УДК 544.032.4

Я. Ю. ЖУРАВЛЁВА

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{6-\delta}$

Выполнено исследование тепловогорасширения слоистых перовскитов $NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$: x = 0,00; 0,40, 0,80. Вычислены значения термического и химического вкладов в расширение полученной керамики и изучено влияние изовалентного замещения бария стронцием на эти величины. Найдено, что увеличение содержания стронция в образцах приводит к росту обеих составляющих теплового расширения.

В настоящее время слоистые перовскиты, в частности кобальтиты $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент) рассматриваются как перспективные катодные материалы для твердооксидных топливных элементов и активно исследуются. Интерес к этим объектамвызван их привлекательнымифункциональными свойствами, так, они обладают высокойэлектрохимической активностью в реакции восстановления кислорода и показывают высокую удельную электропроводность [1–2]. Однако, высокие значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) (до $25\cdot10^{-6}$ K^{-1})затрудняют их практическое использование. В связи с этим применятся различные подходы к корректированию свойств этих объектов, в частности выполняется гетеровалентноезамещение кобальта другими 3-d металлами (Fe, Cu, Ni и др.)[3–4], а также изовалентное замещение бария другими щелочноземельными элементами и магнием [5–7].

Тепловое расширение слоистых кобальтитов, содержащих подвижный кислород (δ), и соединений на их основе обычно включает две составляющие, одна из которых отражает рост тепловых колебаний атомов решетки, а другая связана с ростом концентрации дефектов в кристаллической структуре (вакансий кислорода), образование которых наблюдается при выделении кислорода из керамики при нагревании. В данной работе проведено исследование теплового расширения слоистых перовскитов $NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$, в которых выполнено частичное изовалентное замещение бария стронцием (до 80 мас. %), выделены термический и химический вклады в расширение керамики.

Образцы твердых растворов$NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$: x = 0,00; 0,40, 0,80, получали по стандартной керамической технологии путем смешения стехиометрических количествNd_2O_3 (НО-Л), $BaCO_3$ (ч.), $SrCO_3$ (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.),CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.) в планетарной мельницеPulverizette 6(Fritsch) в среде этилового спирта. После смешения реагентов выполнялся отжиг спрессованных образцов в течение 40 ч при 1173 Кна воздухе,после чего образцы снова перетирали, прессовали и спекали при 1273 К на воздухе в течение 9 часов. Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α-излучение). Значение индекса кислородной стехиометрии (δ) устанавливали путем иодометрического титрованиясвежеизмельченных порошков. Термическую стабильностьисследовали на воздухе в диапазоне температур 300–1100 К со скоростью нагрева 5° К/мин., используятермоаналитическуюсистемуTGA/DSC-1/1600 HF. Для исследования теплового расширениякерамики в диапазоне 300–1100 К применяли кварцевый дилатометр DIL 402PC (Netzsch), скорость нагрева задавали равной 5 К/мин. Разделение термического и химического вкладов в тепловое расширение, а также определениевеличин средних КЛТР осуществляли по методикам, подробно описанным в работе [8].

Согласно данным РФА, все образцы $NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$: x = 0,00; 0,40, 0,80 являлись однофазными, причем образцы со степенями замещения бария стронцием 0,00 и 0,40 относились к тетрагональной сингонии (пр. гр. симм. $P4/mmm$), а образец с содержанием стронция x = 0,80 имел кубическую структуру (пр. гр. симм. $Pm3m$).

Результаты термического анализа показали, что для всех образцов наблюдалась небольшая потеря массы (менее 1 %) при температурах T = 625–705 К, что связано с выделением из их структуры слабосвязанного кислорода, величина дефицита которого, как показали результаты иодометрии, убывала от 0,58 до 0,36 с ростом степени замещения.

На зависимостях относительного удлинения $\Delta l/l_0 = f(T)$ для всех изученных образцов проявился излом, связанный с выделением из образцов слабосвязанного кислорода (рисунок 1*а*: кривая *1*), после которого наблюдался резкий рост среднего КЛТР, что соответствует скачку на зависимости истинного КЛТР от температуры (рисунок 1*а*: кривая *2*). Линейный участок кривой $\Delta l/l_0 = f(T)$ до точки излома соответствует термической составляющей теплового расширения, а участок после излома включает как термический, так и химический вклады в него. Путем вычитания термической составляющей из кривой $\Delta l/l_0 = f(T)$ и построения графика зависимости полученных данных относительно изменения содержания слабосвязанного кислорода $\delta = f(T)$ (рисунок 1*б*), получена кривая зависимости химического расширения $(\Delta l/l_0)_x$ от δ (рисунок 1*в*), тангенс угла наклона (β) которой к оси абсцисс соответствует величине химического вклада в расширение образцов.

Рассчитанные величины термического вклада в расширение для твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$: x = 0,00–0,80 изменялись в диапазоне 15,3–17,2·10^{-6} K^{-1}, а химического вклада варьировались в диапазоне 0,94–16,4·10^{-3}, причем оба параметра возрастали с ростом содержания стронция в образцах, что хорошо

согласуется с результатами работ [8–9].Так, прирост величины термического вклада в расширение для образца $NdBa_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$ по сравнению с незамещенным образцом составил 11 %, а химического – 94 %.

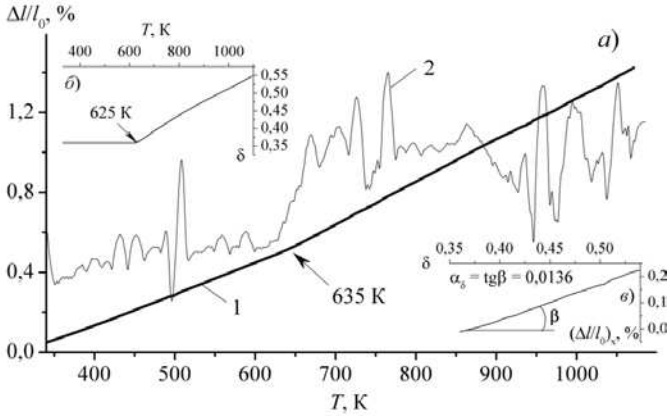

Рисунок 1 – Температурные (*а*, *б*) зависимости среднего (*1*) и истинного (*2*) КЛТР (*а*), индекса кислородной нестехиометрии (*б*), а также зависимость химического расширения от содержания слабосвязанного кислорода (*в*) на примере керамики состава $NdBa_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$

Таким образом, полученные в ходе работы результаты исследования теплового расширения образцов $NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$: x = 0,00; 0,40, 0,80 показывают, что с ростом степени замещения бария стронцием в структуре $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$ наблюдается усиление как термического, так и химического расширения керамики. Рост химического вклада в расширение, вероятно, обусловлен ростом содержания подвижного кислорода в изученных образцах.

Список литературы

1. High-Temperature Structural and Electrical Properties of $BaLnCo_2O_6$ / I. Szpunar [et al.] // Positrodes. Materials. – 2020. – Vol. 13. – № 4044.

2. 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.

3. Nikonov A. V. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode / A. V. Nikonov, K. A. Kuterbekov, K. Zh. Bekmyrza, N. B. Pavzderin // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2018. – Vol 2, № 3. – P. 274–292.

4. Zhuravleva, T. A. Electrophysical Properties of Layered Perovskites $LnBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (Ln = Sm, Nd) for Solid Oxide Fuel Cells / T. A. Zhuravleva // Rus. J. Electrochem. – 2011. – Vol. 47. – P. 676–680.

5. Kim, J. H. Characterization of layered perovskite oxides $NdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$($x$ = 0,00 and 0,50) as cathode materials for IT-SOFC / J. H. Kim, J. T. S. Irvine // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 5920–5929.

6. Ivestigationof layeredperovskite $NdBa_{0,5}Sr_{0,25}Ca_{0,25}Co_2O_{5+}\delta$ as cathode for solid oxide fuel cells / C. Yao [et al] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – P. 12048–12054.

7. Klyndyuk, A. I. Physicochemical properties of $La(Ba,M)CuFeO_{5+\delta}$(M = Sr, Ca, Mg) solid solutions / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 42, № 4. – P. 436–442.

8. Журавлева, Я. Ю. Химическое расширение слоистых кислороддефицитных перовскитов $Nd(Ba,Sr)(Fe,Co,Cu)_2O_{6-\delta}$ / Я. Ю. Журавлева // Физика конденсированного состояния: материалы XXXI междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 13–14 апр. 2023 г. [Электронный ресурс] / ГрГУ им. Янки Купалы ; редкол: Г. А. Гачко [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2023. – С. 33–36.

9. Клындюк, А. И. Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы $NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$–$NdSrFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева, Н. Н. Гундилович, Е. А. Чижова / Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 88–94.

A study of the thermal expansion of layered perovskites$NdBa_{1-x}Sr_xFe_{2/3}Co_{2/3}Co_{2/3}O_{6-\delta}$: x = 0,00; 0,40, 0,80 was carried out. The values of the thermal and chemical contributions to the expansion of the ceramics were calculated and the effect of isovalent substitution of barium by strontium on these values was studied. It was found that an increase in the strontium content in the samples leads to an increase in both components of thermal expansion.

Журавлёва Яна Юрьевна, аспирант, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, ya.yu.zhuravleva@mail.ru.

Научный руководитель – *Клындюк Андрей Иван*ович, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, klyndyuk@belstu.by.