

УДК 543.5+54-162.2+544.22.022.342

## Application of TG/DSC Analysis under Variable Gas Phase Composition to Study Order-Disorder Transition in Nonstoichiometric Sr-Dy-Cobaltate

Sergey N. Vereshchagin<sup>\*a</sup>,  
Vyacheslav A. Dudnikov<sup>b</sup> and Yury S. Orlov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

<sup>b</sup>*Kirensky Institute of Physics  
FRC “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”  
50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 07.09.2018, received in revised form 22.10.2018, accepted 07.12.2018

---

*For the first time a method of TG/DSC analysis under constant and variable gas phase composition was applied to reveal interconnection between quenching ramp rates and degree of phase transformation of cubic nonstoichiometric disordered perovskite (I)  $Sr(0.8)Dy(0.2)CoO(3-d)$  to tetragonal structure (II) with ordered Sr/Dy cations and anion vacancies. It was shown that the transformation is a first order phase transition and the ordering process is kinetically controlled. Based on the experimental transition enthalpy it was found that a formal conversion degree of I to II was 98-30% under cooling ramp rates 3-99 K/min. Non-linear relationship between the completeness of I-to-II transformation and mobile oxygen characteristics (content and the enthalpy of O-removal) was demonstrated.*

*Keywords: perovskite, order-disorder, phase transition, TG, DSC.*

---

Citation: Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Orlov Yu.S. Application of TG/DSC analysis under variable gas phase composition to study order-disorder transition in nonstoichiometric Sr-Dy-cobaltate, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2018, 11(4), 507-517. DOI: 10.17516/1998-2836-0095.

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [snv@icct.ru](mailto:snv@icct.ru)

# Применение ТГ/ДСК-анализа с программированным составом газовой фазы для изучения фазового перехода порядок-беспорядок в нестехиометрическом Sr-Dy-кобальтате

**С.Н. Верещагин<sup>а</sup>, В.А. Дудников<sup>б</sup>, Ю.С. Орлов<sup>б</sup>**  
<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24  
<sup>б</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/38

*Методом термического анализа (ТГ/ДСК) в условиях постоянного и программированного состава газовой фазы изучено влияние скорости закалки на полноту перехода кубического разупорядоченного нестехиометрического перовскита (I)  $Sr(0.8)Dy(0.2)CoO(3-d)$  в тетрагональную модификацию (II) с упорядоченным расположением катионов Sr/Dy и анионных вакансий, а также взаимосвязь степени превращения I в II с количеством мобильного кислорода и его энергетическими характеристиками. Показано, что фазовое превращение протекает как фазовый переход первого рода, процесс образования структуры II контролируется кинетическими факторами, а использование скоростей охлаждения 3-99 К/мин позволяет получить образцы, формально соответствующие 98-30 % превращению I в II; при этом как количество подвижного кислорода, так и энтальпия его удаления из образца нелинейно зависят от полноты перехода I в II.*

*Ключевые слова: перовскит, порядок-беспорядок, фазовый переход, ТГ, ДСК.*

## Введение

Оксиды со структурой перовскита ( $ABO_3$ ) являются перспективными системами для создания новых материалов с технически важными свойствами – катализаторов, селективных мембран, электродов топливных элементов, газовых сенсоров [1]. Для получения заданных свойств и их тонкой подстройки широко применяются двойные оксиды ( $A_{(1-x)}A_x'B_{(1-y)}B_y'O_6$ ), которые предоставляют существенно более широкие возможности для регулирования свойств, реализуемые как за счет варьирования природы катионов А и В, так и путем их различного распределения по соответствующим позициям кристаллической решетки. В последнее время возникает все больше экспериментальных подтверждений того, что наряду с варьированием природы катионов и характера их распределения в решетке существенный выигрыш или даже появление принципиально новых свойств можно достичь путем создания в массиве перовскита доменов различной степени упорядоченности и/или нановключений фаз. Наиболее ярким при-

мером такого подхода служит создание релаксоров (свинецсодержащих перовскитов), которые имеют чрезвычайно высокие значения диэлектрической константы за счет формирования упорядоченных областей в разупорядоченной матрице [2]. Отмечалось также, что в системе  $(La_{1/3-x}Li_{3x})NbO_3$  при упорядочении катионов в А-позиции происходило образование многочисленных наноразмерных структур двойникования со значительным объемом межструктурных границ, что благоприятно сказывалось на проводимости материала [3]. Тонкое диспергирование на поверхности  $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$  частиц второй перовскитоподобной фазы  $(La,Sr)_2CoO_{4\pm\delta}$  приводило к 50-кратному увеличению коэффициента поверхностного кислородного обмена за счет резкого возрастания скорости обмена на границе фаз [4].

Возникновение метастабильных структур локальной неоднородности в твердом теле можно ожидать в области фазовых переходов, когда формирование новой фазы ограничено кинетическими факторами. К настоящему времени накоплен огромный практический материал по физико-химическим свойствам упорядоченных и разупорядоченных перовскитов [5, 6], однако исследования, непосредственно посвященные изучению процесса механизма фазового перехода порядок-беспорядок и обеспечивающие научные основы получения частично разупорядоченных полифазных метастабильных структур, немногочисленны. Одним из наиболее мощных методов получения детальной информации о структуре кристаллов на уровне отдельных атомов и нанодоменов является метод просвечивающей (ТЕМ) и растровой (SEM) электронной микроскопии, а также различные реализации сканирующей туннельной микроскопии (STM, AFM), которые трудоемки и дорогостоящи. Для исследования размера частиц, остаточных напряжений, получения структурной информации также широко применяются методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Особенности накопления экспериментального сигнала определяют общий недостаток всех вышеперечисленных подходов – затруднения при изучении динамики быстропротекающих процессов, а именно эта информация необходима для целенаправленного поиска условий получения метастабильных систем с неравновесным пространственно неоднородным разупорядочением. В отличие от вышеперечисленных методов термического микроанализа в стандартном исполнении с временем экспериментального отклика около нескольких секунд служат ценным дополнением к комплексу структурных исследований. Поэтому актуальна разработка методик термического анализа для изучения динамики фазовых переходов в твердом теле, для процессов с характеристическими временами от нескольких секунд до десятков минут. Целью настоящей работы являлось изучение возможности применения ТГ/ДСК-анализа в условиях постоянного и программированного состава газовой фазы для изучения динамики процесса фазового перехода порядок-беспорядок на примере нестехиометрического перовскита  $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ .

### Экспериментальная часть

Поликристаллический перовскит  $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$  был получен по стандартной керамической технологии на воздухе при температуре 1473 К из оксидов  $Dy_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  (чистота 99.9 %) и карбоната стронция  $SrCO_3$  (чистота 99 %), аналогично перовскиту  $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$  [7]. Для получения разупорядоченного кубического  $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$  этот образец подвергался закалке от 1473 К до комнатной температуры (скорость охлаждения в области фазового перехода составляла ~50 К/с или 3000 К/мин) с последующей выдержкой 1 ч при 773 К. Синтез упо-

рядоченного и частично разупорядоченного  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  проводился непосредственно в ячейке термического анализатора (ТГ-ДСК). Для этого монокристаллический фрагмент керамики размером  $\sim 2 \times 2 \times 1$  мм (масса образца 22.4 мг) нагревался со скоростью 10 К/мин в потоке смеси 20 %  $\text{O}_2$ -Ar до  $T=1473$  К, после чего температура линейно снижалась до  $T=773$  К со скоростью  $\beta=2-99$  К/мин. Для стабилизации содержания кислорода образец дополнительно выдерживался при этой температуре 1 ч.

Синхронный термический анализ осуществляли на приборе Netzsch STA Jupiter 449C с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403C в потоке газовой смеси  $\text{O}_2$ -Ar ( $100 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ), общее давление в ДСК/ТГ ячейке составляло около 1013 кПа. Измерения проводили в платиновых тиглях с перфорированной крышкой. Коэффициент чувствительности сенсора определялся из теплоемкости стандартного сапфирового диска по методу [8], ошибка определения  $\Delta H$  составляла 4 %.

Содержание кислорода в исходных перовскитах  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  определено из убыли массы образца при его восстановлении водородом по методике [9], погрешность определения нестехиометрии  $\delta$  равна  $\pm 0.01$ . Изменение  $\delta$  в экспериментах со сменой составов смесей рассчитано на основании изменения массы образца.

Определение количества подвижного кислорода и удельной энтальпии удаления  $\text{O}_2$  в зависимости от степени упорядоченности  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  проведено «импульсным» методом с фиксацией вариации массы и теплового потока при ступенчатом изменении состава продувочных газов в ячейке прибора термического анализа в последовательности (% об.): 13 %  $\text{O}_2$ -Ar  $\Rightarrow$  100 % Ar  $\Rightarrow$  13 %  $\text{O}_2$ -Ar; детали эксперимента подробно описаны в работе [10].

Исходные данные для рентгеноструктурного анализа получены с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert PRO (CoK $\alpha$ ) в интервале углов  $2\theta$  10–140°. Обработка результатов проведена аналогично исследованию перовскита  $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  [11].

## Результаты и обсуждение

### *Получение частично разупорядоченного по А-позициям перовскита $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ и его исследование методом термического анализа*

Поведение  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  перовскита в циклах нагревания-охлаждения было аналогично поведению Sr-Gd-системы, изученной нами ранее [11]. После медленного охлаждения (отжига) Sr-Dy-перовскита от 1473 К со скоростью 2 К/мин в смеси 20 %  $\text{O}_2$ -Ar и выдерживании 1 ч при 773 К для стабилизации содержания кислорода его состав соответствовал формуле  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.63}$  ( $\delta=0.37$ ). По данным рентгеноструктурного анализа, отожженный  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.63}$  представлял собой монофазную керамику с тетрагональной  $I4/mmm$  суперструктурой **II** с упорядоченным расположением А-катионов, аналогичной описанной в работе [12]. В ней присутствовали три неэквивалентные позиции А-катионов, в одной из которых (A1) статистически распределены ионы  $\text{Sr}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ , а две оставшиеся (A2, A3) занимали исключительно ионы  $\text{Sr}^{2+}$ . Анионные вакансии в данной структуре при 298 К располагались только в одной из четырех неэквивалентных позиций (рис. 1). При быстром охлаждении (закалке,  $\sim 50$  К/с) от 1473 до 298 К сохранялась высокотемпературная модификация, которая при комнатной температуре представляла собой монофазный разупорядоченный нестехиометрический кубический  $Pm\bar{3}m$  перовскит **I** состава

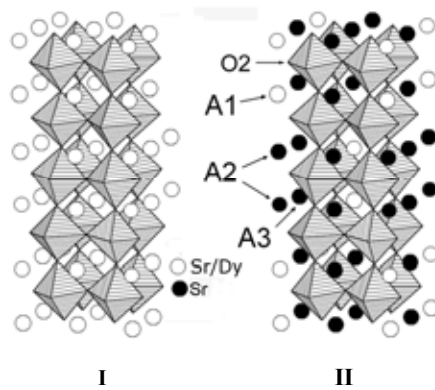
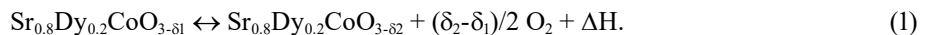


Рис. 1. Изображение разупорядоченной кубической (I) и упорядоченной тетрагональной (II) структуры  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Фрагментам  $\text{CoO}_6$  соответствуют октаэдры, в вершинах которых расположены ионы  $\text{O}^{2-}$  и анионные вакансии. Белые сферы обозначают позиции  $\text{Sr}^{2+}$ , черные – позиции катионов  $\text{Sr}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ , метками A1-A3 обозначены неэквивалентные позиции А-катионов, O2 – позиция преимущественной локализации кислородных вакансий

Fig. 1. The structure of ordered cubic (I) and disordered tetragonal (II)  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Octahedra represent  $\text{CoO}_6$ , white spheres represent  $\text{Sr}^{2+}$ , black spheres represent  $\text{Sr}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ . A1-A3 mark A-cation positions, and O2 marks positions of anion vacancies

$\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.73}$  ( $\delta=0.27$ ) со случайным распределением катионов  $\text{Sr}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  и анионных вакансий по соответствующим позициям кристаллической решетки (рис. 1).

Согласно данным термического анализа, заметная подвижность кислорода в структуре упорядоченного  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{2.63}$ , вызывающая изменение массы образца при увеличении/снижении температуры (рис. 2а), наблюдалась при  $T > 773$  К и происходила в соответствии с уравнением (1). Эндотермический пик на кривой ДСК в интервале 1280-1404 К (температура максимума  $T_D=1400$  К, 20 %  $\text{O}_2$ ,  $\beta=10$  К/мин) соответствовал переходу упорядоченной структуры II в разупорядоченную модификацию I (od-переход). Обратный процесс упорядочения (do-переход) сопровождался выделением тепла и наблюдался при 1338-1247 ( $T_O=1309$  К, 20 %  $\text{O}_2$ ,  $\beta=-10$  К/мин, рис. 2а). Эти фазовые превращения протекали на фоне постоянного плавного изменения стехиометрии за счет выделения кислорода, коэффициент нестехиометрии  $\delta$  при температуре od- и do-перехода составил 0.46 и 0.44 соответственно.



Изменение скорости сканирования  $\beta$  по-разному сказывалось на температурах od- и do-переходов. Температура максимума пика  $T_D$  для процесса II→I оставалась практически постоянной при росте  $\beta$ , тогда как величина  $T_O$  (I→II) снижалась при увеличении скорости охлаждения (рис. 2б). Как следует из литературы, зависимость положения ДСК пика от скорости изменения температуры  $\beta$  может как быть следствием методических особенностей проведения анализа, связанных с наличием термосопротивления в системе образец-тигель-сенсор, так и отражать особенности кинетики процессов образования и роста зародышей [13]. Для учета влияния процессов переноса тепла на положение пика была предложена методика [13], основанная на анализе зависимости температуры максимума ДСК-пика  $T_m$  от  $\beta^{1/2}$ . Экстраполяция функции  $T_m=f(\beta^{1/2})$  к нулевой скорости сканирования  $\beta=0$  позволяет получить «истинные»

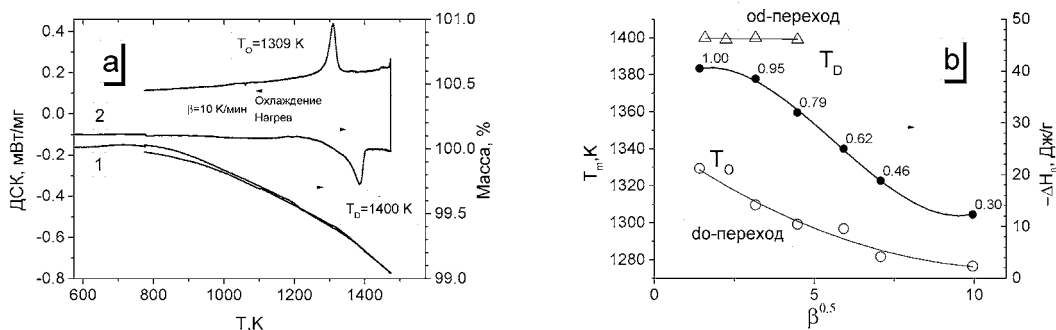


Рис. 2. а – ТГ (1) и ДСК (2) кривые, полученные при нагреве/охлаждении  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  в потоке смеси 20 %  $\text{O}_2$ -Ar,  $\beta=10 \text{ K/мин}$ .  $T_D$  и  $T_O$  – температуры максимума/минимума ДСК-пиков для процессов  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  и  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  соответственно. б – зависимость температур максимумов пиков  $T_D$  ( $\Delta$ ),  $T_O$  (o) и энтальпии процесса упорядочения  $\Delta H_\beta$  ( $\bullet$ ) от скорости нагревания ( $\Delta$ ) и охлаждения ( $\bullet, o$ ). Значения около точек  $\Delta H_\beta$  соответствуют величине параметра  $x$  (полнота превращения  $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ), рассчитанной по (2)

Fig. 2. а – TG (1) and DSC (2) curves for  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  heating/cooling cycle (20 %  $\text{O}_2$ -Ar,  $\beta=10 \text{ K/min}$ ).  $T_D$  and  $T_O$  – temperatures of DSC peak extremum for  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  and  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  phase transitions, respectively. б –  $T_D$  ( $\Delta$ ),  $T_O$  (o) and enthalpy of ordering  $\Delta H_\beta$  ( $\bullet$ ) as a function of heating ( $\Delta$ ) or cooling ( $\bullet, o$ ) ramp. Values near  $\Delta H_\beta$  points denote a completeness of  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  transformation according to equation (2)

значения  $T_D$  и  $T_O$ , не искаженные методическими погрешностями. Из приведенных на рис. 2b данных следует, что в точке  $\beta=0$  величины  $T_D$  и  $T_O$  существенно различаются, что позволяет уверенно приписать исследуемый процесс к фазовому переходу первого рода, а характер зависимости  $T_m = f(\beta^{1/2})$ , по аналогии со Sr-Gd-системой [11], указывает на то, что процесс разупорядочения ( $\text{II} \rightarrow \text{I}$ ) контролируется в значительной степени термодинамическими параметрами, тогда как переход ( $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ) осложнен кинетически. В этом случае логично предположить, что при охлаждении  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  от температур выше до-перехода со скоростями в интервале 2-3000 К/мин может формироваться керамика, в которой процесс упорядочения с образованием сформированной фазы  $\text{II}$  прошел не до конца. Указанием на неполное протекание процесса упорядочения и образование промежуточного «композиата» (который может быть как смесью фаз  $\text{I}$  и  $\text{II}$ , так и совокупностью доменов, кристаллическая решетка которых разупорядочена в различной степени) может служить величина энтальпии фазового превращения  $\Delta H$ , которая в случае фазового перехода первого рода должна зависеть от полноты протекания процесса. Действительно, величина наблюдаемого экзотермического эффекта на кривой ДСК в области 1280-1330 К снижалась при увеличении скорости охлаждения от значения -40.5 Дж/г при  $\beta=-2 \text{ K/мин}$  до -12.3 Дж/г при  $\beta=-99 \text{ K/мин}$  (рис. 2b). Предполагая, что при  $\beta=-2 \text{ K/мин}$  происходит полное упорядочение, т.е. формируется керамика, состоящая только из упорядоченной фазы  $\text{II}$ , можно оценить полноту превращения  $x$  для образцов, полученных при скорости охлаждения  $\beta$  по формуле.

$$x = \frac{\Delta H_{do,\beta}}{\Delta H_{do}}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{do,\beta}$ ,  $\Delta H_{do}$  – энтальпии процесса при скорости охлаждения  $\beta$  и 2 К/мин соответственно.

Рассчитанные таким образом величины  $x$  приведены на рис. 2b рядом с точками  $\Delta H_{do,\beta}$ . Из приведенных значений следует, что снижение  $\Delta H$  при использовании различных скоро-

стей охлаждения в диапазоне 3-99 К/мин формально соответствует формированию системы, в которой полнота протекания процесса **I**→**II** для исходно разупорядоченного  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  составляет 30-95 %.

*Влияние частичного разупорядочения А-катионов в  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  на свойства слабосвязанного кислорода*

Для исследования влияния частичного разупорядочения катионов в А-позиции на свойства мобильного кислорода была применена методика термического анализа со ступенчатым изменением состава газовой фазы, разработанная нами ранее [10]. Типичный эксперимент проводился следующим образом:  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  нагревался до 1473 К ( $\beta=10$  К/мин) в потоке смеси 13 % об.  $\text{O}_2$ -Ar, охлаждался со скоростью  $\beta=2-99$  К/мин до 773 К, выдерживался при этой температуре 1 ч, после чего продувочный газ состава 13 %  $\text{O}_2$ -Ar на 1 мин заменялся на чистый аргон с сохранением общего потока, с последующей продувкой исходной смесью 13 %  $\text{O}_2$ -Ar; приведенный цикл повторялся не менее трех раз. Перед экспериментами были проведены холостые циклы с пустыми тиглями, полученные кривые использовались как базовые линии для коррекции изменений массы (ТГ,  $\Delta m$ ) и теплового потока (ДСК,  $\Delta H$ ).

Эксперименты показали, что при описанном выше переключении потоков исходно прямоугольный «импульс» аргона размывался при прохождении через ТГ/ДСК систему, профиль концентраций  $\text{O}_2$  приблизительно соответствовал распределению Гаусса, а его парциальное давление ( $P_{\text{O}_2}$ ) в измерительной ячейке плавно снижалось с 13.2 до 1.3 кПа с последующим увеличением до 13.2 кПа. При этом во время уменьшения  $P_{\text{O}_2}$  (рис. 3а,б;  $t < t_1$ ) наблюдалось снижение массы образцов за счет реакции (1) с одновременным поглощением теплоты, что отражалось на кривой ДСК в виде эндотермического пика ( $\Delta H_1$ , вставка рис. 3б). После прохождения минимума  $P_{\text{O}_2}$  ( $t > t_1$ , рис. 3а,б) начинался процесс реокисления  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta 2}$  с поглощением кислорода, выделением теплоты  $\Delta H_2$  и восстановлением исходной массы. Следует отметить, что площади эндо- и экзотермических пиков на кривой ДСК, соответствующие потере кислорода и реокислению образца, равны между собой и не изменялись при проведении последовательной серии импульсов, что указывает на обратимость процесса. Полученные таким образом величины  $\Delta m_p$  (снижение массы в максимуме пика на кривой ТГ, рис. 3а) и  $\Delta H_p = \Delta H_1 / \Delta m_p$  (удельная теплота удаления кислорода) могут быть использованы как характеристики количества подвижного кислорода и прочности его связи с поверхностью соответственно.

Приведенные на рис. 3 ТГ и ДСК кривые однозначно показывают, что скорость охлаждения образцов  $\beta$  существенно влияет как на количество мобильного кислорода, так и на энергетику его удаления. Так, изменение массы  $\Delta m$  (рис. 3а) для образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  с разупорядоченной (**I**,  $\beta=3000$  К/мин) и упорядоченной (**II**,  $\beta=2$  К/мин) структурой составляло -0.052 и -0.019 % соответственно; в промежутке между этими значениями находились образцы, полученные при скоростях охлаждения  $\beta=10-99$  К/мин. Аналогичная картина наблюдалась и для ДСК кривых (рис. 3б).

Представляло интерес проследить, как изменяются наблюдаемые количества активного кислорода и его энергетические характеристики при постепенном преобразовании системы от индивидуальной разупорядоченной фазы **I** к упорядоченной фазе **II**. Для количественной характеристики глубины превращения **I**→**II** будем использовать параметр  $x$ , рассчитанный по

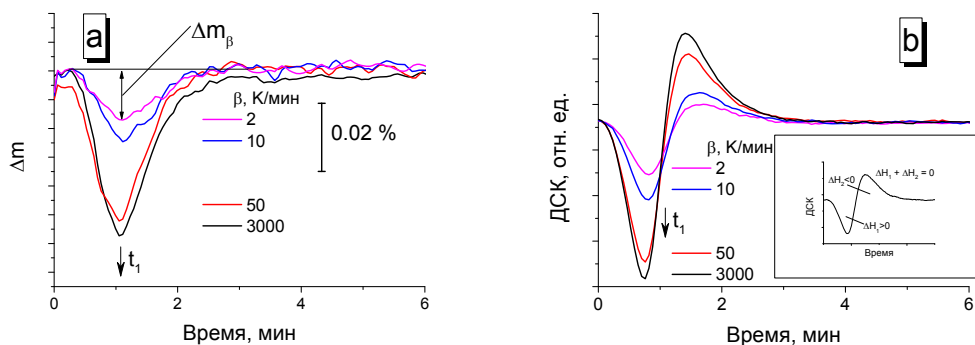


Рис. 3. Вариации массы (а) и ДСК-сигнала (б) при ступенчатом изменении парциального давления кислорода в газовой фазе при 773 К для серии образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$ , охлажденных от 1473 К со скоростью 2, 10, 50 и ~3000 К/мин. Последовательность подачи смеси: (13 %  $\text{O}_2$ -Ar) – (100 % Ar, 1 мин) – (13 %  $\text{O}_2$ -Ar). На вставке проиллюстрирована процедура интегрирования ДСК-пика (см. текст)

Fig. 3. TG (a) and DSC-signal (b) variations under stepwise change of  $\text{O}_2$  partial pressure at 773 K for a number of  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3.8}$  samples after cooling from 1473 K with different ramp rates (2, 10, 50 and ~3000 K/min). Purging gas: (13 %  $\text{O}_2$ -Ar) – (100 % Ar, 1 min) – (13 %  $\text{O}_2$ -Ar). The inset illustrates DSC curve integration (see text)

уравнению (2), а экспериментальные значения потери массы ( $\Delta m_{\beta}$ ) и удельной энтальпии удаления кислорода ( $\Delta H_{\beta}$ ) будем сравнивать с величинами  $\Delta m_{add}$  и  $\Delta H_{add}$ , рассчитанными из предположения о линейной зависимости свойств от глубины превращения, или, что то же самое, об аддитивном характере свойств по отношению к свойствам индивидуальных компонентов (уравнения 3а и 3б):

$$\Delta m_{add} = \Delta m_I(1 - x) + \Delta m_{II}x, \quad (3a)$$

$$\Delta H_{add} = \frac{\Delta m_I \Delta H_I(1-x) + \Delta m_{II} \Delta H_{II}x}{\Delta m_I(1-x) + \Delta m_{II}x}, \quad (3b)$$

где  $x$  – массовая доля упорядоченной фазы **II**;  $\Delta m_{add}$ ,  $\Delta m_I$ ,  $\Delta m_{II}$  – количество активного кислорода;  $\Delta H_{add}$ ,  $\Delta H_I$ ,  $\Delta H_{II}$  – удельные энтальпии его удаления из смеси (индекс *add*), разупорядоченной (**I**) и упорядоченной (**II**) индивидуальных фаз соответственно.

Сопоставление экспериментальных значений потери массы ( $\Delta m_{\beta}$ ) и удельной энтальпии удаления кислорода ( $\Delta H_{\beta}$ ) с соответствующими расчетными аддитивными величинами ( $\Delta m_{add}$ ,  $\Delta H_{add}$ ) показывает, что наблюдается существенное отклонение от аддитивного поведения. Так, для чистых фаз **I** и **II** экспериментально определенное количество мобильного кислорода составило  $\Delta m_I = -0.0522$  %,  $\Delta m_{II} = -0.01917$  % соответственно, а его превышение над аддитивным значением, рассчитанным по уравнению (3а) для промежуточных образцов со степенью (глубиной) превращения **I**→**II**  $x=0.3-0.8$ , находилось в интервале 0.009–0.013 %, что значительно превышало ошибку определения  $\Delta m$  (рис. 4). Аналогичная, но менее выраженная картина наблюдалась для  $\Delta H_{\text{O}_2}$ , причем наиболее заметные отклонения были видны в диапазоне малых содержаний разупорядоченной фазы **I**.

Как показали теоретические расчеты [14] и экспериментальные исследования [15], подвижность кислорода в перовскитах существенно зависит от характера распределения катионов в А-позиции кристаллической решетки, определяющих и локализацию кислородных вакансий.



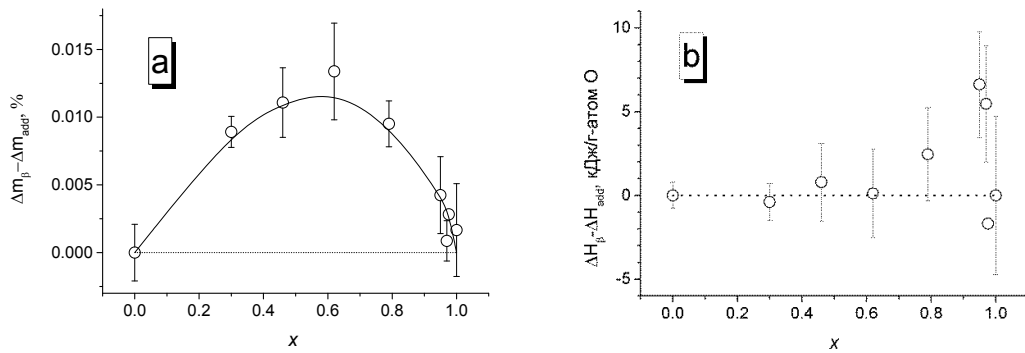


Рис. 4. Отклонение от аддитивного значения содержания подвижного кислорода  $\Delta m_p$  (a) и удельной энтальпии его удаления  $\Delta H_p$  (b) при 773 К в зависимости от параметра  $x$  (полноты превращения  $I \rightarrow II$ ). Расчет  $x$ ,  $\Delta m_{\text{mix}}$  и  $\Delta H_{\text{mix}}$  по соотношениям (2), (3a) и (3b) соответственно. Пунктирная линия соответствует аддитивному поведению, отрезки у точек указывают величину стандартного отклонения определения среднего

Fig. 4. Deviations from additive behavior as a function of  $x$  (completeness of  $I \rightarrow II$  transformation): (a) mobile oxygen amount  $\Delta m_p$  and (b) specific enthalpy of oxygen removal  $\Delta H_p$  at 773 K.  $x$ ,  $\Delta m_{\text{mix}}$  and  $\Delta H_{\text{mix}}$  are calculated according to (2), (3a) and (3b), respectively. Dotted lines denote additive trends, whiskers are SD-values of mean

Упорядоченное расположение А-катионов сопровождается упорядочением анионных вакансий, что и является причиной различий в подвижности кислорода для индивидуальных фаз, находящихся в упорядоченном или разупорядоченном состоянии. Аналогичный эффект может наблюдаться также в том случае, когда упорядочение кислородных вакансий происходит без изменения А-подрешетки. Так, кислородная проводимость  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при температурах вблизи фазового перехода от низкотемпературного состояния с упорядоченными вакансиями к высокотемпературной модификации разупорядоченного кислород-дефицитного перовскита при  $T > 1063$  К заметно повышалась, что объяснялось двухфазным характером образца – смеси фаз с упорядоченными и разупорядоченными анионными вакансиями [16].

На основании этого можно было бы предположить, что содержание подвижного кислорода будет пропорционально содержанию разупорядоченной фазы. Однако существенные отклонения от такого аддитивного поведения как по количеству мобильного кислорода, так и по энтальпии его удаления, обнаруженные для исследуемых образцов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  с различной долей упорядочения (рис. 4), свидетельствуют о более сложных отношениях подвижность кислорода – структурное разупорядочение. В частности, такими дополнительными факторами может быть размер доменов с упорядоченным/разупорядоченным распределением катионов/вакансий, а также наличие и природа межфазных границ, которые, как было показано, могут играть существенную роль в процессах активации и переноса кислорода [4, 17].

### Заключение

Проведенное изучение методом термического анализа ряда перовскитов  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  с различной степенью упорядочения катионов  $\text{Sr}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$  по А-позициям кристаллической решетки (переход порядок-беспорядок) показало, что для подобных систем применение ТГ/ДСК-методик, включающих программируемое изменение состава газовой фазы (парциального давления кислорода), позволяет непосредственно измерять характеристики

мобильного кислорода в образце, что затруднительно при классическом подходе проведения анализа в среде постоянного состава, а совместное применение классического термического анализа (ТГ/ДСК) с «импульсной» методикой позволило впервые выявить неаддитивное поведение системы  $\text{Sr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  с частичным превращением исходно полностью разупорядоченного нестехиометрического перовскита в его упорядоченный по А-подрешетке аналог.

### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-243004 и проекта фундаментальных исследований СО РАН V.45.3.3.

### Список литературы

1. Tao S.W. and Irvine J.T.S. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, ed. J.L.G. Fierro. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 739.
2. Bhalla A.S., Guo R., Roy R.. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mat. Res. Innovat 2000*. Vol. 4, P. 3–26.
3. Garcia-Martin S. and Alario-Franco M.A.. Modulated Structure of  $\text{La}_{1/3-x}\text{Li}_{3x}\text{NbO}_3$   $0 \leq x \leq 0.06$ . *J. Solid State Chem 1999*. Vol. 148, P. 93-99.
4. Hayd J., Yokokawa Harumi and Ivers-Tiff'ee E.. Hetero-Interfaces at Nanoscaled (La,Sr)  $\text{CoO}_{3-\delta}$  Thin-Film Cathodes Enhancing Oxygen Surface-Exchange Properties. *Journal of The Electrochemical Society 2013*. Vol. 160 (4), P. F351-F359.
5. Liu R., Xuan Y., Jia Y.Q. Ordering and disordering in (A'A'') (B'B'') $\text{O}_3$ -type perovskite compounds. *Materials Chemistry and Physics 1998*. Vol. 57, P. 81-85.
6. King G., Woodward P. M.. Cation ordering in perovskites. *J. Mater. Chem. 2010*. Vol. 20, P. 5785–5796.
7. Верещагин С.Н., Дудников В.А., Соловьев Л.А. Изучение фазового перехода порядок-беспорядок в нестехиометрическом Sr-Gd-кобальтате методами ДСК, ТГ и РС. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия*. 2016. Т. 9(3), С. 326-336. [Vereshchagin S., Dudnikov V., Solovyov L.. DSC+TG and XRD study of order-disorder transition in nonstoichiometric Sr-Gd-cobaltate. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2016*. Vol. 9(3), P. 326-336. (in Russ.)]
8. Thermal analysis; differential thermal analysis; principles. DIN 51007:1994-06.
9. Conder K., Pomjakushina E., Soldatov A., Mitberg E. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates. *Materials research bulletin 2005*. Vol. 40, P. 257-263.
10. Верещагин С.Н., Дудников В.А., Соловьев Л.А. Изучение подвижного кислорода в упорядоченном/разупорядоченном нестехиометрическом кобальтате Sr-Gd методом синхронного термического анализа. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия*. 2017. Т. 10(3), С. 346-357. [Vereshchagin S., Dudnikov V., Solovyov L. Study of mobile oxygen in ordered/disordered nonstoichiometric Sr-Gd-cobaltate by synchronous thermal analysis. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2017*. Vol. 10(3), P. 346-357. (in Russ.)]

11. Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Shishkina N.N., Solovyov L.A. Phase transformation behavior of  $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskite in the vicinity of order-disorder transition. *Thermochimica Acta* 2017. Vol. 655, P. 34–41.
12. James M., Cassidy D., Goossens D.J. and Withers R.L. The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ ). *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177, P. 1886-1895.
13. Illers K.-H. Die ermittlung des schmelzpunktes von kristallinen polymeren mittels wärmeflusskalorimetrie (DSC). *European Polymer Journal* 1974. Vol. 10, P. 911-916.
14. Shiiba Hiromasa, Bishop C.L., Rushton M.J.D., Nakayama Masanobu, Nogami Masayuki, Kilner J.A. and Grimes R.W. Effect of A-site cation disorder on oxygen diffusion in perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.5}$ . *Journal of Materials Chemistry A* 2013. Vol. 1, P. 10345- 10352.
15. Vereshchagin S.N., Solovyov L.A., Rabchevskii E.V., Dudnikov V.A., Ovchinnikov S.G. and Anshits A.G. Methane oxidation over A-site ordered and disordered  $\text{S}_{r0.8}\text{G}_{d0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskites. *Chemical Communications* 2014. Vol. 50, P. 6112-6115.
16. Kruidho F.H., Bouwmeester H.J.M., Doorn R.H.E. and Burggraaf A.J. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* 1993. Vol. 63–65, P. 816–822.
17. Isupova L.A., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Boldyreva N.N., Kryukova G.N., Yakovleva I.S., Isupov V.P., Sadykov V.A. Real structure and catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskites. *International Journal of Inorganic Materials* 2001. Vol. 3, P. 559–562.