

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.344.4:546.657'43'73'72

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ
ОКСИДОВ (Nd,Ba)(Co,Fe)O_{3-δ}© 2023 г. Т. В. Аксенова^{а,*}, Н. Е. Волкова^а, В. С. Легонькова^а, В. А. Черепанов^а^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Определены области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов состава Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}. В зависимости от концентрации введенного бария оксиды Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} кристаллизуются в орторомбически искаженной ($x = 0.05$, пр. гр. *Pbnm*), кубической ($0.6 \leq x \leq 0.9$, пр. гр. *Pm-3m*) структуре перовскита или структуре двойного слоистого перовскита NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} ($0.0 \leq x \leq 1.4$, пр. гр. *P4/mmm*). Построены зависимости параметров элементарных ячеек от состава твердых растворов Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}. Показано, что величина кислородной нестехиометрии Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, определенная методом термогравиметрического анализа в интервале 298–1373 К на воздухе, увеличивается с ростом содержания бария и кобальта. Средние значения коэффициентов термического расширения оксидов Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} ($0.8 \leq x \leq 0.9$ и $0.7 \leq y \leq 0.9$) заметно увеличиваются с ростом температуры от $(13.5–14.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 300–700 К до $(23.2–26.2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 700–1373 К.

Ключевые слова: сложные оксиды, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура, термогравиметрия, кислородная нестехиометрия, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044453722120020, **EDN:** BAJSQТ

Неослабевающий интерес к оксидным материалам со структурой типа перовскита на основе LnMeO_{3-δ} (Ln = РЗЭ/ЩЗЭ, Me = Mn, Fe, Co, Ni) ставит задачи по изучению их термодинамической стабильности, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, термических и электрических свойств. Частичное замещение катионов в А- и/или В-подрешетках позволяет существенно изменять физико-химические свойства оксидов, требуемые для практического использования.

Для кобальтитов с Ln = Pr–Ho ранее было показано, что введение бария в позицию РЗЭ не приводит к образованию твердых растворов Ln_{1-x}Ba_xCoO_{3-δ}, а при $x = 0.5$ формируется слоистая структура LnBaCo₂O_{5+δ} (так называемая 112-фаза), в которой наблюдается упорядоченное расположение катионов Ln и Ba вдоль оси *c* [1–4]. Широкая область гомогенности по кислороду $0.0 \leq \delta < 1.0$ реализуется путем преимущественной локализации вакансий кислорода в слоях (LnO_δ), в то время как слои (BaO) остаются комплектами. Такие особенности структуры обеспечивают высокую электронно-ионную проводимость, что

делает эти материалы перспективными для использования в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [5–9]. Хотя аналогичные двойные слоистые ферриты (типа 112) LnBaFe₂O_{5+δ} получают лишь при достаточно низком парциальном давлении кислорода ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-15}$ атм) [10, 11] было показано, что структура двойных слоистых перовскитов сохраняется на воздухе при частичном замещении кобальта на железо LnBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (Ln = Nd, Sm, Gd) [12–15]. Область гомогенности твердого раствора NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} со слоистой тетрагональной структурой ($a_p \times a_p \times 2a_p$) при 1373 К на воздухе ограничивается $x = 1.4$ [15]. Структура оксидов NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} с большим содержанием железа ($x = 1.5$ и 2.0), полученных при 1473 К и отожженных в течение 6 ч при 1173 К была кубической [12]. Увеличение содержания железа в NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ} приводит к увеличению содержания кислорода ($5 + \delta$) и уменьшению значений коэффициентов термического расширения [12, 15].

Ведение бария в А-подрешетку ферритов $\text{LnFeO}_{3-\delta}$ в условиях воздуха ($P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм), в случае крупных РЗЭ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) приводит к образованию твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ со статистически распределенными катионами Ln и Ba в А-подрешетке [16–19], а в случае РЗЭ меньших радиусов – к формированию упорядоченных слоистых структур. Для $\text{Ln} = \text{Sm}$ установлено образование упорядоченной пятислойной структуры, которая может быть представлена формулой $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ с $\varepsilon = 0.125$ (или $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{2.85}$ при пересчете на простой перовскит) [20]. В отличие от двойного перовскита типа 112, в пятислойном наблюдается чередование и слоев, содержащих только атомы РЗЭ или бария, и также смешанных слоев РЗЭ и бария вдоль оси c в последовательности: $\text{Ln}-\text{Ba}-(\text{Ln}, \text{Ba})-(\text{Ln}, \text{Ba})-\text{Ba}-\text{Ln}$. Кроме того, было показано, что вакансии кислорода преимущественно концентрируются в слоях $\text{FeO}_{2-\delta}$, расположенных между смешанными (Sm/Ba) слоями. Для $\text{Ln} = \text{Nd}$, имеющего радиус, промежуточный между Pr и Sm, формирование упорядоченной пятислойной структуры реализуется при $\varepsilon = 0$ ($\text{Nd}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$) и $\varepsilon = 0.25$ ($\text{Nd}_{0.35}\text{Ba}_{0.65}\text{FeO}_{3-\delta}$), однако только в ограниченных микродоменах, распределенных в матрице с неупорядоченным распределением катионов в А-позициях, в то время как в $\text{Nd}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ подобных доменов не наблюдалось [18, 19]. Таким образом, ферриты неодима и бария занимают промежуточное положение между неупорядоченными и упорядоченными слоистыми ферритами. Во всех случаях частичное замещение железа на кобальт стабилизировало формирование пятислойной упорядоченной структуры, а в случае $\text{Ln} = \text{Eu}$ являлось неперемным условием [21].

Области гомогенности в ряду $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе $0.0 \leq x \leq 0.05$ (пр. гр. *Pnma*) и $0.6 \leq x \leq 0.7$ (пр. гр. *Pm-3m*) были определены в нашей недавней работе [22]. Для двойных перовскитов (типа 112) была показана возможность варьирования соотношения РЗЭ и бария, по крайней мере, для $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [23], или наличие дефицита катионов в А-положении ($\text{Ln}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ или $\text{LnBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$) [24–28].

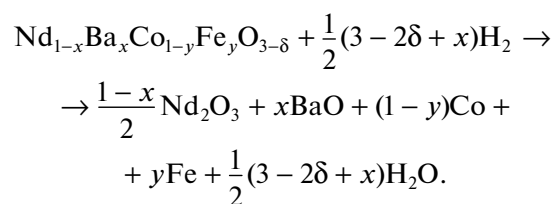
Таким образом, одновременное варьирование соотношения Nd/Ba в А-подрешетке и Fe/Co в В-подрешетке может существенным образом влиять на кристаллическую структуру, а, следовательно, и свойства образующихся оксидов. Настоящая работа посвящена изучению влияния степени замещения на область гомогенности, кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и термические свойства оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы с составами, соответствующими формуле $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, готовили по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид неодима Nd_2O_3 (НО-Л), карбонат бария BaCO_3 (“ос.ч.”), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов при 1373 К в течение 12 ч и при 773 К в течение 5 ч, соответственно, оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) и металлический кобальт. Металлический Co получали восстановлением Co_3O_4 при 673–973 К в потоке водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 60–80 ч с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением образцов от 1373 К до комнатной температуры со скоростью 1 К/мин на воздухе.

Фазовый состав исследуемых оксидов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометров Inel Equinox 3000 с позиционно-чувствительным детектором в CuK_α -излучении (интервал углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, выдержка 60 мин) и Shimadzu XRD 7000 в CuK_α -излучении с применением монохроматора из пиролитического графита (интервал углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, шаг 0.02° , выдержка в точке 2 с). Структурные параметры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof”.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе STA 409 PC Luxx, позволяющем фиксировать изменения массы образца в зависимости от T и P_{O_2} , в динамическом режиме со скоростью нагрева/охлаждения 2 К/мин в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. Для определения абсолютного содержания кислорода в исследуемых оксидах использовали метод полного восстановления образцов водородом (5% N_2 + 95% H_2) при 1423 К в термогравиметрической установке до оксидов Nd_2O_3 , BaO и металлических кобальта Co и железа Fe по реакции:



Измерения относительного расширения керамических брусков при изменении температуры на воздухе проводили на dilatометре DIL 402 C в интервале 298–1373 К со скоростью нагрева/охлаждения 3 К/мин. Для этого порошки оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ прессовали в бруски размером $4 \times 4 \times 25$ мм и спекали при 1473 К на воздухе

Таблица 1. Области гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$ и $0.0 \leq y \leq 0.9$), медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе

| x | y | Структура | Литература |
|------|---------|--|------------------|
| 0.0 | 0.0–1.0 | орторомбическая (пр. гр. <i>Pbnm</i>) | [29] |
| 0.05 | 0.7–1.0 | | Настоящая работа |
| 0.5 | 0.0–0.7 | тетрагональная (пр. гр. <i>P4/mmm</i>) | [15] |
| 0.6 | 0.9–1.0 | кубическая (пр. гр. <i>Pm-3m</i>) | Настоящая работа |
| 0.7 | 0.7–1.0 | | |
| 0.8 | 0.5–0.9 | | |
| 0.9 | 0.3–0.9 | | |

в течение 24 ч, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 1 К/мин. Относительная плотность керамических образцов составляла 90–93% от теоретически возможной. Погрешность измерения изменения длины образца не превышала 0.01 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Область гомогенности и структура твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Для установления области гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ было приготовлено 52 образца с различным соотношением металлических

компонентов. По результатам РФА установлено, что кристаллическая структура оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания бария (x) (см. табл. 1).

Дифрактограммы однофазных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0.05$ и $0.7 \leq y \leq 1.0$, подобно ферриту $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ [22], были проиндексированы в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. *Pbnm*). На рис. 1а в качестве примера представлена дифрактограмма $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, уточненные параметры элементарных ячеек $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$) приведены в табл. 2.

Известно, что ионы Fe^{3+} в ферритах РЗЭ при комнатной температуре находятся в высоко-спиновом (HS) состоянии, тогда как спиновое состояние ионов Co^{3+} может варьироваться в зависимости от природы РЗЭ. При 298 К в $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ ионы кобальта в низко-спиновом (LS) и высоко-спиновом (HS) состояниях сосуществуют, однако при уменьшении радиуса РЗЭ переход (LS) \rightarrow (HS) смещается в область более высоких температур [30–32]. Линейное увеличение параметров и объема элементарных ячеек $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ при увеличении содержания железа (рис. 2) соответствует большему радиусу ионов железа ($r_{\text{Fe}^{3+}}(\text{HS}) = 0.645 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) по сравнению с радиусом ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}}(\text{LS}) = 0.545 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{3+}}(\text{HS}) = 0.61 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) [33]. Для того, чтобы сопоста-

Таблица 2. Структурные параметры твердых растворов $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$), медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе (пр. гр. *Pbnm*)

| y | Nd/Ba (x; y; 0.25) | O1 (x; y; 0.25) | O2 (x; y; z) | Fe/Co (0.5; 0; 0) |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|--------------|-------------------|
| | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| a, Å | 5.426(1) | 5.441(1) | 5.449(1) | 5.462(1) |
| b, Å | 5.500(1) | 5.526(1) | 5.548(1) | 5.568(1) |
| c, Å | 7.703(1) | 7.729(1) | 7.746(1) | 7.765(1) |
| V, (Å) ³ | 229.92(2) | 232.40(2) | 234.20(2) | 236.21(2) |
| x (Nd/Ba) | –0.0095(5) | –0.0089(3) | –0.0094(3) | –0.0091(3) |
| y (Nd/Ba) | 0.0415(3) | 0.0421(2) | 0.0435(2) | 0.0430(2) |
| x (O1) | 0.056(6) | 0.075(3) | 0.069(3) | 0.069(3) |
| y (O1) | 0.485(3) | 0.484(2) | 0.477(2) | 0.477(2) |
| x (O2) | 0.281(4) | 0.282(2) | 0.283(2) | 0.280(2) |
| y (O2) | 0.288(3) | 0.291(2) | 0.273(2) | 0.274(2) |
| z (O2) | 0.044(2) | 0.041(1) | 0.049(1) | 0.045(1) |
| R _{B_r} , % | 7.99 | 5.60 | 4.27 | 5.46 |
| R _f , % | 6.53 | 5.17 | 5.48 | 5.84 |
| R _p , % | 12.7 | 8.26 | 7.99 | 8.21 |

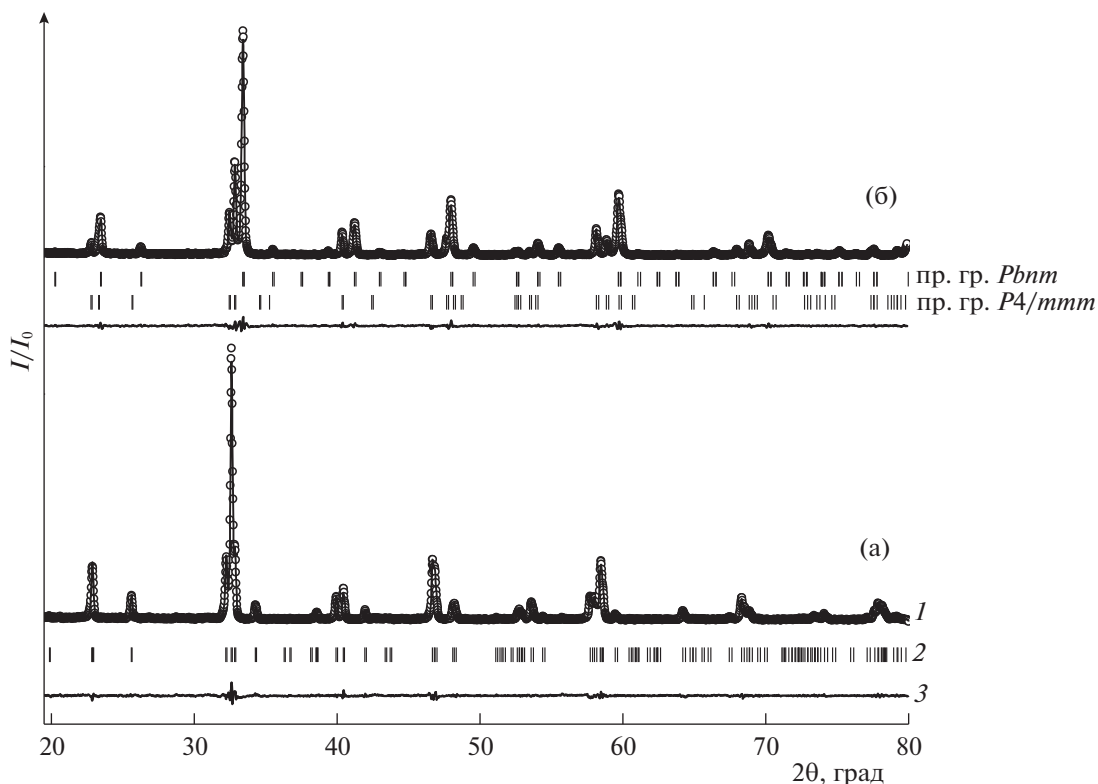


Рис. 1. Рентгенографические данные для $\text{Nd}_{1-x}\text{VaxCo}_{1-y}\text{FeyO}_{3-\delta}$ с $x = 0.05$ и $y = 0.9$ (а) и $x = 0.2$ и $y = 0.9$ (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр; 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl); 3 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

вить изменение параметров элементарной ячейки при изменении отношения Co/Fe с расчетными значениями, при использовании ион-

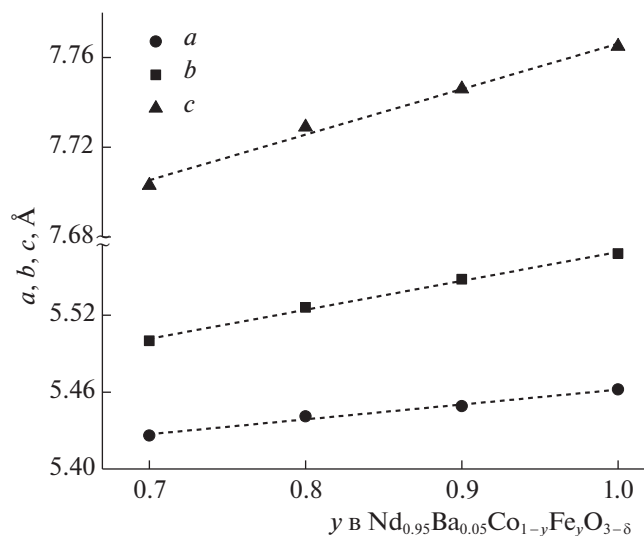


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{0.95}\text{VaxCo}_{1-y}\text{FeyO}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$).

ных радиусов кобальта в различных спиновых состояниях, экспериментально определенные значения были преобразованы к псевдокубической ячейке. Изменение параметра псевдокубической ячейки при уменьшении содержания кобальта ($\Delta a = a_{\text{псевдокуб}}(\text{Nd}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}) - a_{\text{псевдокуб}}(\text{Nd}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta})$), полученные из экспериментальных данных, в сравнении с расчетными зависимостями приведены на рис. 3. За точку отсчета взят параметр псевдокубической ячейки феррита $\text{Nd}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$. Из рисунка видно, что в твердом растворе, обогащенном железом $\text{Nd}_{0.95}\text{Va}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \geq 0.7$), кобальт, по-видимому, имеет смешанное спиновое состояние.

На рентгенограммах образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{VaxCo}_{1-y}\text{FeyO}_{3-\delta}$, состав которых находится за пределами области гомогенности ($0.1 \leq x \leq 0.4$ и $0.0 \leq y \leq 0.9$) зафиксированы рефлексы второй фазы – твердого раствора на основе слоистого кобальтита $\text{Nd-VaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с тетрагональной структурой пр. гр. $P4/mmm$ (рис. 16). Область существования твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{VaxCo}_{1-y}\text{FeyO}_{3-\delta}$ с орторомбической структурой существенно меньше, чем у

определенной для аналогичных оксидов в системе с празеодимом $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [34]. Это можно объяснить большей разностью радиусов неодима ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.27 \text{ \AA}$, к.ч. = 12) и бария ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.61 \text{ \AA}$, к.ч. = 12) [33] по сравнению с разностью радиусов между празеодимом и барием и, следовательно, невозможностью образования протяженных рядов твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me = Fe, Co) [22, 35].

Увеличение содержания бария в А-подрешетке до $x = 0.6$ вновь приводит к образованию однофазных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (см. табл. 1). Ранее методом просвечивающей электронной микроскопии для оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.6, y = 0.7$ и 0.6) показана возможность формирования пятислойной структуры $a_p \times a_p \times 5a_p$ с последовательным чередованием вдоль оси c слоев Nd–Ba–(Nd,Ba)–(Nd,Ba)–Ba–Nd [18, 19], по крайней мере, в отдельных микродоменах. Из-за эффекта двойникования кристаллитов в ортогональных направлениях зафиксировать образование этой сверхструктуры методом РФА не представляется возможным. Дифрактограммы обогащенных барием оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.6 \leq x \leq 0.9$ были проиндексированы в рамках кубической решетки (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), что согласуется с результатами работы [34]. В качестве примера, на рис. 4а приведены рентгенографические данные для $\text{Nd}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

Уточненные методом Ле-Бейла параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) приведены в табл. 3. Замещение ионов Nd^{3+} ($r = 1.27 \text{ \AA}$) [33] большими по размеру ионами Ba^{2+} ($r = 1.61 \text{ \AA}$) [33] приводит к значительному увеличению параметров и объема элементарных ячеек оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) (рис. 5). Введение железа в позицию кобальта способствует уменьшению параметров решетки в большей степени для составов с $x = 0.9$ (рис. 5). Как будет рассмотрено ниже, с увеличением содержания железа возрастает доля ионов Fe^{4+} ($r = 0.585 \text{ \AA}$) [33], что приводит к уменьшению длины связи Fe–O, и как следствие, к уменьшению параметров элементарных ячеек.

Области стабильности различных типов твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, медленно охлажденных с 1373 К на воздухе до комнатной температуры, представлены на рис. 6. Границы области гомогенности кобальтитов $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ранее определены в нашей работе [15]. Частично замещенные железом кобальтиты $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 1.4$ и кристаллизуются в тетрагональной

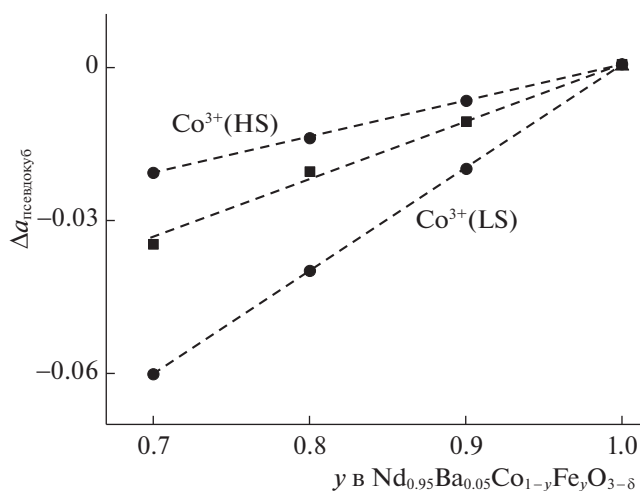


Рис. 3. Изменение параметра псевдокубической ячейки, рассчитанные из экспериментальных данных (■) и ионных радиусов [33] железа и кобальта (●) от состава твердого раствора $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.7 \leq y \leq 1.0$).

ячейке $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$) [15]. Фазовые равновесия в квазибинарных разрезах $\text{NdMeO}_{3-\delta}$ – $\text{BaMeO}_{3-\delta}$ (Me = Fe, Co), $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ и $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, представляющих собой сечение $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ диаграммы состояния в форме квадрата, подробно изучены нами ранее [22, 29, 34, 35]. С учетом информации о возможности отклонений от стехиометрии в А-подрешетке при сохранении структуры двойного перовскита $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.0$ – 0.3) [23] нами дополнительно исследована возможность образования нестехиометричных по А-подрешетке твердых растворов на основе слоистого перовскита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Для этого были приготовлены образцы с номинальными составами $\text{Nd}_{0.96}\text{Ba}_{1.04}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Nd}_{0.48}\text{Ba}_{0.52}\text{CoO}_{3-\delta}$) и $\text{Nd}_{1.04}\text{Ba}_{0.96}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Nd}_{0.52}\text{Ba}_{0.48}\text{CoO}_{3-\delta}$). Рентгенограммы гомогенизированных образцов показали, что помимо основной фазы двойного перовскита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в первом присутствовало небольшое, но фиксируемое количество $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, а во втором — $\text{NdCoO}_{3-\delta}$. Такой результат свидетельствует о том, что, если нарушение стехиометрического состава $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ по неодиму и барию возможно, то область гомогенности очень узка.

Поскольку шаг по составам при изучении системы $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ в предыдущей работе [34] был достаточно широкий, то для проверки границ области гомогенности кубических оксидов $\text{BaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ были приготовлены образцы с

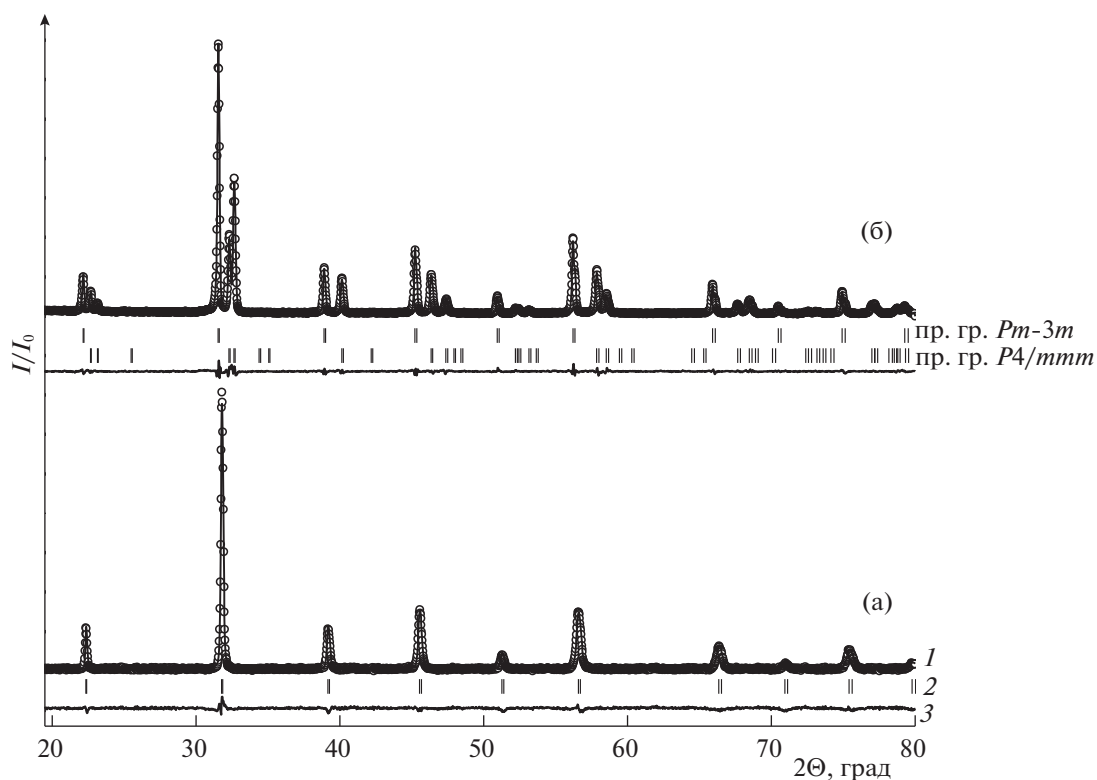


Рис. 4. Рентгенографические данные для $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ с $x = 0.8$ и $y = 0.8$ (а) и $x = 0.7$ и $y = 0.3$ (б), обработанные по методу Ритвелда. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр; 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl); 3 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

$y = 0.55$ и 0.85 . Согласно данным РФА, оба гомогенизированных образца были двухфазными; их фазовый состав соответствовал результатам, представленным в [34]. Значения областей гомогенности и тип структуры оксидов, образующихся

в рассмотренных рядах, приведены в табл. 4. Из рис. 6 видно, что уменьшение концентрации неодима от 0.4 до 0.1 приводит к увеличению растворимости кобальта вследствие взаимного влияния изменения содержания кислорода и средней степени окисления $3d$ -металлов в оксидах.

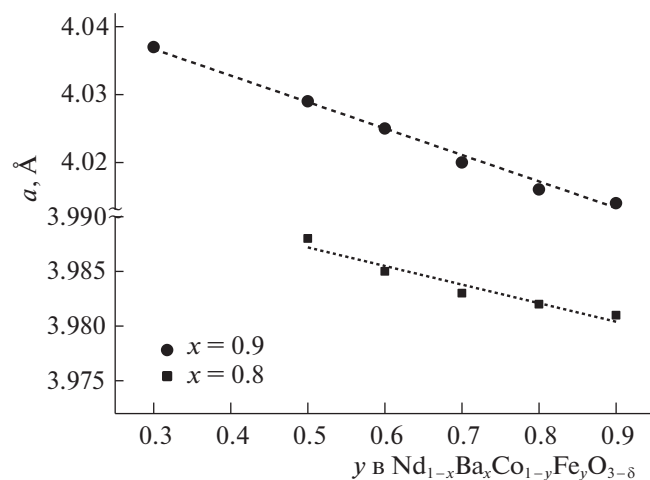


Рис. 5. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Кислородная нестехиометрия оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

На рис. 7 демонстрируются температурные зависимости содержания кислорода в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.7 \leq x \leq 0.9$ и $y = 0.7$ и $x = 0.8$ и $0.5 \leq y \leq 0.9$. Отметим, что при фиксированном содержании железа ($y = 0.7$) и постепенном замещении неодима на барий содержание кислорода в образцах существенно уменьшается (табл. 5). Это связано с тем, что внедряемый в А-подрешетку перовскита Ba^{2+} становится акцептором электронов (Ba'_{Nd} по номенклатуре Крёгера–Винка), что способствует образованию дополнительного количества положительно заряженных кислородных вакансий ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок (h), компенсирующих избыточный отрицательный заряд акцепторных дефектов. При постоянной концентрации неодима (1 –

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$), медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе (пр.гр. $Pm-3m$)

| x | y | a, Å | V, Å ³ | R-факторы, % | | |
|-----|-----|----------|-------------------|-----------------|----------------|----------------|
| | | | | R _{Br} | R _f | R _p |
| 0.6 | 0.9 | 3.934(1) | 60.88(2) | 0.291 | 0.203 | 8.00 |
| 0.7 | 0.9 | 3.951(1) | 61.69(1) | 0.237 | 0.213 | 8.27 |
| | 0.8 | 3.949(1) | 61.58(1) | 0.476 | 0.48 | 7.85 |
| | 0.7 | 3.949(1) | 61.59(1) | 1.21 | 0.898 | 9.7 |
| 0.8 | 0.9 | 3.981(1) | 63.09(1) | 0.536 | 0.597 | 6.30 |
| | 0.8 | 3.982(1) | 63.14(1) | 0.80 | 0.486 | 12.6 |
| | 0.7 | 3.983(1) | 63.21(1) | 1.49 | 1.32 | 8.05 |
| | 0.6 | 3.985(1) | 63.32(1) | 0.79 | 0.547 | 12.5 |
| 0.9 | 0.5 | 3.988(1) | 63.45(1) | 0.75 | 0.797 | 7.71 |
| | 0.9 | 4.014(1) | 64.69(1) | 1.26 | 1.25 | 10.2 |
| | 0.8 | 4.016(1) | 64.78(1) | 2.18 | 2.25 | 6.71 |
| | 0.7 | 4.020(1) | 65.00(1) | 0.94 | 0.924 | 10.2 |
| | 0.6 | 4.025(1) | 65.22(1) | 1.42 | 1.06 | 10.9 |
| | 0.5 | 4.029(1) | 65.42(1) | 0.785 | 0.561 | 7.55 |
| | 0.3 | 4.037(1) | 65.80(1) | 0.806 | 0.536 | 6.85 |

x = 0.2) и увеличении содержания железа содержание кислорода в оксидах возрастает. Это связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом

($\Theta_{Fe} = 1.64$; $\Theta_{Co} = 1.7$ [36]) служит донором электронов (Fe_{Co}^{\bullet}) и, следовательно, препятствует образованию вакансий кислорода в структуре оксида. Поскольку средняя степень окисления

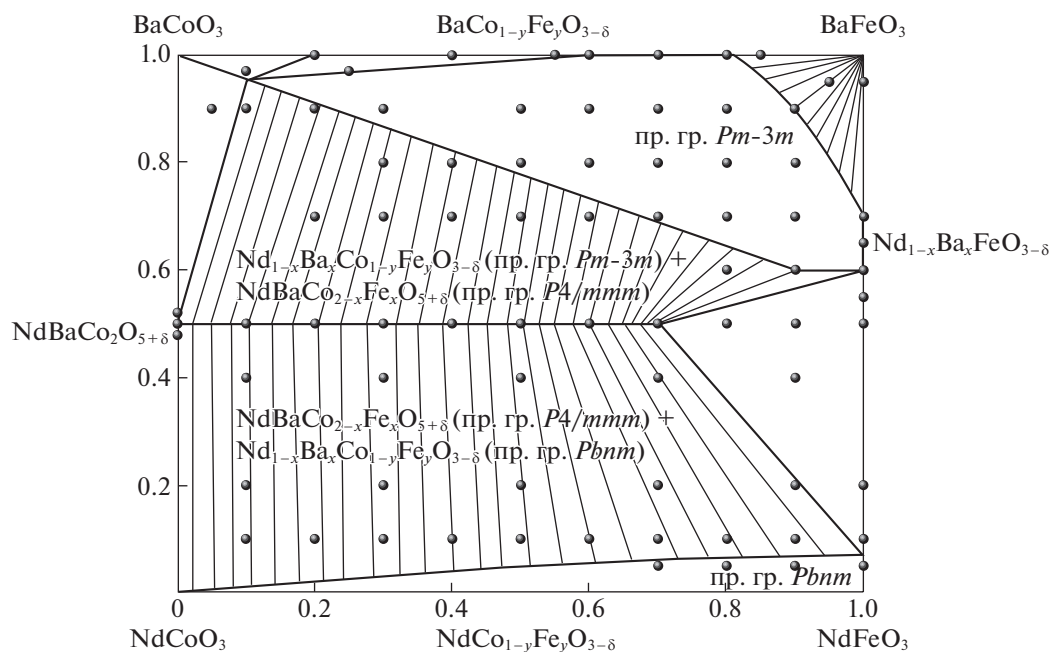


Рис. 6. Области стабильности твердых растворов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$.

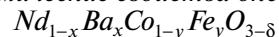
Таблица 4. Состав и структура стабильных оксидов, образующихся в квазидвойных системах

| Система | Формула | Симметрия | Ссылка |
|---|--|---|--------|
| $\text{NdCoO}_{3-\delta}-\text{BaCoO}_{3-\delta}$ | $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | Тетрагональная пр. гр. $P4/mmm$ | [35] |
| $\text{NdFeO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_{3-\delta}$ | $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.5$ с $0.6 \leq x \leq 0.7$ | Орторомбическая пр. гр. $Pnma$ Кубическая пр. гр. $Pm-3m$ | [22] |
| $\text{NdCoO}_{3-\delta}-\text{NdFeO}_{3-\delta}$ | $\text{NdCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq y \leq 1.0$ | Орторомбическая пр. гр. $Pbnm$ | [29] |
| $\text{BaCoO}_{3-\delta}-\text{BaFeO}_{3-\delta}$ | $\text{BaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0.2$ с $0.6 \leq x \leq 0.8$ | 5H-гексагональная пр. гр. $P-3m1$ Кубическая пр. гр. $Pm-3m$ | [34] |

3d-металлов больше 3+, то часть ионов 3d-металлов (кобальта и/или железа) должна находиться в степени окисления 4+. Логично предположить, что в первую очередь степень окисления будут повышать ионы более электроположительного элемента – железа, демонстрируя переменную степень окисления $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Аналогичные выводы были сделаны при рассмотрении родственной системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [37, 38]. Используя условие электронейтральности и значения содержания кислорода в твердых растворах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ при комнатной температуре на воздухе, несложно рассчитать содержание ионов железа в различных степенях окисления Fe^{3+} и Fe^{4+} (табл. 5). Увеличение концентрации железа незначительно увеличивает со-

держание кислорода в твердых растворах $\text{Nd}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, однако оказывает большее влияние на соотношение 3d-металлов в различных степенях окисления. С ростом содержания введенного железа средняя степень окисления 3d-металлов и доля ионов Fe^{4+} заметно увеличиваются.

Термические свойства оксидов



Зависимости относительного линейного расширения $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.8; 0.9$ и $y = 0.7; 0.9$) от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают. На рис. 8 пред-

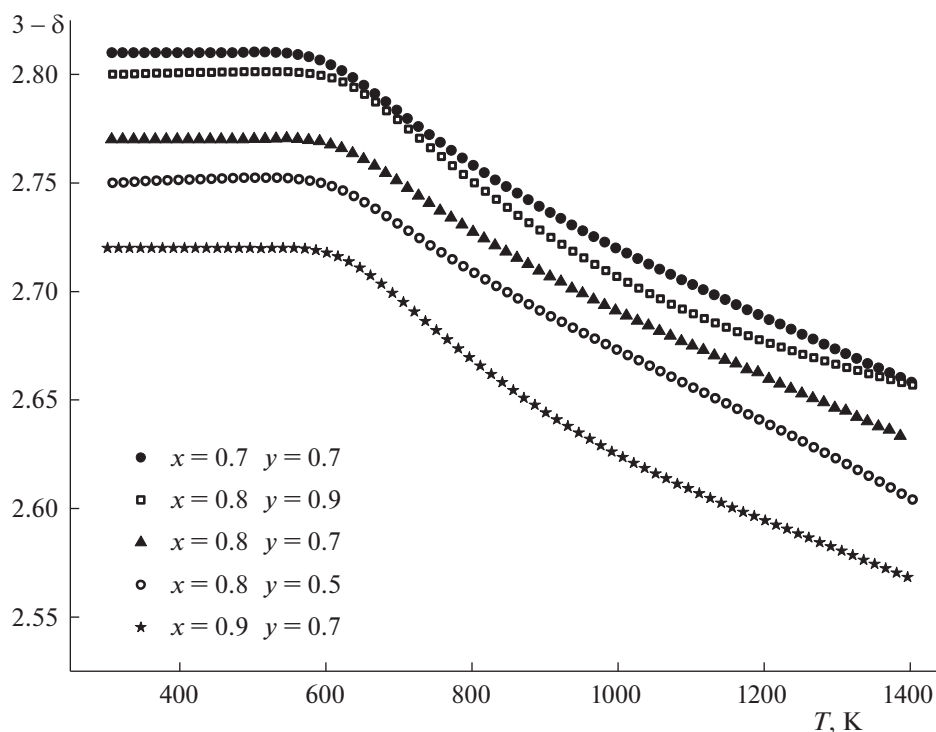
**Рис. 7.** Зависимости изменения содержания кислорода в оксидах $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

Таблица 5. Содержание кислорода, средняя степень окисления $3d$ -металлов (z_{Me}), средняя степень окисления ионов железа (z_{Fe}) и химическая формула твердых растворов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ при 298 К на воздухе

| x | y | $3 - \delta$ | z_{Me} | z_{Fe} | Формула |
|-----|-----|-----------------|----------|----------|---|
| 0.7 | 0.7 | 2.81 ± 0.01 | 3.32 | 3.46 | $Nd_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.3}^{3+}Fe_{0.38}^{3+}Fe_{0.32}^{4+}O_{2.81}$ |
| 0.8 | 0.9 | 2.80 ± 0.01 | 3.40 | 3.44 | $Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.1}^{3+}Fe_{0.5}^{3+}Fe_{0.4}^{4+}O_{2.8}$ |
| 0.8 | 0.7 | 2.77 ± 0.01 | 3.34 | 3.48 | $Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.3}^{3+}Fe_{0.36}^{3+}Fe_{0.34}^{4+}O_{2.77}$ |
| 0.8 | 0.5 | 2.75 ± 0.01 | 3.30 | 3.60 | $Nd_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.5}^{3+}Fe_{0.2}^{3+}Fe_{0.3}^{4+}O_{2.75}$ |
| 0.9 | 0.7 | 2.72 ± 0.01 | 3.34 | 3.48 | $Nd_{0.1}Ba_{0.9}Co_{0.3}^{3+}Fe_{0.36}^{3+}Fe_{0.34}^{4+}O_{2.72}$ |

ставлены кривые $\Delta L/L_0 = f(T)$, полученные в режиме охлаждения. Характер зависимостей термического расширения оксидов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, имеет заметный изгиб вблизи 700 К и аналогичен наблюдаемому в родственных системах $Ln_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($Ln = PЗЭ$, $Me = Sr, Ba$) [15, 37, 38]. Поэтому зависимости относительного удлинения керамических брусков исследованных оксидов были обработаны двумя линейными участками. На низкотемпературном участке до 700 К содержание кислорода в оксидах $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ остается практически неизменным, и вклад в относительное удлинение образцов вносит только термическая составляющая, связанная с колебанием атомов в узлах кристаллической решетки. Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному увеличению наклона зависимостей $\Delta L/L_0 = f(T)$, что соответствует появлению второго вклада, называемого “химическим расширением”. Появление этого второго вклада связано с выходом кислорода из кристаллической решетки оксидов и, как следствие, уменьшением средней степени окисления $3d$ -металлов. Значения линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР) в двух температурных интервалах приведены в табл. 6. Отметим, что при $T < 700$ К значение ЛКТР в пре-

делах ошибки не зависит от состава твердого раствора $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ и составляет в среднем $14.2 \times 10^{-6} K^{-1}$. В высокотемпературном интервале 700–1373 К величина КТР мало зависит от содержания железа, но заметно возрастает с увеличением концентрации введенного бария от $23.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ до $26.2 \times 10^{-6} K^{-1}$. Это хорошо коррелирует с заметно большим влиянием концентрации бария на содержание кислорода по сравнению с влиянием на него изменения соотношения кобальта и железа. В предположении того, что термическая составляющая, связанная с колебаниями атомов решетки, при $T > 700$ К имеет тот же линейный характер, из общих зависимостей $\Delta L/L_0$ были вычленены химические составляющие расширения ($\Delta L/L_0$)_{хим} (см. врезку рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложные оксиды $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ в зависимости от содержания бария, замещающего неодим, кристаллизуются в орторомбически искаженной перовскитоподобной ($x = 0.05$, пр. гр. *Pbnm*), кубической ($0.6 \leq x \leq 0.9$, пр. гр. *Pm-3m*) ячейке или структуре двойного слоистого перовскита $NdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.4$, пр. гр. *P4/mmm*). Показано, что область гомогенности, связанная с нарушением стехиометрии по Nd и Ba, в структуре двойного перовскита пренебрежимо мала. Изменения параметров элементарных ячеек кубических оксидов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ при изменении содержания железа в большей степени связано с изменением степени окисления ионов $3d$ -металлов, а при изменении содержания бария – с размерным эффектом. В температурном интервале 298–1373 К на воздухе содержание кислорода в оксидах $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ уменьшается с увеличением концентрации бария и/или кобальта в образцах. Рассчитанные значения коэффициентов термического расширения $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 0.9$ и $0.7 \leq y \leq 0.9$) в интервале 298–700 К на воздухе мало зависят от состава твердого раствора и существенно возрас-

Таблица 6. Значения линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР) оксидов $Nd_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ на воздухе

| x | y | T, K | $\alpha_p \times 10^6, K^{-1}$ | R^2 |
|-----|-----|----------|--------------------------------|---------|
| 0.8 | 0.9 | 300–700 | 14.5 ± 0.1 | 0.99729 |
| | | 700–1373 | 23.2 ± 0.1 | 0.99995 |
| 0.8 | 0.7 | 300–700 | 14.4 ± 0.1 | 0.9957 |
| | | 700–1373 | 23.8 ± 0.1 | 0.99917 |
| 0.9 | 0.9 | 300–700 | 14.2 ± 0.1 | 0.99743 |
| | | 700–1373 | 26.0 ± 0.1 | 0.9997 |
| 0.9 | 0.7 | 300–700 | 13.5 ± 0.1 | 0.99809 |
| | | 700–1373 | 26.2 ± 0.1 | 0.99967 |

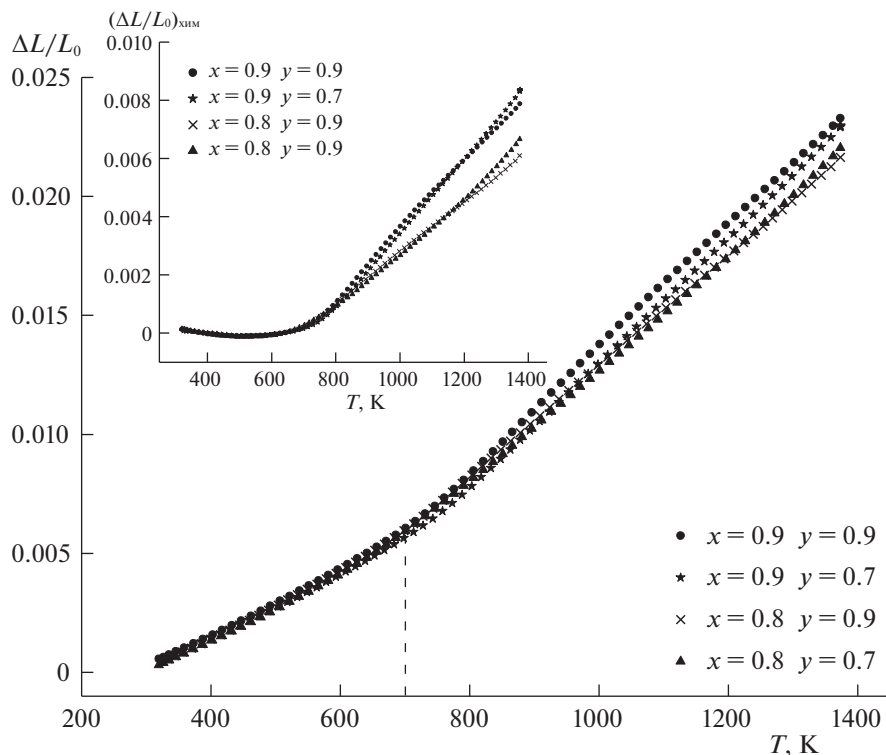


Рис. 8. Зависимости относительного линейного расширения $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе. На врезке зависимости химического расширения оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

тают с увеличением концентрации бария в интервале 700–1373 К.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2019-1924).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maignan A., Martin C., Pelloquin D. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247.
- Anderson P.S., Kirk C.A., Knudsen J. et al. // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1149.
- Pralong V., Caignaert V., Herbert S. et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1879.
- Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Цветков Д.С. и др. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 493.
- Kim J.H., Manthiram A. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. B385.
- Jarry A., Luetkens H., Pashkevich Y.G. et al. // Phys. B. 2009. V. 404. P. 765.
- Zhao L., He B., Zhiqin X. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 753.
- Burley J.C., Mitchel J.F., Short S. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 170. P. 339.
- Donazzi A., Pelosato R., Cordaro G. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 573.
- Karen P., Woodward P.M. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 789.
- Karen P., Woodward P.M., Santhosh P.N. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 167. P. 480.
- Kim Y.N., Kim J.-H., Manthiram A. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 6411.
- Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. // J. Solid State Chem. 2013. V. 199. P. 154.
- Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. et al. // Ibid. 2013. V. 204. P. 219.
- Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya. et al. // Solid State Ionics. 2011. V. 188. P. 53.
- Yan J., Jiang Sh., Song T. et al. // Biomass and Bioener. 2021. V.151. P. 106154.
- Sun L., Qin H., Wang K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 125. P. 305.
- Волкова Н.Е., Урусова А.С., Гаврилова Л.Я. и др. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 8. С. 1258.
- Kundu A.K., Mychinko M.Yu., Caignaert V. et al. // J. Solid State Chem. 2015. V. 231. P. 36.
- Volkova N.E., Lebedev O.I., Gavrilova L.Ya. et al. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 21. P. 6303.
- Kundu A.K., Lebedev O.I., Volkova N.E. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 21. P. 5398.
- Aksenova T.V., Volkova N.E., Maignan A., Cherepanov V.A. // J. Am. Cer. Soc. 2022. V. 105. № 5. P. 3601.

23. Jiang L., Li F., Wei T. et al. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 133. P. 364.
24. Sun J., Liu X., Han F. et al. // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 54.
25. Yi K., Sun L., Li Q. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 10228.
26. Meng F., Xia T., Wang J. et al. // *J. Power Sources*. 2015. V. 293. P. 741.
27. Jiang X., Xu Q., Shi Y. et al. // *J. Power Sources*. 2014. V. 39. P. 10817.
28. Dong F., Ni M., Chen Y. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 20520.
29. Аксенова Т.В., Элкалаши Ш.И., Урусова А.С., Черепанов В.А. // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. № 8. С. 1092.
30. Knížek K., Hejtmánek J., Jiráček Z. et al. // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. P. 134103.
31. Scherrer B., Harvey A.S., Tanasescu S. et al. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 085113.
32. Raccach P.M., Goodenough J.B. // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. № 3. P. 932.
33. Shannon R.D. // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
34. Volkova N.E., Bazueva M.V., Aisarinova D.T. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 860. P. 158438.
35. Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Volkova N.E. et al. // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 2083.
36. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th edition, Taylor and Francis, CRC Press, 2007.
37. Elkalashy Sh.I., Aksenova T.V., Urusova A.S., Cherepanov V.A. // *Solid State Ionics*. 2016. V. 295. P. 96.
38. Elkalashy Sh.I., Gilev A.R., Aksenova T.V. et al. // *Ibid.* 2018. V. 316. P. 85.