

УДК 537.31/.32; 548.73; 548.736.442.6

**Е.А. Чижова, М.В. Морозов, С.В. Шевченко,
А.И. Клындюк, Я.Ю. Журавлева**
Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРОКОБАЛЬТИТА НЕОДИМА–БАРИЯ

Аннотация. Твердофазным методом синтезирована комплексно замещенная керамика на основе слоистого феррокупрокобальтита, изучено влияние катионного состава на ее кристаллическую структуру, спекаемость и электротранспортные свойства.

**E.A. Chizhova, M.V. Marozau, S.V. Shevchenko,
A.I. Klyndyuk, Ya.Yu. Zhuravleva**
Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE COMPLEX UBSTITUTED DERIVATIVES OF NEODYMIUM–BARIUM FERROCUPROCOBALTITE

Abstract. Using solid-state reactions method the complex substituted ceramics based on the layered neodymium–barium ferrocobaltite was synthesized/ Effect of cationic composition on its crystal structure, sinterability? And electrotransport properties was studied/

Кислороддефицитные слоистые двойные перовскиты (СДП) $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'', \text{M}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), $\text{M}', \text{M}'', \text{M}'''$ – 3d-металл), обладая комплексом интересных и практически важных свойств, могут рассматриваться в качестве функциональных материалов различного назначения, включая высокотемпературные термоэлектрики, катодные материалы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), рабочие элементы химических полупроводниковых сенсоров газов, мембраны для сепарации кислорода, катализаторы и др. [1–3].

Функциональные характеристики фаз $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'', \text{M}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ могут быть улучшены путем введения в них нано- и микрочастиц различной природы, направленного замещения катионов и кислорода,

включая концепцию энтропийной стабилизации, либо создания дефицита катионов в различных позициях кристаллической структуры этих соединений [1,4]. В настоящей работе изучено влияние комплексного замещения неодима самарием и диспрозием, а бария – стронцием и кальцием в $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ на его структуру и свойства.

Керамические образцы слоистых перовскитов состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали твердофазным методом из Nd_2O_3 (НО–Л) (предварительно прокаленного в течение 1 ч при 1273 К), Sm_2O_3 (СМО-1), Dy_2O_3 (ДиО-3), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), CaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4), Co_3O_4 (ч.) и CuO (ч.), которые смешивали в необходимых стехиометрических соотношениях с помощью мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2), прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. После отжига образцы измельчали в агатовой ступке, повторно мололи с помощью мельницы Pulverizette 6.0 (Fritsch) и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали на воздухе в течение 10 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Nexus ThermoNicolet). Содержание в образцах лабильного кислорода (δ) находили с помощью иодометрического титрования [4].

После заключительной стадии синтеза все образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа, были однофазными (рис. 1а) и имели структуру двойного перовскита. Параметры кристаллической решетки комплекснозамещенных образцов уменьшались относительно базовой фазы (таблица 1).

Таблица 1– Параметры (a , c), объем (V), осевое отношение ($c/2a$) кристаллической решетки, индекс кислородной нестехиометрии (δ) слоистых перовскитов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	a , Å	c , Å	V , Å ³	$c/2a$	δ
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.921	7.707	118.5	0.9828	0.81
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.904	7.672	116.9	0.9827	0.80
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.859	7.626	113.5	0.9882	0.74

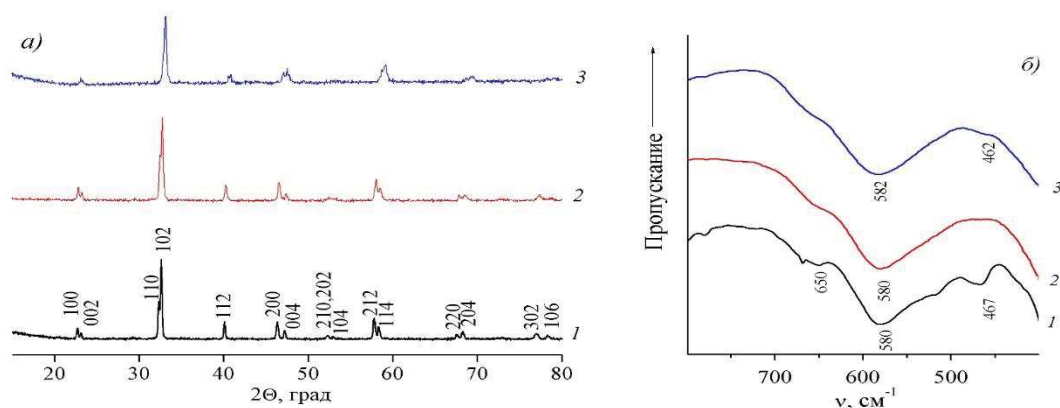


Рис. 1 - Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошкообразных образцов твердых растворов $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2),

На ИК-спектрах поглощения порошкообразного образца $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается ряд полос поглощения с экстремумами при $462\text{--}467\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $580\text{--}582\text{ см}^{-1}$ (ν_2) и 650 см^{-1} (ν_3) (рис. 1, б), которые, согласно [5], соответствуют валентным (ν_1 , ν_2) колебаниям $(\text{Fe,Co,Cu})\text{--O--}(\text{Fe,Co,Cu})$ связей в слоях $[(\text{Fe,Co,Cu})\text{O}_2]$ (ν_1) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси c) (ν_2), а также колебаниям кислорода слоев $[(\text{Fe,Co,Cu})\text{O}_2]$ в направлении оси c (перпендикулярно этим слоям) (ν_3). На ИК-спектрах твердых растворов ярко выражена только линия ν_2 , положение которой практически не меняется, а линии ν_1 и ν_3 становятся практически незаметными, что согласуется с тем, что для образца $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ осевое соотношение приближается к 1, что говорит о возрастании симметрии его структуры.

Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов (таблица 2).

Таблица 2 – Рентгенографическая (ρ_r), кажущаяся (ρ_k) и относительная (ρ_o) плотности керамики на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	$\rho_{\text{рентг}}, \text{ Г/см}^3$	$\rho_{\text{каж}}, \text{ Г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$	6.71	6.06	90.3
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.92	5.41	78.2
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.40	5.83	91.1

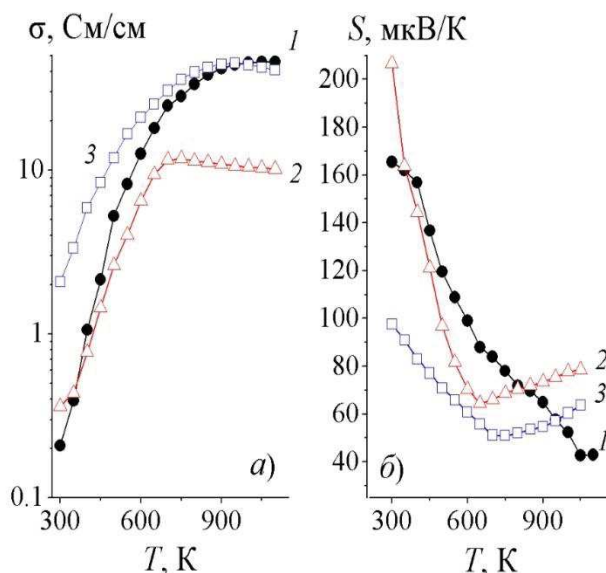


Рис. 2 - Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) керамических образцов состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2),

Как видно из данных таблицы 2, спекаемость образцов с замещением только неодима заметно ухудшается, а одновременно неодима и бария – несколько возрастает.

Электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики измеряли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Как видно из рис. 2, а, б, изученные твердые растворы являются полупроводниками ($\partial\sigma/\partial T > 0$) p -типа ($S > 0$), характер электропроводности которых изменяется на металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) вблизи $T_{max} = 720\text{--}1033$ К, что сопровождается изменением характера температурной зависимости коэффициента их термо-ЭДС (от $\partial S/\partial T < 0$ при $T < T_{min}$ до $\partial S/\partial T > 0$ при $T > T_{min}$) и вызвано выделением из структуры этих слоистых оксидов лабильного кислорода (таблица 3).

Таблица 3– Значения удельной электропроводности при комнатной температуре (σ_{300}), максимальной электропроводности (σ_{max}), минимального значения коэффициента термо-ЭДС (S_{min}), температур экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС (T_{max} , T_{min}), в керамических образцах на основе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	σ_{300} , См/см	σ_{max} , См/см	T_{max} , К	S_{min} , мкВ/К	T_{min} , К
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$	0.208	45.8	1033	43.5	1052
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	0.361	11.9	720	64.1	670
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	2.076	45.0	950	51.0	740

Как видно из рис. 2, замещение только неодима самарием и диспрозием приводит к снижению электропроводности и росту коэффициента термо-ЭДС при комнатной температуре, в то время как

одновременное замещение и неодима и бария приводит к росту электропроводности при температурах ниже 1000 К. Температура перехода полупроводник–металл снижается в обоих случаях.

Таким образом, замещение неодима самарием и диспрозием в равных долях приводит к ухудшению спекаемости, снижению удельной электропроводности и росту коэффициента термо-ЭДС при комнатной температуре. Комплексное замещение неодима самарием и диспрозием, а бария стронцием и кальцием в равных долях приводит к росту относительной плотности, удельной электропроводности при температурах ниже 1000 К. В обоих случаях наблюдается сжатие кристаллической ячейки, снижение температуры перехода полупроводник – металл и рост коэффициента термо-ЭДС при повышенных температурах.

Список использованных источников

1. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S., Medvedev D.A. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells // *Materials*. 2022. V. 15, N.1. P. 141.
2. Taskin A., Lavrov A. Origin of the large thermoelectric power in oxygen-variable $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}$) // *Phys. Rev.* 2006. V. 73. P. 1211101.
3. Е.А. Чиждова, А.И. Клындюк, Г.С. Петров, Л.А. Башкиров, О.В. Шваро, С.Л. Радюн Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Международной научно-технической конференции. 26-28 ноября 2003 г., г. Минск.* – Мн.: БГТУ, 2003. С. 317–319..
4. Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$) // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 12. С. 1874–1880.
5. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G., Iliev M.N., Mitros S., Psycharis V., Pissas M. Raman- and infrared active phonons in YBaCuFeO_5 : experimental and lattice dynamics // *Phys Rev B*. 1993. V. 47. P. 15201–15207.