

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Nd(Ba,Sr)(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$** 

Кислороддефицитные слоистые перовскиты типа  $LnBa(Me',Me'',Me''')_2O_{5+\delta}$  ( $Ln = Y$ , редкоземельный элемент (РЗЭ),  $Me'$ ,  $Me''$ ,  $Me'''$  –  $Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) обладают комплексом уникальных свойств и могут рассматриваться в качестве основы для разработки электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], полупроводниковых химических сенсоров газов [2], катализаторов окисления углеводородов [3], высокотемпературных термоэлектриков [4].

ТОТЭ являются эффективными и экологичными устройствами, способными с высоким коэффициентом полезного действия генерировать электрическую энергию из химической энергии топлива. В настоящее время ТОТЭ применяются в различных сферах промышленности и в быту (космическая техника, автотранспорт, личные домохозяйства и т.д.). ТОТЭ состоит из кислородионпроводящего (либо протонпроводящего) твердого электролита и двух электродов, которые изготавливаются из сложных оксидов металлов, имеющих высокую электропроводность (электронную с небольшой долей ионной), сопоставимый с твердым электролитом коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), термически стабильных и не взаимодействующих с твердым электролитом. В качестве одних из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ, обеспечивающих их улучшенную работу, в настоящее время рассматриваются слоистые перовскитоподобные оксиды. Функциональные характеристики этих материалов могут быть существенно улучшены при изо- или гетеровалентном замещении катионов в их структуре, вследствие чего исследование влияния частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция в структуре  $NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$  является актуальной задачей, представляющей большое научное и практическое значение.

В данной работе получены образцы твердых растворов  $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$  ( $x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$ ), изучены их кристаллическая структура и электротранспортные свойства.

Образцы были получены по стандартной керамической технологии 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 заданных стехиометрических соотно-

шениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch, прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Спеченные таблетки подвергали измельчению, повторному перетиранию и прессованию в формы параллелепипедов с размерами 5×5×30 мм, после чего их спекали на воздухе при температуре 1223 К ( $x = 0,02$  и  $0,05$ ), 1248 К ( $x = 0,1$ ) и 1273 К ( $x = 0,2$ ) в течение 9 часов. Поскольку полученные образцы после отжига оказались недостаточно плотными, всю керамику подвергли дополнительному спеканию при 1273 К в течение 9 часов.

Полученные образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа, проведенного с помощью дифрактометра Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), были однофазными (рисунок 1) и имели тетрагональную структуру (пространственная группа симметрии  $P4/mmm$ ). Как видно из данных таблицы 1, параметры элементарной ячейки менялись в пределах  $a = 3,903 - 3,914 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,707 - 7,715 \text{ \AA}$ , несколько уменьшаясь с ростом  $x$ . Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах  $4,84 - 5,62 \text{ г/см}^3$ , уменьшаясь с ростом степени замещения бария стронцием. Относительная плотность составила 73–84%.

Как видно из рисунка 2, электропроводность полученных и ис-

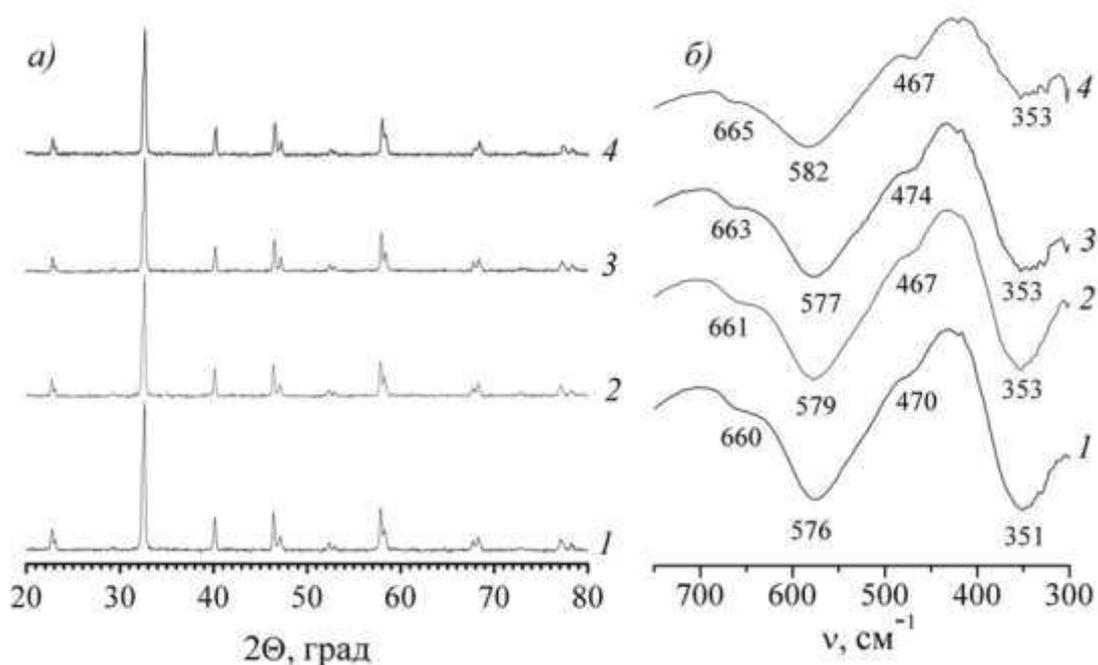


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0,02$  (1),  $0,05$  (2),  $0,10$  (3),  $0,20$  (4)

следованных нами материалов, измеренная на воздухе в интервале

температур 300–1100 К, 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 710–735 К.

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ), степень тетрагонального искажения ( $c/2a$ ), рентгенографическая ( $\rho_{xrd}$ ) и кажущаяся ( $\rho_{каж}$ ) плотность твердых растворов



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

Величина кажущейся энергии активации проводимости ( $E_\sigma$ ), найденная из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  составила 0,167–0,203 эВ (таблица 2). Энергия активации носителей заряда, рассчитанная из линейных участков зависимостей  $S = f(1/T)$  составила

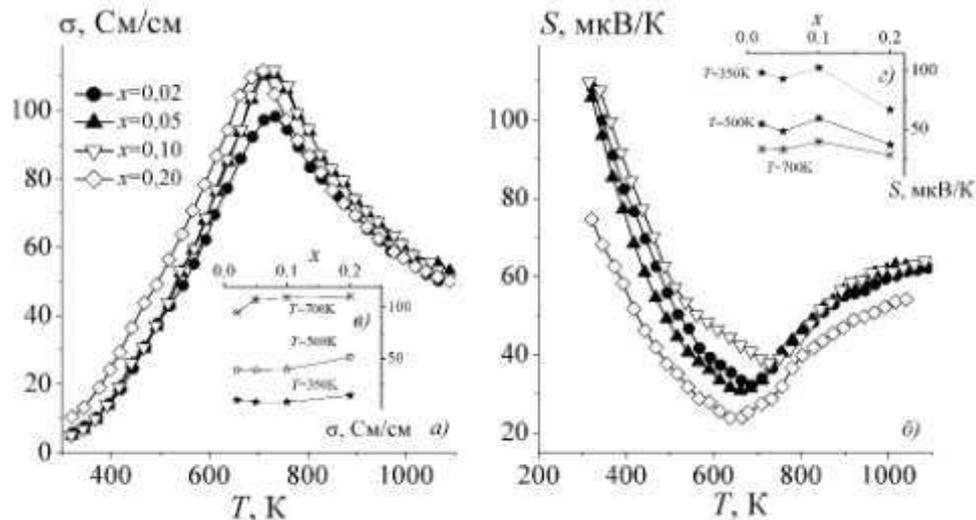


Рисунок 2 – Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамики состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

0,038–0,054 эВ. Энергия активации миграции носителей заряда рассчитывали как  $E_m = E_\sigma - E_S$ . Значения коэффициента термо-ЭДС керамики во всем исследованном интервале температур были положительными. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС вблизи 650–750 К наблюдался минимум (рис. 2). Наличие экстрему-

мов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента Зеебека, вероятно, обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода [5].

Таблица 2 – Значения кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_{\sigma}$ ), энергии возбуждения ( $E_S$ ) и переноса ( $E_m$ ) носителей заряда в твердых растворах



$x$	$E_{\sigma}$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ	$\sigma_{1100}$ , См/см	$S_{1100}$ , мкВ/К
0,02	0,190	0,047	0,143	56,2	59,8
0,05	0,203	0,044	0,159	59,3	62,1
0,10	0,200	0,054	0,146	59,3	61,4
0,20	0,167	0,038	0,129	56,2	52,9

Работа выполнена в рамках подпрограммы «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk, A.I.  $\text{YBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$  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. Чижова, Е.А. Газочувствительные свойства слоистых феррокупратов лантана (иттрия) – бария / Е.А. Чижова, С.В. Шевченко, А.И. Клындюк // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2019. – № 2. – С. 146–154.

3. Чижова, Е.А. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе  $\text{YBaCuFeO}_5$  / Е.А. Чижова [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. Оксидный термоэлектрический материал: пат. 16900 Респ. Беларусь, МПК С04В 35/50 Н 01L 35/22 / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Н.С. Красуцкая; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а20110855; заявл. 16.06.11; опубл. 28.02.13 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 1. – С. 84.

5. Klyndyuk, A.I. Crystal structure, thermal expansion, and electrical properties of layered oxides  $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln= Nd, Sm, Gd) / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40. – P. 124–128.