

На правах рукописи

Цветкова Надежда Сергеевна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ,
КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И
ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
КИСЛОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
 $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Зуев Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты:

Базуев Геннадий Васильевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химии твердого тела
УрО РАН (г. Екатеринбург), главный научный
сотрудник лаборатории неорганического
синтеза

Проскурнина Наталья Владимировна,
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт физики металлов
им. М.Н. Михеева УрО РАН (г. Екатеринбург),
старший научный сотрудник лаборатории
нейтронных исследований вещества

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится 28 февраля 2017 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=263964>

Автореферат разослан “ ___ ” января 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Сложный оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ со структурой сведенборгита является перспективным материалом для систем преобразования энергии и катализа благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств.

С одной стороны, в интервале низких температур (200–400 °С) $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ значительно поглощает кислород до значений сверхстехиометрии $\delta \sim 1.5$ [1], что позволяет рассматривать его в качестве нового представителя кислород-аккумулирующих материалов [1,2], находящихся широкое применение в различных каталитических и технологических процессах.

С другой стороны, оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ является основой для нового класса катодных материалов, поскольку обладает необычайно низким для сложнооксидных соединений кобальта коэффициентом термического расширения (КТР) [3], величина которого сопоставима с КТР основных электролитных материалов, используемых в среднетемпературных (СТ) твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) с рабочей температурой 600–800 °С [4].

Основным ограничением для успешного практического применения $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в СТ ТОТЭ выступает термическая неустойчивость оксида на воздухе в интервале температур 600–900 °С [5,6]. Границы области термодинамической стабильности для этого соединения неизвестны, за исключением единственного факта, что оно устойчиво на воздухе выше 900 °С, что делает проблематичным как его получение, так и использование, особенно при низких рабочих температурах.

Успешное применение оксидных материалов на основе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ сдерживается также отсутствием знаний о фундаментальных связях в цепочке «состав – кристаллическая и дефектная структура – свойства». По этой причине изучение дефектной структуры сложного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ во взаимосвязи с ключевыми свойствами является основополагающим для решения широкого ряда практических задач. Следует отметить, что химия дефектов сложнооксидных фаз со структурой сведенборгита, в отличие, например от перовскитоподобных соединений, совершенно не развита и, следовательно, представляет самостоятельный научный интерес. Принципиальным вопросом также является увеличение термической стабильности $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ путем допирования с сохранением ценных свойств этого соединения. Все это обуславливает актуальность комплексного исследования физико-химических свойств, как недопированного $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, так и его замещенных производных во взаимосвязи с содержанием кислорода и дефектной структурой этих соединений.

Степень разработанности темы исследования

Кристаллическая структура оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ характеризуется значительной гибкостью к катионному замещению по подрешеткам редкоземельного и 3d-металлов, что предопределяет большое количество исследований, направленных на изучение влияния различных допантов на фазовую стабильность, процесс кислородной абсорбции, электрофизические и электрохимические свойства легированного $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$. При этом, несмотря на большое количество работ, выполненных в данном направлении, обращает на

себя внимание поверхностность интерпретации некоторых полученных результатов. В значительной части исследований выводы о снижении способности к низкотемпературной сорбции производных оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ сделаны на основании результатов динамического эксперимента без учета кинетики процесса сорбции, также отсутствует четкое разделение понятий кинетической и термодинамической стабильности соединений.

К настоящему времени в литературе отсутствуют, как сведения о пределах термодинамической стабильности сложного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ и родственных ему соединений, так и комплексная информация об электротранспортных свойствах и кислородной нестехиометрии в области термодинамической стабильности соединений. Данные о дефектной структуре $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ также не представлены в литературе.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы является установление границ термодинамической стабильности и определение кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$); установление реальной (кристаллической и дефектной) структуры во взаимосвязи с электротранспортными свойствами этих соединений в области термодинамической стабильности, а также изучение низкотемпературной абсорбции кислорода. Для достижения поставленной цели решали следующие конкретные задачи:

1. Исследовать кристаллическую структуру сложного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ методом высокотемпературного рентгенографического анализа *in situ* в интервале температур 25–1000 °С на воздухе.
2. Исследовать кристаллическую структуру оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в зависимости от концентрации цинка и содержания кислорода методом рентгеновской дифракции.
3. Определить объемный коэффициент химической деформации оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) методами дилатометрии и рентгеновской дифракции.
4. Изучить процессы фазообразования при синтезе соединений $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) последовательным отжигом смеси реагентов в воздушной атмосфере в диапазоне температур 900–1100 °С с последующей аттестацией состава методом рентгенофазового анализа.
5. Установить пределы (парциальное давление кислорода, p_{O_2} , и температура, T) термодинамической стабильности сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) методами термогравиметрического анализа и кулонометрического титрования.
6. Определить зависимость содержания кислорода в оксидах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) от температуры и парциального давления кислорода методами термогравиметрии на воздухе в интервале $T = 30-1100$ °С и кулонометрического титрования в диапазонах $T = 800-1100$ °С и $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}-0.21$ атм.
7. Выполнить модельный анализ дефектной структуры 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) и получить теоретические уравнения $\lg(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$. Провести верификацию предложенных моделей минимизацией отклонений теоретических зависимостей от экспериментальных данных $\lg(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$.

8. Установить зависимость общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) от температуры и парциального давления кислорода 4-х электродным методом измерения на постоянном токе в интервалах $T = 800-1100$ °C и $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}-0.21$ атм.
9. Выполнить совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности и термо-ЭДС оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$). Установить природу доминирующих носителей и механизм переноса заряда. Рассчитать основные параметры переноса (концентрации носителей заряда, подвижности, энергию активации переноса).
10. Исследовать низкотемпературную абсорбцию кислорода сложными оксидами $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в динамическом режиме методом термогравиметрического анализа на воздухе, а также в статическом режиме долговременным отжигом в атмосфере кислорода с последующим определением содержания кислорода методом окислительно-восстановительного титрования.

Научная новизна

1. Впервые определены параметры кристаллической структуры 114-оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ на воздухе методом *in situ* рентгенографического анализа при температурах 400, 900 и 1000 °C. Показано, что кристаллическая структура $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в области термодинамической стабильности (900, 1000 °C) соответствует пр. гр. $P6_3mc$ гексагональной симметрии.
2. Впервые определены параметры кристаллической структуры оксида $\text{YBaCo}_{3.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$ в зависимости от содержания кислорода. Показано, что замещение Co на Zn в количестве $x = 0.3$ расширяет интервал изменения δ , в котором кристаллическая решетка 114-оксида сохраняет гексагональную симметрию (пр. гр. $P6_3mc$). Для незамещенного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ данный интервал составляет $\delta \leq 0.4$, тогда как в случае $\text{YBaCo}_{3.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$ возможно получение образцов с гексагональной симметрией с δ , как минимум, до 0.80.
3. Впервые исследована химическая деформация 114-оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ методом дилатометрии, а также определен объемный коэффициент химической деформации $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3$) с использованием данных рентгенографического анализа. Установлено, что введение цинка не влияет на величину указанного коэффициента.
4. Впервые исследован процесс фазообразования в процессе синтеза соединений $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 1, 3$). Установлено, что механизм синтеза 114-оксида зависит от концентрации цинка: образование оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) происходит по схожим реакциям, фаза с $x(\text{Zn}) = 3$ образуется по более сложному механизму, причем оксиды $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) образуются при температуре 900 °C, тогда как $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ – при 1100 °C.
5. Впервые установлены пределы термодинамической устойчивости сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) по температуре и парциальному давлению кислорода. Показано, что на верхнем пределе стабильности (по отношению к изменению p_{O_2}) $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ разлагается с образованием перовскитов $\text{YCoO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, а также Co_3O_4 , тогда как на нижнем – Y_2BaCoO_5 , $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и CoO . Обнаружено, что введение цинка в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ изменяет механизм его фазового распада на верхнем пределе и при разложении Zn-замещенных оксидов на воздухе происходит образование 114-фазы,

обогащенной цинком по отношению к исходному составу. Соединение $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ является термодинамически устойчивым в интервале исследованных температур 25–1050 °C на воздухе.

6. Впервые измерены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии δ от температуры и парциального давления кислорода и построены равновесные $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграммы для сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) в интервалах температуры 800–1100 °C и парциального давления кислорода 10^{-5} –0.21 атм.
7. Впервые выполнен системный модельный анализ дефектной структуры 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$). В рамках предложенной модели аналитически выведены модельные уравнения $\log(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$. Методом нелинейной регрессии выполнено сглаживание модельных уравнений к экспериментальным данным $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$ и установлена адекватная модель дефектной структуры исследуемых оксидов.
8. Впервые установлены функциональные зависимости термо-ЭДС и общей электропроводности $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) от температуры и парциального давления кислорода в области их термодинамической устойчивости.
9. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности и термо-ЭДС оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) и определены основные параметры переноса заряда по прыжковому механизму (концентрации носителей заряда, подвижности, энергия активации переноса).
10. Впервые исследована низкотемпературная сорбция кислорода оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.8$) в динамическом и $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.8, 1$) в статическом режимах и показано, что введение цинка в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ не только уменьшает его статическую сорбционную емкость по кислороду, но и снижает скорость процесса кислородной абсорбции.

Теоретическая и практическая значимость

Установленные пределы термодинамической устойчивости и построенные равновесные $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграммы оксидных фаз $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) представляют собой фундаментальные справочные данные.

Результаты модельного анализа дефектной структуры сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) являются основой для дальнейшего развития химии дефектов оксидных фаз со структурой сведенборгита.

Результаты исследования процессов фазообразования могут быть использованы для оптимизации синтеза сложнооксидных соединений $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$).

Полученные данные о химической деформации, электротранспортных свойствах и параметрах низкотемпературной кислородной сорбции оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) являются фундаментальной основой химического дизайна кислород-аккумулирующих материалов широкого спектра применения в катализе, в различных технологических процессах и электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования

Общая методология работы основана на установлении фундаментальных связей в печочке «состав – реальная (кристаллическая и дефектная) структура – свойства». В

соответствии с этим для исследования были привлечены современные теоретические представления и подходы, а также использованы разносторонние методы исследования. Синтез оксидов выполнен методом твердофазного взаимодействия. Кристаллическая структура и процессы фазообразования исследованы методом рентгеновской дифракции и высокотемпературным рентгенографическим анализом *in situ*. Измерение относительной кислородной нестехиометрии и установление пределов термодинамической стабильности выполнено методами кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа. Общая электропроводность и коэффициент термо-ЭДС измерены 4-х электродным методом на постоянном токе. Термическое расширение исследовано методом дилатометрии. Процессы низкотемпературной абсорбции изучены методом термогравиметрического анализа и посредством долговременных отжигов в потоке кислорода.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты высокотемпературного рентгенографического анализа *in situ* для 114 оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$.
2. Функциональная зависимость параметров элементарной ячейки от содержания цинка для серии оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$).
3. Функциональная зависимость химической деформации оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3$) от содержания кислорода δ .
4. Результаты исследования фазообразования при синтезе сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$).
5. Результаты исследования термодинамической стабильности 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$).
6. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода для сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$).
7. Теоретическая модель дефектной структуры и результаты верификации предложенной модели с привлечением экспериментальных данных $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$ для оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$).
8. Функциональные зависимости общей проводимости и термо-ЭДС от температуры и парциального давления кислорода для сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$).
9. Результаты совместного анализа данных по дефектной структуре, электропроводности и термо-ЭДС оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$).
10. Результаты исследования низкотемпературной сорбции серии 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в статическом и динамическом режимах.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных журналах. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: «14th European Conference on Solid State Chemistry», Bordeaux, France, 2013; «International Symposium on the Reactivity of Solids», Санкт-Петербург, 2014; «11th Conference on Solid State Chemistry»,

Trenčianske Teplice, Slovak Republic, 2014; Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Инновации в материаловедении», Москва, 2015; Международная научная конференция «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи», Иркутск, 2015; «20th International Conference on Solid State Ionics», Keystone, Colorado, USA, 2015; «15th European Conference on Solid State Chemistry», Vienna, Austria, 2015; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016.

Работа выполнялась в рамках проекта РФФИ № 13-03-01031 А и конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук Уральского федерального университета в 2014 г. в рамках реализации программы развития УрФУ.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 165 страницах, работа содержит 12 таблиц, 84 рисунка, список литературы – 137 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, отмечены новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы литературные данные о кристаллической структуре, низкотемпературной абсорбции кислорода, фазовой стабильности, электротранспортных и электрохимических свойствах оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ и его замещенных производных.

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

В третьей главе представлены методы синтеза сложных оксидов и экспериментальные методики исследования.

Синтез образцов осуществляли методом твердофазного взаимодействия. Чистота всех использованных реактивов превышала 99 %. Синтез проводили ступенчато в температурном интервале 900–1100 °С (с шагом 100 °С) на воздухе, после каждой стадии отжига образцы быстро охлаждали, доставая тигли на комнатную температуру.

Керамические образцы изготавливали методом холодного прессования. Спекание образцов проводили на воздухе при температуре 1200 °С в течение 24 часов, скорость изменения температуры в процессе нагрева/охлаждения равнялась 100 °С/ч.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на рентгеновских дифрактометрах Equinox 3000 (Inel, Франция) и XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили на приборе XRD-7000, оснащенный высокотемпературной камерой НТК 16N (Anton Paar, Австрия), в интервале температур 25–1000 °С на воздухе. Нагрев проводили со скоростью 300 °С/ч, перед

началом съемки при 1000 °С образцы выдерживали до достижения стабильного состояния 6 часов, при остальных температурах эксперимента – не менее 2 часов. Фазовый состав определяли при помощи программного обеспечения Match! и базы данных PDF-2 2010. Уточнение структурных параметров исследуемых образцов проводили в программе Rietica 2.1.

Пределы термодинамической стабильности и изменение содержания кислорода определяли термогравиметрическим анализом (ТГА) и методом кулонометрического титрования в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах 800–1100 °С и 10^{-5} –0.21 атм, соответственно.

Термогравиметрический анализ проводили на воздухе в термовесах Rubotherm DynTherm LP-ST (Rubotherm GmbH, Германия). Абсолютное содержание кислорода в незамещенном оксиде $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ определяли непосредственно в термовесах восстановлением в токе чистого водорода.

Кулонометрическое титрование выполняли в установке оригинальной конструкции. Ее особенностью является применение кислородного буфера, парциальное давление кислорода в котором поддерживается равным давлению кислорода внутри кулонометрической ячейки с помощью регулятора Zirconia 318, что позволяет устранить неферрадеевский перенос кислорода из/в ячейку для титрования.

Абсолютное содержание кислорода Zn-замещенных образцов определяли методом обратного окислительно-восстановительного титрования с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности с помощью автоматического титратора Аквилон АТП-02. В качестве титранта использовали стандартный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Образцы для измерения электротранспортных свойств перед началом эксперимента нагревали до 1000–1050 °С со скоростью 100 °С/ч и выдерживали не менее 12 часов.

Общую электропроводность измеряли на керамических образцах 4-х электродным методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах 800–1100 °С и 10^{-5} –0.21 атм, соответственно.

Коэффициент термо-ЭДС измеряли в диапазонах $T = 800$ –1100 °С и $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ –0.21 атм при градиенте температуры по длине образца 10 °С/см и вводили поправку на термо-ЭДС платиновых контактов.

Термическое расширение измеряли в интервале температур 30–500 °С в воздушной атмосфере на механическом dilatометре DIL 402 C (Netzsch GmbH, Германия).

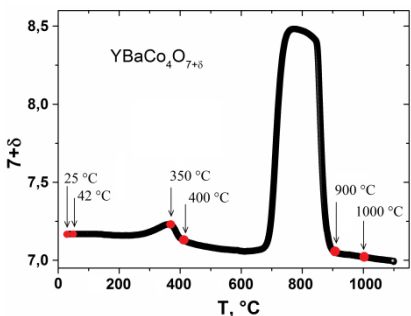
Низкотемпературная абсорбция кислорода в динамическом режиме исследована в ТГ-установке в интервале температур 30–600 °С на воздухе со скоростью изменения температуры 0.5 и 3 °С/мин. Исследование в статическом режиме осуществляли долговременным отжигом образцов в атмосфере кислорода (скорость потока 500 мл/мин, генератор кислорода ОХУ 6000, Bitmos GmbH, Германия) при температуре максимальной абсорбции, определенной из данных ТГА.

В третьей главе приведены и проанализированы основные результаты исследования кристаллической и дефектной структуры, процессов фазообразования при синтезе, термодинамической стабильности и электротранспортных свойств оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$

($x = 0-3$), представлены данные по низкотемпературной абсорбции кислорода и сопряженном с ней процессе химического расширения оксидов.

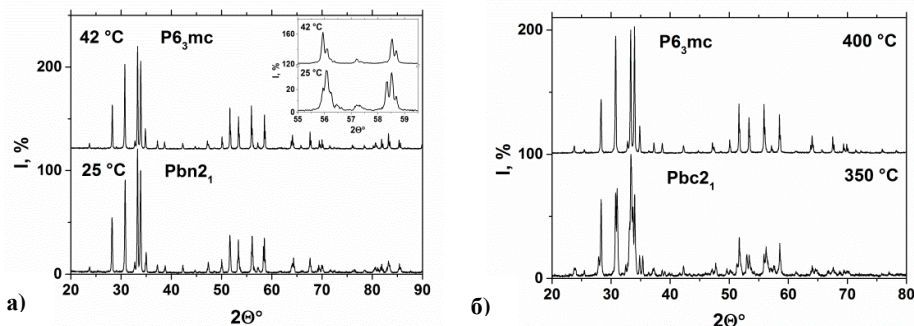
Кристаллическая структура и химическая деформация 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)

Кристаллическая структура незамещенного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ исследована в воздушной атмосфере при нескольких температурах, выбранных на основании результатов ТГ-анализа, приведенных на рисунке 1.



Образец для анализа получали по методике синтеза. Избыточное содержание кислорода в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, установленное окислительно-восстановительным титрованием, составило $\delta = 0.11$. Далее с целью получения стехиометричного состава ($\delta = 0$) данный образец отжигали в атмосфере азота при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и медленно охлаждали до комнатной температуры.

В исследованном интервале температур для оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ наблюдается два структурных фазовых перехода (рисунок 2). В диапазоне $25-42\text{ }^\circ\text{C}$ под влиянием температуры происходит переход структуры стехиометричного по кислороду оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta = 0$) из орторомбической (пр. гр. $Pbn2_1$) в гексагональную симметрию (пр. гр. $P6_3mc$).



Второй фазовый переход в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ связан со значительным увеличением содержания кислорода в образце в процессе кислородной абсорбции при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$, при этом структура оксида переходит в орторомбическую симметрию, пр. гр. $Pbc2_1$. Содержание кислорода в образце при $350\text{ }^\circ\text{C}$ определяли отжигом оксида в условиях, соответствующих проведению рентгеновской съемки, с последующим окислительно-восстановительным титрованием образца. Найденное избыточное содержание кислорода δ составило 1.06 . После полной десорбции кислорода при $400\text{ }^\circ\text{C}$ структура $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ вновь отвечает гексагональной симметрии, пр. гр. $P6_3mc$.

В области термодинамической стабильности (экспериментальные температуры 900 и 1000 °С) структура оксида проиндексирована в пр. гр. $P6_3mc$. Параметры элементарной ячейки $YBaCo_4O_{7+\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки сложного оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе в интервале 25–1000 °С

$T, ^\circ\text{C}$	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	R_p	R_{wp}	χ^2
25	$Pbn2_1$	6.292(2)	10.944(0)	10.218(0)	9.125	13.021	1.828
42	$P6_3mc$	6.295(7)	6.295(7)	10.270(0)	9.367	12.787	1.747
350	$Pbc2_1$	31.852(0)	10.919(0)	10.090(0)	7.967	11.125	1.265
400	$P6_3mc$	6.315(8)	6.315(8)	10.303(0)	10.406	14.670	1.935
900	$P6_3mc$	6.344(3)	6.344(3)	10.346(0)	10.851	14.917	2.330
1000	$P6_3mc$	6.347(5)	6.347(5)	10.351(0)	10.563	14.395	2.214

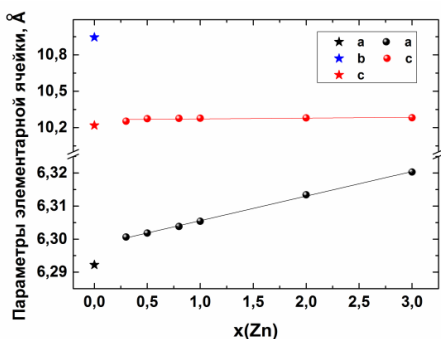


Рисунок 3 – Зависимость параметров элементарной ячейки оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ от содержания цинка при температуре 25 °С на воздухе

содержания кислорода. Показано, что введение избыточного кислорода в данный образец в относительно большом количестве ($\delta = 0.80$) не вызывает структурного перехода $P6_3mc \rightarrow Pbc2_1$, наблюдаемого для оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ в процессе кислородной абсорбции.

Вероятно, замещение Co на Zn приводит к увеличению ригидности структуры 114-оксида в отношении структурных перестроек, поскольку для цинка в сложнооксидных соединениях более характерно тетраэдрическое координационное окружение. Кроме того, ZnO со структурой вюрцита кристаллизуется в пр. гр. $P6_3mc$ и его структура схожа со строением каркаса тетраэдров кобальта в 114-оксиде, что может обуславливать сохранение гексагональной симметрии Zn-замещенного оксида при абсорбции кислорода.

Химическая деформация оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ исследована методами дилатометрии (рисунок 4) и рентгеновской дифракции образцов с различным содержанием кислорода (рисунок 5). Результаты, полученные двумя методами, сопоставлены на врезке рисунка 5, из

Кристаллическая структура оксидов стехиометричного состава $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2, 3$) с $\delta = 0$ при температуре 25 °С соответствует пр. гр. $P6_3mc$. Параметры элементарной ячейки Zn-замещенных оксидов слабо изменяются с концентрацией Zn (рисунок 3), что связано с близостью кристаллических радиусов Zn^{2+} ($r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ Å}$, к.ч. = 4 [7]) и Co^{2+} ($r_{Co^{2+}} = 0.72 \text{ Å}$, к.ч. = 4, HS [7]). Полученный результат согласуется с практически неизменным содержанием кислорода около 7.0 в оксидах $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 1, 3$) в области их термодинамической стабильности, как будет показано далее.

Кристаллическая структура оксида $YBaCo_{3,7}Zn_{0,3}O_{7+\delta}$ исследована в зависимости от

которого следует хорошая согласованность данных. Согласно результатам дилатометрических измерений при абсорбции кислорода образцом на фоне практически линейного термического расширения наблюдается существенное сокращение его размеров с последующим обратным расширением при десорбции кислорода (рисунок 4).

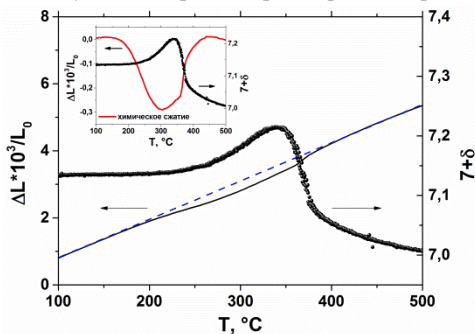


Рисунок 4 – Относительное изменение линейных размеров и химическая деформация (на врезке) образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в зависимости от температуры в сравнении с его содержанием кислорода

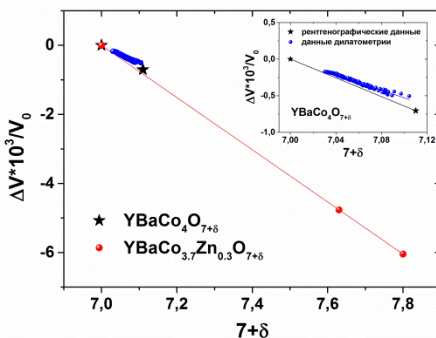


Рисунок 5 – Химическое сжатие оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3$) в зависимости от содержания кислорода; на врезке изображена зависимость химического сжатия образца $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, полученная различными методами

Методом рентгеновской дифракции также исследована химическая деформация оксида $\text{YBaCo}_{3.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$. Установлено, что введение цинка в количестве $x(\text{Zn}) = 0.3$ в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ не влияет на величину α_{VC} , которая для данных оксидов составляет $-7.5 \cdot 10^{-3}$. Отрицательное значение коэффициента α_{VC} означает, что элементарная ячейка соединений $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3$) с увеличением содержания кислорода при постоянной температуре подвергается химическому сжатию.

Фазаобразование при синтезе оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)

Процессы фазообразования были исследованы для сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) в диапазоне температур 900–1100 °C на воздухе. Для этого после каждого этапа отжига исходные смеси реагентов закаливали на комнатную температуру и проводили их рентгенофазовый анализ. Установлено, что в зависимости от концентрации цинка фазообразование 114-оксидов происходит через разные промежуточные стадии. В случае оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) после отжига при температурах 900 и 1000 °C кроме основных фаз обнаружены оксид иттрия и кобальтиты бария различной стехиометрии. Для состава с $x(\text{Zn}) = 3$ при 1000 °C наблюдается образование промежуточного соединения $\text{YBa}_2\text{Co}_3\text{O}_{9-\delta}$ со структурой перовскита. При этом фазы $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) образуются уже при температуре 900 °C, тогда как $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ – при 1100 °C. Однофазные оксиды $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) возможно получить при температуре не менее 1100 °C.

Термодинамическая стабильность сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)

Пределы термодинамической устойчивости сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) относительно изменения температуры на воздухе устанавливали методом ТГА. Результаты эксперимента представлены на рисунке 6.

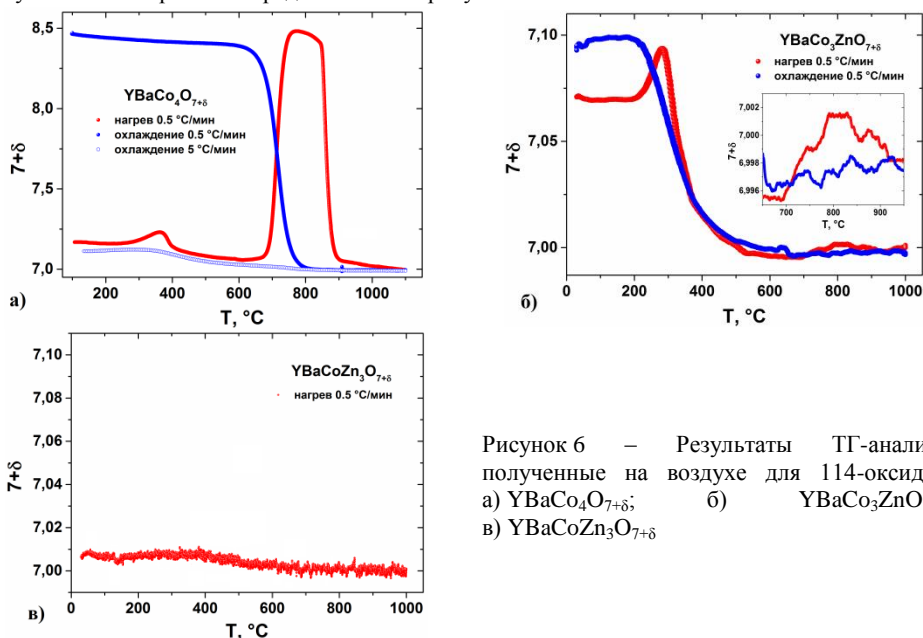


Рисунок 6 – Результаты ТГ-анализа, полученные на воздухе для 114-оксидов: а) $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$; б) $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$; в) $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$

Для сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) в интервале температур 25–1100 °C при скорости нагрева 0.5 °C/мин наблюдаются два выраженных прироста массы с последующим ее снижением в двух диапазонах температур: ~250–400 °C и ~670–900 °C. Изменение массы в интервале низких температур связано с обратимыми процессами абсорбции/десорбции кислорода, тогда как второй прирост массы соответствует процессу фазового распада оксидов, при этом на разложение $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ указывает сравнительно небольшое изменение массы (см. врезку рисунка 3б)). Нижняя граница фазовой стабильности $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) в воздушной атмосфере находится в пределах температуры 900 °C, выше которой оксиды являются термодинамически устойчивыми. Увеличение скорости охлаждения до 5 °C/мин приводит к предотвращению фазового разложения $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, что может указывать на низкую скорость данного процесса.

Для оксида $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ во всем исследованном интервале температур 25–1000 °C наблюдается практически неизменное содержание кислорода ~7, что указывает на отсутствие процессов сорбции и фазового разложения.

Пределы стабильности оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) относительно изменения парциального давления кислорода установлены методом кулонометрического титрования. В качестве примера на рисунке 7 представлена кулонометрическая кривая для $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$.

Область существования оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ составляет около 5 порядков p_{O_2} во всем интервале исследованных температур. Для оксида $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ наблюдается небольшой

сдвиг нижней границы устойчивости в сторону увеличения p_{O_2} . При этом оба соединения являются термодинамически неустойчивыми на воздухе в области температур ниже ~ 900 °С, что согласуется с результатами ТГА. Нижняя граница стабильности оксида $YBaCoZn_3O_{7+\delta}$ значительно сдвинута в область повышенного давления, тогда как верхняя граница не была достигнута в ходе эксперимента. Согласно данным ТГА и кулонометрического титрования оксид $YBaCoZn_3O_{7+\delta}$ является термодинамически стабильным соединением в интервале температур 25–1050 °С на воздухе.

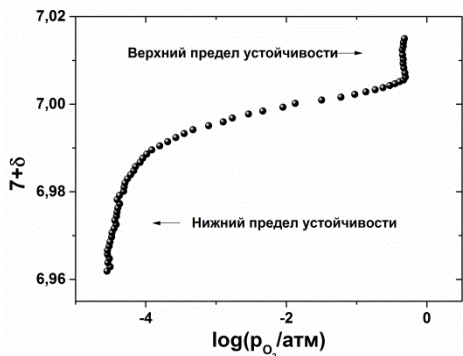


Рисунок 7 – Зависимость содержания кислорода в $YBaCo_3ZnO_{7+\delta}$ от p_{O_2} при 1000 °С

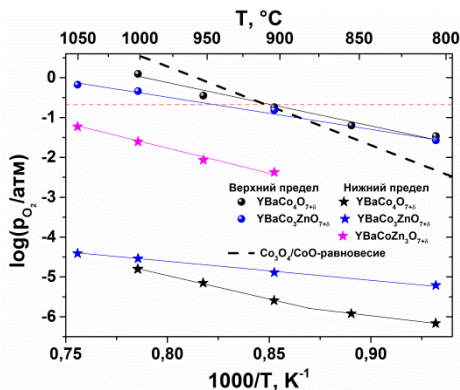
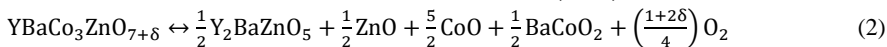
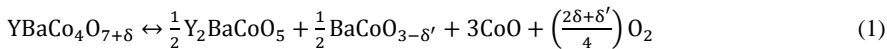


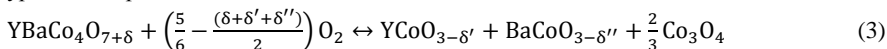
Рисунок 8 – Пределы термодинамической стабильности сложных оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$). Красной пунктирной линией обозначено парциальное давление кислорода в воздухе

Продукты фазового разложения оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-1$) на нижнем и верхнем пределах стабильности относительно p_{O_2} определяли РФА образцов, отожженных в условиях пониженного парциального давления кислорода ($\log(p_{O_2}/\text{атм}) = -6$) и в потоке кислорода, соответственно. Отжиг проводили в течение 24 часов при температуре 950 °С в случае оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ и 1000 °С для составов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0.3-1$) с последующей закалкой образцов на комнатную температуру.

Установлено, что фазовое разложение изучаемых оксидов на нижней границе устойчивости происходит по схожим механизмам в соответствии со следующими уравнениями реакций:



Разложение оксида $YBaCo_4O_{7+\delta}$ на верхней границе стабильности протекает по уравнению реакции:



Замещение Co на Zn приводит к изменению механизма разложения 114-оксида на верхней границе стабильности. В процессе разложения Zn-замещенных оксидов образуются

$\text{YCoO}_{3-\delta}$, Y_2O_3 , а также кобальтиты бария различной стехиометрии, при этом фаза 114-оксида обогащается цинком и выступает помимо других фаз продуктом разложения. Кроме того, увеличение содержания Zn в оксидах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ приводит к уменьшению степени протекания процесса их фазового распада, что проявляется в уменьшении количества продуктов разложения.

Полученный результат коррелирует с данными кулонометрического титрования, согласно которым $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ является термодинамически нестабильной фазой, а $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ – термодинамически устойчивой в температурном интервале 700–900 °С на воздухе. Отсюда следует, что в интервале $1 < x < 3$ существует граничный состав $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$, начиная с которого 114-фаза становится термодинамически стабильной в условиях воздушной атмосферы в указанном интервале температур.

Содержание кислорода в сложных оксидах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)

Барические зависимости содержания кислорода в оксидах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$), определенные в области их термодинамической стабильности приведены, на рисунке 9.

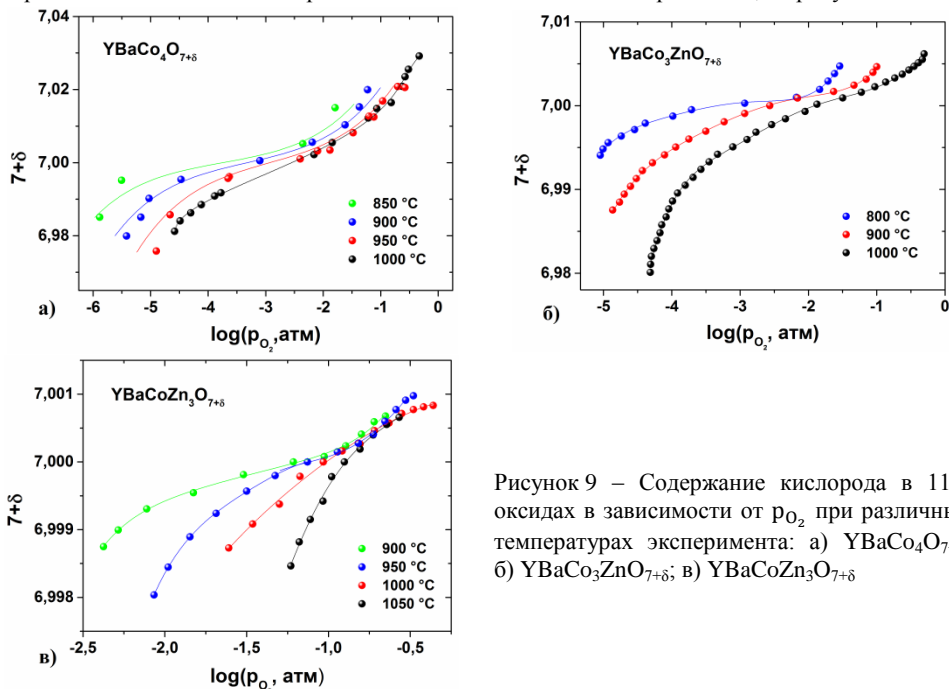


Рисунок 9 – Содержание кислорода в 114-оксидах в зависимости от p_{O_2} при различных температурах эксперимента: а) $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$; б) $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$; в) $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$

Незамещенный оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ характеризуется узкой областью гомогенности по кислороду, ширина которой, например, при 1000 °С равна $\delta \sim 0.05$. Область гомогенности по кислороду существенно уменьшается при замещении Co на Zn и для состава с $x(\text{Zn}) = 3$ составляет только $\delta \sim 0.003$ при 1000 °С. Наблюдаемое для исследуемых оксидов содержание кислорода, близкое к 7, подтверждает преимущественное замещение ионов Co^{2+} на Zn^{2+} .

Дефицит кислорода в оксидах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) в восстановительных условиях, по-видимому, реализуется за счет образования вакансий кислорода и сопряженного с ним восстановления ионов Co^{3+} до Co^{2+} . Сравнительно небольшая величина дефицита, вероятно, является следствием особенностей кристаллической структуры 114-оксидов, в которой ионы переходного металла полностью находятся в тетраэдрической координации.

Отметим, что полное замещение Co^{2+} на Zn^{2+} в $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ исключает возможность внедрения избыточного кислорода ($7+\delta > 7$). Наблюдаемый избыток кислорода (рисунок 9 в) может быть связан с примесями металлов переменной валентности, которые в малых количествах присутствуют в исходных реактивах. С другой стороны, можно предположить, что данный избыток вызван незначительной ионизацией Co^{3+} с образованием квазисвободных электронных дырок.

Важно отметить, что существование термодинамически стабильных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) возможно только при относительно малом отклонении от стехиометричного состава по кислороду, что подчеркивает высокую чувствительность их структуры к соотношению ионов 3d-металла в степенях окисления +2 и +3.

Дефектная структура 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)

Анализ дефектной структуры оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) выполнен в рамках квазихимического подхода точечных дефектов Крёгера-Винка.

В качестве кристалла сравнения был выбран стехиометричный оксид YBaCo_4O_7 . Было принято, что в кристаллической структуре YBaCo_4O_7 ионы Co^{3+} и Co^{2+} распределены по доступным кристаллографическим позициям статистически и обозначены как $\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{I})$ и $\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})$, соответственно. Очевидно, что в кристалле сравнения $[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{I})]:[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})] = 1:3$. Принято, что недостаток кислорода относительно стехиометричного состава реализуется за счет образования кислородных вакансий $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, тогда как избыток – за счет междоузельного кислорода O_i^{\prime} . В случае Zn-замещенных оксидов предполагается, что ионы Zn^{2+} замещают исключительно Co^{2+} в позициях $\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})$ с образованием точечных дефектов $\text{Zn}_{\text{Co}}^{\times}$.

Выражения для констант равновесия реакций дефектообразования, приведенных в таблице 2, условия электронейтральности и баланса массы определяют модель дефектной структуры $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$), как систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[\text{O}_i^{\prime}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})]^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{I})]^2} = K_1^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \\ K_2 = \frac{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{I})][\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{I})][\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})]} = K_2^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \\ K_3 = \frac{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}][\text{O}_i^{\prime}]}{[\text{O}_\text{O}^{\times}]} = K_3^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right) \\ 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})] = 2[\text{O}_i^{\prime}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{I})] \\ [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{I})] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})] = 1 \\ [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}(\text{II})] = 3 - [\text{Zn}_{\text{Co}}^{\times}] \\ [\text{O}_\text{O}^{\times}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = 7 \\ [\text{O}_i^{\prime}] - [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = \delta \end{array} \right. \quad (4)$$

Аналитическим решением системы уравнений (4) является модельная функция вида $\log(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(7 + \delta, T, K_1^0, \Delta H_1)$. Верификация модели была выполнена минимизацией суммы квадратов отклонений теоретических зависимостей $\log(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(7 + \delta, T, K_1^0, \Delta H_1)$

от данных по содержанию кислорода $7 + \delta = f(p_{O_2}, T)$. Результаты верификации представлены на рисунке 10, а также в таблице 2, откуда следует, что разработанная модель адекватна реальной структуре оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$).

Полученные параметры модели: изменение энтальпии ΔH_i и величина энтропийного вклада $\ln K_i^0$ реакций дефектообразования – сведены в таблицу 2. С помощью данных параметров были рассчитаны концентрации точечных дефектов, определенных в рамках модели, в зависимости от T , p_{O_2} и содержания кислорода, которые использованы в дальнейшем для анализа электротранспортных свойств исследуемых оксидов.

Таблица 2 – Результаты сглаживания модельных поверхностей к экспериментальным данным по содержанию кислорода 114-оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$)

Оксид	Квазихимическое уравнение	ΔH_i , кДж/моль	$\ln K_i^0$	R^2
$YBaCo_4O_{7+\delta}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2Co_{Co}^{\times}(II) = O_i'' + 2Co_{Co}^{\bullet}(II)$	-56 ± 11	-11 ± 1	0.990
	$Co_{Co}^{\times}(I) + Co_{Co}^{\times}(II) = Co'_{Co}(I) + Co^{\bullet}_{Co}(II)$	0 ± 0.04	0 ± 0.04	
	$O_o^{\times} = V_o^{**} + O_i''$	102 ± 17	-4 ± 2	
$YBaCo_3ZnO_{7+\delta}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2Co_{Co}^{\times}(II) = O_i'' + 2Co_{Co}^{\bullet}(II)$	-53 ± 3	-11.0 ± 0.3	0.996
	$Co_{Co}^{\times}(I) + Co_{Co}^{\times}(II) = Co'_{Co}(I) + Co^{\bullet}_{Co}(II)$	0 ± 0.04	0 ± 0.04	
	$O_o^{\times} = V_o^{**} + O_i''$	69 ± 4	-9.0 ± 0.4	

Из таблицы 2 следует, что замещение Co на Zn в 114-оксиде $YBaCo_4O_{7+\delta}$ практически не влияет на термодинамические параметры модели и константы равновесия реакций дефектообразования, при этом основное влияние цинка на дефектную структуру исходного оксида сводится к уменьшению общей концентрации точечных дефектов в подрешетке кобальта.

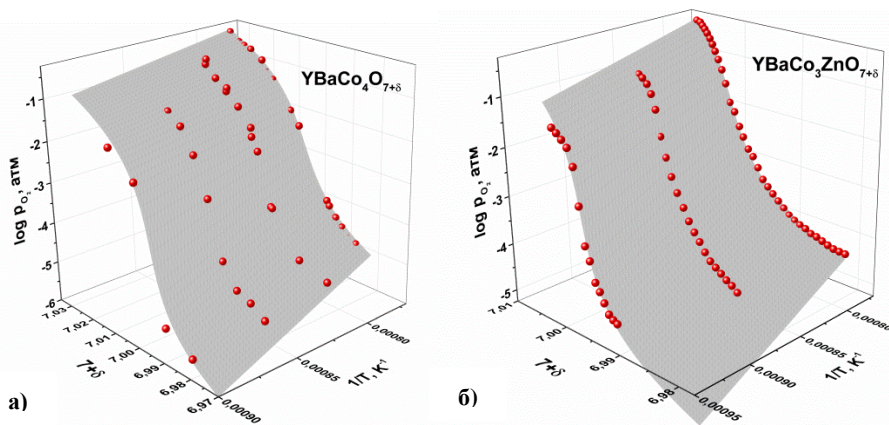


Рисунок 10 – Результаты нелинейной регрессии для 114-оксидов согласно предложенной модели дефектной структуры: а) $YBaCo_4O_{7+\delta}$; б) $YBaCo_3ZnO_{7+\delta}$. Точки – экспериментальные данные, поверхность – результат сглаживания по модели

Важно отметить, что предложенная модель не подходит для описания дефектной структуры $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$. С одной стороны, в стехиометричном оксиде $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_7$ присутствуют только ионы Co^{3+} , что исключает реакцию электронного обмена между ионами кобальта разного сорта. Кроме того, верификация любой модели для оксида $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ затруднительна вследствие его крайне узкой области гомогенности по кислороду.

Электротранспортные свойства 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)

Общая электропроводность, σ , (рисунки 11 и 12) и коэффициент термо-ЭДС (рисунок 13) оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) измерены в области их термодинамической стабильности.

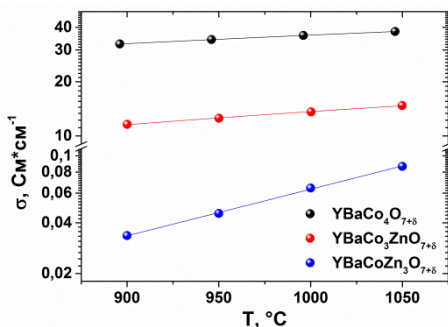
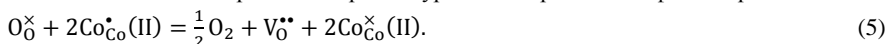


Рисунок 11 – Температурная зависимость общей электропроводности оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1, 3$) на воздухе

наблюдаемое во всем интервале исследованных T и p_{O_2} (рисунок 13), указывает на дырочную природу доминирующих носителей заряда, которые, по-видимому, локализованы на ионах кобальта. В этом случае механизм движения электронных дырок является «прыжковым», а их движение описывается в рамках модели локализованных носителей заряда.

Коэффициент термо-ЭДС оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) практически не зависит от p_{O_2} . Электропроводность $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ незначительно уменьшается при понижении парциального давления кислорода (рисунок 12), что объясняется расходом локализованных электронных дырок по уравнению реакции дефектообразования:



Полученный результат коррелирует с небольшим изменением содержания кислорода в $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в рассматриваемой области p_{O_2} . Общая электропроводность $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ (рисунок 12) и $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ практически постоянна во всем исследуемом диапазоне p_{O_2} , что связано с более узкой областью гомогенности по кислороду этих соединений по сравнению с недопированным оксидом.

Из рисунков 11–13 следует, что общая электропроводность и коэффициент термо-ЭДС значительно снижаются с увеличением концентрации цинка в 114-оксиде.

В рамках модельного анализа дефектной структуры оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) было установлено, что концентрация носителей заряда при замещении Co на Zn снижается

незначительно. Например, для стехиометричных по кислороду YBaCo_4O_7 и $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ концентрация дырок составляет $[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}(\text{II})] = 0.750$ и $[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}(\text{II})] = 0.667$, соответственно. Поэтому уменьшение электропроводности в основном связано со снижением подвижности носителей заряда, что подтверждается результатами расчета подвижности электронных дырок U_h по известной формуле:

$$\sigma = |z_h| F U_h c_h, \quad (6)$$

где $z_h=1$ – заряд дырки, F – постоянная Фарадея, U_h – подвижность дырки ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), c_h – концентрация дырок (моль/ см^3), рассчитанная в рамках анализа дефектной структуры оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$).

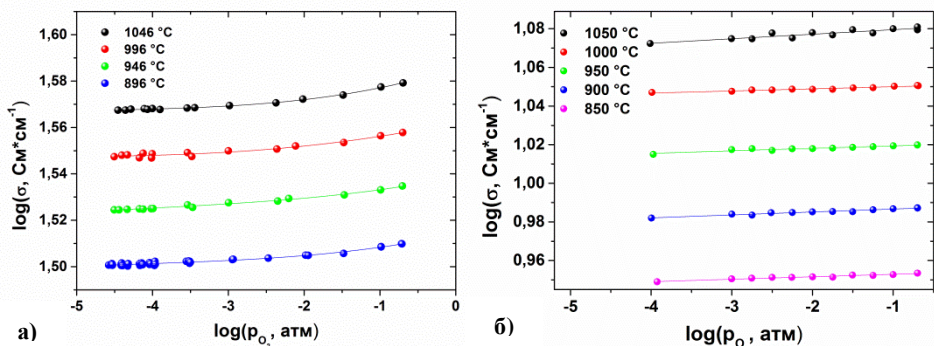


Рисунок 12 – Барические зависимости общей электропроводности 114-оксидов при различных температурах эксперимента: а) $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$; б) $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$

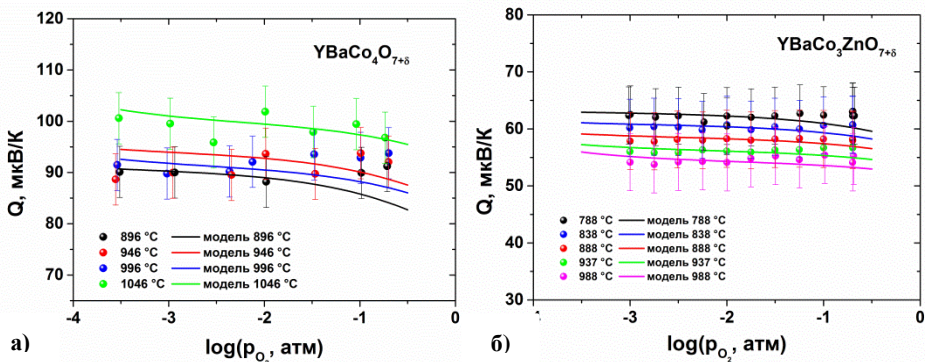


Рисунок 13 – Барические зависимости коэффициента термо-ЭДС при различных температурах и результаты модельного анализа: а) $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$; б) $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$

Из температурных зависимостей U_h на воздухе была вычислена энергия активации движения электронных дырок E_h , которая составила для $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$, соответственно, 0.16 и 0.19 эВ. Полученные величины соответствуют типичной энергии активации движения локализованных носителей заряда по «прыжковому» механизму.

Коэффициент термо-ЭДС проводника p -типа в рамках модели локализованных носителей заряда для $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ определяется соотношениями:

$$Q_h = \frac{k}{|e|} \left[\ln \left(\frac{[Co_{Co}^{\times}(2)]}{[Co_{Co}^{\times}(2)]} \right) + \frac{S_h^*}{k} \right], \quad (7)$$

$$Q_h = \frac{k}{|e|} \left[\ln \left(\frac{[Co_{Co}^{\times}(2)] - [Zn_{Co}^{\times}]}{[Co_{Co}^{\times}(2)]} \right) + \frac{S_h^*}{k} \right], \quad (8)$$

где подлогарифмическое выражение соответствует вероятности статистического распределения поляронов по доступным позициям, k – константа Больцмана, e – заряд электрона, S_h^* – энтропия переноса электронных дырок.

Из соотношений (7) и (8) следует, что уменьшение коэффициента Зеебека при замещении кобальта на цинк в оксиде $YBaCo_4O_{7+\delta}$ связано с сокращением числа позиций, доступных для движения электронных дырок.

При расчете коэффициента термо-ЭДС оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) по уравнениям (7) и (8) использовали концентрации электронных дефектов, определенные в результате модельного анализа их дефектной структуры и опускали энтропию переноса, т.к. ее вклад не превышал погрешности измерения. Результаты расчета (рисунок 13) показывают, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные по коэффициенту Зеебека для $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) во всем изученном интервале T и p_{O_2} .

Низкотемпературная абсорбция кислорода сложных оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0-3$)

Низкотемпературная абсорбция сложных оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 3$) изучена в динамическом режиме на воздухе с различными скоростями нагрева (рисунок 14) и в статическом режиме отжигом в атмосфере кислорода.

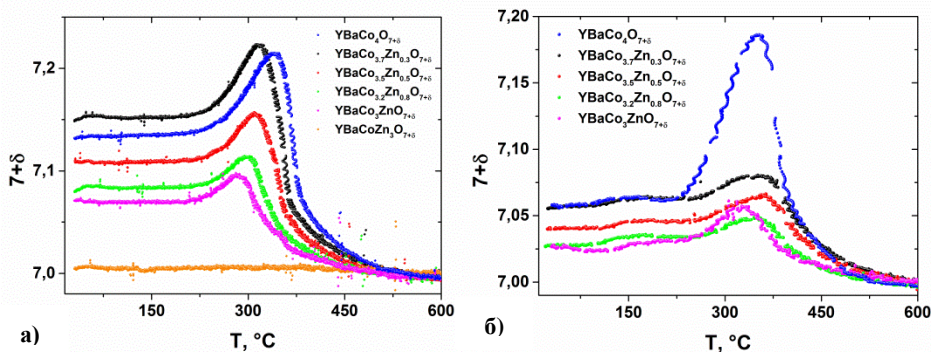


Рисунок 14 – Термограммы сложных оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$, полученные в воздушной атмосфере с разными скоростями нагрева: а) 0.5 °C/мин; б) 3 °C/мин

Установлено, что количество абсорбируемого кислорода в ряду оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 3$) последовательно уменьшается с увеличением содержания цинка, а при содержании $x(Zn) = 3$ кислородная абсорбция не протекает, что указывает на преимущественное замещение в структуре 114-оксида ионов Co^{2+} на Zn^{2+} .

Увеличение скорости нагрева в случае Zn-замещенных оксидов существенно снижает количество абсорбируемого кислорода, что указывает на кинетические затруднения процесса кислородной абсорбции при замещении Co на Zn в оксиде $YBaCo_4O_{7+\delta}$.

Изотермические отжиги изучаемых оксидов в атмосфере кислорода проводили при температуре T_{\max} , соответствующей максимальной абсорбции и незначительно уменьшающейся с ростом концентрации цинка. После первого отжига установлено, что для образца с $x(\text{Zn}) = 0.3$ наблюдается резкое падение величины кислородной сверхстехиометрии по сравнению с $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, тогда как при дальнейшем росте концентрации цинка в $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ избыточное содержание кислорода снижается незначительно. После повторного отжига прирост содержания кислорода наблюдается только для оксида $\text{YBaCo}_{3.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$, при этом величина кислородной сверхстехиометрии оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.8, 1$) не меняется. Вероятно, для данных соединений было достигнуто максимально возможное при данных условиях содержание кислорода.

Резюмируя, можно отметить, что замещение кобальта на цинк в сложном оксиде $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ухудшает его эффективность как кислород-аккумулирующего материала, что проявляется как в уменьшении емкости по кислороду, так и в снижении скорости процесса абсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Методом высокотемпературного рентгенографического анализа *in situ* в интервале температур 25–1000 °С исследована кристаллическая структура сложного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$. Показано, что в интервале температур 25–42 °С стехиометричный оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($\delta = 0$) претерпевает структурный фазовый переход $Pbn2_1 \rightarrow P6_3mc$, при этом для образца с избыточным содержанием кислорода ($\delta = 0.11$) указанный переход не наблюдается. Установлено, что максимальная абсорбция и последующая полная десорбция кислорода оксидом $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ при температурах 350 и 400 °С, соответственно, сопряжены с обратимым структурным переходом $P6_3mc \leftrightarrow Pbc2_1$. Кристаллическая структура $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в области его термодинамической стабильности соответствует пр. гр. $P6_3mc$ гексагональной симметрии.
2. Методом рентгеновской дифракции исследована кристаллическая структура серии оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$). Показано, что при температуре 25 °С оксиды стехиометричного состава $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2, 3$) с $\delta = 0$ имеют гексагональную структуру, пр. гр. $P6_3mc$. Обнаружено, что введение избыточного кислорода в $\text{YBaCo}_{3.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$ в количестве $\delta = 0.80$ не вызывает структурного перехода $P6_3mc \rightarrow Pbc2_1$, наблюдаемого для $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ в процессе кислородной абсорбции.
3. Методами дилатометрии и рентгеновской дифракции определены объемные коэффициенты химической деформации $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 0.3$). Показано, что введение цинка в сложный оксид в количестве $x(\text{Zn}) = 0.3$ не влияет на величину объемного коэффициента химической деформации. Установлено, что суммарное изменение параметров элементарной ячейки исследованных оксидов с увеличением содержания кислорода сводится к ее химическому сжатию.
4. Исследованы процессы фазообразования при синтезе соединений $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в диапазоне температур 900–1100 °С. Установлено, что механизм синтеза 114-оксида зависит от концентрации цинка: образование оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) происходит по схожим реакциям, а фаза с $x(\text{Zn}) = 3$ образуется по более

сложному механизму, причем $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) образуются при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$ – при $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Методами термогравиметрического анализа и кулонометрического титрования установлены пределы (T и p_{O_2}) термодинамической стабильности сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$). Обнаружено, что введение цинка в оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ изменяет механизм его фазового распада на верхней границе (в окислительных условиях), при этом фазовое разложение Zn-замещенных оксидов на воздухе приводит к образованию 114-фазы, обогащенной цинком. С другой стороны, разложение $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-1$) на нижней границе (в восстановительных условиях) происходит схожим образом. Соединение $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ является термодинамически устойчивым в интервале исследованных температур $25-1050\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.
6. Методами кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа определено содержание кислорода в термодинамически стабильных оксидах $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) как функция температуры и парциального давления кислорода в интервалах $800-1100\text{ }^\circ\text{C}$ и $10^{-5}-0.21$ атм, соответственно. Построены равновесные диаграммы $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ для исследованных оксидов. Установлено, что увеличение концентрации цинка приводит к сужению области гомогенности 114-оксидов по кислороду.
7. Разработана модель дефектной структуры 114-оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$). В рамках модели аналитически выведены теоретические уравнения $\log(p_{\text{O}_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$, которые верифицированы на основе экспериментальных данных $\delta = f(p_{\text{O}_2}, T)$. В рамках модели определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех типов дефектов в зависимости от кислородной нестехиометрии. Показано, что замещение кобальта на цинк в концентрации $x(\text{Zn}) = 1$ в оксиде $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ практически не влияет на энтальпию и энтропию реакций дефектообразования, при этом основное влияние цинка на дефектную структуру исходного 114-оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ проявляется в уменьшении концентрации точечных дефектов кобальта в подрешетке 3d-металла.
8. Измерены общая электропроводность и термо-ЭДС сложных оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $800-1100\text{ }^\circ\text{C}$ и $10^{-5}-0.21$ атм, соответственно. Установлено, что замещение Co на Zn приводит к снижению общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС 114-оксидов. Падение электрической проводимости в ряду оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) объясняется снижением подвижности носителей заряда, тогда как уменьшение коэффициента термо-ЭДС связано со снижением числа позиций для их движения.
9. Выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности и термо-ЭДС оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$). Установлено, что модель локализованных электронных дефектов адекватно описывает электрические свойства исследуемых соединений во всем изученном интервале температур и парциальных давлений кислорода. В рамках данной модели рассчитаны основные параметры переноса доминирующих носителей заряда (концентрации и подвижности носителей заряда, энергия активации переноса).

10. Исследована низкотемпературная сорбция оксидов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0-3$) в статическом и динамическом режимах. Показано, что введение цинка в сложный оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ не только уменьшает статическую сорбционную емкость по кислороду, но и снижает скорость процесса кислородной абсорбции.

Цитируемая литература

1. Räsänen, S. Oxygen adsorption capability of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ / S. Räsänen, H. Yamauchi, M. Karppinen // Chem. Lett. – 2008. – V. 37. – No. 6 – P. 638–639.
2. Pakkima, O. Oxygen storage capacity and phase stability of variously substituted $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ / O. Pakkima, H. Yamauchi, M. Karppinen // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 599–604.
3. Tsipis, E.V. High-temperature transport and electrochemical properties of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ / E.V. Tsipis, V.V. Kharton, J.R. Frade [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2005. – V. 9. – P. 547–557.
4. Pikalova, E.Yu. The effect of co-dopant on the properties of $\text{Ln}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{La}$) solid-state electrolyte / E.Yu. Pikalova, V.I. Maragou, A.N. Demina [et al.] // J. Power Sources. – 2008. – V. 180. – P. 199–206.
5. Hao, H. Oxygen adsorption properties of YBaCo_4O_7 -type compounds / H. Hao, J. Cui, C. Chen [et al.] // Solid State Ionics – 2006. – V. 177. – P. 631–637.
6. Karppinen, M. Oxygen nonstoichiometry in $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: Large low-temperature oxygen adsorption/desorption capability / M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani [et al.] // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 490–494.
7. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V. A 32. – P. 751–767.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Tsvetkov, D. S. Oxygen nonstoichiometry and electrochemical properties of $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite cathodes / D. S. Tsvetkov, N. S. Saricheva (Tsvetkova), V. V. Sereda, A. Yu. Zuev // J. Fuel Cell Sci. Technol. – 2011. – V. 8. – Iss. 4. – P. 041006-1–041006-4. (0.25 п.л./ 0.06 п.л.)
2. Tsvetkova, N. S. Investigation of $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0,2$) – $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / N. S. Tsvetkova, A. Yu. Zuev, D. S. Tsvetkov // J. Power Sources. – 2013. – V. 243. – P. 403–408. (0.38 п.л./ 0.13 п.л.)
3. Ivanov, I. L. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Pr}$) / I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, N. S. Tsvetkova [et al.] // Thermochim. Acta. – 2014. – V. 578. – P. 28–32. (0.31 п.л./ 0.04 п.л.)
4. Tsvetkov, D. S. Oxygen content and thermodynamic stability of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7\pm\delta}$ / D. S. Tsvetkov, V. Pralong, N. S. Tsvetkova, A. Yu. Zuev // Solid State Ionics. – 2015. – V. 278. – P. 1–4. (0.25 п.л./ 0.06 п.л.)
5. Tsvetkov, D. S. $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / D. S. Tsvetkov, N. S. Tsvetkova, I. L. Ivanov [et al.] // ECS Transactions. – 2015. – V. 68. – No. 1. – P. 965–976. (0.75 п.л./ 0.13 п.л.)

Тезисы докладов и научные труды конференций:

6. Tsvetkova, N. S. Defect structure and related properties of layered compound $\text{YBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$) / N. S. Tsvetkova, D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, A. Yu. Zuev // Abstracts of 14th European conference on solid state chemistry. Bordeaux, France. – 2013. – P. 88. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
7. Tsvetkov, D. S. Oxygen content, thermodynamic stability and electrical properties of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7\pm\delta}$ / D. S. Tsvetkov, N. S. Tsvetkova, A. Yu. Zuev // Book of abstracts of 18th International Symposium on the reactivity of solids. Saint Petersburg, Russia. – 2014. – P. 239–240. (0.13 п.л./ 0.04 п.л.)
8. Tsvetkov, D. S. Oxygen content, thermodynamic stability and electrical properties of $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7\pm\delta}$ / D. S. Tsvetkov, N. S. Tsvetkova, A. Yu. Zuev // Book of abstracts of 11th Conference on solid state chemistry. Trenčianske Teplice, Slovak Republic. – 2014. – P. 89. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
9. Цветкова, Н. С. Фазовая стабильность и физико-химические свойства новых кислород-аккумулирующих материалов на основе сложного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ со структурой сведенборгита / Н. С. Цветкова, А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков // Сборник материалов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении». Москва. – 2015. – С. 339–341. (0.13 п.л./ 0.04 п.л.)
10. Цветкова, Н. С. Фазовая стабильность и кислородная нестехиометрия новых кислород-аккумулирующих материалов на основе сложного оксида $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ / Н. С. Цветкова, А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков // Тезисы Международной научной конференции «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015». Иркутск. – 2015. – С. 285–286. (0.13 п.л./ 0.04 п.л.)
11. Tsvetkov, D. S. Oxygen content, thermodynamic stability and electrical properties of $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{7+\delta}$ / D. S. Tsvetkov, N. S. Tsvetkov, A. Yu. Zuev // Abstracts of 20th International Conference on Solid state Ionics. Keystone, Colorado, USA. – 2015. – P. 64. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
12. Tsvetkova, N. S. Oxygen non-stoichiometry and phase stability of Zn-doped $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ oxide with swedenborgite-type structure / N. S. Tsvetkova, A. Yu. Zuev, D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov // Book of abstracts of 15th European Conference on Solid State Chemistry. Vienna, Austria. – 2015. – P. 123. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
13. Цветкова, Н. С. Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия новых кислород-аккумулирующих материалов $\text{YBaCo}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{7+\delta}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Zn}$) / Н. С. Цветкова, Д. С. Цветков, А. Ю. Зуев // Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 3. Екатеринбург. – 2016. – С. 450. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)