

УДК 537.31/.32+54–165.2

Я.Ю. Журавлева, магистрант; А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук;  
Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Nd}(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$

Кислороддефицитные слоистые перовскиты (КСП) типа  $\text{LnBa}(\text{Me}',\text{Me}'',\text{Me}''')_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ , редкоземельный элемент (РЗЭ),  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}''$ ,  $\text{Me}''' = \text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) обладают уникальными электротранспортными свойствами и содержат в своей структуре т. н. «слабосвязанный» кислород, благодаря чему находят широкое применение в качестве функциональных материалов различного назначения: электродов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], полупроводниковых химических сенсоров газов [2], катализаторов окисления углеводородов [3], высокотемпературных термоэлектриков [4]. Функциональные характеристики КСП могут быть улучшены путем их допирования оксидами различных металлов либо модифицирования наночастицами различной природы [5].

В данной работе изучено влияние частичного замещения бария стронцием и кобальта медью в  $\text{NdBaFeCoO}_{5+\delta}$  на кристаллическую структуру, термическую стабильность и электротранспортные свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0,02$ ;  $0,05$ ;  $0,10$ ;  $0,20$ ).

Образцы были получены методом твердофазных реакций из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л),  $\text{BaCO}_3$  (ч.),  $\text{SrCO}_3$  (ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч.),  $\text{CuO}$  (ч.д.а.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), которые в стехиометрических соотношениях смешивали в мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 1 ч) в среде этанола, прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при  $900^\circ\text{C}$ ; затем подвергали измельчению, повторному помолу и прессованию в формы параллелепипедов размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, после чего спекали на воздухе при температурах  $950^\circ\text{C}$  ( $x = 0,02$  и  $0,05$ ),  $975^\circ\text{C}$  ( $x = 0,1$ ) и  $1000^\circ\text{C}$  ( $x = 0,2$ ) в течение 9 часов, а затем дополнительно при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 9 часов.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье спектрометр NEXUS E.S.P.). Термическую стабильность порошков КСП изучали на воздухе при помощи термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF

(5°C/мин, 25–825°C). Электропроводность и термо-ЭДС спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 25–820°C по методикам, описанным в [4, 5].

По данным РФА полученные образцы были однофазными и имели характерную для слоистых перовскитов тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ). Параметры элементарной ячейки твердых растворов изменялись в пределах  $a = 3,903\text{--}3,914 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,707\text{--}7,715 \text{ \AA}$  и уменьшались с ростом  $x$ . Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах  $4,84\text{--}5,62 \text{ г/см}^3$ , уменьшаясь с ростом степени замещения бария стронцием. Относительная плотность составила 73–84%.

**Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ), степень тетрагонального искажения ( $c/2a$ ), рентгенографическая ( $\rho_{xrd}$ ) и кажущаяся ( $\rho_{каж}$ ) плотность твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$**

$x$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$c/2a$	$\rho_{xrd}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{каж}, \text{ г/см}^3$
0,02	$3,913 \pm 0,001$	$7,715 \pm 0,001$	$118,1 \pm 0,057$	0,9860	6,72	5,54
0,05	$3,914 \pm 0,001$	$7,711 \pm 0,001$	$118,1 \pm 0,049$	0,9851	6,70	5,62
0,10	$3,911 \pm 0,002$	$7,707 \pm 0,002$	$117,9 \pm 0,057$	0,9853	6,67	5,54
0,20	$3,903 \pm 0,001$	$7,708 \pm 0,001$	$117,5 \pm 0,049$	0,9876	6,63	4,84

Согласно результатам термического анализа, порошки синтезированных в работе КСП были термически стабильны до температур 340–380°C, выше которых наблюдалось незначительное (0,25–0,75% в интервале температур 340–825°C) уменьшение массы образцов, связанное с выделением «слабосвязанного» кислорода из кристаллической структуры образцов в окружающую среду. Температура начала потери массы образцами уменьшалась с ростом  $x$ , из чего следует, что термическая стабильность твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  снижается при частичном замещении в них бария стронцием.

Электропроводность материалов вблизи комнатной температуры носила полупроводниковый ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ), а при повышенных температурах металлический ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ) характер, проходя через максимум вблизи 437–462°C и возрастая с ростом замещения бария стронцием. Значения коэффициента термо-ЭДС керамики в исследованном интервале температур были положительными. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС вблизи 380–480°C наблюдался минимум, положение которого смещалось в сторону меньших температур с ростом  $x$ . Наличие экстремумов на приведенных зависимостях обусловлено выделением из образцов «слабосвязанного» кислорода. Величина кажущейся энергии активации проводимости ( $E_\sigma$ ), рассчитанная из линейных

участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ , составила 0,167–0,203 эВ (табл. 2). Энергия активации носителей заряда ( $E_S$ ), рассчитанная из линейных участков зависимостей  $S = f(1/T)$ , составила 0,038–0,054 эВ. Энергию активации миграции носителей заряда рассчитывали как  $E_m = E_\sigma - E_S$ . Как видно из приведенных в табл. 2 данных, частичное замещение бария стронцием, в целом, приводит к уменьшению энергозатрат при электропереносе в изученных КСП.

**Таблица 2 – Электротранспортные свойства твердых растворов**

<b>NdBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeCo<sub>0,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>O<sub>5+δ</sub></b>					
<i>x</i>	$\sigma_{\max}$ , См/см	$S_{\min}$ , мкВ/К	$E_m$ , эВ	$E_\sigma$ , эВ	$E_S$ , эВ
0,02	98,3	32,1	0,143	0,190	0,047
0,05	110,7	30,8	0,159	0,203	0,044
0,10	111,6	37,8	0,146	0,200	0,054
0,20	111,6	23,9	0,129	0,167	0,038

*Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения»).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. YBa(Fe,Co,Cu)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.I. Klyndyuk [et al.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур». – 2020. – С. 171–174.
2. Чиждова, Е.А. Газочувствительные свойства слоистых феррокупратов лантана (иттрия) – бария / Е.А. Чиждова, С.В. Шевченко, А.И. Клындюк // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2019. – № 2. – С. 146–154.
3. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO<sub>5</sub> / Е.А. Чиждова [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: мат. Межд. науч.-техн. конф., 26–28 ноября 2003 г., г. Минск. – Мн.: БГТУ. – 2003. – С. 317–319.
4. Клындюк, А.И. Термоэлектрические свойства слоистых феррокупратов LnBaCuFeO<sub>5+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd–Lu) / А.И. Клындюк // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, вып. 2. – С. 237–241.
5. Чиждова, Е.А. Электротранспортные свойства нанокompозитов NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub>/УНТ / Е.А. Чиждова, Я.Ю. Журавлева // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 2. – С. 62–68.