

УДК 546.05;548.313.3

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ <sup>1</sup>

© 2020 г. А. С. Урсова<sup>1</sup>, А. В. Брюзгина<sup>1</sup>, М. Ю. Мычинко<sup>1</sup>, А. В. Дьякова<sup>1</sup>, В. А. Черепанов<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.12.2018 г.

После доработки 12.05.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

Новые фазы с упорядоченной структурой состава  $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$  ( $1.7 \leq y \leq 2.1$ ) получены по глицерин-нитратной технологии. Методом просвечивающей электронной микроскопии определены области существования двух типов структур: при  $1.7 \leq y \leq 1.8$  структура  $a_p \times a_p \times 3a_p$ , а при  $1.9 \leq y \leq 2.1$  –  $a_p \times a_p \times 5a_p$ , где  $a_p$  – параметр идеального кубического перовскита. Методом Le Bail рассчитаны параметры элементарных ячеек для всех однофазных образцов. Определен фазовый состав оксидов, находящихся за пределами областей гомогенности.

**Ключевые слова:** глицерин-нитратная технология, структура, параметры ячейки, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X20010169

### ВВЕДЕНИЕ

Описанный недавно сложный оксид состава  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$  [1] представляет собой редкий пример сложной перовскитоподобной сверхструктуры, включающей упорядоченное расположение не только существенно различающихся по размеру катионов Y и Ba в А-подрешетке, но и близких по размеру и химической природе Co и Fe в В-подрешетке. Полное разделение Y и Ba по различным чередующимся плоскостям было описано в известных “двойных” перовскитах  $YBaFe_2O_{5+\delta}$  [2–4],  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  [5–10], обозначаемых как 112-фазы, или “тройных” перовскитах  $YBa_2Fe_3O_{8+w}$  [11–15], обозначаемых как 123-фазы.

Необычный тип упорядоченных 5-слойных структур, в которых ионы РЗЭ и бария располагаются как в несмешивающихся слоях (LnO) и (BaO), так и в общих (Ln/BaO) с чередованием слоев в перовскитоподобной структуре (LnO)–(BaO)–(Ln/BaO)–(Ln/BaO)–(BaO)–(LnO), получен для Ln = Nd, Sm, Eu [16–19]. При этом частичное замещение железа на кобальт, стабилизируя формирование 5-слойной сверхструктуры, не приводило к упорядочению последних. Увеличение разницы радиусов катионов в А-позициях в случае Ln = Y, Ba делает невыгодным образование смешанных (Y/BaO)-слоев, но приводит к

формированию структуры прорастания с упорядоченным чередованием 112-фазы кобальтита и 123-фазы феррита, обеспечивающим полное разделение ионов Y и Ba в А-подрешетке, а также ионов Co и Fe в В-подрешетке [1]. С другой стороны, известно, что в индивидуальных “двойных” 112-фазах и “тройных” 123-фазах может быть реализовано частичное замещение кобальта на железо  $LnBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$  [10, 20–25] или железа на кобальт  $LnBa_2Fe_{3-x}Co_xO_{8+w}$  [26].

В настоящей работе предпринята попытка оценить влияние отношения Fe/Co на стабильность 5-слойной наноструктурно упорядоченной сверхструктуры сложного оксида  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования получали по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных реагентов использовали оксид иттрия  $Y_2O_3$  (ИтО-В), карбонат бария  $BaCO_3$  (“ос. ч.”), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, оксалат железа  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  (“ч. д. а.”), а также металлический кобальт Co, азотную кислоту  $HNO_3$  (квалификация “ч. д. а.”) и глицерин  $C_3H_8O_3$  (квалификация “ч. д. а.”). Металлический кобальт получали восстановлением из оксида  $Co_3O_4$  при 673 К в токе водорода.

Порошки отжигали ступенчато при температурах 1073–1373 К. Заключительный отжиг про-

<sup>1</sup> Работа была представлена на 16-й Международной конференции ИУРАС по химии высокотемпературных материалов (НТМС-XVI), 2–6 июля 2018 г., Екатеринбург, Россия.

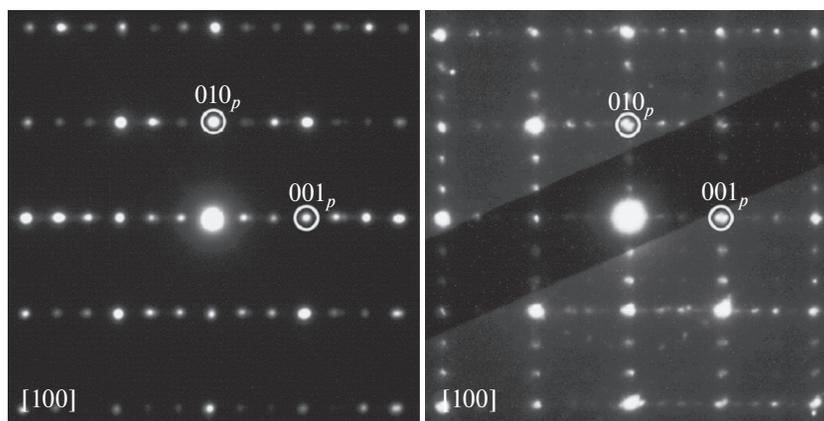


Рис. 1. Изображения, полученные методом ПЭМ,  $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$  с  $y = 1.75$  (а),  $y = 1.9$  (б).

водили при 1373 К на воздухе в течение 60 ч (с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта через каждые 12 ч). После отжига образцы закаливали на массивную металлическую плиту на комнатную температуру со скоростью охлаждения 500 К/мин. Некоторые образцы затем были отожжены в атмосфере с пониженным содержанием кислорода. Парциальное давление кислорода задавали с помощью регулятора Zirconia 318.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $CuK\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  по  $0.02^\circ$  с выдержкой в точке 2 с).

Для уточнения структуры, определенной методами рентгеновского анализа, использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводили на микроскопе JEOL JEM 2100 с гексаборидовым термоэмиссионным катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Разрешающая способность 0.17 нм.

Порошкообразные образцы для ПЭМ-исследований перетирали в агатовой ступке с добавлением этанола, полученную суспензию наносили на поддерживающую медную сетку, покрытую пленкой аморфного углерода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы для исследования общего состава  $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$  были синтезированы по глицерин-нитратной технологии при 1373 К на воздухе в интервале составов  $0 \leq y \leq 3$  с шагом 0.5, а вблизи стехиометрического состава  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$  — в диапазоне  $1.5 \leq y \leq 2.3$  с шагом 0.05.

Согласно результатам РФА, не содержащий кобальта  $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$  образуется только при пониженных относительно воздуха парциальных давлениях кислорода. При  $\lg(p_{O_2}/\text{атм}) = -6$  в равновесии с основной фазой присутствовало небольшое количество ферритов иттрия и бария  $YFeO_{3-\delta}$  и  $BaFeO_{3-\delta}$ , содержание которых не

превышало 5%. При синтезе  $Y_2Ba_3Fe_5O_{13+\delta}$  на воздухе образец представлял собой равновесную смесь трех фаз:  $YFeO_{3-\delta}$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , что хорошо согласуется с результатами работы [4].

Частичное замещение железа на кобальт приводило к образованию двух типов твердых растворов с тетрагональной симметрией: в интервале  $y$  от 1.7 до  $1.8 - a_p \times a_p \times 3a_p$ , а при  $1.9 \leq y \leq 2.1 - a_p \times a_p \times 5a_p$ , где  $a_p$  — параметр идеального кубического перовскита.

Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках тетрагональной симметрии (пр. гр.  $P4/mmm$ ).

На рис. 1 представлены изображения, полученные методом ПЭМ, образцов  $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$  с  $y = 1.75$  (а) и  $y = 1.9$  (б).

Представленные на рис. 1 изображения электронной дифракции вдоль оси [100] были проиндексированы в рамках кубической сингонии (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a_p \approx 3.9 \text{ \AA}$ ). Можно видеть, что образец номинального состава  $Y_2Ba_3Fe_{3.25}Co_{1.75}O_{13+\delta}$  обладает утроенным параметром  $c$  по сравнению с параметром  $a_p$  идеального перовскита и, следовательно, он относится к 123-фазе, а его формула должна быть представлена в виде  $Y_{1+\epsilon}Ba_{2-\epsilon}Fe_{1.95}Co_{1.05}O_{8+w}$  ( $\epsilon = 0.2$ ). Для образца  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$  наблюдается формирование упорядоченной пятислойной структуры.

В табл. 1 представлены параметры элементарных ячеек всех однофазных образцов, рассчитанные методом Le Bail.

В качестве примера на рис. 2 приведена рентгенограмма образца  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ , обработанная методом Le Bail.

Замещение ионов железа ( $r_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.785/0.92 \text{ \AA}$ , к. ч. = 6) меньшими по размеру ионами кобальта ( $r_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 0.75/0.885 \text{ \AA}$ , к. ч. = 6) [27] приводит к постепенному уменьшению длины связи В–О и, как следствие, — к уменьшению размеров элементарной ячейки.

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$  с  $1.7 \leq y \leq 1.8$  и  $1.9 \leq y \leq 2.1$  (пр.гр.  $P4/mmm$ )

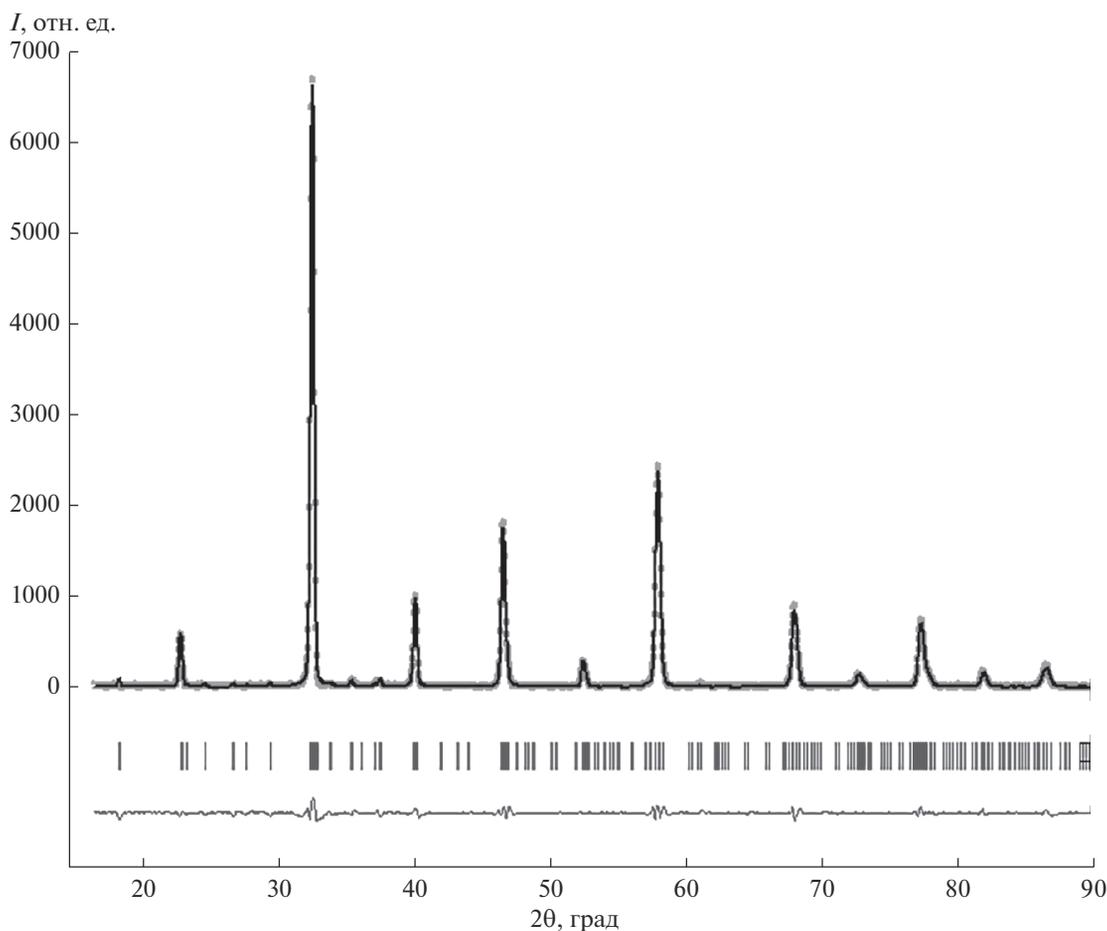
$y$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$	$R_{exp}, \%$
1.70	3.904(1)	11.699(1)	178.31(1)	17.6	31.5	14.66
1.75	3.899(1)	11.703(1)	177.91(1)	14.5	19.9	17.78
1.80	3.901(1)	11.659(1)	177.42(1)	17.3	34.7	13.92
1.90	3.895(1)	19.372(1)	293.89(1)	11.1	23.3	11.17
1.95	3.879(1)	19.249(1)	289.63(1)	12.1	21.7	17.66
2.00	3.874(1)	19.095(1)	286.58(1)	20.7	28.1	13.86
2.05	3.848(1)	18.895(1)	279.78(1)	17.4	33.1	17.93
2.10	3.845(1)	18.879(1)	279.11(1)	15.3	29.5	17.02

**Таблица 2.** Фазовый состав образцов  $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$ 

$y$	Фазовый состав
0	$YFeO_{3-\delta}, Y_3Fe_5O_{12}, BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$
$0.5 < y < 1.65$	$YBa_2Fe_{3-n}Co_nO_{8+w}, YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta} (0 \leq x \leq 0.45)$
$1.8 < y < 1.9$	$YBa_2Fe_{3-n}Co_nO_{8+w}$ и $Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta}$
$2.15 < y < 3.0$	$Y_2Ba_3Fe_{5-y}Co_yO_{13+\delta} (1.9 \leq y \leq 2.1), BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta} (0.0 \leq z \leq 0.15)$

Фазовый состав образцов, находящихся за пределами областей гомогенности, представлен в табл. 2.

Соотношение железа и кобальта в каждой из сосуществующих фаз в образцах с  $0.5 < y < 1.65$  не устанавливали, и оно может не совпадать с брутто



**Рис. 2.** Дифрактограмма  $Y_2Ba_3Fe_{3.1}Co_{1.9}O_{13+\delta}$ , обработанная методом Le Bail: точки – данные эксперимента, линия – теоретический спектр, сплошная нижняя линия – разница между результатами эксперимента и теоретической кривой.

составом исходного образца за счет перераспределения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что соотношение Fe/Co является критическим параметром для формирования пятислойной упорядоченной структуры  $Y_2Ba_3Fe_3Co_2O_{13+\delta}$ . Отклонение от стехиометрического состава по содержанию кобальта не превышает 0.1. Уменьшение содержания кобальта до  $1.7 \leq y \leq 1.8$  приводит к формированию трехслойных ( $a_p \times a_p \times 3a_p$ ) перовскитов  $YBa_2Fe_{3-n}Co_nO_{8+w}$ , а затем неупорядоченного перовскита  $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ .

Методом Le Bail рассчитаны параметры элементарной ячейки для всех однофазных образцов. Установлено, что при увеличении содержания кобальта в исследуемых оксидах наблюдается уменьшение объема ячейки, что связано с размерным эффектом. Определен фазовый состав оксидов, находящихся за пределами областей гомогенности.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 18-73-00030.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lebedev O.I., Turner S., Caignaert V., Cherepanov V.A., Raveau B.* Exceptional Layered Ordering of Cobalt and Iron in Perovskites // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 2907–2911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01046>
2. *Woodward P.M., Karen P.* Mixed Valence in  $YBaFe_2O_5$  // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 1121–1129. <https://doi.org/10.1021/ic026022z>
3. *Chen D., Wang E., Shi H., Ran R., Shao Z.* Systematic Evaluation of Co-Free  $LnBaFe_2O_{5+\delta}$  ( $Ln = \text{lanthanides or Y}$ ) Oxides towards the Application as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 78. P. 466–474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.073>
4. *Urusova A.S., Bryuzgina A.V., Mychinko M.Yu., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Caignaert V., Kiselev E.A., Aksenova T.V., Cherepanov V.A.* Phase Equilibria in the Y–Ba–Fe–O System // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 694. P. 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.023>
5. *Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B.* Structure and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ , Closely Related to the “112” Structure // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142. P. 247–260. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7934>
6. *Akahoshi D., Ueda Y.* Oxygen Nonstoichiometry, Structure and Physical Properties of  $YBaCo_2O_{5+x}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.52$ ) // *J. Solid State Chem.* 2001. V. 156. P. 355–363. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9006>
7. *Aurelio G., Curiale J., Sanchez R.D.* Effects of Oxygen Non-Stoichiometry on the Physical Properties of the  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  Layered Cobaltites // *Phys. B.* 2006. V. 384. P. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.164>
8. *Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Цветков Д.С., Воронин В.И., Черепанов В.А.* Кристаллическая структура и физико-химические свойства слоистых перовскитоподобных фаз  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 3. С. 493–499.
9. *Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Kiselev E.A.* Phase Equilibria, Crystal Structure and Oxygen Content of Intermediate Phases in the Y–Ba–Co–O System // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 202. P. 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.037>
10. *Urusova A.S., Cherepanov V.A., Lebedev O.I., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Caignaert V., Raveau B.* Tuning Oxygen content and Distribution by Substitution at Co Site in  $112 YBaCo_2O_{5+\delta}$ . Impact on Transport and Thermal Expansion Properties // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 23. P. 8823–8832. <https://doi.org/10.1039/c4ta01264j>
11. *Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Karen V.L., Lynn J.W., Rosov N., Sora I. Natali, Santoro A.* Neutron Powder Diffraction Study of Nuclear and Magnetic Structures of Oxidized and Reduced  $YBa_2Fe_3O_{8+w}$  // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 174. P. 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00180-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00180-4)
12. *Matsumoto Y., Hombo J.* Electrical Conductivities of  $YBa_2M_3O_y$  ( $M: Fe, Co$ ) System // *J. Solid State Chem.* 1991. V. 93. P. 395–402. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90313-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90313-7)
13. *Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Lynn J.W., Rosov N., Sora I. Natali, Karen V.L., Mighell A.D., Santoro A.* Neutron and X-Ray Powder Diffraction Study of  $RBa_2Fe_3O_{8+w}$  Phases // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 136. P. 21–33. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7636>
14. *Karen P., Kjekshus A.*  $YBa_2Fe_3O_8$  with Varied Oxygen Content // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 112. P. 73–77. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1267>
15. *Karen P., Suard E., Fauth F.* Crystal Structure of Stoichiometric  $YBa_2Fe_3O_8$  // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 8170–8172. <https://doi.org/10.1021/ic048746b>
16. *Volkova N.E., Lebedev O.I., Gavrilova L.Ya., Turner S., Gauquelin N., Seikh Md.M., Caignaert V., Cherepanov V.A., Raveau B., Tendeloo G.Van.* Nanoscale Ordering in Oxygen Deficient Quintuple Perovskite  $Sm_{2-\epsilon}Ba_{3+\epsilon}Fe_5O_{15-\delta}$ : Implication for Magnetism and Oxygen Stoichiometry // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 21. P. 6303–6310. <https://doi.org/10.1021/cm503276p>
17. *Kundu A.K., Lebedev O.I., Volkova N.E., Seikh Md M., Caignaert V., Cherepanov V.A., Raveau B.* Quintuple Perovskites  $Ln_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$  ( $Ln = Sm, Eu$ ): Nanoscale Ordering and Unconventional Magnetism. // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. № 21. P. 5398–5405. <https://doi.org/10.1039/C5TC00494B>
18. *Kundu A.K., Mychinko M.Yu., Caignaert V., Lebedev O.I., Volkova N.E., Deryabina K.M., Cherepanov V.A., Raveau B.* Coherent Intergrowth of Simple Cubic and Quintuple Tetragonal Perovskites in the System

- $\text{Nd}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}(\text{Fe}, \text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$  // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 231. P. 36–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.050>
19. Волкова Н.Е., Урусова А.С., Гаврилова Л.Я., Брюзгина А.В., Дерябина К.М., Мычинко М.Ю., Лебедев О.И., Раво Б., Черепанов В.А. Особенности фазовых равновесий в системах Ln–Ba–Fe–O // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 8. С. 1258–1263.
20. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Mikhaleva K.N. Structure, Nonstoichiometry and Thermal Expansion of the  $\text{NdBa}(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$  Layered Perovskite // *Solid State Ionics.* 2011. V. 188. № 1. P. 53–57.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021>
21. Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Kolotygin V.A., Kharton V.V. Synthesis, Crystal Structure and Properties of  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 204. P. 219–223.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.06.001>
22. Xue J., Shen Y., He T. Double-Perovskites  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. P. 3729–3735.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.071>
23. Zhang X., Hao H., He Q., Hu X. High-Temperature Electronic Transport Properties of Fe-Doped  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  // *Physica B.* 2007. V. 394. P. 118–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.02.027>
24. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Yu. Crystal Structure and Oxygen Content of the Double Perovskites  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 199. P. 154–159.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.013>
25. Khalyavin D.D., Balagurov A.M., Beskrovnyi A.I., Troyanchuk I.O., Sazonov A.P., Tsipis E.V., Kharton V.V. Neutron Powder Diffraction Study of  $\text{TbBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+y}$  Layered Oxides // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 6. P. 2068–2072.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.02.016>
26. Huang Q. Z., Karen V.L., Santoro A., Kjekshus A., Lindén J., Pietari T., Karen P. Substitution of  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_8$  // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 172. P. 73–80.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00122-6)
27. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>