

Научная статья
УДК 544.022+537.31
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.026

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$

Яна Юрьевна Журавлева

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь
ya.yu.zhuravleva@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-2162-0202>

Аннотация

Слоистые катион-дефицитные перовскиты $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,00-0,15$) получены керамическим методом синтеза, изучены их кристаллическая структура, микроструктура и удельная электропроводность. Найдено, что все образцы имели структуру тетрагонально искажённого перовскита (пр. гр. симм. $P4/mmm$), а их электропроводность носит полупроводниковый характер. Установлено, что создание дефицита катионов неодима повышает проводимость керамики.

Ключевые слова:

твёрдые растворы, слоистые перовскиты, твёрдооксидные топливные элементы, электропроводность

Благодарности:

автор выражает благодарность научному руководителю Андрею Ивановичу Клындюку, канд. хим. наук, доценту, за помощь в написании статьи и ценные замечания.

Финансирование:

исследования выполнены в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь.

Для цитирования:

Журавлева Я. Ю. Электропроводность катион-дефицитных производных слоистого перовскита $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 165–170. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.026.

Original article

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CATION DEFICIENT DERIVATIVES OF $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ LAYERED PEROVSKITE

Yana Yu. Zhuravleva

Belarusian state technological university, Minsk, Republic of Belarus
ya.yu.zhuravleva@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-2162-0202>

Abstract

Layered $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,00-0,15$) perovskites were obtained using a ceramic method, their crystal structure, microstructure and electrical conductivity were studied. It was found that all samples have a tetragonally distorted perovskite structure (space group $P4/mmm$), and their electrical conductivity had semiconducting character. It has been established that creating a deficiency of neodymium cations increases the conductivity of ceramics.

Keywords:

solid solutions, layered perovskites, solid oxide fuel cells, electrical conductivity

Acknowledgments:

the author expresses gratitude to the scientific supervisor, PhD (Chemistry), Associate Professor Andrey Ivanovich Klyndyuk for his help in writing the article and valuable comments.

Funding:

the research was carried out under a grant from the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

For citation:

Zhuravleva Y. Yu. Electrical conductivity of cation deficient derivatives of $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 165–170. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.026.

Введение

Твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ), представляющие собой высокоэффективные электрохимические устройства, которые преобразуют химическую энергию топлива в электрическую, широко применяются в промышленности, на транспорте и в быту [1–2]. О перспективности

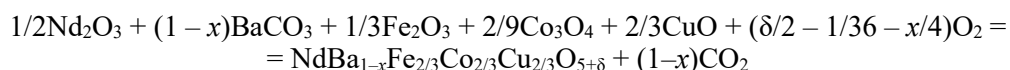
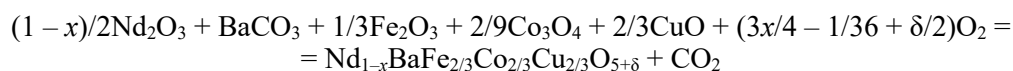
применения ТОТЭ говорит не только их высокий коэффициент полезного действия (50–80 %), но и экологическая чистота, обусловленная отсутствием в процессе их работы выбросов загрязняющих веществ: продуктами реакций, протекающих в ТОТЭ, являются вода и углекислый газ.

Конструкция ТОТЭ включает в себя твёрдый электролит (ТЭ), катодный и анодный материалы. В настоящее время материалы анодов и ТЭ среднетемпературных ТОТЭ в основном разработаны и апробированы. В качестве ТЭ применяют материалы на основе ZrO_2 , CeO_2 [3], $LaGaO_3$ [4] и др., в качестве анодов используют керметы на их основе, молибдаты $SrMMoO_6$ ($M = Ni, Mg, Fe$) и др. [3, 5]. Поиск же оптимальных катодных материалов для ТОТЭ всё ещё продолжается, что обусловлено высокими требованиями, которым они должны удовлетворять [3]. Так, для достижения химической совместимости с ТЭ они должны иметь соответствующий коэффициент термического расширения (КТР), высокие удельную электропроводность и каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Часто в качестве перспективных материалов катодов ТОТЭ, удовлетворяющих большинству вышеперечисленных требований, рассматриваются перовскитные слоистые кобальтиты $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln — Y, редкоземельный элемент (РЗЭ)) [5–7], основной недостаток которых (высокий КТР) стремятся устранить частичным замещением кобальта другими 3d-металлами [6], что, однако, зачастую приводит к ухудшению функциональных характеристик. В связи с этим практикуются несколько подходов к совершенствованию свойств этих сложных оксидов: изовалентное замещение бария другими щелочноземельными элементами или магнием, создание дефицита катионов РЗЭ и бария, а также получение средне- и высокоэнтропийных оксидов на их основе [5–6, 8–10].

В данной статье изучено влияние дефицита катионов в подрешётках неодима и бария в структуре слоистого ферроупрокобальтита $NdBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ на кристаллическую структуру, микроструктуру и электропроводность полученных твёрдых растворов.

Методика эксперимента

Синтез слоистых перовскитов $Nd_{1-x}BaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ и $NdBa_{1-x}Co_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ ($x = 0,00–0,15$) проводили согласно методике [11], смешивая Nd_2O_3 (НО-Л), $BaCO_3$ (ч.), Fe_2O_3 (ос. ч.), CuO (ч. д. а.) и Co_3O_4 (ч.) в стехиометрических соотношениях, рассчитанных по реакциям:



Синтез образцов проводили при температуре 1173 К на воздухе в течение 40 ч, спекание для получения плотной керамики выполняли при температуре 1273 К на воздухе в течение 9 ч.

Идентификацию полученных образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (Cu-K α -излучение, никелевый фильтр). Индекс кислородной нестехиометрии (δ) определяли при помощи йодометрического титрования свежизмельчённых порошков по методике [12]. Для изучения микроструктуры применяли оптический металлографический микроскоп ALTAMIMET 1D (Altami), микротвёрдость образцов определяли на микротвёрдомере AFFRI-MVDM8 (AFFRI). Кажущуюся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) спечённой керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а расчёт пористости (Π , %) выполняли по формуле

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

где $\rho_{\text{рент}}$ — рентгенографическая плотность, г/см³.

Электропроводность образцов измеряли четырёхконтактным методом в режиме нагрева-охлаждения на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300–1100 К со средней скоростью нагрева/охлаждения 3 К/мин. До измерений проводимости на гранях образцов формировали электроды путём вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 5 мин. Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_0) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$.

Результаты исследований

Согласно данным РФА, все синтезированные образцы имели структуру тетрагонально искажённого перовскита (пр. гр. симм. $P4/mmm$), при этом составы со степенями дефицита катионов бария $x = 0,10$ и $0,15$ содержали незначительное количество примесных фаз (рис. 1, линия 3). Параметры кристаллической структуры изменялись в пределах $a = 0,3906–0,3921$ нм, $c = 0,7681–0,7692$ нм и $V = 0,1172–0,1183$ нм³, незначительно уменьшаясь при создании дефицита катионов неодима и бария (рис. 2, а).

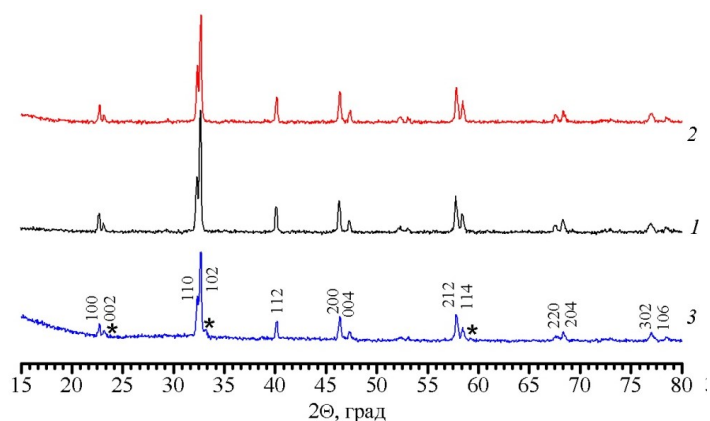


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{NdBa}_{0,85}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (3). Звёздочкой отмечены пики примесных фаз

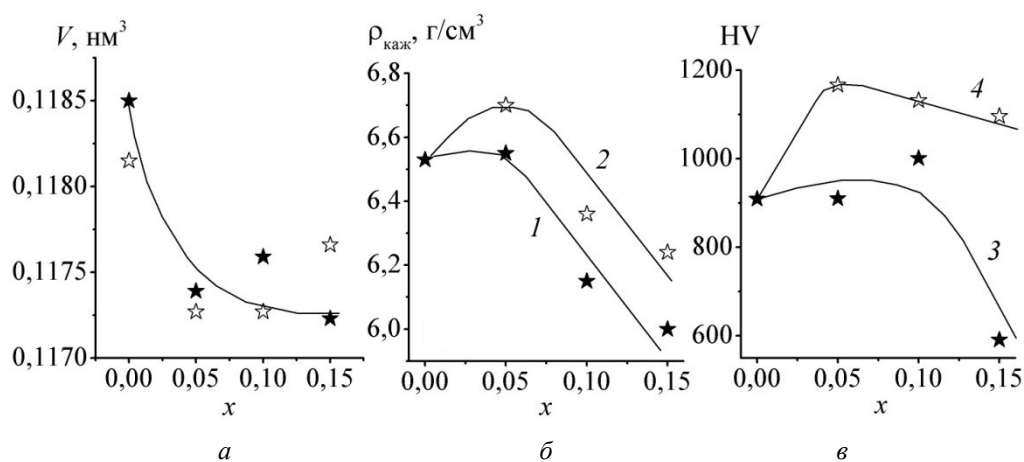


Рис. 2. Концентрационные зависимости объёма элементарной ячейки (а), величин кажущейся плотности (б) и микротвёрдости (в) твёрдых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (1, 3) и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (2, 4)

Показатели кажущейся плотности образцов изменялись в диапазоне $6,00–6,70$ г/см³, при этом наибольшей плотностью характеризовались образцы с дефицитом катионов неодима и бария 5 мол. %, что говорит об улучшении спекаемости керамики при небольших степенях дефицита катионов обоих типов в ней. Пористость керамики варьировалась в диапазоне $0,74–8,07$ % и при создании дефицита катионов неодима возросла, а бария — уменьшилась.

Показатель микротвёрдости образцов варьировался в диапазоне $591–1167$ HV, из них наиболее твёрдым был состав $\text{NdBa}_{0,95}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$, характеризовавшийся наименьшей пористостью ($\Pi = 0,74$ %). Для другого твёрдого раствора $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ зафиксировано аномально низкое значение микротвёрдости (см. рис. 2, в, кривая 4), обусловленное, возможно, наименьшим

значением кажущейся плотности ($6,00 \text{ г/см}^3$), а также наибольшей неоднородностью микроструктуры: визуально образец характеризовался широким распределением кристаллитов по размерам (рис. 3, б). В целом размер зёрен для остальных образцов составил приблизительно 2–3 мкм и слабо изменялся с ростом степени дефицита катионов неодима и бария.

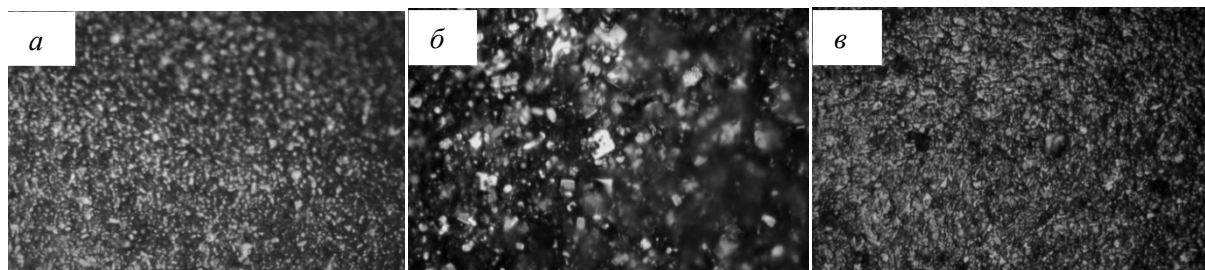


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей керамики $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (а), $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (б), $\text{NdBa}_{0,85}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (в)

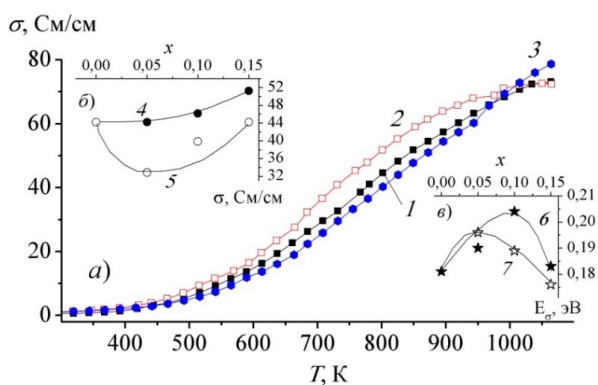
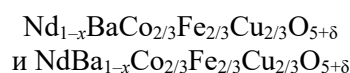


Рис. 4. Температурные зависимости (а) удельной электропроводности твёрдых растворов: $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0,85}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{NdBa}_{0,85}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (3).

На врезках показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности при температуре 800 К (а) и энергии активации проводимости (в) для керамики $\text{Nd}_{1-x}\text{BaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (4, б) и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ (5, 7)

Электропроводность (σ) твёрдых растворов



во всём исследованном интервале температур носила полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$) (рис. 4, а). Значения σ керамики вблизи комнатной температуры слабо изменялись, однако при повышенных возрастали с ростом дефицита неодима (см. рис. 4, б, кривая 4). Так, в сравнении с базовым образцом $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ создание дефицита 15 мол. % неодима привело к росту удельной электропроводности при температуре 800 К на 16 % (51,2 См/см).

Величины энергии активации проводимости в диапазоне температур 350–650 К для изученных твёрдых растворов с ростом дефицита катионов неодима и бария изменялись в диапазоне 0,176–0,204 эВ и в целом возрастали с ростом дефицита катионов обоих типов (см. рис. 4, в), что говорит о затруднении процессов электропереноса при создании дефицита катионов неодима и бария в структуре $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$.

Выводы

В работе установлено, что создание дефицита катионов неодима и бария в структуре $\text{NdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к незначительному уменьшению параметров элементарной ячейки, спекаемость керамики улучшается при создании в ней дефицита катионов обоих типов до 5 мол. %, а её удельная электропроводность возрастает при создании дефицита катионов в подрешётке неодима.

Список источников

1. The Evolution of Solid Oxide Fuel Cell Materials / A. Chronos [et al.] // Applied Sciences. 2024. Vol. 14, No. 1. P. 69. <https://doi.org/10.3390/app14010069>.
2. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components / M. A. Yattoo [et al.] // MRS Communications. 2023. Vol. 13. P. 378–384. <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>.
3. Chemical design of oxygen electrodes for solid oxide electrochemical cells: A guide / A. P. Tarutin [et al.] // Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2023. Vol. 57. P. 1030185. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>.
4. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte // Energy Transitions. 2020. Vol. 4, No. 2. P. 113–126. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>.
5. Электродные материалы на основе сложных оксидов *d*-металлов для симметричных твёрдооксидных топливных элементов / С. Я. Истомин [и др.] // Успехи химии. 2021. Т. 90, № 6. С. 644–676. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>.
6. High-entropy approach to double perovskite cathode materials for solid oxide fuel cells: Is multicomponent occupancy in (La,Pr,Nd,Sm,Gd)BaCo₂O_{5+δ} affecting physicochemical and electrocatalytic properties? / J. Dąbrowa [et al.] // Frontiers in Energy Research. 2022. Vol. 10. P. 899308. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.899308>.
7. Vostakola M. F., Horri B. A. Progress in Materials Development for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: A Review // Energies. 2021. Vol. 14, No. 1280. <https://doi.org/10.3390/en14051280>.
8. Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology / A. Jun [et al.] // ChemElectroChem. 2016. Vol. 3. P. 511–530. <https://doi.org/10.1002/celec.201500382>.
9. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A. I. Klyndyuk [et al.] // Materials. 2022. Vol. 15, No. 1. P. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>.
10. Электротранспортные и термические свойства твёрдых растворов NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} (0,00 ≤ *x* ≤ 0,40) / Е. А. Чиждова [и др.] // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49, № 1. С. 71–79. doi:10.31857/S0132665122600200.
11. Kumar V., Khandale R. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. Vol. 156. P. 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>.
12. Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю. Структура и физико-химические свойства твёрдых растворов NdBa_{1-x}Ca_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} (0,00 ≤ *x* ≤ 0,40) // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1874–1880. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>.

References

1. Chronos A., Goulatis I. L., Solovjov A., Vovk R. V. The Evolution of Solid Oxide Fuel Cell Materials. Applied Sciences, 2024, Vol. 14, No. 1, pp. 69. <https://doi.org/10.3390/app14010069>.
2. Yattoo M. A., Habib F., Malik A. H. Qazi M. J., Ahmad S., Ganayee M. A., Ahmad Z. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. MRS Communications, 2023, Vol. 13. P. 378–384. <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>.
3. Tarutin A. P., Filonova E. A., Ricote S., Medvedev D. A., Shao Z. Chemical design of oxygen electrodes for solid oxide electrochemical cells: A guide. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, Vol. 57, pp. 1030185. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103185>.
4. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte. Energy Transitions, 2020, Vol. 4, No. 2. pp. 113–126. <https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>.
5. Istomin S. Ya., Lyskov N. V., Mazo G. N., Antipov E. V. Elektrodnye materialy na osnove slozhnyh oksidov *d*-metallov dlya simmetrichnyh tvyordooksidnyh toplivnyh elementov [Electrode materials based on complex *d*-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells]. Uspekhi himii [Russian Chemical Reviews], 2021, Vol. 9, No. 6, pp. 644–676. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>.

6. Dąbrowa J., Stępień A., Szymczak M., Zajusz M., Czaja P., Świerczek K. High-entropy approach to double perovskite cathode materials for solid oxide fuel cells: Is multicomponent occupancy in $(\text{La,Pr,Nd,Sm,Gd})\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ affecting physicochemical and electrocatalytic properties? *Frontiers in Energy Research*, Vol. 10, pp. 899308. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.899308>.
7. Vostakola M. F., Horri B. A. Progress in Materials Development for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *Energies*, 2021, Vol. 14, No. 1280. <https://doi.org/10.3390/en14051280>.
8. Jun A., Kim J., Shin J., Kim G. Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology. *ChemElectroChem*, 2016, Vol. 3, pp. 511–530. <https://doi.org/10.1002/celec.201500382>.
9. 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, Vol. 15, No. 1, pp. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>.
10. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu., Shevchenko S. V. Elektrotransportnye i termicheskie svoystva tvorydyh rastvorov $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$) [Electrical Transport and Thermal Properties of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$) Solid Solutions]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2023, Vol. 49, No. 1, pp. 57–62. <https://doi.org/10.1134/S1087659622600910>.
11. Kumar V., Khandale R. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, Vol. 156, pp. 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>.
12. Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu. Struktura i fiziko-himicheskie svoystva tvorydyh rastvorov $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$) [Structure and Physicochemical Properties of Solid Solutions $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$)]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2022, Vol. 67, No. 12, pp. 2084–2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601404>.

Информация об авторе

Я. Ю. Журавлева — аспирант.

Information about the author

Ya. Yu. Zhuravleva — Postgraduate student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.