

УДК 544.22+537.31/.32

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

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{Nd}(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными высокоэффективными (КПД $\approx 60\text{--}80\%$) промышленными и бытовыми устройствами, преобразующими химическую энергию топлива в электрическую.

В качестве одних из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ в последнее время рассматриваются двойные кислороддефицитные перовскитоподобные оксиды $\text{LnBa}(\text{Me}',\text{Me}'',\text{Me}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент, Me' , Me'' , Me''' – Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Функциональные характеристики этих материалов можно улучшить путем замещения катионов в их структуре, поэтому исследование влияния частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция и ионов кобальта ионами меди в структуре слоистого феррокобальтита неодима-бария $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ является актуальной задачей, имеющей важное научное и практическое значение, при этом такие материалы также могут использоваться для разработки химических сенсоров газов, катализаторов окисления углеводородов, высокотемпературных термоэлектриков [1, 2].

Целью настоящей работы являлось получение твердых растворов на основе слоистого феррокобальтита неодима-бария с частичным замещением бария на стронций. Синтез образцов состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$) осуществляли керамическим методом из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в стехиометрических соотношениях, прессовали и отжигали 40 ч. при температуре 1173 К. Спекание образцов осуществляли в интервале температур 1223–1273 К в течение 9 ч. [3].

Идентификация образцов методами рентгенофазового анализа (Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье спектрометр NEXUS E.S.P.) показала, что образцы являются однофазными и обладают тетрагональной структурой (пр. гр. симм. $P4/mmm$). Параметры элементарной ячейки

изменялись в пределах $a = 3,903 - 3,914 \text{ \AA}$, $c = 7,707 - 7,715 \text{ \AA}$, несколько уменьшаясь с ростом x . На ИК-спектрах твердых растворов наблюдается смещение полос валентных колебаний связи металл–кислород в сторону бóльших частот, что свидетельствует об увеличении энергии связи и согласуется с уменьшением параметров кристаллической решетки. Значения открытой пористости образцов ($P_{\text{откр}}$), определенной по водопоглощению, составили 10,4% ($x = 0,02$), 8,4% ($x = 0,05$), 11,5% ($x = 0,1$) и 20,6% ($x = 0,2$).

Исследование термической стабильности образцов производилось на воздухе (300–1100 К, 5°С/мин, термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). Результаты показали, что, начиная с температур 610–650 К до 1070 К (рисунок 1) происходит незначительное уменьшение массы образцов в пределах 0,25–0,75%, связанное с выделением из образцов в окружающую среду слабосвязанного кислорода.

Исследование теплового расширения проводилось на воздухе по методике [4]. На зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ наблюдается излом (рисунок 1), характеризующийся изменением КЛТР от $\approx 1,6 \times 10^{-5}$ до величины $\approx 2,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что обусловлено возрастанием роли вклада химического расширения при температурах выше 650 К, связанного с выделением из образцов слабосвязанного кислорода. КЛТР образцов в низкотемпературном (α_{LT}) и высокотемпературном (α_{HT}) интервалах приведены в таблице 1. При оценке величин КЛТР видно, что замещение бария на стронций до 20 масс. % мало влияет на величину КЛТР полученных твердых растворов.

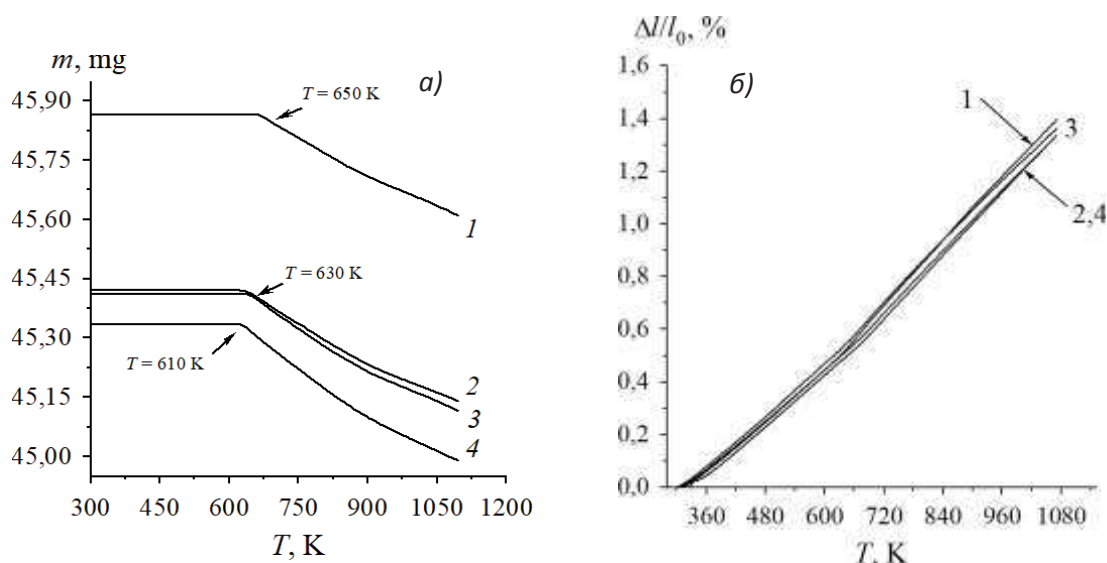


Рисунок 1 – Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения керамики (б) состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+x}$, $x = 0,02$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4)

Удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС керамики определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [5]. Электропроводность образцов при невысоких температурах носила полупроводниковый, а при повышенных – металлический характер, проходя через максимум в интервале температур 710–735 К (рисунок 2), при этом с ростом степени замещения бария стронцием наблюдался рост удельной электропроводности образцов.

Таблица 1 – Энергетические характеристики процессов электропереноса (E), (E_S), (E_m) в твердых растворах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ и величины их КЛТР

x	E_σ , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	$10^5 \times \alpha_{LT}$, К ⁻¹	$10^5 \times \alpha_{HT}$, К ⁻¹
0,02	0,190	0,047	0,143	56,2	59,8	1,58	1,93
0,05	0,203	0,044	0,159	59,3	62,1	1,63	2,00
0,10	0,200	0,054	0,146	59,3	61,4	1,66	1,91
0,20	0,167	0,038	0,129	56,2	52,9	1,64	2,04

Коэффициент термо-ЭДС образцов, определяемый относительно серебра, во всем исследованном интервале температур был положительным, следовательно, исследованные производные слоистого феррокобальтита неодима-бария являются проводниками p -типа. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для всех образцов проходила через минимум вблизи 650–750 К, температуры которых смещались в сторону меньших значений с ростом содержания стронция в образцах.

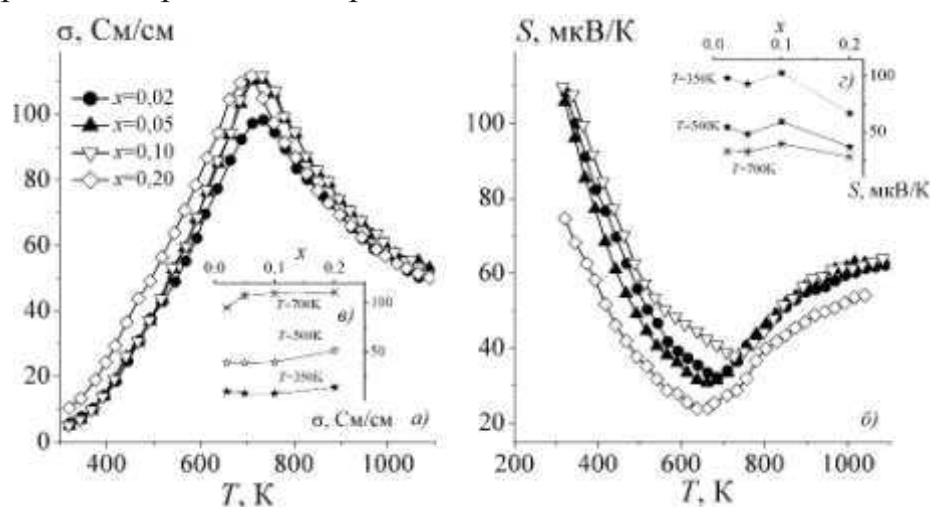


Рисунок 2 – Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамики состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

Величины кажущейся энергии активации проводимости (E_σ), и энергии активации носителей заряда (E_S) найденные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ составили 0,167–0,203 эВ и 0,038–0,054 эВ соответственно (таблица 1). Величины энергии активации миграции носителей заряда, рассчитанные как $E_m = E_\sigma - E_S$, были близки и изменялись в пределах 0,129–0,159 эВ.

Подводя итоги, можно заключить, что синтезированные и исследованные в настоящей работе керамические образцы твердых растворов двойных кислороддефицитных слоистых перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ характеризуются высокими значениями электропроводности и содержат в своей структуре слабосвязанный кислород, которым они могут легко обмениваться с окружающей средой при повышенных температурах, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для среднетемпературных ТОТЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk, A.I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications // in: Advances in Chemistry Research. V. 5. Ed. by J.C. Taylor. – Nova Science Publishers, New York. 2010. – P. 59–105.

2. Е.А. Чижова и [др]. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 / Е.А. Чижова, А.И. Клындюк, Г.С. Петров, Л.А. Башкиров, О.В. Шваро, С.Л. Радюн // Мат. Межд. научно-технич. конф. «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», 26–28 ноября 2003 г., Минск. – Минск, БГТУ. – С. 311–313.

3. Журавлева Я. Ю. Структура и свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.20$) // Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс]: материалы XXIX междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 22–23 апр. 2021 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. – Гродно: ГрГУ. – 2021. – С. 45–47.

4. Preparation and characterization of $\text{Bi}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ solid solutions / Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Poznyak A.I. // Chimica Techno Acta. – 2017. – Т. 4. – № 4. – P. 210–217.

5. Клындюк, А.И. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы BiFeO_3 – NdMnO_3 / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 3. – С. 322–327.