

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МИКРОСТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$

Слоистые перовскиты типа  $\text{LnBa}(\text{Me}', \text{Me}'', \text{Me}''')_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ),  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}''$ ,  $\text{Me}'''$  – 3d-металлы), обладающие дефицитом ионов кислорода ( $\delta$ ), проявляют уникальные электрические, магнитные, сегнето-, пьезо- и пироэлектрические свойства, электрокаталитическую и фотокаталитическую активность, что делает их пригодными для широкого применения (электродные материалы для твердооксидных топливных элементов, химические сенсоры газов, катализаторы окисления углеводородов и др. [1–3]). Физико-химические и функциональные свойства материалов на их основе могут быть улучшены путем частичного или полного замещения различных катионов в их структуре [3–4]. В данной работе проводилось ионо-валентное замещение бария стронцием в структуре слоистого перовскита  $\text{NdBaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$  и исследование кристаллической структуры и микроструктуры полученной керамики.

Образцы твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,00–1,00$ ) получали керамическим методом из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л),  $\text{BaCO}_3$  (ч.),  $\text{SrCO}_3$  (ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{CuO}$  (ч. д. а.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), согласно методике [5]. Синтез осуществляли на воздухе в течение 40 ч при 1173 К, спекание – на воздухе при температуре 1273 К в течение 9 ч.

Кристаллическую структуру исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), а микроструктуру – при помощи цифрового металлографического микроскопа ALTAMI MET 1D (Altami). Определение индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) осуществляли методом иодометрического титрования. Кажущуюся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) рассчитывали по массе и геометрическим размерам образцов. Пористость ( $\Pi$ ) керамики рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{рент}}}\right) \cdot 100, \% \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{рент}}$  – рентгенографическая плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Для исследования микроструктуры, используя данные РФА, был выполнен расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) (размера кристаллитов) по формуле Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

где  $d$  – размер ОКР, нм;  $k$  – постоянная Шеррера ( $k = 0.9$ );  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте,  $2\theta$ ;  $\theta$  – угол дифракции.

Согласно результатам РФА, все образцы были однофазными, и при степени замещения  $x = 0,00$ – $0,40$  обладали тетрагональной структурой (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ), а при  $x = 0,60$ – $1,00$  – кубической (пр. гр. симм.  $Pm\bar{3}m$ ) (рис. 1 а). В области  $0,40 < x < 0,60$  наблюдался структурный фазовый переход ( $P4/mmm \rightarrow Pm\bar{3}m$ ), который на дифрактограммах проявился переходом дублетов (100)+(002), (200)+(004), (212)+(114), (220)+(204), (302)+(106) для  $x = 0,00$ – $0,40$  в синглеты (100), (200), (211), (220) и (310) соответственно для  $x = 0,60$ – $1,00$  (рис. 1 б).

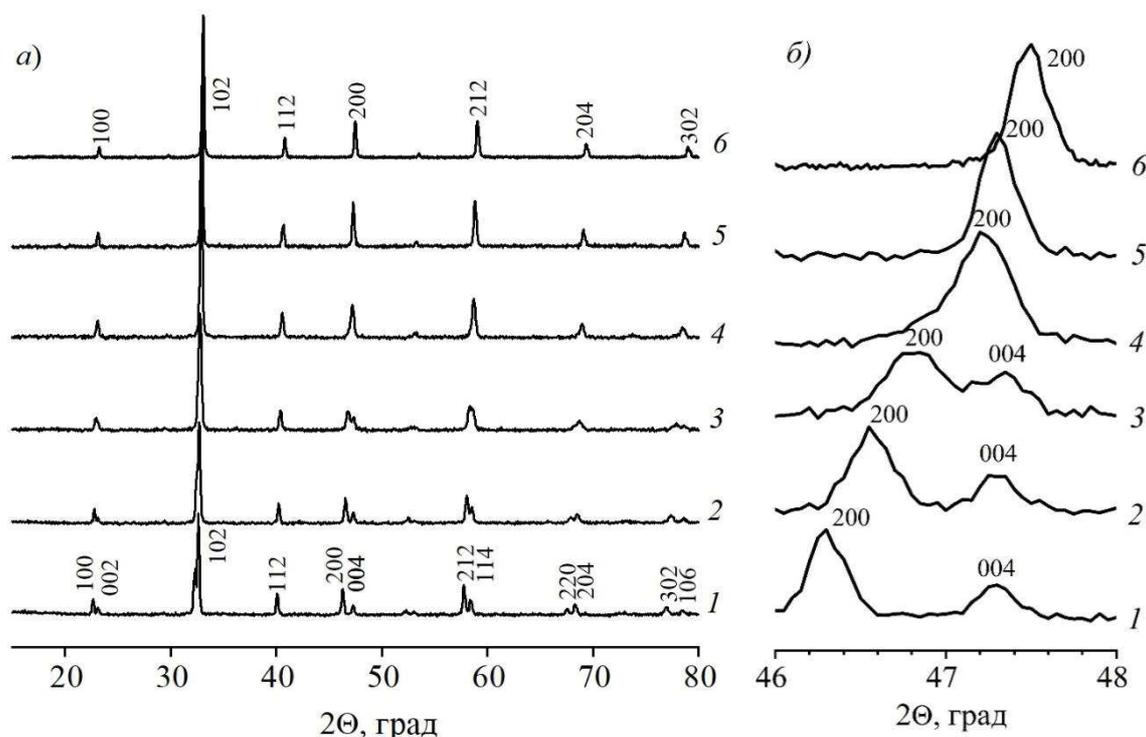


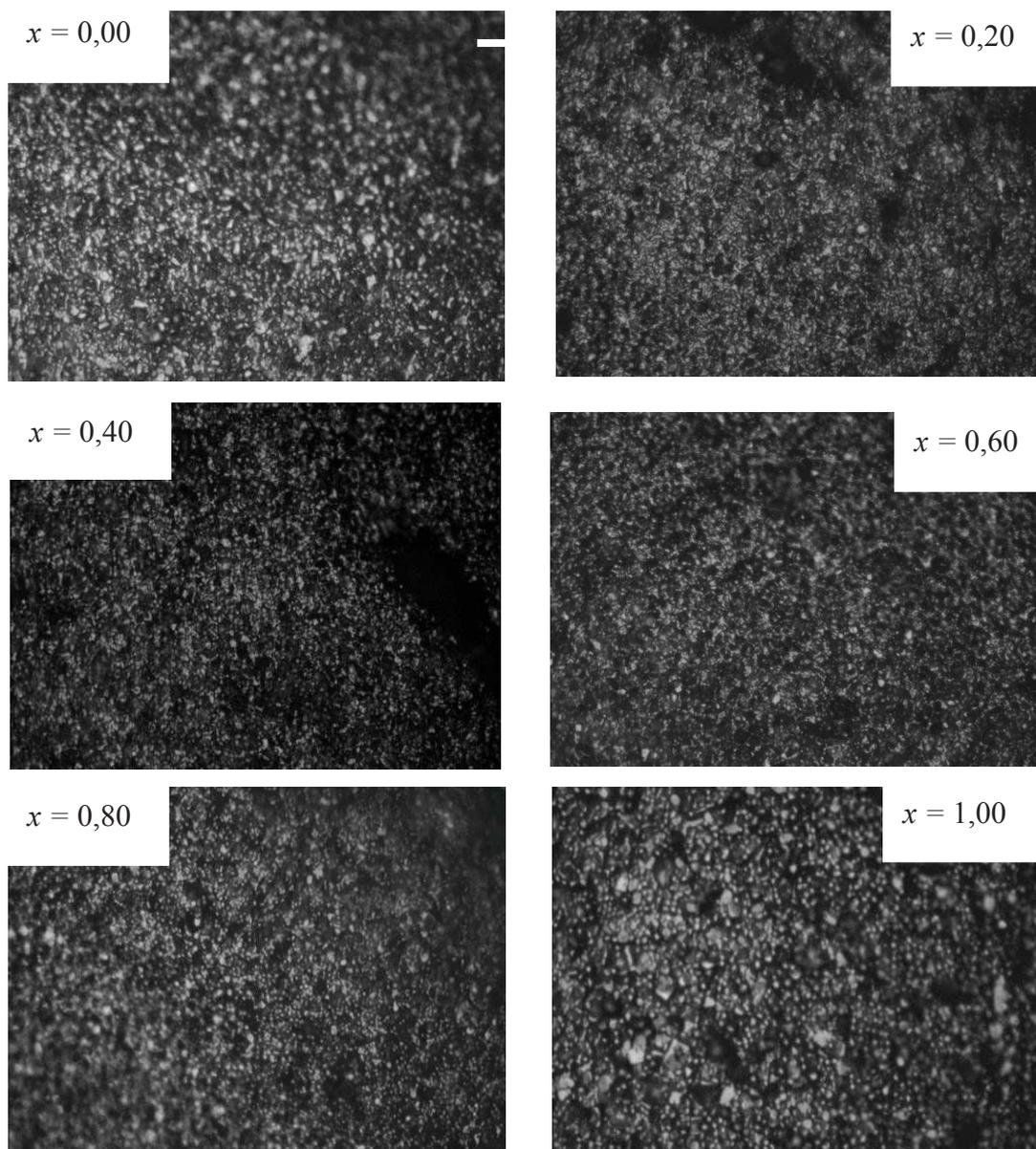
Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (а, б) порошков  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$ :  $x = 0,00$  (1);  $0,20$  (2);  $0,40$  (3);  $0,60$  (4);  $0,80$  (5) и  $1,00$  (6)

Величины параметров элементарной ячейки, варьировались в диапазоне  $a = 3,823$ – $3,921$  нм (уменьшались с ростом  $x$ ) и  $c = 7,692$ – $7,705$  нм для тетрагональной фазы (возрастали с ростом степени замещения). Величина индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) изменялась в пределах  $0,32$ – $0,58$  и уменьшалась с ростом  $x$ , что хорошо согласуется с литературными данными [6] и прежними исследования-

ми [7].

Кажущаяся плотность керамики изменялась в диапазоне 4,96–6,53 г/см<sup>3</sup>, а пористость – 4,8–26,6 %. При взаимозамещении бария и стронция наблюдалось уменьшение кажущейся плотности и рост пористости, что говорит о некотором ухудшении спекаемости керамики.

На микрофотографиях, приведенных на рис. 2, просматривается, что размер зерен керамики уменьшался при взаимозамещении бария и стронция, что хорошо согласуется с рассчитанными величинами ОКР, которые варьировались в пределах 242–379 нм и уменьшались к средним степеням замещения.



**Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности керамики NdBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>2/3</sub>Fe<sub>2/3</sub>Cu<sub>2/3</sub>O<sub>5+δ</sub>: x = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00**

Таким образом, в ходе работы было установлено, что замещение бария стронцием в структуре  $\text{NdBaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$ , в целом, приводит к уменьшению размера элементарной ячейки слоистых перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,00-1,00$ ) и росту содержания слабосвязанного кислорода в них. Взаимозамещение бария и стронция приводит к росту пористости, уменьшению плотности и размеров кристаллитов этих соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kaur, P. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells / P. Kaur, K. Singh // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, № 5. – P. 5521–5535.
2. Клындюк, А. И. Структура и свойства твердых растворов  $\text{Ln}'_{0,5}\text{Ln}''_{0,5}\text{BaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln}'$ ,  $\text{Ln}''$  – РЗЭ) / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова // *Химия и технология неорганических веществ. Труды БГТУ*. – 2013. – № 3. – С. 29–32.
3. Klyndyuk, A. I. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova, D. S. Kharytonau, D. A. Medvedev // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, № 1. – P. 141.
4. Клындюк, А. И. Влияние взаимозамещения редкоземельных элементов на структуру и свойства твердых растворов  $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})\text{BaCoFeO}_{5+\delta}$  / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова, Е. А. Тугова // *Весті національної академії наук Беларусі. Серія хімічних наук*. – 2014. – № 1. – С. 8–11.
5. 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, № 3. – P. 021830.
6. Løken, A. Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes / A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski // *Crystals*. – 2018. – Vol. 8. – P. 365.
7. Клындюк, А. И. Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы  $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева, Н. Н. Гундилович, Е. А. Чиждова / *Неорганические материалы*. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 88–94.