

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДЕФИЦИТНЫХ ПО КАТИОНАМ ФАЗ NdBa(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОТЭ

Кислороддефицитные двойные перовскиты типа LnBaMe'Me''O_{5+δ} (Ln = Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), Me', Me'' – Mn, Fe, Co, Ni, Cu) представляют интерес в качестве основы для разработки новых материалов различного назначения [1], в том числе электродных материалов для ТОТЭ [2], поскольку содержат подвижный кислород и обладают комплексом уникальных электротранспортных свойств.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния дефицита катионов на структуру и свойства слоистого перовскита NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ}.

Образцы состава Nd_{0.90}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ}, Nd_{0.95}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ}, NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ}, NdBa_{0.95}FeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ}, NdBa_{0.90}FeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} получали по стандартной керамической методике из Nd₂O₃ (НО–Л), BaCO₃ (ч), Fe₂O₃ (ос.ч. 2–4), Co₃O₄ (ч) и CuO (ч.д.а.) в течение 40 ч на воздухе при 1173 К, затем после промежуточного перетирания и прессования спекали при 1273 К на воздухе в течение 10 ч.

После заключительной стадии синтеза все образцы, в пределах погрешности РФА, были однофазными, а их структура соответствовала структуре NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} с параметрами кристаллической ячейки $a = 0.3914–0.3927$ нм, $c = 0.7696–0.7726$ нм, которые несколько увеличивались при создании дефицита катионов неодима.

Полученные керамические образцы имели кажущуюся плотность 6.06–6.39 г/см³, что составляет 90–96% от рентгенографической, при этом создание дефицита катионов неодима и бария приводило к снижению пористости.

Индекс кислородной нестехиометрии δ , определенный с помощью йодометрического титрования, составил 0.68–0.81. Согласно результатам термического анализа образцы катиондефицитных перовскитов были термически стабильны вплоть до температур $T = 685–745$ К, при которых наблюдалась небольшая потеря массы (0.4–0.6%), обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода (δ).

На температурных зависимостях относительного удлинения для нагрева–охлаждения практически отсутствовал гистерезис, данные, полученные в ходе неоднократного термоциклирования, сходились между собой, а средний коэффициент линейного термического расширения для керамики NdBa_{0.95}FeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} в интервале температур 300–1000 К составил $15.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Величина удельной электропроводности (σ) образцов, измеренной на воздухе четырехконтактным методом, возрастала от 0.21–0.46 См/см при 300 К до 39.1–59.2 См/см при 1000 К. Дефицит катионов приводил к росту значения электропроводности при повышенных температурах, за исключением образца Nd_{0.90}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ}, для которого σ была ниже, чем для базового состава. Энергия активации проводимости, рассчитанная из линейных участков зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, составляла 0.281–0.308 эВ, несколько снижаясь для катиондефицитных образцов. Все полученные керамические образцы являлись проводниками p -типа, величина коэффициента термо-ЭДС которых с ростом температуры снижалась от 180–200 мкВ/К при 300 К до 43–62 мкВ/К при 1000 К.

ЛИТЕРАТУРА

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

2. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A.I. Klyndyuk [et al.] // Materials.– 2022.–Vol. 15, N1.– P. 141.