

УДК: 544.344.01

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x - \text{NiO}$ , СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА В ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОКСИДАХ**© 2024 г. Е. Е. Соломахина<sup>а, \*</sup>, М. А. Шадрина<sup>б</sup>, А. В. Брюзгина<sup>а, б</sup>, А. С. Урусова<sup>а</sup>, Т. В. Аксенова<sup>а</sup>, В. А. Черепанов<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия<sup>б</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: e.e.solomakhina@urfu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Методом гомогенизирующих отжигов и рентгеновской порошковой дифракции показано, что в квазитройной системе  $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$  при 1373 К на воздухе образуются два ряда твердых растворов: со структурой орторомбически искаженного перовскита  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) и со структурой Раддлседена–Поппера с  $n = 3$   $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-8}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.5$ ). Содержание кислорода в обоих рядах твердых растворов близко к стехиометрическому. Предположено, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  преимущественно находятся в октаэдрах, расположенных в середине перовскитного блока, а ионы  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрах по соседству со слоями каменной соли. С использованием литературных данных построены диаграммы состояния систем  $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$  и  $\text{PrO}_x - \text{NiO}$  в координатах “ $T - \text{состав}$ ” на воздухе.

*Ключевые слова:* фазовые равновесия, кристаллическая структура, содержание кислорода

DOI: 10.31857/S0044453724090136, EDN: ONHLOW

**ВВЕДЕНИЕ**

Никелаты редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой являются перспективными материалами для использования в качестве катодов в топливных элементах [1–13]. В отличие от оксидных систем на основе других  $3d$ -переходных металлов (например, Co, Fe, Mn), никелаты РЗЭ, образующиеся в Ni-содержащих системах и относящиеся к гомологическому ряду Раддлседена–Поппера  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , могут быть получены на воздухе без введения в А-подрешетку заместителей акцепторного типа (например, катионов щелочноземельных металлов). Особое внимание среди других редкоземельных элементов привлекает празеодим, так как проявляет высокую каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода. Частичное замещение никеля на кобальт в В-подрешетке приводит к повышению стабильности оксидов со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$ , а также к увеличению электропроводности, электрохимической активности оксидов, и ускорению процессов обмена кислородом между твердой и газовой фазами [14–25]. Однако, имеющаяся информация о выборочных составах при совместном присутствии никеля

и кобальта в образующихся оксидах с перовскитоподобной структурой не дает полной картины о фазовых равновесиях в системе  $\text{PrO}_x - \text{NiO} - \text{CoO}_x$ . Еще одним важным параметром, ответственным за многие функциональные свойства, является содержание кислорода в оксидах. Имеющаяся информация, о содержании кислорода в оксидах в вышеупомянутой системе недостаточна. Таким образом, целью настоящей работы является установление фазовых равновесий в системе  $\text{PrO}_x - \text{NiO} - \text{CoO}$  при 1373 К на воздухе и определение содержания кислорода в образующихся фазах.

Фазовые равновесия в бинарных составляющих оксидных системах были достаточно хорошо изучены ранее.

*Система  $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$ .* Результаты изучения фазовых равновесий в системе  $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$  [26–29] в широком диапазоне температур и давлений кислорода позволяют заключить, что на воздухе устойчивым является только сложный оксид со структурой орторомбически искаженного перовскита  $\text{PrCoO}_3$  ( $a = 5.3390 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3513 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5762 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $Pbnm$  [30]), а кобальтиты  $\text{Pr}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{Pr}_2\text{CoO}_4$ , принадлежащие гомологическому ряду Раддлседена–Поппера, стабильны лишь при пониженных относительно воздуха давлениях кислорода.

*Система  $PrO_x - NiO$ .* Термодинамическая стабильность никелатов смещена в сторону больших давлений кислорода по сравнению с кобальт-содержащими аналогами. Однофазный оксид со структурой перовскита  $PrNiO_3$  получается лишь при использовании повышенных относительно воздуха давлений кислорода [2, 31–34], в то время как фазы со структурой типа Раддлсдена-Поппера  $Pr_2NiO_4$ ,  $Pr_4Ni_3O_{10}$  могут быть получены в атмосфере воздуха [3, 5, 7, 9, 11–13, 27–29, 35]. Синтез  $PrNiO_3$  при 973 К на воздухе не позволяет получить однофазный продукт, образец содержал большие количества непрореагировавших исходных оксидов  $PrO_x$  и  $NiO$  [36]. Трудность получения  $PrNiO_3$  на воздухе связана с кинетическими причинами, так как его термическая стабильность при  $P_{O_2} = 0.21$  атм ограничена относительно низкими для твердофазных процессов температурами. Полученный при более высоких  $P_{O_2}$  однофазный образец оказался устойчивым в атмосфере воздуха вплоть до 1223 К [2]. Примерно при 873 К  $PrNiO_3$  претерпевает обратимый фазовый переход из высокотемпературной ромбоэдрической (пр. гр.  $R-3c$ ) в низкотемпературную орторомбическую ячейку (пр. гр.  $Pnma$ ) [2]. При увеличении температуры выше 1223 К на первой стадии в качестве продукта разложения  $PrNiO_3$  были зафиксированы  $NiO$  и  $Pr_4Ni_3O_{10}$ , а выше 1328 К последний, в свою очередь, разлагался на  $Pr_2NiO_4$  и  $NiO$  [2]. Стабильность  $Pr_2NiO_4$  при относительно низких температурах также являлась предметом исследований [13, 37, 38]. Температура окислительного разложения  $Pr_2NiO_4$  на  $Pr_4Ni_3O_{10}$  и  $PrO_x$  на воздухе лежит в интервале 1123–1173 К.

*Система  $CoO - NiO$ .* При  $T > 1173$  К в системе  $CoO - NiO$  на воздухе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $(Co, Ni)O$  [39].

*Система  $PrO_x - CoO_x - NiO$ .* Ранее в литературе были описаны некоторые твердые растворы при частичном замещении кобальта и никеля друг на друга. Имеется информация об оксидах со структурой перовскита  $PrCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  с содержанием никеля  $x = 0.4$  [24],  $x = 0.5$  [16, 20],  $x = 0.6$  [18],  $0 \leq x \leq 0.7$  [40], хотя не во всех работах обозначены условия приготовления. Со стороны никелатов со структурой типа Раддлсдена-Поппера описаны оксиды  $Pr_4Ni_{3-y}Co_yO_{10-\delta}$  с  $y = 0.3$  [25, 41] и  $Pr_2Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$  с  $y = 0.1-0.2$  [14, 15, 21, 22]. Значения границ областей гомогенности существующих твердых растворов, которые, несомненно, зависят от температуры, на сегодняшний день не определены.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратному методу. В качестве исходных соединений были использованы оксид празеодима  $Pr_6O_{11}$ , металлический кобальт  $Co$  и кристаллогидрат ацетата

никеля  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ . Для удаления адсорбированной влаги и газов  $Pr_6O_{11}$  предварительно прокаливали в течение 12 ч при температуре 698 К, вынимали из нагретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в герметичных бюксах известной массы. Требуемые массы других необходимых компонентов рассчитывали по известной массе  $Pr_6O_{11}$ . Металлический кобальт был получен восстановлением оксида кобальта  $Co_3O_4$  в потоке водорода при 898 К. Навески исходных компонентов растворяли при нагревании в азотной кислоте. К полученному раствору добавляли эквимольное количество глицерина и нагревали до полного упаривания. Сухой остаток медленно нагревали до 1373 К и выдерживали при этой температуре 12 ч. Все последующие отжиги с промежуточными перетираниями в этиловом спирте через каждые 12 ч осуществляли также при 1373 К. Суммарное время составило 72 ч. По окончании отжигов образцы закаливали путем быстрой выемки из разогретой печи на массивную металлическую медную пластину на воздухе. Приблизительная скорость охлаждения составляла 500 К/мин.

Фазовый состав образцов контролировали методом РФА с использованием дифрактометров Inel Equinox 3000 и Shimadzu XRD7000 в  $CuK\alpha$ -излучении. Структурные параметры были уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof”.

Температуры плавления образцов в системе  $PrO_x - CoO$  определяли методом визуально-политермического анализа с использованием платино-платинородиевой термопары (ПП-1).

Изменение содержания кислорода при варьировании температуры определяли методом термogravиметрического анализа на термоанализаторе STA 409 PC. Абсолютное значение содержания кислорода определяли методом прямого восстановления образцов с использованием смеси газов ( $90\%H_2 + 10\%N_2$ ) при 1373 К в ТГ-ячейке до  $Pr_2O_3$  и металлических  $Co$  и  $Ni$ . Полноту восстановления по завершении эксперимента контролировали методом РФА.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Диаграммы состояния систем $PrO_x - CoO_x$ и $PrO_x - NiO$*

Хотя фазовые равновесия в бинарных системах являлись предметом многочисленных исследований, диаграммы состояния этих систем на воздухе не были представлены ранее. Основываясь на наших экспериментальных данных о температурах плавления в системе  $PrO_x - CoO$ , результатах гомогенизирующих отжигов при различных температурах и имеющихся разрозненных литературных данных о термической устойчивости промежуточных

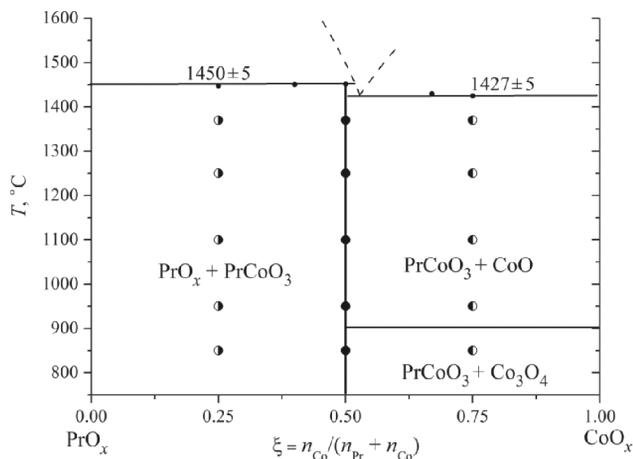


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$  на воздухе.

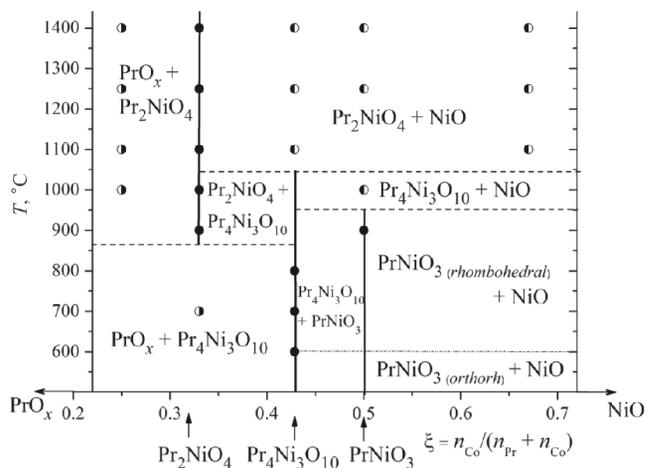


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $\text{PrO}_x - \text{NiO}$  на воздухе.

фаз на воздухе:  $\text{PrCoO}_3$  [26–30, 40],  $\text{PrNiO}_3$  [2, 10, 32, 36],  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [3, 9, 35, 41, 42] и  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  [5–7, 10, 13, 37, 38], мы построили диаграммы состояния систем  $\text{PrO}_x - \text{CoO}_x$  и  $\text{PrO}_x - \text{NiO}$  в координатах “ $T$  – состав” на воздухе (рис. 1 и 2). Традиционным способом выражения концентрации в системах, в которых степень окисления катионов может быть различной в сосуществующих при фиксированных  $T$  и/или  $P_{\text{O}_2}$  фазах, является относительная мольная доля по металлическим компонентам. Содержание кислорода в конденсированных фазах при этом не может быть строго рассчитано из диаграммы, а приписывается в соответствии с ее реальным значением.

Кристаллическая структура закаленного с 1373 К на комнатную температуру  $\text{PrCoO}_3$  была проиндексирована в орторомбической ячейке пр. гр.  $Pbnm$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.3775(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3439(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5773(2) \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [40]. Единственным термодинамически устойчивым при 1373 К оксидом в системе  $\text{PrO}_x - \text{NiO}$  является  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ , кристаллизующийся в орторомбической ячейке пр. гр.  $Fmmm$  с параметрами:  $a = 5.3976(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4527(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4397(1) \text{ \AA}$ . Образцы, соотношение исходных веществ в которых соответствовали оксидам  $\text{PrNiO}_3$  и  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ , после отжига при 1373 К на воздухе представляли собой смеси двух фаз:  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{NiO}$ . Отжиги  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  на воздухе при  $T \leq 1123 \text{ K}$  свидетельствуют о его окислительном разложении на  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{PrO}_x$  [13, 37, 38].

*Твердые растворы  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$*

РФА образцов номинального состава  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.5$  ( $\Delta x = 0.05$ ),

закаленных с 1373 К на комнатную температуру подтвердил образование однофазных твердых растворов в интервале составов  $0 \leq x \leq 0.4$ . Структурные параметры твердых растворов приведены в табл. 1. Начиная с  $x = 0.45$ , на рентгенограммах были зафиксированы линии примесных фаз типа Раддлседена–Поппера с  $n = 3$  и  $\text{NiO}$ .

Содержание кислорода во всех полученных твердых растворах близко к стехиометрическому и практически не изменяется при варьировании температуры от комнатной до 1373 К, что соответствует степени окисления 3+ для ионов кобальта и никеля и хорошо согласуется с результатами, полученными в других работах [40, 43, 44]. Близкое к прямолинейному увеличение параметров элементарной ячейки при увеличении содержания никеля (рис. 3) позволяет предположить, что кобальт находится в низкоспиновом состоянии ( $r(\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}, \text{LS}) = 0.545 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}, \text{HS}) = 0.61 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ni}_{\text{VI}}^{3+}, \text{LS}) = 0.56 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ni}_{\text{VI}}^{3+}, \text{HS}) = 0.6 \text{ \AA}$  [45].

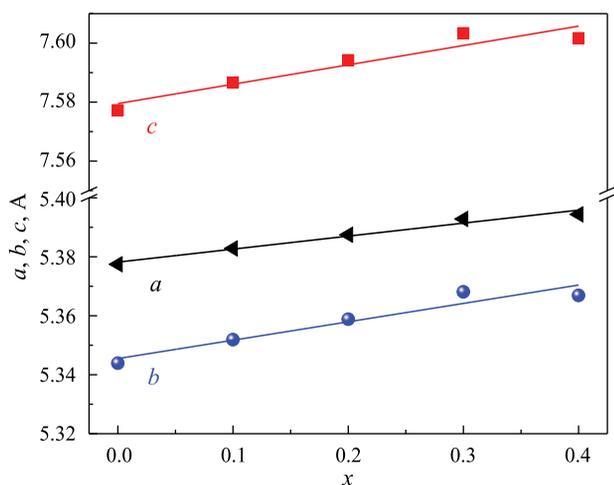
Примеры рентгенограмм образцов, состав которых лежит за пределами области гомогенности, представлены на рис. 4. Следует заметить, что при большом содержании никеля ( $x = 0.9$ ) фаза перовскита уже не образуется, а сосуществующими фазами являются твердый раствор типа Раддлседена–Поппера с  $n = 3$ ,  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{NiO}$ .

*Твердые растворы  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$*

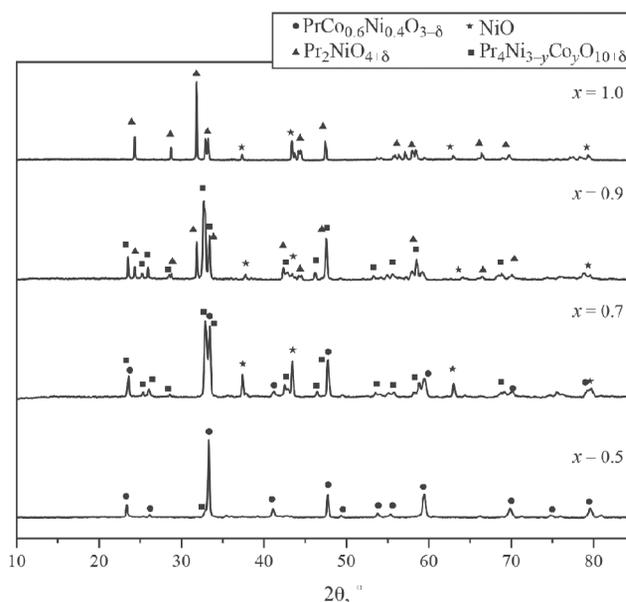
Хотя температура разложения  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  на воздухе оценивается примерно в 1323 К, частичное замещение никеля на кобальт приводит к стабилизации структуры типа Раддлседена–Поппера с  $n = 3$  при 1373 К. Согласно результатам РФА закаленных образцов однофазные твердые растворы  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  были получены в интервале

**Таблица 1.** Структурные параметры твердого раствора  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 

пр. гр. <i>Pbnm</i> : Pr ( <i>4c</i> ) ( <i>x</i> ; <i>y</i> ; $\frac{1}{4}$ ), Co/Ni ( <i>4b</i> ) ( $\frac{1}{2}$ ; 0; 0), O1 ( <i>4c</i> ) ( <i>x</i> ; <i>y</i> ; $\frac{1}{4}$ ), O2 ( <i>8d</i> ) ( <i>x</i> ; <i>y</i> ; <i>z</i> )					
<i>x</i>	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
<i>a</i> , Å	5.3775(1)	5.3829(1)	5.3875(1)	5.3929(4)	5.3944(2)
<i>b</i> , Å	5.3439(1)	5.3519(1)	5.3588(1)	5.3681(4)	5.3669(2)
<i>c</i> , Å	7.5773(2)	7.5866(2)	7.5942(1)	7.6034(5)	7.6016(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	217.75(1)	218.56(1)	219.25(1)	220.11(1)	220.08(2)
<i>x</i> (Pr)	−0.01123	−0.00516	−0.00516	0.00934	0.00293
<i>y</i> (Pr)	0.03143	0.03194	0.03194	0.02785	0.03095
<i>x</i> (O1)	0.08002	0.06737	0.07587	0.94724	0.06676
<i>y</i> (O1)	0.48768	0.48930	0.48916	0.48563	0.50289
<i>x</i> (O2)	0.70781	0.70649	0.70984	0.68845	0.72028
<i>y</i> (O2)	0.29055	0.28460	0.28575	0.25805	0.27680
<i>z</i> (O2)	0.02894	0.03690	0.03743	0.03815	0.04897
<i>R<sub>p</sub></i> , %	11.1	9.57	9.75	12.10	7.17
<i>R<sub>f</sub></i> , %	12.5	7.04	7.15	16.70	11.0
<i>R<sub>Br</sub></i> , %	12.4	4.97	4.60	17.30	10.1
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	7.560	7.531	7.507	7.476	7.494

**Рис. 3.** Параметры элементарной ячейки  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  при различном содержании никеля (*x*).

составов  $0.7 \leq y \leq 1.5$ . Меньшее содержание кобальта в твердом растворе ( $y = 0.3$ ) было достигнуто авторами работ [25, 41] путем использования меньших температур термообработки ( $T = 1223$  К). Все полученные твердые растворы имеют моноклинную структуру (пр. гр.  $P12_1/c1$ ), аналогичную приведенной в литературе для незамещенного никелата празеодима  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [42] и твердого раствора с  $y = 0.3$  [41]. Изучая влияние температуры на кристаллическую структуру твердого раствора с  $y = 0.3$ , авторы работы [25] обнаружили, что при  $T > 873$  К моноклинная фаза начинает постепенно

**Рис. 4.** Рентгенограммы не однофазных образцов номинального состава  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  при различных значениях *x*.

трансформироваться в тетрагональную (пр. гр.  $I4/mmm$ ), и обе фазы сосуществуют в достаточно широком интервале температур (923–1173 К). Не имея достаточных оснований говорить о причинах такого поведения, которых может быть несколько, авторы [25] предпочли не обсуждать их.

**Таблица 2.** Содержание кислорода и средние степени окисления ионов 3d-металлов (z) в  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $y = 0.7, 0.9, 1.1, 1.2, 1.4$ ) при 298 и 1373 К

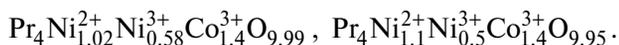
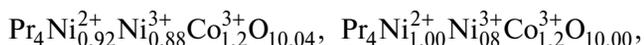
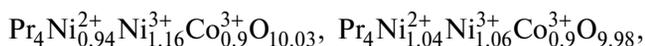
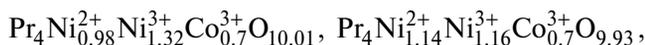
T, K	y	0.7	0.9	1.1	1.2	1.4
298	10 – δ	10.01(1)	10.03(1)	10.01(1)	10.04(1)	9.99(1)
	z	2.67(1)	2.69(1)	2.67 (1)	2.69(1)	2.66(1)
1373	10 – δ	9.93(1)	9.98(1)	9.97 (1)	10.00(1)	9.95(1)
	z	2.62(1)	2.65(1)	2.65(1)	2.67(1)	2.63(1)

Содержание кислорода в  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  (табл. 2), аналогично твердым растворам со структурой перовскита, также не очень отличается от стехиометрического, и изменение его с температурой тоже не очень велико. В табл. 2 также приведены средние степени окисления 3d-металлов (z).

Очевидно, что при одновременном присутствии Co и Ni в оксиде ионы кобальта будут преимущественно находиться в состоянии  $\text{Co}^{3+}$ , тогда как ионы никеля будут проявлять тенденцию к понижению степени окисления до  $\text{Ni}^{2+}$ . Учитывая это обстоятельство, и принимая во внимание содержание кислорода, формулы твердых растворов были представлены следующим образом:

298 К

1373 К



Кристаллическая структура оксидов гомологической серии Раддлсдена–Поппера с  $n = 3$  ( $A_4B_3O_{10}$ ) представляет собой чередование вдоль оси с трех блоков перовскита ( $\text{ABO}_3$ ) и слоя каменной соли (АО). Согласно кристаллографическому подходу метода валентных усилий при одновременном присутствии двух- и трех-зарядных катионов, первые будут располагаться в центре октаэдров, расположенных между двумя слоями перовскита, а вторые – в октаэдрах, расположенных вблизи слоя каменной соли. Таким образом, следует предположить, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , содержание которых составляет примерно 1/3 от общего количества катионов в В-позициях, располагаются во “внутренних” октаэдрах перовскитного блока. Оставшаяся часть ионов никеля, с преимущественной степенью окисления 3+, и ионы  $\text{Co}^{3+}$  расположены в слоях перовскита, соседствующих со слоем

каменной соли (АО). Количества ионов  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в этих слоях соизмеримы. Так как фазы со структурой типа Раддлсдена–Поппера в системе  $\text{PrO}_x - \text{CoO}$  на воздухе не стабильны (в соединениях РЗЭ и кобальта последний, в рассматриваемых условиях, склонен принимать форму  $\text{Co}^{3+}$  и, следовательно, формировать структуру перовскита  $\text{LnCo}^{3+}\text{O}_3$ ), то увеличение содержания ионов кобальта в слоях вблизи слоя каменной соли становится термодинамически невыгодным. Дальнейшее введение кобальта в систему приводит к расслоению, и наряду с “насыщенным кобальтом” граничным раствором  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$  образуются еще две фазы: перовскит  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  и  $\text{PrO}_x$ . Таким образом, постепенное замещение никеля на кобальт на первом этапе стабилизирует структуру  $A_4B_3O_{10}$  за счет появления трехзарядных ионов  $\text{Co}^{3+}$ , заполняющих совместно с ионами никеля октаэдры вблизи слоев каменной соли. С другой стороны, при увеличении доли ионов кобальта более выгодным становится формирование структуры перовскита, обеспечивающей большую степень окисления 3d-металлов в В-подрешетке. Подобные наблюдения об определяющей роли природы 3d-металлов на стабильность тех или иных перовскитоподобных фаз и изменений фазовых равновесий в системах на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов высказывались и ранее [46].

*Диаграмма состояния системы  $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$  при 1373 К на воздухе*

Анализ фазовых равновесий в системе  $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$  при 1373 К на воздухе был проведен на основе результатов РФА 47 закаленных образцов. Диаграмма состояния в виде треугольника Гиббса представлена на рис. 5. Здесь, так же как и в квазибинарных системах, состав выражен через относительную мольную долю металлических компонентов. Фазовый состав областей диаграммы представлен в табл. 3.

Состав твердого раствора  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , разделяющий его на часть, сосуществующую с  $\text{PrO}_x$ , и часть, сосуществующую с  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ , был определен по параметрам элементарной ячейки фазы перовскита в образцах из поля II

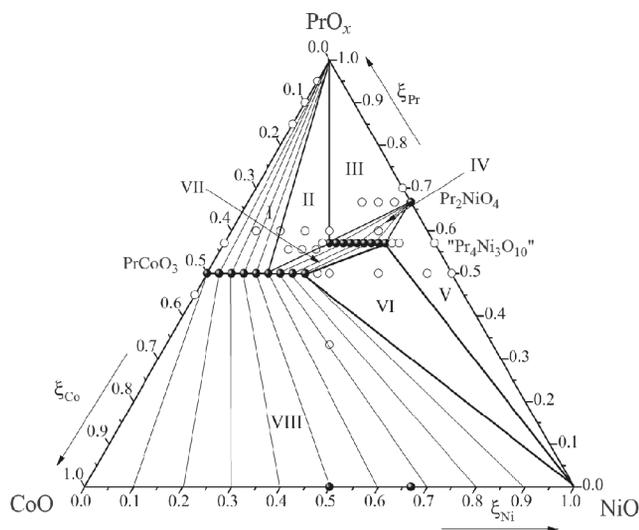


Рис. 5. Диаграмма состояния системы  $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$  на воздухе при 1373 К и  $P_{\text{O}_2} = 0.21$  атм.

Таблица 3. Фазовый состав полей диаграммы системы  $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$  при 1373 К на воздухе

№	Состав областей
I	$\text{PrO}_x, \text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $0.0 \leq x \leq 0.25$ )
II	$\text{PrO}_x, \text{PrCo}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3, \text{Pr}_4\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$
III	$\text{PrO}_x, \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}, \text{Pr}_4\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$
IV	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}, \text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ( $0.7 \leq y \leq 1.5$ )
V	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}, \text{NiO}, \text{Pr}_4\text{Ni}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{10-\delta}$
VI	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{10-\delta}, \text{NiO}, \text{PrCo}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$
VII	$\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$ ( $0.7 \leq y \leq 1.5$ ), $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $0.25 \leq x \leq 0.4$ )
VIII	$\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ), $\text{Co}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}$ ( $0.0 \leq z \leq 1.0$ )

и концентрационной зависимости параметров твердого раствора (рис. 3).

Попытки частичного замещения никеля на кобальт в  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  при 1373 К на воздухе не привели к положительному результату. Фазовый состав всех исследованных образцов соответствовал полю III диаграммы состояния (рис. 5). Очевидно, что получение подобных растворов с заметным содержанием кобальта  $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$  будет возможно при более восстановительных условиях (высокие температуры и/или более низкие значения относительно воздуха  $P_{\text{O}_2}$ ).

Сравнение фазовых равновесий в изученной системе и аналогичной на основе лантана  $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$  [47] позволяет провести ряд аналогий, хотя имеются и некоторые различия. Различия связаны с устойчивостью фаз гомологического ряда Раддлсдена–Поппера для разных РЗЭ. В системе с лантаном при 1373 К на воздухе устойчивыми являются три гомолога:  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  [48–50], поэтому твердые растворы при частичном замещении никеля на кобальт начинаются от стороны  $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$ . Как следствие, области гомогенности подобных твердых растворов несколько шире, по сравнению с Pr-содержащей системой:  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$   $y_{\text{max}} = 0.1$ ,  $\text{La}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10}$   $y_{\text{max}} = 1.8$ . Фазовые равновесия в системе с меньшим по размеру РЗЭ  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$  [51] подтверждает наблюдаемую тенденцию. Единственной стабильной промежуточной фазой в ней является  $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  с областью гомогенности  $0 \leq x \leq 0.15$  [51], в то время как для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  она составляет  $0 \leq x \leq 0.6$  [47], а для  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  имеет промежуточное значение ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ фазовых равновесий в системе  $\text{PrO}_x - \text{CoO} - \text{NiO}$  при 1373 К на воздухе показал наличие двух рядов твердых растворов: со структурой орторомбически искаженного перовскита  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.4$ ) и со структурой Раддлсдена–Поппера с  $n = 3$   $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $0.7 \leq y \leq 1.5$ ). Заметного замещения никеля на кобальт в никелате празеодима  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  при этих условиях не происходит. Образующиеся твердые растворы являются практически стехиометрическими по кислороду. Увеличение параметров элементарной ячейки  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  при увеличении содержания никеля может косвенно свидетельствовать о том, что ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии. В структуре  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ионы  $\text{Ni}^{2+}$  располагаются в октаэдрах, находящихся в середине перовскитового блока, в то время как  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  – в октаэдрах, соседствующих со слоем каменной соли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 123031300049-8)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Morales-Zapata M.A., Larrea A., Laguna-Bercero M.A. // *Electrochim. Acta*. 2023. V.444. P.141970
- Vibhu V., Flura A., Nicollet C. et al. // *Solid State Scien.* 2018. V.81 P. 26.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.04.016>
- Vibhu V., Rougier A., Nicollet C. et al. // *J. Power Sourc.* 2016. V.317. P. 184.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.012>

4. Miyamoto Y., Nagai A., Nishimoto S. et al. // Mater. Lett. 2023. V.349. P.134731.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134731>
5. Mishchenko D.D., Arapova M.V., Bepalko Y.N. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V.967. 171693.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171693>
6. Egger A., Eisbacher-Lubensky S., Sampl K. et al. // Fuel Cells. 2023. P. 1.  
<https://doi.org/10.1002/face.202300037>
7. Vafaenezhad S., Morales-Zapata M.A., Hanifi A.R. et al. // Int. J. Hydr. Energ. 2022. V.47, N82. P. 35081.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.108>
8. Antonova E.P., Khodimchuk A.V., Tropin E.S. et al. // Solid State Ion. 2020 V.346. 115215.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115215>
9. Tsai C.-Y., Aguadero A., Skinner S.J. // J. Solid State Chem. 2020. V.289. 121533.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121533>
10. Bassat J.-M., Vibhu V., Nicollet C. et al. // ECS Trans. 2017. V.78. № 1. P. 655.  
DOI 10.1149/07801.0655ecst
11. Zhou X.-D., Templeton J.W., Nie Z. et al. // Electrochim. Acta. 2012. V.71. P. 44.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.067>
12. Xie Z., Jang I., Ouyang M. et al. // J. Phys. Energy. 2023. V.5. 045005.  
DOI 10.1088/2515-7655/aceeb5
13. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Yaremchenko A.A. et al. // J. Electroceram. 2007. V.18. P. 205.  
<https://doi.org/10.1007/s10832-007-9024-7>
14. Vibhu V., Vinke I.C., Eichel R.-A., de Haart L.G.J. // J. Power Sourc. 2021. V.482. 228909.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228909>
15. Vibhu V., Vinke I.C., Eichel R.-A. et al. // J. Power Sourc. 2019. V.444. 227292.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227292>
16. Sozal Md S.I., Tang W., Das S. et al. // Int. J. Hydr. Energ. 2022. V.47. P. 21817.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.011>
17. Аксенова Т.В., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 12. С. 1520. (Аксенова Т.В., Гаврилова Л. Я., Черепанов В.А. // Inorg. Mat. 2004. V.40. N12. P. 1336.)
18. Huang S., Lu Q., Feng S. et al. // J. Power Sourc. 2012. V.199. P. 150.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.025>
19. Садьков В.А., Еремеев Н.Ф., Садовская Е.М. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 7. С. 747. (Sadykov V.A., Eremeev N.F., Sadovskaya E.M. et al. // Russ. J. Electrochem. 2014. V.50. № 7, P. 669.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193514070131>)
20. Sadykov V., Eremeev N., Sadovskaya E. et al. // Catal. Today. 2023. V.423. 113936.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.018>
21. Berger C., Bucher E., Egger A. et al. // Solid State Ion. 2018. V.316 P. 93.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.024>
22. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Patrakeeve M.V., Frade J.R. // J. Mater. Chem. 2003. V.13. P. 1136.  
<https://doi.org/10.1039/b300357d>
23. Li S., Tu H., Li F. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V.694. P. 17.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.250>
24. Tarutin A.P., Kasyanova A.V., Vdovin G.K. et al. // Materials. 2022. V.15. № 6. 2166.  
<https://doi.org/10.3390/ma15062166>
25. Berger C., Bucher E., Merkle R. et al. // Open Ceram. 2021. V.6. 100094.  
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100094>
26. Черепанов В.А., Петров А.Н., Гримова Л.Ю. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 9. С. 2131.
27. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V.M. // J. Solid State Chem. 1988. V.77. № 1 P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90083-7)
28. Kitayama K. // Ibid. 1988. V.77. № 2. P. 366.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90260-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90260-5)
29. Kitayama K. // Ibid. 2000. V.151. № 1. P. 12.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8602>
30. Kostogloudis G. Ch., Vasilakos N., Ftikos Ch. // Solid State Ion. 1998. V.106. № 3–4. P. 207.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00506-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00506-7)
31. Lacorre P., Torrance J.B., Pannetier J. et al. // J. Solid State Chem. 1991. V.91. № 2. P. 225.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90077-U](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90077-U)
32. Huang T.C., Parrish W., Toraya H. et al. // Mater. Res. Bull. 1990. V.25. № 9. P. 1091.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(90\)90138-R](https://doi.org/10.1016/0025-5408(90)90138-R)
33. Xu X.Q., Peng J.L., Li Z.Y. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V.48. № 2. P. 1112.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.1112>
34. J.E. Rodrigues, Rosa A.D., López-Sánchez J. et al. // J. Mater. Chem. C. 2023. V.11. P. 462.  
DOI: 10.1039/d2tc03063b
35. Bassat J.M., Allançon C., Odier P. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. V.35. № 2. P. 173.  
[https://doi.org/10.1016/S0992-4361\(98\)80195-1](https://doi.org/10.1016/S0992-4361(98)80195-1)
36. Aquino F.M., Melo D.M.A., Pimentel P.M. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V.47. P. 2605.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.078>
37. Odier P., Allançon Ch., Bassat J.M. // J. Solid State Chem. 2000. V.153. № 2. P. 381.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8786>
38. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Yaremchenko A.A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V.27. № 13–15. P. 4269.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.136>
39. Takayama E. // J. Solid State Chem. 1983. V.50. № 1. P. 70.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90233-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90233-5)

40. *Tomeš P., Aguirre M.H., Robert R. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V.44. 305402, doi:10.1088/0022-3727/44/30/305402
41. *Berger C., Bucher E., Egger A. et al.* // Solid State Ion. 2020. V.348. 115282. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115282>
42. *Song J., Ning D., Boukamp B. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V.8. P. 22206. DOI: 10.1039/d0ta06731h
43. *Dogdibegovic E., Wright C.J., Zhou X.-D.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V.99. N.8. P. 2737. DOI: 10.1111/jace.14291
44. *Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 630.
45. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V.32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
46. *Cherepanov V.A., Barkhatova L. Yu., Petrov A.N.* // J. Phys. Chem. Solids, 1994. V.55. № 3. P. 229. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90137-6)
47. *Gavrilova L. Ya., Proskurnina N.V., Cherepanov V.A., Voronin V.I.* // Solid Oxide Fuel Cells VII, Ed. by H. Yokokawa and S.C. Singhal, PV 2001–16, p.458–465, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2001).
48. *Bannikov D.O., Cherepanov V.A.* // J. Solid State Chem. 2006. V.179. № 8. P. 2721. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.05.026>
49. *Zinkevich M., Solak N., Nitsche H. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V.438. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.047>
50. *Zinkevich M., Aldinger F.* // J. Alloys Compd. 2004. V.375. № 1–2. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.138>
51. *Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 635. DOI: 10.1134/S0002337X19060046 (A.P. Galayda, N.E. Volkova, L. Ya. Gavrilova, V.A. Cherepanov // Inorg. Mater. 2019. V.55. N.6. P. 593. <https://doi.org/10.1134/S0020168519060049>)