

Е. А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
С. В. Шевченко, доц., канд. хим. наук;
М. В. Морозов, студ.; А. И. Клындюк, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРОКОБАЛЬТИТА НЕОДИМА–БАРИЯ

Слоистые кислороддефицитные двойные перовскиты $LnBa(Me', Me'', Me''')_2O_{5+\delta}$, где Ln – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), Me' , Me'' , Me''' – 3d-металл, могут рассматриваться в качестве функциональных материалов различного назначения, включая материалы для создания полупроводниковых химических сенсоров газов [1], катализаторов окисления углеводородов [2], термоэлектрогенераторов [3] и т. д. В последнее время слоистый феррокупрокобальтит неодима–бария, обладающий комплексом интересных свойств, привлекает интерес исследователей как перспективный материал для создания катодов твердооксидных топливных элементов [4]. Эффективные катодные материалы должны иметь высокую электропроводность, обладать высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, а также быть термомеханически и химически совместимыми с материалами топливных элементов. Одним из способов улучшения свойств перовскитов, в том числе слоистых, является замещение ионов в различных подрешетках их структуры [5–6]. Целью настоящей работы было исследование влияния замещения ионов в различных позициях кристаллической решетки $NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$ на его структуру и электротранспортные свойства.

Образцы $NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$, $Nd_{1/3}Sm_{1/3}Dy_{1/3}BaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$, $NdBa_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$, $Nd_{1/3}Sm_{1/3}Dy_{1/3}Ba_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$ получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО-Л), Sm_2O_3 (СМО-1), Dy_2O_3 (ДиО-3), $BaCO_3$ (ч.), $SrCO_3$ (ч.), $CaCO_3$ (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые в заданных 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 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. $P4/mmm$), за исключением образца состава $\text{NdBa}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, который имел кубическую кристаллическую ячейку (пр. гр. симм. $Pm\bar{3}m$) (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры (a , c), объем (V) элементарной ячейки, степень тетрагонального искажения ($\eta = c/2a$) слоистых перовскитов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³	η
$\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	3,921	7,707	118,5	0,9828
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	3,904	7,672	116,9	0,9827
$\text{NdBa}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	3,845	–	56,84	–
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	3,859	7,626	113,5	0,9882

Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах 5,41–6,06 г/см³ (табл. 2). Наибольшая относительная плотность (наименьшая пористость) наблюдалась для образца с замещением в структуре феррокупрокобальтита неодима–бария иона бария ионами стронция и кальция в равных долях.

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

Состав	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	Π , %
$\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,71	6,06	90,3	9,7
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,92	5,41	78,2	21,8
$\text{NdBa}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,28	5,98	95,2	4,3
$\text{Nd}_{1/3}\text{Sm}_{1/3}\text{Dy}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,40	5,83	91,1	8,9

Изученные 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 положительным), величины электропроводности которых, измеренные четырехконтактным методом в интервале температур 300–1100 К, с ростом температуры вплоть до T_{max} (табл. 3) увеличивались, а коэффициента термо-ЭДС вплоть до T_{min} – уменьшались. Характер электропроводности (σ) изученных образцов изменялся от полупроводникового к металлическому вблизи 720–1033 К (T_{max} , табл. 3), что, обу-

словлено началом выделения из образцов лабильного кислорода. Наибольшую электропроводность демонстрировал образец с замещением ионов бария ионами кальция и стронция в равных долях. При температуре 990 К удельная электропроводность этого образца превышала проводимость базового состава более чем в 2 раза.

Таблица 3 – Значения удельной электропроводности (σ_{max}), коэффициента термо-ЭДС (S_{min}) и температур экстремумов (T_{max} , T_{min}) на зависимостях электротранспортных свойств керамики на основе $NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$

Состав	σ_{max} , СМ/СМ	T_{max} , К	S_{min} , МКВ/К	T_{min} , К
$NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	45,8	1033	43,5	1052
$Nd_{1/3}Sm_{1/3}Dy_{1/3}BaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	11,9	720	64,1	670
$NdBa_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	95,6	990	13,9	932
$Nd_{1/3}Sm_{1/3}Dy_{1/3}Ba_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	45,0	950	51,0	740

Величина кажущейся энергии активации проводимости (E_{σ}), рассчитанная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, составила 0,165–0,305 эВ (табл. 4) и была максимальной для базового образца. Энергия активации возбуждения поляронов (E_S), рассчитанная из линейных участков зависимостей $S = f(1/T)$, составила 0,026–0,081 эВ, а энергия активации их миграции, рассчитанная как $E_m = E_{\sigma} - E_S$, изменялась в пределах 0,096–0,242 эВ (табл. 4).

По методике [7] были рассчитаны значения взвешенной подвижности основных носителей заряда (μ_b), а также их концентрация (p). Взвешенная подвижность носителей заряда в исследованных образцах в интервале температур 300–700 К изменялась в пределах 0,09–0,74 $см^2/(В \cdot с)$.

Таблица 4 – Значения энергии активации электропереноса в керамике на основе $NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$

Состав	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ	E_p , эВ
$NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	0,305	0,066	0,239	0,155
$Nd_{1/3}Sm_{1/3}Dy_{1/3}BaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	0,177	0,081	0,096	0,152
$NdBa_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	0,165	0,029	0,136	0,197
$Nd_{1/3}Sm_{1/3}Dy_{1/3}Ba_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$	0,268	0,026	0,242	0,105

Концентрация носителей заряда «дырок» в том же интервале температур варьировалась в пределах $(1-77) \cdot 10^{19} см^{-3}$, экспоненциально возрастая с ростом температуры. Величины энергии активации основных носителей заряда (E_p), вычисленные из зависимостей $\ln p = f(1/T)$, составили 0,105–0,197 эВ, причем максимальное значение наблюдалось для образца $NdBa_{1/3}Sr_{1/3}Ca_{1/3}FeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$.

Таким образом, замещение ионов бария в $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ионами стронция и кальция в равных долях приводит к изменению его структуры с тетрагональной на кубическую, улучшению спекаемости, значительному росту удельной электропроводности и снижению энергии активации процесса электропереноса, что позволяет рассматривать керамику состава $\text{NdBa}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ в качестве перспективного материала для создания катодов средне- и высокотемпературных топливных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы использования оксидов металлов, обладающих фазовым переходом металл–полупроводник, для разработки химические газовых сенсоров / Л. А. Башкиров [и др.] // Сенсор. – 2003. – № 2(8). – С. 34–43.
2. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 / Е. А. Чижова [и др.] // Мат. межд. научно-технич. конф. «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», 26–28 ноября 2003 г., Минск. – Минск, БГТУ. – С. 311–313.
3. 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.
4. Double substituted $\text{NdBa}(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ 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.
5. Свойства твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ / С. В. Курган [и др.] // Неорган. матер. – 2004. – Т. 40. – № 11. – С. 1389–1394.
6. Чижова, Е. А. Влияние катионного состава феррокупрата $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ на его свойства / Е. А. Чижова, А. И. Клындюк // Весці НАН Беларусі. Сер.хім. навук. – 2007. – № 4. – С. 11–15.
7. Weighted Mobility/ G.J. Snyder [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 35 – P. 2001537.