

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА
И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ** **$\text{Nd}_{1-x}\text{BaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$**

В настоящее время кислороддефицитные слоистые перовскиты (КСП) $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{5+\delta}$ исследуются широко и многообразно [1–4]. Интерес к ним обусловлен их уникальными и разнообразными свойствами, позволяющими рассматривать их в качестве функциональных материалов различных устройств, в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ являются альтернативными устройствами получения электроэнергии, работающими на водороде и водородсодержащем топливе (например, спиртах, углеводородах и др.) их главными достоинствами являются высокая эффективность (КПД ≈ 50 –80 %) и экологическая чистота. Они широко используются в промышленности, на транспорте и в бытовой сфере [4].

Слоистые кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y}$, редкоземельный элемент (РЗЭ)), часто рассматриваются как электродные материалы ТОТЭ, так как обладают высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и большими значениями электропроводности, но имеют ряд недостатков, которые устраняют частичным замещением кобальта другими $3d$ -металлами, бария – другими щелочноземельными элементами и магнием, созданием вакансий в катионных подрешетках: РЗЭ, бария и $3d$ -металла, и др. [3–6].

Цель данной работы заключается в изучении влияния дефицита катионов в подрешетках неодима и бария на кристаллическую структуру, микроструктуру, термическую стабильность и тепловое расширение производных слоистого перовскита $\text{NdBaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$.

Синтез керамических образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{BaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.00$ – 0.15) осуществляли по керамической технологии согласно методикам, описанным в работах [3, 5]. Синтез проводили на воздухе при 1173 К в течение 40 ч, а спекание – при 1273 К 9 ч.

Идентификацию кристаллической структуры осуществляли методами рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8, $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье спектрометр Nexus E.S.P.). Величины областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали с применением формулы Шеррера ($D_{\text{Ш}}$), а также методами Вильямсона–Холла ($D_{\text{В-Х}}$) и размера–

напряжения (D_{P-H}) [3]. Определение индекса кислородной нестехиометрии (δ) проводили при помощи иодометрического титрования [6]. Пористость рассчитывали по геометрическим размерам и массе образцов согласно методике, описанной в работе [5]. Термическую стабильность изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К (термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF) со скоростью нагрева 7 К/мин. Тепловое расширение керамических образцов исследовали dilatометрическим методом на кварцевом dilatометре (DIL 402PC) в интервале температур 300–1100 К со скоростью нагрева 5 К/мин.

Данные РФА показали, что все образцы кристаллизовались в тетрагональной сингонии (пр. гр. симм. $P4/mmm$), при этом твердые растворы с недостатком катионов бария $x = 0.10$ – 0.15 содержали незначительное количество примесей, а все дефицитные по неодиму образцы были гомогенны в пределах погрешности РФА. Параметры кристаллической структуры образцов незначительно уменьшались при создании дефицита катионов в обеих подрешетках (таблица) [5].

На ИК-спектрах поглощения (рис. 1) керамики в диапазоне частот 400–800 см^{-1} наблюдаются две полосы поглощения с экстремумами $\nu_1 = 535$ – 580 см^{-1} и $\nu_2 = 648$ – 664 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей металл–кислород в плоскостях $[(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_2]$ (ν_1) и валентным колебаниям кислорода между этими плоскостями (ν_2), что отвечает структуре КСП. Создание дефицита катионов неодима и бария привело к смещению полос ν_1 в сторону больших частот, что говорит об увеличении энергии связей в плоскостях $[(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_2]$ и согласуется с данными РФА.

Таблица – Перовскитный параметр (a_p) и величина потери массы (Δm) твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{BaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$

	$P4/mmm$	$x(\text{Nd}), P4/mmm$			$x(\text{Ba}), P4/mmm$		
x	0.00	0.05	0.10	0.15	0.05	0.10	0.15
$a_p, \text{\AA}$	3.896	3.886	3.888	3.885	3.885	3.885	3.889
$\Delta m, \%$	0.42	0.60	0.58	0.86	0.54	0.50	0.53

Индекс кислородной нестехиометрии образцов (δ) по сравнению с базовым составом $\text{NdBaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ при создании дефицита катионов неодима увеличился до величин 0.46–0.52, а в случае дефицита ионов бария уменьшился до значений 0.17–0.27.

Пористость керамики при создании дефицита катионов неодима возросла до $\approx 8 \%$, а бария – незначительно уменьшилась (для базового состава $\Pi = 4,8 \%$). При этом состав $\text{NdBa}_{0.95}\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ имел аномально низкое значение пористости ($\Pi < 1 \%$).

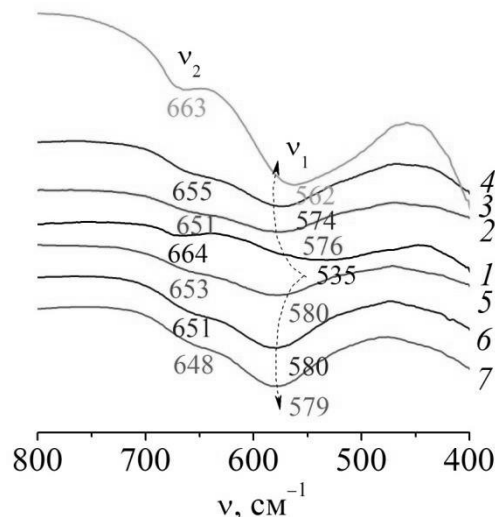


Рисунок 1 – ИК-спектры поглощения порошков
 $\text{Nd}_{1-x}\text{BaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0.00$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.15 (4)
и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0.00$ (1), 0.05 (5), 0.10 (6), 0.15 (7)

Величины ОКР немонотонно изменялись в диапазонах: $D_{\text{Ш}} = 308\text{--}353$ нм, $D_{\text{В-Х}} = 407\text{--}561$ нм, $D_{\text{Р-Н}} = 322\text{--}420$ нм, проходя через минимум для составов с $x = 0.05\text{--}0.10$ (рис. 2, а–в).

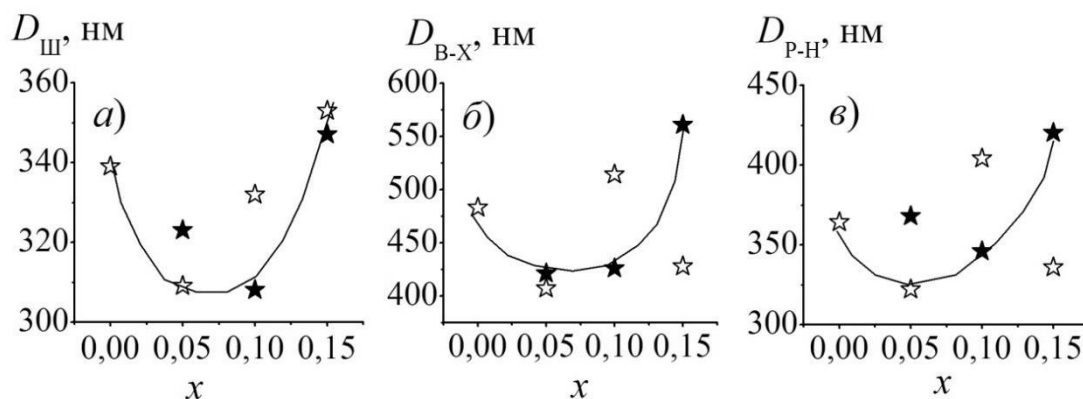


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости ОКР,
рассчитанных по методам Шеррера (а), Вильямсона–Холла (б),
размера–напряжения (в) для перовскитов $\text{Nd}_{1-x}\text{BaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и
 $\text{NdBa}_{1-x}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$

Результаты термического анализа показали, что образцы были стабильны до температур $T^* = 690\text{--}700$ К, выше которых образцы теряли массу (Δm), что связано с выделением из них слабосвязанного кислорода и характерно для КСП. Величины T^* уменьшились при создании дефицита катионов неодима и бария, а величины Δm возросли (таблица), что говорит об облегчении выделения кислорода из образцов при создании дефицита катионов.

Коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) образцов $\text{NdBaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ в интервале температур ($T = 350\text{--}1070\text{ K}$) был равен $15.8 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Сравнивая полученные значения, можно заключить, что небольшой дефицит катионов неодима (5 мол. %) не влияет на тепловое расширение керамики.

Таким образом, в работе получены катиондефицитные твердые растворы $\text{Nd}_{1-x}\text{BaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{NdBa}_{1-x}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$, определено влияние дефицита катионов неодима и бария на их кристаллическую структуру, микроструктуру, термостабильность и тепловое расширение. Установлено, что недостаток катионов в обеих подрешетках уменьшает параметры кристаллической структуры и термическую стабильность керамики, сложным образом влияет на кислородную нестехиометрию, а небольшой дефицит катионов неодима (5 мол. %) не влияет на величину КЛТР.

ЛИТЕРАТУРА

- 1, Sun C., Alonso J.A., Bian J. Recent Advances in Perovskite Type Oxides for Energy Conversion and Storage Applications // Adv. Energy Mater. – 2021. – Vol. 11, № 2. – P. 2000459.
2. F. Zheng, S. Pang. Progress in Developing $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as an Oxygen Reduction Catalyst for Solid Oxide Fuel Cells // Catalysts. – 2023. – Vol. 13, № 9. – P. 1288.
3. Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных производных слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария / Е. А. Чижова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2024. – Т. 26, № 2. – С. 339–348.
4. Current and further trajectories in designing functional materials for solid oxide electrochemical cells: A review of other reviews / S. Baratov [et al.] // J. Energy Chem. – 2024. – Vol. 94. – P. 302–331.
5. 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.
6. Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$) // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 12. – С. 1874–1880.