

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

В настоящее время кислороддефицитные слоистые перовскиты типа $\text{LnBa}(\text{Me}', \text{Me}'', \text{Me}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), $\text{Me}', \text{Me}'', \text{Me}'''$ – $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) широко используются в сфере разработки электродных материалов среднетемпературных ТОТЭ [1]. Их функциональные характеристики могут быть в значительной степени улучшены путем замещения катионов в их структуре, поэтому исследование влияния частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ представляет определенный научный интерес.

Целью работы является получение твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$) с частичным замещением бария на стронций до 20 мас. % и исследование их кристаллической структуры, термической стабильности, теплового расширения и электрофизических свойств.

Синтез образцов осуществлялся 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 при температуре 1173 К в течение 40 ч. Спекание образцов осуществляли при 1273 К в течение 9 ч. Идентификация образцов методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии поглощения 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 поглощения твердых растворов наблюдается смещение полос валентных колебаний связи металл–кислород в сторону больших частот, что свидетельствует об увеличении энергии связи, что согласуется с уменьшением параметров кристаллической решетки данных твердых растворов. Значения открытой пористости образцов ($\text{П}_{\text{откр}}$) 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 (интервал температур 300–1100 К, скорость нагрева 5°C/мин, термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). По результатам исследования было установлено, что, начиная

с температур 610–650 К до 1100 К наблюдалось незначительное уменьшение массы образцов в пределах 0,25–0,75%, связанное с выделением из образцов в окружающую среду слабосвязанного кислорода.

Удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС керамики определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Электропроводность образцов при небольших температурах носила полупроводниковый, а при повышенных – металлический характер, проходя через максимум в интервале температур 710–735 К. Коэффициент термо-ЭДС образцов во всем исследованном интервале температур был положительным, из чего следует, что исследованные твердые растворы являются проводниками *p*-типа. На зависимости $S = f(1/T)$ наблюдался минимум вблизи 650–750 К. Наличие экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента Зеебека, очевидно, обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода [2].

Исследование теплового расширения проводилось на воздухе в температурном диапазоне 300–1000 К (дилатометр NETZSCHDIL 402 РС, 5 К/мин.). На зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ наблюдается излом, сопровождающийся изменением КЛТР от $\approx 1,6 \times 10^{-5}$ до величины $\approx 2,0 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ в области температур 640–670 К, связанный с выделением слабосвязанного кислорода из структуры образцов.

Таким образом, частичное изовалентное замещение бария на стронций в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, коэффициента термо-ЭДС, увеличению открытой пористости электропроводности, что предполагает актуальность их дальнейшего исследования и апробирования в качестве катодных материалов для ТОТЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk, A.I. $\text{YBa(Fe,Co,Cu)}_2\text{O}_{5+\delta}$ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.I. Klyndyuk [etal.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур». – 2020. – С. 171–174.
2. Журавлева Я.Ю. Структура и электротранспортные свойства твердых растворов $\text{Nd (Ba,Sr) (Fe,Co,Cu)}_2\text{O}_{5+\delta}$ // Материалы докладов 85-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, г. Минск, 1–13 февраля 2021 г. [Электронный ресурс] – Минск: БГТУ, 2021. – С. 154–156.