005004776

На правах рукописи

ЗУЕВ Андрей Юрьевич

Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и определяемые ими свойства перовскитоподобных оксидов РЗЭ (La, Gd), щелочноземельных и 3d-металлов

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

- 8 ДЕК 2011

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре физической химии
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего профессионального образования «Уральский Федеральный Университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Кожевников Виктор Леонидович

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Бронин Димитрий Игоревич

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Немудрый Александр Петрович

Ведущая организация: ФГОУ ВПО "Московский
государственный Университет
им. М.В. Ломоносова"

Защита состоится «22» декабря 2011 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского Федерального Университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина.

Автореферат разослан «21» ноября 2011 г.

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Передовые оксидные материалы со смешанной электронной и кислородно-ионной проводимостью играют в настоящее время очень важную роль во многих каталитических и магнитных системах, в устройствах преобразования энергии. Среди этих многофункциональных материалов наибольшее применение находят сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 и двойного перовскита $ABaB_2O_{6-\delta}$, содержащие в узлах A лантаноид, а в узлах B – атомы *3d*-металла. Одними из самых перспективных материалов в данном классе являются сложные оксиды со структурой перовскита на основе кобальтита и манганита лантана. Эти соединения представляют собой абсолютных лидеров как по масштабу применения, так и по вниманию к ним со стороны исследователей. В последнее время с нарастающей интенсивностью изучаются двойные перовскиты $ABaB_2O_{6-\delta}$, где A-лантаноид, B – Mn, Fe, Co, Ni. До настоящего момента внимание в основном было сосредоточено на перовскитах, в которых редкоземельный элемент замещен на щелочноземельные металлы, главным образом, стронций. Систематических исследований перовскитоподобных фаз с частичной заменой одного *3d*-металла в подрешетке B на другие *3d*-металлы практически не проводилось. Однако такое изоморфное замещение приводит к существенному изменению практически всех целевых характеристик этих соединений, таких как магнитные, электрические и каталитические свойства. Двойные перовскиты $ABaB_2O_{6-\delta}$ до сих пор исследовались только в структурном и прикладном аспектах, поэтому сведения о таких фундаментальных свойствах, как дефектная структура и кислородная нестехиометрия крайне ограничены. В связи с этим, *комплексное систематическое исследование перовскитов, допированных по B-подрешетке, и* двойных перовскитов $ABaB_2O_{6-\delta}$ является весьма актуальной задачей.

Настоящая работа является результатом систематических исследований, выполненных за последние 15 лет, и посвящена изучению кислородной нестехиометрии, дефектной структуры и определяемых ими свойств перовскитоподобных оксидов РЗЭ (La, Gd), щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) и 3d-металлов (Cr, Mn, Co, Cu).

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, проводимых в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственные контракты № П186, П250, 02.740.11.0148 НОЦ, 02.740.11.0171 НОЦ) и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 97-03-33632, 01-03-96458-р2001урал, 04-03-32142, 06-08-08120-офи, 07-03-00840, 10-03-01139).

Цели и задачи работы. Настоящая работа направлена на экспериментальное исследование кислородной нестехиометрии, установление реальной (кристаллической и дефектной) структуры, и выявление их влияния на изотермическое расширение кристаллической решетки и электротранспортные свойства перовскитоподобных оксидов $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me=Ca, Sr; M=Mn, Co; M′=Cu, Cr; $x = 0$, 0.3; $y = 0 - 1$) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Поставленная цель достигалась решением следующих экспериментальных и теоретических задач:

1. Исследование кристаллической структуры манганитов $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$ ($x = 0 - 0.4$ с шагом 0.1) методами рентгено- и нейтронографического анализа закаленных образцов. Исследование методом рентгеноструктурного анализа «in situ» кристаллической структуры кобальтитов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.3$ с шагом 0.1) и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода (p_{O2});

2. Измерение кислородной нестехиометрии перовскитоподобных оксидов $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}Al_zM_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, $y = 0.05$ и z=0.16 для M = Co и Cu; $x = 0$, $y = 0.05$ и z=0 для M = Mg; $x = 0.05$, $y = 0$ и z=0.16 для Me = Ca; $x = 0.2$, $y = 0.03$ и z=0 для Me = Sr и M = V), $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$ ($x = 0$, 0.05, 0.1, 0.2), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$ и $y = 0$; $x = 0$, $y = 0.1$, 0.2, 0.3 для M = Cu; $y = 0.3$, $x = 0$ и 0.3 для M = Cr) и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ как функции температуры и парциального давления кислорода.

3. Выполнение теоретического модельного анализа дефектной структуры исследуемых перовскитоподобных оксидов и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$.

4. Верифицирование теоретических моделей дефектной структуры исследуемых сложных оксидов на основе экспериментальных данных по их кислородной нестехиометрии

$log(p_{O2}/атм) = f(\delta, T)$ и установление наиболее адекватных моделей для исследуемых хромитов, манганитов, кобальтитов лантана и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Определение температурных зависимостей констант равновесия процессов дефектообразования и расчет концентраций рассматриваемых дефектов как функции кислородной нестехиометрии, температуры и парциального давления кислорода.

5. Измерение изотермического расширения перовскитоподобных хромитов $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}Al_zM_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, $y = 0.05$ и z=0.16 для M = Co и Mg; $x = 0.05$ и 0.1, $y = 0$ и z=0 и 0.16 для Me = Ca; $x = 0.2$, $y = 0.03$ и z=0 для Me = Sr и M = V), кобальтитов $LaCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ ($y = 0$ и 0.3) и манганита лантана $LaMnO_{3-\delta}$ как функции парциального давления кислорода.

6. Создание общей теоретической модели изотермического расширения оксидов с псевдокубической структурой, основанной на их дефектной структуре. Верификация предложенной модели путем сопоставления рассчитанных и экспериментально определенных величин для исследованных оксидных соединений.

7. Измерение электрофизических свойств: термо-ЭДС, общей, электронной, и кислородно-ионной проводимости кобальтитов лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, $y = 0.1$ и 0.3 для M = Cu; y=0 и 0.3, $x = 0$ и 0.3 для M = Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

8. Выполнение совместного анализа данных по дефектной структуре, термо-ЭДС, электронной и кислородно-ионной проводимости исследуемых кобальтитов лантана и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Установление природы носителей и механизма переноса заряда. Определение основных параметров переноса доминирующих электронных и ионных носителей заряда (концентрации, подвижности, коэффициенты диффузии, теплоты и числа переноса).

Научная новизна

1. Изучена кристаллическая структура сложных оксидов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (x=0 - 0.3) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в интервале температур 298 – 1273 K на воздухе. Обнаружены фазовые переходы: *Pmmm* ↔ *P4/mmm* при 748 K для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, связанный с содержанием кислорода 5.5 и упорядочением кислородных вакансий; *R-3c* ↔ *Pm-3m* – для $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$. Впервые показано, что температура последнего перехода зависит от содержания меди и парциального давления кислорода.

2. Исследована кислородная нестехиометрия и построены p_{O2}-T-δ диаграммы для $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me=ЩЗМ; M=Co, Mn, Cr; M'=Al, V, Cu) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Впервые выполнен модельный анализ без принятых в таких случаях упрощений и верификация моделей дефектной структуры исследованных перовскитоподобных оксидов. Установлено, что дефектная структура претерпевает существенные изменения со сменой допанта в B-подрешетке и при варьировании его содержания. Впервые показано, что дефектная структура $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ описывается только в рамках модели, основанной на псевдокубическом $GdCoO_3$ как кристалле сравнения. В рамках верифицированных моделей впервые определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех типов дефектов в зависимости от p_{O2} и кислородной нестехиометрии.

3. Впервые установлены границы термодинамической устойчивости перовскита $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и определены реакции их диссоциации.

4. Измерено химическое расширение перовскитов $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me = ЩЗМ; M = Co, Mn, Cr; M' = Al, V) в зависимости от температуры и p_{O2}. Впервые предложена модель химического расширения кубических оксидов, основанная на изменении среднего ионного радиуса и их дефектной структуре, описанной в рамках приближения локализованной природы электронных дефектов. Предложенная модель позволила впервые выявить влияние дефектной структуры кубических оксидов на химическую деформацию их кристаллической решетки.

5. Впервые поляризационным методом определена кислородно-ионная проводимость кобальтитов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ со структурой простого и двойного перовскита соответственно. Показано, что она существенно выше для двойного перовскита по сравнению с простыми. Впервые определены зависимости параметров кислородно-ионного транспорта (коэффициенты химической диффузии и самодиффузии, подвижность, энергия активации

самодиффузии кислородных вакансий) от p_{O2} и кислородной нестехиометрии для исследованных перовскитоподобных оксидов.

6. Впервые измерены электротранспортные свойства оксидов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M= Cr, Cu) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, такие как термо-ЭДС и общая (электронная) проводимость в зависимости от температуры и p_{O2}. Впервые установлено, что модель локализованных электронных дефектов адекватно описывает электрические свойства исследуемых соединений. Впервые рассчитаны основные параметры электронного транспорта (парциальные проводимости и подвижности электронных носителей) локализованных электронных носителей заряда в зависимости от температуры, p_{O2} и кислородной нестехиометрии.

Практическая ценность

1. Полученные равновесные $p_{O2} - T - \delta$ диаграммы оксидных фаз $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me=ЩЗМ; M=Co, Mn, Cr; M'=Al, V, Cu) являются фундаментальными справочными данными.

2. Предложенная модель химического расширения, апробированная на перовскитах $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me=ЩЗМ; M=Co, Mn, Cr; M'=Al, V), может найти практическое применение для оценки совместимости различных оксидных материалов в высокотемпературных электрохимических устройствах.

3. Установленные границы термодинамической устойчивости $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ позволяют определить диапазон термодинамических параметров среды для практического применения этих оксидных материалов.

4. Полученные результаты исследования электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M= Cr, Cu) во взаимосвязи с их дефектной структурой могут быть использованы для оценки возможного применения материалов на основе этих соединений в электрохимических устройствах.

5. Полученные результаты и разработанные теоретические подходы носят фундаментальный материаловедческий характер и служат физико-химической основой получения и выбора оптимальных режимов эксплуатации материалов на основе оксидных фаз $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me=ЩЗМ; M=Co, Mn, Cr; M'=Al, V, Cu) для катализаторов, кислородных мембран, интерконнектов и электродов высокотемпературных топливных элементов.

На защиту выносятся:

1. Функциональные зависимости параметров кристаллической решётки оксидов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (x = 0 - 0.3) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры и p_{O2}, а также значения температуры структурных переходов в этих соединениях

2. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и p_{O2} для сложных оксидов $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}Al_zM_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, $y = 0.05$ и $z=0.16$ для M = Co и Cu; $x = 0$, $y = 0.05$ и $z=0$ для M = Mg; $x = 0.05$, $y = 0$ и $z=0.16$ для Me = Ca; $x = 0.2$, $y = 0.03$ и $z=0$ для Me = Sr и M = V), $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$ ($x = 0$, 0.05, 0.1), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$ и $y = 0$; $x = 0$, $y = 0.1$, 0.2, 0.3 для M = Cu; $y = 0.3$, $x = 0$ и 0.3 для M = Cr) со структурой перовскита и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$.

3. Теоретические модели дефектной структуры и результаты верификации этих моделей с использованием массива экспериментальных данных $\delta = f(p_{O2}, T)$ для исследованных оксидов со структурой перовскита и двойного перовскита.

4. Границы термодинамической устойчивости $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$.

5. Функциональные зависимости химического расширения перовскитоподобных хромитов $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}Al_zM_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, $y = 0.05$ и $z=0.16$ для M = Co и Mg; $x = 0.05$ и 0.1, $y = 0$ и $z=0$ и 0.16 для Me = Ca; $x = 0.2$, $y = 0.03$ и $z=0$ для Me = Sr и M = V), кобальтитов $LaCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ ($y = 0$ и 0.3) и манганита лантана $LaMnO_{3-\delta}$ как функции температуры, p_{O2} и кислородной нестехиометрии.

6. Модель химического расширения оксидов с псевдокубической структурой и сравнение рассчитанных по модели и экспериментально определенных значений химического расширения исследованных перовскитоподобных оксидов.

7. Функциональные зависимости термо-ЭДС и общей (электронной) проводимости кобальтитов лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, $y = 0.1$ и 0.3 для M = Cu; y=0 и 0.3, $x = 0$ и 0.3 для M = Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от температуры, p_{O2} и кислородной нестехиометрии.

8. Функциональные зависимости кислородно-ионной проводимости кобальтитов лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ ($y = 0$ и 0.3, $x = 0$ и 0.3) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от температуры, p_{O2} и кислородной нестехиометрии. Результаты расчета основных параметров кислородно-ионного транспорта (коэффициенты химической диффузии и самодиффузии, подвижность кислородных вакансий) в этих соединениях.

9. Теоретическая модель электронного транспорта в перовскитоподобных сложных оксидах $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, $y = 0.1$ и 0.3 для M = Cu; y=0 и 0.3, $x = 0$ и 0.3 для M = Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Результаты верификации этой модели с привлечением экспериментальных данных по термо-ЭДС $Q = f(\delta)_T$ и дефектной структуре исследованных перовскитоподобных оксидов. Основные параметры электронного транспорта (энергия активации электронной проводимости, энтропии переноса, парциальные проводимости, подвижности электронов и дырок), рассчитанные в рамках приближения локализованных электронных дефектов.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 75 публикациях, в том числе 31 статье в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК, 1 главе в зарубежной коллективной монографии и 43 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Экспериментальные работы выполнены автором совместно с к.х.н. Вылковым А.И., к.х.н. Цветковым Д.С., и бакалаврами, дипломниками и магистрами кафедры физической химии УрФУ под руководством автора. В работе использованы материалы, полученные лично автором в Исследовательском центре г. Юлиха (Германия). Ряд исследований выполнены совместно с сотрудниками УрО РАН: к.ф-м.н. Ворониным В.И. (нейтронографические исследования) и к.ф-м.н. Петровой С.А. (рентгеновские исследования).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: V, VI и VIII International Symposiums on Solid Oxide Fuel Cells (Aahen, Germany, 1997; Honolulu, USA, 1999; Paris, France, 2003); 11th Conference of GDCh Division for Solid State Chemistry and Materials Research "Nonstoichiometric Solids – Principles and Applications" (Dresden, Germany, 2002); V Всеросс. конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2004); Всеросс. конференциях «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2000, 2004 и 2008); XV – XVII межд. конференциях по химической термодинамике (Москва, Россия, 2005; Суздаль, Россия, 2007; Казань, Россия, 2009); 8 и 9 межд. совещаниях "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, Россия, 2006 и 2008); XIV Всеросс. конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); II International workshop on layered materials (Vercelly, Italy, 2008); 3th European Fuel Cell Technology and Applications Conference - Piero Lunghi Conference (Rome, Italy, 2009); 12th International IUPAC-Conference on High Temperature Materials Chemistry (Vienna, Austria, 2006); International Conference on "Perovskites – Properties and potential applications" (Dubendorf, Switzerland, 2005); International Engineering Foundation Conferences on "Nonstoichiometric ceramics and intermetallics" (Hawaii, Kona, USA, 1998; Barga, Italy, 2001); International Engineering Foundation Conference on "Nonstoichiometric Compounds" (USA., Kauai, Hawaii, 2005); 17th и 18th International Conferences on Solid State Ionics (Toronto, Canada, 2009; Warsaw, Poland, 2011); 9th International Conference on Solid State Chemistry (Prague, Czech Republic, 2010).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка основных публикаций автора по теме диссертации и списка использованной литературы. Материал изложен на 238 страницах, работа содержит 16 таблиц и 123 рисунка. Список литературы содержит 226 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

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

2. Исходные материалы и методы исследования

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

В качестве исходных реактивов для приготовления образцов для исследования использовали:

- оксиды РЗЭ La_2O_3 и Gd_2O_3 квалификации ЛаО-Д и ГдО-Г, соответственно, с содержанием основного компонента не менее 99.99%;
- оксиды 3d металлов Mn_2O_3, Co_3O_4 и CuO квалификации «ос. ч.»;
- карбонаты щелочноземельных металлов $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ квалификации «ос. ч.»;
- гексагидраты нитратов лантана $La(NO_3)_3*6H_2O$ и щелочноземельных металлов квалификации «х. ч.», тригидраты нитратов $M(NO_3)_3*3H_2O$ (M=Cr, Al) и $M(NO_3)_2*3H_2O$ (M=Co, Cu) квалификации «х. ч.»;
- этиленгликоль квалификации «ос. ч.»;
- поливиниловый спирт марки 11/2 (молярная масса ≈ 30000–35000 г/моль);
- азотную кислоту HNO_3 квалификации «ос. ч.».

Синтез образцов для исследований осуществляли стандартным керамическим и этиленгликоль - нитратным методами, а также методом пиролиза полимерно-солевых композиций.

Рентгенографические исследования. Определение фазового состава и кристаллической структуры исследуемых образцов проводили при комнатной температуре методом рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа на дифрактометрах ДРОН-6 (Буревестник) и Advance D8 (Bruker) в K_α-излучении меди ($\lambda = 1.5418$ Å) в интервале углов $20° \leq 2\theta \leq 70°$. Идентификацию фазового состава проводили при помощи базы данных JCPDS PDF4+. Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ проводили в Уральском госуниверситете на дифрактометре ДРОН-6, оснащённом высокотемпературной камерой HDK-S1 (Edmund Bühler Gmbh) и в Центре коллективного пользования Института Металлургии УрО РАН на дифрактометре Advance D8, оснащенном высокотемпературной камерой HTK-1200N (Anton Paar). Нагрев и охлаждение образца до исследуемой температуры проводили со скоростью 10 °/мин. При каждой исследованной температуре выдерживали образец до получения дифрактограммы, не изменяющейся со временем (не менее 2 часов при каждой температуре). Съёмку (шаг по 2Θ – 0.04°, выдержка в точке 10 сек) проводили сначала в режиме нагрева, а затем охлаждения образца, для того чтобы проверить равновесность получаемых данных. Уточнение параметров кристаллической структуры осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе Rietica 2.1.

Нейтронографические исследования образцов проводили в отделе работ на реакторе Института Физики Металлов УрО РАН (г. Заречный) на исследовательского реактора ИВВ-2М с использованием дифрактометра Д-7А с двойным монохроматором. В качестве первого используется монокристалл – пиролитический графит с отражающей плоскостью (002), а в качестве второго – германий с плоскостью отражения (333). Преимуществом данного метода является, с одной стороны, большая амплитуда рассеяния нейтронов на кислороде. С другой стороны, рассеяние нейтронов происходит на ядрах и поэтому величина амплитуды не зависит от угла рассеяния, что позволяет производить съемку до больших углов рассеяния. Следовательно, с большей точностью можно определить структурные параметры, такие как координаты атомов, заполнение узлов кристаллической ячейки, в том числе ионами кислорода. Определение и уточнение структурных параметров из дифракционных картин было проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы DBWS9411.

Изменение кислородной нестехиометрии исследуемых образцов определяли методами термогравиметрического анализа (ТГА) и кулонометрического титрования в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в широких интервалах температуры и парциального давления кислорода.

ТГА измерения были выполнены на различных установках: (1) STA 409 PC Luxx (Netzsch GmbH), (2) UMT6 (Mettler Toledo) и (3) самодельной установке на базе аналитических весов АДВ-200. Для задания необходимого p_{O2} в ТГ-установках (1) и (3) использовали разработанный на кафедре физической химии УрГУ электрохимический блок, состоящий из кислородного насоса и датчика ($Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$), мембранный насос, обеспечивавший постоянную циркуляцию газовой смеси в замкнутой системе «термовесы – электрохимический блок», и регулятор Zirconia 318. Дополнительный контроль p_{O2} осуществляли при помощи датчика из $ZrO_2(Y_2O_3)$, размещённого в непосредственной близости от образца внутри термовесов. Требуемое p_{O2} в ТГ-установке (2) задавали смесью H_2 и Ar в нужном соотношении и контролировали при помощи датчиков из $ZrO_2(Y_2O_3)$, расположенных на входе и выходе газовой смеси в/из реактор(а). Образец с определенной массой помещали в термовесы, задавали необходимое парциальное давление кислорода путём пропускания газовой смеси заданного состава, а затем фиксировали изменение массы образца при постоянном давлении кислорода в зависимости от температуры, как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. О достижении равновесия судили по совпадению политерм массы, определённых в обоих режимах при неизменном p_{O2}. После завершения политермических измерений при заданном p_{O2} в системе его изменяли до нового значения и повторяли цикл измерений снова. Относительная ошибка в определении массы образца составляла $\pm 10^{-3}$ %. Изменение кислородной нестехиометрии образца оксида при изменении температуры рассчитывали по известной формуле:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta m \cdot M_{обр}}{m_0 \cdot M_O}, \qquad (1)$$

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

Метод кулонометрического титрования в ячейке с твердым электролитом. Для реализации метода составляли концентрационную по кислороду цепь с твёрдым кислород - проводящим электролитом и разделёнными газовыми пространствами типа

$$Pt, p''_{O_2}, MeO_x \left| ZrO_2(Y_2O_3) \right| p'_{O_2}, Pt, \qquad (2)$$

где MeO_x – исследуемый оксид, p''_{O_2} и p'_{O_2} – парциальное давление кислорода на рабочем электроде (над образцом) и на электроде сравнения соответственно. Через элемент (2) пропускали ток, задействовав его как электрохимический насос, вследствие чего количество кислорода в газовой фазе над образцом изменялось. Образец оксида в результате обмена кислородом приходил в равновесие с газовой фазой при новом значении p''_{O_2}. Это давление фиксировалось при помощи той же ячейки (2), работающей в режиме кислородного датчика. Для этого её отключали от источника тока и подключали к вольтметру, измеряющему ЭДС ячейки (2), работающей как концентрационный гальванический элемент. ЭДС ячейки связана с давлением кислорода на электродах уравнением Нернста

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P''_{O_2}}{P'_{O_2}}. \qquad (3)$$

Тогда соответствующее изменение кислородной нестехиометрии исследуемого оксида определяется как

$$\Delta\delta = \left[\frac{It}{2F} - \frac{2V}{RT}\left(p_{O_2}^{(0)} - p_{O_2}^{(1)}\right) \right] \cdot \frac{M_{окс}}{m_{окс}^0}, \qquad (4)$$

где I – сила пропущенного тока; V – объём свободного газового пространства ячейки, т.е. объём ячейки не занятый образцом; $p_{O_2}^{(0)}$ и $p_{O_2}^{(1)}$ – давления кислорода на рабочем электроде ячейки (2) до и после шага титрования соответственно; $M_{окс}$- молярная масса исследуемого оксида; m^0 – исходная масса образца оксида в ячейке (2).

Особенностью метода, использованного в настоящей работе, является применение газового буфера, парциальное давление кислорода которого поддерживается равным давлению кислорода на рабочем электроде ячейки (2) при помощи регулятора "Zirconia 318", что позволило устранить натечки (неэлектрохимический перенос кислорода из/в ячейку для титрования).

Определение абсолютной кислородной нестехиометрии осуществляли методами окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления оксида в токе водорода в ТГА установке.

В методе прямого восстановления водородом образец разогревали до нужной температуры в атмосфере воздуха в ТГА установке и дожидались установления его постоянной массы. Затем внутреннее пространство печи продували аргоном для удаления кислорода и пропускали водород, получаемый непосредственно во время эксперимента электролизом воды в промышленном генераторе САМ-1. После этого снова дожидались установления постоянной массы образца, значение которой фиксировали и затем использовали для расчета абсолютной нестехиометрии оксида, например, для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ по уравнению реакции

$$2GdBaCo_2O_{6-\delta} + (7-2\delta)H_2 \rightarrow Gd_2O_3 + 2BaO + 4Co + (7-2\delta)H_2O \qquad (5)$$

с использованием соотношения

$$\delta = \frac{g \cdot M - a \cdot (0.5 \cdot M_{Gd_2O_3} + M_{BaO} + 2 \cdot M_{Co})}{g \cdot M_O}, \qquad (6)$$

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

Метод окислительно-восстановительного титрования, использованный в настоящей работе, основан на определении средней степени 3d-переходного металла посредством йодометрии. Для этого точную навеску отожженного и закаленного (медленно охлажденного) на комнатную температуру образца оксида растворяли в 1 М HCl с избытком иодида калия. Выделившийся в процессе растворения йод, титровали раствором тиосульфата натрия. Если B катион в оксиде находится в трех степенях окисления +2, +3 и +4, а в растворе существует в виде B^{2+}, то его среднюю степень окисления $+z$ в оксиде можно рассчитать как

$$z = \frac{(NV)_{S_2O_3^{2-}}}{V} + 2, \qquad (7)$$

где n, v, $N_{S_2O_3^{2-}}$, $V_{S_2O_3^{2-}}$ – количество (*моль*) кобальта, нормальность (*г-экв/л*) и объём (*л*) раствора тиосульфата натрия соответственно. Кислородную нестехиометрию затем рассчитывали по условию электронейтральности кристалла.

Кислородно-ионную проводимость двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ определяли модифицированным методом Хебба-Вагнера в измерительной ячейке с микроэлектродом из $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$. Измерения кислородно-ионной проводимости сложнооксидных соединений со структурой перовскита проводили методом, основанным на измерении временной зависимости поляризации электрохимической ячейки

$$O_2, Pt \mid ZrO_2\,(Y_2O_3) \mid Pt \mid \text{исследуемый оксид} \mid Pt \mid ZrO_2\,(Y_2O_3) \mid Pt, O_2. \qquad (8)$$

Общую удельную электропроводность измеряли на спеченных образцах стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в широких интервалах. Задание и контроль p_{O2} осуществляли способом, описанным для ТГА измерений.

Коэффициент термо-ЭДС – исследовали в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в широких интервалах при градиенте температуры по длине образце 10 - 20 °C и корректировали на значение термо-ЭДС платиновых электродов. Задание и контроль p_{O2} осуществляли способом, описанным для ТГА измерений.

Изотермическое (химическое) расширение образцов, спеченных в форме прямоугольных брусков, измеряли в зависимости от p_{O2} при различных температурах с использованием 2-х дилатометрических установок: (1) на основе коммерческого дилатометра DIL 402 C (Netzsch) и

(2) оригинальной установки на основе индуктивного датчика перемещения, разработанной и собранной на кафедре физической химии УрГУ. Задание и контроль p_{O2} осуществляли способом, описанным для ТГА измерений.

3. Реальная структура перовскитоподобных фаз $LaM_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$ (M=Mn, Co), $La_{1-x}Me_xCr_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (Me=Ca, Sr; M=V, Co, Cu) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

В главе рассматривается современное состояние проблемы по данным литературы и содержатся основные результаты исследования кристаллической и дефектной структуры исследованных перовскитоподобных соединений, приводятся и обсуждаются полученные данные по их кислородной нестехиометрии.

Фазовые равновесия в системе La – Co – Cu - O и кристаллическая структура $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$

В связи с уточнением области гомогенности твердых растворов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ была выполнена триангуляция фазовых полей в системе La-Co-Cu-O при 1313 K на воздухе. Для анализа фазовых полей были приготовлены 46 порошковых смесей с различным соотношением по металлическим компонентам. Приготовленные образцы были отожжены в указанных условиях в 5-6 стадий с выдержкой 12-20 часов на каждой. После каждой стадии образцы подвергали РФА. Отжиги проводили до неизменности набора рефлексов на рентгенограммах. Установленные составы фазовых полей по данным РФА исследованной системы на воздухе при 1313 K показаны на фазовой диаграмме, представленной в виде треугольника составов Гиббса на рис. 3.1. В вершинах треугольника находятся чистые металлические компоненты системы и в качестве координат состава выбраны относительные мольные доли по металлическим компонентам $\xi_{Cu} = n_{Cu}/(n_{Cu}+n_{La})$, $\xi_{La} = n_{La}/(n_{Co}+n_{La})$ и $\xi_{Co} = n_{Co}/(n_{Cu}+n_{Co})$. При этом предполагается, что составы оксидных фаз, включая и содержание кислорода, однозначно определяются соотношением металлических компонентов. На рис. 1 квазибинарные стороны "La-Cu" и "La-Co" приводятся по литературным данным [1-6], т.к. к настоящему времени они достоверно изучены.

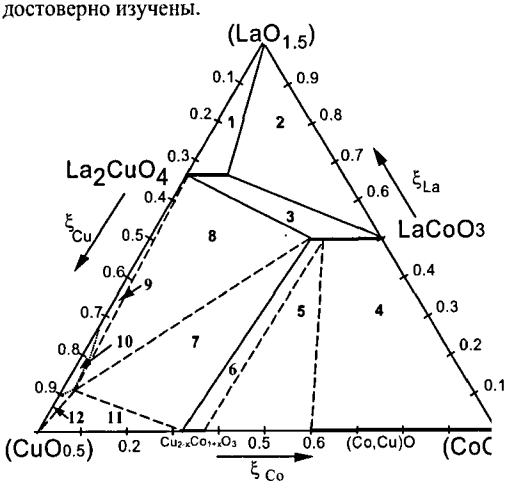


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $Lao_{1.5}$-CoO-$CuO_{0.5}$ при 1313 K на воздухе.

Рентгенографические исследования показали, что в системе La-Co-Cu-O при 1313 K на воздухе образуются твердые растворы двух типов: $LaCo_{1-x}Cu_xO_3$ (1:1) со структурой перовскита и $La_2Cu_{1-y}Co_yO_4$ (2:1) со структурой типа K_2NiF_4. По данным РФА медь растворяется в подрешетках кобальта для фаз 1:1 и 2:1 вплоть до значений $x = 0.30$ и $y = 0.25$ соответственно.

Расчет параметров кристаллической структуры однофазных замещенных кобальтитов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.3$) проводили в гексагональной установке (пространственная группа $R\bar{3}c$). На рис. 2 представлена зависимость параметров кристаллической решетки $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (x=0-0.3) от содержания меди. Как видно, оба параметра линейно растут с увеличением содержания меди. Из наблюдаемой зависимости и сопоставления кристаллических радиусов ионов [7] кобальта и меди в различных степенях окисления ($r_{Cu}^{2+} = 0.87$ Å *(CN=6)*, $r_{Cu}^{3+} = 0.68$ Å *(CN=6)*, $r_{Co}^{2+} = 0.79$ Å *(LS, CN=6)*, $r_{Co}^{3+} = 0.75$ Å *(HS, CN=6)*, $r_{Co}^{4+} = 0.67$ Å *(HS, CN=6)*, где *CN*, *LS* и *HS* означают координационное число по кислороду, низкоспиновое и высокоспиновое состояние соответственно) можно сделать вывод о том, что медь в $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ преимущественно находится в степени окисления +2.

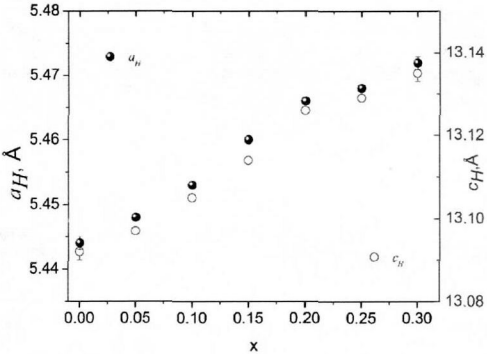


Рис. 2. Концентрационная зависимость изменения параметров кристаллической решетки $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ в гексагональной установке, пр. гр. $R\bar{3}c$.

Зависимости параметров кристаллической структуры $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0$, 0.1, 0.2 и 0.3) от температуры на воздухе представлены на рис. 3. Для наглядности на этом рисунке используются приведенные параметры: $a_H^* = a_H / \sqrt{2}$, $c_H^* = c_H / 2\sqrt{3}$, $V_H^* = V_H / 6$ для ромбоэдрически искаженной перовскитной решетки,

где индекс «*H*» означает использование гексагональной установки. Как видно, для всех составов наблюдается фазовый переход с повышением симметрии, температура которого зависит от концентрации меди. Увеличение концентрации меди приводит к заметному снижению температуры фазового перехода.

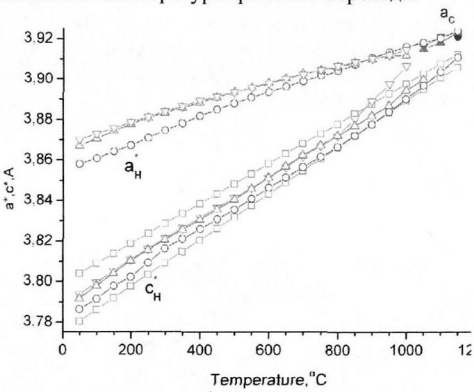


Рис. 3. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки кобальтитов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$: □■-*x*=0; ○●-*x*=0.1; △▲-x=0.2; ▽▼-*x*=0.3. Экспериментальные точки нанесены с шагом 50 K.

Выше температуры перехода все исследованные кобальтиты $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ характеризуются кубической кристаллической решеткой (пр.гр. $Pm\bar{3}m$).

Понижение p_{O2} до 10^{-2} атм приводит к несовпадению температурных зависимостей параметров ромбоэдрической структуры $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ в режимах нагрева и охлаждения, свидетельствуя о гистерезисе в изменениях параметров с температурой (рис. 4). В режиме нагрева температура перехода в кубическую структуру уменьшается по сравнению с воздухом с 1223 K до 1043 K, что, в принципе, ожидаемо. Действительно, несоответствие размера ***A***-катиона величине, требуемой для образования идеальной кубической решетки, приводит к сжатию ячейки ABO_3 вдоль пространственной диагонали с одновременным поворотом кислородных октаэдров BO_6 вдоль направления (111) и, как следствие, - к уменьшению симметричности решетки. При повышении температуры объем ячейки ABO_3 и её сжатие уменьшается, исчезая при некотором критическом значении объема, соответствующему переходу в кубическую структуру. Так как понижение p_{O2} вызывает дополнительное расширение решетки оксида в результате образования кислородных вакансий (см. соответствующий раздел автореферата), то, следовательно, объем ячейки достигает критической величины, соответствующей структурному переходу, уже при меньшей температуре. Увеличение температуры перехода до 1345 K в режиме охлаждения при $\log(p_{O2}/\text{атм})=-2$ в этой связи несколько неожиданно, а причина этого явления не вполне ясна.

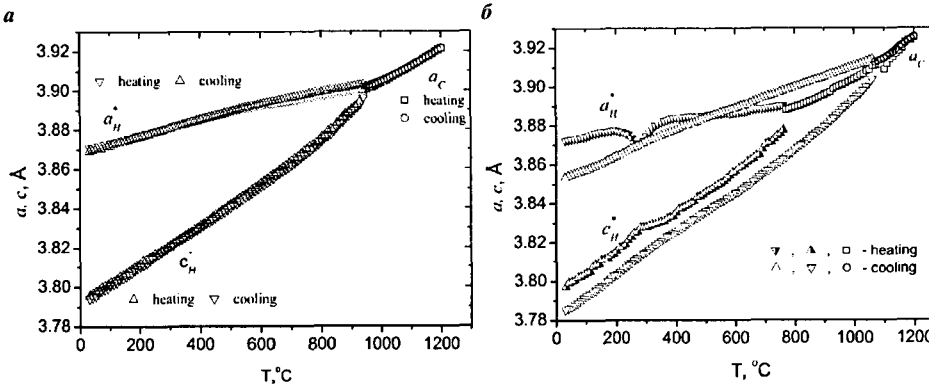


Рис. 4. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ в воздухе (*а*) и при $\log(p_{O2}/\text{атм}) = -2$ (*б*). a^* и c^* - приведенные параметры элементарной ячейки (пояснения в тексте).

Фазовые равновесия в системе La – Mn – Cu - O и кристаллическая структура $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+\delta}$

Изучение фазовых соотношений в системе La-Mn-Cu-O проводили при 1373 K на воздухе. Для этого были приготовлены 73 порошковые смеси с различным соотношением по металлическим компонентам. Приготовленные образцы были отожжены в указанных условиях в 5-6 стадий с выдержкой 12-20 часов на каждой. После каждой стадии образцы подвергали РФА. Отжиги проводили до неизменности набора рефлексов на рентгенограммах. Фазовая диаграмма, основанная на данных РФА исследованных образцов, для удобства представлена в виде треугольника составов Гиббса рис. 5. В вершинах треугольника находятся чистые металлические компоненты системы, т.е. в качестве координат состава выбраны относительные мольные доли по металлическим компонентам $\xi_{Cu} = n_{Cu}/(n_{Cu}+n_{La})$, $\xi_{La} = n_{La}/(n_{Mn}+n_{La})$ и $\xi_{Mn} = n_{Mn}/(n_{Cu}+n_{Mn})$. При этом предполагали, что состав сложнооксидных фаз, включая и содержание кислорода, однозначно определяется соотношением в них металлических компонентов.

На рис. 5 квазибинарные стороны "La-Cu" и "La-Mn" приводятся по литературным данным [2-5,8,9], так как к настоящему времени они достаточно хорошо изучены.

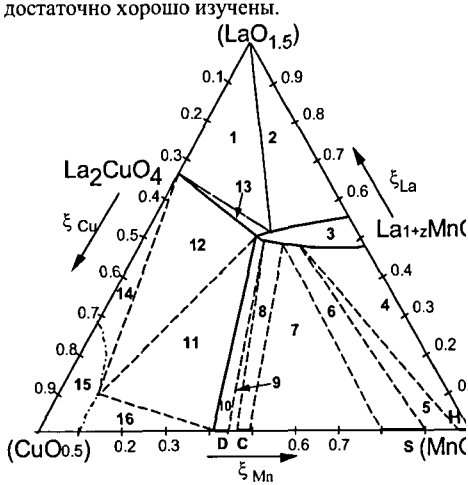


Рис. 5. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $LaO_{1.5}$-$MnO_{1.33}$-$CuO_{0.5}$ при 1373 K на воздухе.

Согласно данным РФА, в системе La-Mn-Cu-O при 1373 K на воздухе образуется квазитройной оксид состава $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ вплоть до значения x=0.50. Нам не удалось обнаружить растворимости ионов марганца в подрешетке меди в сложном оксиде La_2CuO_4. По данным РФА уже образец с содержанием марганца z=0.05 в предполагаемом твердом растворе "$La_2Cu_{1-z}Mn_zO_4$"содержал в качестве примесных фаз сложный оксид $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ и оксид лантана La_2O_3 даже после отжигов при 1373 K в течение 100 часов.

Кристаллическую структуру замещенных манганитов $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3\pm\delta}$ ($0.00 \le x \le 0.40$) дополнительно исследовали на образцах, закаленных с 1173 K на воздухе, методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Уточнение структурных параметров для $LaMnO_{3+\delta}$ методом полнопрофильного анализа Ритвелда показало, что образец содержал 88.7 и 11.3 мас.% фаз с пространственными группами *Pbnm* и $R\bar{3}c$ соответственно. Все исследованные образцы замещенных медью манганитов содержали только ромбическую фазу (пр. гр. *Pbnm*). Данные по структуре, полученные методами рентгеновской и нейтронной дифракции, хорошо согласуются друг с другом для всех исследованных составов. Сначала при добавлении меди параметры увеличиваются (рис. 6), а затем немного уменьшаются. Начальный рост параметров может быть обусловлен замещением ионов Mn^{+3} ($K^{Ч}$=6, HS, $r_{Mn^{+3}}$=0.785 Å) ионами меди Cu^{+2} ($K^{Ч}$=6, $r_{Cu^{+2}}$=0.87 Å). Дальнейшее уменьшение параметров связано с изменением дефектной структуры $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+\delta}$ с ростом концентрации Cu (см. соответствующий раздел автореферата) и, следовательно, характером замещения. Например, уже при x=0.1 медь преимущественно находится в состоянии Cu^{+3} ($K^{Ч}$=6, $r_{Cu^{+2}}$=0.68 Å) и возрастает доля Mn^{+4} ($K^{Ч}$=6, $r_{Mn^{+3}}$=0.67 Å).

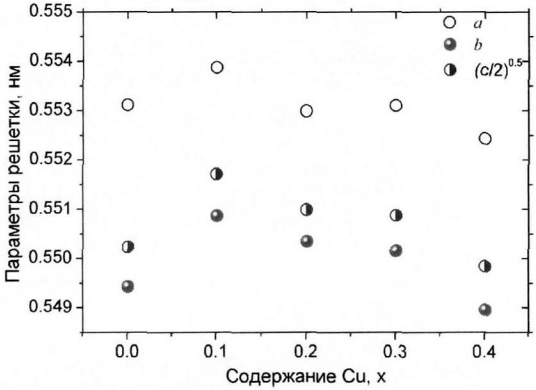


Рис. 6. Зависимости параметров структуры (пр. гр. *Pbnm*) от содержания меди в $LaMn_{1-x}Cu_xO_{3+\delta}$ при 1173 K на воздухе.

Кристаллическая структура двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

Методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа «in situ» установлено, что в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ имеют место два фазовых перехода. При низкотемпературном фазовом переходе (T=361 K, пр. гр. *Pmmm*) сохраняется, но скачком изменяются параметры ячейки. Второй фазовый переход сопровождается сменой пространственной группы с *Pmmm* на P4/mmm и происходит при 748 K (рис. 7). Низкотемпературный переход связан с переходом «изолятор - металл» в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ при 361 K [10]. Второй фазовый переход, сопровождаемый изменением пространственной группы, связан с упорядочением кислородных вакансий, которое достигается вблизи δ=0.5. В настоящей работе установлено, что содержание кислорода в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ при 298 K на воздухе составляет 5.52, что соответствует упорядочению кислородных вакансий вдоль оси ***b***. По мере потери кислорода, вызванной нагревом образцов, упорядочение нарушается и при содержании кислорода 5.47 в оксиде происходит смена пространственной группы с орторомбической на тетрагональную.

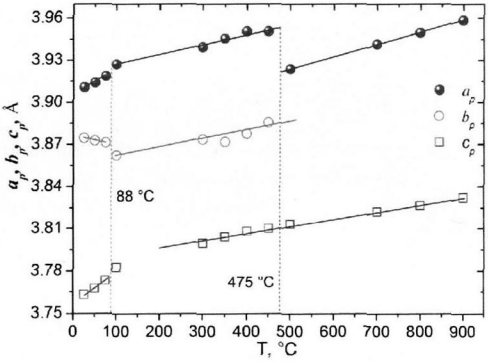


Рис. 7. Параметры элементарной ячейки $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от температуры на воздухе: для пр. гр. *Pmmm*: $\boldsymbol{a}=\boldsymbol{a_p}$; $\boldsymbol{b}=2\boldsymbol{b_p}$; $\boldsymbol{c}=2\boldsymbol{c_p}$; для пр. гр. *P4/mmm*: $\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}=\boldsymbol{a_p}$; $\boldsymbol{c}=2\boldsymbol{c_p}$, где a_p, b_p и c_p – соответствующие приведённые псевдокубические параметры.

Кислородная нестехиометрия и дефектная структура кобальтитов $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M=Cu, Cr) со структурой перовскита

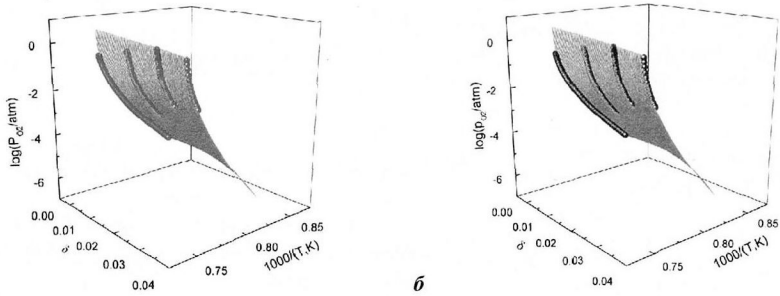
На основании имеющихся литературных данных по дефектной структуре $LaCoO_{3-\delta}$ можно сделать вывод, что доминирующими электронными дефектами в этом соединении являются либо делокализованные (квазисвободные) [11], либо локализованные на атомах кобальта электронные дефекты [12] – $h^{\bullet}, e^{/}$ и $Co^{\bullet}_{Co}, Co^{/}_{Co}$, соответственно, в системе записи номенклатуры точечных дефектов Крёгера-Винка, используемой в настоящей работе. Принимая во внимание процесс диспропорционирования заряда в кобальтовой подрешетке [12], реакцию образования вакансий кислорода $V_O^{\bullet\bullet}$ [11,12] как дефектов кислородной нестехиометрии, условие электронейтральности и баланса массы, дефектную структуру $LaCoO_{3-\delta}$ можно выразить двумя системами уравнений, приведенными в таблице 1.

Таблица 1. Модели дефектной структуры недопированного кобальтита лантана $LaCoO_{3-\delta}$

	Модель I (делокализованных электронных дефектов)	*Модель II* (локализованных электронных дефектов)
Реакция	$nil = e^{/} + h^{\bullet}$ (9) $O_O^{\times} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e^{/}$ (10)	$2Co^{\times}_{Co} = Co^{/}_{Co} + Co^{\bullet}_{Co}$ (14) $O_O^{\times} + 2Co^{\times}_{Co} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co^{/}_{Co}$ (15)
Система	$\begin{cases} K_1 = np = K_1^o \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right); \\ K_2 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}]n^2 p_{O2}^{0.5}}{[O_O^{\times}]} = K_2^o \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \\ p + 2\delta = n \rightarrow \text{условие электронейтральности} \end{cases}$ (11)	$\begin{cases} K_{1a} = \frac{[Co^{/}_{Co}][Co^{\bullet}_{Co}]}{[Co^{\times}_{Co}]^2} = K_{1a}^o \exp\left(-\frac{\Delta H_{1a}}{RT}\right) \\ K_{2a} = \frac{\delta[Co^{/}_{Co}]^2 p_{O2}^{0.5}}{(3-\delta)[Co^{\times}_{Co}]^2} = K_{2a}^o \exp\left(-\frac{\Delta H_{2a}}{RT}\right) \\ [Co^{\bullet}_{Co}] + 2\delta = [Co^{/}_{Co}] \rightarrow \text{условие электронейтральности} \\ [Co^{\bullet}_{Co}] + [Co^{/}_{Co}] + [Co^{\times}_{Co}] = 1 \rightarrow \text{баланс массы по Co} \end{cases}$ (16)
Решение	$p = \sqrt{\delta^2 + K_1} - \delta = f_h(T, \delta)$ (12) $\log(p_{O_2}/atm.) = 2\log\left(\frac{K_2\left(6\delta^2 - 6\delta\sqrt{\delta^2 + K_1} + 3K_1 - 2\delta^3 + 2\delta^2\sqrt{\delta^2 + K_1} - \delta K_1\right)}{\delta}\right)$ (13)	$[Co^{/}_{Co}] = \frac{4K_{1a}\delta + 2K_{1a} - \delta - \sqrt{C}}{4K_{1a} - 1} = f_h^{/}(T, \delta)$ (17) $\log(p_{O_2}/atm.) = 4 \cdot \log\left\{\frac{\sqrt{K_{2a}}\left(-1 + 2\sqrt{C}\right)\sqrt{(3-\delta)}}{\left(4K_{1a}\delta + 2K_{1a} - \delta - \sqrt{C}\right)\cdot\sqrt{\delta}}\right\}$ $C = -4K_{1a}\delta^2 + \delta^2 + K_{1a}{}^2$ (18)

Аналитические решения систем уравнений (таблица 1) представляют собой теоретические зависимости, связывающие равновесное парциальное давление кислорода над образцом, температуру и величину кислородной нестехиометрии.

Кислородная нестехиометрия $LaCoO_{3-\delta}$, определенная в настоящей работе как функция температуры и парциального давления кислорода методом кулонометрического титрования представлена на рис. 8.



а ***б***

Рис. 8. Кислородная нестехиометрия $LaCoO_{3-\delta}$ и результаты модельного анализа ***а*** – *модель I*, ***б*** – *модель II*. Заполненные символы – экспериментальные данные.

При анализе экспериментальных данных по модельным уравнениям (13) и (18) учитывали температурные зависимости констант равновесия (таблица 1). Такой подход оправдан для всех перовскитоподобных оксидов, исследованных в настоящей работе, т.к. их кислородная нестехиометрия изучена в относительно узком температурном интервале, что позволило анализировать весь массив экспериментальных данных $\delta = f(po_2, T)$ одновременно, не прибегая к последовательному анализу отдельных изотерм. На рис. 8 и в таблице 2 представлены результаты верификации предложенных моделей, выполненной посредством минимизации отклонений модельных поверхностей от экспериментальных данных методом наименьших квадратов (МНК). Из представленных результатов следует, что теоретические поверхности для предложенных моделей дефектной структуры одинаково хорошо описывают массив экспериментальных точек. Это подтверждается одинаковыми значениями корреляционных факторов (R^2) (таблица 2). Можно сделать вывод, что дефектная структура незамещенного кобальтита лантана одинаково хорошо описывается в рамках приближения как локализованных, так и делокализованных электронных дефектов. Такая ситуация, когда разные модели с одинаковым успехом описывают данные по кислородной нестехиометрии оксидов, не является исключением в физической химии дефектных кристаллов. В этих случаях дополнительную верификацию моделей дефектной структуры следует проводить с привлечением других свойств оксида, чувствительных к его дефектной структуре (изотермическое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и другие).

В последующих разделах будет показано, что только модель локализованных электронных дефектов совместима со свойствами $LaCoO_{3-\delta}$, изученными в настоящей работе. Поэтому в настоящей работе для допированных кобальтитов лантана рассматривались только модели дефектной структуры в рамках приближения локализованной природы электронных дефектов.

Таблица 2. Значения термодинамических параметров температурных зависимостей констант равновесия процессов разупорядочения $LaCoO_{3-\delta}$ согласно моделям *I* и *II*.

Модель	Реакция	*i*	$\Delta H_i, \frac{кДж}{моль}$	$ln(K_0)_i$	R^2
I	$nil = e' + h^{\bullet}$	*1*	467.9±23.3	39.7±2.3	0.992
	$O_O^{\times} + 2h^{\bullet} = 1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet}$	*2*	640.8±21.6	47.5±2.2	
II	$2Co_{Co}^{\times} = Co_{Co}^{/} + Co_{Co}^{\bullet}$	*1a*	517.7±31.6	45.0±3.0	0.992
	$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\times} = 1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{/}$	*2a*	694.3±30.3	53.0±3.0	

При описании дефектной структуры допированных кобальтитов лантана $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Cu, Cr), кроме рассмотренных для $LaCoO_{3-\delta}$ процессов, учитывались реакции дефектообразования с участием допантов. Вследствие большей электроотрицательности меди [13] по сравнению с кобальтом, атом меди на месте кобальта является акцептором электронов, в то время как атом хрома может быть донором как менее электроотрицательный*. В таблице 3 приведены соответствующие условия электронейтральности; баланса массы, реакции дефектообразования с участием кобальта и допанта. Системы нелинейных уравнений, составляющие модели дефектной структуры и их аналитические решения также сведены в таблицу 3. Аналитические решения систем уравнений (таблица 3) представляют собой теоретические зависимости, связывающие равновесное парциальное давление кислорода над образцом, температуру и величину кислородной нестехиометрии.

Кислородная нестехиометрия, определенная в настоящей работе как функция температуры и парциального давления кислорода методом кулонометрического титрования для $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ и методом ТГА для $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$, представлена на рис. 9*а* и 9*б*, соответственно. Результаты минимизации отклонений модельных поверхностей от экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии для $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ представлены на рис. 10 и в таблице 4. Как следует, предложенная модель разупорядочения является адекватной дефектной структуре $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1 и 0.3).

* Электроотрицательности Cr, Co и Cu составляют 1.66, 1.88 и 1.90 соответственно в шкале Полинга [13]

Таблица 3. Модели дефектной структуры кобальтитов лантана $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}M_xO_{3-\delta}$

Соединение	$LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$	$La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$
Условие электронейтральности	$[Co_{Co}^{\bullet}]+2[V_O^{\bullet\bullet}]=[Cu_{Co}^{/}]+[Co_{Co}^{/}]$	$[Co_{Co}^{\bullet}]+[Cr_{Co}^{\bullet}]+2[V_O^{\bullet\bullet}]=[Co_{Co}^{/}]+y$
Реакции с участием кобальта	$2Co_{Co}^{\times}=Co_{Co}^{/}+Co_{Co}^{\bullet}$	
	$O_O^{\times}+2Co_{Co}^{\times}=1/2\,O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Co_{Co}^{/}$	
Реакции с участием допанта	$Cu_{Co}^{\times}+Co_{Co}^{\times}=Cu_{Co}^{/}+Co_{Co}^{\bullet}$ (19)	$Co_{Co}^{\times}+Cr_{Co}^{\times}=Co_{Co}^{/}+Cr_{Co}^{\bullet}$ (24)
	$O_O^{\times}+2Cu_{Co}^{\times}=\frac{1}{2}O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Cu_{Co}^{/}$ (20)	$O_O^{\times}+2Cr_{Co}^{\bullet}=1/2\,O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Cr_{Co}^{\times}$ (25)
Баланс массы по кобальту	$[Co_{Co}^{\bullet}]+[Co_{Co}^{/}]+[Co_{Co}^{\times}]=1-x$	$[Co_{Co}^{\bullet}]+[Co_{Co}^{/}]+[Co_{Co}^{\times}]=1-x$
Баланс массы по допанту	$[Cu_{Co}^{/}]+[Cu_{Co}^{\times}]=x$	$[Cr_{Co}^{\bullet}]+[Cr_{Co}^{\times}]=x$
Система уравнений	$\begin{cases} K_{1Cu}=\frac{[Co_{Co}^{/}][Co_{Co}^{\bullet}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2}=K_{1Cu}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{1Cu}}{RT}\right) \\ K_{2Cu}=\frac{[Cu_{Co}^{/}][Co_{Co}^{\bullet}]}{[Cu_{Co}^{\times}][Co_{Co}^{\times}]}=K_{2Cu}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{2Cu}^{o}}{RT}\right) \\ K_{3Cu}=\frac{\delta[Cu_{Co}^{/}]^2\,p_{O2}^{0.5}}{(3-\delta)[Cu_{Co}^{\times}]^2}=K_{3Cu}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{3Cu}^{o}}{RT}\right) \\ [Co_{Co}^{\bullet}]+2\delta=[Co_{Co}^{/}]+[Cu_{Co}^{/}] \\ [Cu_{Co}^{/}]+[Cu_{Co}^{\times}]=x \\ [Co_{Co}^{\bullet}]+[Co_{Co}^{/}]+[Co_{Co}^{\times}]=1-x \end{cases}$ (21)	$\begin{cases} K_{1Cr}=\frac{[Co_{Co}^{/}][Co_{Co}^{\bullet}]}{[Co_{Co}^{\times}]^2}=K_{1Cr}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{1Cr}}{RT}\right) \\ K_{2Cr}=\frac{[Co_{Co}^{/}][Cr_{Co}^{\bullet}]}{[Co_{Co}^{\times}][Cr_{Co}^{\times}]}=K_{2Cr}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{2Cr}^{o}}{RT}\right) \\ K_{3Cr}=\frac{\delta[Co_{Co}^{/}]^2\,p_{O2}^{0.5}}{(3-\delta)[Co_{Co}^{\times}]^2}=K_{3Cr}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{3Cr}^{o}}{RT}\right) \\ [Co_{Co}^{\bullet}]+2\delta+[Cr_{Co}^{\bullet}]=[Co_{Co}^{/}]+y \\ [Cr_{Co}^{\bullet}]+[Cr_{Co}^{\times}]=0.3 \\ [Co_{Co}^{\bullet}]+[Co_{Co}^{/}]+[Co_{Co}^{\times}]=0.7 \end{cases}$ (26)
Решение системы уравнений	$[Cu_{Co}^{/}]=\frac{B^{1/3}}{6a}-\frac{6\left(\frac{ac}{3}-\frac{b^2}{9}\right)}{a\,B^{1/3}}-\frac{b}{3a}=f(T,\delta)$ (22) $B=36cba-108da^2-8b^3+12a\sqrt{12c^3a-3c^2b^2-54acbd+81d^2a^2+12db^3}$ $a=K_{1Cu}+K_{2Cu}^2-K_{2Cu},$ $b=K_{1Cu}(1-x-2\delta)+K_{2Cu}(x-K_{1Cu}x-K_{1Cu}-2K_{1Cu}\delta+2\delta)$ $c=K_{1Cu}(2K_{1Cu}x-K_{1Cu}x^2+4K_{1Cu}\delta x-2\delta x),$ $d=K_{1Cu}(-K_{1Cu}x^2+K_{1Cu}x^3-2K_{1Cu}\delta x^2)$ $\log(p_{O_2}/atm)=2\cdot\log\left(\frac{K_{3Cu}(3-\delta)\left(x-[Cu_{Co}^{/}]\right)^2}{\delta[Cu_{Co}^{/}]^2}\right)$ (23)	$[Cr_{Co}^{\times}]=\frac{B^{1/3}}{6a}-\frac{6\left(\frac{ac}{3}-\frac{b^2}{9}\right)}{a\,B^{1/3}}-\frac{b}{3a}=f(T,\delta)$ (27) $B=36cba-108da^2-8b^3+12a\sqrt{12c^3a-3c^2b^2-54acbd+81d^2a^2+12db^3}$ $a=10K_{1Cr}+(-10+10K_{2Cr})K_{2Cr},$ $b=K_{2Cr}^2(-20\delta+10y+4)+K_{2Cr}(6+20\delta-10y)+K_{1Cr}(-16-20\delta+10y)$ $c=K_{1Cr}(-6y+12\delta+6.9)+K_{2Cr}(-6\delta-0.9+3y),$ $d=K_{1Cr}(-0.9+0.9y-1.8\delta)$ $\log(p_{O_2}/atm)=2\cdot\log\left(\frac{K_{3Cr}(3-\delta)[Co_{Co}^{\times}]^2}{\delta[Co_{Co}^{/}]^2}\right)$ (28)

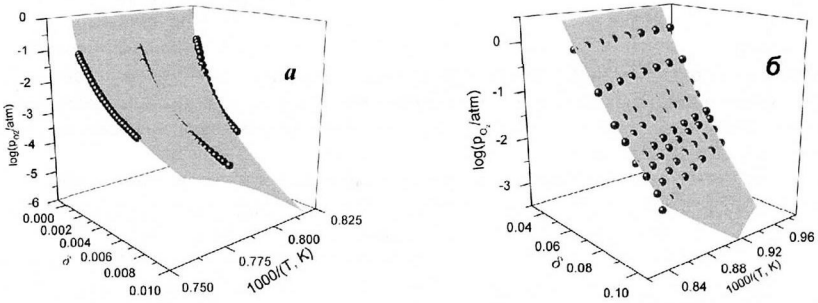


Рис. 9. Кислородная нестехиометрия $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ и результаты модельного анализа: ***а*** – M=Cr, *y=0, x=0.3*; ***б*** – M=Cu, *y=0.3 ,x=0.3*. Символы – экспериментальные данные.

Таблица 4. Значения термодинамических параметров температурных зависимостей констант равновесия процессов разупорядочения $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ согласно предложенным моделям дефектной структуры.

Соединение	Реакция	i	$\Delta H_i, \frac{кДж}{моль}$	$ln(K_0)_i$	R^2
M=Cu, $y=0$, $x=0.1$	$2Co_{Co}^{\times} = Co_{Co}^{/} + Co_{Co}^{\bullet}$	*1Cu*	202.1	11.16	0.990
	$Co_{Co}^{\times} + Cu_{Co}^{\times} = Co_{Co}^{\bullet} + Cu_{Co}^{/}$	*2Cu*	23.8	-3.91	
	$O_O^{\times} + 2Cu_{Co}^{\times} = 1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cu_{Co}^{/}$	*3Cu*	-86.9	-16.0	
M=Cu, $y=0$, $x=0.3$	$2Co_{Co}^{\times} = Co_{Co}^{/} + Co_{Co}^{\bullet}$	*1Cu*	213.1	6.37	0.994
	$Co_{Co}^{\times} + Cu_{Co}^{\times} = Co_{Co}^{\bullet} + Cu_{Co}^{/}$	*2Cu*	110.2	-0.88	
	$O_O^{\times} + 2Cu_{Co}^{\times} = 1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cu_{Co}^{/}$	*3Cu*	90.1	3.68	
M=Cr, $y=0$, $x=0.3$	$2Co_{Co}^{\times} = Co_{Co}^{/} + Co_{Co}^{\bullet}$	*1Cr*	498.6±36.1	39.3±3.4	0.990
	$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\times} = 1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{/}$	*3Cr*	572.1±30.9	36.8±2.9	
M=Cr, $y=0.3$, $x=0.3$	$2Co_{Co}^{\times} = Co_{Co}^{/} + Co_{Co}^{\bullet}$	*1Cr*	49.1±4.4	2.4±0.4	0.997
	$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\times} = 1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{/}$	*3Cr*	214.1±5.5	10.0±0.5	

В результате минимизации отклонений модельных поверхностей от экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии для $La_{1-y}Sr_yCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ (y=0, 0.3) было обнаружено, что значения константы равновесия реакции (24) принимают значения, не превышающие 10^{-12} для обоих хромсодержащих кобальтитов во всем температурном интервале. Поэтому дальнейший анализ дефектной структуры этих соединений проводили согласно модели локализованных электронных дефектов, предложенной для $LaCoO_{3-\delta}$ (система уравнений (16)) с учетом баланса массы (таблица 3) по кобальтовой подрешетке. Результаты верификации рассматриваемой модели по экспериментальным данным для исследованных хромсодержащих кобальтитов представлены на рис. 9 ***а*** и сведены в таблице 4. Как следует из рисунка и таблицы, теоретические поверхности для предложенной модели разупорядочения достаточно хорошо описывают массивы экспериментальных точек. Результаты выполненного модельного анализа дефектной структуры $La_{1-y}Sr_yCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ (y=0, 0.3) не поддерживают качественное предположение авторов [14] о том, что атом хрома является ловушкой для электронной дырки в хромсодержащих кобальтита лантана.

Расчеты концентрации акцепторной примеси $Cu_{Co}^{/}$ в $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ с помощью определенных при минимизации констант равновесия $K_{1\,Cu}$ и $K_{2\,Cu}$ показали, что она, в отличие от таковой для $Sr_{La}^{/}$, не является постоянной величиной, а меняется в зависимости от температуры и кислородной нестехиометрии, как показано на рис. 10. Как видно, концентрация $Cu_{Co}^{/}$ монотонно растет по мере отклонения от стехиометрического состава $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ по кислороду. Из рис. 10 следует, что концентрация дырок, локализованных на атомах кобальта $Co_{Co}^{\bullet}$, в $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ значительно уменьшается по мере увеличения δ. Стоит отметить, что замещение кобальта на медь в $LaCoO_{3-\delta}$ приводит к значительному снижению концентрации дырок $Co_{Co}^{\bullet}$ при прочих равных условиях, как показано на рис. 11.

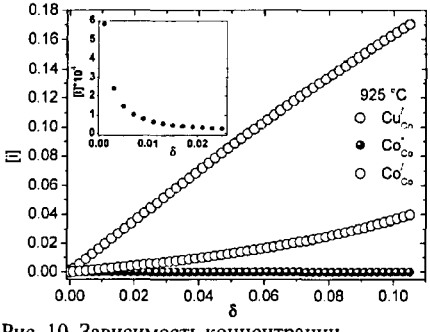


Рис. 10. Зависимость концентрации различных электронных дефектов $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$ от δ при 1198 K.

Подчеркнем главное отличие в акцепторном допировании $LaCoO_{3-\delta}$ щелочноземельным металлом и медью. Если акцепторное допирование щелочноземельным металлом приводит к эквивалентному увеличению концентрации дырок $Co^{\bullet}_{Co}$ в кобальтите лантана при стехиометрическом составе по кислороду, то допирование по *B*-подрешетке медью, наоборот, понижает её (рис. 11). Образование же кислородных вакансий при понижении p_{O2} и увеличении температуры, главным образом, сопровождается расходованием не дырок, локализованных на атомах кобальта, а трехвалентных ионов меди $Cu^{\times}_{Co}$ по реакции (20).

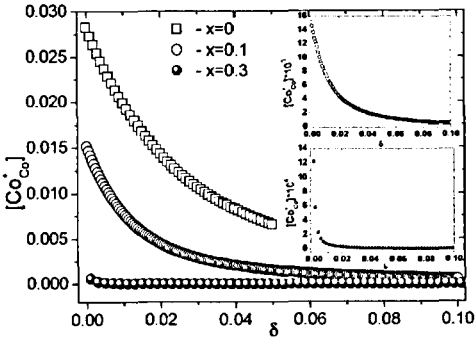


Рис. 11. Зависимость концентрации дырок, локализованных на кобальте, в $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ от δ при 1198 K.

Для установления пределов термодинамической устойчивости $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ кулонометрическая ячейка после завершения измерений его кислородной нестехиометрии была использована в варианте метода ЭДС [15]. Пределы термодинамической устойчивости $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ показаны на рис. 12. В целях сравнения соответствующие данные для $LaCoO_{3-\delta}$ и $La_4Co_3O_{10}$ [15] приведены на этом же рисунке. Как следует, предел устойчивости $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ превышает таковой для $LaCoO_{3-\delta}$ на 6 порядков величины p_{O2} при одинаковой температуре. РФА образца, быстро охлажденного после ЭДС измерений, показал присутствие оксида кобальта CoO, хромита лантана $LaCrO_3$ и кобальтита лантана La_2CoO_4 как продуктов разложения $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_3$.

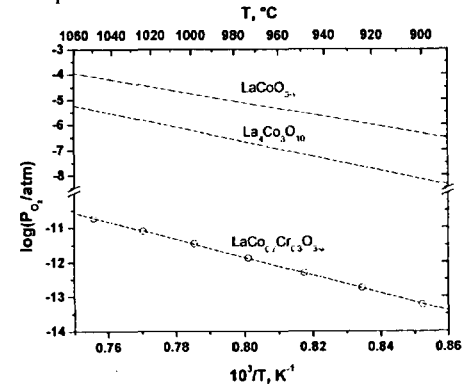


Рис. 12. Границы термодинамической устойчивости $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$. Точки – экспериментальные данные; линия – результат МНК.

Это позволяет записать реакцию разложения на границе устойчивости как

$$LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_3=0.3LaCrO_3 + 0.35La_2CoO_4 + 0.35CoO + 0.175O_2. \quad (29)$$

Реакция (29) объясняет, почему предел устойчивости $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_3$ превышает таковой для $LaCoO_3$ на 6 порядков величины p_{O2} при данной температуре. Действительно, $LaCoO_3$ [15] разлагается согласно реакции

$$LaCoO_3=0.25La_4Co_3O_{10} + 0.25CoO + 0.125O_2. \quad (30)$$

Кобальтит лантана $La_4Co_3O_{10}$, в свою очередь, разлагается с образованием La_2CoO_4 при дальнейшем понижении p_{O2} (рис. 12) согласно реакции [15]

$$La_4Co_3O_{10}=2La_2CoO_4 + CoO + 0.5O_2. \quad (31)$$

Следовательно, можно заключить, что увеличение термодинамической стабильности $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ вызвано радикальным изменением механизма его диссоциации, что, в свою очередь, обусловлено частичным замещением кобальта на хром.

Кислородная нестехиометрия и дефектная структура хромитов $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}M_y(Al,Mg)_zO_{3-\delta}$ (Me=Ca, Sr; M=3d-металл) со структурой перовскита

В таблице 5 приведены соответствующие условия электронейтральности; баланса массы, реакции дефектообразования с участием хрома и допанта. Системы нелинейных уравнений, составляющие модели дефектной структуры и их аналитические решения также сведены в таблицу 5.

Таблица 5. Модели дефектной структуры хромитов лантана $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}Al_z(M, Mg)_yO_{3-\delta}$ (Me=Ca, Sr; M=3d-металл).

Соединение	$La_{1-x}Me_xCr_{1-z-y}Al_zMg_yO_{3-\delta}$	$La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}V_yO_{3-\delta}$
Условие электронейтральн.	$[Cr_{Cr}^{\bullet}]+2[V_O^{\bullet\bullet}]=x\ (y\ для\ Mg)$	$[Cr_{Cr}^{\bullet}]+2[V_O^{\bullet\bullet}]+[V_{Cr}^{\bullet}]=x$
Реакции с Cr	$O_O^{\times}+2Cr_{Cr}^{\bullet}=1/2O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Cr_{Cr}^{\times}$ (32)	
Реакции с участием допанта	-	$Cr_{Cr}^{\times}+V_{Cr}^{\bullet}=Cr_{Cr}^{\bullet}+V_{Cr}^{\times}$ (40) $O_O^{\times}+2V_{Cr}^{\bullet}=1/2O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2V_{Cr}^{\times}$ (41)
Баланс массы по Cr	$[Cr_{Cr}^{\times}]=1-z-y-[Cr_{Cr}^{\bullet}]$	$[Cr_{Cr}^{\times}]=1-y-[Cr_{Cr}^{\bullet}]$
Баланс массы по допанту	$[M_{La}^{/}]=x;[Al_{Cr}^{\times}]=z;[Mg_{Cr}^{/}]=y$	$[V_{Cr}^{\bullet}]+[V_{Cr}^{\times}]=y$
Система уравнений	$\begin{cases} K_r=\dfrac{\delta[Cr_{Cr}^{\times}]^2p_{O2}^{0.5}}{(3-\delta)[Cr_{Cr}^{\bullet}]^2}=K_r^o\exp\left(-\dfrac{\Delta H_r^o}{RT}\right) \\ [Cr_{Cr}^{\bullet}]+2\delta=x \\ [Cr_{Cr}^{\bullet}]+[Cr_{Cr}^{\times}]=1-y-z \end{cases}$ (33)	$\begin{cases} K_{ex}=\dfrac{[Cr_{Cr}^{\bullet}][V_{Cr}^{\times}]}{[Cr_{Cr}^{\times}][V_{Cr}^{\bullet}]}=K_{ex}^o\exp\left(-\dfrac{\Delta H_{ex}^o}{RT}\right) \\ K_r=\dfrac{\delta[Cr_{Cr}^{\times}]^2p_{O2}^{0.5}}{(3-\delta)[Cr_{Cr}^{\bullet}]^2}=K_r^o\exp\left(-\dfrac{\Delta H_r^o}{RT}\right) \\ [Cr_{Cr}^{\bullet}]+2\delta+[V_{Cr}^{\bullet}]=x \\ [Cr_{Cr}^{\bullet}]+[Cr_{Cr}^{\times}]=1-y;[V_{Cr}^{\times}]+[V_{Cr}^{\bullet}]=y \end{cases}$ (42)
Решение системы уравнений	$\log(p_{O2}/atm)=4\cdot\log\left(\dfrac{\sqrt{K_r}(x-2\delta)\sqrt{3-\delta}}{(1-z-y-x+2\delta)\sqrt{\delta}}\right)$ (34)	$[Cr_{Cr}^{\bullet}]=\dfrac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$; $a=K_{ex}-1$; $b=(2\delta-1+y-x)K_{ex}+x-y-2\delta$; $c=(-x\cdot y-2\delta+x+2y\delta)K_{ex}$ $\log(p_{O2}/atm)=4\cdot\log\left(\dfrac{\sqrt{K_r}[Cr_{Cr}^{\bullet}]\sqrt{3-\delta}}{[Cr_{Cr}^{\times}]\sqrt{\delta}}\right)$ (43)
Соединение	$LaCr_{1-z-y}Al_zCo_yO_{3-\delta}$	$LaCr_{1-z-y}Al_zCu_yO_{3-\delta}$
Условие электронейтрал.	$[Cr_{Cr}^{\bullet}]=[Co_{Cr}^{/}]-2[V_O^{\bullet\bullet}]$	$[Cu_{Cr}^{//}]+[Cu_{Cr}^{/}]=2[V_O^{\bullet\bullet}]$
Реакции с Cr	$O_O^{\times}+2Cr_{Cr}^{\bullet}=1/2O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Cr_{Cr}^{\times}$ (35)	-
Реакции с участием допанта	$Cr_{Cr}^{\times}+Co_{Cr}^{\times}=Cr_{Cr}^{\bullet}+Co_{Cr}^{/}$ (36) $O_O^{\times}+2Co_{Cr}^{\times}=1/2O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Co_{Cr}^{/}$ (37)	$O_O^{\times}+2Cu_{Cr}^{\times}=1/2O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Cu_{Cr}^{/}$ (44) $O_O^{\times}+2Cu_{Cr}^{/}=1/2O_2+V_O^{\bullet\bullet}+2Cu_{Cr}^{//}$ (45)
Баланс массы по Cr	$[Cr_{Cr}^{\times}]=1-z-y-[Cr_{Cr}^{\bullet}]$	-
Баланс массы по допанту	$[Co_{Cr}^{/}]+[Co_{Cr}^{\times}]=y$	$[Cu_{Cr}^{//}]+[Cu_{Cr}^{/}]+[Cu_{Cr}^{\times}]=y$
Система уравнений	$\begin{cases} K_{ex\,Co}=\dfrac{[Cr_{Cr}^{\bullet}][Co_{Co}^{/}]}{[Cr_{Cr}^{\times}][Co_{Cr}^{\times}]}=K_{ex\,Co}^o\exp\left(-\dfrac{\Delta H_{ex\,Co}^o}{RT}\right) \\ K_{r\,Co}=\dfrac{\delta[Cr_{Cr}^{\times}]^2p_{O2}^{0.5}}{(3-\delta)[Cr_{Cr}^{\bullet}]^2}=K_{r\,Co}^o\exp\left(-\dfrac{\Delta H_{r\,Co}^o}{RT}\right) \\ [Cr_{Cr}^{\bullet}]=[Co_{Co}^{/}]-2\delta \\ [Cr_{Cr}^{\bullet}]+[Cr_{Cr}^{\times}]=1-z-y;[Co_{Cr}^{/}]+[Co_{Cr}^{\times}]=y \end{cases}$ (38)	$\begin{cases} K_{1r}=\dfrac{[V_O^{\bullet\bullet}][Cu_{Cr}^{/}]^2P_{O_2}^{1/2}}{[Cu_{Cr}^{\times}]^2[O_O^{\times}]}=K_{1r}^o\exp\left(-\dfrac{\Delta H_{1r}^o}{RT}\right) \\ K_{2r}=\dfrac{[V_O^{\bullet\bullet}][Cu_{Cr}^{//}]^2p_{O_2}^{1/2}}{[Cu_{Cr}^{/}]^2[O_O^{\times}]}=K_{2r}^o\exp\left(-\dfrac{\Delta H_{2r}^o}{RT}\right) \\ 2\delta=2[Cu_{Cr}^{//}]+[Cu_{Cr}^{/}] \\ [Cu_{Cr}^{/}]+[Cu_{Cr}^{//}]+[Cu_{Cr}^{\times}]=y \end{cases}$ (46)
Решение системы уравнений	$\log(p_{O2})=4\log\left(\dfrac{\sqrt{(3-x)}(A^{1/2}-K_{ex\,Co}+K_{ex\,Co}z+2K_{ex\,Co}-2\delta)K_{r\,Co}^{1/2}}{x^{1/2}(K_{ex\,Co}+K_{ex\,Co}z-2x+2K_{ex\,Co}y-2K_{ex\,Co}\delta+2\delta-A^{1/2})}\right)$ $A=(4\delta^2-4\delta x-4y+4yz+1-8\delta y-2z+4\delta+4y^2+z^2)K_{ex\,Co}^2+$ $+(8\delta y-4yz-4\delta-8\delta^2+4y+4\delta x-4y^2)K_{ex\,Co}^2+4\delta^2$ (39)	$\log(p_{O2})=4\cdot\log\left(\dfrac{0.0125(\sqrt{(3-\delta)}\sqrt{K_{1r}}(\sqrt{\delta}-40\delta^{\frac{3}{2}})+\sqrt{B(\delta)})}{\delta^2}\right)$ $B(\delta)=\sqrt{K_{2r}}\sqrt{K_{1r}}(960\delta^2-19520\delta^3+6400\delta^4)-$ $-(1600\delta^4-4880\delta^3+241\delta^2-3\delta)K_{1r}$ (47)

Результаты верификации представленных моделей по экспериментальным данным для исследованных хромитов представлены на рис. 13 и сведены в таблице 6.

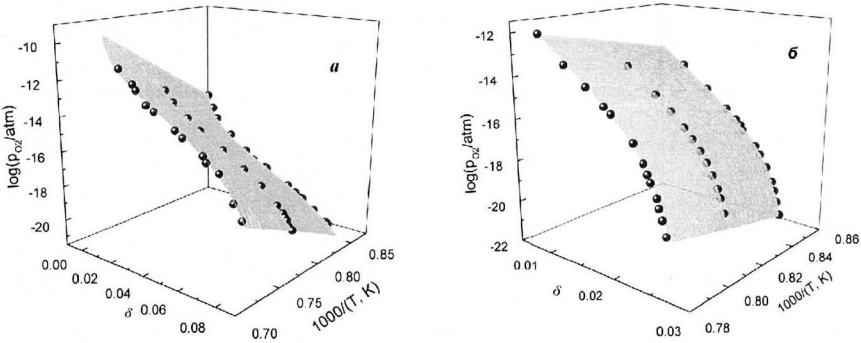


Рис. 13. Кислородная нестехиометрия хромитов лантана и результаты модельного анализа: ***а*** – $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_{3-\delta}$; ***б*** –$LaCr_{0.79}Co_{0.05}Al_{0.16}O_{3-\delta}$; символы – экспериментальные данные.

Таблица 6. Значения термодинамических параметров температурных зависимостей констант равновесия процессов разупорядочения хромитов лантана $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}Al_z(M, Mg)_yO_{3-\delta}$ (Me=Ca, Sr; M=3d-металл) согласно предложенным моделям дефектной структуры.

Соединение	Реакция	i	ΔH_i, $\frac{кДж}{моль}$	$ln(K_0)_i$	R^2
Me=Sr; M=V; x=0.2; z=0; y=0.03; без Mg	$Cr_{Cr}^{\times} + V_{Cr}^{\bullet} = Cr_{Cr}^{\bullet} + V_{Cr}^{\times}$	*ex*	498.6±5.8	17.8±0.5	0.998
	$O_O^{\times} + 2Cr_{Cr}^{\bullet} = 1/2\,O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cr_{Cr}^{\times}$	*r*	-207.3±31.6	-24.1±2.9	
Me=Ca; x=0.1; z=0; y=0.	$O_O^{\times} + 2Cr_{Cr}^{\bullet} = 1/2\,O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cr_{Cr}^{\times}$	*r*	295.6±6.3	9.9±0.6	0.995
x=0; z=0.16; y=0.05; с Mg	$O_O^{\times} + 2Cr_{Cr}^{\bullet} = 1/2\,O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cr_{Cr}^{\times}$	*r*	242.4±11.2	6.8±3.1	0.980
Me=Ca; y=0; x=0.05; z=0.16	$O_O^{\times} + 2Cr_{Cr}^{\bullet} = 1/2\,O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cr_{Cr}^{\times}$	*r*	231.8±1.1	5.9±0.1	0.999
x=0; z=0.16; y=0.05; без Mg	$Co_{Cr}^{\times} + Cr_{Cr}^{\times} = Cr_{Cr}^{\bullet} + Co_{Cr}^{/}$	*ex Co*	231.7±11.2	1.4±1.0	0.999
	$O_O^{\times} + 2Cr_{Cr}^{\bullet} = 1/2\,O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Cr_{Cr}^{\times}$	*r Co*	3.3±3.3	-5.0±3.5	

Как следует из рис. 13 и таблицы 6, теоретические поверхности для предложенных моделей разупорядочения очень хорошо описывают массивы экспериментальных точек.

Кислородная нестехиометрия и дефектная структура манганитов $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3\pm\delta}$ со структурой перовскита

В таблице 7 приведены соответствующие условия электронейтральности; баланса массы, реакции дефектообразования для недопированного манганита лантана в областях избытка и дефицита кислорода. Системы нелинейных уравнений, составляющие модели дефектной структуры и их аналитические решения также сведены в таблицу 7.

Таблица 7. Модели дефектной структуры недопированного манганита лантана $LaMnO_{3\pm\delta}$

	Модель для $LaMnO_{3+\delta}$ (избыток кислорода)	*Модель для $LaMnO_{3-\delta}$* (дефицит кислорода)
Реакция	$2Mn_{Mn}^{\times} \Leftrightarrow Mn_{Mn}^{\bullet} + Mn_{Mn}^{/}$ (48)	
	$O_O^{\times} + 2Mn_{Mn}^{\bullet} \Leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_2(g) + 2Mn_{Mn}^{\times}$ (49)	$6Mn_{Mn}^{\times} + \frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow V_{La}^{///} + V_{Mn}^{///} + 3O_O^{\times} + 6Mn_{Mn}^{\bullet}$ (52)
Система	$\begin{cases} K_{1Mn} = \frac{[Mn_{Mn}^{/}][Mn_{Mn}^{\bullet}]}{[Mn_{Mn}^{\times}]^2} = K_{1Mn}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{1Mn}}{RT}\right) \\ K_{2Mn} = \frac{\delta[Mn_{Mn}^{\times}]^2 p_{O2}^{0.5}}{(3-\delta)[Mn_{Mn}^{\bullet}]^2} = K_{2Mn}^{o}\exp\left(-\frac{\Delta H_{2Mn}}{RT}\right) \\ [Mn_{Mn}^{\bullet}] + 2\delta = [Mn_{Mn}^{/}] \rightarrow \text{условие электронейтральности} \\ [Mn_{Mn}^{\bullet}] + [Mn_{Mn}^{/}] + [Mn_{Mn}^{\times}] = 1 \rightarrow \text{баланс массы по } Mn \end{cases}$ (50)	$\begin{cases} K_{3Mn} = \frac{[O_O^{\times}]^3 \cdot [V_{La}^{\prime\prime\prime}] \cdot [V_{Mn}^{\prime\prime\prime}] \cdot [Mn_{Mn}^{\bullet}]^6}{[Mn_{Mn}^{\times}]^6 \cdot p_{O_2}^{3/2}} = K_{3Mn}^{0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{3Mn}}{R \cdot T}\right) \\ K_{1Mn} = \frac{[Mn_{Mn}^{\bullet}] \cdot [Mn_{Mn}^{/}]}{[Mn_{Mn}^{\times}]^2} = K_{1Mn}^{0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{1Mn}}{R \cdot T}\right) \\ 3[V_{Mn}^{\prime\prime\prime}] + 3[V_{La}^{\prime\prime\prime}] + [Mn_{Mn}^{/}] = [Mn_{Mn}^{\bullet}] - \text{условие электронейтральнос} \\ [Mn_{Mn}^{\bullet}] + [Mn_{Mn}^{/}] + [Mn_{Mn}^{\times}] = \frac{3}{3+\delta} - \text{условие баланса массы по } Mn \\ [V_{La}^{\prime\prime\prime}] = [V_{Mn}^{\prime\prime\prime}] = \frac{\delta}{3+\delta} \\ [O_O^{\times}] = 3 \end{cases}$ (53)
Решение	$p_{O_2}^{1/4} = \frac{\sqrt{K_{2Mn}}\sqrt{3-\delta}(4K_{1Mn}\delta - 2K_{1Mn} - \delta + \sqrt{A(\delta)})}{\sqrt{\delta(1-2\sqrt{A(\delta)})}}$ $A(\delta) = -4K_{1Mn}\delta^2 + \delta^2 + K_{1Mn}$ (51)	$p_{O_2}^{1/4} = \frac{(4K_{1Mn}\delta - \delta + 2K_{1Mn} - B)(\frac{\delta}{3+\delta})^{1/3}\sqrt{3}}{(2B-1)K_{3Mn}^{1/6}}$ $B = \sqrt{-4K_{1Mn}\delta + \delta^2 + K_{1Mn}}$ (54)

Кислородная нестéхиометрия $LaMnO_{3\pm\delta}$, измеренная в настоящей работе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода во всем исследованном интервале термодинамических параметров среды, приводится на рис. 14. Там же приведены результаты верификации моделей, предложенных для областей избытка и дефицита кислорода согласно ур. (51) и (54) соответственно, с использованием температурных зависимостей констант равновесия (см. системы (50) и (53)). Параметры соответствующих температурных зависимостей, полученные в результате минимизации отклонения модельных поверхностей от экспериментальных данных, вместе с коэффициентами корреляции сведены в таблице 8.

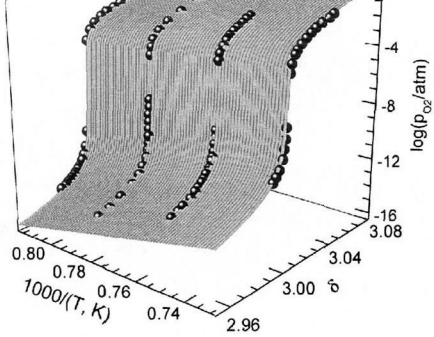


Рис. 14. Содержания кислорода в $LaMnO_{3\pm\delta}$ и результаты модельного анализа: верхняя поверхность - область избытка; нижняя поверхность - область дефицита; символы - экспериментальные данные.

Как следует из этой таблицы и рис. 14, между величинами p_{O2}, вычисленными по предложенным моделям дефектной структуры $LaMnO_{3\pm\delta}$ и определенными экспериментально, наблюдается очень хорошее согласие в областях избытка и недостатка кислорода. Обращает на себя внимание результат независимой подгонки параметров температурной зависимости константы равновесия реакции диспропорционирования марганца по ур. (51) и (54). Значения этих параметров в пределах погрешности очень хорошо согласуются между собой, что говорит о том, что реакция (48) протекает независимо от характера кислородной нестехиометрии манганита $LaMnO_{3\pm\delta}$, т.е. типа атомного разупорядочения его кристаллической решетки.

Таблица 8. Значения термодинамических параметров температурных зависимостей констант равновесия процессов разупорядочения манганита лантана $LaMnO_{3\pm\delta}$ по результатам анализа предложенных моделей.

Соединение	Реакция	i	$\Delta H_i, \frac{кДж}{моль}$	$ln(K_0)_i$	R^2
$LaMnO_{3+\delta}$	$2Mn^{\times}_{Mn} \Leftrightarrow Mn^{\bullet}_{Mn} + Mn^{/}_{Mn}$	*1 Mn*	-28.3±16.6	-7.5±1.7	0.998
	$6Mn^{\times}_{Mn} + \frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow V^{///}_{La} + V^{///}_{Mn} + 3O^{\times}_{O} + 6Mn^{\bullet}_{Mn}$	*3 Mn*	-289.9±43.1	-39.5±4.0	
$LaMnO_{3-\delta}$	$2Mn^{\times}_{Mn} \Leftrightarrow Mn^{\bullet}_{Mn} + Mn^{/}_{Mn}$	*1 Mn*	-7.2±10.2	-5.0±3.0	0.999
	$O^{\times}_{O} + 2Mn^{\bullet}_{Mn} = 1/2O_2 + V^{\bullet\bullet}_{O} + 2Mn^{\times}_{Mn}$	*2 Mn*	384.8±45.4	20.7±4.2	

В таблице 9 приведены соответствующие условия электронейтральности; баланса массы, реакции дефектообразования для допированных медью манганитов лантана в области избытка кислорода. Системы нелинейных уравнений, составляющие модели дефектной структуры, также приведены в таблице 9.

Таблица 9. Модель дефектной структуры допированных манганитов лантана $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$

Реакции	$2Mn^{\times}_{Mn} = Mn^{/}_{Mn} + Mn^{\bullet}_{Mn}$ (55) $Mn^{\times}_{Mn} + Cu^{\times}_{Mn} = Mn^{\bullet}_{Mn} + Cu^{/}_{Mn}$ (56) $6Mn^{\times}_{Mn} + \frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow V^{///}_{La} + V^{///}_{Mn} + 3O^{\times}_{O} + 6Mn^{\bullet}_{Mn}$ (57)
Система уравнений	$K_{3\,Mn\,Cu} = \frac{[O^{\times}_{O}]^3 \cdot [V^{\bullet\bullet\bullet}_{La}] \cdot [V^{\bullet\bullet\bullet}_{Mn}] \cdot [Mn^{\bullet}_{Mn}]^6}{[Mn^{\times}_{Mn}]^6 \cdot p_{O_2}^{3/2}} = K^0_{3\,Mn\,Cu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{3\,Mn\,Cu}}{R \cdot T}\right)$ $K_{2\,Mn\,Cu} = \frac{[Mn^{\bullet}_{Mn}] \cdot [Cu^{/}_{Mn}]}{[Mn^{\times}_{Mn}] \cdot [Cu^{\times}_{Mn}]} = K^0_{2\,Mn\,Cu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{2\,Mn\,Cu}}{R \cdot T}\right)$ $K_{1\,Mn\,Cu} = \frac{[Mn^{\bullet}_{Mn}] \cdot [Mn^{/}_{Mn}]}{[Mn^{\times}_{Mn}]^2} = K^0_{1\,Mn\,Cu} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{1\,Mn\,Cu}}{R \cdot T}\right)$ $3[V^{\bullet\bullet\bullet}_{Mn}] + 3[V^{\bullet\bullet\bullet}_{La}] + [Mn^{/}_{Mn}] = [Mn^{\bullet}_{Mn}]$ – *условие электронейтральности* $[Mn^{\bullet}_{Mn}] + [Mn^{/}_{Mn}] + [Mn^{\times}_{Mn}] = \frac{(1-z)\cdot 3}{3+\delta}$ – *условие баланса массы по Mn* $[Cu^{/}_{Mn}] + [Cu^{\times}_{Mn}] = \frac{z \cdot 3}{3+\delta}$ – *условие баланса массы по Cu* $[V^{\bullet\bullet\bullet}_{La}] = [V^{\bullet\bullet\bullet}_{Mn}] = \frac{\delta}{3+\delta}$ $[O^{\times}_{O}] = 3$ (58)

Решением системы (58) является достаточно сложная зависимость общего вида

$$\log(p_{O2}/atm) = f(\delta,\ K_{1\,Mn\,Cu} = f(T), K_{2\,Mn\,Cu} = f(T), K_{3\,Mn\,Cu} = f(T)), \quad (59)$$

которая для удобства использования в целях верификации модели дефектной структуры, предложенной для $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$, была конвертирована в процедуру Maple*.

Кислородная нестехиометрия медью замещенных манганитов $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$ (z=0.05, 0.1, 0.2) была исследована методом термогравиметрического анализа в зависимости от p_{O2} и температуры. Абсолютная величина кислородной нестехиометрии была определена прямым восстановлением образца в токе водорода непосредственно в термовесах. На рис. 15 приведены зависимости абсолютной кислородной нестехиометрии замещенных манганитов $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$, где z=0.05 и 0.10 соответственно, от парциального давления кислорода и

* Все преобразования и минимизации в работе выполнены в среде Maple 14, Maplesoft, Canada.

температуры. Из этих рисунков следует, что во всем исследованном интервале температур и давлений кислорода манганиты $LaMn_{0.95}Cu_{0.05}O_{3+\delta}$ и $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$ остаются сверхстехиометричными по кислороду.

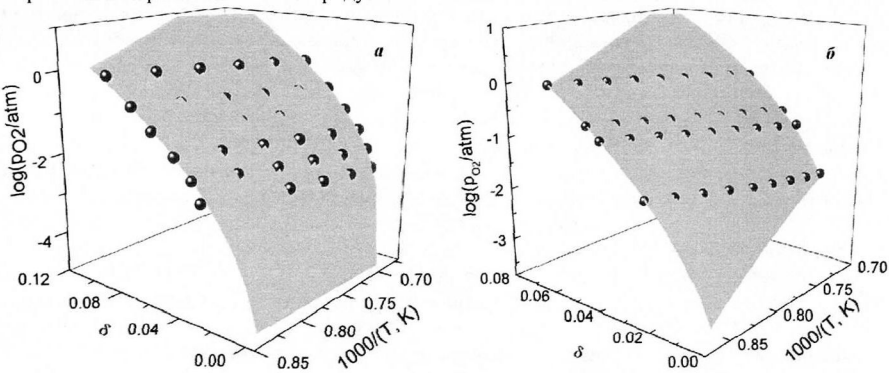


Рис. 15. Кислородная нестехиометрия допированных манганитов лантана и результаты модельного анализа: ***а*** – $LaMn_{0.95}Cu_{0.05}O_{3+\delta}$; ***б*** – $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$; символы – экспериментальные данные.

На рис. 15 приведены результаты верификации модели, предложенной для области избытка кислорода согласно уравнению (59), для $LaMn_{0.95}Cu_{0.05}O_{3+\delta}$ и $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$ соответственно, с использованием температурных зависимостей констант равновесия (см. систему (58)). Параметры соответствующих температурных зависимостей, полученные в результате минимизации отклонения модельных поверхностей от экспериментальных данных, вместе с коэффициентами корреляции сведены в таблице 10. Как следует из этой таблицы и рис. 15, между величинами p_{O2}, вычисленными по предложенным моделям дефектной структуры $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$ и определенными экспериментально, наблюдается хорошее согласие.

Таблица 10. Значения термодинамических параметров температурных зависимостей констант равновесия процессов разупорядочения манганита лантана $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$ по результатам анализа предложенных моделей.

Соединение	Модельное уравнение	Реакция	i	$\Delta H_i, \frac{кДж}{моль}$	$ln(K_0)_i$	R^2
$LaMn_{0.95}Cu_{0.05}O_{3+\delta}$	59	$2Mn^{\times}_{Mn} = Mn^{/}_{Mn} + Mn^{\bullet}_{Mn}$	*1 Mn Cu*	85.1	1.53	0.992
		$Mn^{\times}_{Mn} + Cu^{\times}_{Mn} = Mn^{\bullet}_{Mn} + Cu^{/}_{Mn}$	*2 Mn Cu*	52.8	14.2	
		$6Mn^{\times}_{Mn} + \frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow V^{///}_{La} + V^{///}_{Mn} + 3O^{\times}_{O} + 6Mn^{\bullet}_{Mn}$	*3Mn Cu*	-293.4	-38.0	
$LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$	59	$2Mn^{\times}_{Mn} = Mn^{/}_{Mn} + Mn^{\bullet}_{Mn}$	*1 Mn Cu*	6000	477	0.979
		$Mn^{\times}_{Mn} + Cu^{\times}_{Mn} = Mn^{\bullet}_{Mn} + Cu^{/}_{Mn}$	*2 Mn Cu*	118.0	29.3	
		$6Mn^{\times}_{Mn} + \frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow V^{///}_{La} + V^{///}_{Mn} + 3O^{\times}_{O} + 6Mn^{\bullet}_{Mn}$	*3Mn Cu*	-242.6	-34.2	
$_{0.10}Cu_{0.10}O$	60	$Mn^{\times}_{Mn} + Cu^{\times}_{Mn} = Mn^{\bullet}_{Mn} + Cu^{/}_{Mn}$	*2 Mn Cu*	178±33	14.9±3.2	0.994

		$6Mn_{Mn}^{\times}+\frac{3}{2}O_2 \Leftrightarrow V_{La}^{\prime\prime\prime}+V_{Mn}^{\prime\prime\prime}+3O_O^{\times}+6Mn_{Mn}^{\bullet}$	$3Mn\ Cu$	-163±30	-29.5±2.9	

Из таблицы 10 вытекает, что добавление меди (z=0.05 и 0.10) в $LaMnO_{3+\delta}$ практически не меняет термодинамические характеристики реакции достраивания решетки перовскита (57) по сравнению с недопированным манганитом лантана. Небольшое добавление меди (z=0.05) в $LaMnO_{3+\delta}$ также имеет небольшое влияние на протекание реакции диспропорционирования марганца (55), так как при этом энтальпия этой реакции увеличивается незначительно. Однако увеличение содержания меди (z=0.10) выражается в драматическом изменении процесса диспропорционирования (55), который приобретает резко выраженный термически активированный характер, о чём можно судить по аномально большому значению энтальпии – 6000 кДж по сравнению с практически нулевой энтальпией диспропорционирования для незамещенного $LaMnO_{3+\delta}$.

Стоит отметить, что константа равновесия реакции (55) для $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$ в исследованном температурном интервале принимает чрезвычайно низкие значения, изменяясь от 10^{-60} при 1173 K до 10^{-22} при 1373 K. Следовательно, равновесие в реакции диспропорционирования (54) практически полностью смещается на ионы марганца Mn^{+3}. Поэтому обоснованным предоставляется упрощение дефектной структуры $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$ путем исключения из рассмотрения реакции диспропорционирования марганца. Соответствующее упрощение системы (58) приводит к относительно простому модельному уравнению

$$\log(p_{O2}/atm) = -\frac{\left(\frac{\delta}{3+\delta}\right)^{\frac{1}{3}}\cdot\sqrt{3}\cdot\left(\frac{6\cdot\delta}{3+\delta}-\frac{A}{2}\right)\cdot(3+\delta)}{(-2.7+6.9\delta-\frac{3}{2}A-\frac{1}{2}A\delta)\cdot K_{3\,Mn\,Cu}^{\frac{1}{6}}}, \qquad (60)$$

где $A=\frac{7K_{2\,Mn\,Cu}\delta-6\delta-3K_{2\,Mn\,Cu}+\sqrt{B}}{(K_{2\,Mn\,Cu}-1)\cdot(3+\delta)}$ и

$$B=(46.24\delta^2+5.76-32.64\delta)K_{2\,Mn\,Cu}^2+(26.64\delta^2+3.24-81.24\delta)K_{2\,Mn\,Cu}+36\delta^2.$$

Результаты верификации упрощенной модели дефектной структуры $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$ согласно ур. (60) приводятся также в таблице 10. Как видно, для этой модели коэффициент корреляции R^2 заметно ближе к 1 по сравнению с моделью, учитывающей реакцию (55). Поэтому дальнейшие расчеты концентраций дефектов для $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$ выполняли на основе результатов модельного анализа ур. (60). В качестве примера на рис. 16 приводятся зависимости концентрации локализованных электронных дефектов от кислородной нестехиометрии $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$ для z=0, 0.05 и 0.1, соответственно.

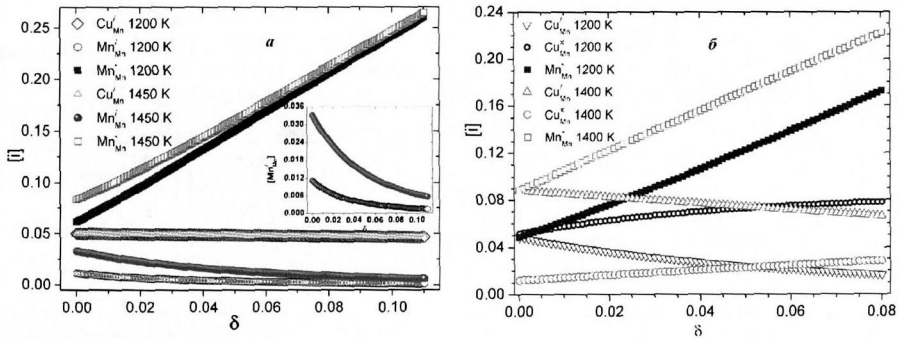


Рис. 16. Кислородная нестехиометрия допированных манганитов лантана и результаты модельного анализа: ***а*** – $LaMn_{0.95}Cu_{0.05}O_{3+\delta}$; ***б*** – $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$; символы – экспериментальные данные.

В целях сравнения, зависимости концентрации дырок, локализованных на атомах марганца, от величины δ для различных составов $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$ приведены на рис. 17.

Как следует из этих рисунков, добавление меди в $LaMnO_{3+\delta}$ приводит к заметному изменению электронного разупорядочения марганцевой подрешетки, что выражается в увеличении концентрации дырок $Mn^{\bullet}_{Mn}$ и уменьшении концентрации электронов $Mn^{/}_{Mn}$, локализованных на атомах марганца. При этом концентрация электронов, локализованных на атомах меди $Cu^{/}_{Mn}$, практически не изменяется во всей области избытка кислорода для манганита $LaMn_{0.95}Cu_{0.05}O_{3+\delta}$ и не зависит от температуры, оставаясь равной общему содержании меди, тогда как эта величина для $LaMn_{0.90}Cu_{0.10}O_{3+\delta}$ варьируется в широком интервале при изменении содержания кислорода и температуры.

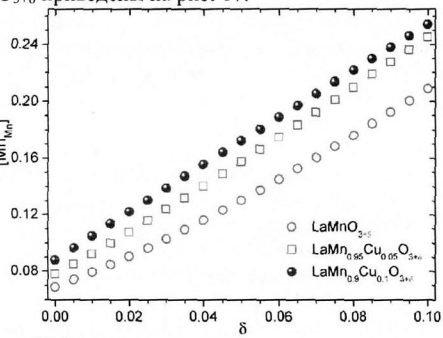


Рис. 17. Зависимость концентрации дырок, локализованных на ионах марганца, от кислородной нестехиометрии для $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$ при 1400 K.

Можно сделать вывод, что допирование манганита лантана медью оказывает заметное влияние, прежде всего, на его электронную подсистему, что наблюдается в последовательной смене типа доминирующего электронного процесса с реакции диспропорционирования (55) на обменную реакцию (56) по мере увеличения содержания меди в $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3+\delta}$.

Кислородная нестехиометрия и дефектная структура оксидов $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

Кислородная нестехиометрия δ двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от T и p_{O2} в настоящей работе исследована двумя независимыми методами: кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа (ТГ). Результаты исследований приведены на рис. 18, на котором сопоставлены данные, полученные разными методами. Видно, что значения кислородной нестехиометрии, определённые независимыми методами, хорошо согласуются друг с другом. Можно отметить следующие особенности зависимостей, приведённых на рис. 18. Во-первых, значения δ больше 0.5 достигаются при всех исследованных значениях T и p_{O2}, а при низких парциальных давлениях кислорода они превышают 1. Последний результат особенно важен, поскольку до сих пор в литературе имелись сведения лишь об изменении кислородной нестехиометрии $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в интервале $0<\delta<1$.

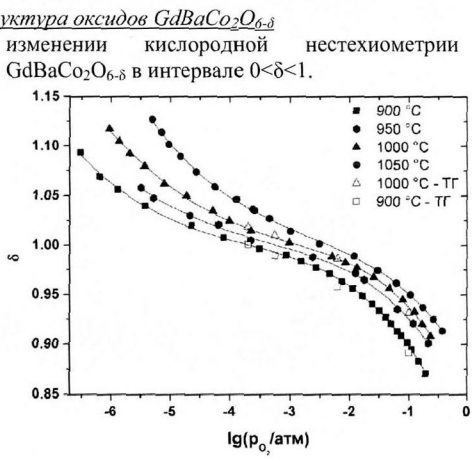


Рис. 18. Кислородная нестехиометрия двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от p_{O2} при различных температурах.

Во-вторых, на зависимостях $\delta=f(p_{O2})_T$ отчётливо виден перегиб при $\delta=1$, который может указывать на определённые изменения в дефектной структуре оксида.

Парциальные молярные энтальпия, $\Delta\tilde{h}_O$, и энтропия, $\Delta\tilde{s}_O$ выделения кислорода из решётки $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, рассчитанные из угловых коэффициентов линейных зависимостей $\ln p_{O_2} = f(1/T)_\delta$ и $T\ln p_{O_2} = f(T)_\delta$ соответственно, приведены на рис. 19. Резкий и значительный рост зависимостей $\Delta\tilde{h}_O = f(\delta)$ и $\Delta\tilde{s}_O = f(\delta)$, сопровождаемый их перегибом при $\delta=1$, полностью согласуется с наличием выше отмеченного перегиба на зависимостях $\delta=f(p_{O2})$ (рис. 19). Для моделирования дефектной структуры $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ были рассмотрены два состояния сравнения,

которые определили две модели. В основе *модели I* лежит выбор в качестве состояния сравнения двойного перовскита состава $GdBaCo_2O_{5.5}$.

Упорядоченные кислородные вакансии, содержащиеся в выбранном кристалле сравнения, рассматриваются как его регулярные элементы, имеющие, следовательно, нейтральный формальный относительный заряд $V^{\times}_{O(str)}$. Образование заряженной вакансии кислорода происходит за счет реакции обмена кислородом между регулярным заполненным узлом и соседней структурной вакансией (таблица 11).

Модель II основана на кристалле сравнения кубического перовскита $GdCoO_3$, стехиометрического состава. В этом случае, помимо $Gd^{\times}_{Gd}$ - атомов гадолиния в регулярных позициях, можно записать Ba'_{Gd} - атомы бария в подрешётке гадолиния. Соответствующие реакции образования дефектов приведены в таблице 11.

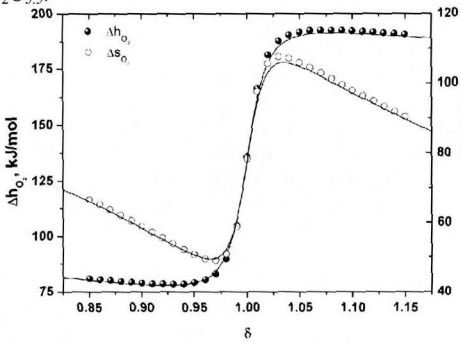
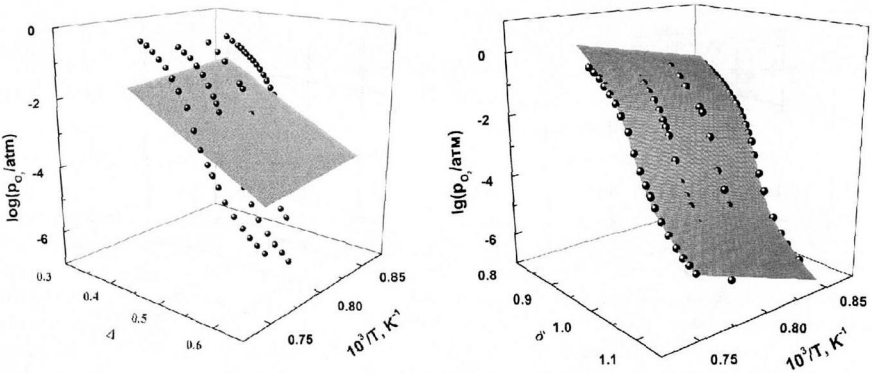


Рис. 19. Парциальные молярные энтальпия и энтропия выделения кислорода из решётки $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от δ. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчёт по *модели II*.

Таблица 11. Модели дефектной структуры двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$.

	Модель I	*Модель II*
Реакция	$2Co^{\times}_{Co} \Leftrightarrow Co^{\bullet}_{Co} + Co^{/}_{Co}$ (61)	
	$O^{\times}_{O} + 2Co^{\bullet}_{Co} \Leftrightarrow V^{\bullet\bullet}_{O} + 1/2O_2(g) + 2Co^{\times}_{Co}$ (62)	
	$O^{\times}_{O} + V^{\times}_{O}(str) = V^{\bullet\bullet}_{O} + O^{//}_{i}$ (63)	$V^{\bullet\bullet}_{O} + Ba'_{Gd} \Leftrightarrow (V^{\bullet\bullet}_{O} - Ba'_{Gd})^{\bullet}$ (66)
Система	$K_V = \frac{[O^{\bullet}_i]\cdot[V^{\bullet\bullet}_O]}{[O^{\times}_O]\cdot[V^{\times}_{O(str)}]} = K^0_V \cdot \exp(-\frac{\Delta H_V}{RT})$ $K_{d1} = \frac{[Co^{\bullet}_{Co}]\cdot[Co^{/}_{Co}]}{[Co^{\times}_{Co}]^2} = K^0_{d1}\cdot\exp(-\frac{\Delta H_{d1}}{RT})$ $K_{r1} = \frac{p^{1/2}_{O_2}[V^{\bullet\bullet}_O]\cdot[Co^{\times}_{Co}]^2}{[O^{\times}_O]\cdot[Co^{\bullet}_{Co}]^2} = K^0_{r1}\cdot\exp(-\frac{\Delta H_{r1}}{RT})$ (64) $[Co^{/}_{Co}] + 2[O^{\bullet}_i] = [Co^{\bullet}_{Co}] + 2[V^{\bullet\bullet}_O]$ $[V^{\bullet\bullet}_O] + [V^{\times}_{O(str)}] = 0.5 + \Delta$ $[O^{\bullet}_i] + [V^{\times}_{O(str)}] = 0.5$ $[O^{\times}_O] + [O^{\bullet}_i] = 5.5 - \Delta$ $\delta = 0.5 + \Delta$	$K_{d2} = \frac{[B^{\bullet}_{Co}]\cdot[B'_{Co}]}{[B^{\times}_{Co}]^2} = K^0_{d2}\cdot\exp(-\frac{\Delta H_{d2}}{RT})$ $K_{r2} = \frac{p^{1/2}_{O_2}[V^{\bullet\bullet}_O]\cdot[Co^{\times}_{Co}]^2}{[O^{\times}_O]\cdot[Co^{\bullet}_{Co}]^2} = K^0_{r2}\cdot\exp(-\frac{\Delta H_{r2}}{RT})$ $K_{as} = \frac{[(V^{\bullet\bullet}_O - Ba'_{Gd})^{\bullet}]}{[V^{\bullet\bullet}_O]\cdot[Ba'_{Gd}]} = K^0_{as}\exp(-\frac{\Delta H^0_{as}}{RT})$ (67) $[Co^{\bullet}_{Co}] + 2\delta = 1 + [Co^{/}_{Co}]$ $[Co^{\times}_{Co}] + [Co^{\bullet}_{Co}] + [Co^{/}_{Co}] = 2$ $[V^{\bullet\bullet}_O] + [(V^{\bullet\bullet}_O - Ba'_{Gd})^{\bullet}] = \delta$ $[Ba'_{Gd}] + [(V^{\bullet\bullet}_O - Ba'_{Gd})^{\bullet}] = 1$ $[O^{\times}_O] = 6 - \delta$
Решение	$\log(p_{O_2}/atm) = 2\log\left(\frac{K_V(5.5-\Delta+A)B^2}{(4K_{r1}-1)^2(\Delta-A)(2+\frac{2B}{4K_{r1}-1}-2\Delta)^2}\right)$ $A = \frac{0.5(-K_{d1}(6-\Delta)-\Delta+\sqrt{K^2_{d1}(5-\Delta)^2+K_{d1}(10\Delta+11)-\Delta^2(2K_{d1}-1)})}{K_{d1}-1}$ $B = -\Delta(1-4K_{r1}) - 4K_{r1} + \sqrt{\Delta^2(1-4K_{r1})+4K_{r1}}$ (65)	$\log(p_{O_2}/atm) = 2\log\left(\frac{2K^{-1}_{d2}K_{as}(6-\delta)(A+1-2\delta)^2}{B(A+2\delta)^2}\right)$ $A = \frac{(K_{r2}-4)(2\delta-1)+\sqrt{4\delta K_{r2}(K_{r2}-4)(\delta+1)+K_{r2}(K_{r2}+12)}}{2(K_{r2}-4)}$ $B = K_{as}(\delta-1)-1+\sqrt{K^2_{as}(\delta-1)^2+2K_{as}(\delta+1)+1}$ (68)

Результаты сглаживания модельных поверхностей к экспериментальным данным по кислородной нестехиометрии представлены на рис. 20, а также в таблице 12. Как следует, только *модель II* удовлетворительно описывает массив экспериментальных точек. Это подтверждается и значениями корреляционных факторов, R^2 (см. таблицу 12).



а *б*

Рис. 20. Кислородная нестехиометрия $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и результаты модельного анализа: ***а*** *- модель I*; ***б*** *- модель II*; символы – экспериментальные данные.

Таблица 12. Значения термодинамических параметров температурных зависимостей констант равновесия процессов разупорядочения $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ по результатам анализа предложенных моделей.

Оксид	Модель	Реакция	ΔH_i, кДж/моль	lnK_i^0	R^2
$GdBaCo_2O_{6-\delta}$	*Модель I*	$2Co_{Co}^{\times} \Leftrightarrow Co'_{Co} + Co_{Co}^{\bullet}$	214.62	-11.43	0.510
		$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{\times}$	-505.7	14.18	
		$O_O^{\times} + V_O^{\times}(str) = V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{//}$	$1.87*10^{14}$	$-3.9*10^{13}$	
	Модель II	$2Co_{Co}^{\times} \Leftrightarrow Co'_{Co} + Co_{Co}^{\bullet}$	59.86	4.11	0.998
		$O_O^{\times} + 2Co_{Co}^{\bullet} = \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2Co_{Co}^{\times}$	472.78	13.79	
		$V_O^{\bullet\bullet} + Ba'_{Gd} \Leftrightarrow (V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet}$	-190.05	1.42	

4. Изотермическое расширение кристаллической решетки $LaM_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ (M=Mn, Co) и $La_{1-x}Me_xCr_{1-y-z}M_y(Al,Mg)_zO_{3-\delta}$ (Me=Ca, Sr; M=3d-металл)

В главе рассматривается современное состояние проблемы по данным литературы, и содержатся основные результаты исследования изотермического (химического) расширения кристаллической решетки изученных перовскитоподобных соединений во взаимосвязи с их дефектной структурой, выводится и обсуждается модель изотермического расширения.

Моделирование химической деформации оксидных соединений: общий подход и допущения

Расширение решетки оксида может происходить вследствие замены атомов с высокими степенями окисления и меньшими ионными радиусами на атомы с более низкими степенями окисления и большими ионными радиусами как результат восстановления оксида при удалении из него кислорода. Для того чтобы определить величину химической деформации решетки оксида, необходимо принять следующие допущения:

- Плотноупакованная решетка оксида образована ионами, которые можно представить в виде недеформируемых сфер;
- Расширение решетки является изотропным, т.е. составляющие расширения по трем кристаллографическим направлениям равны друг другу.

Тогда химическая деформация решетки, вызванная появлением в ней дефектов, может быть определена с помощью следующего выражения

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\sum_i \left(c_i r_i - c_{i_0} r_i\right)}{\sum_i c_{i_0} r_i}, \qquad (69)$$

где c_i и r_i - концентрация и ионный радиус соответственно i-иона в перовските $ABO_{3-\delta}$, содержащем вакансии кислорода. Нижний индекс, 0, в c_{i_0} и L_0 означает, что эти свойства принадлежат перовскиту в выбранном состоянии сравнения, например, без кислородных вакансий (δ=0) при данной температуре. Суммирование ведется по всем атомам, составляющим элементарную ячейку и принадлежащим формульной единице ABO_3, а c_i соответствует числу молей i-элемента в одном моле соединения. В отличие от ионов 3d-металла, для кислорода принимается, что радиус его вакансии равен радиусу иона O^{2-}. Стоит добавить, что с помощью модельного уравнения (69) можно вычислить химическую деформацию не только перовскитоподобных оксидов, но и любого оксидного соединения, для которого справедливы сделанные выше допущения. Концентрации локализованных электронных дефектов могут быть легко вычислены, если для соединения установлена адекватная дефектная структура, т.е. известны значения констант равновесия процессов ее разупорядочения в зависимости от температуры. В качестве ионных радиусов следует брать кристаллические радиусы [7], а не эффективные ионные, используемые обычно, так как согласно Шеннону [7] именно они наиболее близко соответствуют физическому размеру ионов в кристаллических соединениях.

Моделирование химической деформации хромитов лантана, допированных 3d- и щелочноземельными и металлами

Модель дефектной структуры хромитов лантана $La_{1-x}Me_xCr_{1-z}(Al,Mg)_zO_{3-\delta}$ (Me=Ca, Sr; M=3d-металл) (таблицы 5 и 6) позволяет выразить концентрации в общем уравнении (67) и получить следующее модельное выражение для химической деформации их решётки

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(r_{Cr^{3+}} - r_{Cr^{4+}})2\delta}{(r_{Cr^{4+}} - r_{Cr^{3+}} - r_{La^{3+}} + r_{M^{2+}})x + r_{Cr^{3+}} + r_{La^{3+}} + 3r_{O^{2-}}}, \qquad (70)$$

где x – концентрация щелочноземельного металла.

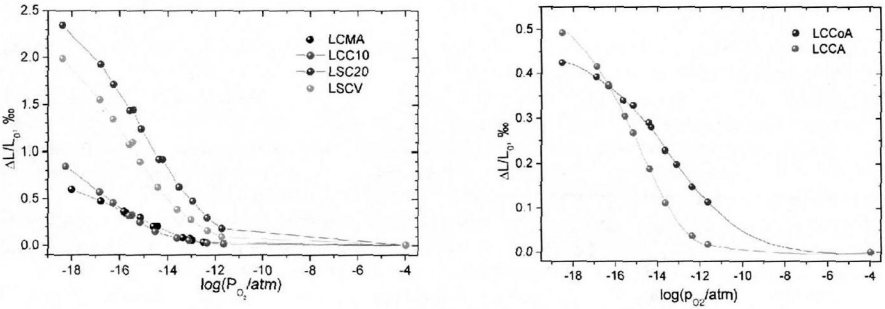
Из уравнения (70) следует, что, во-первых, теоретически рассчитываемое химическое расширение хромитов лантана, допированных щелочноземельными металлами, является линейной функцией кислородной нестехиометрии. Во-вторых, его величина не должна зависеть от температуры. В-третьих, строго говоря, угловой коэффициент линейной зависимости $\varepsilon=f(\delta)$ не должен зависеть от места допирования, но должен зависеть от его уровня x. Однако вычисления согласно ур. (70) с использованием кристаллических радиусов [7] $r_{O^{2-}}$=1.26 Å *(КЧ=6)*, $r_{Cr^{3+}}$=0.755 Å *(КЧ=6)*, $r_{Cr^{4+}}$=0.69 Å *(КЧ=6)*, и $r_{Ca^{2+}}$=1.48 Å *(КЧ=12)* дают, например, значения углового коэффициента 0.02157 и 0.02163 для x=0.1 и 0.3 в $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$, соответственно. Замена Ca на Sr ($r_{Sr^{2+}}$=1.58 Å *(КЧ=12)* [7]) приводит к значениям 0.02154 и 0.02153 для x=0.1 и 0.3, соответственно. Наконец, замещение хрома на магний ($r_{Ca^{2+}}$=0.86 Å *(КЧ=6)*) результируется в значениях углового коэффициента 0.02153 и 0.02150 для x=0.1 и 0.3, соответственно. Сравнивая эти результаты, можно заключить, что с практической точки зрения коэффициент пропорциональности в ур. (70) не зависит ни от природы и концентрации щелочного металла, ни от места замещения. Отрадно, что все особенности, вытекающие из модельного выражения для химического расширения хромитов лантана, допированных щелочноземельными металлами, в основном совместимы с опубликованными экспериментальными результатами [16-18].

Модели дефектной структуры хромитов лантана $La_{1-x}Sr_xCr_{1-z}V_zO_{3-\delta}$ и $LaCr_{1-z-y}Al_zCo_yO_{3-\delta}$ (таблицы 5 и 6), позволяют выразить концентрации в общем уравнении (68) и получить соответствующие модельные выражения для химической деформации этих оксидов. Химическое расширение, вычисляемое с помощью этих выражений, не является линейной функцией относительно кислородной нестехиометрии и, строго говоря, зависит от

температуры, так как в них, в отличие от ур. (70), входят константы реакций электронного обмена (40) и (36) соответственно, зависящие от температуры.

Химическая деформация хромитов лантана, допированных 3d- и щелочноземельными металлами

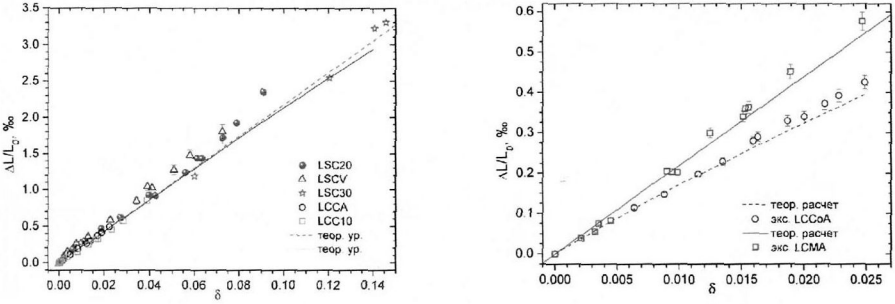
Изменение длины образцов исследованных хромитов $LaCr_{0.79}Mg_{0.05}Al_{0.16}O_{3-\delta}$ (LCMA), $La_{0.9}Ca_{0.1}CrO_{3-\delta}$ (LCC10), $La_{0.95}Ca_{0.05}Cr_{0.84}Al_{0.16}O_{3-\delta}$ (LCCA), $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_{3-\delta}$ (LSCV) и $LaCr_{0.787}Co_{0.053}Al_{0.16}O_{3-\delta}$ (LCCoA), нормированное к их длине при стехиометричном составе ($\delta = 0$), приводится на рис. 21 в зависимости от p_{O2} при 1273 K. Там же для сравнения приводятся литературные данные для $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_{3-\delta}$ (LSC20) [16] и $La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_{3-\delta}$ (LSC30) [18]. Как видно, при понижении p_{O2} по мере достижения некоторого порогового значения все исследованные хромиты лантана начинают расширяться. Сравнение рис. 21 с соответствующими p_{O2}-T-δ диаграммами показывает, что это пороговое значение для каждого состава хромита лантана отвечает началу образования вакансий кислорода в его структуре.



а *б*

Рис. 21. Химическое расширение хромитов лантана в зависимости от p_{O2} при 1273 K. Символы – экспериментальные данные; линии даны для удобства восприятия.

Зависимости химического расширения хромитов от кислородной нестехиометрии, полученные с использованием соответствующих p_{O2}-T-δ диаграмм, показаны на рис. 22. Как следует, теоретические зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными для LCCA, LCMA, LSC10, LSC30 и LCCoA во всем измеренном диапазоне, тогда как для LSCV и LSC20 теоретическая модель дает несколько заниженные значения по сравнению с экспериментом. При расчете расширения LCCoA было принято, что ион Co^{2+} находится в низкоспиновом (LS) состоянии, тогда как Co^{3+} - в высокоспиновом (HS). Это следует из результатов целого ряда работ, например, [14], что при повышении температуры стабилизируется высокоспиновое состояние Co^{3+}, которое выше 700 °C становится доминирующим.



а *б*

Рис. 22. Химическое расширение хромитов лантана в зависимости от δ при 1000 °C. Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – расчет для LSCV (***а***) и по ур. (70) (***б***); пунктирные линии – расчет по ур. (70) (***а***) и для LCCoA (***б***).

Расширение образца LCCoA с ростом δ носит выраженный нелинейный характер, что непосредственно вытекает из модельного уравнения, выведенного из общего ур. (69).

Моделирование химической деформации недопированных перовскитов $LaMO_{3-\delta}$, где M=Co и Mn, в области дефицита кислорода

Общее модельное выражение для химической деформации (67) в этом случае может быть переписано как

$$\frac{\Delta L}{L_0}=\frac{r_{M^{3+}}([M_M^{\times}]_\delta-[M_M^{\times}]_0)+r_{M^{4+}}([M_M^{\bullet}]_\delta-[M_M^{\bullet}]_0)+r_{M^{2+}}([M_M^{/}]_\delta-[M_M^{/}]_0)}{r_{M^{3+}}[M_M^{\times}]_0+r_{M^{4+}}[M_M^{\bullet}]_0+r_{M^{2+}}[M_M^{\times}]_0+r_{La^{3+}}+3r_{O^{2-}}}, \qquad (71)$$

где M=Co или Mn. Подстановка концентраций локализованных электронных дефектов и составляющих решётки, определяемых в рамках моделей дефектной структуры (таблицы 1 (Co) и 7 (Mn)) в ур. (67) приводит к модельному выражению для химической деформации

$$\frac{\Delta L}{L_0}=\frac{\left(2r_{M^{3+}}-r_{M^{4+}}-r_{M^{2+}}\right)\cdot\left(\sqrt{\delta^2-4K_1\delta^2+K_1}-\sqrt{K_1}\right)+\delta(4K_1-1)\cdot\left(r_{M^{2+}}-r_{M^{4+}}\right)}{\left(2\sqrt{K_1}-1\right)\left(r_{M^{3+}}+\sqrt{K_1}\left(r_{M^{4+}}+r_{M^{2+}}\right)\right)+\left(4K_1-1\right)\left(3r_{O^{2-}}+r_{La^{3+}}\right)}, \qquad (72)$$

где K_1 соответствует константам диспропорционирования K_{1Mn} для Mn и K_{1a} для Co в системах (53) и (16), соответственно.

Из модельного уравнения (72) вытекают две ожидаемые особенности в поведении химического расширения $LaMO_{3-\delta}$ (M=Mn или Co). Во-первых, в отличие от хромитов лантана, допированных щелочноземельными металлами, химическое расширение недопированных кобальтита и манганита лантана не является, строго говоря, линейной функцией кислородной нестехиометрии. Во-вторых, можно ожидать температурную зависимость химического расширения при фиксированной величине δ вследствие зависимости константы диспропорционирования от температуры. Эта зависимость должна быть более выраженной для $LaCoO_{3-\delta}$, так как энтальпия диспропорционирования кобальта значительно положительнее таковой для марганца в $LaMnO_{3-\delta}$, что следует из сравнения таблиц (2) и (8), соответственно.

Химическая деформация недопированных перовскитов $LaMO_{3-\delta}$, где M=Co и Mn, в области дефицита кислорода

Измеренные зависимости химической деформации $LaCoO_{3-\delta}$ и $LaMnO_{3-\delta}$ от p_{O2}, были пересчитаны при всех исследованных температурах в зависимости ее от кислородной нестехиометрии с использованием соответствующих p_{O2}-T-δ диаграмм (рис. 8 для Co и рис. 14 для Mn), и приводятся на рис. 23. При расчете было принято, что ионы Co^{2+} и Mn^{2+} находятся в низкоспиновом (LS) состоянии, тогда как Co^{3+} и Mn^{3+} - в высокоспиновом (HS). Видно, что теоретически рассчитанные по ур. (70) значения расширения хорошо согласуются с экспериментально измеренными величинами для обоих незамещенных перовскитов. Как и ожидалось, теоретические изотермы химического расширения расходятся друг с другом больше для $LaCoO_{3-\delta}$, чем для $LaMnO_{3-\delta}$ по мере увеличения кислородной нестехиометрии, но в относительно узком исследованном интервале ее изменений это различие не велико.

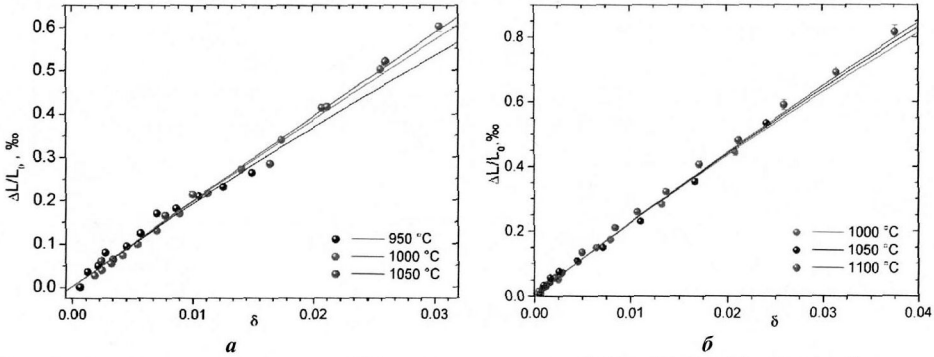


Рис. 23. Химическое расширение $LaMO_{3-\delta}$ в зависимости от δ: (*а*) – M=Co; (*б*) - M=Mn. Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – расчет по ур. (72).

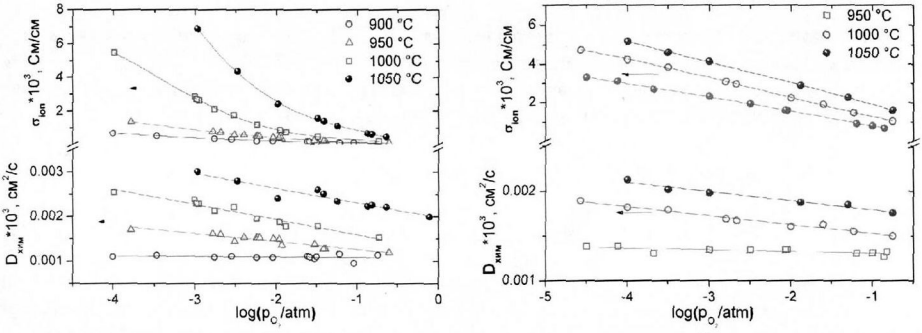
На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что причиной химического расширения исследованных перовскитоподобных оксидов при понижении парциального давления кислорода является увеличение среднего ионного радиуса, которое, в свою очередь, определяется восстановлением 3d-металла.

5. Электротранспортные свойства $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M=Cu, Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

В главе рассматривается современное состояние проблемы по данным литературы, и содержатся основные результаты измерений общей и кислородно-ионной проводимости, а также термо-ЭДС исследованных перовскитоподобных соединений во взаимосвязи с их дефектной структурой.

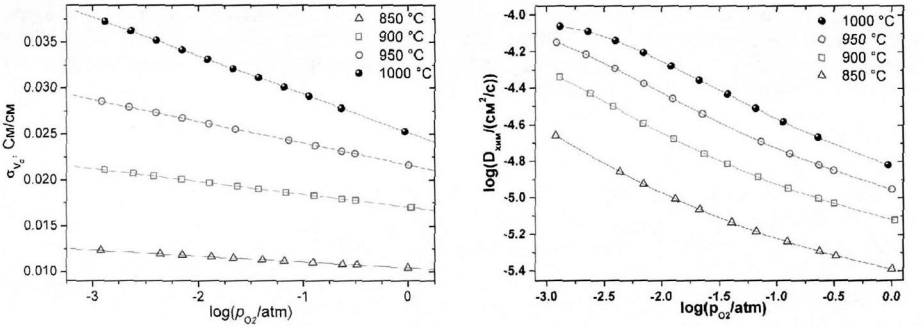
Кислородно-ионные транспортные свойства $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

Параметры кислородно-ионного транспорта в незамещенном $LaCoO_{3-\delta}$ и хром содержащих кобальтитах лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ определяли с помощью поляризационного метода, а в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ – посредством поляризационного метода с микроэлектродом. В качестве примера на рис. 24 и 25 приводятся определенные коэффициенты химической диффузии кислородных вакансий ($\tilde{D}_{ion}$) и кислородно-ионная проводимость (σ_{ion}) для $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, соответственно, в зависимости от парциального давления кислорода.



а *б*

Рис. 24. Барические зависимости коэффициента химической диффузии и проводимости кислородных вакансий для $LaCoO_{3-\delta}$ (*а*) и $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ (*б*). Символы – экспериментальные точки; линии – для удобства восприятия.



а *б*

Рис. 25. Барические зависимости проводимости кислородных вакансий (*а*) и коэффициента химической диффузии (*б*) от парциального давления кислорода для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Символы – экспериментальные точки; линии – для удобства восприятия.

Видно, что при уменьшении p_{O2} и/или увеличении температуры коэффициенты химической диффузии вакансий кислорода и кислородно-ионная проводимость кобальтитов увеличиваются.

Этот факт объясняется одновременным увеличением концентрации кислородных вакансий как ионных носителей заряда. С использованием полученных в настоящей работе p_{O2}-T-δ диаграмм были определены зависимости кислородно-ионной проводимости всех исследованных перовскитоподобных соединений от кислородной нестехиометрии. В качестве примера на рис. 26 приведены такие зависимости для $LaCoO_{3-\delta}$ и хромом допированных кобальтитов лантана при 1000 °C. Из представленных рисунков вытекает, что эти зависимости носят линейный характер для $LaCoO_{3-\delta}$ и $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$, тогда как для $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ – выраженный нелинейный характер.

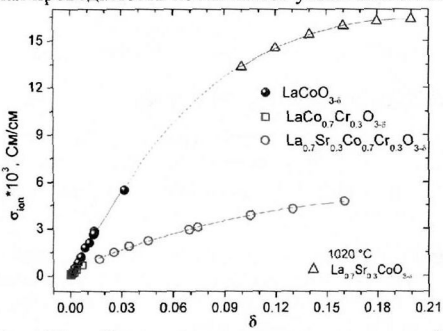


Рис. 26. Зависимости кислородно-ионной проводимости $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ [19] от δ при 1000 °C. Символы – экспериментальные точки; линии даны для удобства восприятия.

Следовательно, подвижность и коэффициент самодиффузии вакансий кислорода для $LaCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ ($y = 0$ и 0.3) не зависят от δ при постоянной температуре, тогда как для $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ они явно зависят от неё. Этот результат неудивителен, так как подвижность кислородных вакансий в оксиде определяется [20] как

$$U_{V_O^{\bullet\bullet}} = \frac{2\nu \cdot r_0^2 e}{kT} \cdot (3 - [V_O^{\bullet\bullet}]) \cdot e^{-\frac{E_{V_O^{\bullet\bullet}}}{kT}}, \qquad (73)$$

где r_0 – расстояние между соседними занятым и вакантным кислородными узлами, ν – частота перескока и $E_{V_O^{\bullet\bullet}}$ - энергия активации перескока кислородной вакансии. Согласно ур. (71) подвижность кислородной вакансии должна зависеть от δ, если последняя имеет существенную величину. Поэтому линейный характер кислородно-ионной проводимости $LaCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ ($y = 0$ и 0.3), наблюдаемый на рис. 26, вызван малой величиной δ этих соединений, что позволяет рассматривать член в круглых скобках в ур. (73) как постоянную во всей области изменения δ для $LaCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ ($y = 0$ и 0.3), изученной в настоящей работе. Очевидно, что в случае $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ это предположение не выполняется. Из рис. 26 следует, что подвижность кислородных вакансий в решетке $LaCoO_{3-\delta}$ выше по сравнению с кобальтитами, допированными хромом, при той же самой их концентрации. Уменьшение подвижности кислородных вакансий, по всей видимости, вызвано увеличением энергии связи между ионом кислорода и соседним с ним 3d-металлом вследствие замещения Co на Cr в $LaCoO_{3-\delta}$. Этот вывод полностью согласуется с результатом анализа дефектной структуры хромом замещенных кобальтитов лантана (см. таблицы 2 и 4).

Вычисленные подвижности и коэффициенты самодиффузии кислородных вакансий для $LaCo_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ ($x = 0$–0.3) как функции температуры представлены на рис. 27. Полученные зависимости хорошо линеаризуются (рис. 27), что позволяет рассчитать энергии активации самодиффузии кислородных вакансий в исследованных кобальтитах по тангенсу угла наклона. Энергии активации самодиффузии кислородных вакансий составили 1.08 ± 0.05 эВ и 1.26±0.1 эВ для $LaCoO_{3-\delta}$ и $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ соответственно.

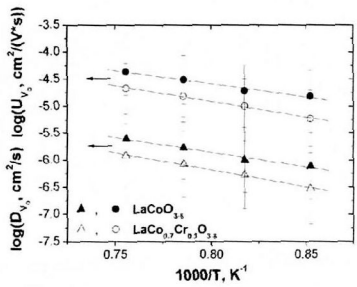


Рис. 27. Зависимости D_{V_O} и U_{V_O} для $LaCo_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ ($x = 0$–0.3) от температуры.

Рассчитанные подвижность, коэффициенты самодиффузии и химической диффузии кислорода (рис. 28 ***а***) в двойном перовските $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ возрастают с увеличением δ, причём более резко вблизи $\delta = 1$. Такое поведение можно объяснить, с одной стороны, увеличением концентрации кислородных вакансий, а с другой – тем, что при $\delta = 1$ начинают образовываться статистически распределенные вакансии, т.е. не связанные в электростатические кластеры $(V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Gd})^{\bullet}$. Таким образом, в процессе переноса может участвовать большее число атомов (вакансий) кислорода, что и приводит к росту упомянутых транспортных характеристик.

Энергия активации самодиффузии кислородных вакансий в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ варьируется в пределах 0.56 - 0.80 эВ в зависимости от содержания кислорода (рис. 28 ***б***). Полученные значения хорошо согласуются с литературной [21] величиной 0.6 эВ. Значения энергии активации существенно ниже для двойного перовскита $GdBaCoO_{6-\delta}$ по сравнению с простыми перовскитами $LaCoO_{3-\delta}$ и $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$, что связано с переносом кислорода в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ при $\delta<1$ по упорядоченным кислородным вакансиям, которые образуют каналы быстрого ионного транспорта. Наблюдаемое увеличение энергии активации самодиффузии кислорода в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ вблизи $\delta = 1$ можно связать с изменением механизма переноса кислорода в двойном перовските, т.к. при $\delta \geq 1$ он осуществляется дополнительно по статистически распределённым вакансиям кислорода.

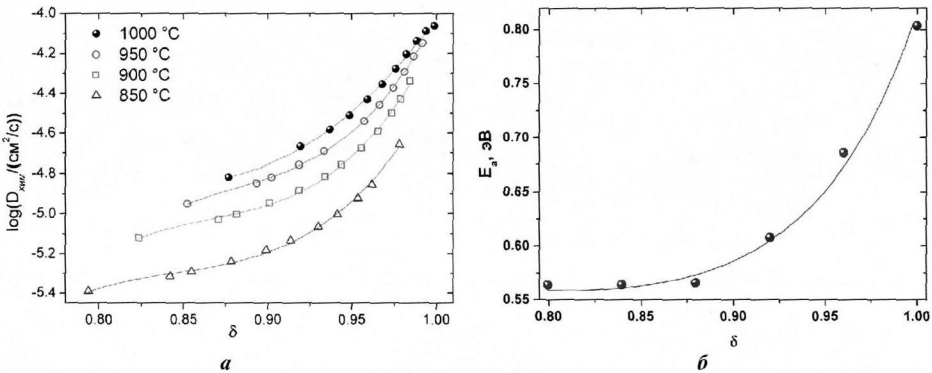
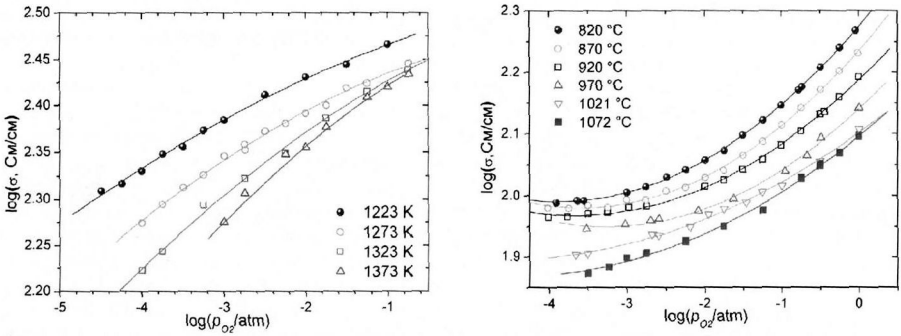


Рис. 28. Коэффициент химической диффузии кислородных вакансий (***а***) и энергия активации самодиффузии кислородных вакансий (***б***) в $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от δ. Символы – экспериментальные данные; линии - для удобства восприятия.

Электронные транспортные свойства $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M=Cu, Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$

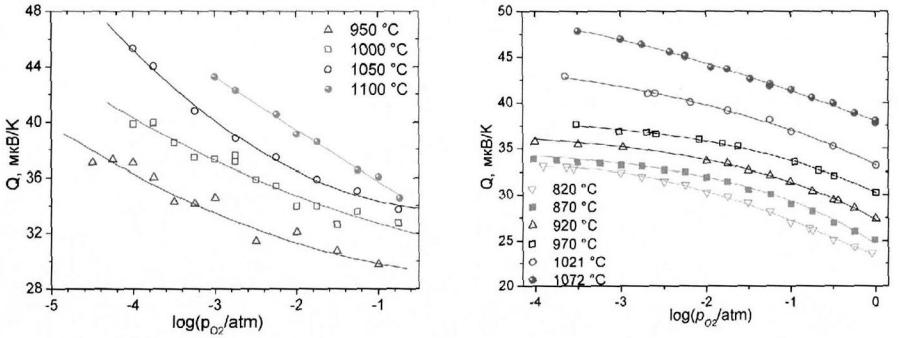
Барические зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС были определены для кобальтитов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0$, 0.1 и 0.3), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ ($x = 0$, 0.3; $y = 0.3$) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. В качестве примера отдельные полученные данные представлены на рис. 29 и 30. Из рисунков следует, что исследованные кобальтиты лантана обладают металлическим типом проводимости. Следует отметить, что температурная зависимость проводимости выражена слабо, что приводит к небольшим изменениям ее величины с температурой. Расчет чисел переноса ионов кислорода по данным для общей и кислородно-ионной проводимости показал, что они не превышают 0.1 % для всех исследованных кобальтитов. Поэтому основными носителями заряда в них являются электронные дефекты. Из рис. 29 следует, что понижение p_{O2} в окружающей газовой среде приводит к уменьшению общей проводимости при всех температурах и для всех исследованных кобальтитов лантана, что может свидетельствовать в пользу электронных дырок, как основных носителей заряда в этих соединениях. Последнее подтверждается положительным знаком термо-ЭДС изученных оксидов (рис. 30) во всей исследованной области p_{O2} и температуры.

С учетом равновесных $p_{O2} - T - \delta$ диаграмм, полученных в настоящей работе, все экспериментальные зависимости $ln(\sigma) = f(p_{O2})_T$ и $Q = f(p_{O2})_T$ были пересчитаны в зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека от δ. Некоторые из полученных зависимостей $Q = f(\delta)_T$ приводятся на рис. 31.



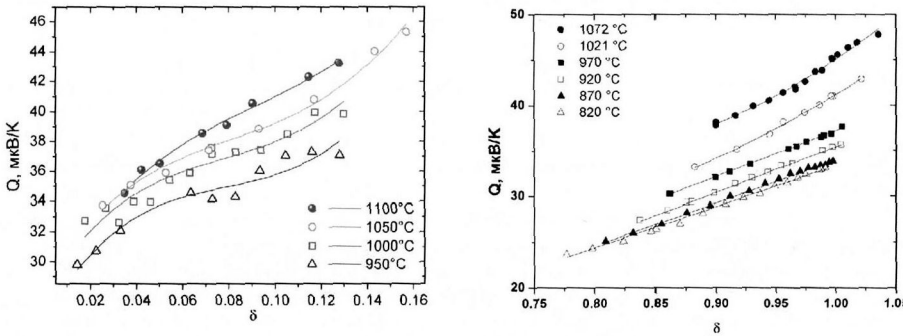
а *б*

Рис. 29. Барические зависимости общей (электронной) проводимости $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ (*а*) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ (*б*). Символы – экспериментальные данные; линии - для удобства восприятия.



а *б*

Рис. 30. Барические зависимости коэффициента Зеебека $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ (*а*) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ (*б*). Символы – экспериментальные данные; линии - для удобства восприятия.



а *б*

Рис. 31. Зависимость коэффициента Зеебека $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ (*а*) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ (*б*) от δ. Символы – экспериментальные данные; линии – модельные зависимости (75).

Значение коэффициента Зеебека исследуемых оксидов при условии, что электроны, электронные дырки и ионы кислорода подвижны, определяется известным соотношением

$$Q = t_e Q_e + t_h Q_h + t_{ion} Q_{ion}, \qquad (74)$$

где Q_h, Q_e, Q_{ion} и t_h, t_e, t_{ion} – парциальные коэффициенты термо-ЭДС и числа переноса дырок, электронов и ионов кислорода соответственно. Как показано выше, число переноса ионов

кислорода в исследованных перовскитоподобных оксидах $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (x=0, 0.3; y=0, 0.3; M=Cr, Cu) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ не превышает 0.1%, поэтому последним слагаемым в выражении (72) можно пренебречь. В этом случае коэффициент Зеебека исследованных перовскитоподобных оксидов определяется как

$$Q = t_e Q_e + t_h Q_h = \frac{[Co'_{Co}]\cdot Q_e + L\cdot[Co^{\bullet}_{Co}]\cdot Q_h}{[Co'_{Co}] + L\cdot[Co^{\bullet}_{Co}]}, \qquad (75)$$

где L – отношение подвижностей дырок и электронов. Парциальные коэффициенты термо-ЭДС могут быть оценены с позиции поляронной теории переноса зарядов. В рамках этой теории электроны и электронные дырки рассматриваются либо делокализованными (поляроны большого радиуса), либо локализованными на соответствующих атомах в узлах кристаллической решетки (поляроны малого радиуса). В пользу поляронов малого радиуса свидетельствуют результаты химического расширения исследованных в настоящей работе перовскитов. В случае локализованных электронных дефектов (поляронов малого радиуса) парциальные коэффициенты термо-ЭДС электронов и электронных дырок для $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (x=0, 0.3; y=0, 0.3; M=Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ определяются соотношениями

$$Q_h = \frac{k}{|e|}\left[\ln\left\{\frac{[Co^{\times}_{Co}]}{[Co^{\bullet}_{Co}]}\right\} + \frac{S^{\bullet}_h}{k}\right],\ Q_e = -\frac{k}{|e|}\left[\ln\left\{\frac{[Co^{\times}_{Co}]}{[Co'_{Co}]}\right\} + \frac{S^{\bullet}_e}{k}\right] \qquad (76)$$

где подлогарифмические выражения определяются термодинамической вероятностью статистического распределения поляронов по позициям кобальта, k – постоянная Больцмана, e – элементарный заряд, $S^{\bullet}_h$ и $S^{\bullet}_e$ – энтропии переноса дырок и электронов соответственно.

Зависимости равновесных концентраций электронных дефектов, необходимые для расчета коэффициента Зеебека в рамках предложенной модели электронного транспорта, были определены в результате модельного анализа дефектной структуры $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (x=0, 0.3; y=0, 0.3; M = Cr, Cu) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, приведенного в главе 3. Используя эти результаты, была выполнена минимизация отклонений теоретических зависимостей (75) с учетом ур. (76) от массива экспериментальных данных $Q = f(\delta)_T$ в рамках рассматриваемой модели локализованных электронных дефектов. В результате были определены значения параметров $S^{\bullet}_h$, $S^{\bullet}_e$ и L для предложенной модели. Результаты минимизации представлены в таблице 13 и в качестве примера на рис. 31. Как следует из табл. 13 и рис. 31, модельные ур. (75) удовлетворительно описывают экспериментальные данные по коэффициенту Зеебека в интервале температур 800 - 1100 °C для всех исследованных перовскитоподобных оксидов за исключением $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$, что подтверждается и близкими к единице значениями корреляционного фактора R^2, приведёнными в таблице 13. Исключение $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ вызвано тем, что в исследованном интервале давлений кислорода $0 \le \log(p_{O2}/\text{атм}) \le -5$ изменения коэффициента Зеебека настолько малы, что попадают в интервал погрешности его определения. В пользу выбора теоретической модели переноса заряда по механизму малого полярона свидетельствуют также и результаты расчета энергии активации общей проводимости для исследованных в работе перовскитов. Для веществ с малополяронным характером переноса заряда температурные зависимости электронной проводимости описываются известным соотношением

$$\sigma = \frac{A}{T}\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \qquad (77)$$

где E_a – энергия активации малополяронной проводимости. С учетом $p_{O2} - T - \delta$ диаграмм, построенных в настоящей работе, экспериментальные данные по общей электропроводности $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M=Cu, Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ как функции p_{O2} были пересчитаны в зависимости $lg(\sigma) = f(\delta)_T$. Эти зависимости, в свою очередь, были пересчитаны в температурные зависимости $ln(\sigma T) = f(1/T)_\delta$. Из наклонов последних при фиксированных значениях кислородной нестехиометрии по ур. (77) были вычислены величины энергии активации для всех исследованных соединений. Значения энергии активации электронной проводимости исследованных перовскитов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M=Cu, Cr) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ находятся в

интервале $0.08 \le E_a$, эВ ≤ 0.10. Эти значения являются типичными для прыжкового характера переноса заряда поляронами малого радиуса [12,14].

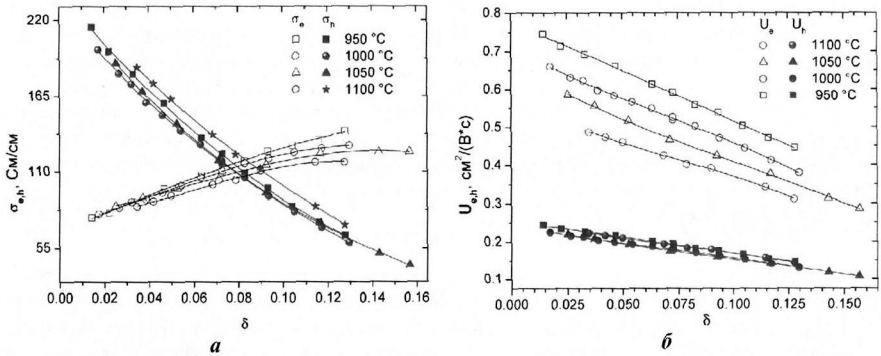
Таблица 13. Результаты минимизации отклонения коэффициента Зеебека для $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ согласно уравнению (75).

Т, К	S_e, эВ/К	S_h, эВ/К	L	R^2	Т, К	S_e, эВ/К	S_h, эВ/К	L	R^2
$LaCoO_{3-\delta}$					**$LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$**				
1223	$-1.63*10^{-5}$	$-1.78*10^{-4}$	2.02	0.905	1273	$-2.87*10^{-4}$	$-2.10*10^{-4}$	1.45	0.335
1273	$-7.89*10^{-5}$	$-9.27*10^{-5}$	2.04	0.999	1323	$-2.08*10^{-4}$	$-1.33*10^{-4}$	1.56	0.445
1323	$3.86*10^{-5}$	$-2.07*10^{-5}$	3.25	0.999	-	-	-	-	-
$LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$					**$LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$**				
1123	$-2.36*10^{-4}$	$-1.82*10^{-4}$	0.67	0.899	1123	$-2.78*10^{-4}$	$1.65*10^{-4}$	0.064	0.930
1173	$-1.83*10^{-4}$	$-1.73*10^{-4}$	1.19	0.902	1173	$-2.28*10^{-4}$	$1.48*10^{-4}$	0.128	0.895
1223	$-1.38*10^{-4}$	$-1.65*10^{-4}$	1.95	0.920	1223	$-1.78*10^{-4}$	$1.73*10^{-4}$	0.156	0.910
$La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$					**$GdBaCo_2O_{6-\delta}$**				
1223	$-1.06*10^{-4}$	$6.01*10^{-5}$	0.33	0.921	1093	$6.57*10^{-5}$	$-3.92*10^{-5}$	7.00	0.998
1273	$-9.99*10^{-5}$	$6.63*10^{-5}$	0.34	0.953	1143	$6.13*10^{-5}$	$-5.34*10^{-5}$	8.00	0.998
1323	$-9.12*10^{-5}$	$6.95*10^{-5}$	0.38	0.990	1193	$5.06*10^{-5}$	$-6.24*10^{-5}$	7.90	0.998
1373	$-8.12*10^{-5}$	$6.70*10^{-5}$	0.46	0.992	1243	$4.37*10^{-5}$	$-7.04*10^{-5}$	8.20	0.998
-	-	-	-	-	1294	$2.84*10^{-5}$	$-8.06*10^{-5}$	7.94	0.998
-	-	-	-	-	1345	$1.98*10^{-5}$	$-8.43*10^{-5}$	8.00	0.998

С использованием определенных значений L и зависимостей локализованных электронных дефектов от кислородной нестехиометрии были рассчитаны подвижности и парциальные проводимости электронов и дырок в исследованных оксидах из данных по их общей электропроводности по следующим выражениям

$$u_e = \frac{\sigma_{общ} V_a}{a \cdot |e| \cdot \left([B_{Co}^{/}] + L[B_{Co}^{\bullet}]\right)}, \ \sigma_e = \frac{a \cdot |e| \cdot u_e [B_{Co}^{/}]}{V_a}, \ \sigma_h = \frac{a \cdot |e| \cdot u_h [B_{Co}^{\bullet}]}{V_a}, \ u_h = u_e L. \qquad (78)$$

Результаты расчета подвижностей и парциальных проводимостей в качестве примера для некоторых кобальтитов представлены на рис. 32 и 33. Видно, что при всех температурах для исследованных перовскитоподобных кобальтитов в области небольших отклонений от стехиометрии по кислороду доминирует дырочная проводимость, а в области больших отклонений – электронная. Сохранение положительного знака коэффициента термо-ЭДС во всем интервале δ и T связано, по-видимому, с более высокой подвижностью дырок по сравнению с локализованными электронами.



а *б*

Рис. 32. Изотермические зависимости парциальных проводимостей (*а*) и подвижностей электронных носителей (*б*) для $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ от δ. Сплошные линии для удобства восприятия.

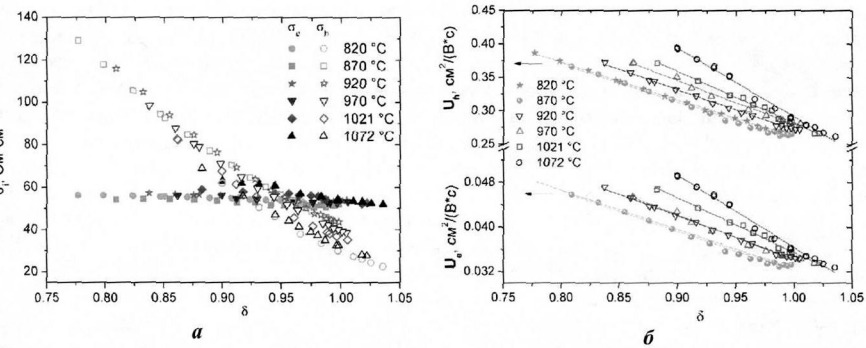


Рис. 33. Изотермические зависимости парциальных проводимостей (***а***) и подвижностей электронных носителей (***б***) для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ от δ. Сплошные линии для удобства восприятия.

Выводы

1. Изучена кристаллическая структура сложных оксидов $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (x=0 - 0.3) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в интервале температур 298 – 1273 K на воздухе. Обнаружены фазовые переходы: *Pmmm* ↔ *P4/mmm* при 748 K для $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, связанный с содержанием кислорода 5.5 и упорядочением кислородных вакансий; *R-3c* ↔ *Pm-3m* – для $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$, обусловленный устранением деформации кислородных октаэдров. Впервые показано, что температура этого перехода уменьшается с увеличением содержания меди и при понижении парциального давления кислорода.

2. Исследована кислородная нестехиометрия и построены p_{O2}-T-δ диаграммы для $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me=ЩЗМ; M=Co, Mn, Cr; M'=Al, V, Cu) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Впервые выполнен модельный анализ дефектной структуры исследованных перовскитоподобных оксидов, основанный на учете независимого протекания нескольких реакций дефектообразования без принятых в таких случаях упрощений. Установлено, что она не меняется при замещении кобальта на хром в кобальтите лантана, но претерпевает существенные изменения при его допировании по B-подрешетке медью. Обнаружено, что дефектная структура манганита лантана $LaMnO_{3+\delta}$ не только меняется при замещении марганца на медь, но и сильно зависит от её содержания. Впервые показано, что дефектная структура $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ описывается только в рамках модели, основанной на псевдокубическом перовските $GdCoO_3$ как кристалле сравнения. В рамках верифицированных моделей впервые определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования и рассчитаны концентрации всех рассматриваемых дефектов в зависимости от p_{O2} и кислородной нестехиометрии.

3. Впервые определены границы термодинамической устойчивости простого перовскита $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. Установлено, что введение данного количества хрома повышает предел устойчивости кобальтита лантана на 6 порядков величины p_{O2} по сравнению с недопированным $LaCoO_{3-\delta}$ при данной температуре и приводит к изменению реакции его разложения. Показано, что давление диссоциации двойного перовскита на 4 порядка величины p_{O2} ниже такового для кубического перовскита $GdCoO_{3-\delta}$ при 1273 K, а твердыми продуктами его диссоциации являются орторомбическая фаза Gd_2BaCoO_5 и простые оксиды кобальта и бария.

4. Определено химическое расширение перовскитов $La_{1-x}Me_xM_{1-y}M'_yO_{3-\delta}$ (Me=ЩЗМ; M=Co, Mn, Cr; M'=Al, V) в зависимости от температуры и p_{O2}. Впервые предложена модель химического расширения кубических оксидов, основанная на изменении среднего ионного радиуса и их дефектной структуре, описанной в рамках приближения локализованной природы электронных дефектов. Предложенная модель позволила впервые выявить влияние дефектной структуры кубических оксидов на химическую деформацию их кристаллической решетки. Установлено, что рассчитанные по модели и экспериментально измеренные значения химического расширения хорошо согласуются между собой для всех исследованных оксидных соединений.

5. Впервые поляризационным методом определена кислородно-ионная проводимость простых перовскитов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cr_yO_{3-\delta}$ и двойного перовскита $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ в зависимости от температуры и p_{O2}. Установлено, что она существенно выше для двойного перовскита по сравнению с простыми. Впервые определены зависимости параметров кислородно-ионного транспорта (коэффициенты химической диффузии и самодиффузии, подвижность, энергия активации самодиффузии кислородных вакансий) от p_{O2} и кислородной нестехиометрии для исследованных перовскитоподобных оксидов. Показано, что введение хрома существенно понижает подвижность кислородных вакансий как для $LaCo_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$, так и для $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ по сравнению с недопированным кобальтитом лантана, что выражается в значительном падении кислородно-ионной проводимости допированных кобальтитов при данной величине кислородной нестехиометрии.

6. Впервые измерены электротранспортные свойства оксидов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M= Cr, Cu) и $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, такие как термо-ЭДС и общая (электронная) проводимость, в зависимости от температуры, p_{O2} и кислородной нестехиометрии. Впервые установлено, что модель локализованных электронных дефектов адекватно описывает электрические свойства исследуемых соединений. В рамках модели локализованных электронных носителей заряда впервые рассчитаны основные параметры электронного транспорта (парциальные проводимости и подвижности электронных носителей) в зависимости от температуры, p_{O2} и кислородной нестехиометрии. Показано, что основной причиной сохранения положительного знака термо-ЭДС исследованных перовскитоподобных кобальтитов при малой концентрации локализованных дырок является их более высокая подвижность по сравнению с локализованными электронами.

Цитируемая литература

1. Seppaenen M., Kytoe M., Taskinen P. Defect Structure and Nonstoichiometry of $LaCoO_3$. // Scand. J. Metallurgy. – 1980. – V.9. – P.3–11.

2. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A.Y., Zhukovsky V.M. Thermodynamic Stability of Ternary Oxides in Ln-M-O (L=La, Pr, Nd; M=Co, Ni, Cu) Systems. // J. Solid State Chem. – 1988. – V.77. – No.1. – P.1–14.

3. Tretyakov Yu.D., Kaul A.R., Makukhin N.V. An electrochemical study of high-temperature stability of compounds between the rare earths and copper oxides. // J. Solid State Chem. - 1976. - V.17. – No.2. - P.183-189.

4. West A.R., Skakle J.M.S. Subsolidus relations in the La_2O_3-CuO-CaO phase diagram and the La_2O_3-CuO binary join. // J. Am. Ceram. Soc. - 1994. – V.77. – No.8. - P.2199-2202.

5. Петров А.Н., Зуев А.Ю., Черепанов В.А. Термодинамическая устойчивость купритов лантаноидов Ln_2CuO_4 и $LnCuO_2$, где Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd. // Журн. Физ. Химии. – 1988.– Т.62. - С.3092–3094.

6. Askham F., Fancuohen J., Ward R. The preparation and structure of lanthanum cobalt oxide. // J. Am. Chem. Soc. - 1950. - V.72. - P.3799-3800.

7. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // Acta Crystallographica. - 1976. – V.A32. – P.751-767.

8. Roosmalen J.A.M., van Vlaanderen P., Cordfunke E.H.P., IJdo W.L., IJdo D.J.W. Phases in the perovskite-type $LaMnO_{3+\delta}$ and the La_2O_3-Mn_2O_3 phase diagram. // J. Solid State Chem. - 1995. - V.114. - P.516-523.

9. Бархатова Л.Ю. Фазовые равновесия, термодинамические свойства и кислородная нестехиометрия фаз в системах La-Sr-Me-O (Me=Co, Mn) и Ln-Mn-O (Ln=Pr, Nd). Дис.. канд. хим. наук. Екатеринбург. - 1996. - 152 с.

10. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites $LnBaCo_2O_{5+d}$, closely related to the "112" structure. // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 142. – P. 247–260.

11. Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H. J. M., Verweij H. Use of the Rigid Band Formalism to Interpret the Relationship between O Chemical Potential and Electron Concentration in $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V.77. – No.14. – P.2989–2992.

12. Sehlin S.R., Anderson H.U., Sparlin D.M. Semiempirical Model for the Electrical Properties of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$. // Phys. Rev. B. – 1995. – V.52. – No.16. – P.11681–11689.

13. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа. – 2005. т.1. – 607 с.

14. Sehlin S.R., Anderson H.U., Sparlin D.M. Electrical Characterization of the (La, Ca)(Cr, Co)O_3 System. // Solid State Ionics. – 1995. – V.78. – P.235–243.

15. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A.Y., Zhukovsky V.M. Thermodynamic Stability of Ternary Oxides in Ln-M-O (L=La, Pr, Nd; M=Co, Ni, Cu) Systems. // J. Solid State Chem. – 1988. – V.77. ñ No.1. – P.1ñ14.
16. Boroomand F., Wessel E., Bausinger H., Hilpert K. Correlation between defect chemistry and expansion during reduction of doped $LaCrO_3$ interconnects for SOFCs. // Solid State Ionics. -2000. – V.129. – P.251-258.
17. Larsen P.H., Hendriksen P. V., Mogensen M. Dimensional stability and defect chemistry of doped lanthanum chromites. // J. Therm. Anal. – 1997. – V.49. – P.1263-1275.
18. Armstrong T.R., Stevenson J.W., Hasinska K., McCready D.E. Synthesis and Properties of Mixed Lanthanide Chromite Perovskites. // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V.145. – No.12. – P.4282-4289.
19. Kononchuck O.F., Sutija D.P., Norby T., Kofstad P. Transient thermogravimetric measurement of chemical diffusion in $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$. // In: S.C. Dokia, O. Yamamoto, M. Singhal (Eds.). Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV). The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington. NJ. – 1995. - PV.95–1. - P.395-403.
20. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твёрдом теле. М.: Наука, 1989. 208 с.
21. Tarancon A., Skinner S.J., Chater R.J., Hernandez-Ramireza F., Kilner J.A. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. // J. Mat. Chem. - 2007. - V.17. - P.3175-3181.

Основные публикации автора по теме диссертации, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК

Статьи:

1. Petrov A.N., Cherepanov V.A., **Zuev A.Yu.** Oxygen nonstoichiometry of the lanthanum, praseodymium and neodymium cobaltates with perovskite-type structure. // Russian J. Phys. Chem. - 1987. - V.61. - No.3. - P.326-330.
2. Petrov A.N., Cherepanov V.A., **Zuyev A.Yu.**, Zhukovsky V.M. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O systems (Ln=La, Pr, Nd and M=Co, Ni, Cu). // J. Solid State Chem. - 1988. - V.75. - No.1. - P.1-14.
3. Petrov A.N., **Zuev A.Yu.**, Cherepanov V.A. Oxygen nonstoichiometry of lanthanum strontium cuprates $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$. // J. Phys. Chem. Solids. - 1991. - V.52. - No.7. - P. 841-844.
4. Petrov A.N., Tikhonova I.L., **Zuev A.Yu.** Phase Relations in the La(Sr)-Mn-Cu-O system and Oxygen Nonstoichiometry of Copper-Substituted Lanthanum Manganates. // Solid Oxide Fuel Cells, Electrochemical Society. U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert (Eds.). The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington. NJ. - 1997. - V.97-18. - P.927.
5. Петров А.Н., **Зуев А.Ю.**, Дегтярев М.А. Анализ кислородной нестехиометрии стронцийзамещенного куприта лантана $La_{1.825}Sr_{0.175}CuO_{4-y}$. // Журн. Физ. химии. 1998. - Т.72. - №1. - С.44-49.
6. Тихонова И.Л., **Зуев А.Ю.**, Петров А.Н. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системе La(Sr)-Mn-Cu-O. // Журн. Физ. химии. - 1998. - Т.72. - №10. - С.1794-1797.
7. Тихонова И.Л., Бахтин А.В., **Зуев А.Ю.**, Петров А.Н. Фазовые равновесия и структура фаз в системе La-Co-Cu-O. // Журн. Физ. химии. - 1999. - Т.73. - No.3, - С.435-438.
8. **Zuev A.Yu.**, Petrov A.N., Pankov D.V. Oxygen nonstoichiometry of the copper substituted lanthanum cobaltite $LaCo_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$. // Solid Oxide Fuel Cells. S.C. Singhal, M. Dokia (Eds.). The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington. NJ. - 1999. - V.99-19. - P.424-431.
9. Petrov A.N., **Zuev A.Yu.**, Rodionova T.P., Voronin V.I. Crystal and Defect Structure of $Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4+\delta}$ // J. Am. Ceram. Soc. - 1999. - V.82. No.4. - P.1037-1044.
10. Petrov A.N., **Zuev A.Yu.**, Tikchonova I.L. Voronin V.I. Crystal and defect structure of the mixed oxides $LaMn_{1-z}Cu_zO_{3\pm y}$ ($0 \leq z \leq 0.4$). // Solid State Ionics. - 2000. - V.129. - No.1-4. - P.179-188.
11. **Zuev A.**, Singheiser L., Hilpert K. Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites. // Solid State Ionics. - 2002. - V.147. - No.3-4. - P.1-11
12. **Zuev A.**, Singheiser L., Hilpert K. Defect Formation and Thermal Expansion of Perovskites on the Basis of $LaCrO_3$ for Solid Oxide Fuel Cells. // Solid Oxide Fuel Cells. Eds. S.C. Singhal, M. Dokia (Eds.). The Electrochemical Society Proceedings Series. Pennington, NJ. – 2003. - V.2003-07. - P.817.
13. Hilpert K., Steinbrech R.W., Boroomand F., Wessel E., Meschke F., **Zuev A.** et al. Defect formation and mechanical stability of perovskites based on $LaCrO_3$ for solid oxide fuel cells (SOFC). // J. Eur. Ceram. Soc. - 2003. - V.23. - No.16. - P.3009-3020.

14. Петров А.Н, **Зуев А.Ю.**, Панков Д.В., Буянова Е.С. Кислородная нестехиометрия медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$. // Журн. Физ. химии. - 2004. - Т.**78**. - №2. - С.158-160.
15. Петров А.Н, **Зуев А.Ю.**, Панков Д.В. Моделирование дефектной структуры медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-\delta}$. // Журн. Физ. химии. - 2004. - Т.**78**. - №9. - С.1616-1620.
16. **Zuev A.**, Singheiser L., Hilpert K. Oxygen vacancy formation and defect structure of Cu-doped lanthanum chromite $LaCr_{0.79}Cu_{0.05}Al_{0.16}O_{3-\delta}$. // Solid State Ionics. - 2005. - V.176. - P.417-421.
17. Петров А.Н., **Зуев А.Ю.**, А.И.Вылков. Термодинамика точечных дефектов и механизм электропереноса в медьсодержащего кобальтита лантана $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ (x=0.3). // Журн. Физ. химии. - 2005. - Т.79. - №2. - С.233-238.
18. Petrov A.N., Cherepanov V.A., **Zuev A.Yu**. Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview // J. Solid State Electrochem. - 2006. - V.10. - No.517. - P.517-537.
19. Petrov A.N., **Zuev A.Yu.**, Vylkov A.I., Tsvetkov D.S. Equilibrium of Point Defects and Charge Transfer in Lanthanum Cobaltite. // Russian J. Phys. Chemistry. – 2006. - V.80. - Suppl.1. - P.S128-S133.
20. Петров А.Н., **Зуев А.Ю**. Равновесные дефекты легированных кристаллов перовскитоподобных кобальтитов лантана $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$ (Me=Cu, Mn). // Журн. Физ. химии. 2006. - Т.80. - №11. - С.1935-1942.
21. **Зуев А.Ю.**, Петров А.Н., Вылков А.И., Цветков Д.С. Кислородная нестехиометрия и дефектная структура незамещенного кобальтита $LaCoO_{3-\delta}$. // Журн. Физ. химии. - 2007. - Т.81. - №1. - С.78-82.
22. **Zuev A.Yu.**, Petrov A.N., Vylkov A.I., Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of undoped and doped lanthanum cobaltites. // J. Mater. Sci. - 2007. - V.42. - P.1901-1908.
23. Petrov A.N., **Zuev A.Yu.**, Vylkov A.I., Tsvetkov D.S. Defect structure and charge transfer in undoped and doped lanthanum cobaltites. // J. Mater. Sci. - 2007. - V.42. - P.1909-1914.
24. Tsvetkov D.S., **Zuev A.Yu.**, Vylkov A.I., Petrov A.N. Oxide ion transport in undoped and Cr-doped $LaCoO_{3-\delta}$. // Solid State Ionics. - 2007. - V.178. - No.25-26. - P.1458-1462.
25. Цветков Д.С., **Зуев А.Ю.**, Вылков А.И., Петров А.Н. Диффузия кислорода и ионный перенос в кобальтите лантана $LaCoO_{3-\delta}$. // Журн. Физ. химии. - 2008. - Т.82. - №5. - С.975-979.
26. **Zuev A.Yu.**, Vylkov A.I., Petrov A.N., Tsvetkov D.S. Defect structure and defect-induced expansion of oxygen deficient perovskite $LaCoO_{3-\delta}$. // Solid State Ionics. - 2008. - V.179. - No.33-34. - P.1876–1879.
27. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., **Zuev A.Yu.**. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the double perovskite $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. // Solid State Ionics. - 2010. - V.180. - No.40. - P.1620–1625.
28. Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite $LaMnO_{3\pm\delta}$. // Solid State Ionics. - 2010. - V.181. - No.11-12. - P.557–563.
29. Tsvetkov D.S., Sereda V.V., **Zuev A.Yu**. Defect structure and charge transfer in the double perovskite $GdBaCo_2O_{6-\delta}$. // Solid State Ionics. - 2011. - V.192. - P.215-219.
30. **Zuev A.Yu.**, Vylkov A.I., Tsvetkov D.S. Defect structure and oxide ion transport in Sr- and Cr-doped $LaCoO_{3-\delta}$. // Solid State Ionics. - 2011. - V.192. - No.1. - P.220-224.
31. Tsvetkov D.S., Saricheva N.S., Sereda V.V., **Zuev A.Yu.** Oxygen nonstoichiometry and electrochemical properties of $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ double perovskite cathodes. // J. Fuel Cell Sci. - Technol. - 2011. - V.8. - No.4. - P.041006-041010.

Глава в коллективной монографии:

1. Cherepanov V.A., Petrov A.N., **Zuev A.Yu.** Defect Equilibria in Solids and Related Properties: An Introduction. // In Handbook "Solid State Electrochemistry I: Fundamentals and their Applications". Ed. V. Kharton. - 2009. - Wiley-VCH. Weinheim. - P.43–78.