На правах рукописи

Малышкин Дмитрий Андреевич

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ И РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ – $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2018

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

Научный руководитель:	доктор химических наук, доцент **Зуев Андрей Юрьевич**
Официальные оппоненты:	**Красненко Татьяна Илларионовна** доктор химических наук, профессор ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем
	Дунюшкина Лилия Адибовна доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения
Ведущая организация:	ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится 12 декабря 2018 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?d=51&rid=285620

Автореферат разослан « ..... » ..... 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Двойные перовскиты $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент) являются объектом многочисленных исследований, направленных на поиск новых перспективных материалов для различных электрохимических устройств. Данное обстоятельство обусловлено уникальным комплексом электрических, магнитных и физико-химических свойств указанных соединений, среди которых следует отметить: высокий магниторезистивный эффект, переход «изолятор-металл», упорядочение зарядовых/спиновых состояний и быстрый кислород-ионный транспорт.

В ряду двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ особым образом выделяется кобальтит лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, образование которого вследствие близости размеров La^{3+} и Ba^{2+} требует тщательного контроля температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе. В зависимости от условий синтеза указанный сложный оксид может кристаллизоваться в трех различных формах: кроме кубической и слоистой структуры возможно образование текстурированного материала, состоящего из наноразмерных доменов со структурой двойного перовскита [1,2]. При этом последняя форма уникальна, так как неизвестна для других представителей семейства двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$.

Кроме того, среди других двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ кобальтит лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ выделяется способностью окисляться уже при 160–300 °C в присутствии даже небольшого количества кислорода [3]. При этом в отличие от родственных соединений $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ сложный оксид $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ может быть получен в стехиометричном по кислороду состоянии.

Низкотемпературная абсорбция кислорода позволяет рассматривать двойной перовскит $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ в качестве кислород-аккумулирующего материала для широкого спектра электрохимических устройств, а также для применения в каталитических и технологических процессах.

При этом, несмотря на перспективность использования материалов на основе $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, этот двойной перовскит остается наименее изученным среди других двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$. Более того, имеющаяся информация весьма противоречива. Все это вместе обуславливает актуальность настоящей работы.

Степень разработанности темы исследования

Кристаллическая и дефектная структура, а также физико-химические свойства двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ изучены поверхностно, а имеющиеся сведения весьма противоречивы. Выполненные работы в своем большинстве направлены на исследование практического применения указанного соединения в качестве катодного материала среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Данное обстоятельство находится в явном диссонансе с тем фактом, что в настоящее время в литературе отсутствует единое мнение даже относительно условий получения $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ со слоистой структурой. Более того, какие-либо систематические исследования, направленные на изучение $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$↔$LaBaCo_2O_{6-\delta}$ фазового перехода и определение границ термодинамической устойчивости кобальтита лантана-бария, не проводились вообще. Очевидно, что полное отсутствие данной информации является критическим обстоятельством, сдерживающим как дальнейшее достоверное исследование $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, так и возможность коммерциализации устройств на его основе.

Цели и задачи работы

Настоящая работа направлена на детальное исследование фазового перехода $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$↔$LaBaCo_2O_{6-\delta}$ и установление границ термодинамической стабильности фаз кобальтита лантана-бария с различной структурой, а также на установление взаимосвязи между реальной (кристаллической и дефектной) структурой исследуемых соединений и их свойствами. Поставленная цель достигалась путем решения следующих конкретных задач:

1. Определить оптимальные условия получения и синтезировать однофазные кобальтиты лантана-бария с кубической структурой и структурой двойного перовскита.
2. Исследовать фазовый переход $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \leftrightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$, и установить границы (температура (T) и парциальное давление кислорода (P_{O_2})) областей термодинамической устойчивости кобальтитов лантана-бария с различной структурой при помощи методов кулонометрического титрования и высокотемпературного *in situ* рентгеноструктурного анализа.
3. Методом изотермической калориметрии растворения определить стандартные энтальпии образования кобальтитов лантана-бария с различной структурой при 298 K, а также стандартную энтальпию процесса упорядочения/разупорядочения в исследуемой системе.
4. Определить зависимость кислородной нестехиометрии кобальтитов лантана-бария с различной структурой от температуры и парциального давления кислорода методами термогравиметрического анализа и кулонометрического титрования.
5. Измерить химическое расширение кобальтитов лантана-бария различной структуры в зависимости от парциального давления кислорода методами дилатометрии и рентгеновской дифракции.
6. Измерить зависимость общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС кобальтитов лантана-бария с различной структурой от температуры и парциального давления кислорода.
7. Выполнить модельный анализ дефектной структуры кобальтитов лантана-бария различной структуры и получить теоретические зависимости $\log(P_{O_2}/\text{атм}) = f(\delta, T)$. Провести верификацию предложенных моделей минимизацией среднеквадратичных отклонений теоретических зависимостей от экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии, а также определить стандартные энтальпии и энтропии реакций дефектообразования.
8. На основе результатов изучения дефектной структуры выполнить совместный анализ данных по электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению кобальтитов лантана-бария с различной структурой. Установить природу и основные параметры переноса доминирующих носителей заряда.

Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования фазового перехода $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \leftrightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$, и установлены границы термодинамической устойчивости кобальтитов лантана-бария с различной структурой в интервале температур 1000–1100 °C.
2. Впервые определены стандартные энтальпии образования кобальтитов лантана-бария с различной структурой при 298 K, а также стандартная энтальпия процесса упорядочения/разупорядочения в исследуемой системе.
3. Впервые получены достоверные данные по кислородной нестехиометрии кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ в зависимости от P_{O_2} в диапазоне температур 1000–1100 °C.
4. Впервые определена зависимость кислородной нестехиометрии двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода в интервале температур 400–800 °C и построена равновесная P_{O_2}–T–δ диаграмма.
5. Впервые показана способность к окислению при температурах вблизи комнатной дефицитного по кислороду соединения $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, состоящего из наноразмерных доменов со структурой двойного перовскита.
6. Впервые установлены зависимости химического расширения кобальтитов лантана-бария с различной структурой от парциального давления кислорода при 1000 °C.
7. Впервые измерена температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС кобальтитов лантана-бария с кубической и слоистой структурой на воздухе в диапазоне 300–1087 °C и 300–700 °C соответственно.

8. Впервые измерены общая электропроводность и коэффициент термо-ЭДС кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ в зависимости от P_{O_2} в интервале температур 887–1087 °C .
9. Впервые выполнен систематический модельный анализ дефектной структуры кобальтитов лантана-бария с различной структурой и получены теоретические зависимости $\log(P_{O_2}/\text{атм})=f(\delta,T)$. Методом нелинейной регрессии проведено сглаживание модельных уравнений к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии, и определены термодинамические параметры соответствующих реакций дефектообразования.
10. На основе предложенной модели дефектной структуры впервые выполнен совместный анализ данных по электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению кобальтита лантана-бария. Установлена дырочная природа доминирующих носителей заряда, а также значительное влияние на химическое расширение спинового состояния соответствующих катионов.

Теоретическая и практическая значимость

1. Установленные пределы термодинамической стабильности, построенные равновесные P_{O_2}-T–δ диаграммы, а также полученные стандартные энтальпии образования кобальтитов лантана-бария различной структуры являются фундаментальными справочными данными.
2. Результаты теоретического модельного анализа дефектной структуры кобальтитов лантана-бария с различной структурой являются фундаментальной основой для дальнейшего развития химии дефектов оксидных материалов.
3. Полученная информация о взаимосвязи дефектной структуры, химического расширения и электротранспортных свойств кобальтитов лантана-бария с различной структурой является фундаментальной основой химического дизайна многофункциональных материалов широкого спектра применения.

Методология и методы исследования

Для достижения поставленных задач был использован комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Синтез образцов для исследования выполнен по глицерин-нитратной технологии. Кристаллическая структура исследована при помощи методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Границы термодинамической устойчивости определяли при помощи совокупности методов кулонометрического титрования и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа. Кулонометрические измерения проводили на установке оригинальной конструкции. Стандартные энтальпии образования были получены методом изотермической калориметрии растворения при 298 K. Измерения энтальпийных инкрементов проводили при помощи высокотемпературного дроп-калориметра. Химическое расширение исследовали дилатометрическим методом с использованием дилатометра оригинальной конструкции. Относительную кислородную нестехиометрию исследовали двумя независимыми методами: кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа. Абсолютная кислородная нестехиометрия была определена двумя независимыми методами: окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления оксидов в потоке водорода непосредственно в термогравиметрической установке. Общая электропроводность измерена 4-х электродным методом на постоянном токе одновременно с термо-ЭДС на установке оригинальной конструкции.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования фазового перехода $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}\leftrightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$ и термодинамической стабильности кобальтитов лантана-бария с различной структурой.
2. Результаты определения стандартной энтальпии образования кобальтитов лантана-бария с различной структурой при 298 K, а также стандартная энтальпия процесса упорядочения/разупорядочения в исследуемой системе.

3. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода для кобальтитов лантана-бария с различной структурой.
4. Функциональные зависимости химического расширения кобальтитов лантана-бария с различной структурой от температуры и парциального давления кислорода.
5. Функциональные зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС от температуры и P_{O_2} для кобальтитов лантана-бария с различной структурой.
6. Теоретические модели дефектной структуры и результаты их верификации с использованием экспериментальных данных $\delta(T,P_{O_2})$ для кобальтитов лантана-бария с различной структурой.
7. Результаты совместного анализа данных по электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению кобальтита лантана-бария.

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводились совместно с Ищенко А.В. (Институт катализа СО РАН) и Мычинко М.Ю. (УрФУ).

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: Nonstoichiometric Compounds V, Taormina, Sicily, Italy, 2012; The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japan, 2013; 14th European conference on Solid State Chemistry, Bordeaux, France, 2013; 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, Россия, 2016; 21st International Conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, 2017; Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы», Санкт-Петербург, Россия, 2018; 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Ekaterinburg, Russian Federation, 2018.

Работа выполнялась в рамках проектов РФФИ № 16-33-00469 и № 12-03-91663-ЭРА.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 11 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 126 страницах, работа содержит 12 таблиц, 47 рисунков, список литературы – 122 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы диссертационного исследования, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы литературные данные о способах синтеза, кристаллической структуре, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойствах кобальтитов лантана-бария с различной структурой.

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

В третьей главе представлены использованные экспериментальные методики.

Синтез образцов $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Синтез проводили ступенчато в интервале температур 900–1100 °C (с шагом 100 °C) на воздухе. Двойной перовскит $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ был получен отжигом кобальтита лантана-бария с кубической структурой в потоке сухого азота ($\log(P_{O_2}$/атм)=-4.3) при 1100 °C с последующим медленным (100 °C/ч) охлаждением до комнатной температуры в той же атмосфере.

Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили *in situ* в K_α излучении меди на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония), оснащенном высокотемпературной камерой HTK 1200N (Anton Paar, Австрия) и оригинальным блоком подачи газа для задания и контроля парциального давления кислорода в атмосфере над образцом. Съемку проводили как в статическом, так и динамическом режимах.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили с использованием электронных микроскопов JEM-2100, JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 1.8, 1.4 и 1.0 Å, соответственно, при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Химическое расширение определяли методами дилатометрии и рентгеновской дифракции, при этом первым из них – при помощи дилатометра оригинальной конструкции, принципиальной особенностью которого является размещение датчика кислорода в непосредственной близости от образца.

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

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

Общая электропроводность спеченных образцов измерена 4-х электродным методом на постоянном токе одновременно с термо-ЭДС на установке оригинальной конструкции.

Термохимические измерения проводили при помощи микрокалориметра типа Тиана-Кальве ДАК-1-1 (Россия) и высокотемпературного дроп-калориметра МНТС-96 (Setaram, Франция).

В четвертой главе приведены и проанализированы основные результаты исследования $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}\leftrightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$ фазового перехода, кристаллической и дефектной структуры, термодинамической стабильности и электротранспортных свойств кобальтитов лантана-бария различной структуры.

Кристаллическая структура кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$

Совокупностью методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии была подтверждена кубическая структура синтезированного на воздухе кобальтита лантана-бария $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.992}$. Параметр элементарной ячейки, уточненный методом полнопрофильного анализа Ритвелда в пр. гр. $Pm\bar{3}m$, составил a=3.888(6)Å.

Синтез двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Синтез двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ проводили непосредственно в термогравиметрической установке, оснащенной *in situ* датчиком кислорода, установленным в

непосредственной близости от образца. Такой метод позволил контролировать не только T и P_{O_2}, но также приращение массы во время фазового перехода $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \rightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$.

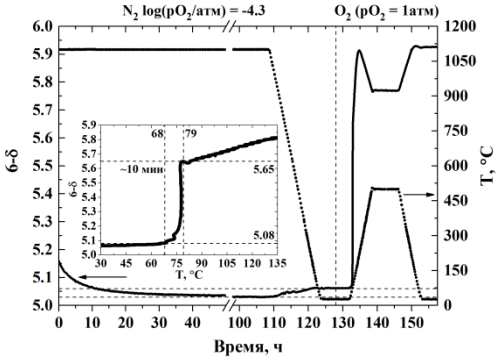

Рисунок 1 – Результаты термогравиметрического исследования $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ в различных атмосферах. На вставке представлена температурная зависимость содержания кислорода $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, полученная в потоке сухого O_2 (P_{O_2}=1 атм)

Как видно на рисунке 1, структурный переход $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \rightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$ сопровождается ярко выраженными кинетическими затруднениями. Содержание кислорода в образце медленно уменьшается в течение почти 100 часов, достигнув значения 5.031±0.005.

Кроме того, интересно отметить прирост массы образца, наблюдаемый при медленном (100 °C/ч) охлаждении в восстановительной атмосфере (см. рисунок 1). Так, содержание кислорода в двойном перовските возросло до 5.062±0.005 к моменту остывания образца до комнатной температуры. При этом датчик парциального давления кислорода, установленный на выходе из термогравиметрической установки, регистрировал понижение P_{O_2} в газовой фазе до 10^{-10} атм при понижении температуры вплоть до ~70 °C . Совокупность данных наблюдений убедительно показывает чрезвычайную чувствительность образца к окислению.

При медленном (100 °C/ч) нагреве образца в потоке сухого кислорода (P_{O_2}=1 атм) наблюдается (см. рисунок 1) существенный прирост массы в диапазоне температур 68–215 °C . При этом процесс окисления протекает в две стадии. В диапазоне температур 68–79 °C происходит резкий скачкообразный прирост массы образца с последующим постепенным её увеличением вплоть до 215 °C. При этом приращение массы в указанных интервалах температур соответствует изменению содержания кислорода в образце на $\Delta\delta$=0.568 и $\Delta\delta$=0.265 соответственно.

Важно отметить, что образец $LaBaCo_2O_{5.062}$, полученный медленным охлаждением в восстановительной атмосфере, продолжает окисляться даже при комнатной температуре на воздухе. Например, абсолютное содержание кислорода в образце $LaBaCo_2O_{5.062}$ достигло 5.181±0.005 спустя месяц хранения в атмосфере сухого воздуха при 25 °C.

Согласно работам Немудрого [4], одна из возможных причин высокой реакционной способности твердых тел к окислению при температурах, близких к комнатным, – высокая плотность протяженных дефектов, представляющих собой каналы для сверхбыстрого транспорта ионов кислорода. Действительно, как будет показано далее, процесс упорядочения/разупорядочения в исследуемой системе протекает через формирование сложных доменных текстурированных промежуточных продуктов.

Кристаллическая структура двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Дифрактограмма образца $LaBaCo_2O_{5.926}$, медленно (100 °C/ч) охлажденного с 500 °C до комнатной температуры в потоке сухого кислорода, была проиндексирована в рамках тетрагональной элементарной ячейки. Параметры, уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда в пространственной группе $P4/mmm$, составили a=3.900(1)Å, c=7.710(5)Å. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердили слоистую структуру кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{5.926}$.

Фазовый переход $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \leftrightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Фазовый переход $LaBaCo_2O_{6-\delta} \rightarrow La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ был изучен методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа *in situ* при 1000 °C в диапазоне парциальных давлений кислорода $-3.58 \leq \log(P_{O_2}/\text{атм}) \leq -0.68$. Съемку проводили в статическом режиме, выдерживая образец при заданных условиях не менее 19 часов до получения дифрактограммы, профиль которой не менялся со временем.

Установлено, что фазовый переход $P4/mmm \rightarrow Pm\bar{3}m$ происходит в диапазоне парциальных давлений кислорода $-2.56 \leq \log(P_{O_2}/\text{атм}) \leq -1.50$. При анализе дифрактограммы, полученной при $P_{O_2}=10^{-1.98}$ атм (см. рисунок 2), можно легко заметить существенное изменение интенсивности отдельных рефлексов и уширение дифракционных пиков. Возможной причиной упомянутых особенностей дифракционной картины может быть образование двухфазной смеси упорядоченного и неупорядоченного перовскитов в данных условиях. Действительно, согласно результатам уточнения дифрактограммы методом полнопрофильного анализа Ритвелда в рамках двухфазной модели, содержание кубической фазы составляет 16.75±1.12 масс.%. Параметры элементарной ячейки, полученные в результате полнопрофильного анализа, представлены на рисунке 3. Для удобства сопоставления результатов на рисунке приведены параметры псевдокубической элементарной ячейки (a_p, b_p, c_p), связанные с реальными параметрами кристаллической решетки в случае пространственной группы $P4/mmm$ следующим образом: $a=a_p$, $b=b_p$, $c=2c_p$.

Для получения более детальной информации относительно механизма протекания структурного перехода $LaBaCo_2O_{6-\delta} \rightarrow La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ эксперимент был проведен в динамическом режиме. Двойной перовскит $LaBaCo_2O_{5.926}$ нагревали в потоке сухого N_2 ($P_{O_2}=10^{-3}$ атм) до 1000 °C со скоростью 100 °C/ч, после чего образец уравновешивали при заданных условиях до получения неизменной во времени дифрактограммы. По достижении равновесия газовый поток резко переключали с азота на воздух ($P_{O_2}=0.21$ атм), непрерывно регистрируя изменение дифракционной картины образца в диапазоне углов $15<2\theta°<60$ с шагом 0.04° (2θ) и выдержкой в точке в течение 1 секунды. В качестве примера на рисунке 4 представлено постепенное изменение дифракционного профиля двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ в диапазоне углов 44.5–46.5° (2θ).

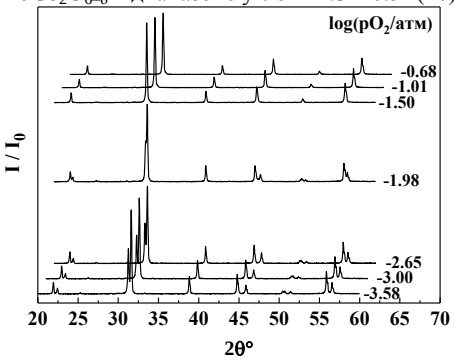

Рисунок 2 – Дифрактограммы кобальтита лантана-бария, полученные при 1000 °C в атмосфере с различным P_{O_2}

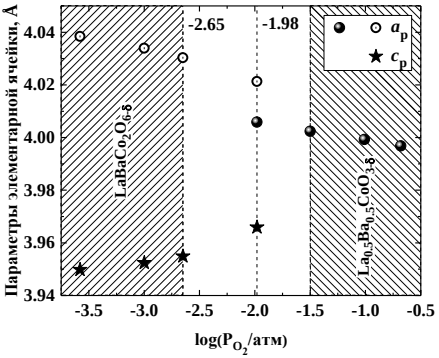

Рисунок 3 – Барическая зависимость параметров элементарной ячейки кобальтита лантана-бария при 1000 °C

Как видно на рисунке 4, два пика, соответствующие двойному перовскиту, постепенно сливаются в один, отвечающий, как кажется на первый взгляд, кубической фазе. При этом переход выглядит непрерывным. Однако детальный анализ дифрактограмм указывает на анизотропный характер изменения интенсивностей, что может быть обусловлено образованием двухфазной смеси, как было предположено ранее. Однако уширение

дифракционных пиков в совокупности с наличием диффузных рефлексов на дифрактограмме «квазикубической» фазы, полученной спустя 10 часов отжига на воздухе, предполагает некоторую степень текстурирования или образования так называемой наноразмерной упорядоченной фазы, о которой сообщала ранее Раутама с соавторами [1,2]. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии, проведенные на образце двойного перовскита, закаленном после 10 часового отжига на воздухе при 1000 °С, который последовал за переключением атмосферы с $P_{O_2}=10^{-3}$ до 0.21 атм, выявило формирование сложной доменной структуры «квазикубической» фазы. При этом только часть доменов имеет кубическую структуру, в то время как большинство все еще остаются упорядоченными. Интересно отметить, что при дальнейшем отжиге «квазикубической» фазы наблюдается исчезновение диффузных рефлексов и уменьшение ширины дифракционных пиков, как видно из рисунка 4. Однако кинетика данного процесса весьма замедлена.

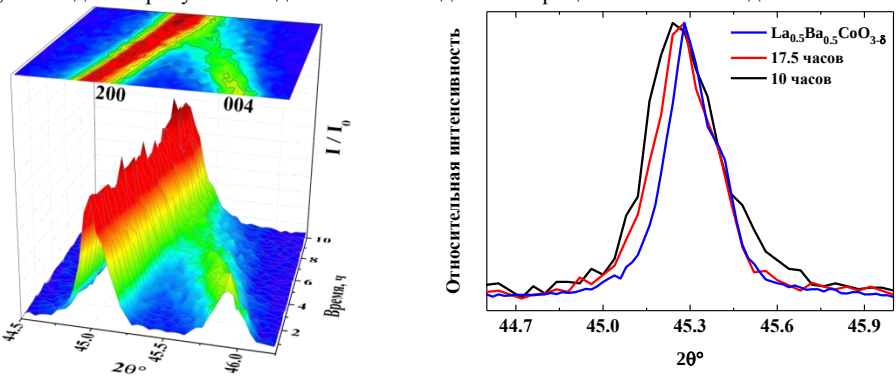

Рисунок 4 – Изменение дифракционного профиля двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ при резком переключение газового потоков с N_2 ($P_{O_2}=10^{-3}$ атм) на воздух при 1000 °С

Для исследования обратного перехода из кубического в двойной перовскит образец $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.992}$ вначале нагревали в потоке сухого воздуха до 1000 °С со скоростью 100 °С/ч, после чего его уравновешивали при заданных условиях до получения дифрактограммы, профиль которой не менялся со временем. По достижении равновесия газовый поток резко переключали с воздуха на азот ($P_{O_2}=10^{-3}$ атм), непрерывно регистрируя изменение дифракционной картины образца. Результаты представлены на рисунке 5.

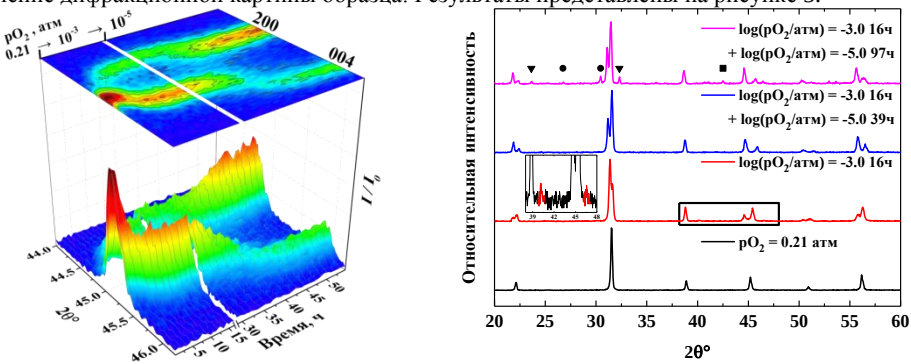

Рисунок 5 – Изменение дифракционного профиля кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ при резком переключении P_{O_2} с 0.21 на 10^{-3} атм, затем на 10^{-5} атм при 1000 °С. ■ – CoO; ▼ – фаза изоструктурная $La_4Co_3O_{10}$; ● – неидентифицированный кобальтит бария

Как видно на рисунке 5, переключение атмосферы с воздуха на азот (P_{O_2}=10^{-3} атм) сопровождается формированием промежуточного продукта, дифрактограмма которого похожа на таковую для двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$. Однако важно отметить аномальные интенсивности дифракционных пиков и наличие слабых диффузных рефлексов. Формирование промежуточной фазы заканчивается через ~7 часов и в течение последующих ~9 часов дифрактограмма остается практически неизменной.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии, проведенные на образце, полученном отжигом $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.992}$ при 1000 °C в течение 21 часа при аналогичном переключении P_{O_2} с последующей закалкой до комнатной температуры, выявило формирование сложной доменной структуры, как видно на рисунке 6.

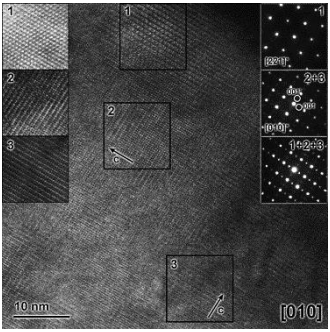

Рисунок 6 – Электронная микрофотография высокого разрешения образца, полученного закалкой $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.992}$ после переключения атмосферы с P_{O_2}=0.21 атм на P_{O_2} =10^{-3} атм и последующего отжига в течение 21 часа при 1000 °C

Понижение P_{O_2} до 10^{-5} атм способствует формированию двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$. Дифрактограмма конечного продукта, полученного спустя 39 часов после переключения (см. рисунок 5), аналогична таковой для упорядоченного кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ за исключением некоторого уширения дифракционных пиков.

Тем не менее, дальнейший отжиг при заданных условиях сопровождается разложением образца, согласно следующей реакции:

$$LaBaCo_2O_{6-\delta} \rightarrow \frac{1}{4}La_4Co_3O_{10} + \frac{1}{4}CoO + BaCoO_x + \left(\frac{13}{8} - \frac{x+\delta}{2}\right)O_2. \quad (1)$$

Низкотемпературная абсорбция кислорода

На рисунке 7 представлена дифрактограмма образца, медленно (100 °C/ч) охлажденного с 1100 °C до комнатной температуры в потоке сухого азота ($\log(P_{O_2}$/атм)=-4.3). Видно, что в отличие от двойного перовскита $LaBaCo_2O_{5.926}$ дифрактограмма более дефицитного по кислороду образца характеризуется изменением числа, позиции и интенсивности дифракционных пиков.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выявили сложную доменную структуру дефицитного по кислороду образца. При этом обращает на себя внимание наличие не только тетрагональных, но и орторомбических доменов (см. рисунок 8).

Последний результат вызывает особый интерес, поскольку в настоящее время доминирует убеждение, согласно которому упорядочение вакансий кислорода вдоль кристаллографической оси *b*, характерное для двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$, реализуется при содержании кислорода вблизи 5.5. Однако содержание кислорода в исследуемом образце при комнатной температуре на момент проведения микроскопических исследований составляло 5.181±0.005.

Принимая во внимание способность дефицитного по кислороду кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ окисляться даже при комнатной температуре, вполне логично предположить, что содержание кислорода в некоторых доменах при охлаждении и последующем хранении образца достигает ~5.5, что сопровождается P4/mmm→Pmmm структурным переходом.

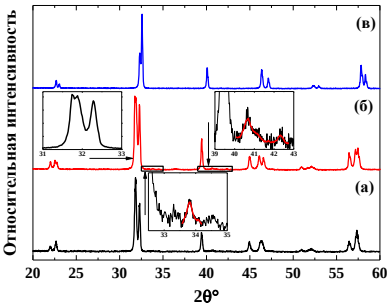

Рисунок 7 – Дифрактограммы образца $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, отожженного в потоке сухого N_2 ($\log(P_{O_2}$/атм)=-4.3) при 1100 °C в течение 10 (**а**) и 108 (**б**) часов. (**в**) – Дифрактограмма образца $LaBaCo_2O_{5.926}$, медленно (100 °C/ч) охлажденного до комнатной температуры в потоке сухого кислорода (P_{O_2}=1 атм)

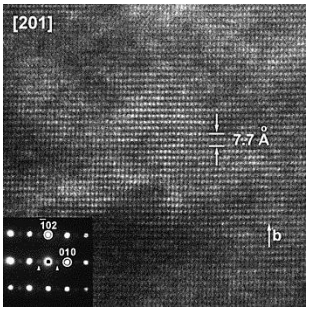

Рисунок 8 – Электронная микрофотография высокого разрешения $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ и соответствующая электронограмма, полученная вдоль направления [201]

В пользу наших рассуждений свидетельствует совокупность методов рентгенографического анализа *in situ* и термогравиметрических исследований образца $LaBaCo_2O_{5.181}$, проведенных в интервале температур 20–375 °C в потоке сухого воздуха. Измерения проводили в динамическом режиме со скоростью нагрева 60 °C/ч . Дифрактограммы снимали в диапазоне углов 43.5<2θ°<47.5 с шагом 0.04° (2θ) и выдержкой в точке в течение 1 секунды. Таким образом, дифрактограммы записывались через каждые ~2 °C . Результаты представлены на рисунках 9 и 10.

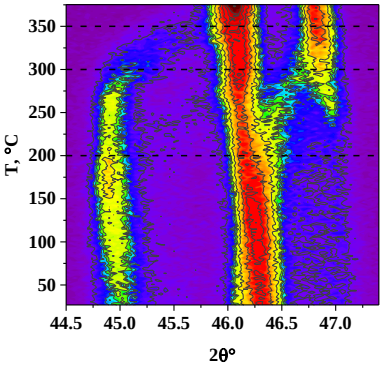

Рисунок 9 – Изменение дифракционного профиля $LaBaCo_2O_{5.181}$ в диапазоне температур 20–375 °C в потоке сухого воздуха.

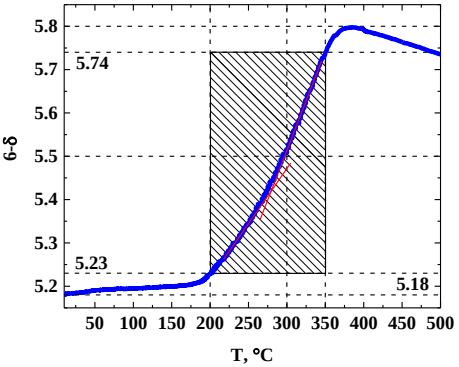

Рисунок 10 – Температурная зависимость содержания кислорода в образце $LaBaCo_2O_{5.181}$ в атмосфере сухого воздуха

Рост температуры, начиная с ~200 °C, сопровождается существенными процессами абсорбции и соответствующим изменением дифракционного профиля. Так, сосуществование орторомбической и тетрагональной структуры заметно при температурах вблизи 300 °C, то есть при содержании кислорода в образце около 5.5. Дальнейший рост содержания кислорода сопровождается Pmmm→P4/mmm фазовым переходом и одновременным уменьшением интенсивности дифракционного пика при 2θ~45°, который к тому же смещается в сторону более высоких углов. В результате дифрактограмма образца при температурах выше 385 °C может быть успешно проиндексирована с использованием тетрагональной пространственной группы P4/mmm.

Термодинамическая стабильность кобальтита лантана-бария

Определение границ термодинамической устойчивости исследуемых сложных оксидов проводили методом кулонометрического титрования в интервале температур 1000–1100 °С. В качестве примера на рисунке 11 представлены барические зависимости содержания кислорода в кобальтите лантана-бария $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$, полученные при 1000 °С.

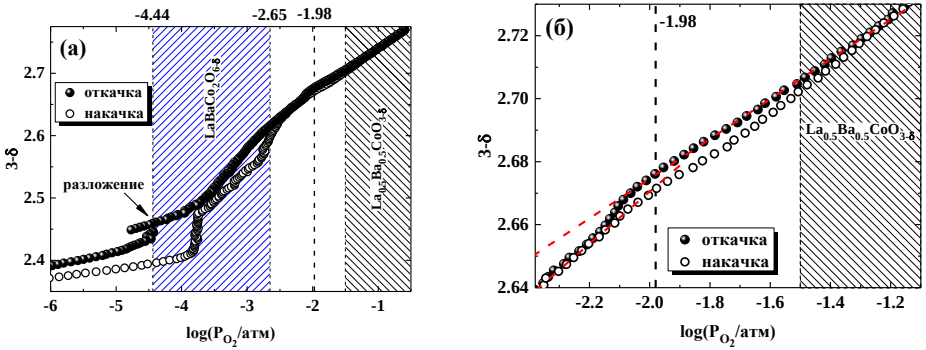

Рисунок 11 – Барические зависимости содержания кислорода в кобальтите лантана-бария $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$, полученные при 1000 °С

Первая размытая ступень на кулонометрической кривой, полученной в режиме откачки кислорода, наблюдается при парциальном давлении кислорода $P_{O_2}=10^{-2.1}$ атм. Как видно на рисунке 11, указанные изменения сопровождаются некоторым гистерезисом, поскольку кривые титрования, полученные в режиме накачки/откачки кислорода в образец/из образца, не совпадают между собой. Данный гистерезис, вероятно, связан с протеканием структурного перехода $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}\rightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$ и образованием доменного текстурированного промежуточного состояния. Вторая более выраженная ступень на кулонометрической кривой при $P_{O_2}=10^{-4.4}$ атм обусловлена разложением образца. Важно отметить, что кинетика данного процесса также весьма замедлена, о чем свидетельствует наблюдаемый гистерезис.

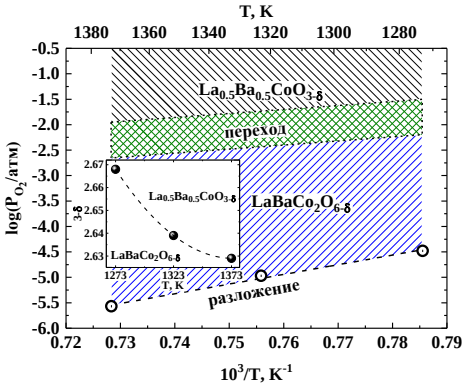

Рисунок 12 – Равновесная фазовая диаграмма системы $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ – $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Значения P_{O_2}, соответствующие $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}\rightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$ переходу и разложению двойного перовскита в восстановительных условиях, представлены на рисунке 12. Необходимо подчеркнуть, что по причине малой величины первой ступени и больших кинетических затруднений, сопровождающих процесс упорядочения/разупорядочения, точное определение фазовой границы между кубическим и двойным перовскитом невозможно. Таким образом, на фазовой диаграмме указана некоторая область перехода.

Содержание кислорода и дефектная структура $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$

При описании дефектной структуры в настоящей работе был применен квазихимический подход Крегера-Винка. В качестве состояния сравнения был выбран недопированный стехиометричный кобальтит лантана $LaCoO_3$.

Дефектную структуру сложного оксида $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ можно описать с помощью двух квазихимических реакций дефектообразования и соответствующих выражений констант равновесия: обмена кислородом с газовой фазой

$$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} \rightleftarrows \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{\times}, K_1 = \frac{P_{O_2}^{0.5}[V_O^{\bullet\bullet}][Co_{Co}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}][Co_{Co}^{\bullet}]^2}, \quad (2)$$

и диспропорционирования ионов кобальта:

$$2Co_{Co}^{\times} \rightleftarrows Co_{Co}^{\bullet} + Co_{Co}', K_2 = \frac{[Co_{Co}^{\bullet}][Co_{Co}']}{[Co_{Co}^{\times}]^2}. \quad (3)$$

Условия электронейтральности и постоянства отношения количества различных узлов кристалла при этом записываются следующим образом:

$$\begin{cases} [Co_{Co}'] + [Ba_{La}'] = [Co_{Co}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \\ [Co_{Co}^{\times}] + [Co_{Co}'] + [Co_{Co}^{\bullet}] = 1 \\ [O_O^{\times}] = 3 - \delta \\ [V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [Ba_{La}'] = 0.5 \end{cases}. \quad (4)$$

В результате совместного аналитического решения уравнений (2)-(4) относительно P_{O_2} была получена следующая модельная функция $P_{O_2}(\delta, K_1, K_2)$:

$$P_{O_2}^{0.25} = \sqrt{K_1 \frac{3-\delta}{\delta}} \cdot \frac{12K_2 + 4\delta - 16\delta K_2 - A - 1}{2(A-2)}, \quad (5)$$

где $A = \sqrt{16\delta^2 + 32\delta K_2 + 12K_2 - 64\delta^2 K_2 - 8\delta}$.

Принимая во внимание сравнительно узкий температурный интервал измерения кислородной нестехиометрии, можно считать стандартные энтальпии и энтропии вышеперечисленных квазихимических процессов независящими от температуры. Настоящее допущение позволяет произвести замену констант квазихимических реакций (2) и (3) соответствующими температурными зависимостями:

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta H_i^0}{RT} + \frac{\Delta S_i^0}{R}\right), \quad (6)$$

что в свою очередь дает возможность верифицировать модель дефектной структуры, используя одновременно весь массив экспериментальных данных $P_{O_2}(\delta, T)$.

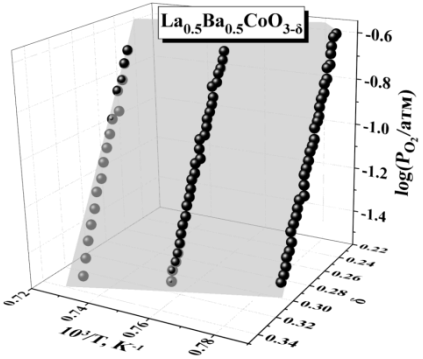

Рисунок 13 – Результаты модельного анализа дефектной структуры $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$: поверхность – расчет по модели; точки – экспериментальные данные

Таблица 1 – Результаты нелинейной регрессии согласно модели дефектной структуры для $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$

Р-я	ΔH_i^0, кДж/моль	ΔS_i^0, кДж/моль/К	R^2
2	50.9 ± 2.1	35.4 ± 1.8	0.973
3	30.1 ± 0.5	0.0	

Результаты сглаживания модельной поверхности к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии кобальтита лантана-бария $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ посредством метода наименьших квадратов (МНК) представлены на рисунке 13 и в таблице 1. Видно, что предложенная модель дефектной структуры позволяет адекватно описать весь массив экспериментальных точек.

Содержание кислорода и дефектная структура $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Рассматриваемая в настоящей работе модель дефектной структуры кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ в целом аналогичная таковой для кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$. Различие состоит в том, что для двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ характерно упорядочение вакансий кислорода, которое можно учесть при помощи дополнительной квазихимической реакции дефектообразования [5,6]:

$$V_O^{\bullet\bullet} + Ln_{Ln}^{\times} \rightleftarrows (V_O^{\bullet\bullet}Ln_{Ln}^{\times})^{\bullet\bullet}\,. \qquad (7)$$

При этом, как было убедительно показано в работе [5], образование свободных кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$ в двойном перовските происходит при содержании кислорода 6–δ<5. Таким образом, принимая во внимание то, что содержание кислорода в $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ было исследовано в настоящей работе в диапазоне 6–δ>5 (см. рисунок 14), упорядочение вакансий кислорода можно учесть одновременно с реакцией обмена кислородом с газовой фазой:

$$O_O^{\times} + La_{La}^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} \rightleftarrows \frac{1}{2}O_2 + [(V_O^{\bullet\bullet}La_{La}^{\times})^{\bullet\bullet}] + 2Co_{Co}^{\times}\,, K_1 = \frac{P_{O_2}^{0.5}[(V_O^{\bullet\bullet}La_{La}^{\times})^{\bullet\bullet}][Co_{Co}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}][La_{La}^{\times}][Co_{Co}^{\bullet}]^2}\,. \qquad (8)$$

Выражения констант равновесия, используемых квазихимических реакций дефектообразования, в совокупности с условиями электронейтральности и постоянства отношения количества узлов кристалла составляют систему уравнений:

$$\begin{cases} K_1 = \dfrac{P_{O_2}^{0.5}[(V_O^{\bullet\bullet}La_{La}^{\times})^{\bullet\bullet}][Co_{Co}^{\times}]^2}{[O_O^{\times}][La_{La}^{\times}][Co_{Co}^{\bullet}]^2} = \exp\left(-\dfrac{\Delta H_1^0}{RT} + \dfrac{\Delta S_1^0}{R}\right) \\ K_2 = \dfrac{[Co_{Co}'][Co_{Co}^{\bullet}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2} = \exp\left(-\dfrac{\Delta H_2^0}{RT} + \dfrac{\Delta S_2^0}{R}\right) \\ [Co_{Co}^{\bullet}] + 2[(V_O^{\bullet\bullet}La_{La}^{\times})^{\bullet\bullet}] = [Co_{Co}'] + [Ba_{La}'] \\ [Co_{Co}'] + [Co_{Co}^{\bullet}] + [Co_{Co}^{\times}] = 2 \\ [O_O^{\times}] = 6 - \delta \\ [La_{La}^{\times}] + [(V_O^{\bullet\bullet}La_{La}^{\times})^{\bullet\bullet}] = 1 \\ [(V_O^{\bullet\bullet}La_{La}^{\times})^{\bullet\bullet}] = \delta \\ [Ba_{La}'] = 1 \end{cases}, \qquad (9)$$

аналитическое решение которой относительно парциального давления кислорода имеет вид:

$$P_{O_2}^{0.25} = \sqrt{K_1\frac{\delta^2 - 7\delta + 6}{\delta}} \cdot \frac{12K_2 + 2\delta - 8\delta K_2 - A - 1}{2(A-2)}\,, \qquad (10)$$

где $A = \sqrt{4\delta^2 + 16\delta K_2 + 12K_2 - 16\delta^2 K_2 - 4\delta + 1}$. Полученная модельная функция была сглажена к экспериментальным данным методом МНК. Кислородная нестехиометрия двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ исследована в настоящей работе методом термогравиметрического анализа в интервале температур 400–800 °C, в котором фаза $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ является кинетически устойчивой. Результаты верификации предложенной модели дефектной структуры двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ представлены на рисунке 14 и в таблице 2. Видно, что модель позволяет удовлетворительно описать весь массив экспериментальных точек.

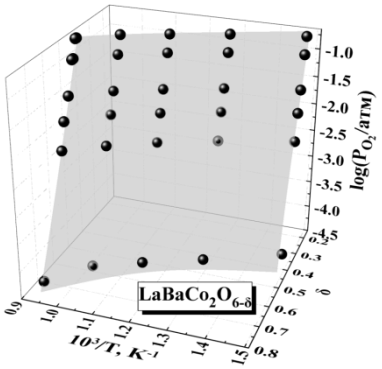

Рисунок 14 – Результаты модельного анализа дефектной структуры $LaBaCo_2O_{6-\delta}$: поверхность – расчет по модели; точки – экспериментальные данные

Таблица 2 – Результаты нелинейной регрессии согласно модели дефектной структуры для $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Р-я	ΔH_i^0, кДж/моль	ΔS_i^0, кДж/моль/К	R^2
9	57.0 ± 5.7	63.5 ± 7.7	0.967
3	39.6 ± 2.3	0.0	

Химическое расширение кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$

Химическое расширение, ε_c, кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ исследовали методом высокотемпературной дилатометрии при 1000 °C в диапазоне парциальных давлений кислорода $-1.60 \le \log(P_{O_2}/\text{атм}) \le -0.68$, соответствующем установленной в данной работе области термодинамической устойчивости рассматриваемого соединения. Кроме того, химическую деформацию рассчитывали из данных высокотемпературного рентгеноструктурного анализа *in situ* (см. рисунок 3). Полученные экспериментальные зависимости $\varepsilon_c = f(3-\delta)$ представлены в сравнении на рисунке 15.

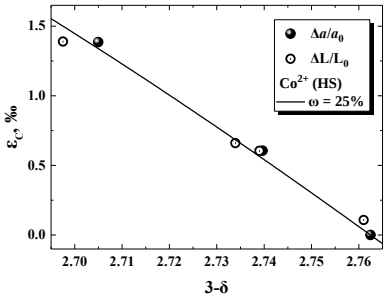

Рисунок 15 – Химическое расширение кобальтита лантана-бария $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ при 1000 °C. Линии – расчет по модели, точки – экспериментальные данные

Для количественного описания изотермического (химического) расширения в рамках настоящей работы используется способ, предложенный Зуевым с соавторами [7]. Выражение для расчета химической деформации в применении к $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ имеет вид:

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{[\mathrm{Co}'_{\mathrm{Co}}]r_{\mathrm{Co}^{2+}} + [\mathrm{Co}^{\times}_{\mathrm{Co}}]r_{\mathrm{Co}^{3+}} + [\mathrm{Co}^{\bullet}_{\mathrm{Co}}]r_{\mathrm{Co}^{4+}} - A}{0.5r_{\mathrm{La}^{3+}} + 0.5r_{\mathrm{Ba}^{2+}} + A + (3-\delta_0)r_{\mathrm{O}^{2-}}}, \quad (11)$$

где r_i –кристаллический радиус i-го иона [8], $A = [\mathrm{Co}'_{\mathrm{Co}}]_0 r_{\mathrm{Co}^{2+}} + [\mathrm{Co}^{\times}_{\mathrm{Co}}]_0 r_{\mathrm{Co}^{3+}} + [\mathrm{Co}^{\bullet}_{\mathrm{Co}}]_0 r_{\mathrm{Co}^{4+}}$ – средневзвешенный радиус ионов кобальта различной валентности в состоянии сравнения с $L=L(\delta_0)=L_0$. Концентрация точечных дефектов $\mathrm{Co}'_{\mathrm{Co}}$ и $\mathrm{Co}^{\bullet}_{\mathrm{Co}}$, а также составляющих идеальной решетки $\mathrm{Co}^{\times}_{\mathrm{Co}}$ рассчитана в зависимости от кислородной нестехиометрии в рамках верифицированной модели дефектной структуры кобальтита лантана-бария $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$.

Радиус ионов кобальта зависит не только от степени окисления, но и от спинового состояния этих ионов. Однако вопрос о спиновом состоянии Co^{n+} в кубическом перовските $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ остается открытым даже при температурах вблизи комнатной. Таким

образом, необходим учет возможности существования ионов кобальта в состояниях с различным спином. При этом в литературе отсутствует информация о размерах ионов Co^{n+} в состоянии с промежуточным спином в кобальтитах РЗЭ. Исходя из предположения о равенстве радиусов ионов Co^{n+} в низкоспиновом состоянии и в состоянии с промежуточным спином [9,10], можно ввести некий эффективный параметр $\omega_{Co^{3+}}^{HS}$, равный доле высокоспиновых ионов Co^{3+} от общего количества Co^{3+}. Аналогичная доля $\omega_{Co^{2+}}^{HS}$ введена и для ионов Co^{2+}. В результате, предполагая независимость $\omega_{Co^{n+}}^{HS}$ от величины кислородной нестехиометрии при данной температуре, эффективный радиус ионов Co^{n+} можно выразить:

$$r_{Co^{n+}} = \omega_{Co^{n+}}^{HS} \cdot r_{Co^{n+}}^{HS} + \left(1 - \omega_{Co^{n+}}^{HS}\right) \cdot r_{Co^{n+}}^{LS} . \quad (12)$$

В рамках этой модели принято, что все ионы Co^{4+} находятся в высокоспиновом состоянии.

Комбинация выражений (11) и (12) позволяет получить зависимость $\varepsilon_c = f\left(\delta, \omega_{Co^{2+}}^{HS}, \omega_{Co^{3+}}^{HS}\right)$, неизвестные параметры которой $\omega_{Co^{2+}}^{HS}$ и $\omega_{Co^{3+}}^{HS}$ определяли сглаживанием модельной функции к экспериментальным данным посредством МНК. Результаты верификации модели представлены на рисунке 15. Видно, что модель удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость $\varepsilon_c = f(3-\delta)$. Согласно результатам верификации модели химического расширения, все ионы Co^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии. При этом доля $\omega_{Co^{2+}}^{HS}$ составляет всего 25.1±6.4%.

Химическое расширение двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$

Для моделирования химического расширения двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ использовали данные полученные методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа *in situ* (см. рисунок 3). Выражение для расчета химической деформации вдоль плоскости *a-b*, которая аналогична химическому расширению кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [11], для кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ имеет вид:

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{[Co'_{Co}]r_{Co^{2+}} + [Co^{\times}_{Co}]r_{Co^{3+}} + [Co^{\bullet}_{Co}]r_{Co^{4+}} - A}{r_{La^{3+}} + r_{Ba^{2+}} + A + (6-\delta_0)r_{O^{2-}}}, \quad (13)$$

где $A = [Co'_{Co}]_0 r_{Co^{2+}} + [Co^{\times}_{Co}]_0 r_{Co^{3+}} + [Co^{\bullet}_{Co}]_0 r_{Co^{4+}}$. При этом эффективный радиус ионов Co^{n+} рассчитывали согласно выражению (12).

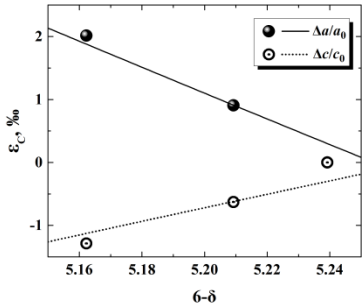

Рисунок 16 – Химическая деформация кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ при 1000 °C. Линии – расчет по модели, точки – экспериментальные данные

Результаты верификации модели в сравнении с экспериментальными данными представлены на рисунке 16. Необходимо отметить, что значения химической деформации кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ вдоль кристаллографической оси *c* были получены с использованием коэффициента анизотропии химической деформации [11]. Для кобальтита лантана-бария $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ величина данного коэффициента, рассчитанная в настоящей работе, близка к значению -0.7, что согласуется с предположением [11] о том, что коэффициент анизотропии химической деформации тетрагональных двойных перовскитов $\beta_c \cong -1$. Отметим, что результаты верификации модели свидетельствуют в пользу

высокоспинового состояния ионов кобальта Co^{2+} и Co^{3+} в двойном перовските $LaBaCo_2O_{6-\delta}$, так как найденные значения $\omega_{Co^{2+}}^{HS}$ и $\omega_{Co^{3+}}^{HS}$ равны единице.

Природа $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \leftrightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$ структурного перехода

Согласно результатам верификации моделей, предложенных для расчета химической деформации кобальтитов лантана-бария различной структуры, доля высокоспиновых ионов Co^{2+} при 1000 °C в исследованном диапазоне содержаний кислорода составляет 25.1±6.4% и 100% от суммарного содержания Co^{2+} в кубическом и двойном перовските соответственно (см. рисунок 17). Общая же концентрация ионов Co^{2+} при 1000 °C в рамках предложенной модели дефектной структуры кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ оценивается величиной меньшей 22% от общего количества кобальта (см. рисунок 17). Таким образом, структура перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ при данных условиях образована преимущественно трехмерным каркасом из октаэдров $Co_{HS}^{3+}O_6$, меньший размер которых в сравнении с $Co_{HS}^{2+}O_6$, вероятно, стабилизирует низкоспиновое состояние Co^{2+}. Действительно, кристаллические радиусы Шеннона [8] $r_{Co^{3+}}^{HS} = 0.75Å$ и $r_{Co^{2+}}^{LS} = 0.79Å$ сопоставимы между собой, в то время как $r_{Co^{2+}}^{HS} = 0.885Å$ значительно больше. Другими словами возможной причиной стабилизации низкоспинового состояния Co^{2+} в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ является химическое давление.

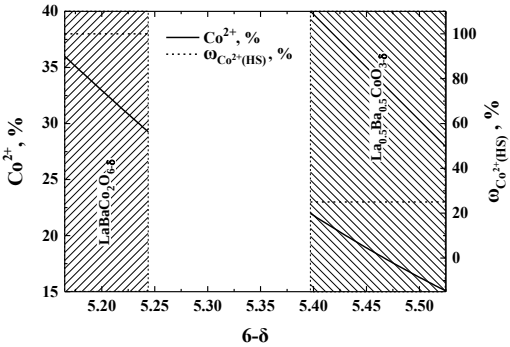

Рисунок 17 – Зависимость общей концентрации Co^{2+} и доли высокоспиновых ионов $\omega_{Co^{2+}}^{HS}$ от содержания кислорода в кобальтитах лантана-бария при 1000 °C. Содержание кислорода в кубическом перовските дано на удвоенную формулу $2 \cdot La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$

Увеличение индекса кислородной нестехиометрии сопровождается одновременным ростом общей концентрации ионов Co^{2+}. Очевидно, что при достижении некоторой критической концентрации ионов Co^{2+} влияние химического давления кристаллической решетки станет недостаточным для стабилизации низкоспинового состояния Co^{2+}. В этой связи обращает на себя внимание отсутствие низкоспиновых ионов Co^{2+} в двойном перовските $LaBaCo_2O_{6-\delta}$. Вполне логично предположить, что критическая концентрация Co^{2+}, индуцирующая спиновый переход Co^{2+} (LS)→Co^{2+} (HS), лежит в диапазоне 22–30% (см. рисунок 17). Таким образом, образование двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ определяется не только содержанием кислорода в кобальтите лантана-бария, но и спиновым состоянием Co^{2+}.

Электротранспортные свойства кобальтита лантана-бария

На рисунках 18 и 19 представлены экспериментальные зависимости общей удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС для кобальтита лантана-бария с кубической и слоистой структурами. Видно, что образование слоистой структуры приводит к уменьшению величины электропроводности. Это обусловлено, во-первых, меньшей концентрацией дырок, как основных носителей заряда в двойном перовските, а во-вторых, анизотропным характером проводимости кобальтита лантана-бария со слоистой структурой.

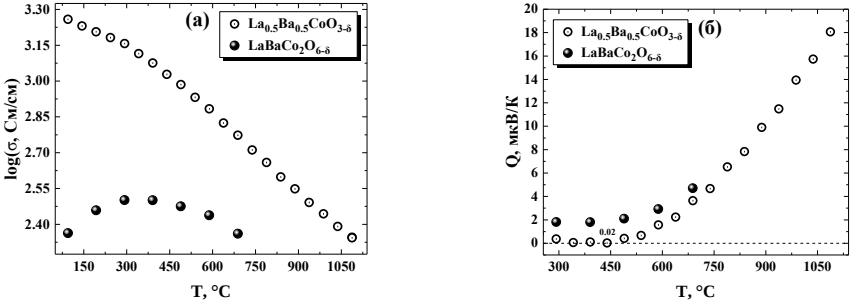

Рисунок 18 – Температурная зависимость общей удельной электропроводности (**а**) и коэффициента термо-ЭДС (**б**) кобальтитов лантана-бария различной структуры на воздухе

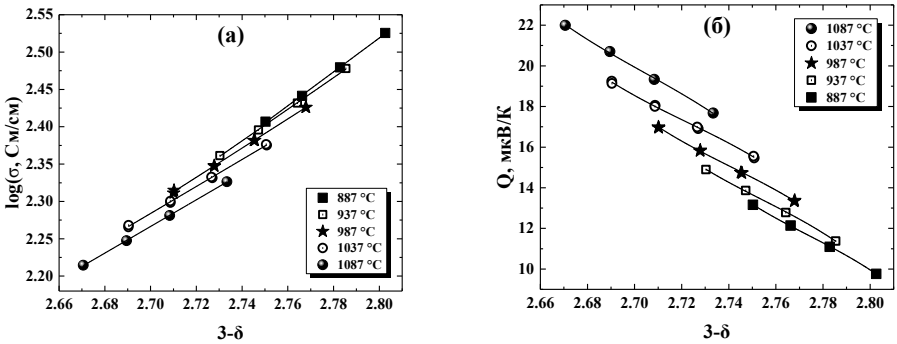

Рисунок 19 – Зависимость (**а**) электропроводности (линии проведены для удобства восприятия) и (**б**) коэффициента термо-ЭДС (линии – результат модельного анализа) $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ от содержания кислорода при различных температурах.

Положительные значения коэффициента термо-ЭДС в совокупности с уменьшением электропроводности при увеличении температуры и/или понижении P_{O_2} дают основание говорить о преимущественно дырочном типе проводимости в исследуемых соединениях. Принимая во внимание весьма низкие числа переноса ионов кислорода в кобальтите лантана-бария [12,13], выражение для расчета коэффициента термо-ЭДС можно упрощено представить как:

$$Q = \frac{[\mathrm{Co}'_{\mathrm{Co}}]Q_{\mathrm{e}} + L[\mathrm{Co}^{\bullet}_{\mathrm{Co}}]Q_{\mathrm{h}}}{[\mathrm{Co}'_{\mathrm{Co}}] + L[\mathrm{Co}^{\bullet}_{\mathrm{Co}}]}, \qquad (14)$$

где L=U_h/U_e – отношение подвижностей дырок и электронов, а Q_e и Q_h – парциальные коэффициенты термо-ЭДС, которые определяются в случае локализованных носителей заряда следующим образом [14]:

$$Q_{\mathrm{h}} = \frac{k}{|e|}\left[\ln\left(\frac{[\mathrm{Co}^{\times}_{\mathrm{Co}}]}{[\mathrm{Co}^{\bullet}_{\mathrm{Co}}]}\right) + \frac{S^*_{\mathrm{h}}}{k}\right], \qquad (15) \qquad Q_{\mathrm{e}} = -\frac{k}{|e|}\left[\ln\left(\frac{[\mathrm{Co}^{\times}_{\mathrm{Co}}]}{[\mathrm{Co}'_{\mathrm{Co}}]}\right) + \frac{S^*_{\mathrm{e}}}{k}\right], \qquad (16)$$

где S^*_{e} и S^*_{h} – энтропии переноса электронов и дырок, e – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, соответственно. Соответствующие концентрации электронных дефектов были вычислены в результате модельного анализа дефектной структуры кобальтита лантана-бария $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$. В результате, комбинация выражений (14)-(16) позволяет получить функцию $Q(\delta, L, S^*_{\mathrm{e}}, S^*_{\mathrm{h}})_T$, которая была сглажена к экспериментальным данным посредством МНК. Результаты верификации представлены на рисунке 19 **б** и в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты модельного анализа коэффициента термо-ЭДС $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$

T, °C	L=U_h/U_e	$S_e^*\cdot10^5$, эВ/К	$S_h^*\cdot10^5$, эВ/К	R^2
1087	1.69±0.31	-3.56±0.67	-4.16±0.70	0.999
1037	1.39±0.09	-4.43±0.24	-3.81±0.25	
987	1.12±0.05	-5.60±0.18	-3.54±0.18	
937	0.95±0.10	-6.62±0.43	-3.49±0.38	
887	0.73±0.05	-8.10±0.26	-3.04±0.24	

Видно, что полученная модельная функция прекрасно описывает весь массив экспериментальных данных, о чем свидетельствуют близкие к единице значения корреляционного фактора R^2. Интересно отметить близкое к единице и слабо зависящее от температуры значение коэффициента L, что указывает на сопоставимые подвижности электронных дефектов в кубическом перовските $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$.

Термодинамика упорядочения/разупорядочения. Химическая совместимость кобальтита лантана-бария с различными твердыми электролитами

На основе результатов изотермической калориметрии растворения в совокупности со справочными данными были определены стандартные энтальпии образования кобальтита лантана-бария с различной структурой при 298 K. Полученные значения представлены в таблице 4. Кроме того, была рассчитана стандартная энтальпия фазового перехода $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}\rightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$, которая составила -10.5±2.9 кДж/моль.

Оксид	$\Delta_f H^0$, кДж/моль
$La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.95}$	-1067.7±2.6
$LaBaCo_2O_{5.90}$	-2145.9±5.0

Таблица 4 – Стандартные энтальпии образования кобальтита лантана-бария с различной структурой при 298 K

Для кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.95}$ были определены энтальпийные инкременты H^0(T)–H^0(298) в интервале температур 1073–1373 K на воздухе. Принимая во внимание диапазон устойчивости кобальтита лантана-бария со слоистой структурой, измерения H^0(T)–H^0(298) для $LaBaCo_2O_{5.90}$ проводили только при 1073 K. Полученные значения суммированы в таблице 5.

T, K	H^0(T)-H^0(298), кДж/моль
$La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.95}$	
1073	126.4±1.2
1173	139.9±1.0
1273	147.5±0.9
1373	156.1±1.3
$LaBaCo_2O_{5.90}$	
1073	262.0±2.7

Таблица 5 – Энтальпийные инкременты кобальтита лантана-бария с различной структурой на воздухе

Используя совокупность полученных термодинамических величин была оценена химическая совместимость исследуемых соединений и традиционно применяемых твердых электролитов, таких как ZrO_2 и CeO_2. Показана возможность химического взаимодействия кобальтитов с этими оксидами уже при комнатной температуре. В тоже время твердые электролиты на основе цената $BaCeO_3$ или цирконата бария $BaZrO_3$, как следует из проведенных расчетов, должны показывать отличную химическую совместимость с исследуемыми соединениями. Таким образом, двойной перовскит $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ может рассматриваться в качестве перспективного электродного материала для протон-проводящих ТОТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам представленной работы можно сделать следующие выводы:

1 Совокупностью методов кулонометрического титрования, высокотемпературного рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии исследован структурный переход $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} \leftrightarrow LaBaCo_2O_{6-\delta}$. Показано, что указанный фазовый переход сопровождается формированием доменного текстурированного промежуточного состояния, демонстрирующего низкотемпературную абсорбцию кислорода при температурах вблизи комнатной. Кроме того, определены границы термодинамической стабильности кобальтита лантана-бария с кубической и слоистой структурами в диапазоне температур 1000–1100 °C, на основе которых была построена равновесная фазовая диаграмма исследуемой системы $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$–$LaBaCo_2O_{6-\delta}$.

2 Методом изотермической калориметрии определены стандартные энтальпии образования кобальтитов лантана-бария различной структуры при 298 K, а также стандартная энтальпия процесса упорядочения/разупорядочения в исследуемой системе. Показано, что введение бария в подрешетку РЗЭ приводит к уменьшению относительной термодинамической устойчивости соединения по сравнению с недопированным кобальтитом лантана $LaCoO_{3-\delta}$. Кроме того, были измерены энтальпийные инкременты для кубического $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.95}$ и двойного $LaBaCo_2O_{5.90}$ перовскитов на воздухе при 1073–1373 K и 1073 K, соответственно. На основе полученных результатов была оценена химическая совместимость исследуемых соединений и традиционно применяемых твердых электролитов, таких как ZrO_2 и CeO_2. Установлена возможность химического взаимодействия уже при комнатной температуре.

3 Методами кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа определена зависимость кислородной нестехиометрии кобальтитов лантана-бария различной структуры от температуры и парциального давления кислорода. На основе полученных результатов были построены равновесные P_{O_2}–T–δ диаграммы.

4 Методами дилатометрии и рентгеновской дифракции измерено химическое расширение кобальтитов лантана-бария различной структуры в зависимости от парциального давления кислорода. Установлена анизотропная природа химической деформации двойного перовскита $LaBaCo_2O_{6-\delta}$. Кроме того, показана тесная взаимосвязь между размерами кристаллической решетки и возможностью образования слоистой структуры.

5 Измерена зависимость общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС кобальтитов лантана-бария различной структуры от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что образование слоистой структуры приводит к уменьшению величины σ. Установлена дырочная природа доминирующих носителей заряда.

6 Предложены модели дефектной структуры для кубического $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ и двойного $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ перовскитов, в рамках которых аналитическим методом получены теоретические уравнения $\log(P_{O_2}/\text{атм})=f(\delta,T)$, верифицированные на основе экспериментальных данных. Используя полученные в результате регрессионного анализа параметры, были определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех типов дефектов в зависимости от кислородной нестехиометрии.

7 На основе предложенных моделей дефектной структуры выполнен совместный анализ данных по электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению кобальтитов лантана-бария различной структуры. Показано, что модель локализованных электронных дефектов позволяет адекватно описать электротранспортные свойства кубического перовскита $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ во всем исследованном диапазоне температур и парциальных

давлений кислорода. Установлено, что подвижности электронных дефектов в $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ имеют сопоставимые значения. Кроме того, обнаружено различие в величине эффективной доли высокоспиновых катионов Co^{2+} в кобальтитах лантана-бария различной структуры.

Таким образом, в настоящей работе впервые было выполнено комплексное исследование физико-химических свойств кобальтитов лантана-бария различной структуры. Изучен $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$↔$LaBaCo_2O_{6-\delta}$ структурный переход и построена равновесная фазовая диаграмма системы $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$–$LaBaCo_2O_{6-\delta}$. Разработаны и успешно верифицированы на основе экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии модели дефектной структуры кобальтита лантана-бария с кубической и слоистой структурами.

Цитируемая литература

1. Cationic ordering and microstructural effects in the ferromagnetic perovskite $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$: impact upon magnetotransport properties / E.-L. Rautama [et al.] // Chemistry of Materials. – 2008. – Vol. 20. – Iss. 8. – P. 2742–2750. – DOI: https://doi.org/10.1021/cm703314p.
2. Spin-locking effect in the nanoscale ordered perovskite cobaltite $LaBaCo_2O_6$ / A. K. Kundu [et al.] // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76. – Iss. 18. – P. 184432-184431–184432-184434. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184432.
3. New member of the «112» family, $LaBaCo_2O_{5.5}$: synthesis, structure, and magnetism / E. L. Rautama [et al.] // Chemistry of Materials. – 2009. – Vol. 21. – Iss. 1. – P. 102–109. – DOI: https://doi.org/10.1021/cm8021775.
4. Reactivity of the perovskite system $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ in topotactic electrochemical oxidation at ambient temperature / A. Nemudry [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2001. – Vol. 5. – Iss. 7. – P. 450-458. – DOI: https://doi.org/10.1007/s100080000188.
5. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ / D. S. Tsvetkov [et al.] // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43. – Iss. 42. – P. 15937–15943. – DOI: https://doi.org/10.1039/C4DT01486C.
6. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ / D. S. Tsvetkov [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – Iss. 5. – P. 1962–1969. – DOI: https://doi.org/10.1039/C5TA08390G.
7. Zuev A. Yu. Conventional methods for measurements of chemo-mechanical coupling / A. Y. Zuev, D. S. Tsvetkov; ed S. R. Bishop // Electro-chemo-mechanics of solids. – Springer International Publishing, 2017. – 5–35 p.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – Vol. 32. – Iss. 5. – P. 751–767. – DOI: https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.
9. Radaelli P. G. Structural phenomena associated with the spin-state transition in $LaCoO_3$ / P. G. Radaelli, S. W. Cheong // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66. – Iss. 9. – P. 094408-094401–094408-094409. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094408.
10. Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in $LaCoO_3$ / C. Zobel [et al.] // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66. – Iss. 2. – P. 020402-020401–020402-020404. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.020402.
11. Mechano-chemical coupling in double perovskites as energy related materials / D. S. Tsvetkov [et al.] // ECS Transactions. – 2016. – Vol. 72. – Iss. 24. – P. 21–35. – DOI: https://doi.org/10.1149/07224.0021ecst.
12. High temperature crystal chemistry and oxygen permeation properties of the mixed ionic–electronic conductors $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Lanthanide) / J.-H. Kim [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156. – Iss. 12. – P. B1376–B1382. – DOI: https://doi.org/10.1149/1.3231501.

13. Amin R. Characterization of $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ as a SOFC cathode material / R. Amin, K. Karan // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157. – Iss. 2. – P. B285–B291. – DOI: https://doi.org/10.1149/1.3267879.
14. Heikes R.R. Thermoelectricity: science and engineering / R. R. Heikes, R. W. Ure. – New York, London: Interscience, 1961. p.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites $REBaCo_2O_{6-\delta}$ (RE=Gd, Pr) / I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, N. S. Tsvetkova, V. V. Sereda, E. A. Kiselev, A. Yu. Zuev, D. S. Tsvetkov // Thermochimica Acta. – 2014. – Vol. 578. – P. 28–32. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.001. (0.38 п.л./ 0.05 п.л.) (Web of Science)
2. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ double perovskites / D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, A. Yu. Zuev // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43. – Iss. 31. – P. 11862–11866. – DOI: https://doi.org/10.1039/C4DT00847B. (0.52 п.л./ 0.13 п.л.) (Web of Science)
3. Mechano-chemical coupling in double perovskites as energy related materials / D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, V. V. Sereda, A. Yu. Zuev // ECS Transactions. – 2016. – Vol. 72. – Iss. 24. – P. 21–35. – DOI: https://doi.org/10.1149/07224.0021ecst. (0.84 п.л./ 0.17 п.л.) (Scopus)
4. The defect structure and chemical lattice strain of the double perovskites $Sr_2BMoO_{6-\delta}$ (B = Mg, Fe) / D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, A. S. Steparuk, A. Yu. Zuev // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – Iss. 32. – P. 12906–12913. – DOI: https://doi.org/10.1039/C6DT02513G. (0.84 п.л./ 0.17 п.л.) (Web of Science)
5. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ / D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, A. Yu. Zuev // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – Iss. 5. – P. 1962–1969. – DOI: https://doi.org/10.1039/C5TA08390G. (0.89 п.л./ 0.22 п.л.) (Web of Science)
6. Preparation, oxygen nonstoichiometry and defect structure of double perovskite $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ / D. A. Malyshkin, A. Yu. Novikov, D. S. Tsvetkov, A. Yu. Zuev // Materials Letters. – 2018. – Vol. 229. – P. 324–326. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.046. (0.35 п.л./ 0.09 п.л.) (Web of Science)
7. Oxygen content and defect structure of the perovskite $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ / D. A. Malyshkin, A. Yu. Novikov, D. S. Tsvetkov // Chimica Techno Acta. – 2018. – Vol. 5. – Iss. 2. – P. 117–124. – DOI: https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.4.04. (0.45 п.л./ 0.15 п.л.) (Chemical Abstracts)
8. In situ and ex situ study of cubic $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ to double perovskite $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ transition and formation of domain textured phases with fast oxygen exchange capability / D. A. Malyshkin, A. Yu. Novikov, V. V. Sereda, I. L. Ivanov, D. S. Tsvetkov, A. Yu. Zuev // Inorganic chemistry. – 2018. – DOI: https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02167. (0.90 п.л./ 0.15 п.л.) (Web of Science)

Тезисы докладов и научные труды конференций:

9. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and crystal structure of double perovskites $ReBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (RE=Gd, Pr; x=0–0.6) // Book of abstracts of the conference «Nonstoichiometric Compounds V». Taormina, Italy. – 2012. – P. 69. (0.05 п.л./ 0.01 п.л.)
10. Tsvetkov D.S., Malyshkin D.A., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Real structure and charge transfer in double perovskites $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0–1.0) // Book of abstracts of 19th International conference on Solid State Ionics. Kyoto, Japan. – 2013. – P. 951. (0.05 п.л./ 0.01 п.л.)

11. Zuev A.Yu., Sarycheva N.S., Ivanov I.L., Sereda V.V., Malyshkin D.A., Tsvetkov D.S. Defect structure, thermodynamic stability and cathode behavior of double perovskites $REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (RE=Gd, Pr; x=0-0.6) in $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ based SOFC // Book of abstracts of 19th International conference on Solid State Ionics. Kyoto, Japan. – 2013. – P. 336. (0.05 п.л./ 0.01 п.л.)
12. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Crystal structure and oxygen content of double perovskites $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ // Book of abstracts of 14th European conference on solid state chemistry. Bordeaux, France. – 2013. – P. 208. (0.06 п.л./ 0.01 п.л.)
13. Malyshkin D.A., Tsvetkov D.S, Sterkhov E.V., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Oxygen nonstoichiometry and charge transfer in the double perovskites $Gd_{1-x}La_xBaCo_2O_{6-\delta}$ (x=0–1) // Book of abstracts of 20th International Conference on Solid State Ionics. Keystone, Colorado, USA. – 2015. – P. 135. (0.05 п.л./ 0.01 п.л.)
14. Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Malyshkin D.A., Zuev A.Yu. Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and electric properties of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ // Book of abstracts of 15th European conference on solid state chemistry. Vienna, Austria. – 2015. – P. 88. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
15. Tsvetkova N.S., Malyshkin D.A., Sednev A.L., Steparuk A.S. Cation diffusion in the double perovskites $RBaCo_2O_{6-\delta}$ (R=Gd, Pr) // Book of abstracts of 21th International Conference on Solid State Ionics. Padua, Italy. – 2017. – P. 564–565. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
16. Malyshkin D.A., Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. Defect structure and related properties of $Gd_{1-x}La_xBaCo_2O_{6-\delta}$ // Book of abstracts of 21th International Conference on Solid State Ionics. Padua, Italy. – 2017. – P. 605. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
17. Малышкин Д.А., Стерхов Е.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю. Дефектная структура и электроперенос в двойных перовскитах $Gd_{1-x}La_xBaCo_2O_{6-\delta}$ (x=0.2, 0.6) // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург. – 2016. – Т. 2а. – С. 431. (0.06 п.л./ 0.02 п.л.)
18. Malyshkin D.A., Novikov A. Yu., Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. Ordering-disordering phenomena in the $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ – $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ system // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы». Санкт-Петербург. – 2018. – С. 361. (0.05 п.л./ 0.01 п.л.)
19. Malyshkin D.A., Novikov A. Yu., Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. Ordering-disordering phenomena in the $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ – $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ system // Book of abstracts of 16th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry. Ekaterinburg. – 2018. – P. 278. (0.05 п.л./ 0.01 п.л.)