

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

На правах рукописи



Цветков Дмитрий Сергеевич

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

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Екатеринбург – 2021

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

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

Официальные оппоненты:

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

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

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

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

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

Автореферат разослан \_\_\_\_ апреля 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент

Кочетова Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Оксидные смешанные проводники (с электронной, кислород-ионной и протонной проводимостью) являются в настоящее время объектами неослабевающего интереса исследователей как многообещающие материалы для каталитических и магнитных систем, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизёров, мембран для разделения газов и парциального окисления углеводородов. Значительное внимание уделяется классу перовскитоподобных сложных оксидов. Наиболее перспективными в данном классе в настоящее время являются так называемые двойные перовскиты, имеющие общую формулу  $R\text{BaV}_2\text{O}_{6-\delta}$  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  $\text{ABO}_3$  [1-3]. В узлах **B**-подрешётки, в свою очередь, могут находиться атомы *3d*-металла: Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Характерной особенностью двойных перовскитов, во многом определяющей их высокие транспортные характеристики, является широкая область гомогенности по кислороду [1-3]. При этом вакансии кислорода преимущественно занимают позиции, находящиеся в слоях, содержащих РЗЭ [1]. При не слишком высоких температурах и вблизи содержания кислорода 5.5 эти вакансии регулярно чередуются с заполненными узлами вдоль направления оси *b* элементарной ячейки двойного перовскита [1-3]. Такое упорядочение приводит к возникновению сверхструктуры и удвоению элементарной ячейки вдоль упомянутой оси. В плоскости *ab*, таким образом, возникают каналы, образованные вакантными кислородными позициями, что приводит к возникновению быстрого транспорта ионов кислорода даже при относительно низких температурах около 400 °С [2,4]. Последнее обстоятельство является одним из важных факторов, оправдывающих значительный практический интерес к этим соединениям, как материалам кислородопроницаемых мембран и электродов среднетемпературных ТОТЭ [5]. В связи с последним нужно заметить, что к электродным материалам, помимо высоких транспортных характеристик, предъявляются и другие требования, связанные с необходимостью обеспечить в течение заданного промежутка времени приемлемую термо-механическую и химическую стабильность ТОТЭ, состоящего из находящихся в непосредственном контакте разнородных материалов анода, катода, электролита и токоотвода (интерконнектора).

Проблема химической устойчивости многогранна и имеет как кинетический, так и термодинамический аспекты, причём первый, в силу значительных диффузионных затруднений, сопровождающих твердофазные взаимодействия, существенно затрудняет экспериментальное исследование химической совместимости материалов друг с другом, что практически не позволяет прогнозировать долговременное поведение электрохимического устройства. Термодинамическое рассмотрение указанной проблемы свободно от отмеченного недостатка и, таким образом, является насущно необходимым. В этой связи нужно отметить, что системы РЗЭ – 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 двойных перовскитов, образующихся в рассматриваемых системах, никогда не изучались.

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

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

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

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

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

### Цель и задачи работы

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

1. Исследование кристаллической структуры оксидов в  $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$  ( $R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$ ;  $M=Mn, Fe, Cu$ ;  $x=0-1$ ) методом рентгеновской дифракции «in situ» в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и кислородной нестехиометрии;
2. Измерение кислородной нестехиометрии перовскитоподобных оксидов  $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$  ( $R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$ ;  $M=Mn, Fe, Cu$ ;  $x=0-1$ ) как функции температуры и парциального давления кислорода и построение  $pO_2$ - $T$ - $\delta$  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 К, изобарной теплоёмкости двойных перовскитов в диапазоне 2-1273 К, расчёт стандартных энтропий и функций Гиббса  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $R=Y, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ).

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

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

### Научная новизна

1. Кристаллическая структура двойных перовскитов  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Y}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$ ) 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 R – РЗЭ) приводит к анизотропному изменению параметров их элементарных ячеек, причём при увеличении индекса кислородной нестехиометрии наблюдается расширение элементарной ячейки в плоскости *ab* и сжатие вдоль оси *c*. Первое связано с увеличением среднего радиуса катионов кобальта вследствие их восстановления, а второе – с изменением координационного окружения катионов РЗЭ и кобальта.
2. Впервые показано, что с увеличением количества железа в Gd-содержащих двойных кобальтитах,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ), имеет место немонокотное изменение температуры фазового перехода из ромбической (пр. гр. Pmmm) в тетрагональную (пр. гр. P4mmm) модификацию, что можно объяснить увеличением содержания кислорода и средней энтальпии восстановления двойного перовскита с ростом концентрации железа, а также влиянием беспорядка в распределении кобальта и железа по В-подрешётке двойного перовскита. Кроме того, впервые показано, что на структурный переход P4/mmm - Pmmm в двойных перовскитах  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  (где R – РЗЭ), влияет не только содержание кислорода, как считалось ранее, но и температура, и количество и природа допанта.
3. Впервые определены границы областей гомогенности твёрдых растворов  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Gd}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$ ), которые могут быть получены в следующих интервалах составов: для  $R = \text{Pr}$  и  $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-1$ ; для  $R = \text{Gd}$  и  $\text{M} = \text{Fe} - x = 0-0.6$ ; для  $R = \text{Gd}$  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  $70\text{--}200^\circ\text{C}$ , что является уникальным и делает такой материал весьма перспективным в качестве катодного материала ТОТЭ.
6. Впервые исследовано содержание кислорода в широком ряду двойных перовскитов  $\text{R}\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd, Eu, Y, Ho}$ ;  $\text{M} - \text{Fe, Mn, Cu}$ ;  $x=0\text{--}0.6$ ) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, построены  $p\text{O}_2\text{--T--}\delta$  диаграммы этих оксидов. Показано, что при всех температурах на воздухе содержание кислорода в незамещённых кобальтатах изменяется симбатно с радиусом редкоземельного элемента. Допирование железом и марганцем по В-подрешётке приводит к уменьшению кислородного дефицита, а допирование медью оказывает обратное влияние.
7. С использованием экспериментально определённых  $p\text{O}_2\text{--T--}\delta$  диаграмм рассчитаны парциальные молярные энтальпия и энтропия кислорода в незамещённых двойных перовскитах  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} - \text{PЗЭ}$ ). Показано, что обе величины изменяются с содержанием кислорода сходным образом независимо от природы катиона РЗЭ в А-подрешётке. Последняя также слабо влияет на величину парциальной молярной энтропии кислорода, и за исключением  $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  остальные двойные перовскиты имеют довольно близкие её значения. В ряду  $\text{R}$  от  $\text{Y, Ho}$  до  $\text{La}$ , т.е. с увеличением радиуса катиона РЗЭ, парциальная молярная энтальпия кислорода постепенно уменьшается. То же самое происходит и при допировании железом по В-подрешётке. Влияние меди выражено значительно сильнее. Даже небольшая её добавка приводит к значительному возрастанию как  $\Delta\bar{h}_{\text{O}}$ , так и  $\Delta\bar{s}_{\text{O}}$ .
8. С использованием данных по кислородной нестехиометрии впервые выполнен анализ равновесия точечных дефектов в решётке двойных перовскитов, установлена модель дефектной структуры, позволяющая адекватно описать поведение кислородной нестехиометрии с температурой и парциальным давлением кислорода, в ряду двойных перовскитов впервые определены термодинамические параметры квазихимических реакций. Показано, что они закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от  $\text{La}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  до  $\text{Ho}(\text{Y})\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последнего стандартная энтальпия образования вакансий кислорода в слоях, содержащих редкоземельный элемент, снижается, а энтропия возрастает. Одновременно с этим локализация вакансий кислорода в слоях редкоземельного элемента становится более выгодной, о чём свидетельствует уменьшение стандартной энтальпии соответствующей квазихимической реакции. К противоположному результату приводит

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

9. Впервые изучена термодинамика образования ряда кобальтитов со структурой двойного перовскита, определены стандартные энтальпии образования  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с  $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$  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  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при 298.15 К с отклонением от экспериментального значения, не превышающим ~1.5-2.0%. По этой формуле оценены значения стандартной энтропии  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.92}$ ,  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.54}$ ,  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ ,  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.40}$ ,  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.35}$ .
12. Для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ,  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  впервые определены приращения энтальпии при нагревании этих сложных оксидов в атмосфере воздуха. Показано, что кислородный обмен вносит существенный вклад в измеряемые значения приращения энтальпии, которые были скорректированы, используя результаты анализа дефектной структуры, для учёта изменения содержания кислорода при нагревании указанных оксидов в атмосфере воздуха. Впервые рассчитаны изобарные теплоёмкости  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ ,  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  в диапазоне высоких температур 298-1273 К.
13. Впервые показано, что энтропия перехода ромбической модификации  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  в тетрагональную может быть оценена как изменение конфигурационной составляющей вследствие упорядочения вакансий кислорода.
14. На основании полученных результатов впервые показано, что изучаемые двойные перовскиты имеют невысокую стабильность по отношению к взаимодействию с  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  в диапазоне средних температур, 700-1100 К, в котором их предполагается использовать в ТОТЭ, однако исследованные кобальтиты не должны химически реагировать с  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$ . 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  $\text{R}\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ;  $x = 0 - 1$ ) являются фундаментальными справочными данными.
2. Измеренные термодинамические свойства оксидов  $\text{R}\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ;  $x = 0 - 1$ ) 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 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 ТОТЭ.

#### Методология и методы научного исследования

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

#### Положения, выносимые на защиту:

- Функциональные зависимости параметров кристаллической решётки оксидов  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ;  $x = 0 - 1$ ) 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  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Pr, Gd; M} = \text{Fe, Cu}$ );
- Функциональные зависимости содержания кислорода от температуры и  $p\text{O}_2$  для сложных оксидов  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M}=\text{Mn, Fe, Cu; } x = 0 - 0.6$ );
- Теоретические модели дефектной структуры и результаты верификации этих моделей с использованием массива экспериментальных данных  $\delta = f(p\text{O}_2, T)$  для исследованных оксидов со структурой двойного перовскита;
- Значения стандартных термодинамических параметров квазихимических реакций образования и взаимодействия точечных дефектов в оксидах  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M}=\text{Fe, Cu; } x = 0 - 0.6$ ) и их зависимости от радиуса РЗЭ-катиона, природы и концентрации допанта;
- Функциональные зависимости относительных парциальных молярных энтальпии и энтропии кислорода в оксидах  $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R}=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M}=\text{Fe, Cu; } x = 0 - 0.6$ ) от температуры и индекса  $\delta$ ;
- Результаты исследования перехода между двумя кристаллическими модификациями  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ : с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой, границы областей ( $T$  и  $p\text{O}_2$ ) существования этих модификаций;
- Функциональные зависимости стандартной энтальпии образования двойных перовскитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с  $\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$  при 298 К от содержания кислорода в указанных образцах;
- Значения изобарной теплоёмкости, стандартной энтропии, приращения энтальпии при нагревании и стандартной функции Гиббса образования  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с  $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Y}$  в зависимости от температуры в диапазоне 0-1273 К;
- Эмпирическое уравнение для приближённой оценки стандартной энтропии кобальтитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} = \text{РЗЭ}$ ) при 298.15 К;
- Результаты исследования природы фазового перехода ромбической модификации  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  в тетрагональную и теоретическую модель для оценки энтропии этого перехода;
- Результаты термодинамической оценки химической совместимости кобальтитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с компонентами рабочей атмосферы и с наиболее распространёнными твёрдыми электролитами.

#### Степень достоверности и апробация результатов

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

Основные результаты работы доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: 18<sup>th</sup>, 19<sup>th</sup>, 20<sup>th</sup>, 21<sup>th</sup>, 22<sup>th</sup> 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); 221<sup>st</sup>, 229<sup>th</sup> 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);

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

### Публикации

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

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

### Структура и объём работы

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Изобарная теплоёмкость двойных перовскитов  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd}$ ) в диапазоне температур 6-350 К измерена методом адиабатной калориметрии при помощи автоматического адиабатного калориметра БКТ-3 (АОЗТ «Термис», Россия). Для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$  измерения выполнены методом релаксационной калориметрии на установке PPMS (Quantum Design, США) в диапазоне температур 2-300 К.

Приращение энтальпии при нагревании образцов двойных перовскитов  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Gd}$ ) в воздушной атмосфере в диапазоне температур 298-1273 К измеряли методом смешения при помощи калориметра МНТС 96EVO (Setaram, Франция) в друп-режиме.

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

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

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

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

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

### **Кристаллическая структура при комнатной температуре**

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

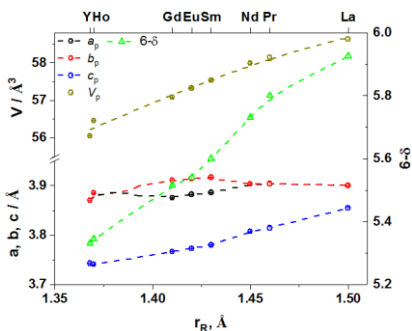


Рисунок 1. – Параметры ячеек и содержание кислорода в синтезированных образцах двойных перовскитов  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Погрешность не превышает размеров точки. Линии проведены для удобства восприятия.

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

### Кристаллическая структура в зависимости от температуры

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

Влияние допирования по A- и B-подрешёткам на кристаллическую структуру двойных перовскитов изучалось на примере образцов  $R\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $R - \text{Pr, Gd}$ ),  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ . В рядах замещённых оксидов в общем соблюдаются все закономерности, обсуждавшиеся выше для матричных соединений. Так, при существенном отклонении состава по кислороду от 5.5 ромбическая симметрия решетки (пр. гр.  $Pmmm$ ) сменяется тетрагональной (пр. гр.  $P4/mmm$ ), а изменение параметров ячеек с составом сложного оксида определяется теми же факторами, что и в случае недопированных соединений.

Однофазные замещённые двойные перовскиты  $R\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $R - \text{Pr, Gd}$ ;

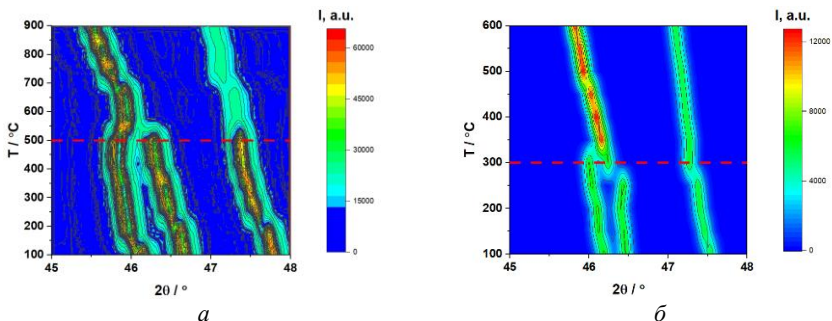


Рисунок 2 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (в виде контурных карт) в диапазоне  $2\theta=45-48^\circ$  в зависимости от температуры: (а)  $p\text{O}_2=10^{-3}$  атм; (б)  $p\text{O}_2=10^{-4}$  атм. Красной пунктирной линией обозначен переход из ромбической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

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

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

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

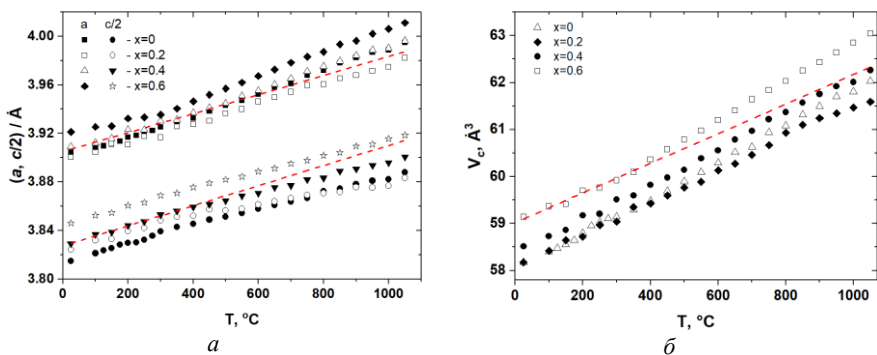


Рисунок 3 – Параметры (а) и объём ячеек (б)  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от температуры воздухе. Красная пунктирная линия – линейная экстраполяция низкотемпературного тренда.

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

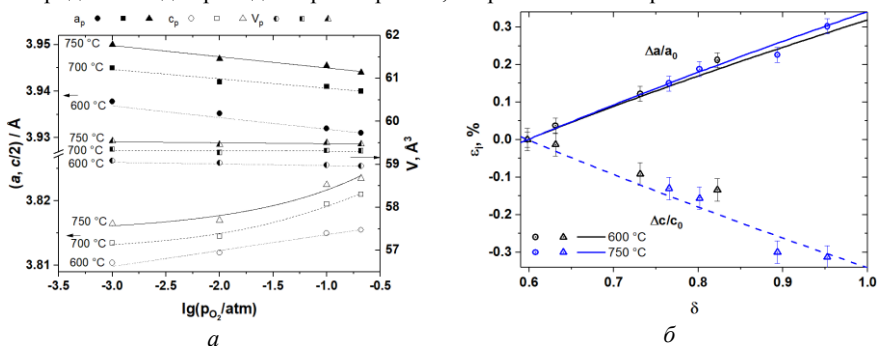


Рисунок 4 – Параметры ячейки  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при различных температурах в зависимости от  $p\text{O}_2$  (а) и  $\delta$  (б).

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

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

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

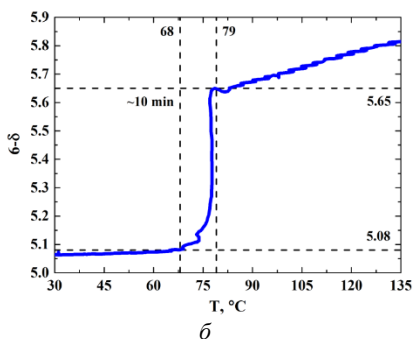
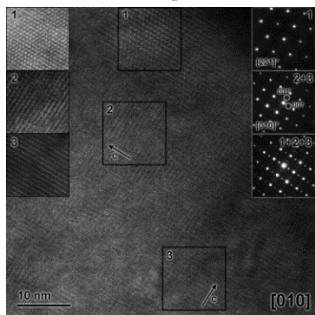


Рисунок 5 – (а) ПЭМ микрофотография закалённого образца, полученного выдержкой  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{2.992}$  при 1000 °С и  $p_{\text{O}_2} = 10^{-3}$  атм в течение 21 ч; (б) содержание кислорода в приготовленном в течение 110 ч при 1100 °С и  $p_{\text{O}_2}=10^{-4.3}$  атм «текстурированном»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

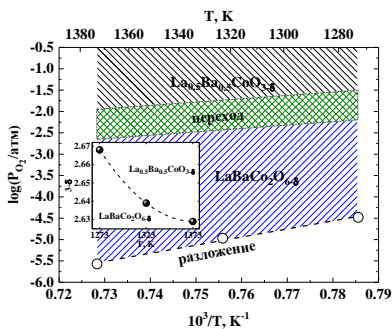


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  –  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ .

интенсивно протекает уже при 70-80 °С. Таким образом, кобальтит бария-лантана в таком текстурированном состоянии представляет большой интерес в качестве катодного материала для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

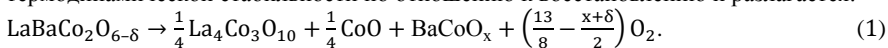
Границы существования упорядоченной и разупорядоченной фаз кобальтита бария-лантана, определенные методом ЭДС, приведены на рисунке 6. Необходимо отметить, что поскольку процесс упорядочения-разупорядочения сопровождаются значительные

В качестве иллюстрации на рисунке 5 представлена электронная микрофотография высокого разрешения такого текстурированного образца, полученного закалкой от 1000 °С и  $p_{\text{O}_2}=10^{-3}$  атм после выдержки в течение 21 ч, а также изменение содержания кислорода в текстурированном образце  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , полученном выдержкой исходного кубического оксида  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  в течение 110 ч при 1100 °С и  $p_{\text{O}_2}=10^{-4.3}$  атм при его нагревании в атмосфере кислорода. Видно, что кислородный обмен



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

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



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

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

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

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

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

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

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

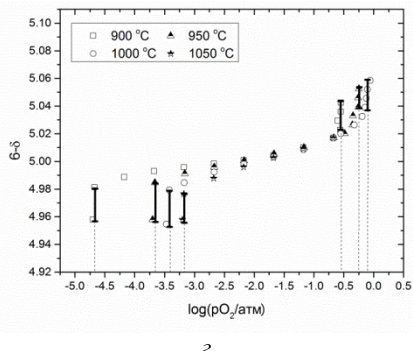
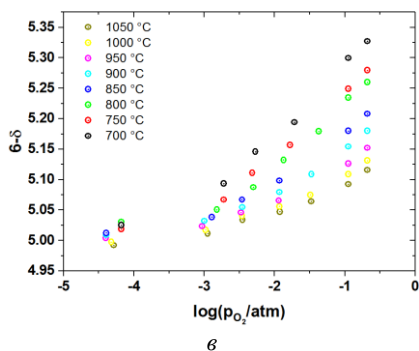
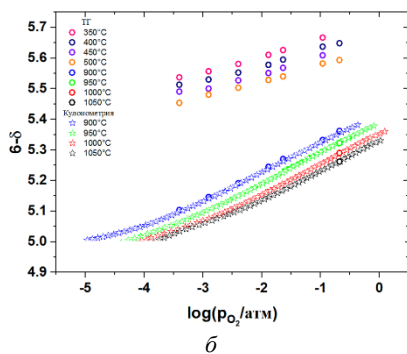
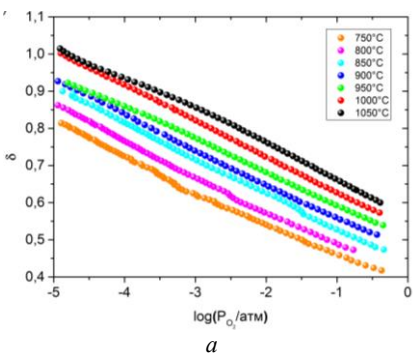


Рисунок 7 – Содержание кислорода в двойных перовскитах: (а)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , (б)  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , (в)  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , (г)  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  – в зависимости от  $p\text{O}_2$  при различных температурах.

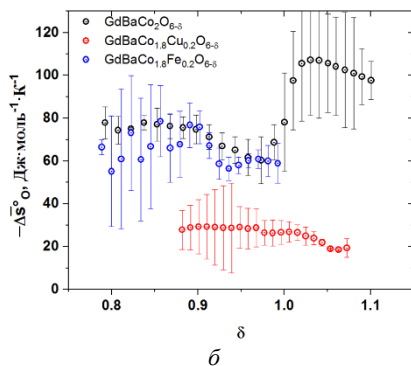
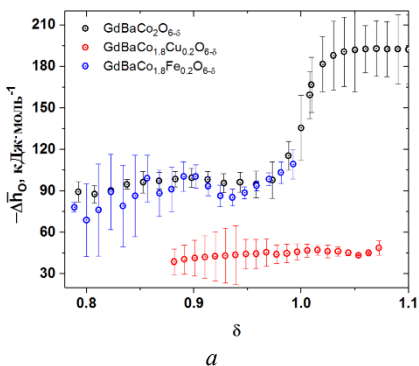


Рисунок 8 – Относительные парциальные молярные энтальпия (а) и энтропия (б) кислорода в  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{M} - \text{Fe}, \text{Cu}$ ) в зависимости от  $\delta$ .

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

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

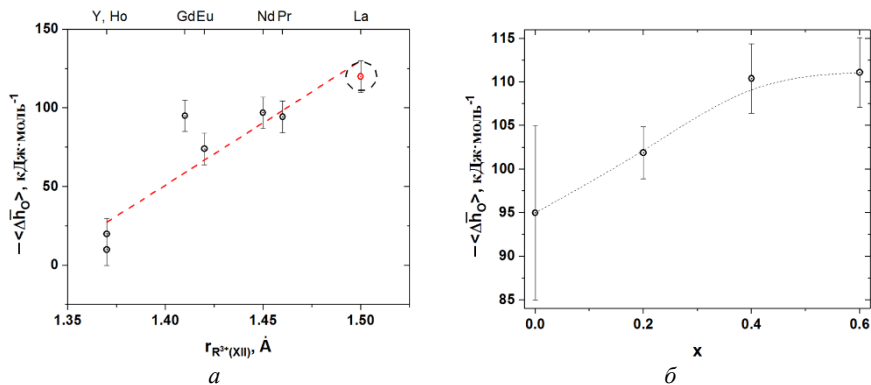
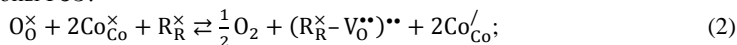


Рисунок 9 – Усреднённая (в диапазоне  $\delta$  от 0.4 до 0.9) относительная парциальная молярная энтальпия кислорода: (а) в  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от кристаллического радиуса РЗЭ-катиона и (б) в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от  $x$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

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

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

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



2. Образование/диссоциация комплекса:



### 3. Диспропорционирование $\text{Co}^{+3}$ :



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



Условие электронейтральности определяется как:

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

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

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

В результате решения системы (7) было получено модельное уравнение, связывающее равновесное  $p_{\text{O}_2}$  над образцом с  $\delta$  и  $T$ :

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

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

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

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

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

LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> рассматриваемая модель была упрощена до 2-х реакций, (2) и (4), в связи с узостью диапазона измеряемых значений δ.

Таблица 1. Значения термодинамических параметров квазихимических реакций (2)-(5) в двойных перовскитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> (R – PЗЭ)

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

\* в таблице после знака «±» приведены величины расширенных неопределённостей (коэффициент охвата k=2, достоверная вероятность 95%); \*\* коэффициент детерминации.  $\Delta S_4^0$  зафиксирована равной нулю.

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

Стандартная энтальпия реакции (4) диспропорционирования кобальта изменяется в довольно узких пределах от 14 до 40 кДж·моль<sup>-1</sup>, несколько возрастая с увеличением радиуса PЗЭ катиона, но оставаясь почти постоянной в рамках погрешности определения. Стандартная энтропия этой реакции в ходе процедуры минимизации была зафиксирована равной 0, в силу следующих соображений: 1) как и в случае с энтропией реакции (3) варьирование  $\Delta S_4^0$  практически не оказывает значимого влияния на результат сглаживания модели к экспериментальным данным, приводя к значениям термодинамических параметров, лишенным физического смысла, с неопределённостью в значении  $\Delta S_4^0$ , превышающем его в несколько раз; 2) энтропии квазихимических реакций определяются главным образом изменением колебательной составляющей. Последняя в реакции диспропорционирования кобальта не должна существенно изменяться ввиду отсутствия газообразных участников и постоянства координационного окружения катионов кобальта.

Интересно отметить сближение энтальпий реакций обмена кислородом (2) и (5) с участием вакансий кислорода разного типа при увеличении радиуса катиона PЗЭ, что происходит вследствие возрастания энтальпии реакции (3). Причём экстраполированное значение энтальпии  $\Delta H_3^0$  для LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> равно нулю, как видно из рисунка 11, что говорит об отсутствии выигрыша в энтальпии при протекании процесса локализации вакансий кислорода в слоях La.

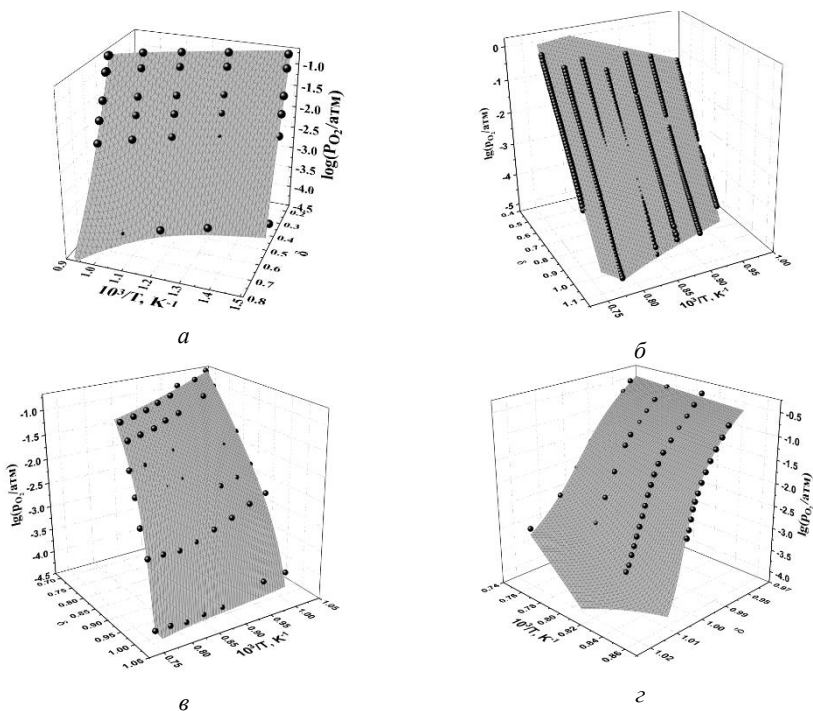


Рисунок 10 – Результаты верификации уравнения (8) по экспериментально определённым  $pO_2 - T - \delta$  - диаграммам двойных перовскитов  $RBaCo_2O_{6-\delta}$ : (а) R – La; (б) R – Pr; (в) R – Eu; (г) R – No.

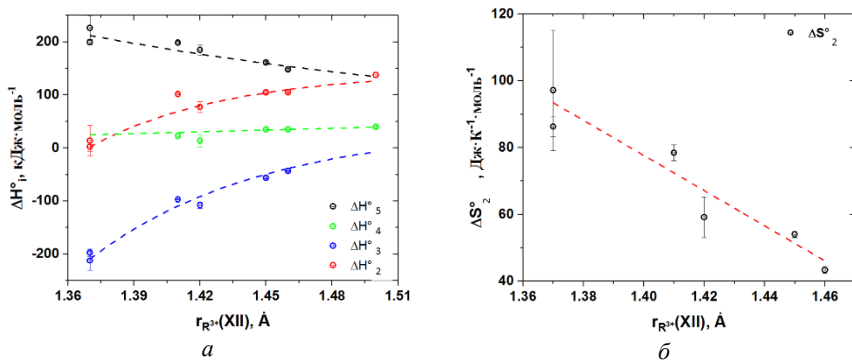
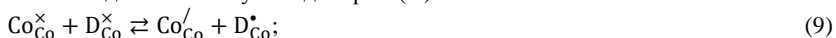


Рисунок 11 – Стандартные энтальпии (а) и энтропии (б) квазихимических реакций (2)-(5) в двойных перовскитах  $RBaCo_2O_{6-\delta}$  (R – PЗЭ) в зависимости от кристаллического радиуса катионов PЗЭ.

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

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

1. атом допанта выступает донором (D):



2. атом допанта выступает акцептором (A):



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

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

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

1) Для случая допирования железом:

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

2) Для случая допирования медью:

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

Для образцов, допированных железом, получена следующая модельная функция:

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

где

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

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

Модельное уравнение для медь-замещённых двойных перовскитов выглядит как



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

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

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

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

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

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

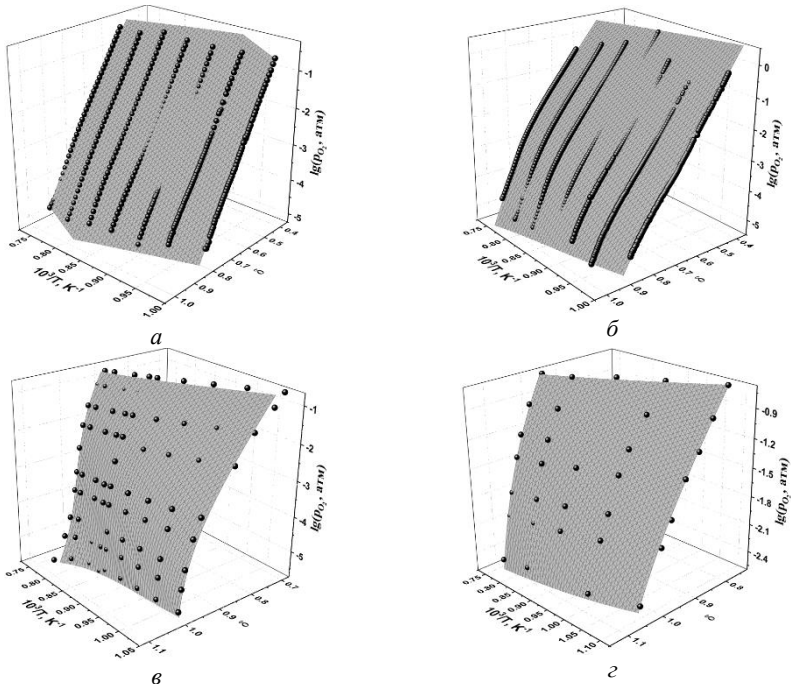


Рисунок 12 – Результаты минимизации суммы квадратов отклонений модельной поверхности, ур. (13) и (14), от экспериментально определённых  $pO_2 - T - \delta$  – диаграмм оксидов  $R\text{BaCo}_{1.8}\text{M}_0.2\text{O}_{6-\delta}$ : (а) R – Pr, M – Fe; (б) R – Nd, M – Fe; (в) R – Gd, M – Fe; (г) R – Gd, M – Cu.

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

| x   | $\Delta S_2^{\circ}$ ,<br>Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> | $\Delta H_2^{\circ}$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta H_3^{\circ}$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta H_4^{\circ}$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | $\Delta H_5^{\circ}$ ,<br>кДж·моль <sup>-1</sup> | $r^{**}$ |
|---|--|--|--|--|--|----------|
| $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ |  |  |  |  |  |          |
| 0.2   | 49±1   | 113±4  | -53±2  | 32±1   | 167±4  | 0.994    |
| 0.4   | 61±2   | 134±4  | -35±3  | 32±1   | 168±5  | 0.996    |
| 0.6   | 46±2   | 135±10   | -3±22  | 33±2   | 138±24   | 0.996    |
| $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ |  |  |  |  |  |          |
| 0.2   | 58±1   | 113±3  | -75±2  | 30±3   | 188±4  | 0.993    |
| $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ |  |  |  |  |  |          |
| 0.2   | 85±6   | 108±8  | -110±2   | 33±8   | 218±8  | 0.982    |
| $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ |  |  |  |  |  |          |
| 0.2   | 33±10  | 67±7   | 18.3±2   | 30±3   | 49±8   | 0.985    |

\* в таблице после знака «±» приведены величины расширенных неопределённостей (коэффициент охвата  $k=2$ , доверительная вероятность 95%); \*\* коэффициент детерминации.  $\Delta S_3^{\circ}$  и  $\Delta S_4^{\circ}$  зафиксированы равными нулю

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

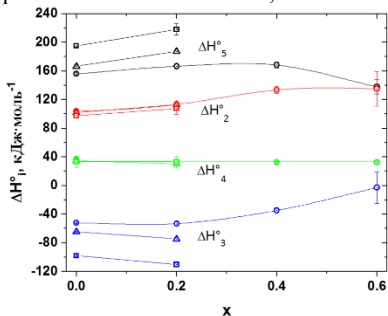


Рисунок 13 – Стандартные энтальпии реакций (2)-(5) в  $R\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $R = \text{Pr, Nd, Gd}$ ) в зависимости от  $x$ .

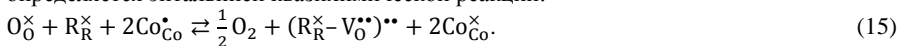
Энтальпия реакции (5) образования несвязанных с РЗЭ вакансий кислорода, как видно на примере оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ , изменяется немонотонно: сначала слабо возрастает, затем уменьшается, и при  $x=0.6$  совпадает с энтальпией реакции (2). Такое поведение  $\Delta H_5^{\circ}$  обусловлено изменением энтальпии реакции (3), которая сначала изменяется слабо, как видно из рисунка 13, а при увеличении количества железа быстро возрастает и достигает при  $x=0.6$   $(-3\pm 22)$  кДж·моль<sup>-1</sup>, т.е., с учётом неопределённости, практически нуля. Таким образом, допирование железом

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

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

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

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



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

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

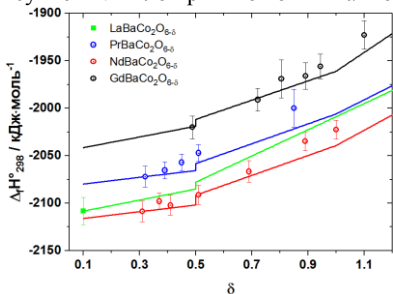


Рисунок 14 – Стандартные энтальпии образования двойных перовскитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} - \text{La, Pr, Nd, Gd}$ ) при 298.15 К в зависимости от  $\delta$ . Точки – результаты эксперимента, линии – расчёт по модели дефектной структуры.

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

### Теплоёмкость и энтропия при низких температурах

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

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

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

| Оксид                            | $T_M^*$ , К | $T_C^{**}$ , К | $T_N^{***}$ , К |
|----------------------------------|-------------|----------------|-----------------|
| $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5,65}$ | -           | 247.9          | 122.1           |
| $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5,62}$ | 317.9       | -              | -               |
| $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,52}$ | 347.2****   | 276.2          | 248.8           |

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

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

$$C_p = C_{эл} + C_{\phi} + C_M + C_{Ш}, \quad (16)$$

где  $C_{эл}$ ,  $C_{\phi}$ ,  $C_M$  и  $C_{Ш}$  – электронный, решёточный, магнитный вклады и вклад аномалии Шоттки соответственно. Последний обусловлен расщеплением электронных уровней магнитных РЗЭ-ионов кристаллическим электрическим и магнитным полем. Поскольку  $\text{Y}^{3+}$  имеет электронную конфигурацию [Kr], в случае  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,33}$  вклад аномалии Шоттки в теплоёмкость отсутствует [10]. Для остальных исследованных двойных перовскитов эта составляющая теплоёмкости, в принципе, может быть вычислена, если известно расщепление электронных уровней катиона РЗЭ в кристаллическом поле. В данном случае такая информация отсутствует, т.к. соответствующие спектроскопические исследования не проводились, поэтому для целей экстраполяции измеренной изобарной теплоёмкости к 0 К было принято, что реализуется ситуация близкая к родственным перовскитоподобным кобальтатам  $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{R} - \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}$ ) [12-15], в которых основной мультиплет  $\text{Pr}^{3+}$  расщепляется на 9 синглетных состояний,  $\text{Nd}^{3+}$  – на 5, а  $\text{Sm}^{3+}$  – на 3 кramerсовых дублета соответственно. Это согласуется с выводами [11]. Наличие низкотемпературной аномалии Шоттки (при  $T < 10$  К) в кобальтатах Nd и Sm объясняют небольшим, ~0.2-0.7 мэВ, расщеплением основного кramerсовского дублета за счёт магнитных взаимодействий [10,11].

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

$$C_{эл} = \gamma T, \quad (17)$$

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

$$C_M = \dot{C}_M, \quad (19)$$

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

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

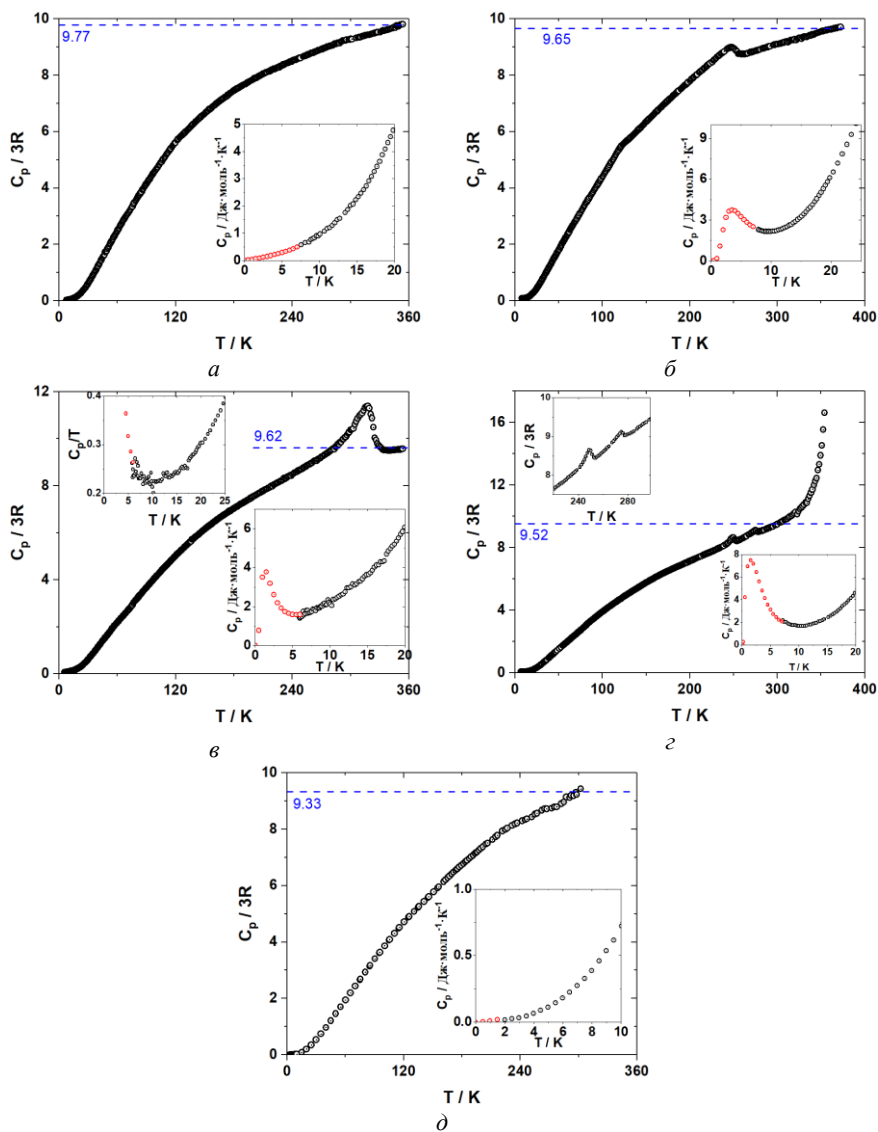


Рисунок 15 – Изобарная теплоёмкость двойных перовскитов: (а)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ ; (б)  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ ; (в)  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$ ; (г)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ ; (д)  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ . Чёрные кружки – результат измерений, красные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

Форма температурной зависимости  $C_M$  определяется магнитной природой соединения. В нашем случае наименьшая сумма квадратов отклонений зависимости (16) от

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

данными для родственных соединений [12,13]. Величина индукции молекулярного поля,  $V_{ex}$ , определённая в настоящей работе для  $GdBaCo_2O_{5.52}$ , находится в отличном согласии с данными работы [10]. Характеристическая температура Дебая, рассчитанная из коэффициента  $V_3$ , практически одинакова для всех исследованных двойных перовскитов и в среднем составляет  $(500 \pm 5)$  К.

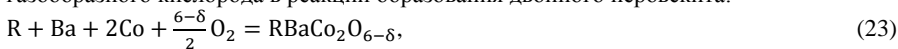
С использованием параметров, представленных в таблице 4, температурные зависимости теплоёмкости двойных перовскитов  $RBaCo_2O_{6-\delta}$  ( $R = Pr, Nd, Sm, Gd, Y$ ) были экстраполированы к 0 К, как показано на рисунке 15, что позволило вычислить стандартную энтропию исследованных кобальтитов путём интегрирования в координатах  $\frac{C_p}{T} = f(T)$ . К полученному значению была прибавлена энтропия смешения, т.к. подрешётка кобальта в зависимости от  $\delta$ , может содержать катионы  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  и  $Co^{4+}$ , а в кислородной подрешётке присутствуют одновременно ионы кислорода и вакансии. Полученные значения стандартной энтропии при 298.15 К представлена в таблице 5.

Таблица 5. Стандартная энтропия двойных перовскитов  $RBaCo_2O_{6-\delta}$  при 298.15 К

| $RBaCo_2O_{6-\delta}$ | $S_{298.15}^\circ$                     | $\Delta_f S_{298}^\circ$ | $\frac{\Delta_f S_{298}^\circ}{6-\delta}$ |
|-----------------------|--|--------------------------|---|
|                       | Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> |                          |   |
| $PrBaCo_2O_{5.77}$    | 284.1                                  | -504.01                  | -87.35                                    |
| $NdBaCo_2O_{5.65}$    | 282.6                                  | -491.01                  | -86.90                                    |
| $SmBaCo_2O_{5.62}$    | 271.2                                  | -497.11                  | -88.45                                    |
| $GdBaCo_2O_{5.52}$    | 258.9                                  | -497.61                  | -90.15                                    |
| $YBaCo_2O_{5.33}$     | 246.2                                  | -467.24                  | -87.66                                    |
|                       |  | Среднее значение         | -88.1                                     |
|                       |  | Стандартное отклонение   | 1.28                                      |

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

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



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

$$S_{298}^\circ = \left( -88.1 + \frac{1}{2} S_{298}^\circ(O_2) \right) \cdot (6 - \delta_0) + S_{298}^\circ(R) + S_{298}^\circ(Ba) + 2 \cdot S_{298}^\circ(Co) = 14.419 \cdot (6 - \delta_0) + 122.58 + S_{298}^\circ(R), \quad (24)$$

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

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

| RBaCo <sub>2</sub> O <sub>6-δ</sub>   | $S_{298}^{\circ}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> |
|---------------------------------------|--|
| LaBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.9</sub>  | 264.8  |
| EuBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.54</sub> | 280.3  |
| HoBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.35</sub> | 275.4  |
| TbBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.40</sub> | 273.9  |
| DyBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.35</sub> | 275.1  |

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

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

### Приращение энтальпии при нагревании кобальтитов RBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> (R – Pr, Nd, Gd)

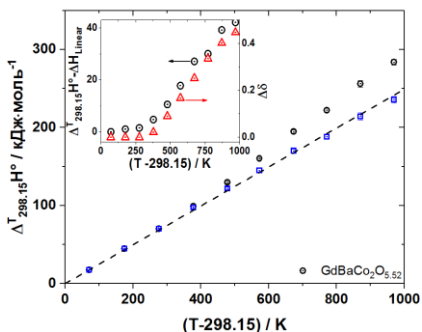


Рисунок 16 – Приращения энтальпии при нагревании GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.52</sub> в атмосфере воздуха. ⊙ – результаты измерений; пунктирная линия – экстраполяция низкотемпературного тренда; □ – приращения энтальпии образца с постоянным содержанием кислорода. На вставке показано изменение кислородной нестехиометрии при нагревании образца в условиях эксперимента и отклонение измеренных значений от низкотемпературного линейного тренда

На рисунке 16 в качестве примера показаны результаты для GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.52</sub>.

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

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

Рассчитанное таким образом  $\Delta_{298}^T H^{\circ}(\delta_0)$  для GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.52</sub> показано на рисунке 16.



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

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

Функция  $C_E$  задаётся следующим образом:

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

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

Таблица 7. Параметры уравнения (26)

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

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

В случае GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.52</sub> температурную зависимость  $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$  разбивали на 3 участка: 298.15-347.2 K, 347.2-750.5 K и >750.5 K, – т.к. в диапазоне от 298 до 1300 K имеет место 3 фазовых перехода. Затем каждый участок описывали линейной зависимостью, из угла наклона которой находили  $C_p$ .

Для всех исследованных RBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>, используя сглаженные значения  $C_p$ , рассчитывали приращение стандартной энтропии при нагревании образца постоянного состава,  $\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0)$ , и приведённую функцию Гиббса,  $\Phi^\circ = S_{298}^\circ - \frac{\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)}{T}$ . Полученные в результате значения суммированы в таблице 8.

Таблица 8. Термодинамические свойства кобальтитов RBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>

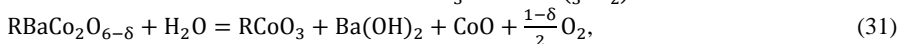
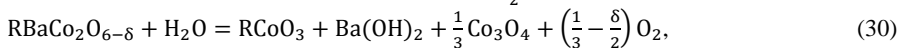
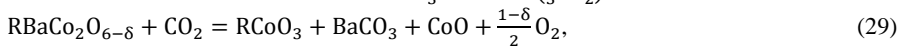
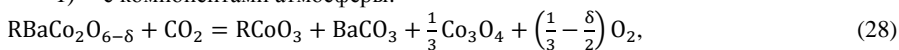
| T / K  | PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.77</sub>  |   |  |                              | NdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.65</sub>   |   |  |                              | GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5.52</sub>   |   |  |                              |
|--------|--|---|--|------------------------------|---|---|--|------------------------------|---|---|--|------------------------------|
|        | Ср / Дж / моль   | $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ / кДж / моль | $\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0)$ / Дж / моль · К | $\Phi^\circ$ / Дж / моль · К | Ср / Дж / моль · К  | $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ / кДж / моль | $\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0)$ / Дж / моль · К | $\Phi^\circ$ / Дж / моль · К | Ср / Дж / моль · К  | $\Delta_{298}^T H^\circ(\delta_0)$ / кДж / моль | $\Delta_{298}^T S^\circ(\delta_0)$ / Дж / моль · К | $\Phi^\circ$ / Дж / моль · К |
| 298.15 | 230.7  | 0   | 0  | 284.10                       | 226.6   | 0   | 0  | 282.60                       | 235.7   | 0   | 0  | 258.90                       |
| 300    | 231.1  | 0.43  | 1.43   | 284.10                       | 227.0   | 0.42  | 1.40   | 282.60                       | 237.7   | 0.44  | 1.47   | 258.90                       |
| 400    | 249.5  | 24.54   | 70.66  | 293.42                       | 244.7   | 24.08   | 69.34  | 291.75                       | 247.2   | 27.66   | 79.69  | 269.44                       |
| 500    | 262.1  | 50.14   | 127.75   | 311.57                       | 256.5   | 49.16   | 125.27   | 309.55                       | 247.2   | 52.38   | 134.86   | 288.99                       |
| 600    | 272.3  | 76.86   | 176.46   | 332.45                       | 266.0   | 75.29   | 172.89   | 330.01                       | 247.2   | 77.10   | 179.93   | 310.32                       |
| 700    | 281.7  | 104.56  | 219.15   | 353.88                       | 274.6   | 102.31  | 214.55   | 350.99                       | 247.2   | 101.82  | 218.03   | 331.47                       |
| 800    | 290.7  | 133.17  | 257.35   | 374.99                       | 282.8   | 130.17  | 251.75   | 371.64                       | 250.8   | 129.81  | 255.39   | 352.03                       |
| 900    | 299.8  | 162.68  | 292.12   | 395.46                       | 290.9   | 158.84  | 285.53   | 391.64                       | 250.8   | 154.89  | 284.93   | 371.73                       |
| 1000   | 309.1  | 193.11  | 324.18   | 415.18                       | 299.1   | 188.32  | 316.60   | 410.88                       | 250.8   | 179.97  | 311.35   | 390.28                       |
| 1100   | 318.7  | 224.48  | 354.09   | 434.12                       | 307.6   | 218.64  | 345.51   | 429.34                       | 250.8   | 205.05  | 335.26   | 407.75                       |
| 1200   | 328.7  | 256.82  | 382.24   | 452.32                       | 316.4   | 249.82  | 372.65   | 447.06                       | 250.8   | 230.13  | 357.08   | 424.20                       |
| 1300   | 339.2  | 290.19  | 408.96   | 469.83                       | 325.6   | 281.90  | 398.33   | 464.09                       | 250.8   | 255.21  | 377.16   | 439.74                       |
|        | $\Delta_f H_{298}^\circ = 2081$ кДж·моль <sup>-1</sup><br>$S_{298}^\circ = 284.1$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup><br>$\Delta_f S_{298}^\circ = 504.1$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup><br>$\Delta_f G_{298}^\circ = 1930.70$ кДж·моль <sup>-1</sup><br>$\Delta_0^{298.15} H^\circ = 42.18$ кДж·моль <sup>-1</sup> |   |  |                              | $\Delta_f H_{298}^\circ = 2105$ кДж·моль <sup>-1</sup><br>$S_{298}^\circ = 282.6$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup><br>$\Delta_f S_{298}^\circ = 491.01$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup><br>$\Delta_f G_{298}^\circ = 1958.61$ кДж·моль <sup>-1</sup><br>$\Delta_0^{298.15} H^\circ = 41.56$ кДж·моль <sup>-1</sup> |   |  |                              | $\Delta_f H_{298}^\circ = 2018$ кДж·моль <sup>-1</sup><br>$S_{298}^\circ = 258.9$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup><br>$\Delta_f S_{298}^\circ = 497.61$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup><br>$\Delta_f G_{298}^\circ = 1869.64$ кДж·моль <sup>-1</sup><br>$\Delta_0^{298.15} H^\circ = 38.67$ кДж·моль <sup>-1</sup> |   |  |                              |

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

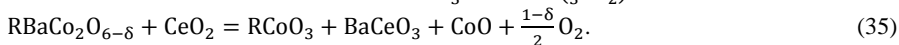
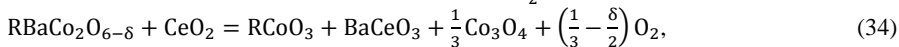
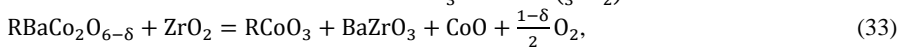
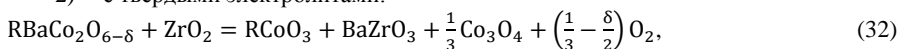
Двойные перовскиты благодаря высоким транспортным характеристикам рассматриваются в качестве весьма перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, поэтому представляет большой практический интерес оценка их термодинамической стабильности по отношению к химическому взаимодействию с распространёнными оксидными твёрдыми электролитами как с кислород-ионной, так и с протонной проводимостью, а также с типичными компонентами рабочей атмосферы, такими как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Такая оценка необходима для понимания долговременного поведения ТОТЭ, т.к. зачастую результаты кратковременных экспериментов по отжигу смесей исследуемых материалов, в значительной степени обусловлены кинетическими затруднениями, характерными для твердофазных взаимодействий, противоречивы и не позволяют делать выводов о долговременном поведении материалов в контакте друг с другом.

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

1) с компонентами атмосферы:



2) с твёрдыми электролитами:



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

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

где  $\Delta_r G_i(T, \delta)$ ,  $\Delta_r G_{i,\delta_0}^\circ(T)$ ,  $R$ ,  $a$ ,  $pX$  – изменение функции Гиббса реакции (28)-(35) при данных температуре и составе,  $6-\delta$ , двойного перовскита; стандартное изменение функции Гиббса реакции при данной температуре и фиксированном содержании кислорода,  $6-\delta_0$ , в двойном перовските; универсальная газовая постоянная; стехиометрический коэффициент перед газообразным кислородом в реакциях (28)-(35); парциальное давление углекислого газа или паров воды, соответственно.  $\Delta_r G_{i,\delta_0}^\circ(T)$  рассчитывали с использованием термодинамических функций для двойных перовскитов с постоянным содержанием кислорода (см. таблицу 8).  $p\text{O}_2$  при расчёте принимали равным 0.21 атм. При этом парциальном давлении кислорода оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  устойчив до температуры 1181 К [16], поэтому реакции (28) и (29) рассматривали

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

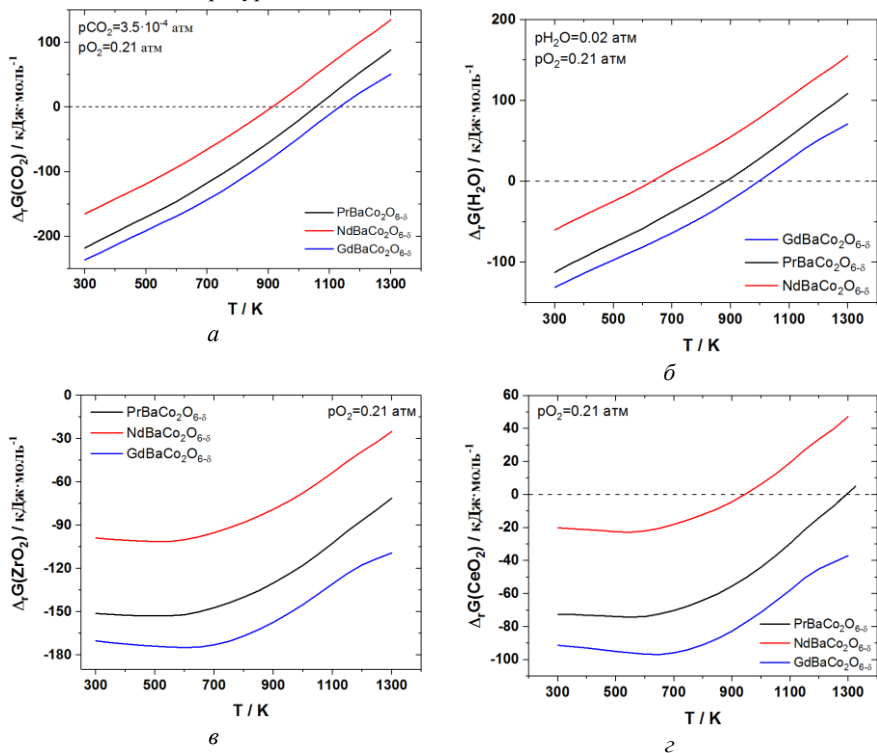


Рисунок 17 – Изменение функции Гиббса реакций (28)-(35) взаимодействия двойных перовскитов с  $\text{CO}_2$  (а),  $\text{H}_2\text{O}$  (б),  $\text{ZrO}_2$  (в) и  $\text{CeO}_2$  (г) в зависимости от Т. При  $T \leq 1188$  К  $\Delta_r G_i$  соответствует реакции, в которой участвует  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , при  $T > 1188$  К –  $\text{CoO}$ .

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

Наиболее неблагоприятная ситуация имеет место в случае взаимодействия с  $\text{ZrO}_2$ , т.к. изменение функции Гиббса во всём рассмотренном диапазоне температур отрицательно для всех исследованных двойных перовскитов.

В случае  $\text{CeO}_2$ , 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  $\text{CeO}_2$ , правда, стоит отметить, что эта граничная температура находится за пределами рабочего диапазона среднетемпературного топливного элемента (770-1073 К). Что касается  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , то этот двойной перовскит должен химически

взаимодействовать с  $\text{CeO}_2$  при всех исследованных температурах, как видно из рисунка 17.

Изменение функции Гиббса с температурой в реакциях взаимодействия кобальтитов с газообразными  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  ведёт себя подобно  $\Delta_r G_i$  в случае взаимодействия с  $\text{CeO}_2$  с той разницей, что граничная температура, при которой двойные перовскиты оказываются устойчивыми в контакте с рассматриваемыми газами значительно ниже, чем для взаимодействия с  $\text{CeO}_2$ , и для  $\text{H}_2\text{O}$  она ниже, чем для  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, проведённые расчёты показывают, что изучаемые двойные перовскиты в общем имеют невысокую стабильность в диапазоне средних температур, 700-1100 К, в котором их предполагается использовать в ТОГЭ. По-видимому, единственными твердыми электролитными материалами, с которыми они не будут химически взаимодействовать, являются цирконаты и цераты бария. Последние являются известными протонными проводниками, проводимость в которых возникает за счёт протекания в диапазоне средних температур процесса гидратации, т.е., если от  $\text{CO}_2$  можно сравнительно легко избавиться, пропустив газ, омывающий катод, через подходящий адсорбент, то избежать присутствия паров воды в катодном пространстве не представляется возможным. В результате можно ожидать, что будет происходить

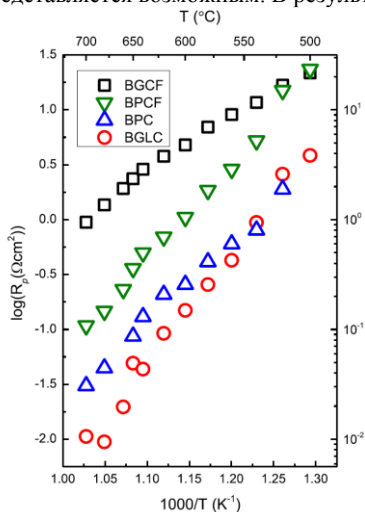


Рисунок 18 – Поляризационное сопротивление катодов  $\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$  (BPCF),  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$  (BGCF),  $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (BGLC),  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (BPC) в контакте с твердым электролитом  $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ . Атмосфера – увлажнённый кислород,  $p_{\text{O}_2}=1$  атм,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.027$  атм.

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

Кроме того, можно предположить, что на начальных стадиях, электрохимические характеристики катодов на основе кобальтитов  $\text{R}(\text{Ba})\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ , не должны существенно ухудшаться. Действительно, образующиеся кобальтиты  $\text{RCoO}_3$  имеют высокую общую электропроводность [17], а  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 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  $\text{R}(\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta})$  не зашёл слишком далеко. Действительно, исследование поляризационного сопротивления катодов на основе двойных перовскитов в контакте с протон-проводящим твёрдым электролитом  $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  показывает, как видно из рисунка 18, что поляризационное сопротивление катодов на основе железозамещённых двойных перовскитов ( $\text{PrBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ ) оказывается выше, чем у соответствующих кобальтитов, не содержащих железа ( $\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ,  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ). При этом первые имеют более низкую энтальпию образования, чем вторые, и, следовательно (при условии, что энтропии замещённых и не замещённых образцов сопоставимы), должны иметь меньшее сродство к химическому взаимодействию с парами воды. Хотя в настоящей работе (см. рисунок 19), как и в [18-20], наблюдалась "гидратация" различных двойных перовскитов, которую можно интерпретировать как

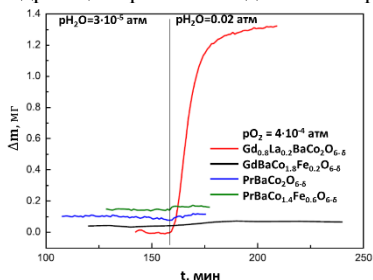


Рисунок 19 – Изменение массы различных образцов двойных перовскитов при 673 К после переключения атмосферы с сухого аргона на увлажнённый. Стартовый вес образца ~2.5 г.

внедрение молекул воды в их кристаллическую решётку и заполнение вакансий кислорода, в пользу приведенных выше рассуждений говорят результаты детальных исследований методом вторичной ионной масс-спектрометрии [18,21] с профилированием по глубине образца. Было установлено [18,21], что в объёме образца двойного перовскита атомов водорода не обнаруживается, все они локализируются 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 его продуктов, содержащих водород [18,21]. Таким образом, наряду с другими факторами, гипотеза о положительном влиянии химического взаимодействия с водой на электрохимические характеристики катодов на основе двойных перовскитов вполне имеет право на существование, а природа низкого поляризационного сопротивления должна исследоваться и обсуждаться в том числе в контексте термодинамической стабильности материала в конкретных рабочих условиях.

### Заключение

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

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

- значительно сильнее. Даже небольшая её добавка приводит к значительному уменьшению как  $\Delta\bar{h}_O$ , так и  $\Delta\bar{s}_O$ .
9. С использованием данных по кислородной нестехиометрии впервые выполнен анализ равновесия точечных дефектов в решётке двойных перовскитов, установлена модель дефектной структуры, позволяющая адекватно описать поведение кислородной нестехиометрии с температурой и парциальным давлением кислорода, в ряду двойных перовскитов впервые определены термодинамические параметры квазихимических реакций. Показано, что они закономерно изменяются в ряду двойных перовскитов от  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  до  $\text{Ho(Y)BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от радиуса катиона РЗЭ. При этом с уменьшением последней 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 возрастая 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  $\text{R}(\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta})_2$  с R – La, Pr, Nd, Gd при 298 К. Впервые построена их зависимость от содержания кислорода в указанных образцах.
  11. Впервые измерена изобарная теплоёмкость  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ ,  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$ ,  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.62}$ ,  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ ,  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.33}$  при низких температурах в диапазоне 2-350 К. Выполнена её экстраполяция к 0 К и впервые рассчитана стандартная энтропия при 298.15 К, определены температуры фазовых переходов, связанных с магнитным поведением исследованных двойных перовскитов.
  12. Впервые предложена эмпирическая формула, позволяющая выполнять оценку энтропии кобальтитов  $\text{R}(\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta})_2$  при 298.15 К с неопределённостью ~1.5-2.0%. По этой формуле оценены значения стандартной энтропии  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5.92}$ ,  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.54}$ ,  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ ,  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.40}$ ,  $\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.35}$ . Для  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ,  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  впервые определены приращения энтальпии при нагревании этих сложных оксидов в атмосфере воздуха. Показано, что кислородный обмен вносит существенный вклад в измеряемые значения приращения энтальпии, которые были скорректированы, используя результаты анализа дефектной структуры, для учёта изменения содержания кислорода при нагревании указанных оксидов в атмосфере воздуха. Впервые рассчитаны изобарные теплоёмкости  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.77}$ ,  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.65}$  и  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  в диапазоне высоких температур 298-1273 К. Обсуждена природа фазового перехода ромбической модификации  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  в тетрагональную. Показано, что энтропии этого перехода может быть оценена как изменение конфигурационной составляющей вследствие упорядочения вакансий кислорода.



Результаты исследования термодинамически свойств кобальтитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-8}$  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.

### Список цитированной литературы

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

11. Gutowska M.U., Wieckowsky J., Szewczyk A., Kolesnik S., Dabrowski B., Kowalczyk M., Pietos J., Nedelko N., Minikayev R. Thermal properties of the  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  compositions ( $0 \leq x \leq 0.2$ ). // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 670. – P. 175-181.
12. Jiráček Z., Hejtmánek J., Knížek K., Maryško M., Novák P., Šantavá E., Naito T., Fujishiro H. Ground-state properties of the mixed-valence cobaltites  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  and  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – 216006 (12pp).
13. Knížek K., Jiráček Z., Novák P., de la Cruz C. Non-collinear magnetic structures of  $\text{TbCoO}_3$  and  $\text{DyCoO}_3$  // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 28. – P. 26-30.
14. Jiráček Z., Hejtmánek J., Knížek K., Novák P., Šantavá E., Fujishiro H. Magnetism of perovskite cobaltites with Kramers rare-earth ions // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115. – 17E118 (3pp).
15. Novák P., Knížek K., Maryško M., Jiráček Z., Kuneš J. Crystal field and magnetism of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in orthorhombic perovskites // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – 446001 (8pp).
16. Mayer N.A., Cupid D.M., Adam R., Reif A., Rafaja D., Seifert H.J. Standard enthalpy of reaction for the reduction of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to  $\text{CoO}$  // *Thermochimica Acta*. – 2017. – V. 652 – P. 109-118.
17. Hashimoto H., Kusunose T., Sekino T. Influence of ionic sizes of rare earths on thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxides  $\text{RCoO}_3$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 484. – P. 246-248.
18. Téllez Lozano H., Druce J., Cooper S.J., Kilner J.A. Double perovskite cathodes for proton-conducting ceramic fuel cells: are they triple mixed ionic electronic conductors? // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – V. 18. – P. 977-986.
19. Grimaud A., Mauvy F., Bassat J.M., Fourcade S., Rocheron L., Marrony M., Grenier J.C. Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as  $\text{H}^+$ -SOFC Cathodes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – P. B683-B694.
20. Goupil G., Delahaye T., Sala B., Lefebvre Joud F., Gauthier G. Selection and study of basic layered cobaltites as mixed ionic–electronic conductors for proton conducting fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 263. – P. 15-22.
21. Leonard K., Druce J., Thoretton V., Kilner J.A., Matsumoto H. Exploring mixed proton/electron conducting air electrode materials in protonic electrolysis cell // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 319. – P. 218-222.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

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

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

3. Ivanov I.L., Tsvetkov D.S. The crystal structure and oxygen nonstoichiometry of layered perovskites  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$ ) // *Physics of Particles and Nuclei Letters*. – 2011. – Т. 8. – №10. – P. 1056-1057. (0.125 п.л./0.063п.л.) Scopus, WoS
4. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Y. Oxygen nonstoichiometry, crystal and defect structure of the double perovskite  $GdBaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 2012. – Т. 218. – P. 13-17. (0.31 п.л./0.10п.л.) Scopus, WoS
5. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Y. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – Т. 199. – P. 154-159. (0.25 п.л./0.083п.л.) Scopus, WoS
6. Tsvetkova N.S., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S. Investigation of  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.2$ ) –  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Т. 243. – P. 403-408. (0.25 п.л./0.083п.л.) Scopus, WoS
7. Zuev A.Y., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Oxygen Nonstoichiometry, Defect Structure, Thermal and Chemical Expansion of Pseudo-Cubic  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$  and Double Perovskite  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Т. 161. – №11. – P. F3032-F3038. (0.44 п.л./0.15п.л.) Scopus, WoS
8. Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Tsvetkova N.S., Sereda V.V., Kiselev E.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites  $REBaCo_2O_{6-\delta}$  ( $RE=Gd, Pr$ ) // *Thermochimica Acta*. – 2014. – Т. 578. – P. 28-32. (0.31 п.л./0.052п.л.) Scopus, WoS
9. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  double perovskites // *Dalton Transactions*. – 2014. – Т. 43. – №31. – C. 11862-11866. (0.31 п.л./0.078п.л.) Scopus, WoS
10. Tsvetkov D.S., Ananjev M.V., Eremin, V.A., Zuev, A., Kurumchin, E. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite  $GdBaCo_2O_{6-\delta}$  // *Dalton Transactions*. – 2014. – Т. 43. – №42. – C. 15937-15943. (0.44 п.л./0.088п.л.) Scopus, WoS
11. Tsvetkov D.S., Tsvetkova N.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu.  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  -  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  Composite Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *ECS Transactions*. – 2015. – Т. 68. – №1. – C. 965-976. (0.75 п.л./0.125п.л.) Scopus, WoS
12. Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S., Argirisus, C., Sourkouni, G., Prunte, S., Norby, T. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells // *Solid State Ionics*. – 2015. – Т. 278. – C. 120-132. (0.81 п.л./0.10п.л.) Scopus, WoS
13. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Mechano-Chemical Coupling in Double Perovskites as Energy Related Materials // *ECS Transactions*. – 2016. – Т. 72. – №24. – C. 21-35. (0.94 п.л./0.188п.л.) Scopus, WoS
14. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Т. 4. – №5. – C. 1962-1969. (0.5 п.л./0.125п.л.) Scopus, WoS
15. Telegin S.V., Zuev A.Yu., Naumov S.V., Patrakov E.I., Tsvetkov D.S. Synthesis, Single Crystal Growth, and Properties of Cobalt Deficient Double Perovskite  $EuBaCo_{2-x}O_{6-\delta}$

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

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

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

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

Центр оперативной печати ООО ПолиПринт