

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

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

Сложные оксиды $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y}$, редкоземельный элемент (РЗЭ), Me' , $\text{Me}'' - 3d$ -металл) могут быть использованы в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, полупроводниковых химических сенсоров газов, катализаторов окисления углеводородов [1–3], причем их функциональные характеристики можно улучшать путем варьирования их катионного состава. Ранее нами было изучено влияние частичного замещения бария стронцием на структуру и физико-химические свойства двойного перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ [4].

В данной работе исследовано влияние частичного замещения бария магнием в $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ на кристаллическую структуру и электро-транспортные свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40$).

Образцы получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), MgCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_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 1173 К; затем подвергали измельчению, повторному помолу и прессованию в формы параллелепипедов размером $5 \times 5 \times 30$ мм, после чего спекали на воздухе при 1273 К 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.). Электропроводность и термо-ЭДС спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1073 К.

По результатам рентгенофазового анализа полученные образцы были однофазными и имели характерную для слоистых перовскитов тетрагональную структуру (пр. гр. симм. $P4/mmm$). Параметры элементарной ячейки твердых растворов и степень тетрагонального искажения с ростом x несколько возрастали при частичном замещении бария магнием (табл. 1). Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах 4,43–

6,17 г/см³, уменьшаясь с ростом степени замещения бария стронцием. Относительная плотность составила 67–92 %.

Таблица 1 – Параметры кристаллической ячейки (*a*, *c*, *V*), степень тетрагонального искажения (*c/2a*), рентгенографическая ($\rho_{\text{рентг}}$) и кажущаяся ($\rho_{\text{каж}}$) плотность, пористость (Π) образцов NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ}

<i>x</i>	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å	<i>c/2a</i>	$\rho_{\text{рентг}}$, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	Π , %
0,00	3,914	7,708	118,1	0,985	6,73	6,17	8,3
0,05	3,912	7,712	118,0	0,986	6,66	4,89	26,6
0,10	3,910	7,710	117,9	0,986	6,58	4,43	32,7
0,20	3,914	7,715	118,2	0,986	6,41	4,44	30,7
0,40	3,915	7,729	118,5	0,987	6,08	4,43	27,1

На кривых ИК-поглощения твердых растворов в диапазоне 300–800 см⁻¹ наблюдается 3 полосы поглощения с максимумами при 355–374 (ν_1), 575–582 (ν_2) и 655–662 (ν_3) см⁻¹, соответствующие валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям связей металл-кислород в базальных плоскостях [(Fe,Co,Cu)O₂], а также валентным колебаниям апикального кислорода М–О–М связей (ν_3) в структуре фаз NdBaM₂O_{5+ δ} (М – Fe, Co, Cu). Следует отметить, что полоса поглощения ν_3 выражена слабо и носит характер сателлитной. С увеличением степени замещения бария магнием положения максимумов полос поглощения смещаются в сторону увеличения частоты, что свидетельствует об увеличении энергии связей металл – кислород в кристаллической структуре этих соединений.

Твердые растворы NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} являются полупроводниками *p*-типа (коэффициент термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур был положителен), величины электропроводности которых с ростом степени замещения бария на магний уменьшались, а коэффициента термо-ЭДС – увеличивались. Характер электропроводности (σ) NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+ δ} изменялся от полупроводникового к металлическому вблизи 663–728 К (T_{max} , таблица 2), а коэффициент термо-ЭДС (S) начинал резко увеличиваться при 633–696 К (T_{min} , таблица 2), что, вероятно, обусловлено началом выделения из образцов лабильного кислорода. Величина кажущейся энергии активации проводимости (E_{σ}), рассчитанная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, составила 0,194–0,254 эВ (таблица 2). Энергия активации носителей заряда (E_S), рассчитанная из линейных участков зависимостей $S = f(1/T)$, составила 0,042–0,060 эВ. Энергию активации миграции носителей заряда рассчитывали как $E_m = E_{\sigma} - E_S$. Как видно из приведенных в таблица 2 данных, частичное замещение бария магнием, в

целом, приводило к увеличению энергозатрат при электропереносе в изученных твердых растворах.

Таблица 2 – Значения удельной электропроводности (σ_{300} , σ_{\max}), коэффициента термо-ЭДС (S_{\min}), температур максимумов и минимумов (T_{\max} , T_{\min}) на зависимостях электротранспортных свойств, энергий активации электропереноса фаз $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

x	σ_{300} , СМ/СМ	σ_{\max} , СМ/СМ	T_{\max} , К	S_{\min} , МКВ/К	T_{\min} , К	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
0,00	1,85	75,1	728	30,7	696	0,254	0,048	0,206
0,05	3,30	67,0	704	30,9	653	0,213	0,049	0,164
0,10	2,31	47,9	663	29,9	676	0,194	0,042	0,152
0,20	1,43	23,6	686	42,7	633	0,218	0,060	0,158
0,40	0,57	18,7	708	61,5	653	0,227	0,060	0,167

Таким образом, замещение бария магнием в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к незначительному росту степени тетрагонального искажения кристаллической ячейки твердых растворов, увеличению энергии металл–кислородных связей в структуре $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, уменьшению удельной электропроводности и увеличению коэффициента термо-ЭДС изученных твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A. I. Klyndyuk [et all.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, N 1. – P. 141.
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. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе 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. Klyndyuk, A.I. Crystal structure, thermal and electrotransport properties of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,02 \leq x \leq 0,20$) solid solutions / A. I. Klyndyuk, Ya. Yu. Zhuravleva, N. N. Gundilovich // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – Vol. 8, N. 3. – P. 20218301.