

**К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

УДК 544.344.3:546.657'41'73'21

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
В СИСТЕМЕ $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}$ ПРИ 1373 К НА ВОЗДУХЕ**

© 2020 г. Т. В. Аксенова^{а,*}, А. С. Урусова^а, В. А. Черепанов^а^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620000, Екатеринбург, Россия

*e-mail: TV.Aksenova@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Методом рентгеновской порошковой дифракции и полнопрофильного анализа Ритвелда установлены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ ($0.0 \leq z \leq 0.1$, пр. гр. $P-3m1$) и $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$, пр. гр. $I4/mmm$). Получены зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердого раствора $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$. Показано, что все кобальтиты $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ в температурном интервале 298–1373 К на воздухе обладают практически стехиометрическим составом. Рассчитаны средние значения коэффициентов термического расширения $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($y = 0.8; 0.9$). Построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}$ при 1373 К на воздухе.

Ключевые слова: сложные оксиды, кристаллическая структура, содержание кислорода, термическое расширение, диаграмма состояния

DOI: 10.31857/S0044453720120031

В системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ известно о существовании трех бинарных оксидов NdCoO_3 , Nd_2CoO_4 и $\text{Nd}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ [1–12]. При 1373 К на воздухе устойчивым является только NdCoO_3 . Кобальтит неодима NdCoO_3 может быть получен по реакции твердофазного синтеза [1–3], разложением растворов нитратов [4], золь–гель-методом [5] или по цитратно-нитратной технологии [6]. В зависимости от условий термической обработки NdCoO_3 кристаллизуется в кубической ($a = 3.76 \text{ \AA}$) [2, 3, 7], орторомбической ($a = 5.33 \text{ \AA}$, $b = 5.35 \text{ \AA}$, $c = 7.54 \text{ \AA}$) или тетрагональной ячейке ($a = 3.83 \text{ \AA}$, $c = 3.91 \text{ \AA}$) [8]. Кислородная нестехиометрия в NdCoO_3 при 1373 К на воздухе не превышает 0.003 [13]. Бинарный оксид Nd_2CoO_4 может быть получен по реакции твердофазного синтеза при 1023–1173 К в атмосфере очищенного азота [9]. Nd_2CoO_4 имеет тетрагональную решетку типа K_2NiF_4 с параметрами: $a = 3.85 \text{ \AA}$, $c = 12.64 \text{ \AA}$. Другой член гомологического ряда Раддлслена–Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 3$) $\text{Nd}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, с орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейкой ($a = 5.364 \text{ \AA}$, $b = 5.452 \text{ \AA}$ и $c = 7.23 \text{ \AA}$), образуется в температурном интервале 1373–1473 К при понижении давления кислорода до 10^{-3} атм. [1, 10–12].

В системе CaO--CoO известно о существовании следующих бинарных оксидов: CaCo_2O_4 ,

$\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [14–22]. Кобальтит состава CaCo_2O_4 был получен при 873 К на воздухе золь–гель-методом [14] или при 973 К в атмосфере азота через соосаждение карбонатов [15]. CaCo_2O_4 кристаллизуется в моноклинной ячейке с параметрами $a = 11.490 \text{ \AA}$, $b = 5.772 \text{ \AA}$, $c = 4.737 \text{ \AA}$, $\beta = 106.8^\circ$ [14, 15]. Синтез $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ проводили по цитратно-нитратной технологии [14], разложением карбонатов [15] или золь–гель-методом [16]. $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ имеет орторомбически искаженную ячейку с параметрами: $a = 11.12 \text{ \AA}$, $b = 10.74 \text{ \AA}$ и $c = 7.48 \text{ \AA}$ [15, 17]. Кристаллическая структура оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, полученных по цитратно-нитратной технологии, была описана в рамках моноклинной ($a = 4.832 \text{ \AA}$, $b = 36.467 \text{ \AA}$, $c = 10.819 \text{ \AA}$, $\beta = 98.05^\circ$, пр. гр. $P2_1/m$) [19] и ромбоэдрической ($a = 9.079 \text{ \AA}$, $c = 10.381 \text{ \AA}$, пр. гр. $R-3c$) ячеек, соответственно [19, 20]. При повышении температуры до 1373–1400 К на воздухе перечисленные выше сложные оксиды разлагаются [22], и в системе наблюдается лишь ограниченная растворимость простых оксидов друг в друге: растворимость CaO в CoO составляет 14–17 мол. %, а растворимость CoO в CaO – 7–10 мол. % [21, 22].

Фазовые равновесия в квазитройной системе $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}_z$ исследованы при 1158 К на воздухе [23]. В этих условиях существует три типа

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$, закаленных с 1373 К на воздухе (пр. гр. $P-3m1$)

z	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, (\text{Å})^3$	$R_{\text{Br}}, \%$	$R_f, \%$	$R_p, \%$
0.0	3.828(1)	5.995(1)	76.16(1)	1.08	1.04	11.5
0.05	3.828(1)	6.002(1)	76.20(1)	0.873	1.08	10.1
0.075	3.828(1)	6.000(1)	76.16(1)	0.757	0.822	11.8
0.1	3.829(1)	6.002(1)	76.19(1)	1.22	1.89	11.2

твердых растворов: $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_{3-z}$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$), $\text{Ca}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-z}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$), $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-z}$ ($0.0 \leq x \leq 0.4$) и сложный оксид состава NdCaCoO_{4-z} . Систематического изучения фазовых равновесий при 1373 К на воздухе ранее не предпринималось, однако были синтезированы твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{1+x}\text{CoO}_{4-\delta}$, с тетрагональной структурой типа K_2NiF_4 в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.2$ [24–27]. Оксиды $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{1+x}\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) проявляют полупроводниковый характер проводимости n -типа и являются парамагнетиками при температуре выше 80 К [24].

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий, кристаллической структуры и свойств индивидуальных фаз, образующихся в квазитройной системе $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}$ при 1373 К на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

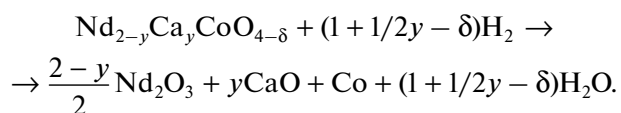
Для приготовления образцов в качестве исходных компонентов использовали оксид Nd_2O_3 (НО-Л), карбонат CaCO_3 (“ч.д.а.”), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, и металлический кобальт. Металлический Со получали восстановлением Co_3O_4 при 673–973 К в потоке водорода. Синтез сложных оксидов осуществляли по глицерин-нитратной технологии, ранее описанной в [28]. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 100–120 ч с промежуточными перетираниями. Образцы закаливали на воздухе с 1373 К на комнатную температуру (скорость ~400–500 град/мин).

Определение фазового состава исследуемых образцов проводили на дифрактометрах Inel Equinox 3000 в Fe-излучении ($\lambda = 1.93609 \text{ Å}$) и Shimadzu XRD 7000 в Cu-излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ Å}$) с применением монохроматора из пиролитического графита. Съемку проводили в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ по 0.02 градуса с выдержкой в точке 2 с.

Параметры элементарных ячеек однофазных образцов были рассчитаны в программе “Celref”

и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof”.

Содержание кислорода в оксидах было определено в пяти параллелях методом йодометрического титрования, описанном [29] и в двух параллелях методом полного восстановления образцов в токе водорода при 1373 К в термогравиметрической установке (STA 409 PC, Netzsch GmbH) до простых оксидов Nd_2O_3 , CaO и металлического кобальта Со по реакции:



Измерения относительного расширения керамических брусков при изменении температуры проводили на dilatометре DIL 402 C (Netzsch GmbH) на воздухе в температурном интервале 298–1273 К со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения фазовых равновесий в системе $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}$ при 1373 К на воздухе по глицерин-нитратной технологии было приготовлено 40 образцов с различным соотношением металлических компонентов.

Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—CaO}$

Для определения границы замещения неодима на кальций при 1373 К на воздухе были синтезированы образцы состава $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ с $z = 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$ и 0.15 . По результатам РФА установлено, что образцы, соответствующие формуле $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ в интервале составов $0.0 \leq z \leq 0.1$, были однофазны. На рентгенограммах образцов с $z = 0.125$ и 0.15 помимо основной фазы – твердого раствора граничного состава, присутствовали рефлексы, относящиеся к оксиду кальция CaO. Следовательно, состав граничного твердого раствора $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ лежит в интервале $0.1 < z' < 0.125$. Так как более точного определения граничного состава не проводили, при дальнейшем описании фазовых равновесий для упрощения в качестве граничного будем полагать $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$. Подобно крайнему члену ряда, твердые растворы $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ имеют гексагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе $P-3m1$. В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ ($0.0 \leq z \leq 0.1$), уточненные бесструктурным методом Ле-Бейла.

Система NdCoO_{3-δ}–“CaCoO₃”

Для установления возможности образования твердых растворов на основе кобальтита неодима Nd_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} были приготовлены соответствующие образцы с $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.5 . По результатам РФА установлено, что при 1373 К на воздухе замещение неодима на кальций с образованием твердого раствора не происходит, либо не превышает $x = 0.05$. Образцы номинального состава Nd_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} с $0.0 < x \leq 0.5$ содержали в равновесии три фазы: NdCoO₃, CoO и оксид со структурой типа K₂NiF₄ соответствующий NdCaCoO_{4-δ}. Аналогичное существенное сужение области гомогенности Ln_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} было обнаружена в системе 1/2Sm₂O₃–CaO–CoO [30] при 1373 К на воздухе. Твердые растворы Ln_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} полученные для Ln = Nd ($0.0 \leq x \leq 0.25$) [23] и Ln = Sm ($0.0 \leq x \leq 0.22$) [31] образуются на воздухе при более низкой температуре 1158 К. Уменьшение области гомогенности Ln_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} при повышении температуры можно объяснить тем, что в более жестких восстановительных условиях ионы кобальта будут стремиться понизить среднюю степень окисления, а при незначительном увеличении кислородной нестехиометрии это возможно лишь только за счет уменьшения содержания гетеровалентного допанта – ионов кальция. Таким образом, увеличение температуры заметно уменьшает область гомогенности твердых растворов Ln_{1-x}Ca_xCoO_{3-δ} (Ln = Nd, Sm).

Твердые растворы Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ}

Для уточнения области гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов на основе кобальтита неодима Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} при 1373 К на воздухе были приготовлены образцы с $y = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ и 1.1 .

На воздухе бинарный оксид Nd₂CoO₄ термодинамически нестабилен. Однако, замещение ионов Nd³⁺ на ионы Ca²⁺ в Nd₂CoO₄ повышает среднюю степень окисления кобальта, стабилизируя фазу со структурой типа K₂NiF₄. По результатам РФА, установлено, что область гомогенности Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ}, закаленных с 1373 К на воздухе, простирается от $y = 0.7$ до $y = 1.0$. Поскольку образцы вне этого интервала были неоднородными, а более точного определения границ не проводили, как и ранее для простоты будем считать значения $y = 0.7$ и $y = 1.0$ границами области гомогенности. Образец номинального состава Nd_{1.4}Ca_{0.6}CoO_{4-δ} ($y = 0.6$) в равновесии содержал три фазы: NdCoO₃ и два граничных твердых рас-

створа Nd_{1.3}Ca_{0.7}CoO_{4-δ} и Nd_{1.9}Ca_{0.1}O_{2.95}. На рентгенограмме образца Nd_{0.9}Ca_{1.1}CoO_{4-δ} ($y = 1.1$) помимо основной фазы, твердого раствора граничного состава NdCaCoO_{4-δ}, присутствовали рефлексы оксидов Co_{0.86}Ca_{0.14}O и Ca_{0.93}Co_{0.07}O.

Граничные составы твердых растворов в системе CaO–CoO взяты из работы [21]. Рентгенограммы однофазных оксидов Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} с $0.7 \leq y \leq 1.0$ представлены на рис. 1. Кристаллическая структура оксидов Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} ($0.7 \leq y \leq 1.0$) была описана в тетрагональной симметрии (пр. гр. *I4/mmm*), что хорошо согласуется с данными [24, 25, 27]. В качестве примера, на рис. 2 представлена дифрактограмма NdCaCoO_{4-δ}, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. В табл. 2 приведены уточненные методом Ритвелда параметры элементарных ячеек оксидов Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} ($0.7 \leq y \leq 1.0$), закаленных с 1373 К на воздухе и содержание кислорода, определенное методом восстановления образцов водородом и йодометрическим титрованием. Радиусы ионов кальция и неодима ($r_{Ca^{2+}} = 1.32 \text{ \AA}$, $r_{Nd^{3+}} = 1.303 \text{ \AA}$, к.ч. = 9) [32] отличаются незначительно, однако внутри области гомогенности увеличение концентрации кальция в Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ}, приводит к монотонному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек (рис. 3). По результатам термогравиметрических измерений и йодометрического титрования установлено, что содержание кислорода в оксидах Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} остается в пределах ошибки эксперимента практически неизменным при изменении состава и температуры (см. табл. 2). Это означает, что увеличение содержания кальция приводит к возрастанию средней степени окисления кобальта в Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} от +2.76 для $y = 0.7$ до 2.98 для $y = 1.0$, и, следовательно, доля ионов Co³⁺ увеличивается. Радиус Co³⁺(HS) = 0.75 Å меньше радиуса Co²⁺(HS) = 0.885 Å [32], что и приводит к уменьшению параметров элементарных ячеек оксидов Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} ($0.7 \leq y \leq 1.0$) внутри области гомогенности при увеличении содержания кальция.

Для определения коэффициентов линейного термического расширения (ЛКТР) методом высокотемпературной дилатометрии порошки оксидов Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} ($y = 0.8, 0.9$) были спрессованы в бруски размером 4 × 4 × 25 мм и спечены при 1523 К на воздухе в течение 24 ч, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 К/ч. Относительная плотность спеченных оксидов Nd_{2-y}Ca_yCoO_{4-δ} составила не менее 85% от теоретического значения, рассчитанного из рентгенографических данных. Форма зависимостей относительного линейного расширения керамиче-

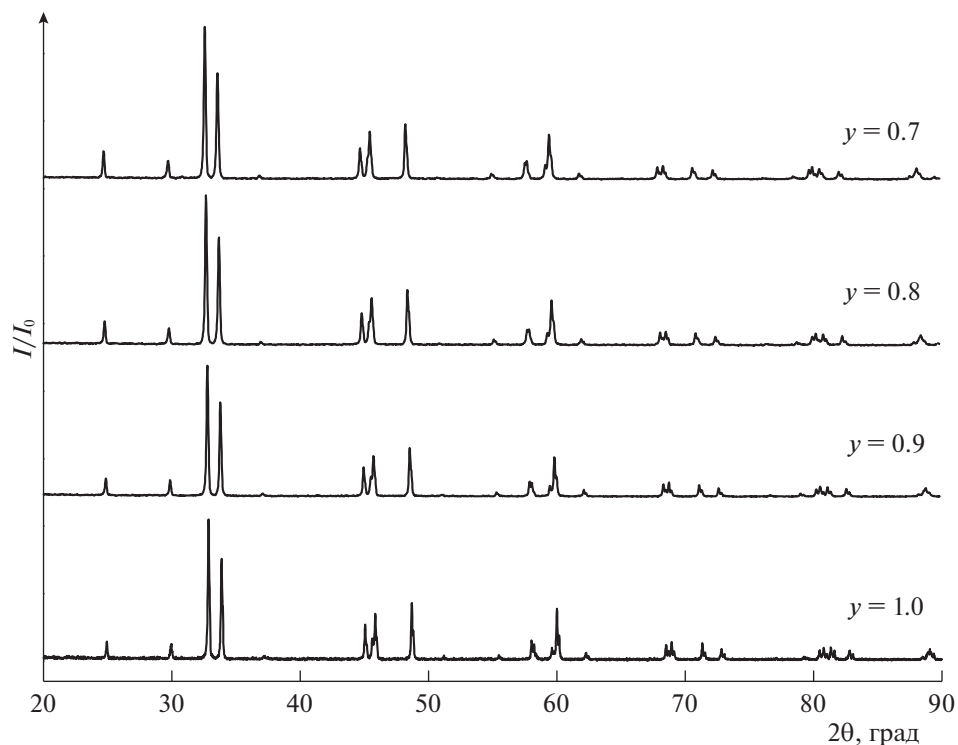


Рис. 1. Рентгенограммы однофазных твердых растворов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$).

ских образцов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($y = 0.8, 0.9$) от температуры в интервале 298–1273 К на воздухе заметно отличается от линейной (рис. 4). Полученные зависимости $\Delta L/L_0 = f(T)$ описаны уравнениями полиномов 3-й степени (табл. 3), а

значения ЛКТР могут быть рассчитаны по уравнению:

$$\alpha_p = \frac{1}{L_0} \left(\frac{d\Delta L}{dT} \right) = b_1 + 2b_2T + 3b_3T^2. \quad (1)$$

Таблица 2. Структурные параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$, закаленных с 1373 К на воздухе (пр. гр. $I4/mmm$)

пр. гр. $I4/mmm$: Ca/Nd (0; 0; z), Co (0; 0; 0), O1 (0; 0.5; 0), O2 (0; 0; z)				
y	0.7	0.8	0.9	1.0
a, Å	3.769(1)	3.757(1)	3.744(1)	3.734(1)
c, Å	12.001(5)	11.972(1)	11.937(1)	11.911(1)
V, (Å) ³	170.52(1)	169.03(1)	167.38(1)	166.07(1)
z(Ca/Nd)	0.361(3)	0.361(5)	0.361(4)	0.360(7)
z(O2)	0.171(1)	0.170(1)	0.167(4)	0.169(5)
c/a, Å	3.184	3.187	3.188	3.190
4 - δ	4.03 ± 0.04*	3.98 ± 0.04*	3.97 ± 0.04*	3.99 ± 0.04*
		3.95 ± 0.01**		
α	+2.76	+2.76	+2.84	+2.98
R _{Br} , %	3.49	3.17	3.78	3.5
R _f , %	2.56	2.16	2.42	2.58
R _p , %	15.3	14.1	14.1	14.7

Обозначения: α — средняя степень окисления Co.

* Йодометрическое титрование.

** Восстановление водородом.

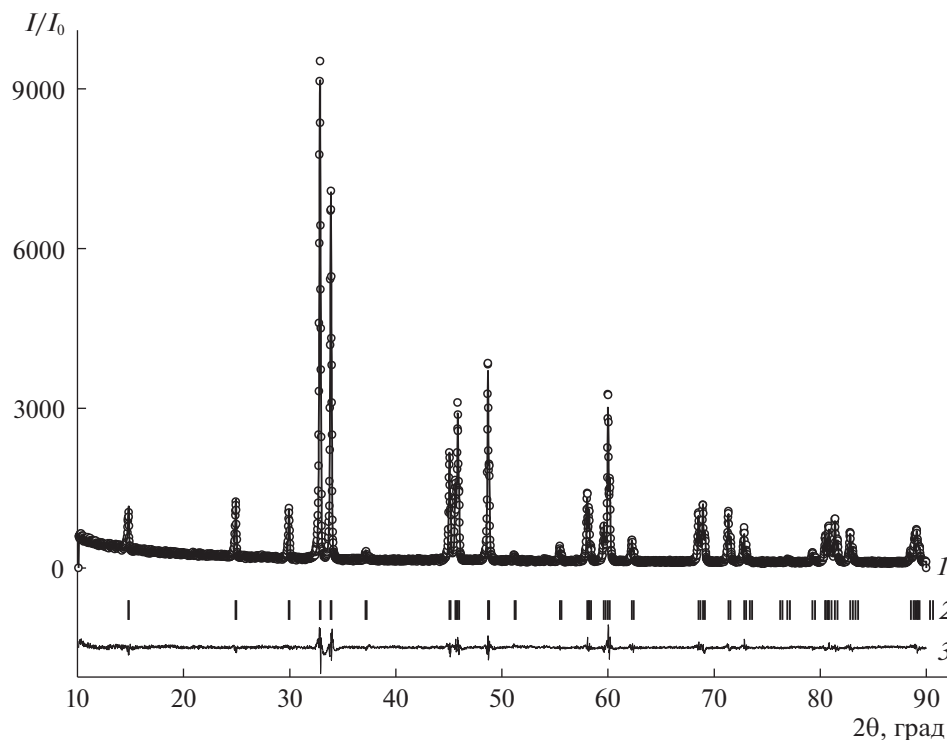


Рис. 2. Рентгенографические данные для $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр, 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl), 3 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

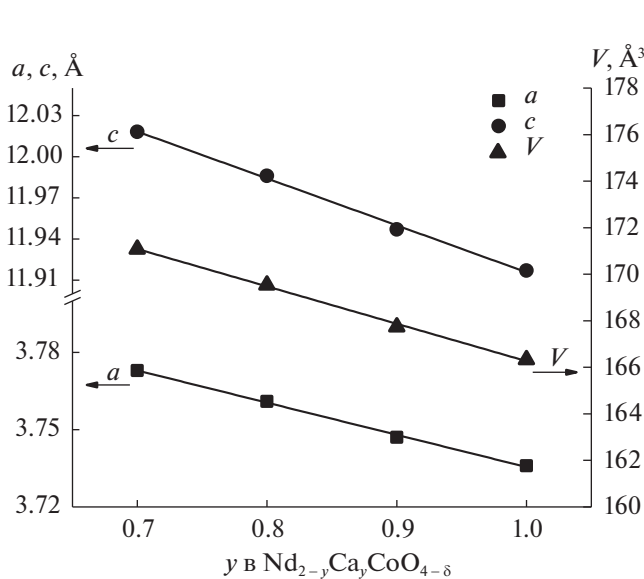


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров и объема элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$).

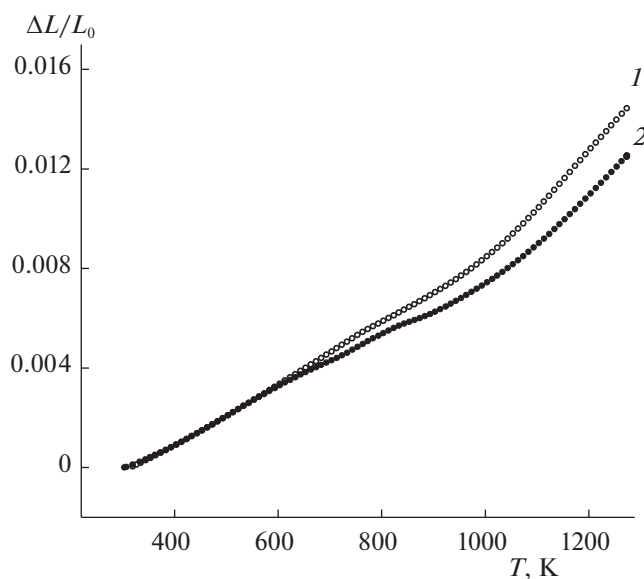


Рис. 4. Зависимости относительного линейного расширения $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($y = 0.8$ (1), 0.9 (2)) от температуры на воздухе.

Значения α_p увеличиваются при увеличении содержания кальция, замещающего неодим в $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$. Сложный нелинейный вид зависимостей $\Delta L/L_0 = f(T)$ при практически неизменном составе оксидов по кислороду может

быть связан с рядом причин. Ионы Co^{3+} в октаэдрическом окружении могут переходить из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние ($r_{\text{Co}^{3+}}(\text{LS}) = 0.685 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{HS}) = 0.75 \text{ \AA}$ [32]), возможность такого перехода описана ранее для

Таблица 3. Коэффициенты уравнений, описывающих изобарические зависимости $\frac{\Delta L}{L_0} = a + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3$ и значения средних ЛКТР для $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($y = 0.8, 0.9$) на воздухе

Коэффициенты	y	
	0.8	0.9
a	-0.00683	-0.00662
b_1	2.85413×10^{-5}	2.65162×10^{-5}
b_2	-2.77526×10^{-8}	-2.42073×10^{-8}
b_3	1.35545×10^{-11}	1.29043×10^{-11}
R^2	0.99922	0.9992
$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$ ($T = 298-1273 \text{ K}$)	14.4	15.5
$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$ ($T = 298-900 \text{ K}$)	10.87	12.3
$\alpha_p \times 10^6, \text{K}^{-1}$ ($T = 900-1273 \text{ K}$)	17.84	20.54

NdCoO_3 [33]. Возможность изменения спинового состояния ионов Ni^{3+} в родственных оксидах со структурой типа K_2NiF_4 показана в ряде недавних работ [34–36]. Однако, изучение магнитных свойств близкого по составу $\text{SmCaCoO}_{4-\delta}$ в температурном интервале 298–1173 К не подтверждает такую возможность [30]. Другой причиной, которая может приводить к анизотропному изменению параметров ячейки в оксидах со структурой типа K_2NiF_4 при увеличении температуры является процесс разупорядочения кислородной подрешетки когда атомы кислорода из слоя перовскита переходят в структурные вакансии в слое каменной соли [34, 35]:



Такой процесс не приводит к изменению нестехиометрии, однако может существенно увеличивать параметр c , и следовательно, значения ЛКТР.

Диаграмма состояния системы $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$

Для изображения диаграммы состояния четырехкомпонентной системы $\text{Nd}-\text{Ca}-\text{Co}-\text{O}$ в плоскости в изобарно-изотермических условиях удобно использовать треугольник, состав в котором выражен через мольную долю по металлическим компонентам, а вершины треугольника соответствуют равновесно существующим в этих условиях простым оксидам $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3$, CaO и CoO . Содержание кислорода при этом не определяется

Таблица 4. Состав фазовых полей диаграммы состояния системы $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$ при 1373 К на воздухе

№ области на диаграмме	Фазовый состав полей
1	NdCoO_3 и $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ ($0.0 \leq z \leq 0.1$)
2	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, NdCoO_3 и $\text{Nd}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{CoO}_{4-\delta}$
3	NdCoO_3 и $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$)
4	NdCoO_3 , CoO и $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$
5	$\text{Co}_{1-m}\text{Ca}_m\text{O}$ ($0 \leq m \leq 0.14$) и $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$
6	$\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$, $\text{Co}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{O}$ и $\text{Ca}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}$
7	$\text{Ca}_{1-n}\text{Co}_n\text{O}$ ($0.0 \leq n \leq 0.07$) и $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$
8	CaO , $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ и $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$
9	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ и $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$)

из диаграммы, а приписывается равным соответствующему термодинамически равновесному. Информация о фазовых равновесиях на стороне $\text{CaO}-\text{CoO}$ при 1373 К на воздухе взята из [21]. На основании установленных областей гомогенности твердых растворов $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ ($0.0 \leq z \leq 0.1$), $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$) и фазового состава других образцов диаграмма состояния системы $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$ при 1373 К на воздухе была разделена на 9 фазовых полей (рис. 5). Состав фазовых полей представлен в табл. 4.

Таким образом, в квазитройной системе $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$ при 1373 К на воздухе установлены границы областей существования и структура твердых растворов: $\text{Nd}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-z/2}$ с $0.0 \leq z \leq 0.1$ (пр. гр. $P-3m1$) и $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ с $0.7 \leq y \leq 1.0$ (пр. гр. $I4/mmm$). Изменение параметров элементарных ячеек $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$) при изменении содержания кальция в большей степени связано с изменением степени окисления ионов кобальта. В температурном интервале 298–1373 К на воздухе кобальтиты $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$) являются практически стехиометричными по кислороду ($\delta \approx 0$). Рассчитанные средние коэффициенты термического расширения $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{4-\delta}$ возрастают с увеличением содержания кальция. Диаграмма состояния системы $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CoO}$, построенная при 1373 К на воздухе, разделена на девять фазовых полей.

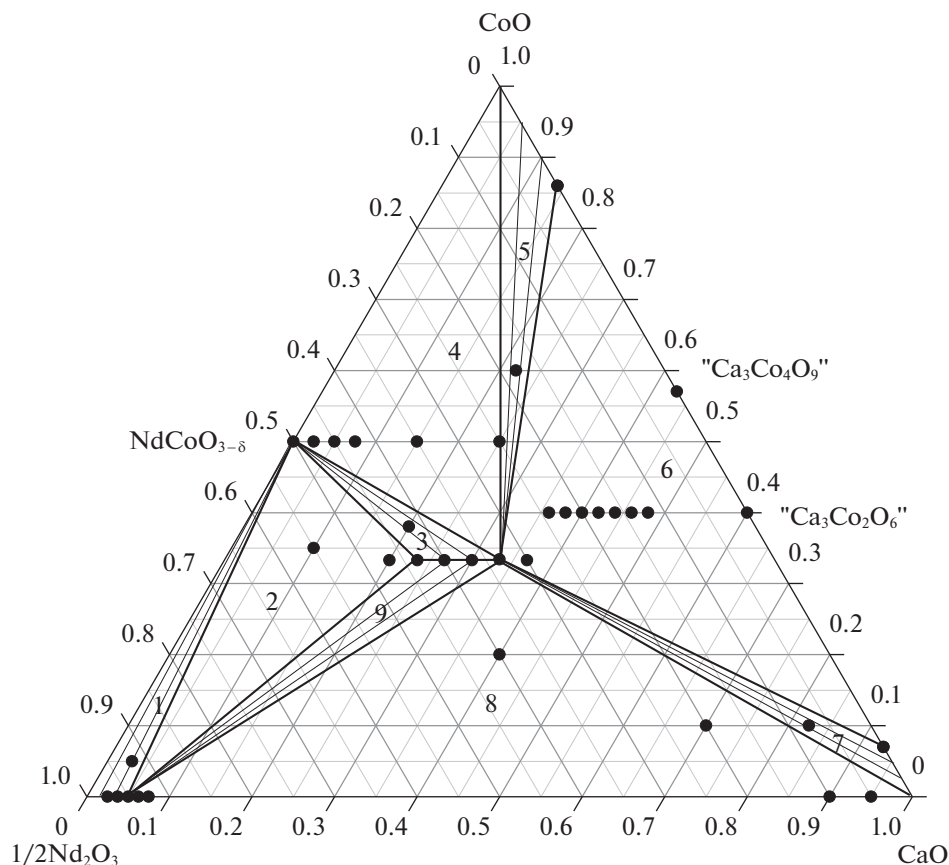


Рис. 5. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $1/2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO}$ при 1373 К на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FEUZ-2020-0052), и по постановлению № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A.Yu. et al. // J. Solid State Chem. 1988. V. 77. № 1. P. 1.
2. Hashimoto H., Kusunose T., Sekino T. // J. Alloys and Compd. 2009. V. 484. P. 246.
3. Tealdi C., Islam M.S., Fisher C.A.J. et al. // Progr. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 491.
4. Choudhary V.R., Mondal K.C. // Applied Energy. 2006. V. 83. P. 1024.
5. Malavasi L., Teadi C., Flor G. et al. // Sens. and Actuat. 2005. V. 105. P. 407.
6. Patil A., Parida S.C., Dash S. et al. // Thermochem. Acta. 2007. V. 465. P. 25.
7. Ali Z., Ahmad I., Amin B. et al. // Physica B. 2011. V. 406. P. 3800.
8. Bose M., Ghoshray A., Basu A. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 4871.
9. Книга М.В., Выговский И.И., Климентович Е.Е. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. С. 1171.
10. Kitayama K. // J. Solid State Chem. 1998. V. 137. P. 255.
11. Kitayama K. // Ibid. 1988. V. 76. № 2. P. 241.
12. Olafser A., Fjellvag H., Hauback B.C. // Ibid. 2000. V. 151. № 1. P. 46.
13. Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 630.
14. Tran H., Mehta T., Zeller M. et al. // Mat. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 2450.
15. Vidyasagar K., Gopalakrishnan J., Rao C.N.R. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1206.
16. Agilandeswari K., Ruban Kumar A. // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. № 3. P. 904.
17. Pei J., Chen G., Li X. et al. // Mat. Lett. 2009. V. 63. P. 1459.
18. Sotelo A., Rasekh Sh., Torres M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 221. P. 247.
19. Hervoches C.H., Fjellva H., Kjekshus A. et al. // Ibid. 2007. V. 180. P. 628.
20. Iwasaki K., Yamane H., Kubota S. et al. // J. Alloys and Compd. 2003. V. 358. P. 210.
21. Woermann E., Muan A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1455.
22. Jacob K.T., Gupta P. // J. Solid State Chem. 2015. V. 221. P. 57.

23. Wong-Ng W., Laws W., Talley K.R. et al. // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 215. P. 128.
24. Taguchi H., Kido H., Tabata K. // *Physica B.* 2004. V. 344. P. 271.
25. Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Kaluzhskikh M.S. et al. // *Mat. Lett.* 2012. V. 75. P. 20.
26. Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Malyshev S.A. et al. // *Mat. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 2. P. 245.
27. Thorogood G.J., Orain P., Ouvry M. et al. // *Solid State Scien.* 2011. V. 13. P. 22113.
28. Аксенова Т.В., Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Черепанов В.А. // *Журн. неорганической химии.* 2017. Т. 62. № 8. С. 1092.
29. Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V. et al. // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 202. P. 207.
30. Galayda A.P., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya. et al. // *J. Alloys and Compd.* 2017. V. 718. P. 288.
31. Wong-Ng W., Laws W., Lapidus S.H. et al. // *Solid State Scien.* 2015. V. 48. P. 31.
32. Shannon R.D. // *Acta. Cryst.* 1976. V. 32. P. 751.
33. Liu X., Prewitt C.T. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1991. V. 52. P. 441.
34. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. // *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 72905.
35. Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al. // *Solid State Sci.* 2017. V. 72. P. 134.
36. Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. et al. // *J. Alloys and Compd.* 2018. V. 753. P. 491.