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

تأثير استبدال الأيونات المعقدة على بنية وخصائص فيروكوبروبالتيت النيوديميوم-الباريوم متعدد الطبقات

Журавлева Яна Юрьевна
Аспирантка, БГТУ

Научный руководитель — المشرف العلمي

Повжик Петр Петрович
д.т.н., доцент
Зам. ген. директора по геологии РУП «ПО «Белоруснефть»

Аннотация: *в работе изучено влияние комплексного замещения бария стронцием, кальцием и магнием на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловые и электротранспортные свойства керамики $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$. Обнаружено уменьшение параметров кристаллической структуры, улучшение спекаемости, увеличение термической стабильности и содержания слабосвязанного кислорода в керамике, а также рост электропроводимости. Максимальная величина удельной электропроводности замещенного образца при температуре 1040 К 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*.

يانا يوريفنا زورافليفا
طالبة دكتوراه بجامعة بيلاروسيا الحكومية للتكنولوجيا

الخلاصة : تدرس هذه الدراسة تأثير الاستبدال المعقد للباريوم بالسترونشيوم والكالسيوم والمغنيسيوم على البنية البلورية والبنية الدقيقة وخصائص النقل الحراري والكهربائي لسيراميك $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$. تم الكشف عن انخفاض في معلمات البنية البلورية، وتحسن في قابلية التلبيد، وزيادة في الاستقرار الحراري ومحتوى الأكسجين المرتبط بشكل ضعيف في السيراميك، فضلاً عن زيادة في الموصلية الكهربائية. بلغت القيمة القصوى للتوصيل الكهربائي 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 الكهربائي

د. أندريه إيفانوفيتش كليندويوك
أستاذ مشارك في قسم الكيمياء الفيزيائية والغروانية والتحليلية بجامعة بيلاروسيا الحكومية للتكنولوجيا

Введение

Актуальность работы определяется потребностью в новых катодных материалах для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), являющихся альтернативными высокоэффективными (КПД ≈ 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 3*d*-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 $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$.

المقدمة

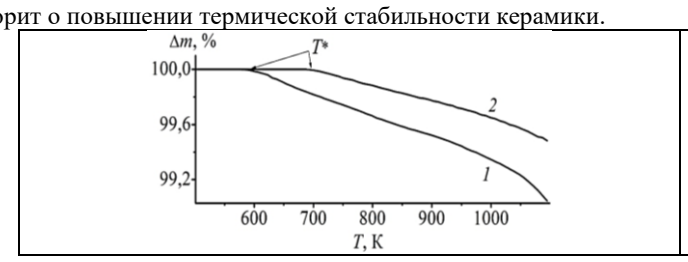
تتحدد أهمية العمل من خلال الحاجة إلى مواد كاثودية جديدة لخلايا وقود أكسيد الصلب متوسطة الحرارة (SOFCs)، والتي تعد أجهزة بديلة عالية الكفاءة (كفاءة ≈ 50-80٪) وصديقة للبيئة لتوليد الكهرباء تعمل على وقود الهيدروجين. في العقود الأخيرة، تم اعتبار الكوبالتايتات الطبقية $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln) هو عنصر أرضي نادر) مواد كاثودية واعدة لمركبات الكربون الكلورية فلورية متوسطة الحرارة، بسبب موصليتها الكهربائية النوعية العالية ونشاطها الكهروكيميائي في تفاعل اختزال الأكسجين الذي يحدث في مركبات الكربون الكلورية فلورية. ومع ذلك، تظهر الكوبالتات الطبقية ومشتقاتها تمددًا حراريًا كبيرًا، والذي يتم تقليله عن طريق استبدال الكوبالت بمعادن ثلاثية الأبعاد أخرى (Fe وCu وNi وما إلى ذلك)، والباريوم بعناصر قلوية ترابية أخرى (AEE) والمغنيسيوم، مما يؤدي إلى نقص في الكاتيون، إلخ. [1-3]. يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير استبدال الباريوم بالسترونشيوم والكالسيوم والمغنيسيوم على بنية وخصائص فيروكوبروبالتايت النيوديميوم-الباريوم الطبقي $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$.

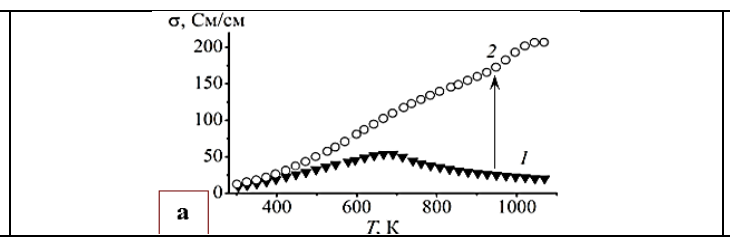
Результаты и обсуждение

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 растворным (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 К в течение 4 ч, прессовали и отжигали при 1173 К 8 ч. Отожженные образцы снова мололи, прессовали и спекали при 1273 К 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 К (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. *P*4/*mmm*), а NBSCM – кубического (пр. гр. симм. *Pm*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 δ = 0,62 (NB) до 0,81 (NBSCM). Кажущаяся плотность образцов NB и NBSCM составила 5,0 и 5,8 г/см^3, 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 $T^* \approx 600$ К 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.

النتائج والمناقشة

تم الحصول على عينات من التركيب $NdBaFe_2/3Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ (NB) و $NdBa_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25}Mg_{0.25}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ (NBSCM) بطريقة تخليق المحلول (السترات) من النترات وأكاسيد المعادن. تم استخدام حمض الستريك كعامل معقد. تم تسخين المسحوق الناتج عن المعالجة الحرارية لخليط المحلول في الهواء عند درجة حرارة 873 كلفن لمدة 4 ساعات، ثم كُبس ورُكّب عند درجة حرارة 1173 كلفن لمدة 8 ساعات. ثم طُحنت العينات المُسخّنة مرة أخرى، وكُبست، ورُكّبت عند درجة حرارة 1273 كلفن لمدة 9 ساعات. تم تحديد هوية العينات ودراسة بنيتها البلورية باستخدام تحليل طور الأشعة السينية (XRD) (جهاز حيود بروكر D8 XRD Advance، إشعاع نحاس-بوتاسيوم) ومطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء (مطياف فورييه بالأشعة تحت الحمراء Nexus E.S.P.). تم تحديد مؤشر عدم التوازن في الأكسجين (δ) باستخدام المعايرة اليودومترية [3]. تم تحديد المسامية من خلال هندسة وكتلة العينات [3]. تمت دراسة الاستقرار الحراري في الهواء في نطاق 300-1100 كلفن (نظام التحليل الحراري TGA/DSC-1/1600 HF). تم قياس الموصلية الكهربائية والقوة الدافعة الكهربائية الحرارية وفقًا للطرق الموضحة في [3]. أظهرت نتائج XRD أن عينة NB لها بنية بيروفسكايت مشوهة رباعية الأضلاع (المجموعة الفراغية sym. P4/mmm)، وأن NBSCM لها بنية مكعبة (المجموعة الفراغية sym. Pm3m). انخفضت قيمة معامل البيروفسكايت (ap) من 3.891 (NB) Å إلى 3.836 (NBSCM) Å، وهو ما تم تأكيده من خلال بيانات مطيافية الأشعة تحت الحمراء التي تشير إلى ضغط الخلية الوحدوية بسبب استبدال الباريوم بـ AEEs أخرى والمغنيسيوم. ارتفعت قيم مؤشر عدم التوازن الكيميائي للأكسجين من (NB) δ = 0.62 إلى 0.81 (NBSCM). كانت الكثافة الظاهرية لعينات NB و5.0 NBSCM و 5.8 جم / سم 3، وكانت مساميتها 27.2 و 7.7٪ على التوالي. تشير القيم العددية التي تم الحصول عليها إلى تحسن في قابلية التلبيد للسيراميك مع الاستبدال المعقد للباريوم بالسترونشيوم والكالسيوم والمغنيسيوم. أظهرت نتائج التحليل الحراري أن العينات بعد T* ≈ 600 K بدأت تفقد كتلتها (الشكل 1)، وهو ما يرتبط بإطلاق الأكسجين الضعيف الارتباط منها أثناء التسخين وهو أمر نموذجي للمركبات من هذا النوع. ارتفعت قيم T* عند استبدال الباريوم بالسترونشيوم والكالسيوم والمغنيسيوم، مما يشير إلى زيادة الاستقرار الحراري للسيراميك.





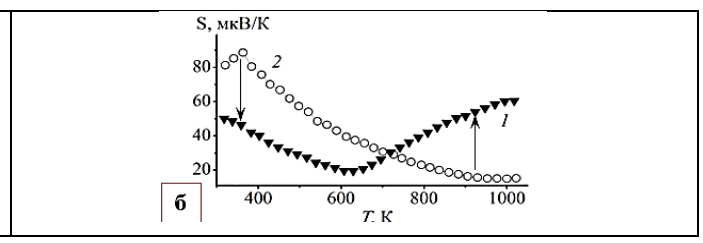


Рис. 1 - Температурные зависимости потери массы порошков NB (1) и NBSCM (2)

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

الشكل. 1 - اعتماد درجة الحرارة على فقدان الكتلة لمساحيق NB (1) وNBSCM (2)

أ - اعتماد درجة الحرارة على الموصلية الكهربائية النوعية، ب - اعتماد درجة الحرارة على العامل الحراري الكهربائي
الشكل. 2 - خصائص النقل الكهربائي لسيراميك NB (1) وNBSCM (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 К (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 К). Максимальная величина удельной электропроводности образца NBSCM при температуре 1040 К 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 К соответственно. Для образца NBSCM при температуре ≈ 360 К наблюдался экстремум, обусловленный изменением спинового состояния ионов кобальта [3]. Величины S при невысоких температурах возрастали (< 700 К), а при повышенных (> 700 К) 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 لتركيبة 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 (S) لعينات NB وNBSCM عبر الحد الأدنى عند درجات حرارة 630 و1000 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 قلوية 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).

الخاتمة

تم الحصول على عينات من سيراميك $NdBaFe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ و $NdBa_{0.25}Sr_{0.25}Ca_{0.25-}Mg_{0.25}Fe_{2/3}Co_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$، وتم دراسة تأثير الاستبدال المعقد 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 معلمات البنية البلورية، ويحسن التلبيد، ويزيد الاستقرار الحراري ومحتوى الأكسجين المرتبط بشكل ضعيف في السيراميك، مما يحسن خصائصه الموصلة للكهرباء. تم تنفيذ العمل بدعم مالي من وزارة التعليم في جمهورية بيلاروسيا (رقم التسجيل الحكومي - 20240718).

Литература المراجع والمصادر

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 ≤ *x* ≤ 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: Cu, intended for application in biomedical research [Titenkov Sintez i svoistva kserogelei sostava SiO_2: Cu, prednaznachennykh dlia primeneniia v biomeditsinskikh issledovaniiakh]. Bulletin of GGTU named after PO Sukhoi: scientific and practical journal, (3-4), 40-47.