

На правах рукописи



Сунцов Алексей Юрьевич

**ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО КОБАЛЬТИТА
ПРАЗЕОДИМА И БАРИЯ**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,
чл.-корр. Российской академии наук
Кожевников Виктор Леонидович
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Леонидов Илья Аркадьевич
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Уваров Николай Фавстович
ФГБУН Институт химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения РАН

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Шехтман Георгий Шаевич
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения РАН


Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита состоится 26 февраля 2014 г. в 14:00 на заседании диссертационного
совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела
УрО РАН по адресу: ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990.

С диссертацией можно ознакомиться в ФГБУН Центральной научной
библиотеке Уральского отделения РАН.

Автореферат разослан « 24 » января 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

 Дьячкова Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Совершенствование методов получения кислорода из воздуха имеет исключительное значение для улучшения экономики широкого круга процессов химического синтеза. Одним из интенсивно развиваемых подходов в этом направлении является разработка каталитических и электрохимических устройств, позволяющих выделять чистый кислород и поставлять его в реакционную зону для получения полезных продуктов оксосинтеза, парциального окисления, окислительного связывания. Значительный интерес представляют устройства, позволяющие преобразовывать химическую энергию топлива непосредственно в электрическую энергию. Соответствующее твердотельное устройство – топливный элемент (ТОТЭ), состоит из анода, на поверхности которого происходит процесс окисления газообразного топлива, твёрдого электролита с кислородной проводимостью и катода, находящегося в контакте с воздухом. Для повышения эффективности конверсии энергии и компактности топливного элемента электродные материалы должны иметь высокие параметры электронно-ионного переноса. Отличие в требованиях, предъявляемых к аноду и катоду, главным образом заключается в стабильности материалов в восстановительных и окислительных условиях. Двойные кобальтиты РЗЭ и бария с перовскитоподобной структурой демонстрируют высокие значения электронной и кислород-ионной проводимости уже при температуре 500 °С [1], что позволяет использовать их в ТОТЭ при умеренных температурах. При этом наличие связей Со-О, весьма чувствительных к восстановительной атмосфере, затрудняет использование двойных кобальтитов в качестве анодов, поэтому они рассматриваются только в качестве основы катодных материалов. Альтернативным направлением использования двойных кобальтитов являются мембранные технологии для получения чистого кислорода из воздуха. Селективность мембран по кислороду определяется механизмом ионного транспорта в материале, что позволяет получать кислород высокой степени чистоты. Благодаря наличию упорядоченных кислородных вакансий в структуре двойных кобальтитов [2] эти материалы могут обеспечивать высокие скорости переноса кислорода через керамическую мембрану.

Поскольку параметры электропереноса в сложных оксидах напрямую зависят от дефектов кристаллической структуры в конкретных равновесных условиях, то весьма полезным инструментом для понимания свойств двойных кобальтитов и разработки материалов на их основе являются модели, связывающие параметры внешней среды с энергетическими и статистическими характеристиками дефектного состояния. Заметим, что в текущей литературе основное внимание уделено изучению структурных, магнитных и электрофизических свойств двойных кобальтитов при температурах ниже 100 °С. Однако вплоть до настоящего времени отсутствуют модельные представления, дающие достаточно адекватное описание равновесия дефектов в двойных кобальтитах при повышенных температурах в широком диапазоне парциальных давлений кислорода в газовой фазе.

С решением обозначенных проблем связан предмет настоящего диссертационного исследования. Для решения поставленных задач использован комплексный подход, основанный на анализе корреляций типа «состав – структура – свойство», а также применении современных методик проведения эксперимента, сбора и обработки статистически достоверных данных. Актуальность и важность проблематики подтверждена включением её отдельных разделов в планы научных исследований ИХТТ УрО РАН в соответствии с «Программой научных исследований государственных академий наук на 2006–2012 годы», а также поддержкой работы грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 04-03-32948, № 12-03-31570 мол_а).

Цель работы - получение двойных кобальтитов на основе $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, исследование их физико-химических свойств, изучение особенностей электронного транспорта и описание дефектной структуры при изменении внешних условий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез, определение структурных параметров двойного кобальтита празеодима и бария, а также твёрдых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x \leq 1.0$).
2. Изучение кислородной нестехиометрии $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) в зависимости от парциального давления кислорода и температуры.

3. Исследование термодинамических параметров равновесия твёрдых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) с кислородом газовой фазы.
4. Измерение электропроводности соединений из области твёрдых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода и температуры.
5. Определение основных особенностей дефектной структуры $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) и их взаимосвязи с кристаллической структурой и параметрами электронно-ионного переноса.

Научная новизна.

Показано, что частичное замещение кобальта на медь в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ приводит к уменьшению области гомогенности и общего содержания кислорода. Образование полиэдров CuO_5 при замещении кобальта медью приводит к интенсификации разупорядочения кислородной подрешетки. Установлено, что равновесие дефектов в двойном кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \rightarrow 0$ определяется реакцией окисления ионов кобальта $2+$. При средних содержаниях кислорода, т.е. в окрестности точки $\delta = 0.5$, существенный вклад в равновесие дефектов вносит реакция диспропорционирования ионов кобальта $3+$. При $\delta \rightarrow 1$ равновесие дефектов в основном определяется реакцией окисления ионов кобальта $3+$. Показано, что при высоких температурах носителями заряда в двойных кобальтитах являются электронные дырки, а электроперенос осуществляется поляронами малого радиуса.

Практическая значимость работы.

Полученные соединения перспективны в качестве мембран для сепарации кислорода. Поскольку такие материалы стабильны при повышенных температурах и давлении кислорода более 10^{-6} атм, то они могут быть пригодны для свинг-процессов окисления углеводородов и генерации чистого кислорода в малотоннажных установках. Также двойные кобальтиты могут использоваться в разработках по созданию катодов ТОТЭ. В настоящем исследовании показано, что изменение химического состава кобальтита при допировании медью приводит к усилению разупорядочения кислородной подрешётки и способствует интенсификации ионного транспорта, незначительно влияя при этом на электронную проводимость и

термомеханические свойства. Такой эффект является полезным для повышения эффективности топливных элементов, работающих в области температур 500-600 °С.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Особенности структуры твёрдых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$).
- Особенности кислородной нестехиометрии в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.
- Особенности электронного транспорта в кобальтатах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$).
- Особенности равновесия дефектов в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Личный вклад автора.

Основная часть результатов, приведенных в диссертации, получена самим автором или при его непосредственном участии. Непосредственно автором проведен синтез твердых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$, проведены структурная аттестация, дилатометрические измерения, изучена кислородная нестехиометрия методами кулонометрического титрования и термогравиметрии, проведены измерения электропроводности полученных соединений. Описание дефектной структуры, включающее расчеты параметров дефектообразования, парциальных термодинамических функций кислорода и статистико-термодинамическое моделирование осуществлены автором самостоятельно. Также автором был проведен сравнительный анализ экспериментальных данных по изучению электротранспортных свойств и модельных представлений об особенностях дефектной структуры. Отдельные эксперименты были проведены совместно с соавторами опубликованных работ. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проведено автором совместно с научными руководителями и соавторами.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были доложены на 5-й международной конференции «Inorganic Materials» (Любляна, Словения, 2006), VI семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2006), XVII-й Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2007), 9-м международном совещании

«Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 2008), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008), 12 международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2009), 10 международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2010), Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев – 2013» (Санкт-Петербург, 2013), 19-й Международной конференции по ионике твёрдого тела «Solid State Ionics» (Киото, Япония, 2013).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, четырех глав, посвященных описанию экспериментов и обсуждению полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 137 страницах и содержит 53 рисунка, 6 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 134 ссылки.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных и описанию кислородной нестехиометрии, термодинамических и электрофизических свойств двойных кобальтитов. Представлены особенности изменения структуры в зависимости от содержания кислорода, и приведены условия образования соединений. Показано, что величина кислородной нестехиометрии в двойных кобальтитах может изменяться в широком интервале $0 \leq \delta \leq 1$ в зависимости от температуры, парциального давления

кислорода, а также радиуса лантаноида и допантов в кобальтовой подрешетке. Особое внимание уделено работам, посвященным описанию дефектной структуры двойных кобальтитов с помощью имеющихся модельных представлений. Продемонстрировано влияние химического состава двойных кобальтитов на изменение коэффициента термического расширения в зависимости от температуры. Приведена информация о влиянии катионного состава двойных кобальтитов на электропроводность и термоэдс. Приведены аргументы в пользу выбора допанта. В конце литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведены условия синтеза двойных кобальтитов и описаны основные методы исследования.

Соединения из области твёрдых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ были получены методом твердофазного синтеза на воздухе из стехиометрических смесей оксидов Pr_6O_{11} , Co_3O_4 , CuO , а также карбоната бария BaCO_3 . Отжиг кобальтитов проводили в интервале температур 800–1120 °С. Плотность образцов составила ~92% от теоретической.

Метод рентгенофазового анализа (РФА) использовали для идентификации природы исходных реактивов, промежуточных соединений, контроля однофазности конечных продуктов, а также установления границ области гомогенности твёрдых растворов. Анализ спектров дифракции, полученных с помощью дифрактометра ДРОН 2.0 (излучение CuK_α , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), и расчёт структурных параметров проводили с использованием метода Ритвелда при помощи программного пакета FullProf.

Содержание кислорода в полученных образцах определяли методом термогравиметрии. Эксперименты проводили при помощи термоанализатора TG - DTA - 92 (Setaram) в атмосфере воздуха, а также в восстановительной газовой смеси 5% H_2 - 95% He при температурах 700–1000°С. Соответствующая потеря массы при нагревании в такой атмосфере была использована для расчёта величины кислородной нестехиометрии в исходных образцах.

Измерение равновесного содержания кислорода в оксидах в зависимости от температуры и парциального давления кислорода над образцом проводили методом кулонометрического титрования. Эксперименты были проведены с

использованием двойной электрохимической ячейки, обеспечивающей высокую точность определения содержания кислорода в оксиде $\Delta\delta = \pm 0.001$. Подробное описание устройства и методики эксперимента изложены в работе [3]. Измерения были проведены в изотермическом режиме в диапазоне температур 650 – 950 °С, разность между изотермами составила 50°. В условиях эксперимента парциальное давление кислорода варьировалось в пределах $3 \cdot 10^{-6} - 1$ атм. Для привязки данных кулонометрического титрования по абсолютным значениям в качестве реперной точки было выбрано содержание кислорода в исходных кобальтитах, определённое методом термогравиметрии.

Электропроводность соединений в зависимости от температуры и парциального давления кислорода измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. Величину термоэдс определяли в образце, расположенном вдоль естественного градиента печи. Установка для исследования электропроводности и термоэдс оксидных соединений позволяла проводить измерения в изобарическом режиме в интервале температур 300 – 1100°С или в изотермическом режиме в интервале температур 600 – 1100°С. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью электрохимической ячейки из $ZrO_2(Y_2O_3)$, имеющей кислородный насос и датчик парциальных давлений кислорода. Критерием равновесия в системе "образец – газовая фаза" являлось постоянство значений проводимости и термоэдс при фиксированной температуре и парциальном давлении.

Третья глава содержит результаты исследования структуры и кислородной нестехиометрии в двойных кобальтитах $PrBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$. Данные рентгеновской дифракции подтверждают образование твердых растворов в пределах содержания меди $0 \leq x \leq 1.0$. Анализ дифракционных спектров показывает, что структура двойных кобальтитов описывается в рамках орторомбической ячейки с пространственной группой $R\bar{m}m$. Увеличение концентрации меди сопровождается ростом параметров элементарной ячейки (рисунок 1), что, в первую очередь, связано с бóльшим радиусом катионов Cu^{2+} (0.65 Å), по сравнению с Co^{3+} (0.61 Å). Кроме того, при гетеровалентном замещении кобальта на медь согласно схеме (1):



должны возникать дополнительные кислородные вакансии в плоскости PrO_8 , что способствует увеличению кулоновского отталкивания между плоскостями $\text{Co}(\text{Cu})\text{O}_2$ и расширению кристаллической решётки вдоль оси c . Схема замещения (1) действительно подтверждается данными термогравиметрии в восстановительной атмосфере (рисунок 2), из которых

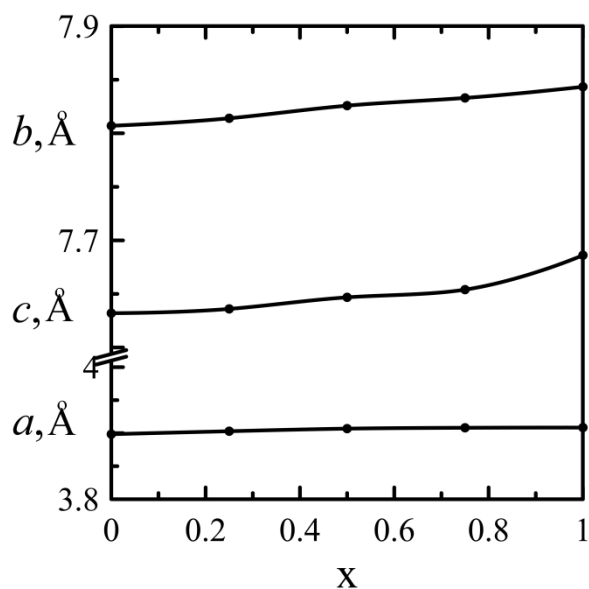


Рисунок 1 – Изменение параметров элементарной ячейки в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

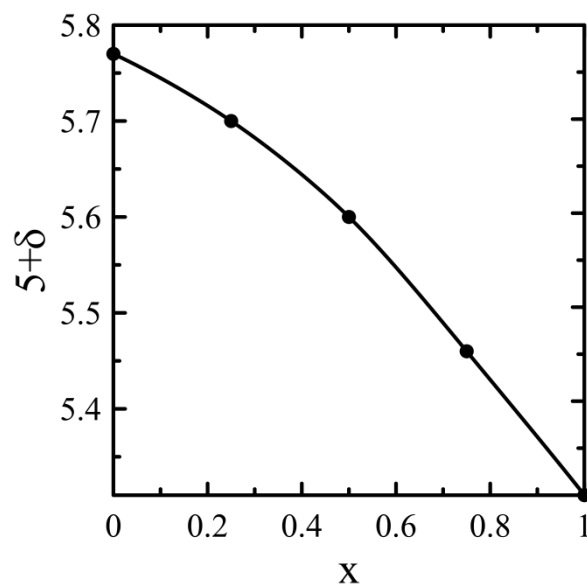


Рисунок 2 – Изменение содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

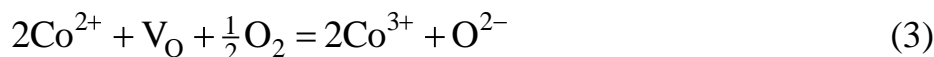
видно монотонное уменьшение содержания кислорода в кобальтитах с увеличением концентрации меди.

Исследование кислородной нестехиометрии в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе показывает, что при увеличении содержания меди в образцах происходит не только уменьшение общего содержания кислорода в твердом растворе, но и уменьшение количества кислорода в кристаллической решетке, способного к обратимому обмену с газовой фазой. Эксперименты показывают также, что при увеличении концентрации меди в образцах понижается термодинамическая стабильность структуры двойного перовскита, тогда как исходный кобальтит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $650 - 950^\circ\text{C}$ остаётся стабильным вплоть до $3.2 \cdot 10^{-5}$ атм.

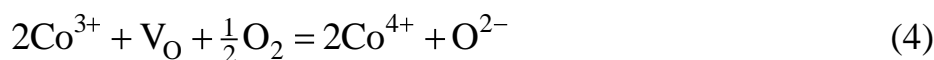
В четвертой главе представлены результаты исследования дефектной структуры и термодинамических свойств. Важной особенностью, влияющей на свойства кобальтитов, является склонность ионов кобальта $3+$ к диспропорционированию:



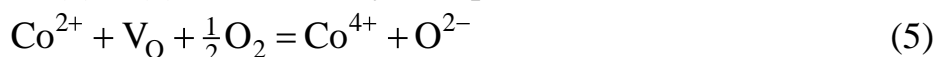
Этот внутренний (*intrinsic*) процесс обеспечивает образование ионов Co^{4+} в структуре и позволяет объяснить значительный уровень дырочной проводимости, а также положительный знак термоэдс. При низких значениях кислородной нестехиометрии в кобальтитах можно полагать, что основной реакцией образования дефектов является гетерофазный (*extrinsic*) процесс окисления ионов Co^{2+} :



При приближении к высококислородной границе существования, $\delta = 1$, наиболее вероятной реакцией дефектообразования представляется гетерофазный процесс окисления ионов Co^{3+} :



Суммируя уравнения (3) и (4), можно получить реакцию:



Вводя обозначения n , z и p для концентраций ионов кобальта Co^{2+} , Co^{3+} и Co^{4+} в кобальтите, соответственно, можно записать константу равновесия реакции (2) в виде:

$$K_D = \frac{n \cdot p}{z^2} \quad (6)$$

Формулу двойного перовскита при введении меди в самом общем случае можно представить как $\text{PrBaCo}_n^{2+}\text{Co}_z^{3+}\text{Co}_p^{4+}\text{Cu}_k^{1+}\text{Cu}_m^{2+}\text{Cu}_f^{3+}\text{O}_{5+\delta}$. Учет всех зарядовых состояний катионов кобальта и меди значительно усложняет моделирование дефектной структуры твердых растворов. Поэтому необходимо ввести обоснованные допущения, которые позволят провести расчет равновесия дефектов с минимальными ошибками. В этом контексте важный результат получен в работе [4], где установлено, что двойные кобальтиты $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ содержат катионы меди в единственном состоянии окисления 2+, тогда как ионы кобальта присутствуют в зарядовых состояниях 2+, 3+ и 4+. Это позволяет предполагать, что и двойной кобальтит с празеодимом следует представить в виде $\text{PrBaCo}_n^{2+}\text{Co}_z^{3+}\text{Co}_p^{4+}\text{Cu}_x^{2+}\text{O}_{5+\delta}$. В таком случае условия баланса узлов в В-подрешетке и электронейтральности принимают вид:

$$n + z + p + x = 2 \quad (7)$$

$$p = n + x + 2\delta - 1 \quad (8)$$

Использование уравнений (6-8) позволяет найти выражения концентраций ионов кобальта как функции от содержания кислорода:

$$n = \frac{4K_D + 8K_D \cdot \delta - 2\delta + 1 - x - \sqrt{D}}{8K_D - 2} - 2\delta + 1 - x \quad (9)$$

$$z = \frac{4K_D + 8K_D \cdot \delta - 2\delta + 1 - x - \sqrt{D}}{4K_D - 1} + 2\delta + 1 \quad (10)$$

$$p = \frac{4K_D + 8K_D \cdot \delta - 2\delta + 1 - x - \sqrt{D}}{8K_D - 2} \quad (11)$$

где

$$D = K_D(12 - 16 \cdot x \cdot \delta - 8 \cdot x - 16 \cdot \delta^2 + 16 \cdot \delta) + 1 - 2x - 4\delta + x^2 + 4x \cdot \delta + 4\delta^2 \quad (12)$$

Поскольку концентрация кислородных вакансий $[V_O]$ в кобальтите связана с индексом нестехиометрии δ простым соотношением $[V_O] = 1 - \delta$, то константу реакции (5) можно записать в виде

$$K_{Ox} = \frac{p \cdot (5 + \delta)}{n \cdot (1 - \delta) \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (13)$$

Это соотношение определяет зависимость равновесного давления кислорода от концентраций зарядовых состояний кобальта и температуры:

$$p_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{K_{Ox}} \cdot \frac{(5 + \delta) \cdot p}{(1 - \delta) \cdot n} \quad (14)$$

Варьируя независимые параметры K_{Ox} и K_D , можно получить численные значения для n , z и p во всем диапазоне изменений δ , а также определить значения равновесного давления кислорода над кобальтитом. Результатом такого фитинга являются температурные зависимости констант равновесия (рисунок 3), которые позволяют наилучшим образом описать экспериментальные данные (рисунок 4). Линейная форма графиков на рисунке 3 позволяет непосредственно определить изменения стандартных энтальпий, ΔH_j° , и энтропий, ΔS_j° , соответствующих химических реакций на основе использования известного термодинамического соотношения:

$$-RT \ln K_j = \Delta G_j^\circ = \Delta H_j^\circ - T\Delta S_j^\circ \quad (15)$$

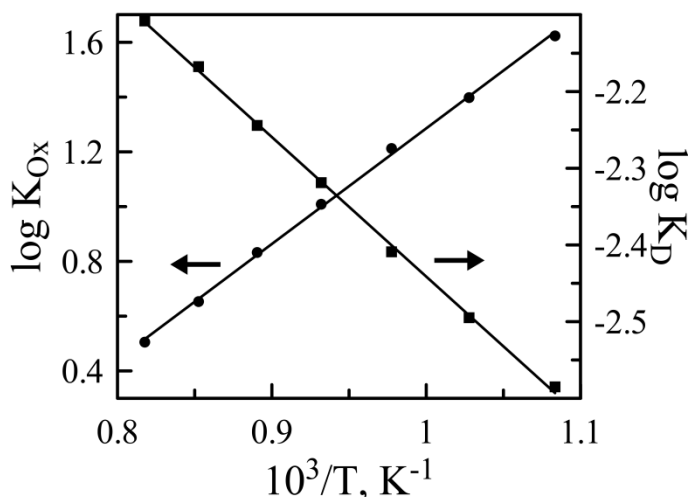


Рисунок 3 – Температурные зависимости констант реакций дефектообразования в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

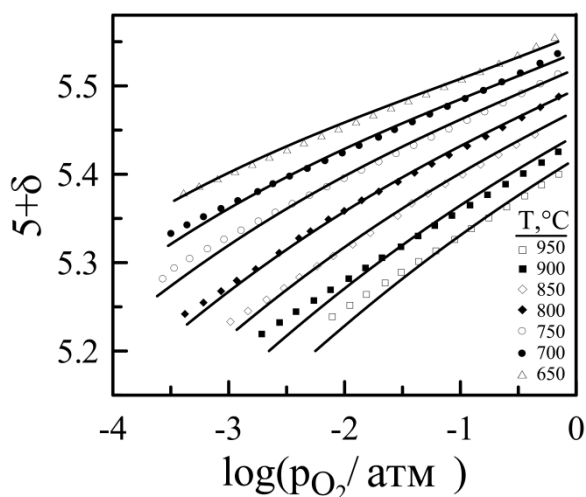


Рисунок 4 - Сопоставление результатов модельных расчётов по уравнению 14 (линии) и экспериментальной $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграммы (символы) для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Результаты обработки данных на рисунке 3 методом наименьших квадратов приведены в таблице 1. Полученная величина энтальпии реакции диспропорционирования (35 кДж/моль) близка к таковой в структурно родственном $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (37 кДж/моль) [5], что подтверждает правильность предложенной модели.

Использование найденных констант равновесия позволяет рассчитать из уравнений (9-11) концентрации ионов Co^{2+} , Co^{3+} и Co^{4+} в зависимости от нестехиометрии (рисунок 5) и парциального давления кислорода (рисунок 6). Наиболее значительные изменения концентрации ионов кобальта происходят вблизи $\delta = 0.5$.

Таблица 1 – Значения ΔH° и ΔS° для реакций дефектообразования (2-5)

Реакция	ΔH° , кДж·моль ⁻¹	ΔS° , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$	35±4	-12±2
$2\text{Co}^{2+} + \text{V}_\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Co}^{3+} + \text{O}^{2-}$	-115±9	-43±2
$2\text{Co}^{3+} + \text{V}_\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Co}^{4+} + \text{O}^{2-}$	-45±4	-67±5
$\text{Co}^{2+} + \text{V}_\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Co}^{4+} + \text{O}^{2-}$	-80±5	-55±3

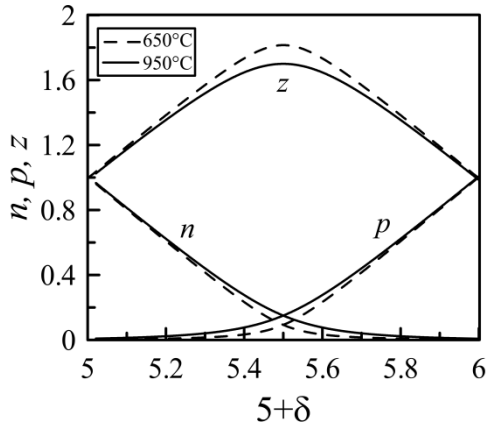


Рисунок 5 - Изотермические зависимости концентрации ионов кобальта от содержания кислорода в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

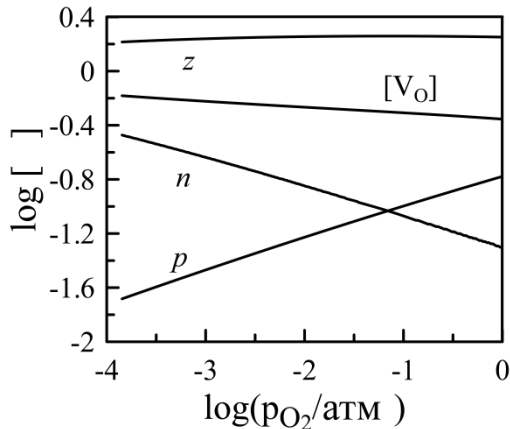


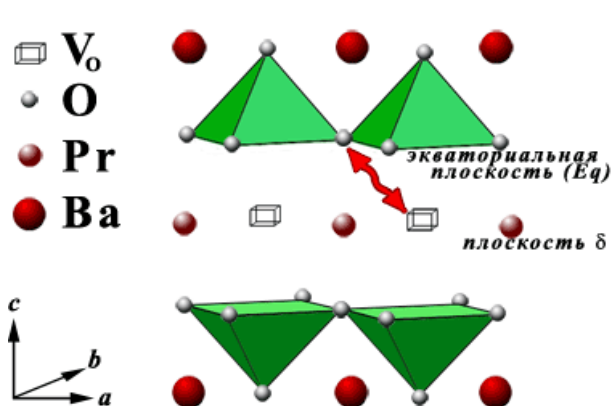
Рисунок 6 - Изотермические зависимости концентрации ионов кобальта и кислородных вакансий в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от давления кислорода при 650 °С

Увеличение температуры приводит к увеличению содержания катионов Co^{2+} и Co^{4+} за счет уменьшения концентрации ионов Co^{3+} . Концентрация ионов Co^{2+} изменяется как $n \approx 1 - 2\delta$ при $\delta \rightarrow 0$. В противоположном пределе, при $\delta \rightarrow 1$, концентрация катионов Co^{4+} изменяется как $p \approx 2\delta - 1$. Расчёт по уравнениям (9) и (11)

показывает, что при $\delta = 0.5$ концентрация катионов Co^{2+} и Co^{4+} достигает 0.05 на формульную единицу $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при температуре около 500 °С, соответствующей нижней границе стабильности тетрагональной структуры. Дальнейшее понижение температуры приводит к подавлению реакции (2). При этом концентрация электронных и дырочных дефектов становится настолько малой, что практически исключает возможность их обнаружения прямыми спектральными методами.

Использование предложенной модели позволяет достаточно хорошо описать основной массив данных на $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграмме (рисунок 4). В то же время можно наблюдать некоторые, нарастающие с температурой, отклонения результатов расчёта и эксперимента. Расхождения становятся ещё более существенными при анализе свойств образцов, допированных медью. Это показывает, что для более полного описания дефектного равновесия в двойных кобальтитах требуется учёт дополнительных процессов образования дефектов. Наиболее естественным представляется предположение о перераспределении ионов кислорода внутри анионной подрешётки. Простейшим вариантом такого разупорядочения на атомарном уровне является переход одного из четырёх

ионов кислорода из позиций в слоях CoO_2 в кислородную вакансию в слое PrO_δ (рисунок 7). Этот процесс можно представить уравнением:



где $\text{O}_{\text{Eq}}^{2-}$ – ион кислорода в экваториальной плоскости, O_δ^{2-} – ион кислорода в плоскости PrO_δ , а символы V_δ и V_{Eq} обозначают вакансии в соответствующих плоскостях. Реакция (16) приводит к повороту пирамиды CoO_5 на 90° . При этом содержание кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ не изменяется, и возникают дефекты в экваториальных позициях. Соответственно, условие

баланса узлов кислорода в плоскости PrO_δ будет иметь вид

$$[\text{V}_\delta] + [\text{O}_\delta] = 1 \quad (17)$$

Аналогично, баланс анионных узлов в экваториальной плоскости может быть записан как:

$$[\text{V}_{\text{Eq}}] + [\text{O}_{\text{Eq}}] = 4 \quad (18)$$

Поскольку апексный кислород в плоскости BaO имеет большую энергию химического связывания с ионами бария и не оказывает влияния на равновесие дефектов, то распределение кислорода в экваториальной плоскости и в плоскости PrO_δ ограничено условием

$$[\text{O}_{\text{Eq}}] + [\text{O}_\delta] = 4 + \delta \quad (19)$$

Выражение для константы равновесия реакции (16) можно записать как

$$K_{\text{OD}} = \frac{[\text{V}_{\text{Eq}}] \cdot [\text{O}_\delta]}{[\text{V}_\delta] \cdot [\text{O}_{\text{Eq}}]} \quad (20)$$

Результатом решения системы уравнений (17-20) являются δ -зависимые функции концентрации каждого ионного дефекта:

$$[\text{V}_{\text{Eq}}] = \frac{8 + \delta - K_{\text{OD}} \cdot \delta - 3K_{\text{OD}} - \sqrt{D}}{2K_{\text{OD}} - 2} + 4 \quad (21)$$

$$[\text{O}_{\text{Eq}}] = \frac{K_{\text{OD}} \cdot \delta + 3K_{\text{OD}} - 8 - \delta + \sqrt{D}}{2K_{\text{OD}} - 2} \quad (22)$$

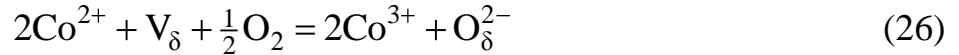
$$[V_{\delta}] = \frac{K_{OD} \cdot \delta - 3K_{OD} - 8 - \delta - \sqrt{D}}{2K_{OD} - 2} - 3 - \delta \quad (23)$$

$$[O_{\delta}] = \frac{8 + \delta - K_{OD} \cdot \delta - 3K_{OD} - \sqrt{D}}{2K_{OD} - 2} + 4 + \delta \quad (24)$$

где

$$D = 9K_{OD}^2 + 6K_{OD}^2 \cdot \delta - 6K_{OD} \cdot \delta + 16K_{OD} + K_{OD}^2 \cdot \delta^2 - 2K_{OD} \cdot \delta^2 + \delta^2 \quad (25)$$

Процесс окисления образцов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$:



описывается соответствующей константой равновесия

$$K_{Ox} = \frac{z^2 \cdot [O_{\delta}]}{n^2 \cdot [V_{\delta}] \cdot p_{O_2}^{1/2}}, \quad (27)$$

откуда получается выражение для равновесного давления кислорода в виде

$$p_{O_2}^{1/2} = \frac{1}{K_{Ox}} \frac{[O_{\delta}] \cdot z^2}{[V_{\delta}] \cdot n^2} \quad (28)$$

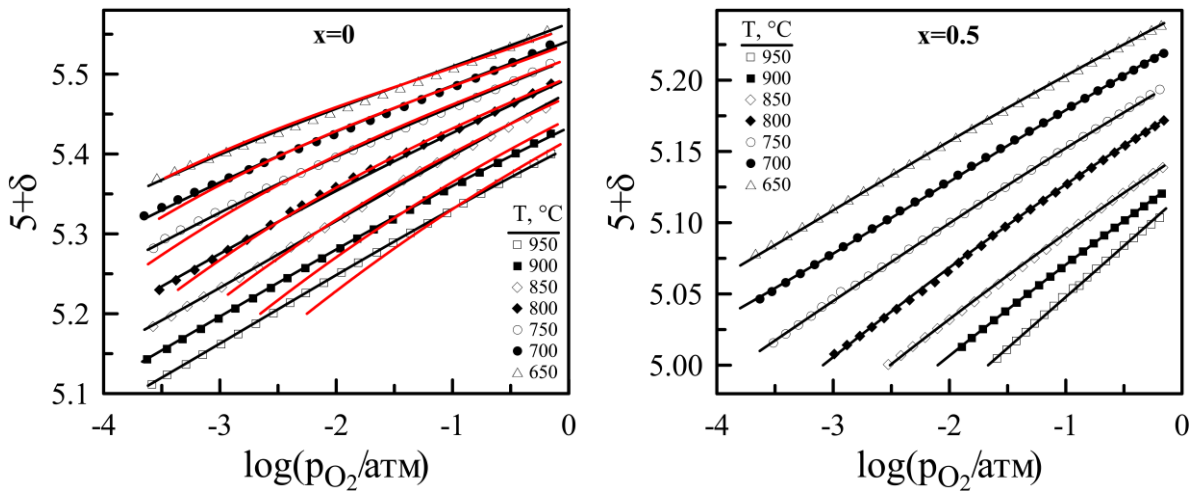


Рисунок 8 – Экспериментальные данные и результаты расчёта по уравнению (27) изотерм равновесного давления кислорода для $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Красным цветом показаны результаты расчёта по уравнению (14).

Константы K_D , K_{OD} и K_{Ox} являются параметрами фитинга и необходимы для последующего сравнения расчётных и экспериментальных $p_{O_2} - T - \delta$ диаграмм. Как видно из рисунка 8, предложенные модельные представления позволяют достичь практически идеального описания экспериментальных данных для твёрдых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ вплоть до $x = 0.5$. При более высокой концентрации меди наблюдается отклонение экспериментальных

данных и результатов расчёта. Наиболее вероятной причиной этого является возникновение дефектов в медной подрешетке, приводящее к усложнению дефектной архитектуры $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Анализ полученных в результате фитинга констант K_D , K_{Ox} и K_{OD} в аррениусовских координатах позволяет определить значения термодинамических функций для соответствующих реакций диспропорционирования, окисления и кислородного разупорядочения (таблица 2).

Таблица 2 – Стандартные термодинамические функции для реакций дефектообразования в твёрдых растворах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

Реакция	ΔH° , кДж·моль ⁻¹		ΔS° , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	
	x=0	x=0.5	x=0	x=0.5
$2\text{Co}^{2+} + V_\delta + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Co}^{3+} + \text{O}_\delta^{2-}$	-116±7	-110±7	-60±5	-84±6
$2\text{Co}^{3+} + V_\delta + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Co}^{4+} + \text{O}_\delta^{2-}$	-56±4	-50±4	-94±6	-132±8
$2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$	31±3	31±3	-13±2	-11±2
$\text{Co}^{2+} + V_\delta + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Co}^{4+} + \text{O}_\delta^{2-}$	-87±6	-65±5	-82±6	-82±6
$\text{O}_{\text{Eq}}^{2-} + V_\delta \leftrightarrow \text{O}_\delta^{2-} + V_{\text{Eq}}$	127±8	-60±5	40±4	-2±1

Стоит отметить, что учёт кислородного разупорядочения в экваториальных позициях практически не влияет на величину энтальпии диспропорционирования.

Постулированное образование кислородных вакансий (реакция 16) позволяет не только улучшить точность описания большой совокупности термодинамических данных, аккумулированных в равновесных $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграммах, но и даёт объяснение серьёзной проблемы, касающейся традиционной интерпретации механизма диффузии ионов кислорода в двойных кобальтитах, которую считают связанной с квази-двумерным движением ионов кислорода в плоскости LnO_δ [1,6]. Действительно, при таком механизме миграции большой кислородный анион при перемещении в соседнюю вакансию должен проходить через узкое пространство между двумя катионами лантаноида. Простой расчёт с использованием полученных структурных данных показывает, что для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ расстояние между катионами празеодима равно всего лишь 1.3 Å, что заметно меньше диаметра аниона кислорода ($r_{\text{O}^{2-}} = 1.35 \text{ Å}$). Такое атомарное движение требует больших затрат энергии и представляется маловероятным. В то же время, перемещение иона кислорода в экваториальную вакансию сопряжено с

меньшими затруднениями. Поэтому, более вероятным представляется, что перемещение ионов кислорода в плоскости LnO_δ должно проходить с участием «посредника», т.е. кислородных вакансий в экваториальной плоскости CoO_2^* .

Расчёт с помощью найденных констант равновесия показывает, что увеличение концентрации меди и повышение температуры способствуют интенсификации разупорядочения (рисунок 9) и увеличению концентрации кислородных вакансий в экваториальной плоскости (рисунок 10).

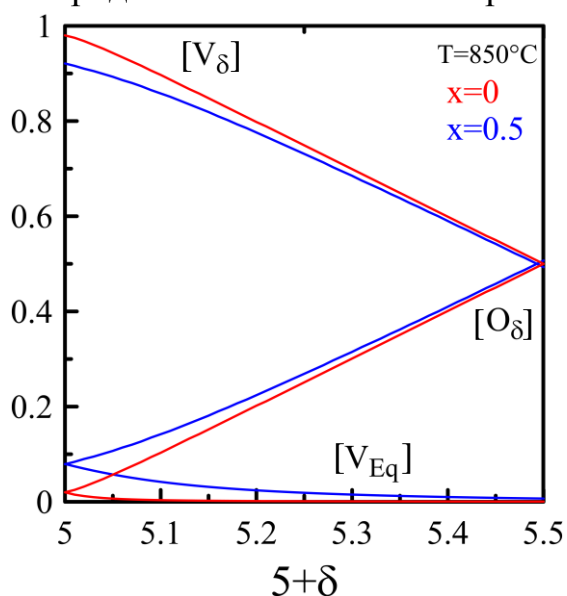


Рисунок 9 – Изменение концентрации кислородных дефектов в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

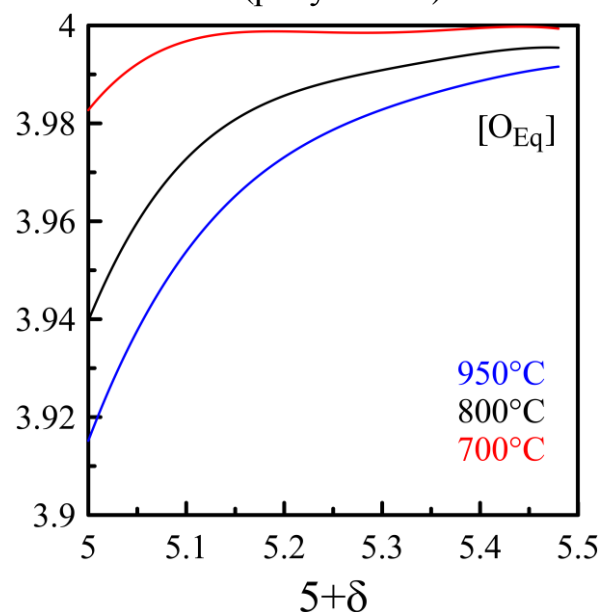


Рисунок 10 – Зависимости концентрации экваториального кислорода в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

Анализ условий равновесия позволяет получить выражения для парциальной мольной энтальпии и энтропии лабильного кислорода в кобальтите как функции кислородной нестехиометрии и статистико-энергетических параметров реакций разупорядочения в виде:

$$\Delta \bar{H}_O = \Delta H_{O_x}^o + 2\Delta H_D^o + \frac{\partial n}{\partial \delta} \Delta H_D^o \quad (29)$$

$$\Delta \bar{S}_O = \Delta S_{O_x}^o + 2\Delta S_D^o + \frac{\partial n}{\partial \delta} \Delta S_D^o + S_O(\text{conf}) \quad (30)$$

Экспериментальные значения энтальпии $\Delta \bar{H}_O$ и энтропии $\Delta \bar{S}_O$ рассчитаны методом наименьших квадратов из линейных температурных зависимостей химического потенциала. Из выражения (29) ясно видно, что парциальная

* При написании настоящей работы автору стало известно о недавней публикации [7] авторы которой подтвердили данный механизм в результате прямых нейтронографических экспериментов при повышенных температурах.

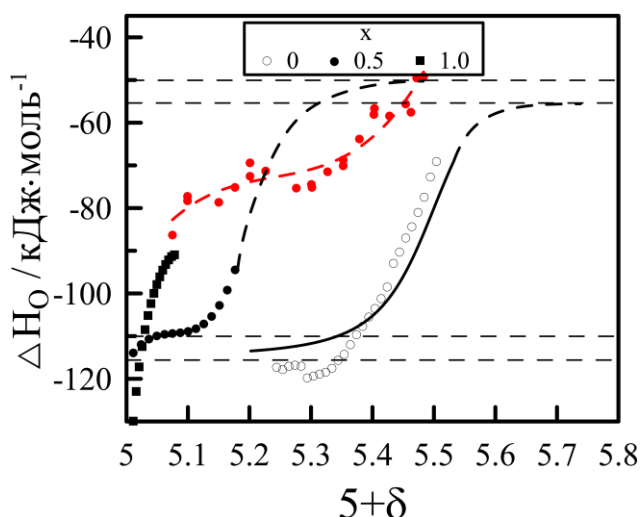


Рисунок 11 – Концентрационные зависимости парциальной мольной энтальпии кислорода в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Данные [8] – красные точки. Расчёт по (29) – черная линия.

наблюдаемое поведение парциальной энтальпии кислорода (рисунок 11). Лишь для образца $x = 1$ можно видеть резкое уменьшение энтальпии при $\delta \rightarrow 0$, что, как уже отмечалось выше, скорее всего, связано с усложнением дефектной структуры и разупорядочением катионов в подрешетке меди-кобальта. Следует отметить, что обоснованность предложенного подхода подтверждается результатами работы [8], где обнаружено аналогичное поведение энтальпии кислорода в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (рисунок 11).

В пятой главе представлены результаты исследования электропроводности и термоэдс в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. С увеличением парциального давления электропроводность увеличивается (рисунок 12), что отражает образование носителей заряда p -типа по реакции (4). Повышение температуры в изобарических условиях приводит к уменьшению содержания кислорода и уменьшению электропроводности, что отражает уменьшение содержания катионов Co^{4+} и концентрации ассоциированных с ними дырочных носителей заряда при удалении кислорода из решетки. Изменение электропроводности с содержанием кислорода, полученное с использованием $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграмм из данных на рисунке 12, показано на рисунке 13. Электропроводность при постоянном содержании кислорода, т.е. по существу подвижность электронных дырок, в кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

мольная энтальпия $\Delta\bar{H}_{\text{O}}$ вблизи низко- и высококислородной границы области гомогенности в основном определяется вкладами энтальпий реакций окисления ионов $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ и $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$, соответственно. Одновременно, в середине области гомогенности, в окрестности точки $\delta = 0.5$, основной вклад в изменение энтальпии вносит реакция диспропорционирования ионов Co^{3+} . Выражение (29) позволяет удовлетворительно описать экспериментально

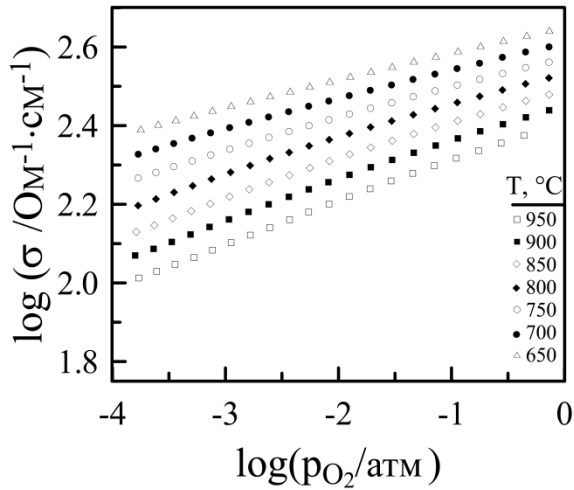


Рисунок 12 – Изотермические зависимости электропроводности $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от p_{O_2}

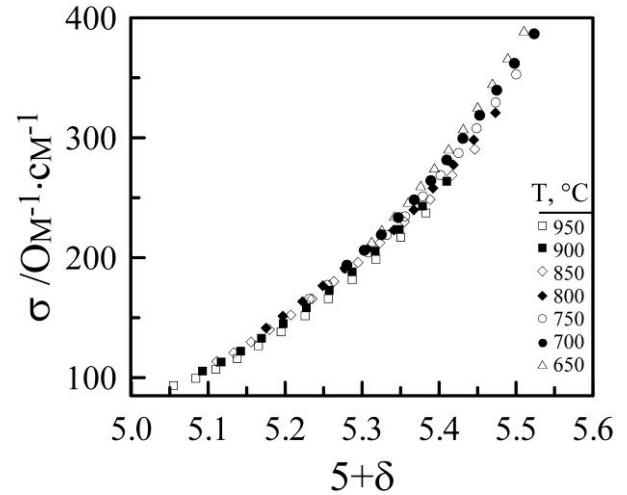


Рисунок 13 – Зависимости электропроводности $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от содержания кислорода

несколько уменьшается с ростом температуры, что на первый взгляд, демонстрирует металлоподобный характер проводимости. Следует, однако, видеть, что величина проводимости слишком мала для металла. Поэтому такое поведение, скорее всего, указывает на малую величину энергии активации подвижности носителей заряда, каковыми в оксидах чаще всего оказываются поляроны малого радиуса.

$$\mu = (\mu_0/T)\exp(-E_a/kT) \quad (31)$$

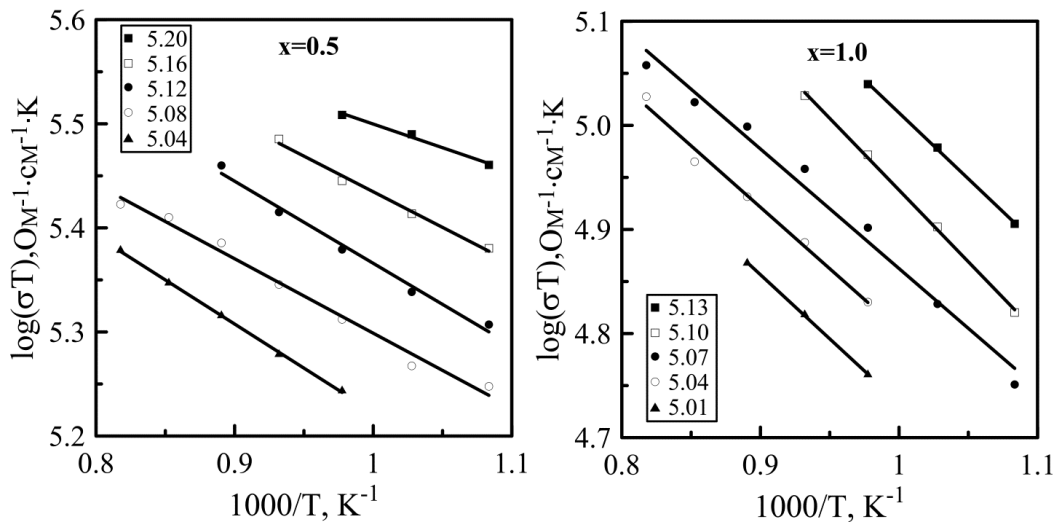


Рисунок 14 – Температурные зависимости проводимости в $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

Наличие температурно-зависимой предэкспоненты в выражении (31) для подвижности поляронов может приводить к «металлическому» характеру проводимости, если энергия активации сопоставима с характерной

температурой эксперимента (~1000 К). Действительно, обработка данных на рисунке 13 по изоконцентрационным сечениям в аррениусовских координатах с использованием соотношения (31) демонстрирует активационный характер подвижности с величиной энергии активации 0.04 - 0.06 эВ (рисунок 14).

ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности структуры и определена граница области гомогенности твёрдых растворов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$. Установлено, что допирование кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ медью сопровождается ростом объёма элементарной ячейки. Это поведение объяснено увеличением концентрации кислородных вакансий и стабилизацией меди в кристаллической решётке кобальтита в виде ионов Cu^{2+} , имеющих бóльший радиус по сравнению с ионами Co^{3+} .

2. Впервые изучена кислородная нестехиометрия в кобальтитах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Показано, что допирование медью приводит к уменьшению области кислородной гомогенности и общего содержания кислорода ($5 + \delta$) в кобальтитах.

3. На основе анализа экспериментальных $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграмм показано, что для описания термодинамического равновесия кобальтитов с газовой фазой наряду с гетерофазным процессом окисления/восстановления необходимо принимать во внимание внутреннюю, термически активированную реакцию зарядового диспропорционирования ионов Co^{3+} .

4. Установлено наличие кислородных вакансий в «экваториальной» плоскости CoO_2 . Показано, что допирование медью способствует росту их концентрации.

5. Определены константы равновесия, энтальпии и энтропии реакций дефектообразования, позволившие точно описать экспериментальные $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграммы и рассчитать концентрации ионов кобальта. Показано, что в пределах $\delta \rightarrow 0$ и $\delta \rightarrow 1$ парциальная мольная энтальпия лабильного кислорода в кобальтитах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ определяется энтальпиями реакций окисления ионов кобальта $2+$ и $3+$, соответственно. В области средних значений δ существенный вклад в энтальпию системы вносит реакция диспропорционирования ионов Co^{3+} .

6. Впервые измерены электропроводность и термоэдс в твёрдых растворах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Установлено, что электроперенос в кобальтитах $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ может быть объяснён термоактивируемым движением дырочных поляронов малого радиуса. Показано, что рост дырочной проводимости с температурой обусловлен увеличением концентрации ионов Co^{4+} , образующихся при диспропорционировании ионов Co^{3+} .

7. Высокие значения электропроводности в сочетании с повышенной концентрацией кислородных вакансий позволяют рекомендовать материал $\text{PrBaCo}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5.6}$ для использования в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ, а также мембран для сепарации кислорода.

Список цитируемой литературы:

1. **Kim, J.H.** $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / J.H. Kim, A. Manthiram // *J. Electrochem Soc.* – 2008. – V. 155. – P. B385–B390.
2. **Maignan, A.** Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure / A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 142. – P. 247–260.
3. **Patrakeev, M.V.** Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides / M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – V. 15. – P. 931–954.
4. **Barbey, L.** Spin State and Variation of the Spin Orientation of Co(III) in the 112-Type Phase $\text{YBa}(\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x)\text{O}_5$ / L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, F. Studer, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 112. – P. 148–156.
5. **Sehlin, S.R.** Semiempirical model for the electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ / S.R. Sehlin, H.U. Anderson, D.M. Sparlin // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – N. 11689.
6. **Taskin, A.A.** Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering / A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando // *Applied Physics Lett.* – 2005. – V. 86. N. 091910.
7. **Chen, Y.-C.**, Experimental Visualization of the Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Layered Perovskite-type Cobaltite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ / Y.-C. Chen, M. Yashima, J. Pena-Martínez, J.A. Kilner // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 2638–2641.
8. **Mogni, L.** Oxygen order–disorder phase transition in layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite: Thermodynamic and transport properties / L. Mogni, F. Prado, C. Jimenez, A. Caneiro // *Solid State Ionics* – 2013. – V. 240. – P. 19–28.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. **Сунцов, А.Ю.** Кислородная нестехиометрия, термодинамические и структурные свойства двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ / А.Ю. Сунцов, И.А. Леонидов, А.А. Марков, М.В. Патракеев, Я.Н. Блиновсков, В.Л. Кожевников // Журнал физической химии.–2009.– Т. 83. – С. 1–7.
2. **Suntsov, A.Yu.** High-temperature electron-hole transport in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ / A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeeve, V.L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V.184. – P. 1951–1955.
3. **Suntsov, A.Yu.** Defect equilibrium in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ at elevated temperatures / A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeeve, V.L. Kozhevnikov // Journal of Solid State Chemistry – 2013. – V.206. – P. 99–103.
4. **Сунцов, А.Ю.** Электрофизические и термодинамические свойства двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ / А.Ю. Сунцов, А.А. Марков, Я.Н. Блиновсков, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников // Тезисы докладов 8-го международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Московская обл. г.Черноголовка. – 2006. – С. 65.
5. **Сунцов, А.Ю.** Кислородная нестехиометрия и термодинамические свойства двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ / А.Ю. Сунцов, А.А. Марков, Я.Н. Блиновсков, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников // Тезисы 6-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург – 2006. – С. 345.
6. **Сунцов, А.Ю.** Влияние катионного допирования на электрофизические свойства кобальтитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ (R=Pr, Gd; M=Cu, Mn) / А.Ю. Сунцов, Т.Б. Чарикова Т.Б., М.В. Зими́на, А.А. Марков, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников // Тезисы докладов 9-го международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Московская обл. г.Черноголовка – 2008. – С. 112.
7. **Сунцов, А.Ю.** Эффекты допирования и электрофизические свойства двойных перовскитоподобных кобальтитов / А.Ю. Сунцов, Т.Б. Чарикова, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников // Труды Всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка – 2010. – С. 62.
8. **Suntsov, A.Yu.** Defect equilibrium in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ at elevated temperatures / A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeeve, V.L. Kozhevnikov // 19th International Conference on Solid State Ionics, Japan, Kyoto, June 2–7. – 2013. – Thu-E-027.

Подписано к печати 22.01.14

Тираж – 100 экз. Заказ №19

Отпечатано в службе оперативной полиграфии УрО РАН:
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, тел.: (343)362–32–98