



Журавлева Яна Юрьевна
Аспирантка, БГТУ

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛОИСТОГО ФЕРРОКУПРОКОБАЛЬТИТА НЕОДИМА-БАРИЯ

تأثير استبدال الأيونات المعقدة على بنية وموصلية فيروكوبروكوبالتيت النيوديميوم-الباريوم متعدد الطبقات

Аннотация: в работе изучено влияние комплексного замещения бария стронцием, кальцием и магнием на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловые и электротранспортные свойства керамики $NdBa_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Mg_{0.25}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$. Обнаружено уменьшение параметров кристаллической структуры, улучшение спекаемости, увеличение термической стабильности и содержания слабосвязанного кислорода в керамике, а также рост электропроводности. Максимальная величина удельной электропроводности замещенного образца при температуре 1040 K составила 200 См/см, что в 10 раз выше, чем для базовой фазы $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$.

Ключевые слова: слоистый перовскит, изовалентное замещение, кристаллическая структура, термическая стабильность, электротранспортные свойства.

الخلاصة: تدرس هذه الدراسة تأثير الاستبدال المعقد للباريوم بالسترونشيوم والكالسيوم والمغنيسيوم على البنية البلورية والبنية الدقيقة وخصائص النقل الحراري والكهربائي لسيراميك $NdBa_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Mg_{0.25}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$. تم الكشف عن انخفاض في معالم البنية البلورية، وتحسن في قابلية التلييد، وزيادة في الاستقرار الحراري ومحتوى الأكسجين المرتبط بشكل ضعيف في السيراميك، فضلاً عن زيادة في الموصلية الكهربية. بلغت القيمة القصوى للتوصيل الكهربي النوعي للعينة المستبدلة عند درجة حرارة 1040 كلفن 200 S/cm، وهي أعلى بعشر مرات من الطور الأساسي $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت الطبقي، الاستبدال المتساوي التكافؤ، البنية البلورية، الاستقرار الحراري، خصائص النقل الكهربي



Клындюк Андрей Иванович
к.х.н., доцент УО "Белорусский государственный технологический университет"

د. أندريه إيفانوفيتش كلينديوك
أستاذ مشارك بجامعة بيلاروسيا الحكومية للتكنولوجيا

يانا يوريفنا زورافلينا
طالبة دكتوراه بجامعة بيلاروسيا الحكومية للتكنولوجيا

Введение

Актуальность работы определяется потребностью в новых катодных материалах для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), являющихся альтернативными высокоэффективными (КПД $\approx 50-80\%$) и экологически чистыми устройствами получения электроэнергии, работающими на водородном топливе. В последние десятилетия слоистые кобальтиты $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент) рассматриваются как перспективные катодные материалы среднетемпературных ТОТЭ, что обусловлено их высокими удельной электропроводностью и электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, протекающей в ТОТЭ. Однако слоистые кобальтиты и их производные проявляют значительное тепловое расширение, которое понижают замещением кобальта другими $3d$ -металлами (Fe, Cu, Ni и др.), бария – другими щелочноземельными элементами (ЩЗЭ) и магнием, созданием дефицита катионов и др. [1–3]. Цель данной работы заключается в изучении влияния замещения бария стронцием, кальцием и магнием на структуру и свойства слоистого феррокупрокобальтита неодима-бария $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$.

Результаты и обсуждение

Образцы состава $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ (NB) и $NdBa_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Mg_{0.25}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ (NBSCM) получали раствором (цитратным) методом синтеза из нитратов и оксидов металлов. В качестве комплексообразователя использовали лимонную кислоту. Полученный после термообработки смеси растворов порошок отжигали на воздухе при 873 K в течение 4 ч, прессовали и отжигали при 1173 K 8 ч. Отожженные образцы снова мололи, прессовали и спекали при 1273 K 9 ч. Идентификацию образцов и исследование их кристаллической структуры выполняли методами рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, Cu-K α -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье спектрометр Nexus E.S.P.). Определение индекса кислородной нестехиометрии (δ) проводили при помощи иодометрического титрования [3]. Пористость определяли по геометрии и массе образцов [3]. Термическую стабильность изучали на воздухе в интервале 300–1100 K (термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). Электропроводность и термо-ЭДС измеряли согласно методикам, описанным в работе [3]. Результаты РФА показали, что образец NB имел структуру тетрагонально искаженного перовскита (пр. гр. симм. $P4/mmm$), а NBSCM – кубического (пр. гр. симм. $Pm\bar{3}m$). Значение их перовскитного параметра (a_p) упало от 3,891 Å (NB) до 3,836 Å (NBSCM), что подтверждается данными ИК-спектроскопии, свидетельствующей о сжатии элементарной ячейки вследствие замещения бария другими ЩЗЭ и магнием. Величины индекса кислородной нестехиометрии возросли от $\delta = 0,62$ (NB) до 0,81 (NBSCM). Кажущаяся плотность образцов NB и NBSCM составила 5,0 и 5,8 г/см³, а их пористость была равна 27,2 и 7,7 % соответственно. Полученные числовые значения говорят об улучшении спекаемости керамики при комплексном замещении бария стронцием, кальцием и магнием. Результаты термического анализа показали, что образцы после $T^* \approx 600$ K начинали терять массу (рис. 1), что связано с выделением из них слабосвязанного кислорода при нагревании и характерно для соединений этого типа. Величины T^* возросли при замещении бария стронцием, кальцием и магнием, что говорит о повышении термической стабильности керамики.

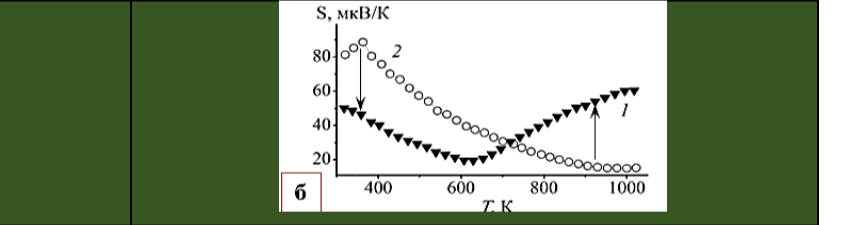
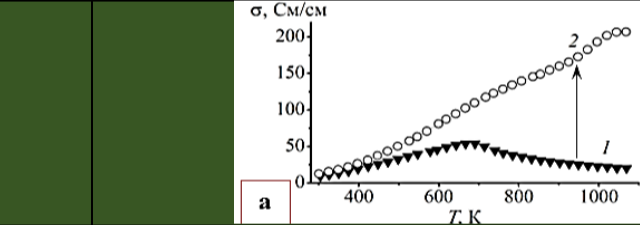
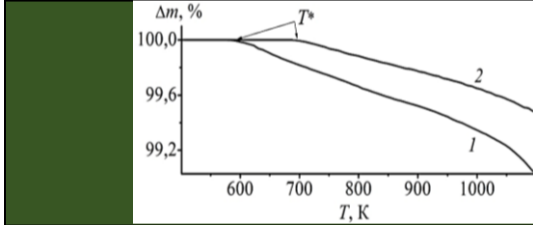


Рис. 1 - Температурные зависимости потери массы порошков NB (1) и NBSCM (2)

а - Температурные зависимости удельной электропроводности, б - Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС
Рис. 2 - Электротранспортные свойства керамики NB (1) и NBSCM (2)

Рис. 1 - Температурные зависимости потери массы порошков NB (1) и NBSCM (2)

а - Температурные зависимости удельной электропроводности, б - Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС
Рис. 2 - Электротранспортные свойства керамики NB (1) и NBSCM (2)

Значения коэффициента термо-ЭДС образцов были положительными во всем интервале температур, из чего следует, что изученные твердые растворы являются полупроводниками p -типа, где носителями заряда выступают «дырки». Температурная зависимость электропроводности образца NB проходила через максимум при температуре ≈ 700 K (рис. 2, а), после которого полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$) зависимости сменялся на металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$), что связано с выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Для состава NBSCM зависимость $\sigma = f(T)$ была полупроводниковой ($\partial\sigma/\partial T > 0$) во всем интервале температур ($T = 300-1070$ K). Максимальная величина удельной электропроводности образца NBSCM при температуре 1040 K составила 200 См/см, что в 10 раз выше электропроводности незамещенного образца NB при той же температуре. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС (S) образцов NB и NBSCM проходили через минимум при температурах 630 и 1000 K соответственно. Для образца NBSCM при температуре ≈ 360 K наблюдался экстремум, обусловленный изменением спинового состояния ионов кобальта [3]. Величины S при невысоких температурах возрастали (< 700 K), а при повышенных (> 700 K) уменьшались при замещении бария другими ЩЗЭ и магнием (рис. 2, б).

كانت قيم معامل الحرارة الكهربائية للعينات موجبة على كامل نطاق درجة الحرارة، مما يشير إلى أن المحاليل الصلبة المدروسة هي أشباه موصلات من النوع p ، حيث تكون حاملات الشحنة عبارة عن «ثقوب». لقد مر اعتماد درجة الحرارة على الموصلية الكهربائية لعينة NB بأقصى حد عند درجة حرارة ≈ 700 كلفن (الشكل 2، أ)، وبعد ذلك تغيرت صفة أشباه الموصلات ($\partial\sigma/\partial T > 0$) للاعتماد إلى معدنية ($\partial\sigma/\partial T < 0$)، وهو ما يرتبط بإطلاق الأكسجين المرتبط بشكل ضعيف من العينات. بالنسبة لتרכيبة NBSCM، كان الاعتماد على $\sigma = f(T)$ أشباه الموصلات ($\partial\sigma/\partial T > 0$) على كامل نطاق درجة الحرارة ($T = 300-1070$ K). كانت القيمة القصوى للتوصيل الكهربائي النوعي لعينة NBSCM عند درجة حرارة 1040 كلفن 200 S/cm، وهي أعلى بعشر مرات من التوصيل الكهربائي لعينة NB غير المستبدلة عند نفس درجة الحرارة. لقد مرت التبعيات الحرارية لمعامل الحرارة الكهربائية لعينة NB (S) لعينات NB و NBSCM عبر الحد الأدنى عند درجات حرارة 630 و 1000 كلفن على التوالي. بالنسبة لعينة NBSCM، عند درجة حرارة ≈ 360 كلفن، تم ملاحظة حد أقصى، ناجم عن تغيير في حالة دوران أيونات الكوبالت [3]. ارتفعت قيم S في درجات الحرارة المنخفضة (> 700 كلفن)، وانخفضت في درجات الحرارة المرتفعة (< 700 كلفن) عندما تم استبدال الباريوم بعناصر قلبية ترابية أخرى والمغنيسيوم (الشكل 2، ب).

Заключение

Получены образцы керамики $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ и $NdBa_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Mg_{0.25}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$, изучено влияние комплексного изовалентного замещения бария стронцием, кальцием и магнием на их кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловые и электротранспортные свойства. Установлено, что данное замещение, приводит к уменьшению параметров кристаллической структуры, улучшает спекаемость, повышает термическую стабильность и содержание слабосвязанного кислорода в керамике, улучшая ее электропроводящие свойства. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (номер государственной регистрации – 20240718).

تم الحصول على عينات من سيراميك $NdBa_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Mg_{0.25}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ و $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ ، وتم دراسة تأثير الاستبدال المتساوي التكافؤ للباريوم مع السترونشيوم والكالسيوم والمغنيسيوم على بنيتها البلورية وبنيتها الدقيقة وخصائص النقل الحراري والكهربائي. وقد ثبت أن هذا الاستبدال يؤدي إلى انخفاض في معالم البنية البلورية، ويحسن التلييد، ويزيد الاستقرار الحراري ومحتوى الأكسجين المرتبط بشكل ضعيف في السيراميك، مما يحسن خصائصه الموصلية للكهرباء. تم تنفيذ العمل بدعم مالي من وزارة التعليم في جمهورية بيلاروسيا (رقم التسجيل الحكومي - 20240718).

Литература

1. Hanif M.B., Motola M., qayyum S., Rauf S., khalid A., Li C.-J., Li C.-X. Recent advancements, doping strategies and the future perspective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion // Chem. Eng. J. - 2022. - Vol. 428. - P. 132603. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603>.

2. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. Электродные материалы на основе сложных оксидов d -металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов // Усп. хим. - 2021. - Т. 90, № 6. - С. 644-676. - DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4979>.

Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $NdBa_{1-x}Ca_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,40$) // Журнал неорганической химии. - 2022. - Т. 67, № 12. - С. 1874-1880. - DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>.

3. Alekseenko, A. A., & Al-Kamali, M. F. S. H. (2020). Titenkov OA Synthesis and properties of xerogels of composition $SiO_2 \cdot Cu$, intended for application in biomedical research [Titenkov Sintez i svoystva kserogelei sostava $SiO_2 \cdot Cu$, prednaznachennykh dlia primeneniya v biomeditsinskikh issledovaniakh]. Bulletin of GGTU named after PO Sukhoi: scientific and practical journal, (3-4), 40-47.