

Таким образом, комплексные электрохимические исследования образцов сплавов AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %) показали, что с ростом содержания лития в структуре магниевого сплава их коррозионная устойчивость значительно снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. King, N. Birbilis, J. R. Scully. Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study. – *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 121. – P. 394–406. Doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.124.

2. G. Baril, N. Pébère. Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. – *Corros. Sci.* – 2001. – Vol. 43. – No. 3. – P. 471–484. Doi: 10.1016/S0010-938X(00)00095-0.

УДК 544.228+537.31/.32

Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
С.В. Шевченко, доц., канд. хим. наук;
М.В. Морозов, студ.; Я.Ю. Журавлева, асп.;
А.Н. Филютчик, студ.; А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

КАТИОНДЕФИЦИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Слоистые перовскитоподобные сложные оксиды $\text{RBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{R} - \text{Y}$, редкоземельный элемент (РЗЭ), M' , $\text{M}'' - 3d$ -металл) в последнее время рассматривают в качестве перспективных материалов для создания электродов твердооксидных топливных элементов [1]. Особое место среди них занимает слоистый феррокупрокобальтит неодима–бария, обладающий комплексом интересных свойств [2]. Ранее нами было изучено влияние частичного замещения бария стронцием [3], кальцием [4] или магнием [5] на структуру и физико-химические свойства двойного перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

В данной работе исследовано влияние дефицита катионов в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ на кристаллическую структуру и электротранспортные свойства полученных фаз.

Образцы $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0,95}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0,90}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_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 5×5×30 мм, после чего спекали на воздухе при 1273 К в течение 10 часов.

По результатам рентгенофазового анализа, проведенного при помощи дифрактометра Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), полученные образцы были однофазными и имели тетрагональную структуру, характерную для слоистых перовскитов (пр. гр. симм. $P4/mmm$), параметры которой при изменении катионного состава варьировались незначительно (табл. 1).

Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах 6,06–6,39 г/см³ (табл. 2), что соответствует относительной плотности 90–96 %. Открытая пористость, определенная по водопоглощению, составила 2–6 %, принимая наибольшее значение для базового образца, из чего следует, что создание в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ до 5 мол. % дефицита катионов неодима или бария приводит к улучшению спекаемости образцов.

Таблица 1 – Параметры кристаллической ячейки (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$) катиондефицитных образцов $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

	a , нм	c , нм	V , нм ³	$c/2a$
$\text{Nd}_{0,90}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3927	0,7727	0,1192	0,9837
$\text{Nd}_{0,95}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3926	0,7710	0,1188	0,9818
$\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3921	0,7707	0,1185	0,9828
$\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3914	0,7697	0,1179	0,9831
$\text{NdBa}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3918	0,7713	0,1184	0,9842

На ИК-спектрах поглощения, полученных с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS E.S.P., в диапазоне 300–800 см⁻¹ для катиондефицитных перовскитов наблюдалось 4 полосы поглощения с максимумами при 357–374 см⁻¹ (ν_1), 467–468 см⁻¹ (ν_2), 577–580 см⁻¹ (ν_3) и 650–661 см⁻¹ (ν_4), которые, согласно [6], соответствуют валентным (ν_3 , ν_4) и деформационным (ν_1) колебаниям (Fe,Co,Cu)–O–(Fe,Co,Cu) связей в слоях [(Fe,Co,Cu)O₂] (ν_1 , ν_3) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси c) (ν_4). Полоса поглощения ν_4 была выражена слабо и носила характер сателлитной. Создание дефицита катионов в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ мало влияло на положение экстремумов, что свидетельствует о слабом его влиянии и на энергию металл-кислородных взаимодействий в структуре этой фазы и хорошо согласуется с тем фактом, что дефицит катионов оказывает слабое влияние на параметры кристаллической структуры $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Таблица 2 – Рентгенографическая ($\rho_{\text{рент}}$), кажущаяся ($\rho_{\text{каж}}$) и относительная ($\rho_{\text{отн}}$) плотности, общая (Π), открытая (Π_0) и закрытая (Π_3) пористости катиондефицитных перовскитов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	Π , %	Π_0 , %	Π_3 , %
$\text{Nd}_{0,90}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,47	6,08	94,0	6,0	1,9	4,1
$\text{Nd}_{0,95}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,59	6,09	92,4	7,6	2,3	5,3
$\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,71	6,06	90,3	9,7	5,7	4,0
$\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,65	6,39	96,1	3,9	1,7	2,2
$\text{NdBa}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,52	6,17	94,6	5,4	1,8	3,6

Согласно данным термического анализа, проведенного при помощи термоаналитической системы TGA/DSC–1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К, порошки изученных катиондефицитных перовскитов были стабильны на воздухе вплоть до температур 685–735 К, выше которых наблюдалась незначительная потеря массы ($\approx 0,3\text{--}0,5\%$), обусловленная выделением из образцов лабильного кислорода (δ); при этом наибольшая потеря массы и наименьшая температура начала выделения кислорода наблюдалась для стехиометрического состава $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Катиондефицитные двойные перовскиты на базе $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ являлись полупроводниками p -типа (коэффициент термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур был положителен), величины электропроводности которых, измеренные четырехконтактным методом в интервале температур 300–1100 К, с ростом температуры вплоть до 935–1050 К увеличивались, а коэффициента термо-ЭДС – уменьшались. Характер электропроводности (σ) изученных образцов изменялся от полупроводникового к металлическому вблизи 990–1050 К (T_{max} , табл. 3), что, вероятно, обусловлено началом выделения из образцов лабильного кислорода. Низкая пористость керамики затрудняет обмен кислородом между ней и окружающей средой, что и обусловило смещение аномалий электротранспортных свойств образцов в сторону больших температур по сравнению с термической стабильностью порошкообразных образцов того же состава. Подтверждается это результатами исследования электропроводности образца состава $\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, кажущая плотность которого составила 5,58 г/см³ (пористость 13 %), а температура перехода от полупроводникового характера электропроводности к металлическому была равна 790 К, что гораздо ближе к температуре начала потери массы порошком того же состава ($T^* = 710\text{ К}$).

Таблица 3 – Значения удельной электропроводности (σ_{max}), коэффициента термо-ЭДС (S_{min}), температур максимумов и минимумов (T_{max} , T_{min}) на зависимостях электротранспортных свойств, энергий активации процесса электропереноса катиондефицитной керамики на основе



	σ_{max} , СМ/СМ	T_{max} , К	S_{min} , МКВ/К	T_{min} , К	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
Nd _{0,90} BaFeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	39,1	995	–	–	0,281	–	–
Nd _{0,95} BaFeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	62,6	990	53,9	935	0,267	0,049	0,218
NdBaFeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	45,8	1035	43,5	1052	0,305	0,067	0,238
NdBa _{0,95} FeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	60,2	1030	44,8	970	0,308	0,069	0,239
NdBa _{0,90} FeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	54,2	1050	60,3	995	0,281	0,087	0,194

Величина кажущейся энергии активации проводимости (E_{σ}), рассчитанная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, составила 0,267–0,308 эВ (табл. 3). Энергия активации носителей заряда (E_S), рассчитанная из линейных участков зависимостей $S = f(1/T)$, составила 0,049–0,087 эВ, энергия активации миграции носителей заряда, рассчитанная как $E_m = E_{\sigma} - E_S$, изменялась в пределах 0,194–0,218 эВ.

Как видно, дефицит катионов в А-подрешетке фазы NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+δ} снижает энергозатраты при переносе заряда в его структуре, что в большей степени проявляется в уменьшении энергии переноса носителей заряда («дырок»).

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. Double substituted NdBa(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} layered perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells – correlation between structure and electrochemical properties / A. I. Klyndyuk [et al.] // Electrochimica Acta. – 2022. – P. 140062.
3. Klyndyuk, A. I. Crystal structure, thermal and electrotransport properties of NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+δ} (0,02 ≤ x ≤ 0,20) solid solutions / A. I. Klyndyuk, Ya. Yu. Zhuravleva, N. N. Gundilovich // Chimica Techno Acta. – 2021. – Vol. 8, N. 3. – P. 20218301.
4. Klyndyuk, A. I., Zhuravleva Ya. Yu. Structure and Physicochemical Properties of NdBa_{1-x}Ca_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+δ} Solid Solutions (0,00 ≤ x ≤ 0,40) / A. I. Klyndyuk, Ya. Yu Zhuravleva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67, N. 12. – P. 2084–2089.
5. Структура и электротранспортные свойства твердых растворов Nd(Ba,Mg)(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} / Е. А. Чиждова [и др.] // Химическая технология и техника: материалы 86-й науч.- техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междуна-

родным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. [Электронный ресурс] / БГТУ. – отв. за издание И. В. Войтов; УО «БГТУ». – Минск: 2022. – С. 171–173.

6. Raman- and infrared active phonons in YBaCuFeO_5 : experimental and lattice dynamics / Y. K. Atanassova [et al.] // *Phys Rev B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 15201–15207.

UDC 546.87'725:538.9

A.A. Glinskaya, PhD (Chemistry), senior lecturer (BSTU, Minsk);
G.S. Petrov, PhD (Chemistry), associate professor (BSTU, Minsk);
N.N. Lubinskii, PhD (Chemistry), associate professor (BSATU, Minsk);
I.A. Vialikanava, PhD (Chemistry), associate professor (BSTU, Minsk)

ON THE NONMONOTONOUS CHANGE OF SENSOR PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ BASED ON BISMUTH FERRITE BiFeO_3

It is known that bismuth ferrites (BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), which are multiferroics, also have good sensor properties [1–2]. The most studied are individual (unsubstituted) ferrites, while solid solutions based on them are studied less often. At the same time, the literature data on the dependence of the physicochemical properties of solid solutions on various factors are often quite contradictory.

The aim of this work is to study the dependence of the sensory properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) solid solutions based on bismuth ferrite BiFeO_3 on temperature and the degree of substitution x . The study was carried out on thick-film $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ samples. Synthesis of solid solutions was carried out by the ceramic method in air at 800°C from oxide powders (Bi_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) of high purity. La_2O_3 was preliminarily calcined in air at temperature of 1000°C . From the synthesized powders of bismuth ferrites, thick films (layers) of the appropriate composition were obtained by screen printing, deposited on substrates of titanate - lanthanum - calcium zirconate, which had a similar coefficient of thermal linear expansion with the applied materials. Selection of substrates with a similar coefficient of linear thermal expansion is necessary to prevent cracking and destruction of the film (at heating – cooling) due to different thermal expansion of the film and substrate. From powders of bismuth ferrites carefully ground in ethanol, a mass was prepared, which was deposited on substrates. Then the substrates were dried in air at room temperature and then sintered in air at 1073 K for 2 hours. Silver contacts were deposited on the resulting films (from a suspension of silver in isoamyl acetate).

The sensor properties of thick-film samples (their thickness did not exceed 0,5 mm) were evaluated from the change in the electrical resistance