные, так и допированные по А- и В-подрешёткам, относящиеся к группе двойных перовскитов, перспективных в качестве материалов для различных электрохимических устройств для преобразования энергии. В результате показана взаимосвязь между составом исследованных оксидов, их кристаллической и дефектной структурой и термодинамическими свойствами. На этой основе проанализирована устойчивость исследованных кобальтитов по отношению к химическому взаимодействию с компонентами рабочей газовой атмосферы катодного пространства твердооксидного топливного элемента и с материалами наиболее распространённых оксидных твердых электролитов.

Наиболее важными являются следующие конкретные результаты работы:

1. Кристаллическая структура двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Y}$; $\text{M} - \text{Fe, Cu}$) исследована в зависимости от природы и концентрации допанта в А- и В-подрешётках, температуры и парциального давления кислорода в интервалах 298 – 1273 К и 10^{-3} -0.21 атм. Изменение параметров ячейки в ряду двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с R от La до Ho было объяснено совокупным влиянием двух факторов: уменьшением радиуса катиона РЗЭ и понижением содержания кислорода. Первое приводит к анизотропному уменьшению параметров ячейки и объема, а второе – к расширению элементарной ячейки в плоскости **ab** и сжатию вдоль оси **c**. К этим же двум факторам сводится и объяснение влияния допирования по А- и В-подрешёткам на кристаллическую структуру двойных перовскитов.
2. Впервые определены границы областей гомогенности твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} - \text{Pr, Gd}$; $\text{M} - \text{Fe, Cu}$), которые могут быть получены в следующих интервалах составов: для $\text{R} = \text{Pr}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-1$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-0.6$; для $\text{R} = \text{Gd}$ и $\text{M} = \text{Cu} - x = 0-0.4$.

3. Впервые показана невозможность получения однофазных твёрдых растворов $Gd_{1-x}La_xBaCo_2O_{6-\delta}$ с замещением лантаном по подрешётке гадолиния при синтезе в атмосфере воздуха. Обнаружено, что в этих условиях происходит перераспределение элементов между подрешётками Gd и Ba, так что часть La переходит в подрешётку бария, избыток которого выделяется в виде кобальтита с составом близким к $BaCo_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-\delta}$. Вместе с тем, возможно одновременное допирование лантаном по подрешёткам Gd и Ba, позволяющее получить однофазные твёрдые растворы состава $Gd_{1-x}La_xBa_{1-y}La_yCo_2O_{6-\delta}$, где $x=0-0.2$, $y=0-0.05$.
4. Кристаллическая структура ряда замещённых и незамещённых двойных перовскитов $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($R - La, Pr, Nd, Gd$; $M - Fe$) впервые исследована в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что в Gd-содержащих двойных кобальтитах, $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), при нагревании в атмосфере воздуха имеет место фазовый переход с изменением симметрии решётки с ромбической (пр. гр. $Rmmm$) на тетрагональную (пр. гр. $P4mmm$), причём этот переход для составов с $0 \leq x \leq 0.1$ наблюдается практически при одинаковой температуре около $475^\circ C$, а при дальнейшем увеличении количества железа температура перехода сначала несколько увеличивается, до $515^\circ C$ при $x=0.2$, а затем резко падает до $445^\circ C$ при $x=0.4$. Немонотонное изменение температуры фазового перехода объяснено совокупностью двух факторов: 1) увеличением количества кислорода и средней энтальпии восстановления двойного перовскита с ростом концентрации железа и 2) влиянием беспорядка в распределении кобальта и железа по В-подрешётке двойного перовскита. Кроме того, впервые показано, что на структурный переход $P4/mmm - Rmmm$ в двойных перовскитах $RBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (где $R - PЗЭ$), влияет не только содержание кислорода, как считалось ранее, но и температура, и количество и природа допанта.
5. Впервые показано, что изменение содержания кислорода приводит к анизотропному изменению параметров ячеек двойных перовскитов

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – РЗЭ), причём при увеличении индекса кислородной нестехиометрии наблюдается расширение элементарной ячейки в плоскости *ab* и сжатие вдоль оси *c*. Первое связано с увеличением среднего радиуса катионов кобальта вследствие их восстановления, а второе – с изменением межслоевого расстояния при изменении степени заполнения кислородных позиций в слоях редкоземельного элемента.

6. Впервые детально исследован обратимый переход между двумя кристаллическими модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$: с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой, определены границы областей (Т и $p\text{O}_2$) существования этих модификаций. Показано, что переход из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченную со структурой двойного перовскита сопровождается большими диффузионными затруднениями и протекает через стадию образования кинетически стабилизированного промежуточного продукта с сильной доменной текстурой. Благодаря высокой плотности протяженных дефектов особенностью этого промежуточного продукта является высокая способность к обратимому кислородному обмену с окружающей атмосферой уже при температурах в диапазоне 70-200°C, что является уникальным и делает такой материал весьма перспективным в качестве катодного материала твердооксидного топливного элемента.
7. Впервые набором взаимодополняющих методов исследовано содержание кислорода в широком ряду двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Y, Ho; M – Fe, Mn, Cu; $x=0-0.6$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, построены $p\text{O}_2$ -Т-δ диаграммы этих оксидов. Показано, что при всех температурах на воздухе содержание кислорода в незамещённых кобальтитах изменяется симбатно с радиусом редкоземельного элемента. Допирование железом и марганцем приводит к уменьшению кислородного дефицита вследствие возрастания энергии решётки, а также вследствие большей склонности железа и марганца к степени окисления +4 по сравнению с кобальтом из-за

разницы в электроотрицательностях. Показано, что в случае допирования железом основное значение имеет первая причина, при допировании марганцем прослеживается влияние обоих факторов. Допирование медью по В-подрешётке оказывает обратное влияние – содержание кислорода уменьшается.

8. С использованием экспериментально определённых pO_2 - T - δ диаграмм рассчитаны парциальные молярные энтальпия и энтропия кислорода в незамещённых двойных перовскитах $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R – РЗЭ). Показано, что обе величины изменяются с содержанием кислорода сходным образом независимо от природы катиона РЗЭ в А-подрешётке. Последняя также слабо влияет на величину парциальной молярной энтропии кислорода, и за исключением $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ остальные двойные перовскиты имеют довольно близкие её значения. Найдено, что парциальная молярная энтальпия постепенно возрастает в ряду R от Y , Ho до La , т.е. с увеличением радиуса катиона РЗЭ. Допирование железом по В-подрешётке практически не оказывает влияния на парциальную молярную энтропию кислорода, в то время как $\Delta \bar{h}_O$ слабо возрастает с концентрацией введенного железа. Влияние меди выражено значительно сильнее. Даже небольшая её добавка приводит к значительному уменьшению как $\Delta \bar{h}_O$, так и $\Delta \bar{s}_O$.
9. С использованием данных по кислородной нестехиометрии впервые выполнен анализ равновесия точечных дефектов в решётке двойных перовскитов, установлена модель дефектной структуры, позволяющая адекватно описать поведение кислородной нестехиометрии с температурой и парциальным давлением кислорода, в ряду двойных перовскитов впервые определены термодинамические параметры квазихимических реакций. Показано, что они закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ до $Ho(Y)BaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последнего стандартная энтальпия образования вакансий кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент,

снижается, а энтропия возрастает. Одновременно с этим локализация вакансий кислорода в слоях редкоземельного элемента становится более выгодной, о чём свидетельствует уменьшение стандартной энтальпии соответствующей квазихимической реакции. К противоположному результату приводит допирование исследованных кобальтитов по В-подрешётке железом. Стандартная энтальпия диспропорционирования кобальта, в свою очередь, изменяется в довольно узких пределах, несколько возрастающая с увеличением радиуса РЗЭ катиона, причём допирование по В-подрешётке железом или медью практически не оказывает влияния на термодинамику диспропорционирования кобальта.

10. Впервые изучена термодинамика образования ряда кобальтитов со структурой двойного перовскита, определены стандартные энтальпии образования $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$ при 298 К. Впервые построена их зависимость от содержания кислорода в указанных образцах.
11. Впервые измерена изобарная теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$, $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ при низких температурах в диапазоне 2-350 К. Выполнена её экстраполяция к 0 К и впервые рассчитана стандартная энтропия при 298.15 К, определены температуры фазовых переходов, связанных с магнитным поведением исследованных двойных перовскитов.
12. Впервые предложена эмпирическая формула, позволяющая выполнять оценку энтропии кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при 298.15 К с неопределённостью ~1.5-2.0%. По этой формуле оценены значения стандартной энтропии $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.92}$, $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.54}$, $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.33}$, $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.40}$, $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.35}$. Для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ впервые определены приращения энтальпии при нагревании этих сложных оксидов в атмосфере воздуха. Показано, что кислородный обмен вносит существенный вклад в измеряемые значения приращения энтальпии, которые были скорректированы, используя результаты анализа дефектной структуры, для учёта изменения содержания кислорода при нагревании указанных оксидов в атмосфере воздуха. Впервые

рассчитаны изобарные теплоёмкости $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в диапазоне высоких температур 298-1273 К. Обсуждена природа фазового перехода ромбической модификации $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ в тетрагональную. Показано, что энтропии этого перехода может быть оценена как изменение конфигурационной составляющей вследствие упорядочения вакансий кислорода.

13. Результаты исследования термодинамически свойств кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ были использованы для оценки их химической совместимости с компонентами рабочей атмосферы и с наиболее распространёнными твёрдыми электролитами. В результате показано, что изучаемые двойные перовскиты имеют невысокую стабильность в диапазоне средних температур, 700-1100 К, в котором их предполагается использовать в топливных элементах. По-видимому, единственными твёрдыми электролитными материалами, с которыми они не будут химически взаимодействовать, являются цирконаты и цераты бария. В последнем случае, однако, возможно химическое взаимодействие исследованных кобальтитов с парами воды. В результате будет происходить постепенное превращение двойного перовскита в смесь кобальтита соответствующего редкоземельного элемента, оксида кобальта и гидроксида бария. Выдвинуто предположение, что такой процесс деградации на начальном этапе может способствовать высоким электрохимическим характеристикам исследованных кобальтитов. Более подробное исследование этого вопроса представляет значительный практический интерес, как и дальнейшее изучение текстурированной формы кобальтита $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, способной к быстрому кислородному обмену. Все это можно рассматривать в качестве перспектив дальнейшей разработки темы настоящего диссертационного исследования.

6 ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ БУКВЕННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

T – абсолютная температура;

p_{O_2} – парциальное давление кислорода;

δ – индекс кислородной нестехиометрии для оксида, например, $ABO_{3-\delta}$;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

k – константа Больцмана;

R – универсальная газовая постоянная;

d – межплоскостное расстояние в кристалле;

θ – угол дифракции рентгеновского излучения;

λ – длина волны, применяемого рентгеновского излучения;

I_0 – интенсивность падающего излучения;

I – интенсивность прошедшего излучения;

ПП – термопара платина – 10% платинородиевый сплав;

K_i – константа равновесия i -ой реакции;

V_a – объем элементарной ячейки;

a, b, c – параметры элементарной ячейки;

α_V – объемный коэффициент термического расширения;

α_L – линейный коэффициент термического расширения;

$\Delta \bar{h}_O$ – относительная парциальная молярная энтальпия кислорода в оксиде;

$\Delta \bar{s}_O$ – относительная парциальная молярная энтропия кислорода в оксиде;

ос.ч – квалификация реактива «особо чистый»;

х.ч. – квалификация реактива «химически чистый»;

ч.д.а. – квалификация реактива «чистый для анализа»;

E – электродвижущая сила гальванического элемента;

F – постоянная Фарадея;

I – сила тока;

t – время титрования;

$M_{\text{окс}}$ – молярная масса оксида;

m^0 – исходная масса оксида;

Δm – изменение массы образца;

m_0 – исходная масса образца;

$M_{\text{обр}}$ – молярная масса образца;

M_O – молярная масса атома кислорода;

g – масса восстановленного образца;

a – масса образца оксида до восстановления;

M – молярная масса стехиометрического оксида;

$M_{\text{Gd}_2\text{O}_3}$ – молярная масса оксида гадолиния;

M_{BaO} – молярная масса оксида бария;

M_{Co} – молярная масса кобальта;

k – коэффициент охвата;

α – доверительная вероятность;

$m_{\text{сМ}}$ – масса соли Мора

$M_{\text{сМ}}$ – молярная масса соли Мора;

$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – концентрация раствора дихромата калия;

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

ε_a – химическая деформация вдоль оси a ;

ε_c – химическая деформация вдоль оси c ;

ε_V – объёмная химическая деформация;

a_p – параметр псевдокубической элементарной ячейки;

КТР – коэффициент термического расширения;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

$\Delta_f H_{298}^\circ$ – стандартная энтальпия образования вещества при 298.15 К;

S_{298}° – стандартная энтропия вещества при 298.15 К;

C_p – изобарная теплоёмкость;

Номенклатура Крегера-Винка:

e' – делокализованный электрон с эффективным зарядом -1 ;

$h^\bullet$ – делокализованная электронная дырка с эффективным зарядом $+1$;

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

$A_A^\times$ – атом A в своем узле с нейтральным эффективным зарядом (0) (составляющая решетки);

$A_A^\bullet$ – атом A в своем узле с эффективным зарядом $+1$ (дырка, локализованная на атоме A);

A_A' – атом A в своем узле с эффективным зарядом -1 (электрон, локализованный на атоме A);

$B_A^\times$ – примесный атом B в узле A с нейтральным эффективным зарядом (0) (составляющая решетки);

$B_A^\bullet$ – примесный атом B в узле A с эффективным зарядом $+1$ (дырка, локализованная на атоме A);

B_A' – примесный атом B в узле A с эффективным зарядом -1 (электрон, локализованный на атоме A);

$[A_A^\times]$ и $[A_A^\bullet]$ – концентрация составляющей и дефекта решетки соответственно.

7 СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Urusov I.V., Zuev A.Y. Thermodynamics of formation of double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$; $x = 0, 0.2$) // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 519. – P. 12–15.
2. Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Tsvetkov D.S., Voronin V.I., Cherepanov V.A. Crystal structure and physicochemical properties of layered perovskite-like phases $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – T. 85. – №3. – P. 427-432.
3. Ivanov I.L., Tsvetkov D.S. The crystal structure and oxygen nonstoichiometry of layered perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$) // *Physics of Particles and Nuclei Letters*. – 2011. – T. 8. – №10. – P. 1056-1057.
4. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Y. Oxygen nonstoichiometry, crystal and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 2012. – T. 218. – P. 13-17.
5. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Y. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – T. 199. – P. 154-159.
6. Tsvetkova N.S., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S. Investigation of $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.2$) – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2013. – T. 243. – P. 403-408.
7. Zuev A.Y., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Oxygen Nonstoichiometry, Defect Structure, Thermal and Chemical Expansion of Pseudo-Cubic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and Double Perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – T. 161. – №11. – P. F3032-F3038.

8. Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Tsvetkova N.S., Sereda V.V., Kiselev E.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (RE=Gd, Pr) // *Thermochimica Acta*. – 2014. – T. 578. – P. 28-32.
9. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ double perovskites // *Dalton Transactions*. – 2014. – T. 43. – №31. – C. 11862-11866.
10. Tsvetkov D.S., Ananjev M.V., Eremin, V.A., Zuev, A., Kurumchin, E. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Dalton Transactions*. – 2014. – T. 43. – №42. – C. 15937-15943.
11. Tsvetkov D.S., Tsvetkova N.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Composite Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *ECS Transactions*. – 2015. – T. 68. – №1. – C. 965-976.
12. Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S., Argirusis, C., Sourkouni, G., Prünke, S., Norby, T. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells // *Solid State Ionics*. – 2015. – T. 278. – C. 120-132.
13. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Mechano-Chemical Coupling in Double Perovskites as Energy Related Materials // *ECS Transactions*. – 2016. – T. 72. – №24. – C. 21-35.
14. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – T. 4. – №5. – C. 1962-1969.
15. Telegin S.V., Zuev A.Yu., Naumov S.V., Patrakov E.I., Tsvetkov D.S. Synthesis, Single Crystal Growth, and Properties of Cobalt Deficient Double Perovskite $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ (x = 0–0.1) // *Journal of Chemistry*. – 2017. – T. 2017. – C. 3057873.
16. Ananyev M.V., Eremin V.A., Tsvetkov D.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Zuev A.Yu., Fetisov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln=Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure // *Solid State Ionics*. – 2017. – T. 304. – C. 96-106.

17. Malyshkin D.A., Novikov A.Yu., Sereda V.V., Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. In Situ and ex Situ Study of Cubic $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ to Double Perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ Transition and Formation of Domain Textured Phases with Fast Oxygen Exchange Capability // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – T. 57. – №19. – C. 12409-12416.
18. Malyshkin D., Novikov A., Tsvetkov D., Zuev A. Preparation, oxygen nonstoichiometry and defect structure of double perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Materials Letters*. – 2018. – T. 229. – C. 324-326.
19. Tsvetkov D., Tsvetkova N., Ivanov I., Malyshkin D., Sereda V., Zuev A. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Composite Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Stability and Cation Interdiffusion. // *Energies*. – 2019. – V.12. – P. 417.
20. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sednev A.L., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Double perovskites $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M=Fe, Mn) as energy-related materials: an overview // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – T. 91. – №6. – C. 923-940.
21. Tsvetkov D.S., Sednev-Lugovets A.L., Sereda V.V., Malyshkin D.A., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Redox energetics and enthalpy increments of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Thermochimica Acta*. – 2020. – T. 686. – P. 178562.
22. Malyshkin D., Novikov A., Ivanov I., Sereda V., Tsvetkov D., Zuev A. The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – T. 845. – P. 156309.

Тезисы докладов конференций:

1. Цветков Д.С., Иванов И.Л., Малышкин Д., Зуев А.Ю. Электронный и ионный транспорт в двойных перовскитах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ // 11 Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» (5-8 июля 2012 г., г.Черноголовка). Труды совещания. Институт проблем химической физики. ООО «Издательская группа «Граница»», 2012. с. 136.
2. Сарычева Н.С., Цветков Д.С. Катодные материалы на основе двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-d}$ для твердооксидных топливных элементов // Совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» (5-8 июля 2012 г., г.Черноголовка). Труды совещания. Институт проблем химической физики. ООО «Издательская группа «Граница»», 2012. с. 297.
3. D. Tsvetkov, I. Ivanov, V. Sereda, N. Saricheva, A. Zuev. Defect structure and related properties of the double perovskites $\text{ReBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$. Abstracts. Nonstoichiometric Compounds V. Taormina, Sicily, Italy, September 23-28, 2012.
4. D. Tsvetkov, I. Ivanov, D. Malyshkin, A. Zuev. Oxygen nonstoichiometry and crystal structure of the double perovskite $\text{ReBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$. (Re=Gd, Pr, $x=0-0.6$) // Abstracts. Nonstoichiometric Compounds V. Taormina Sicily, Italy, September 23-28, 2012.
5. Tsvetkov. Defect structure, thermodynamic stability and cathode behavior of double perovskites $\text{REBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-d}$ (RE=Gd, Pr; $x=0-0.6$) in $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ based SOFC // Book of Oral Abstr. 19th Intern. Conf. on Solid State Ionics, Kyoto, Japan. 2013. P. Thu-A2-03.
6. A.Yu. Zuev, D.A. Malyshkin, I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov. Real structure and charge transfer in double perovskites $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-d}$ ($x=0-1$) // Book of Poster Abstr. 19th Intern. Conf. on Solid State Ionics, Kyoto, Japan. 2013. P. Thu-E-028.
7. V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev. Chemical expansion of MIEC oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-d}$, $x=0.1, 0.3$ // Meeting abstracts of 14 European Conference on Solid State Chemistry, July 7-10, Bordeaux, France. P. 202

8. I.L. Ivanov, V.V. Sereda, D.A. Malyshkin, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev. Crystal structure and oxygen content of double perovskites $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-d}$ // Meeting abstracts of 14 European Conference on Solid State Chemistry, July 7-10, Bordeaux, France. P. 208.
9. I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev, N.S. Tsvetkova. Defect structure and related properties of layered compound $\text{GdBaCo}_4\text{O}_{7+d}$ // Meeting abstracts of 14 European Conference on Solid State Chemistry, July 7-10, Bordeaux, France. P. 88.
10. A.Yu. Zuev, V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov, Chemical expansion of perovskite-type SOFC cathode materials // Proceedings of the 5th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference (EFC 2013), Rome; Italy; December 11-13 2013. P.231-232.
11. И.Л. Иванов, Д.А. Малышкин, В.В. Серeda, Д.С. Цветков, Н.С. Цветкова, А.Ю. Зуев. Двойные перовскиты состава как перспективные катодные материалы среднетемпературных топливных элементов // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергетические установки на их основе». 1-5 июля 2013 г., Черноголовка, Россия, с. 119.
12. D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, M.V. Ananjev, V.A. Eremin, A.Yu. Zuev, E.Kh. Kurumchin Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ // Book of Abstracts of the International conference on diffusion in materials, Muenster, Germany, August 17-22, 2014. P. O-67
13. N.S. Tsvetkova, I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev Cathode materials (100-y) $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta} - y\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0-0.06$; $y=0-30$) for intermediate temperature SOFCs // Book of Abstracts of the 18th International Symposium on the Reactivity of Solids, Saint Petersburg, Russia, June 9-13, 2014. P.147-148.
14. A.Yu. Zuev, V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov. Chemical expansion of perovskite-type mixed ionic and electronic conducting materials // Book of Abstracts of the 18th International Symposium on the Reactivity of Solids, Saint Petersburg, Russia, June 9-13, 2014. P.241-242.

15. A.Yu. Zuev, V.V. Sereda, D.S. Tsvetkov. Chemical expansion of perovskite-type mixed ionic and electronic conducting materials // Book of Abstracts of the 11th International Conference on Solid State Chemistry, Trencianske Teplice, Slovak Republic, July 6-11, 2014. P. 91.
16. N.S. Tsvetkova, I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev Cathode materials (100-y) $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ – $y\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ ($x=0-0.06$; $y=0-30$) for intermediate temperature SOFCs // Book of Abstracts of the 11th International Conference on Solid State Chemistry, Trencianske Teplice, Slovak Republic, July 6-11, 2014. P. 146.
17. D.A. Malyshkin, D.S. Tsvetkov, E. Sterkhov, I.L. Ivanov, A.Yu. Zuev. Oxygen nonstoichiometry and charge transfer in the double perovskites $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-d}$ ($x=0-1$) // Program Guide and Book of Abstracts 20th Intern. Conf. on Solid State Ionics, June 14-19, 2015. Keystone, Colorado, USA. P.135.
18. D.S. Tsvetkov, A.L. Sednev, I.L. Ivanov, D.A. Malyshkin, A.Yu. Zuev. Defect structure and related properties of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ // Program Guide and Book of Abstracts 20th Intern. Conf. on Solid State Ionics, June 14-19, 2015, Keystone, Colorado, USA. P.84.
19. D.S. Tsvetkov, N.S. Tsvetkova, I.L. Ivanov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ Composites cathodes for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells // Meeting program and abstracts of 14 ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion and Storage with SOFC-XIV, July 26-31, 2015. Glasgow, Scotland. P. 31.
20. I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, D.A. Malyshkin, A.Yu. Zuev. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry, and electric properties of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-d}$ // Program and Book of Abstracts 15th European Conf. on Solid State Chemistry, August 23-26, 2015. Vienna, Austria. P.88.
21. D.S. Tsvetkov, A.L. Sednev, I.L. Ivanov, D.A. Malyshkin, A.Yu. Zuev. Defect structure and related properties of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ // Program and Book of Abstracts 15th European Conf. on Solid State Chemistry, August 23-26, 2015. Vienna, Austria. P.90.

22. А.Ю. Зуев, В.В. Середина, Д.А. Малышкин, И.Л. Иванов, Д.С. Цветков, Механо-химическая взаимосвязь в оксидных материалах для преобразования энергии // Тезисы докладов XX "Менделеевский съезд по общей и прикладной химии", - Екатеринбург.- 26–30 сентября 2016. Т. 3. С. 344.
23. Иванов И.Л., Леонтьева Е.А., Цветков Д.С., Зуев А.Ю., КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.2$) В АТМОСФЕРЕ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА // Тезисы докладов XX "Менделеевский съезд по общей и прикладной химии", - Екатеринбург.- 26–30 сентября 2016. Т. 3. С. 414.
24. A. Y. Zuev, D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, V. V. Sereda and D. Malyshkin, Mechano-Chemical Coupling in Double Perovskites As Energy Related Materials // Book of abstracts 229th ECS Meeting, 2-nd International Symposium on Mechano-Electro-Chemical Coupling in Energy Related Materials and Devices, May, 29 – June, 2, 2016, San Diego, USA. P.40.
25. Н.С. Цветкова, Д.С. Цветков, И.Л. Иванов, Д.А. Малышкин, В.В. Середина, А.Ю. Зуев, Исследование композитных катодов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-d} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ для среднетемпературных топливных элементов // Труды совещания «13-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела»», Россия, Черноголовка, 27 июня – 01 июля 2016 г. С. 457.
26. D. Malyshkin, I. Ivanov, D. Tsvetkov, A. Zuev, Defect Structure and Related Properties of $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-d}$ // Book of abstracts "21th International Conference on Solid State Ionics". - Padua, Italy. June 18-23 2017. P.605.
27. A. Zuev, V. Sereda, D. Malyshkin, I. Ivanov, D. Tsvetkov, Mechano-chemical Coupling in oxides as energy related materials // Book of abstracts "21th International Conference on Solid State Ionics". - Padua, Italy. June 18-23 2017. P.375.

28. A.L. Sednev, D.S. Tsvetkov, I.L. Ivanov, D.A. Malyshkin, A.Yu. Zuev, Defect Structure of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) // Book of abstracts "21th International Conference on Solid State Ionics". - Padua, Italy. June 18-23 2017. P.585.
29. D. Tsvetkov, S. Telegin, I. Ivanov, D. Malyshkin, V. Sereda, A. Sednev, N. Tsvetkova, R. Yagovitin, A. Zuev, Double perovskites $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ as energy related materials: AN OVERVIEW // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia / Ural State Pedagogical University. – Ekaterinburg, 2018. P. 261.
30. A.L. Sednev, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev, Thermochemistry of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia / Ural State Pedagogical University. – Ekaterinburg, 2018. P. 31.
31. I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev, Oxygen transport in $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia / Ural State Pedagogical University. – Ekaterinburg, 2018. P. 159.
32. Dmitry Malyshkin, Andrey Novikov, Ivan Ivanov, Dmitry Tsvetkov, Andrey Zuev, Ordering-disordering phenomena in the $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} - \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ system // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia / Ural State Pedagogical University. – Ekaterinburg, 2018. P. 278.
33. Д.С. Цветков, В.В. Серeda, Д.А. Малышкин, И.Л. Иванов, Н.С. Цветкова, Р.Е. Яговитин, А.Ю. Зуев, Термодинамика окисления и химия дефектов оксидных материалов // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» 9-15 июля 2018 г., Республика Бурятия Улан-Удэ – оз. Байкал. Ч. 1. Улан-Удэ. Изд. Бурятского научного центра СО РАН. 2018. С.134.
34. A.Yu. Zuev, V.V. Sereda, D.A. Malyshkin, I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, Chemical expansion of advanced oxide materials // Тезисы докладов Всероссийской

- конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21-27 мая 2018, Санкт-Петербург, Россия /под ред. В.В. Гусарова – СПб., 2018, С. 150
- 35.D.A. Malyshkin, A.Yu. Novikov, I.L. Ivanov, D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev, Ordering-disordering phenomena in the $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ system // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 21-27 мая 2018, Санкт-Петербург, Россия /под ред. В.В. Гусарова – СПб., 2018, С. 361.
- 36.D. Tsvetkov, I. Ivanov, D. Malyshkin, V. Sereda, A. Sednev, R. Yagovitin, A. Novikov, A. Zuev, DOUBLE PEROVSKITES $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ AS ENERGY RELATED MATERIALS: AN OVERVIEW // Тезисы III Всероссийская конференция(с международным участием)«Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск, Академгородок, 1-5 октября 2019, с. 25.
- 37.Dmitry Tsvetkov, Vladimir Sereda, Dmitry Malyshkin, Anton Sednev, Ivan Ivanov, Roman Yagovitin, Andrey Zuev, Understanding Trends in Thermodynamics of Disordering of Perovskites-type oxides // Program and Book of Abstract of XI Petite Workshop on the Defect-Chemical Nature of Advanced Energy Materials, October 19-22, 2019, University of Oslo, Oslo, Norway, P. 16.
- 38.Andrey Zuev, Vladimir Sereda, Ivan Ivanov, Dmitry Malyshkin, Dmitry Tsvetkov, Chemical strain in perovskite-like materials // Program and Book of Abstract of ECI Conference on Nonstoichiometric Compounds, March 10-14, 2019, Miyazaki, Kyushu Island, Japan, P.6.
- 39.Anton Sednev, Dmitry Tsvetkov, Dmitry Malyshkin, Nadezhda Tsvetkova, Vladimir Sereda, Ivan Ivanov, Andrey Zuev, Heat increments and oxidation enthalpies of $(\text{Y},\text{Pr},\text{Gd})\text{BaCo}_2\text{O}_{6-d}$ // Program and Book of Abstract of ECI

Conference on Nonstoichiometric Compounds VII, March 10-14, 2019, Miyazaki, Kyushu Island, Japan, P.21.

40. Dmitry Malyskin, Andrey Novikov, Anton Sednev, Vladimir Sereda, Ivan Ivanov, Dmitry Tsvetkov, Andrey Zuev, In situ and ex situ of cubic $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$ to double perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ transition // Program and Book of Abstract of ECI Conference on Nonstoichiometric Compounds VII, March 10-14, 2019, Miyazaki, Kyushu Island, Japan, P.20.

8 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

-
- 1 Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$, closely related to the “112” structure // *Journal of Solid State Chem.* – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
 - 2 Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. Transport and magnetic properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO_2 planes over a wide range of electron and hole doping // *Physical Review B.* – 2005. – V. 71. – P. 134414-1 – 134414-28.
 - 3 Tarancón A., Marrero-López D., Peña-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite // *Solid State Ionics* – 2008. – V. 179. – P. 611–618.
 - 4 Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. Ising-like spin anisotropy and competing antiferromagnetic-ferromagnetic orders in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ single crystals // *Physical Review Letters.* – 2003. – V. 90. – P. 227201–227205
 - 5 Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Chemical Society Reviews.* – 2008 – V.37. – No.8. – P. 1568-1578.
 - 6 Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Morata A., Ruiz-Morales J. C., Núñez P. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P. 2372-2378.
 - 7 Chen D., Ran R., Shao Z. Assessment of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}+\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composites prepared by physical mixing as electrodes of solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources.* – 2010. – V. 195. – P. 7187-7195.
 - 8 Kim J.H., Kim Y., Connor P.A., Irvine J.T.S., Bae J., Zhou W. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources.* – 2009. – V. 194. – P. 704-711.
 - 9 Zhao L., He B., Xun Z., Wang H., Peng R., Meng G., Liu X. Characterization and evaluation of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2010. – V. 35. – P. 753-756.

-
- 10 Kim G., Wang S., Jacobson A.J., Reimus L., Brodersen P., Mims C.A. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – V. 17. – P. 2500-2505.
- 11 Frison R., Portier S., Martin M., Conder K. Study of oxygen tracer diffusion in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.74}$ by SIMS. *Nucl. Instrum // Methods in Physics Research, Section B*. – 2012. – V. 273. – P. 142-145.
- 12 Yoo C.-Y., Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. Oxygen surface exchange kinetics on $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 262. – P. 668-671.
- 13 Zhao L., He B., Lin B., Ding H., Wang S., Ling Y., Peng R., Meng G., Liu X. High performance of proton-conducting solid oxide fuel cell with a layered $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194. – P. 835-837.
- 14 Zhou Q., Wang F., Shen Y., He T. Performances of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+x}\text{--Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 2174-2181.
- 15 Zhao L., Nian Q., He B., Lin B., Ding H., Wang S., Peng R., Meng G., Liu X. Novel layered perovskite oxide $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 453-456.
- 16 Zhu C., Liu X., Yi C., Pei L., Wang D., Yan D., Yao K., Lü T., Su W. High-performance $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}\text{--Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 3504-3507.
- 17 Chen D., Ran R., Zhang K., Wang J., Shao Z. Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode on samarium-doped ceria electrolyte // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 188. – P. 96-105.
- 18 Pelosato R., Cordaro G., Stucchi D., Cristiani C., Dotelli G. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review // *Journal of Power Sources*. 2015. – V. 298. P. 46-67.

-
- 19 Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Leonidova O.N., Kozhevnikov V.L. Thermodynamic and structural properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ // Russian Journal of Inorganic Materials. – 2006. – V. 42. – P. 196–201.
20. Рэй В., Рэйли Дж. Физико-химический практикум. М.: ГОНТИ НКТП. 1938. с. 56.
- 21 Способ поддержания заданного давления кислорода: пат. 2395832 Рос. Федерация / Удилов А. Е., Вылков А. И. ; патентообладатель Урал. гос. ун-т. – № 2009112894/28 заявл. 06.04.2009; опубл. 27.07.2010.
- 22 Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination neutron powder diffraction // Physica B. – 1993. – V. 192. – P. 55-69.
23. Hunter B.A. RIETICA, version 1.7.7. // IUCR Powder Diffraction. - 1997. - V. 22. - P. 21-26.
- 24 Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction // IUCr: Newsletter of the CPD. – 1999. – V. 21. – P. 14-15.
- 25 Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: учеб. пособие / Ю. А. Золотов [и др.]; под. ред. Ю. А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 2002. – 494 с.
- 26 Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1997. – V. 29. – P. 623-637.
- 27 Stevens R., Boerio-Goates J.. Heat capacity of copper on the ITS-90 temperature scale using adiabatic calorimetry // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2004. – V. 36. – P. 857-863.
- 28 Douglas T.B., Furukawa G.T., McCoskey R.E., A.F. Ball. Calorimetric properties of normal heptane from 0° to 520°K // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 1954. – V. 54. – P. 139-153.
- 29 Arblaster J.W.. Thermodynamic properties of gold. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2016. – V. 37. – P. 229-245.
- 30 Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьёв А.Ф.. Термохимия. Часть I. – М.: Издательство Московского университета, 1964 г. – 301. с.

31 Parker V., Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes, U.S. Govt. Printing Office. (1965) 63-64.

32. Zhou W., Lin C.T., Liang W.Y. Synthesis and structural studies of the perovskite-related compound $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ // *Advanced Materials*. - 1993. - V. 5. - P. 735-738.

33. Zhou W. Solid solution of $\text{YBaCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) and its intergrowth with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Chemistry of Materials*. - 1994. - V. 6. - P. 441-447.

34 Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Kiselev E.A., Phase equilibria, crystal structure and oxygen content of intermediate phases in the Y–Ba–Co–O system // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 202. – P. 207-214.

35. Streule S., Podlesnyak A., Mesot J., Medarde M., Conder K., Pomjakushina E., Mitberg E., Kozhevnikov V. Effect of oxygen ordering on the structural and magnetic properties of the layered perovskites $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 2005. - V. 17. - P. 33177-3324.

36. Streule S., Podlesnyak A., Sheptyakov D., Pomjakushina E., Conder K., Medarde M., Patrakeeve M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V., Mesot J. High-temperature order-disorder transition and polaronic conductivity in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ // *Physical Review B*. - 2006. - V. 73. - P. 094203-1–094203-5.

37 Seikh M.M., Simon Ch., Caignaert V., Pralong V., Lepetit M. B., Boudin S., Raveau B. New magnetic transitions in the ordered oxygen-deficient perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ // *Chemistry of Materials*/ – 2008. – V. 20. – P. 231-238.

38 Malavasi L., Diaz-Fernandez Y., Mozzati C., Ritter C. Structure and magnetism of $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ layered cobaltites with $0.02 < d < 0.22$ // *Solid State Communications*. – 2008. – V. 148. – P. 87-90.

39 Ávila-Brandé D., King G., Urones-Garrote E., Subakti S., Llobet A., García-Martín S. Structural determination and imaging of charge ordering and oxygen vacancies of the multifunctional oxides $\text{REBaMn}_2\text{O}_{6-\chi}$ (RE = Gd, Tb) // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. – 24. – P. 2510-2517.

40 Cox-Galhotra R.A., Huq A., Hodges J.P., Kim J.-H., Yu C., Wang X., Jacobson A.J., McIntosh S. Visualizing oxygen anion transport pathways in $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ by in

situ neutron diffraction // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1. – P. 3091-3100.

41 Frontera C., Garcia-Munoz J.L., Llobet A., Aranda M.A.G. Selective spin-state and metal-insulator transitions in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 171. – P. 349-352.

42 Moggi L., Prado F., Jiménez C., Caneiro A. Oxygen order-disorder phase transition in layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite: Thermodynamic and transport properties // Solid State Ionics. – 2013. – V. 240. – P. 19-28.

43 Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Kolotygin V.A., Kharton V.V. Synthesis, crystal structure and properties of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ // Journal Solid State Chem. – 2013. - V. 204. - P. 219-223.

44 Volkova N. E., Khvostova L. V., Galaida A. P., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V.A., Phase equilibria, crystal structure and oxygen nonstoichiometry of the complex oxides in $\text{Sm} - (\text{Sr}, \text{Ba}) - (\text{Co}, \text{Fe}) - \text{O}$ systems, *Chimica Techno Acta*. 2018. Vol. 5, No. 1. P. 55–79.

45 Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Urusova A.S., Volkova N.E. Synthesis, structure and properties of $\text{LnBa}(\text{Co}, \text{Me})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}$ and Y ; $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) as potential cathodes for SOFCs // Materials Research Society Proceedings. – 2012. – V. 1384. – P. 50-55.

46 Volkova N.E., Kolotygin V.A., Gavrilova L.Ya., Kharton V.V., Cherepanov V.A. Nonstoichiometry, thermal expansion and oxygen permeability of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. - 2014. - V. 260. - P. 15-20.

47 Aksenova T.V., Urusova A.S., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of the layered $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$), *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 590. – P. 474-478.

48 Волкова Н.Е., Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Sm-Ba-Co-Me-O ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$), дисс. канд. хим. наук, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 2014.

49 Volkova N.E., Deryabina K.M., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Physicochemical properties of the complex oxides in Sm-Ba-Me-Cu-O (Me = Fe, Co) systems, *Chimica Techno Acta.* – 2015. – V. 2. – P. 147-151.

50 Urusova A.S., Cherepanov V.A., Lebedev O.I., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Caignaert V., Raveau B., Tuning oxygen content and distribution by substitution at Co site in $112 \text{ YBaCo}_2\text{O}_{5+d}$: impact on transport and thermal expansion properties // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2014. – V. 2. – P. 8823-8832.

51 Gavrilova L.Ya., Volkova N.E., Aksenova T.V., Cherepanov V.A., Preparation, crystal structure and properties of $\text{HoBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+d}$ // *Materials Research Bulletin.* – 2013. – V. 48. – P. 2040-2043.

52 Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Mikhaleva K.N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $\text{NdBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite // *Solid State Ionics.* – 2011. – V. 188. – P. 53-57.

53 Olszewska A., Świerczek K., Skubida W., Du Z., Zhao H., Dabrowski B. Versatile application of redox processes for $\text{ReBaCoMnO}_{5+\delta}$ (Re: La, Pr, Nd, Sm, Gd and Y) oxides // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2019. – V. 123. – P. 48-61.

54 Olszewska A., Du Z., Swierczek K., Zhao H., Dabrowski B. 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 crystal structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion, transport properties, and application as cathode materials in Solid Oxide Fuel Cells // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2018. – V. 6. – P. 13271-13285.

55 Vøllestad E., Strandbakke R., Tarach M., Catalán-Martínez D., Fontaine M.-L., Beeaff D., Clark D.R., Serra J.M., Norby T. Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers // *Nature Materials.* – 2019. – V. 18. – P. 752-759.

56 Rautama E.-L., Karppinen M. R-site varied series of $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$ ($\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$) compounds with precisely controlled oxygen content // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2010. – V. 183. – P. 1102-1107.

57 Medvedev D.A., Zhuravleva T.A., Murashkina A.A., Sergeeva V.S., Antonov B.D. Electrophysical properties of materials based on $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 84. – P. 1623–1627.

58 Muñoz-Gil D., Pérez-Coll D., Urones-Garrote E., Amador U., García-Martín S. Influence of the synthesis conditions on the crystal structure and properties of $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ oxides as air-electrodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5. – P. 12550-12556.

59 Rivas-Murias B., Rivas J., Señarís-Rodríguez M.A. Synthesis, characterization and transport properties of $\text{Pr}_{0.50}\text{Ln}_{0.50}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Dy) // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 516. – P. 113-118.

60 Zhao H., Zheng Y., Yang C., Shen Y., Du Z., Świerczek K. Electrochemical performance of $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 16365-16372.

61 Lomakov M.V., Istomin S.Y., Abakumov A.M., Van Tendeloo G., Antipov E.V. Synthesis and characterization of oxygen-deficient oxides $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$, $x=0.15, 0.25$ and 0.33 , with the perovskite structure // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1885-1889.

62 Gavrilova L.Y., Aksenova T.V., Volkova N.E., Podzorova A.S., Cherepanov V.A. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln–Ba–Co–O (Ln=Nd, Sm) systems. // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – P. 2083-2087.

63 Жданов К.Р., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н. Спиновый переход и тепловое расширение в слоистом кобальтате $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – С. 1570-1575.

64 Tang Y.-K., Almasan C.C. Effect of Fe doping on the magnetic properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ // Physical Review B. – 2008. – V. 77. – P. 094403.

65 Solin N.I., Naumov S.V., Telegin S.V. Spin state of Co^{3+} ions in layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ cobaltite in the paramagnetic phase // JETP Letters. – 2018 – V. 107. – P. 203-209.

66 P. Miao, X. Lin, S. Lee, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Yonemura, T. Ueno, N. Inami, K. Ono, Y. Wang, T. Kamiyama, Hole-doping-induced melting of spin-state ordering in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5+x}$, *Physical Review B*. – 2017. – V. 95. – 125123.

67 Nakajima, T.; Ichihara, M.; Ueda, Y. New A-site ordered perovskite cobaltite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$: synthesis, structure, physical property and cation order–disorder effect // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2005. – V. 74. – P. 1572–1577.

68 Rautama, E.-L.; Boullay, P.; Kundu, A. K.; Caignaert, V.; Pralong, V.; Karppinen, M.; Raveau, B. Cationic ordering and microstructural effects in the ferromagnetic perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$: impact upon magnetotransport properties // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 2742–2750.

69 Bernuy-Lopez, C.; Høydalsvik, K.; Einarsrud, M.-A.; Grande, T. 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 // *Materials*. – 2016. – V. 9. – P. 154-151–154-118.

70 Pang, S.; Jiang, X.; Li, X.; Su, Z.; Xu, H.; Xu, Q.; Chen, C. Characterization of cation-ordered perovskite oxide $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode of intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 6836–6843.

71 Pang, S. L.; Jiang, X. N.; Li, X. N.; Wang, Q.; Zhang, Q. Y. Structural stability and high-temperature electrical properties of cation-ordered/disordered perovskite LaBaCoO // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – V. 131. – P. 642–646.

72 Garcés, D.; Mogni, L. V. The soft chemical route improving IT-SOFC cathode performance: The lanthanum barium cobaltite case // *ECS Transactions*. – 2013. – V. 58. – P. 191–198.

73 Garces, D.; Setevich, C. F.; Caneiro, A.; Cuello, G. J.; Mogni, L. Effect of cationic order-disorder on the transport properties of $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ and $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskites // *Journal of Applied Crystallography*. – 2014. – V. 47. – P. 325–334.

74 Garcés, D.; Soldati, A. L.; Troiani, H.; Montenegro-Hernández, A.; Caneiro, A.; Mogni, L. V. La/Ba-based cobaltites as IT-SOFC cathodes: a discussion about the effect

of crystal structure and microstructure on the O₂-reduction reaction // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 215. – P. 637–646.

75 A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86 – P. 091910.

76 Kim, J.-H., Mogni, L., Prado, F., Caneiro, A., Alonso, J. A., Manthiram, A. High temperature crystal chemistry and oxygen permeation properties of the mixed ionic–electronic conductors $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Lanthanide) // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2009. – V. 156. – P. B1376–B1382.

77 Kumar, D.; Banerjee, A. Coexistence of interacting ferromagnetic clusters and small antiferromagnetic clusters in $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – P. 216005-216001–216005-216009.

78 Troyanchuk I.O., Kasper N.V., Khalyavin D.D., Chobot A.N., Chobot G.M., Szymczak H. Magnetic and structural phase transitions in some orthocobaltites doped by Ba or Sr ions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 199. – V. 10. – P. 6381–6389.

79 J.-H. Kim, A. Manthiram, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2008. – Vol. 155. – Iss. 4. – P. B385–B390. – DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2839028>.

80 E.-L. Rautama, V. Caignaert, Ph. Boullay, A.K. Kundu, V. Pralong, M. Karppinen, C. Ritter, B. Raveau. New member of the «112» family, $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: synthesis, structure, and magnetism // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21. – Iss. 1. – P. 102–109. – DOI: <https://doi.org/10.1021/cm8021775>.

81 A.K. Kundu, E.-L. Rautama, Ph. Boullay, V. Caignaert, V. Pralong, B. Raveau. Spin-locking effect in the nanoscale ordered perovskite cobaltite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$ // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. – Iss. 18. – P. 184432-184431–184432-184434. – DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184432>.

82 Nemudry A., Rogatchev A., Gainutdinov I., Schöllhorn R. Reactivity of the perovskite system $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ in topotactic electrochemical oxidation at ambient temperature // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2001. – V. 5. – P. 450-458.

83 Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J., Reaney I.M., West A.R. Structural characterisation of REBaCo₂O_{6-δ} phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7. – P. 1149–1156.

84 Frontera C., Caneiro A., Carrillo A.E., Oro'-Sole' J., Garcia-Munoz J.L. Tailoring Oxygen Content on PrBaCo₂O_{5+δ} Layered Cobaltites // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17. – P. 5439–5445.

85 Burley J.C., Mitchell J.F., Short S., Miller D., Tang Y. Structural and Magnetic Chemistry of NdBaCo₂O_{5+δ} // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 170. – P. 339–350.

86 Pralong V., Caignaert V., Hebert S., Maignan A. Soft chemistry synthesis and characterizations of fully oxidized and reduced NdBaCo₂O_{5+δ} phases δ=0, 1 // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1879–1881.

87 Kim W.S., Chi E.O., Choi H.S., Hur N.H., Oh S.-J., Ri H.-C. Reentrant paramagnetic behavior and spin-state transition in the layered cobalt oxide GdBaCo₂O_{5+δ} // Solid State Communications. – 2000. – V. 116. – P. 609–614.

88 Kopcewicz M., Khalyavin D.D., Troyanchuk I.O., Szymczak H., Szymczak R., Logvinovich D.J., Naumovich E.N. Effect of iron doping on the properties of layered perovskite TbBaCo₂O_{5,5} // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 93. – P. 479–486.

89 Saito T., Arima T., Okimoto Y., Tokura Y. Optical Study of Metal-Insulator Transition SmBaCo₂O_{6-δ} Single Crystal // Journal of the Physical Society of Japan. – 2000. – V. 69. – P. 3525–3528.

90 Chernenkov Yu.P., Plakhty V.P., Fedorov V.I., Barilo S.N., Shiryaev S.V., Bychkov G.L. X-ray diffraction study of superstructure in GdBaCo₂O_{5,5} // Physical Review B. – 2005. – V. 71. – P. 184105-1–184105-5.

91 García-Muñoz J.L, Frontera C, Llobet A, Carrillo A.E, Cane A. Study of the oxygen-deficient double perovskite PrBaCo₂O_{5,75} // Physica B Condensed Matter. – 2004. – V. 350. – P. e277–e279.

92 Volkova N.E., Kolotygin V.A., Gavrilova L. Ya., Kharton V.V., Cherepanov V.A. Nonstoichiometry, thermal expansion and oxygen permeability of SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-δ} // Solid State Ionics. - 2014. - V. 260. - P. 15-20.

93 Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Kolotygin V.A., Kharton V.V. Synthesis, crystal structure and properties of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ // J. Solid State Chem. – 2013. - V. 204. - P. 219-223.

94 T.V. Aksenova, L.Yu. Gavrilova, A.A. Yaremchenko, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton, Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$, Materials Research Bulletin. – 2010. V. 45. – P. 1288-1292.

95 B.V. Politov, A. Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, High-temperature defect thermodynamics of nickel substituted double-perovskite cobaltite $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.2$), Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 727. – P. 778-784.

96 A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, Defect formation in double perovskites $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ at elevated temperatures, Solid State Ionics. – 2015. – V. 274. – P. 17-23.

97 Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Leonidova O.N. Thermodynamic and structural properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // Inorganic Materials. – 2006. – V. 42. – P. 196–201.

98 Suntsov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Kozhevnikov V.L. High-temperature electron-hole transport in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – P. 1951–1955.

99 Suntsov A.Yu., Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Kozhevnikov V.L. Defect equilibrium in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ at elevated temperatures // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 206. – P. 99–103.

100 Cox-Galhotra R.A., Huq A., Hodges J.P., Yu C., Wang X., Gong W., Jacobson A.J., McIntosh S. An in-situ neutron diffraction study of the crystal structure of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ at high temperature and controlled oxygen partial pressure // Solid State Ionics. – 2013. – V. 249–250. – P. 34–40.

101 Choi S, Shin J., Kim G. The electrochemical and thermodynamic characterization of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) infiltrated into yttria-stabilized

zirconia scaffold as cathodes for solid oxide fuel cells // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 201. – P. 10–17.

102 Kulka A., Hu Y., Dezanneau G., Molenda J. Investigation of $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ As A Cathode Material For Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Functional Materials Letters. – 2011. – V. 4. – P. 157–160.

103 Diaz-Fernandez Y., Malavasi L., Mozzati M. C. Effect of oxygen content on properties of the $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltite // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – P. 144405-1–144405-10.

104 A. Yu. Suntsov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, V. L. Kozhevnikov, The impact of oxygen nonstoichiometry upon partial molar thermodynamic quantities in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – V. 213 – P. 93-97.

105 S.N. Marshenya, B.V. Politov, A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, S.A. Petrova, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, Improved structural stability, electron transport and defect formation in $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{6-\delta}$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 767. – P. 1041-1047.

106 E.A. Antipinskay, S.N. Marshenya, B.V. Politov, A.Yu. Suntsov, The interplay of oxygen non-stoichiometry and defects in Ga-doped layered cobaltites // Solid State Ionics. – 2019. – V. 339. – P. 115002.

107 E. Vøllestad, M. Schrade, J. Segalini, R. Strandbakke, T. Norby, Relating defect chemistry and electronic transport in the double perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2+x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC) // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5. – P. 15743-15751.

108 D.S. Tsvetkov, V.V. Sereda, A.Yu. Zuev, Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Solid State Ionics. – 2010. – V. 180. – P. 1620-1625.

109 D.S. Tsvetkov, I.L. Ivanov, D.A. Malyshev, A.Yu. Zuev, Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – V. 4. – P. 1962-1969.

110 R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – P. 751-767.

111 А.И. Волков, И.М. Жарский, Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

112 A. Grimaud, J.-M. Bassat, F. Mauvy, M. Pollet, A. Wattiaux, M. Marrony, J.-C. Grenier, Oxygen reduction reaction of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+d}$ compounds as H^+ -SOFC cathodes: correlation with physical properties // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 3594-3604.

113 J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, K. Fueki, Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 58. – Iss. 2. – P. 257-266.

114 А.Ю. Зуев, D.S. Tsvetkov, Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 557-563.

115 А.Ю. Зуев, Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и определяемые ими свойства перовскитоподобных оксидов РЗЭ (La, Gd), щелочноземельных и 3d-металлов: дисс. д-ра. хим. наук: 02.00.04. – Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 2011 - 238 с.

116 F.A. Kroger, H.J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids // *Solid State Physics*. – 1956. – V. 3. – P. 307-435.

117 П. Кофстад, Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 396 с.

118 C.-Y. Yoo, J.H. Joo, H.J. Lee, J.H. Yu, The effects of Fe-substitution on the crystal structure and oxygen permeability of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // *Materials Letters*. – 2013. – V. 108. – P. 65-68.

119 J. Wieckowsky, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, S. Lewinska, K. Conder, E. Pomjakushina, V.P. Gnezdilov, S.L. Gnatchenko, Thermal properties of layered cobaltites $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (R=Y, Gd and Tb) // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86. – article No. 054404.

-
- 120 M.U. Gutowska, J. Wieckowsky, A. Szewczyk, S. Kolesnik, B. Dabrowski, M. Kowalczyk, J. Pietosa, N. Nedelko, R. Minikayev, Thermal properties of the $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ compositions ($0 \leq x \leq 0.2$). // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 670. – P. 175-181.
- 121 Cheng J., Navrotsky A. Enthalpies of formation of LaMO_3 perovskites ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$) // *Journal of Materials Research*. – 2005. – V. 20. – P. 191-200.
- 122 Cheng J., Navrotsky A. Thermochemistry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ solid solutions ($0.0 \leq x \leq 1.0, 0.0 \leq \delta \leq 0.5$) // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 2197-2207.
- 123 Jacob K.T., Ranjani R. Thermodynamic properties of $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ and $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ // *Materials Science and Engineering B*. – 2011. – V. 176. – P. 559–566.
- 124 Tretyakov Y.D., Kaul A.R., Portnoy V.K. Formation of rare earth and yttrium orthoferrites: A thermodynamic study // *High Temperature Science*. – 1977. – **9**. – P. 61-70.
- 125 Stolen S., Gronvold F., Rinks H., Atake T., Mori H. Heat capacity and thermodynamic properties of LaFeO_3 and LaCoO_3 from $T=13 \text{ K}$ to $T=1000 \text{ K}$ // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1998. – V. 30. – P. 365-377.
- 126 Morishita M., Yamamoto H. Heat Capacity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ from 2K to 1340 K // *Materials Transactions*. – 2007. – V. 48. – № 12. – P. 3109-3117.
- 127 Parida S.C., Singh Z., Dash S., Prasad R., Venugopal V. Thermodynamic studies on $\text{LaFeO}_3(\text{s})$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – V. 280. – P. 94-98.
- 128 Sahu S.K., Tanasescu S., Scherrer B., Marinescu C., Navrotsky A. Energetics of lanthanide cobalt perovskites: $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 19490-19496.
- 129 Соловьев С.Н., Дупал А.Я., Шаталов К.И. Стандартная энтальпия образования $\text{LaCoO}_3(\text{кр})$ // *Журнал физической химии*. – 2006. – Т. 80. – № 12. – с. 2295-2297.
- 130 Patil A., Dash S., Parida S.C., Venugopal V. Thermodynamic studies on $\text{LnCoO}_3(\text{s})$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) by solid-state electrochemical cells // *Thermochimica Acta*. – 2009. – V. 481. – P. 7-11.

-
- 131 Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A.Yu., Zhukovsky V.M. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O (Ln=La, Pr, Nd; M=Co, Ni, Cu) systems // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 77. – P. 1-14.
- 132 Morishita M., Yamamoto H. Heat capacity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Journal of Japan Institute of Metals*. – 2009. – V. 73. – № 7. – P. 509-517.
- 133 Бархатова Л.Ю., Клименко А.Н., Коночук О.Ф., Петров А.Н., Сергеев С.В. Теплоёмкость лантан-стронциевых кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0-0.3$) при высоких температурах // *Журнал физической химии*. – 1990. – Т. 64. – с. 3098-3100.
- 134 Rørmark L., Stølen S., Wiik K., Granden T. Enthalpies of formation of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (A=Ca and Sr) measured by high-temperature solution calorimetry // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 163. – P. 186-193.
- 135 Laberty C., Navrotsky A., Rao C.N.R., Alphonse P. Energetics of rare earth manganese perovskites $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ (A=La, Nd, Y and A'=Sr, La) systems // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 145. – P. 77-87.
- 136 Jacob K.T., Attaluri M. Refinement of thermodynamic data for LaMnO_3 // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13. – P. 934-942.
- 137 Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. – Т. 1. – Кн. 1. – М.: Наука, 1978. – 496, с.
- 138 S. Lutique, P. Javorsky, R.J.M. Konings, J.-C. Krupa, A.C.G. van Genderen, J.C. van Miltenburg, F. Wastin. The low-temperature heat capacity of some lanthanide zirconates // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2004. – V. 36. – P. 609–618.
- 139 J. Hejtmánek, E. Šantavá, K. Knížek, M. Maryško, Z. Jiráček, T. Naito, H. Sasaki, H. Fujishiro. Metal-insulator transition and the Pr^{3+} $\rightarrow$ Pr^{4+} valence shift in $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – P. 165107-1–7.
- 140 A. Podlesnyak, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Marti, A. Furrer, A. Mirmelstein, H.J. Scheel. Crystal-field and magnetic properties of the distorted perovskite NdGaO_3 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1993. – V. 5, – P. 8973-8982.

141 A. Furrer, A. Podlesnyak, M. Frontzek, I. Sashin, J. P. Embs, E. Mitberg, E. Pomjakushina. Crystal-field interaction and oxygen stoichiometry effects in strontium-doped rare-earth cobaltates // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – P. 064426-1–8.

142 Magnetism / E. Du Trémolet de Lacheisserie, U. J. Fourier, D. Gignoux, M. Schlenker: Springer, 2005.

143 B.H. Justice, E. F. Westrum, JR. Thermophysical properties of the lanthanide oxides. II. Heat capacities, thermodynamic properties, and some energy levels of Samarium (III), Gadolinium (III), and Ytterbium (III) oxides from 10 to 350 K // *Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – V. 67(2). – P. 345–351.

144 Н.В. Знаменский, Ю.В. Малюкин. Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах – М.: Физматлит, 2008. – 187 с.

145 А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. – 296 с.

146 Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р. Michel, А.Д. Балаев, С.Г. Овчинников. Низкотемпературное магнитное поведение редкоземельных кобальтитов GdCoO_3 и SmCoO_3 // *Физика твёрдого тела*. – 2007 – Т. 49(11). – с. 2027-2032,

147 Z. Jiráček, J. Hejtmánek, K. Knížek, M. Maryško, P. Novák, E. Šantavá, T. Naito, H. Fujishiro. Ground-state properties of the mixed-valence cobaltites $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – 216006 (12pp).

148 K. Knížek, Z. Jiráček, P. Novák, C. de la Cruz. Non-collinear magnetic structures of TbCoO_3 and DyCoO_3 // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 28. – P. 26-30.

149 Z. Jiráček, J. Hejtmánek, K. Knížek, P. Novák, E. Šantavá, H. Fujishiro. Magnetism of perovskite cobaltites with Kramers rare-earth ions // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – 17E118 (3pp).

150 P. Novák, K. Knížek, M. Maryško, Z. Jiráček, J. Kuneš. Crystal field and magnetism of Pr^{3+} and Nd^{3+} ions in orthorhombic perovskites // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – 446001 (8pp).

-
- 151 A. Podlesnyak, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Marti, H. J. Scheel, A. Furrer. Crystal-field levels in the distorted perovskite PrGaO_3 // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – V. 6. – P. 4099-4106.
- 152 J.G. Cheng, Y. Sui, Z.N. Qian, Z.G. Liu, J.P. Miao, X.Q. Huang, Z. Lu, Y. Li, X.J. Wang, W.H. Su. Schottky-like anomaly in the low-temperature specific heat of single-crystal NdMnO_3 // *Solid State Communications*. – 2005. – V. 134. – P. 381-384.
- 153 B. F. Woodfield, M. L. Wilson, J. M. Byers. Low-temperature specific heat of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$ // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 78. – № 16. – P. 3201-3204.
- 154 С.М. Подгорных, Н.И. Коуров. Низкотемпературная теплоёмкость антиферромагнетиков GdCu , GdCu_2 , GdCu_5 // *Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая*. – 2007. – Т. 71. – № 8. – с. 1114-1115.
- 155 А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхтар, С.В. Пелетминский. Спиновые волны. – М.: Наука, 1967, 368 с.
- 156 Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows — database on thermodynamic properties and related software // *Calphad*. – 1999. – V. 23. – P. 173-180.
- 157 C.A. Martin. Simple treatment of anharmonic effects on the specific heat // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – P. 5961-5914.
- 158 N.A. Mayer, D.M. Cupid, R. Adam, A. Reif, D. Rafaja, H.J. Seifert. Standard enthalpy of reaction for the reduction of Co_3O_4 to CoO // *Thermochimica Acta*. – 2017. – V. 652 – P. 109-118.
- 159 K.D. Kreuer. Proton-Conducting Oxides // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – V. 33. – P. 333-359.
- 160 H. Hashimoto, T. Kusunose, T. Sekino. Influence of ionic sizes of rare earths on thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxides RCoO_3 ($\text{R} = \text{Pr}$, Nd , Tb , Dy) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 484. – P. 246-248.
- 161 H. Téllez Lozano, J. Druce, S.J. Cooper, J.A. Kilner. Double perovskite cathodes for proton-conducting ceramic fuel cells: are they triple mixed ionic electronic conductors? // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – V. 18. – P. 977-986.

162 A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J.C. Grenier. Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H^+ -SOFC Cathodes // Journal of the Electrochemical Society. – 2012. – V. 159. – P. B683-B694.

163 G. Goupil, T. Delahaye, B. Sala, F. Lefebvre Joud, G. Gauthier. Selection and study of basic layered cobaltites as mixed ionic–electronic conductors for proton conducting fuel cells // Solid State Ionics. – 2014. – V. 263. – P. 15-22.

164 K. Leonard, J. Druce, V. Thoreton, J.A. Kilner, H. Matsumoto. Exploring mixed proton/electron conducting air electrode materials in protonic electrolysis cell // Solid State Ionics. – 2018. – V. 319. – P. 218-222.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

Таблица А.1. Изобарная теплоёмкость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$

T / K	$C_p^* /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	T / K	$C_p /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	T / K	$C_p /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	T / K	$C_p /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	T / K	$C_p /$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
0.00	(0.00)	14.81	2.22	37.31	26.13	66.78	71.81	0.00	0.00
0.10	(0.0035)	15.16	2.34	38.10	27.35	67.58	72.91	0.10	0.00
0.20	(0.0071)	15.52	2.47	38.88	28.62	68.38	74.01	0.20	0.01
0.50	(0.018)	15.87	2.59	39.67	29.80	69.19	74.94	0.50	0.02
1.00	(0.039)	16.23	2.73	40.46	30.99	69.99	76.08	1.00	0.04
1.50	(0.061)	16.58	2.92	41.25	32.26	70.88	77.08	1.50	0.06
2.00	(0.085)	16.94	3.07	42.03	33.51	71.84	78.34	2.00	0.09
2.50	(0.11)	17.31	3.25	42.82	34.96	72.80	79.57	2.50	0.11
3.00	(0.14)	17.68	3.44	43.62	36.10	73.76	80.87	3.00	0.14
3.50	(0.17)	18.04	3.63	44.41	37.36	74.73	82.14	3.50	0.17
4.00	(0.21)	18.40	3.87	45.21	38.69	75.69	83.44	4.00	0.21
4.50	(0.25)	18.76	4.09	46.00	39.57	76.65	85.42	4.50	0.25
5.00	(0.29)	19.12	4.32	46.80	40.68	77.61	86.67	5.00	0.29
5.50	(0.33)	19.49	4.54	47.59	43.15	78.57	87.99	5.50	0.33
6.00	(0.38)	19.85	4.77	48.39	43.27	79.54	89.20	6.00	0.38
6.50	(0.43)	20.45	5.15	49.18	44.07	80.51	90.63	6.50	0.43
7.00	(0.49)	21.20	5.72	49.98	45.86	81.47	91.86	7.00	0.49
7.52	0.57	21.95	6.31	50.77	47.10	82.44	92.99	7.52	0.57
8.07	0.65	22.69	6.95	51.57	48.42	83.41	94.39	8.07	0.65
8.59	0.68	23.44	7.63	52.36	49.82	84.38	95.65	8.59	0.68
8.84	0.76	24.20	8.38	53.16	51.06	85.34	96.54	8.84	0.76
9.09	0.80	24.95	9.22	53.96	52.28	80.55	91.00	9.09	0.80
9.34	0.82	25.71	10.07	54.76	53.51	81.35	92.15	9.34	0.82
9.58	0.90	26.47	10.77	55.56	54.73	82.16	93.18	9.58	0.90
9.82	0.89	27.23	11.64	56.35	55.96	82.96	94.14	9.82	0.89
10.06	0.97	27.99	12.66	57.15	57.18	83.77	95.18	10.06	0.97
10.67	1.07	28.76	13.62	57.96	58.41	84.57	96.23	10.67	1.07
11.01	1.17	29.53	14.64	58.76	59.64	86.18	98.44	11.01	1.17
11.35	1.20	30.30	15.73	59.56	60.87	86.98	99.29	11.35	1.20
11.70	1.28	31.07	16.82	60.37	62.10	87.79	100.44	11.70	1.28
12.04	1.38	31.84	17.96	61.17	63.33	88.59	101.61	12.04	1.38
12.38	1.49	32.62	19.02	61.97	64.56	89.40	102.71	12.38	1.49
12.72	1.54	33.40	20.20	62.76	65.78	90.20	103.60	12.72	1.54
13.41	1.75	34.18	21.37	63.56	67.00	91.01	104.77	13.41	1.75
13.76	1.87	34.96	22.56	64.37	68.23	91.82	105.60	13.76	1.87
14.11	2.01	35.74	23.71	65.17	69.46	92.62	106.78	14.11	2.01
14.46	2.07	36.53	24.92	65.97	70.70	93.43	107.68	14.46	2.07

* Значения в скобках получены экстраполяцией, как описано в разделе 4.2.2.

продолжение таблицы А.1.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
94.24	108.87	129.73	148.65	165.02	176.22	199.31	195.38
95.04	109.96	130.69	149.56	165.97	176.96	200.22	196.01
95.85	110.99	131.66	150.43	166.89	177.57	201.16	196.64
96.65	112.04	132.62	151.15	167.84	177.95	202.15	196.96
97.46	113.12	133.58	152.04	168.78	178.64	203.13	197.07
98.27	114.02	134.54	152.76	169.72	179.20	204.12	197.77
99.08	115.08	135.50	153.72	170.66	179.87	205.10	198.20
99.88	116.05	136.45	154.77	171.60	180.59	206.09	198.65
100.77	117.03	137.41	155.60	172.54	180.71	207.07	198.86
101.74	118.19	138.37	156.33	173.48	181.78	208.06	199.57
102.71	119.56	139.33	157.11	174.41	181.89	209.04	200.02
103.67	120.57	140.28	158.01	175.34	182.95	210.03	200.62
104.64	121.92	141.24	158.73	176.28	183.43	211.02	200.87
105.61	122.81	142.20	159.47	177.21	184.15	211.97	201.16
106.58	124.27	143.16	160.16	178.14	184.46	212.96	201.70
107.54	125.42	144.12	160.83	179.08	185.11	213.94	201.89
108.51	126.52	145.07	161.82	180.01	185.89	215.90	202.74
109.48	127.70	146.03	162.30	180.94	186.07	216.89	202.97
110.44	129.00	146.98	163.29	181.84	186.84	217.87	203.27
111.41	130.10	147.94	164.08	182.77	187.28	218.86	204.08
112.37	131.10	148.90	164.48	183.70	187.60	219.85	204.22
113.34	132.48	149.85	165.37	184.63	188.13	220.85	204.85
114.31	133.61	150.81	166.35	185.56	188.56	221.84	204.97
115.27	134.72	151.75	166.80	186.48	189.03	222.83	205.45
116.24	136.06	152.70	167.43	187.41	189.60	223.82	205.75
117.20	137.15	153.66	168.11	188.33	190.04	224.81	206.07
118.17	138.20	154.61	169.41	189.26	190.54	225.81	206.26
119.13	139.27	155.55	169.36	190.18	191.08	226.79	206.27
120.10	139.71	156.50	170.22	191.10	191.53	227.74	207.49
122.02	142.30	157.45	171.01	192.03	191.60	228.73	207.80
122.98	143.22	158.40	171.80	192.95	192.26	229.72	207.98
123.95	144.18	159.35	172.41	193.87	192.75	230.71	208.73
124.91	145.02	160.29	172.97	194.79	193.17	231.71	208.85
125.88	145.88	161.24	173.75	195.70	193.67	232.70	209.31
126.84	146.43	162.19	174.57	196.57	194.24	233.69	209.83
127.80	147.21	163.13	174.90	197.48	194.61	234.69	210.22
128.77	147.93	164.08	175.61	198.40	195.00	235.69	210.26

продолжение таблицы А.1.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
236.68	210.67	275.74	224.36	322.01	235.82
237.68	211.25	276.76	224.60	323.36	236.35
238.68	211.45	277.77	224.93	324.53	236.52
239.67	211.56	278.79	225.16	325.85	237.09
240.67	212.32	279.81	225.44	327.16	237.28
241.67	212.65	280.83	225.67	328.45	237.49
242.67	212.75	281.85	225.82	330.92	237.47
243.63	213.00	282.88	226.58	332.15	238.16
244.64	213.36	283.90	227.28	333.38	238.74
245.64	213.76	284.92	226.96	334.58	238.82
246.64	214.57	285.95	227.51	335.77	239.07
247.64	214.76	286.97	227.98	336.95	239.32
248.64	214.66	287.94	227.87	338.11	239.62
251.63	215.99	288.97	227.67	339.25	239.90
252.63	216.28	290.00	228.79	340.38	240.16
253.63	216.49	291.03	229.17	341.49	240.68
254.63	217.01	292.06	229.87	342.59	240.85
255.63	217.28	293.09	229.98	343.33	241.05
256.63	217.82	294.12	230.06	344.40	241.55
257.63	218.00	295.15	229.98	346.40	241.58
258.63	218.42	296.19	230.76	347.41	243.03
259.61	218.85	298.15	230.83	348.41	243.07
260.61	219.05	298.26	230.73	349.39	242.74
261.62	219.13	299.29	231.06	350.36	243.50
262.62	219.75	300.33	231.34	351.31	243.82
263.63	220.25	301.62	231.19	352.25	243.99
264.64	220.34	306.21	232.51	353.17	244.39
265.64	220.73	307.72	232.66	354.07	244.44
266.65	221.30	309.21	232.99		
267.66	221.57	310.69	233.25		
268.67	221.88	312.16	233.80		
269.68	222.19	313.61	233.97		
270.69	222.38	315.04	234.47		
271.70	222.89	316.47	234.75		
272.72	223.17	317.88	235.10		
273.73	223.34	319.27	235.15		
274.75	223.75	320.65	235.50		

Таблица А.2. Изобарная теплоёмкость $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$

T / K	$C_p^* / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.00	(0.00)	14.78	3.15	37.33	27.24	66.91	67.62
0.50	(0.002)	15.14	3.28	38.12	28.33	67.71	68.66
1.00	(0.16)	15.49	3.43	38.91	29.45	68.52	69.70
1.50	(1.06)	15.85	3.59	39.70	30.52	69.33	70.71
2.00	(2.28)	16.20	3.79	40.49	31.62	70.13	71.80
2.50	(3.18)	16.56	3.95	41.28	32.76	71.06	72.89
3.00	(3.63)	16.92	4.12	42.07	33.93	72.11	74.38
3.50	(3.75)	17.28	4.34	42.86	35.04	73.15	75.68
4.00	(3.66)	17.64	4.56	43.66	36.16	74.20	77.10
4.50	(3.47)	18.00	4.82	44.45	37.30	75.24	78.46
5.00	(3.25)	18.37	5.03	45.25	38.36	76.29	79.85
5.50	(3.03)	18.73	5.30	46.05	39.50	77.33	81.19
6.00	(2.82)	19.09	5.56	46.85	40.61	78.38	82.59
6.50	(2.64)	19.45	5.81	47.64	41.65	79.43	83.98
7.00	(2.49)	19.82	6.10	48.44	42.61	80.47	85.69
7.87	2.29	20.40	6.52	49.24	43.74	81.52	86.94
8.14	2.24	21.15	7.17	50.04	44.84	82.57	88.10
8.41	2.21	21.90	7.84	50.84	45.81	83.62	89.47
8.67	2.18	22.65	8.54	51.64	47.03	84.68	90.73
8.93	2.15	23.40	9.28	52.45	48.16	80.01	84.54
9.18	2.16	24.16	10.08	53.25	49.29	81.06	86.05
9.43	2.15	24.91	10.92	54.05	50.53	82.11	87.33
9.68	2.16	25.67	11.83	54.85	51.78	83.15	88.59
9.93	2.15	26.44	12.66	55.65	52.57	84.20	89.89
10.23	2.18	27.20	13.57	56.45	53.63	85.25	91.21
10.58	2.19	27.97	14.52	57.25	54.69	86.30	92.56
10.92	2.22	28.74	15.49	58.05	55.93	87.35	93.82
11.27	2.27	29.51	16.51	58.86	56.60	88.40	95.07
11.62	2.30	30.29	17.52	59.67	57.90	89.45	96.39
11.97	2.39	31.06	18.58	60.47	58.97	90.50	97.67
12.32	2.43	31.84	19.65	61.28	60.03	91.55	98.95
12.67	2.50	32.62	20.77	62.08	61.00	92.60	100.30
13.02	2.61	33.41	21.82	62.88	62.64	93.65	101.65
13.37	2.67	34.19	22.93	63.68	63.56	94.70	102.88
13.73	2.78	34.97	23.97	64.49	64.61	95.76	104.22
14.08	2.90	35.76	25.07	65.29	65.58	96.81	105.58
14.43	3.03	36.54	26.15	66.10	66.66	97.86	106.89

* Значения в скобках получены экстраполяцией, как описано в разделе 4.2.2.

продолжение таблицы А.2.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
98.91	108.16	137.91	148.59	177.00	178.32	222.09	209.23
99.97	109.52	138.97	149.38	178.06	179.06	223.31	209.99
101.02	110.77	140.02	150.27	179.11	179.70	225.76	211.17
102.07	112.14	141.08	151.06	180.17	180.70	226.99	212.52
103.12	113.48	142.13	151.80	181.22	181.40	228.22	213.32
104.17	114.79	143.19	152.61	182.28	182.08	229.45	214.07
105.22	116.14	144.25	153.41	183.34	182.84	230.68	214.97
106.27	117.42	145.30	154.34	184.39	183.63	231.91	215.88
107.32	118.76	146.36	155.20	185.45	184.40	233.14	216.52
108.38	120.09	147.42	155.98	186.50	185.10	234.37	217.30
109.43	121.52	148.47	156.89	187.56	185.79	235.61	218.27
110.48	122.76	149.53	157.77	189.66	187.10	236.84	218.89
111.53	124.14	150.59	158.44	190.72	187.98	238.07	219.59
112.59	125.39	151.65	159.23	191.78	188.81	239.31	220.37
113.64	126.76	152.70	160.12	192.83	189.50	242.99	222.57
114.69	128.18	153.76	160.92	193.88	190.24	244.22	223.25
115.75	129.63	154.82	161.71	194.94	190.90	245.45	223.55
116.80	130.87	155.87	162.49	195.99	191.54	246.69	223.90
117.85	132.24	156.93	163.24	197.05	192.33	247.93	223.98
118.91	133.51	157.98	164.13	198.10	193.16	249.17	223.68
119.96	134.76	159.04	165.01	200.20	194.21	250.41	223.11
121.01	135.89	160.10	165.92	201.34	195.48	251.65	222.21
122.07	137.05	161.15	166.73	202.55	196.27	252.89	221.10
123.12	138.02	162.21	167.31	203.77	197.14	254.14	220.05
124.18	138.89	163.27	168.23	204.99	197.89	255.38	218.33
125.23	139.60	164.32	168.95	206.20	198.70	256.63	218.51
126.29	140.25	165.38	169.84	207.42	199.46	257.87	218.23
127.35	140.97	166.44	170.69	208.64	200.23	259.12	218.18
128.40	141.58	167.49	171.38	211.08	201.92	260.36	218.06
129.46	142.27	168.55	172.15	212.30	202.77	261.61	217.89
130.52	143.09	169.61	173.00	213.52	203.44	262.86	218.17
131.57	143.90	170.66	173.69	214.74	204.12	264.10	218.28
132.63	144.58	171.72	174.52	215.96	205.23	265.35	218.55
133.69	145.33	172.78	175.23	217.19	205.91	266.60	218.80
134.74	146.10	173.83	176.00	218.41	206.76	269.10	219.72
135.80	146.93	174.89	176.77	219.63	207.62	270.35	219.75
136.85	147.84	175.94	177.52	220.86	208.44	271.61	220.11

продолжение таблицы А.2.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
272.86	220.33	327.75	231.61
274.11	220.68	329.26	232.94
275.38	221.07	330.78	233.43
276.64	221.27	332.28	233.55
277.89	221.51	333.78	233.08
279.15	221.84	335.25	233.95
280.41	222.16	336.73	234.47
282.93	222.99	338.20	234.43
284.19	223.17	339.65	235.32
285.45	223.51	341.10	235.15
286.71	223.84	342.53	235.63
287.95	224.05	343.96	236.27
289.21	224.40	345.38	236.61
290.47	224.81	346.78	237.17
291.73	225.01	348.18	237.42
295.51	226.08	349.43	237.94
296.77	226.35	350.81	238.20
298.04	226.53	352.18	238.41
298.15	226.56	353.54	238.64
299.30	226.88	354.89	239.03
300.80	226.88	356.23	239.24
302.45	227.22	357.56	239.40
304.08	227.54	358.88	239.66
305.71	228.02	360.19	239.89
307.33	228.27	361.49	240.01
308.95	228.82	362.78	240.27
310.56	229.08	364.06	240.54
312.17	228.43	365.33	240.84
313.76	229.43	366.58	240.85
315.34	230.24	367.83	241.11
316.93	230.45	369.06	241.30
318.50	230.58	370.03	241.80
320.07	231.07	371.24	241.81
321.64	230.53	372.45	241.88
323.18	231.66		
324.72	232.18		
326.22	232.49		

Таблица А.3. Изобарная теплоёмкость $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$

T / К	$C_p^* / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	T / К	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	T / К	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	T / К	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
0.00	(0.00)	9.41	2.08	18.61	5.21	37.14	24.34
0.50	(0.77)	9.56	2.09	18.88	5.35	37.69	24.96
1.00	(3.50)	9.71	2.35	19.15	5.52	38.25	25.66
1.50	(3.77)	9.87	2.21	19.42	5.71	38.80	26.49
2.00	(3.17)	10.02	2.14	19.69	5.84	39.35	27.24
2.50	(2.60)	10.23	2.05	19.96	6.05	39.91	27.89
3.00	(2.19)	10.46	2.35	20.40	6.20	40.46	28.70
3.50	(1.91)	10.71	2.39	20.94	6.52	41.02	29.41
4.00	(1.74)	10.97	2.46	21.46	6.90	41.57	30.27
4.50	(1.64)	11.22	2.53	21.99	7.24	42.12	31.12
5.00	(1.59)	11.49	2.59	22.52	7.67	42.68	31.78
5.50	(1.57)	11.74	2.64	23.05	8.06	43.24	32.56
5.81	1.52	12.03	2.74	23.59	8.49	43.79	33.46
5.94	1.38	12.28	2.95	24.12	8.93	44.35	34.09
6.00	1.49	12.52	2.96	24.65	9.48	44.90	34.92
6.09	1.44	12.78	3.00	25.18	10.01	45.46	35.55
6.27	1.48	13.04	3.17	25.72	10.61	46.02	36.22
6.46	1.75	13.30	3.10	26.25	11.07	46.57	36.87
6.50	1.56	13.56	3.15	26.79	11.50	47.13	37.62
6.65	1.63	13.82	3.27	27.32	12.08	47.69	38.43
6.83	1.80	14.09	3.30	27.86	12.62	48.25	39.06
7.00	1.65	14.35	3.42	28.40	13.20	48.81	39.82
7.02	1.80	14.61	3.54	28.94	13.83	49.37	40.49
7.21	1.66	14.87	3.62	29.49	14.47	49.92	41.10
7.39	1.70	15.13	3.65	30.03	15.11	50.48	41.81
7.56	1.74	15.40	3.73	30.57	15.84	51.04	42.56
7.74	1.87	15.67	3.87	31.11	16.51	51.60	43.33
7.91	1.85	15.93	4.01	31.66	17.17	52.16	44.07
8.09	1.77	16.19	4.12	32.20	17.88	52.72	44.88
8.26	1.94	16.47	4.14	32.75	18.54	53.28	45.75
8.44	1.90	16.73	4.29	33.30	19.24	53.84	46.54
8.60	1.91	17.00	4.29	33.84	19.99	54.41	47.45
8.76	1.99	17.27	4.33	34.39	20.72	54.97	48.33
8.93	2.00	17.54	4.69	34.94	21.33	55.53	49.08
9.09	2.11	17.80	4.85	35.49	21.99	56.09	49.82
9.25	2.16	18.07	4.98	36.04	22.71	56.65	50.59
		18.34	5.12	36.59	23.51	57.21	51.29

* Значения в скобках получены экстраполяцией, как описано в разделе 4.2.2.

продолжение таблицы А.3.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
57.77	51.75	80.57	80.13	107.13	111.25	136.98	142.76
58.33	52.41	81.34	80.71	107.94	112.16	137.79	142.72
58.90	53.08	81.38	81.15	108.74	112.95	138.60	143.43
59.46	53.74	82.15	81.59	109.55	113.91	139.41	144.18
60.02	54.41	82.19	82.27	110.35	114.72	140.21	144.90
60.59	55.07	82.95	82.74	111.16	115.49	141.02	145.60
61.15	55.74	83.00	83.20	111.97	116.43	141.83	146.36
61.71	56.40	83.75	83.82	112.77	117.43	142.63	146.87
62.27	57.06	83.81	84.19	113.58	118.29	143.44	147.61
62.83	57.72	84.56	84.74	114.39	119.10	144.24	148.33
63.39	58.39	85.37	85.72	115.19	120.04	145.05	149.19
63.96	59.14	86.17	86.80	116.00	120.94	145.86	149.73
64.52	59.71	86.98	87.81	116.81	121.66	146.66	150.51
65.09	60.54	87.78	88.84	117.61	122.57	147.47	151.24
65.65	61.08	88.59	89.77	118.42	123.55	148.28	151.94
66.21	61.42	89.40	90.69	119.23	124.30	149.08	152.58
66.78	62.28	90.20	91.69	120.03	125.00	149.89	153.20
67.34	62.93	91.01	92.59	120.84	126.07	150.70	153.88
67.90	63.58	91.81	93.52	121.65	126.87	151.50	154.62
68.47	64.23	92.62	94.48	122.45	127.58	152.31	155.21
69.03	64.91	93.43	95.49	123.26	128.51	153.12	156.19
69.60	65.62	94.23	96.45	124.07	129.18	153.92	156.67
70.16	66.42	95.04	97.35	124.88	130.10	154.73	157.01
70.85	67.11	95.85	98.34	125.68	130.80	155.54	157.88
71.66	67.93	96.65	99.19	126.49	131.65	156.34	158.65
72.47	68.95	97.46	100.23	127.30	132.47	157.14	158.81
73.28	70.10	98.27	101.20	128.11	133.40	157.94	159.65
74.09	71.19	99.08	102.06	128.92	133.98	158.75	160.49
74.89	72.08	99.88	102.99	129.72	134.91	159.55	160.82
75.70	73.20	100.69	104.05	130.53	135.71	160.36	161.52
76.51	75.02	101.49	104.89	131.34	136.40	161.16	162.16
77.32	76.05	102.30	105.79	132.15	137.21	161.97	162.89
78.13	77.03	103.10	106.76	132.95	137.96	162.77	163.55
78.94	78.05	103.91	107.67	133.76	138.76	163.58	163.92
79.73	78.63	104.71	108.49	134.57	139.54	164.38	164.75
79.75	79.09	105.52	109.59	135.38	140.11	165.19	165.21
80.54	79.73	106.32	110.37	136.19	140.60	165.99	166.00

продолжение таблицы А.3.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
166.80	166.51	196.41	185.54	239.03	209.92	283.49	238.37
167.60	166.91	197.21	186.58	240.22	211.43	284.67	240.80
168.41	167.47	198.00	186.39	241.42	212.32	285.86	241.28
169.21	168.15	198.79	187.62	242.63	213.35	287.06	243.44
170.01	168.66	199.59	187.83	243.83	213.80	288.19	243.36
170.82	169.05	200.59	188.53	245.04	214.51	289.38	245.69
171.62	169.78	201.79	189.10	246.24	215.57	290.57	245.78
172.42	170.23	202.99	189.89	247.44	215.76	291.76	248.34
173.23	170.79	204.19	190.51	248.65	216.59	292.95	249.12
174.03	171.41	205.40	191.26	249.84	217.15	294.13	250.73
174.83	171.81	206.60	191.80	251.04	218.21	295.32	251.21
175.64	172.79	207.80	192.47	252.25	218.76	296.51	253.13
176.43	172.58	209.00	193.42	253.46	219.63	297.70	254.92
177.23	173.67	210.20	193.95	254.66	220.15	298.15	255.41
178.03	174.02	211.39	194.75	255.87	221.21	298.88	256.66
178.83	174.57	212.59	195.61	257.07	221.72	300.07	258.67
179.64	175.21	213.79	196.03	258.28	222.44	301.41	259.31
180.44	175.67	215.00	196.62	259.48	223.37	302.96	260.26
181.24	176.35	216.20	197.29	260.69	223.91	304.49	264.68
182.03	176.86	217.40	198.07	261.90	225.06	306.01	267.88
182.83	177.39	218.61	199.20	263.10	225.96	307.53	270.73
183.63	177.56	219.80	198.92	264.31	226.00	309.04	273.50
184.43	178.13	221.00	200.45	265.51	225.94	310.54	274.88
185.24	178.59	222.20	201.05	266.71	227.65	312.04	276.50
186.04	179.15	223.40	201.75	267.91	228.43	313.52	279.32
186.84	180.10	224.60	202.60	269.10	228.97	314.98	282.31
187.64	180.16	225.80	203.19	270.30	230.27	316.44	283.61
188.44	180.55	227.00	203.94	271.50	230.51	317.89	284.09
189.24	181.26	228.21	204.45	272.70	231.77	319.33	281.76
190.04	181.70	229.41	205.22	273.90	232.45	320.75	275.25
190.84	182.25	230.60	205.99	275.10	233.47	322.17	271.12
191.63	182.75	231.80	207.35	276.30	233.93	323.59	261.48
192.43	183.20	233.00	207.01	277.50	234.97	324.89	250.23
193.23	183.55	234.21	207.84	278.70	235.81	326.30	248.08
194.03	184.35	235.41	208.99	279.90	237.03	327.70	243.99
194.82	184.69	236.61	209.46	281.10	237.54	329.11	242.49
195.62	185.32	237.82	210.51	282.30	238.96	330.51	240.73

продолжение таблицы А.3.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
331.91	239.53
333.29	237.97
334.67	237.24
336.03	237.18
337.38	237.18
338.72	237.04
340.05	237.11
341.37	237.02
342.68	237.29
343.98	237.40
345.27	237.48
346.32	237.54
347.59	237.75
348.84	237.96
350.09	238.13
351.32	237.94
352.54	238.35
353.75	238.45

Таблица А.4. Изобарная теплоёмкость $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$

T / K	$C_p^* / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.00	(0.00)	13.09	1.96	35.69	20.16	72.22	64.39
0.10	(0.00076)	13.44	2.04	36.47	21.07	73.18	65.53
0.20	(0.28)	13.79	2.10	38.82	24.01	74.14	66.71
0.50	(4.21)	14.13	2.19	39.60	24.91	75.10	67.76
1.00	(6.95)	14.48	2.27	40.39	25.93	76.06	69.04
1.50	(7.49)	15.19	2.45	41.17	26.87	77.03	70.15
2.00	(7.18)	15.54	2.57	41.96	27.83	77.99	71.38
2.50	(6.44)	15.90	2.68	42.75	28.82	78.95	72.57
3.00	(5.59)	16.26	2.81	43.54	29.83	79.92	73.73
3.50	(4.80)	16.61	2.93	44.33	30.85	80.88	74.94
4.00	(4.12)	16.96	3.08	45.13	31.82	81.85	76.16
4.50	(3.56)	17.32	3.23	45.92	32.78	80.31	74.70
5.00	(3.10)	17.68	3.41	46.72	33.79	81.12	75.65
5.50	(2.74)	18.04	3.58	48.32	35.84	81.92	76.93
6.00	(2.45)	18.39	3.75	50.89	38.88	82.73	77.98
6.50	(2.23)	18.75	3.93	52.57	40.90	83.53	78.98
7.00	(2.06)	19.11	4.12	54.97	43.78	84.34	79.94
7.15	2.19	19.48	4.33	55.77	44.73	85.14	80.76
7.44	2.03	19.84	4.58	56.73	45.88	85.95	81.82
7.72	2.04	21.18	5.36	57.54	46.84	86.76	82.82
8.00	1.90	21.92	5.87	58.34	47.80	87.56	83.57
8.27	1.84	22.67	6.44	59.14	48.76	88.37	84.35
8.54	1.78	23.41	7.02	59.95	49.73	89.17	85.39
8.80	1.74	24.16	7.63	60.75	50.69	89.98	86.32
9.06	1.76	24.91	8.34	61.55	51.65	90.79	87.18
9.32	1.73	25.67	9.05	62.35	52.60	91.59	88.12
9.57	1.71	26.42	9.76	63.15	53.55	92.40	89.09
9.82	1.67	27.18	10.46	63.95	54.51	93.21	89.94
10.06	1.67	27.95	11.21	64.75	55.87	94.01	90.89
10.35	1.68	28.71	12.02	65.55	56.65	94.82	91.66
10.69	1.68	29.48	12.85	66.35	57.57	95.63	92.69
11.04	1.68	30.25	13.73	67.16	58.59	96.44	93.46
11.38	1.71	31.02	14.63	67.96	59.51	97.24	94.42
11.72	1.77	32.57	16.44	68.77	60.33	98.05	95.25
12.06	1.80	33.35	17.36	69.57	61.27	98.86	96.09
12.41	1.86	34.13	18.27	70.38	62.04	99.67	96.83
12.75	1.89	34.91	19.20	71.26	63.29	100.48	97.65

* Значения в скобках получены экстраполяцией, как описано в разделе 4.2.2.

продолжение таблицы А.4.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
101.28	98.58	131.16	127.72	161.12	152.63	191.09	172.67
102.09	99.40	131.97	128.25	161.93	153.14	191.90	173.05
102.89	100.30	132.78	128.79	162.74	153.65	192.71	173.35
103.70	101.07	133.59	129.70	163.55	154.38	193.52	174.08
104.50	101.86	134.40	130.41	164.36	154.94	194.33	174.42
105.31	102.77	135.21	131.18	165.17	155.56	195.14	175.15
106.12	103.65	136.02	131.80	165.98	156.33	195.95	175.56
106.92	104.49	136.83	132.58	166.79	156.77	196.76	175.74
107.73	105.24	137.64	133.19	167.60	157.17	198.37	177.53
108.54	106.14	138.45	133.86	168.41	157.84	199.18	177.42
109.34	106.86	139.26	134.76	169.22	158.65	199.99	178.14
110.15	107.68	140.07	135.22	170.03	159.09	201.00	178.82
110.96	108.45	140.87	136.08	170.84	159.44	202.22	179.56
111.77	109.20	141.68	136.86	171.65	160.16	203.43	180.24
112.57	109.99	142.49	137.42	172.46	160.60	204.65	180.94
113.38	110.82	143.30	138.19	173.27	161.26	205.87	181.68
114.19	111.66	144.11	138.83	174.08	161.77	207.09	182.46
115.00	112.35	144.92	139.38	174.89	162.26	208.31	183.15
115.80	113.13	145.73	140.08	175.70	162.88	209.53	184.00
116.61	114.02	146.54	140.73	176.51	163.42	210.75	184.69
117.42	114.82	147.35	141.50	177.32	163.85	211.97	185.25
118.23	115.56	148.16	142.22	178.14	164.36	213.19	186.02
119.04	116.40	148.97	142.94	178.95	164.87	215.63	187.79
119.84	117.15	149.78	143.54	179.76	165.58	216.85	188.27
120.65	117.93	150.59	144.07	180.57	166.00	218.07	189.27
121.46	118.48	151.40	144.76	181.38	166.28	219.30	189.80
122.27	119.25	152.21	145.44	182.18	166.95	220.52	190.59
123.08	120.05	153.02	146.23	182.99	167.40	221.74	191.40
123.89	120.95	153.83	147.06	183.80	167.92	222.97	192.06
124.69	121.73	154.64	147.60	184.61	168.47	224.19	192.77
125.50	122.38	155.45	148.19	185.42	169.07	225.42	193.69
126.31	123.28	156.26	148.74	186.23	169.56	226.65	194.27
127.12	123.91	157.07	149.36	187.04	170.16	227.87	194.91
127.93	124.65	157.88	150.08	187.85	170.64	229.10	195.87
128.74	125.37	158.69	150.67	188.66	171.05	230.33	196.58
129.55	126.04	159.50	151.35	189.47	171.40	231.56	197.60
130.36	126.86	160.31	151.93	190.28	171.94	232.78	198.39

продолжение таблицы А.4.

Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Т / К	Ср / Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
234.01	199.17	282.44	226.55	338.61	287.00
235.24	200.14	283.69	227.13	340.19	292.26
236.48	200.80	284.95	227.67	341.77	299.08
237.71	201.58	287.46	229.20	343.34	306.05
238.94	202.61	288.70	230.19	344.91	310.56
241.40	204.57	289.96	230.84	346.46	322.90
242.63	206.10	291.21	231.59	347.20	326.67
243.86	207.54	292.47	232.38	348.00	332.47
245.09	209.27	293.73	233.09	349.54	346.71
246.32	211.42	294.99	233.44	351.05	362.46
247.55	213.79	297.50	235.13	352.50	387.69
248.78	215.58	298.15	235.50	353.97	414.37
250.02	215.26	298.77	235.86		
251.27	212.89	300.00	236.97		
252.51	211.04	300.02	237.00		
253.75	210.35	303.13	239.60		
254.99	210.98	304.77	240.67		
256.23	211.74	306.40	241.98		
257.47	212.52	308.03	243.68		
258.71	213.44	309.67	244.25		
259.95	214.34	311.29	245.37		
261.19	215.23	312.92	247.47		
262.44	216.14	314.54	249.05		
263.68	217.18	316.16	250.25		
264.93	218.03	317.79	252.00		
267.41	220.43	319.41	254.12		
268.66	221.35	321.03	256.18		
269.91	222.49	322.65	253.02		
271.17	223.81	324.24	257.53		
272.42	224.97	325.85	261.19		
273.66	226.14	327.46	263.47		
274.91	227.41	329.06	265.72		
276.16	226.49	330.67	268.41		
277.42	224.95	332.27	271.60		
278.67	225.17	333.87	270.98		
279.93	225.64	335.44	277.38		
281.18	225.98	337.03	282.48		

Таблица А.5. Изобарная теплоёмкость $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$

T / K	$C_p^* / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T / K	$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0.00	(0.00)	85.52	79.04	187.55	173.47	295.00	228.98
0.50	(0.0012)	90.59	84.92	189.56	174.91	297.18	231.88
1.00	(0.0077)	95.00	89.96	191.57	176.45	298.15	229.98
1.50	(0.01)	95.63	90.68	193.58	177.92	302.20	235.05
2.02	0.017	100.65	96.31	195.00	178.99		
2.50	0.024	105.00	101.21	195.59	179.39		
2.99	0.033	105.67	101.96	197.60	180.90		
3.49	0.046	110.68	107.44	199.61	182.43		
3.99	0.065	115.00	111.93	201.63	183.80		
4.48	0.087	115.71	112.67	205.00	186.32		
4.98	0.11	120.75	117.53	206.65	187.13		
5.49	0.15	125.00	121.48	211.68	190.21		
5.99	0.18	125.78	122.21	215.00	192.79		
6.48	0.22	130.83	126.71	216.70	194.03		
6.99	0.27	135.00	130.33	221.74	197.83		
7.49	0.33	135.88	131.10	225.00	199.26		
7.98	0.39	140.96	135.41	226.78	200.41		
8.50	0.46	145.00	138.85	231.83	202.84		
8.99	0.54	146.04	139.73	235.00	204.08		
9.49	0.62	151.12	144.03	236.87	204.92		
10.05	0.72	155.00	147.40	241.94	206.82		
15.06	2.21	156.20	148.45	245.00	207.86		
19.98	5.00	161.26	152.97	247.01	208.53		
24.98	8.75	163.30	154.76	252.09	210.17		
29.99	13.43	165.32	156.45	255.00	212.71		
35.04	18.61	167.35	158.15	257.30	213.45		
40.09	24.24	169.37	159.76	262.39	216.16		
45.15	30.17	171.39	161.35	265.00	217.64		
50.20	36.35	173.40	162.93	267.45	217.37		
55.24	42.46	175.00	164.17	272.50	217.88		
60.29	48.52	175.43	164.50	275.00	219.07		
65.34	54.75	177.44	166.00	277.54	219.23		
70.38	60.89	179.46	167.49	282.57	222.08		
75.00	66.41	181.48	168.96	285.00	223.52		
75.42	66.92	183.51	170.49	287.59	227.83		
80.47	73.05	185.00	171.61	291.00	227.17		
85.00	78.42	185.53	172.00	292.18	229.23		

* Значения в скобках получены экстраполяцией, как описано в разделе 4.2.2.