

С.В. Шевченко, доц., канд. хим. наук;
Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
М.В. Морозов, выпускник;
Е.А. Степаньков, студ.;
А.Э. Селейкович, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ДЕФИЦИТА КАТИОНОВ НЕОДИМА И БАРИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

Кислороддефицитные двойные перовскиты на основе редкоземельных элементов, бария и $3d$ -металлов, к которым относится ферроупрокобальтит неодима–бария $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, обладая комплексом уникальных свойств, представляют интерес в качестве основы для разработки новых функциональных материалов различного назначения, в том числе материалов для создания катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе протон- или кислородионпроводящих твердых электролитов [1–5].

Ранее нами было изучено влияние дефицита катионов неодима или бария на структуру и свойства ферроупрокобальтита неодима–бария [6]. Целью настоящей работы было исследование влияния дефицита катионов одновременно в подрешетках неодима и бария на структуру и свойства слоистого перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Образцы состава
 $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$,
 $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО–Л), BaCO_3 (ч), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4), Co_3O_4 (ч) и CuO (ч.д.а.) в течение 40 ч на воздухе при 1173 К, затем после промежуточного перетирания и прессования спекали при 1273 К на воздухе в течение 10 ч.

После заключительной стадии синтеза все образцы, в пределах погрешности РФА, были однофазными, их структура соответствовала структуре $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ с параметрами кристаллической ячейки $a = 0.3918\text{--}0.3921$ нм, $c = 0.7698\text{--}0.7707$ нм (табл. 1), которые незначительно уменьшались при создании дефицита катионов неодима и бария.

Полученные керамические образцы имели кажущуюся плотность $6.06\text{--}6.20$ г/см³ (табл. 2), что составляет 90–98 % от рентгенографической, при этом создание дефицита катионов неодима и бария приводило к снижению пористости, что говорит о том, что спекаемость образцов улучшалась. Индекс кислородной нестехиометрии δ ,

определенный с помощью йодометрического титрования, уменьшался от 0.81 для базовой фазы до 0.65 для $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$) и индекс кислородной нестехиометрии катиондефицитных перовскитов $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

Состав	a , Å	c , Å ³	V , Å ³	$c/2a$	δ
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.9212	7.7072	118.503	0.9828	0.81
$\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.9178	7.6982	118.162	0.9825	0.73
$\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	3.9182	7.7067	118.318	0.9834	0.65

Таблица 2 – Рентгенографическая (грент), кажущаяся (ркаж), относительная (гогн) плотности, общая (П) пористость керамики $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

Состав	$\rho_{\text{грент}}$, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{огн}}$, %	П, %
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$	6.71	6.06	90.3	9.7
$\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.53	6.10	93.4	6.6
$\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	6.32	6.20	98.1	1.9

Удельная электропроводность (σ) (рис. 1 а) носила полупроводниковый характер, при этом ее величина увеличивалась от 0.19–0.37 См/см при 300 К до 40.7–45.9 См/см при 1000 К. Энергия активации проводимости, рассчитанная из линейных участков зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, составляла 0.305–0.270 эВ (табл. 3), несколько снижаясь для катиондефицитных образцов.

Таблица 3 – Значения энергий активации электропереноса (E_{σ} , E_S , E_m) в керамических образцах $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ	E_p , эВ
$\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5$	0.305	0.066	0.239	0.155
$\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	0.288	0.097	0.191	0.188
$\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	0.270	0.072	0.198	0.136

Все полученные керамические образцы являлись проводниками p -типа, коэффициент термо-ЭДС (S) (рис. 1 б) которых с ростом температуры снижался вплоть до температур 900–1000 К, а с ростом дефицита катионов увеличивался. Фактор мощности, рассчитанный по формуле $P = \sigma \cdot S^2$, для катиондефицитных образцов при повышенных температурах оказался выше, чем для базового состава (рис. 1 в).

По методике [6] были рассчитаны концентрация основных носителей заряда (рис. 2 а) и их взвешенная подвижность (рис. 2 б). Как видно из рис. 2, взвешенная подвижность носителей заряда (μ) в исследованных образцах в интервале температур 300–700 К изменялась в пределах 0.04–0.75 см²/(В·с) и увеличивалась с ростом температуры, что является характерным для поляронного механизма проводимости.

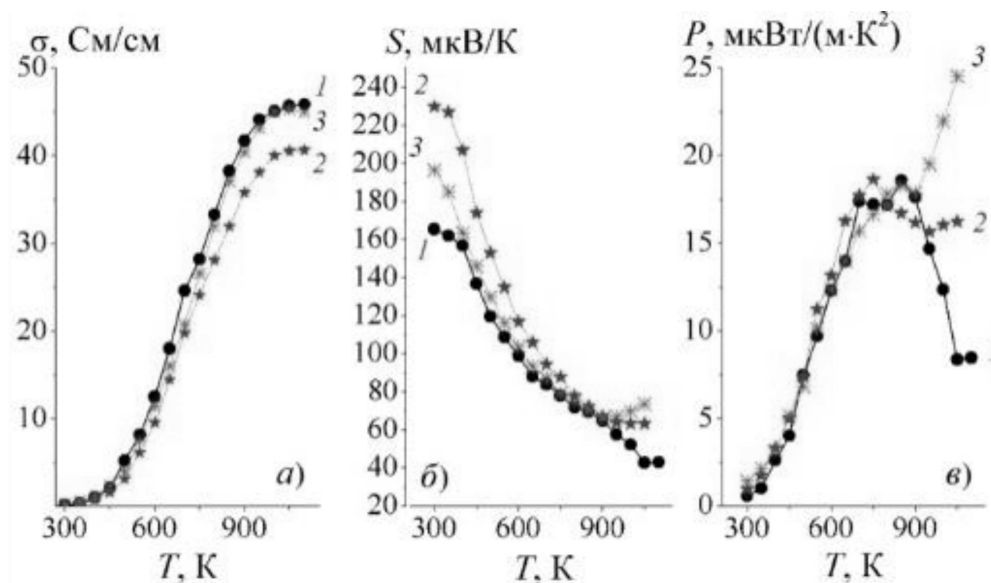


Рисунок 1 – Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б) и фактора мощности (в) $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (3)

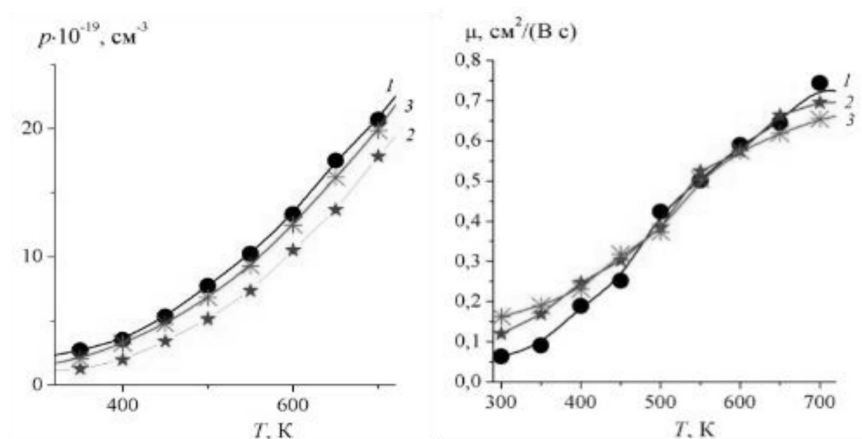


Рисунок 2 – Температурные зависимости концентрации носителей заряда (а), взвешенной подвижности заряда (б) в образцах $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (3)

Концентрация носителей заряда «дырок» в том же интервале температур варьировалась в пределах $(1\text{--}22) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2 а), в целом, увеличиваясь при создании дефицита катионов неодима и бария при комнатной температуре, и экспоненциально возрастала с увеличением температуры.

Таким образом, в настоящей работе были получены феррокупрокобальтиты неодима–бария, имеющие 5 и 10 мол. % дефицита катионов неодима и бария.

Установлено, что дефицит катионов бария и неодима приводит к незначительному уменьшению параметров кристаллической струк-

туры, улучшению спекаемости, некоторому снижению энергии активации проводимости, росту коэффициента термо-ЭДС и фактора мощности при повышенных температурах, практически не влияя на подвижность носителей заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Double substituted $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+d}$ 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.
2. Klyndyuk, A.I., Zhuravleva Ya.Yu. Structure and Physicochemical Properties of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ Solid Solutions ($0.00 \leq x \leq 0.40$) / A.I. Klyndyuk, Ya. Yu Zhuravleva // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 67, N. 12. – P. 2084–2089.
3. Электротранспортные и термические свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+d}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$) / Е. А. Чижова [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2023. – Т. 49, № 1. – С. 71–79.
4. Катиондефицитные производные $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+d}$: синтез, структура и свойства / Е.А. Чижова [и др.] // *Химическая технология и техника: материалы 87-й науч.- техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. [Электронный ресурс] / БГТУ. – отв. за издание И.В. Войтов; УО «БГТУ». – Минск: 2023. – С. 198–202.*
5. Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных производных слоистого ферроупрокобальтита неодима–бария / Е.А. Чижова [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2024. – Т. 26, № 2. – С. 339–348.
6. Weighted Mobility/ G.J. Snyder [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 35 – P. 2001537.