

УДК 536.413.2:537.31/.32:54–165:544.016

СТРУКТУРА, ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ © 2023 г. А. И. Клындюк<sup>1</sup>, \*, Я. Ю. Журавлева<sup>1</sup>, Н. Н. Гундилович<sup>1</sup>, Е. А. Чижова<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Беларусь

\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 29.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Твердофазным методом получены слоистые перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, термические и электрические свойства. При  $x \leq 0.4$  соединения имеют тетрагональную (пр. гр.  $P4/mmm$ ), а при  $0.6 \leq x \leq 1.0$  – кубическую структуру (пр. гр.  $Pm3m$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа, характер электропроводности которых при повышенных температурах изменяется на металлический, что обусловлено выделением из образцов лабильного кислорода ( $\delta$ ) и сопровождается возрастанием температурного коэффициента линейного расширения от  $(15.1–16.2) \times 10^{-6}$  до  $(18.9–23.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Параметры элементарной ячейки и коэффициент термо-ЭДС твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  уменьшаются, а их электропроводность увеличивается с ростом степени замещения бария стронцием. Рассчитаны значения энергий активации процессов электропереноса, взвешенной подвижности и концентрации носителей заряда в этих фазах; показано, что эти характеристики немонотонно изменяются при изменении катионного состава образцов, проходя через экстремум в области структурного фазового перехода тетрагональная фаза  $\rightarrow$  кубическая фаза.

**Ключевые слова:** слоистые перовскиты, твердые растворы, термическая стабильность, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС

DOI: 10.31857/S0002337X23010086, EDN: OQDRRO

## ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные перовскиты  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{R}$  – редкоземельный элемент (РЗЭ)), образующиеся при замещении половины ионов РЗЭ ионами бария в перовскитных кобальтатах  $\text{RCoO}_3$  с последующим упорядочением ионов РЗЭ и бария в направлении оси  $c$  (перпендикулярно слоям  $[\text{CoO}_2]$ ), содержат ионы кобальта в различных степенях окисления ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ) и лабильный кислород ( $\delta$ ). Они характеризуются высокими значениями электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ), что обуславливает возможность их использования в качестве высокотемпературных термоэлектриков, катализаторов (и фотокатализаторов) окисления органических соединений, контейнеров кислорода, мембран для сепарации кислорода, а также катодов (воздушных электродов) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1–7].

Достоинством слоистых кобальтитов РЗЭ-бария как катодных материалов ТОТЭ является их высокая электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода [3], однако практическое использование этих соединений ограни-

чено высокими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ( $\alpha \approx (15–29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [2, 3]), которые значительно превышают величины ТКЛР обычно используемых в ТОТЭ твердых электролитов (ТЭ) ( $\alpha \approx (10–13) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8]), что обуславливает низкую термомеханическую совместимость фаз  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  и ТЭ.

Снизить ТКЛР двойных перовскитов  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  можно путем частичного замещения в его структуре ионов кобальта ионами других  $3d$ -металлов [3, 9–16], а ионов бария – ионами стронция [10, 15, 17, 18], причем электрохимическая производительность образующихся при этом твердых растворов в ряде случаев значительно улучшается. Анализ литературных данных показывает, что комплексное замещение ионов в А- или/и В-позициях кристаллической структуры слоистых кобальтитов РЗЭ-бария зачастую более эффективно, чем монозамещение [10–12, 14–16]. Таким образом, получение комплексно замещенных твердых растворов на основе фаз  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  и изучение их кристаллической структуры, термических, электрических и функциональных свойств с целью разработки новых материалов для воздушных

электродов ТОТЭ представляет серьезный научный и практический интерес. Ранее нами были исследованы структура и свойства твердых растворов, образующихся при замещении от 2 до 20 мол. % бария стронцием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  [19].

Целью настоящей работы было установление возможности формирования твердых растворов в широком диапазоне составов в квазибинарной системе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , а также изучение их структуры, термической стабильности, теплового расширения и электропроводных свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы слоистых перовскитов состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  и  $1.0$ ) получали твердофазным методом из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО–Л),  $\text{BaCO}_3$  (“ч.”),  $\text{SrCO}_3$  (“ч.”),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ОСЧ 2–4),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (“ч.”) и  $\text{CuO}$  (“ч.”), которые смешивали в необходимых стехиометрических соотношениях с помощью мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки диаметром 19 и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К [19]. После отжига образцы измельчали в агатовой ступке, повторно мололи и прессовали в бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые спекали на воздухе в течение 9 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 2$  мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье-спектрометр Nexus Thermo Nicolet). Содержание лабильного кислорода ( $\delta$ ) в образцах определяли иодометрическим титрованием [20], учитывая присутствие в них переходных металлов в различных степенях окисления ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), которые в ходе титрования восстанавливались до  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  [21].

Кажущуюся плотность ( $\rho_k$ ) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а ее пористость ( $\Pi$ ) рассчитывали по формуле:  $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_r) \times 100\%$ , где  $\rho_r$  – теоретическая (рентгенографическая) плотность образцов. Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM–5610 LV, а также при помощи цифрового металлографического микроскопа ALTAMI MET 1D (Altami, РФ).

Термическую стабильность порошкообразных образцов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  исследовали при помощи термоаналитической системы

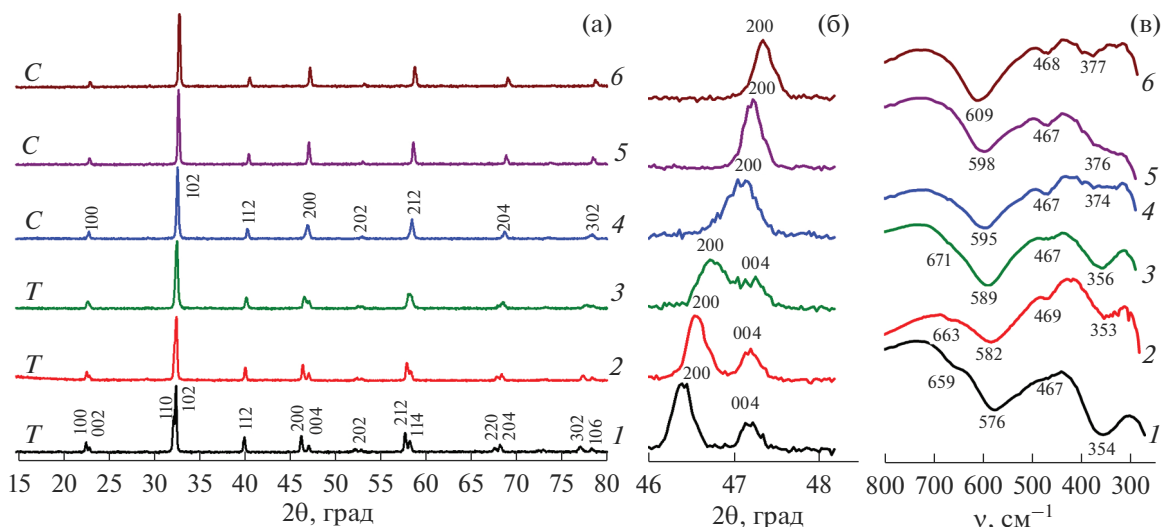
TGA/DSC–1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Термическое расширение спеченной керамики изучали с помощью кварцевого dilatометра DIL 402 PC на воздухе в области температур 300–1100 К [19]. Электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) спеченной керамики измеряли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методике [22]. Значения среднего ТКЛР ( $\alpha$ ) и кажущихся энергий активации электропроводности ( $E_\sigma$ ) и термо-ЭДС образцов ( $E_S$ ) рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$ ,  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После заключительной стадии синтеза образцы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  были в пределах погрешности РФА однофазными (рис. 1а) и имели структуру перовскита, рефлексы которой для составов с  $0.0 \leq x \leq 0.4$  были проиндексированы в рамках тетрагональной ( $T$ ) сингонии ( $a = b \approx a_p$ ,  $c \approx a_p$ , пр. гр.  $P4/mmm$  [13, 14, 16, 20]), а для составов с  $0.6 \leq x \leq 1.0$  – в рамках кубической ( $C$ ) сингонии ( $a \approx b \approx c \approx a_p$ , пр. гр.  $Pm\bar{3}m$  [2, 23]). Повышение симметрии структуры сложных оксидов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при  $x > 0.6$  от тетрагональной до кубической подтверждается, в частности, превращением дублетов 100, 002; 110, 102; 200, 004; 212, 114; 220, 204; и 302, 106 в синглеты 100, 102, 200, 212, 204 и 302 соответственно (рис. 1а, 1б). Параметры элементарной ячейки твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ожидаемо уменьшались (табл. 1) при увеличении степени замещения бария стронцием (для к.ч. =  $12 R_{\text{Ba}^{2+}} = 0.161$  нм,  $R_{\text{Sr}^{2+}} = 0.144$  нм [24]). Структурный фазовый переход тетрагональная фаза → кубическая фаза, протекающий в интервале составов  $0.4 < x < 0.6$ , обусловлен, очевидно, тем, что в составах с высоким ( $x > 0.4$ ) содержанием стронция, ионы которого по размерам близки к ионам неодима (для к.ч. =  $12 R_{\text{Nd}^{3+}} = 0.127$  нм [24]), упорядочение катионов в А-подрешетке структуры перовскита становится термодинамически невыгодным. Зависимость  $a_p = f(x)$  близка к линейной, из чего следует, что для образующихся в системе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  твердых растворов выполняется правило Вегарда.

Согласно результатам иодометрического титрования, содержание лабильного кислорода ( $\delta$ ) в двойных перовскитах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  немонотонно возрастает при увеличении степени замещения бария стронцием и достигает наибольшего значения – 0.88 – для составов с  $x = 0.6, 0.8$  (табл. 1).

На ИК-спектрах поглощения порошкообразных образцов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  наблю-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы (а, б) и ИК-спектры поглощения (в) порошкообразных образцов твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6):  $T$  – тетрагональная,  $C$  – кубическая сингония.

дается ряд полос поглощения с экстремумами при  $353\text{--}377\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $467\text{--}469\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $576\text{--}609\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) и  $659\text{--}671\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (рис. 1в), которые, согласно [25], соответствуют валентным ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) и деформационным ( $\nu_1$ ) колебаниям (Fe, Co, Cu)–O–(Fe, Co, Cu)-связей в слоях  $[(\text{Fe, Co, Cu})\text{O}_2]$  ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси  $c$ ) ( $\nu_3$ ), а также колебаниям кислорода слоев  $[(\text{Fe, Co, Cu})\text{O}_2]$  в направлении оси  $c$  (перпендикулярно этим слоям). С ростом  $x$  положения полос поглощения  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  смещаются в сторону больших значений волновых чисел, что указывает на усиление энергии металл–кислородных взаимодействий в структуре фаз  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при увеличении степени замещения бария стронцием. Результаты ИК-спектроскопии поглощения хорошо коррелируют с данными РФА, согласно которым замещение бария стронцием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

приводит к уменьшению параметров кристаллической структуры этой фазы.

Кажущаяся плотность спеченной керамики изменялась в пределах  $4.77\text{--}6.18\text{ г/см}^3$  (табл. 2) и уменьшалась при замещении бария стронцием и стронция барием, достигая наименьших значений для образцов с  $x = 0.20$ ,  $0.40$ . Минимальную пористость наблюдали для крайних составов серии ( $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  и  $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ) (табл. 2), из чего можно заключить, что частичное замещение одного щелочноземельного элемента другим в структуре этих фаз отрицательно сказывается на спекаемости. Зерна керамики имели изометрическую форму, а их размер варьировался в пределах  $3\text{--}4\text{ мкм}$ , слабо изменяясь при изменении катионного состава материалов.

Согласно результатам термического анализа порошков  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , начиная с температур  $T^* = 615\text{--}815\text{ К}$  наблюдалась незначительная потеря массы ( $\approx 0.4\text{--}0.8\%$ ) (рис. 2а),

**Таблица 1.** Индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ), сингония, параметры ( $a$ ,  $c$ ,  $a_p$ ), объем ( $V$ ) и осевое отношение ( $c/2a$ ) слоистых перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$

$x$	$\delta$	Сингония	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$a_p$ , нм	$c/2a$
0	0.72	$T$	0.3909(1)	0.7706(1)	0.1178(1)	0.3890	0.9857
0.2	0.82	$T$	0.3899(1)	0.7703(1)	0.1171(1)	0.3883	0.9878
0.4	0.81	$T$	0.3884(1)	0.7690(1)	0.1160(1)	0.3871	0.9901
0.6	0.88	$C$	0.3857(1)	–	0.05739(2)	0.3857	–
0.8	0.88	$C$	0.3850(1)	–	0.05707(2)	0.3850	–
1.0	0.82	$C$	0.3839(1)	–	0.05659(2)	0.3839	–

**Таблица 2.** Значения кажущейся плотности ( $\rho_k$ ), пористости ( $\Pi$ ) и энергий активации процессов электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_S = E_p$ ,  $E_m$ ,  $E_n$ ) спеченной керамики состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 

$x$	$\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi$ , %	$E_\sigma$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ	$E_n$ , эВ
0	6.18	9.1	0.254	0.048	0.206	0.115
0.2	4.77	28.3	0.167	0.038	0.129	0.130
0.4	4.78	28.4	0.157	0.025	0.132	0.120
0.6	5.65	14.5	0.136	0.017	0.119	0.125
0.8	5.99	7.9	0.159	0.031	0.128	0.110
1.0	5.99	6.6	0.184	0.036	0.148	0.126

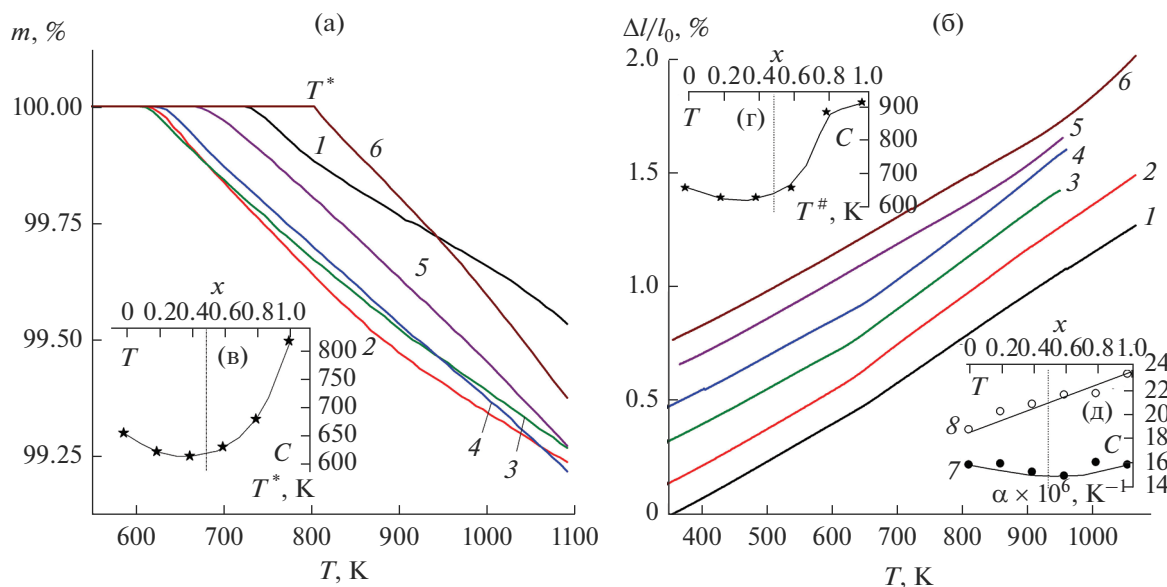
обусловленная выделением из образцов лабильного кислорода ( $\delta$ ) [16, 19]; при этом наименьшая потеря массы наблюдалась для состава  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ . Величина  $T^*$  уменьшалась от 655 К для  $x = 0.00$  и 815 К для  $x = 1.00$  до 615 К для  $x = 0.40$  (рис. 2в), что указывает на уменьшение энергии взаимодействия лабильного кислорода и его ближайшего окружения в слоях  $\text{NdO}_\delta$  структуры двойных перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при частичном взаимозамещении в них бария и стронция. Следует отметить, что спекаемость и термическая стабильность образцов в системе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при изменении их катионного состава изменяются симбатно.

На температурных зависимостях относительного удлинения  $\Delta l/l_0 = f(T)$  керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  в диапазоне температур  $T^\# = 630$ – $920$  К наблюдается аномалия в виде излома (рис. 2б), сопровождающаяся резким возрастанием ТКЛР образцов, что обусловлено выделением из них лабильного кислорода и появлением, наряду с термическим, химического вклада в расширение керамики при нагревании. С ростом  $x$  величина  $T^\#$  тетрагональных фаз  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  незначительно уменьшается, а кубических – резко возрастает, достигая для образца  $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  920 К (рис. 2г). В интервале температур  $T < T^\#$  величина ТКЛР керамики немонотонно изменялась в пределах  $(15.1$ – $16.2) \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>, достигая наименьших значений ( $\approx 15.1 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>) для составов, лежащих вблизи структурного фазового перехода тетрагональная фаза – кубическая фаза, а при  $T > T^\#$  – возрастала, причем зависимость была близка к линейной (рис. 2д). Таким образом, взаимозамещение бария и стронция в  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к снижению термического вклада в расширение образцов, при этом химический вклад возрастает.

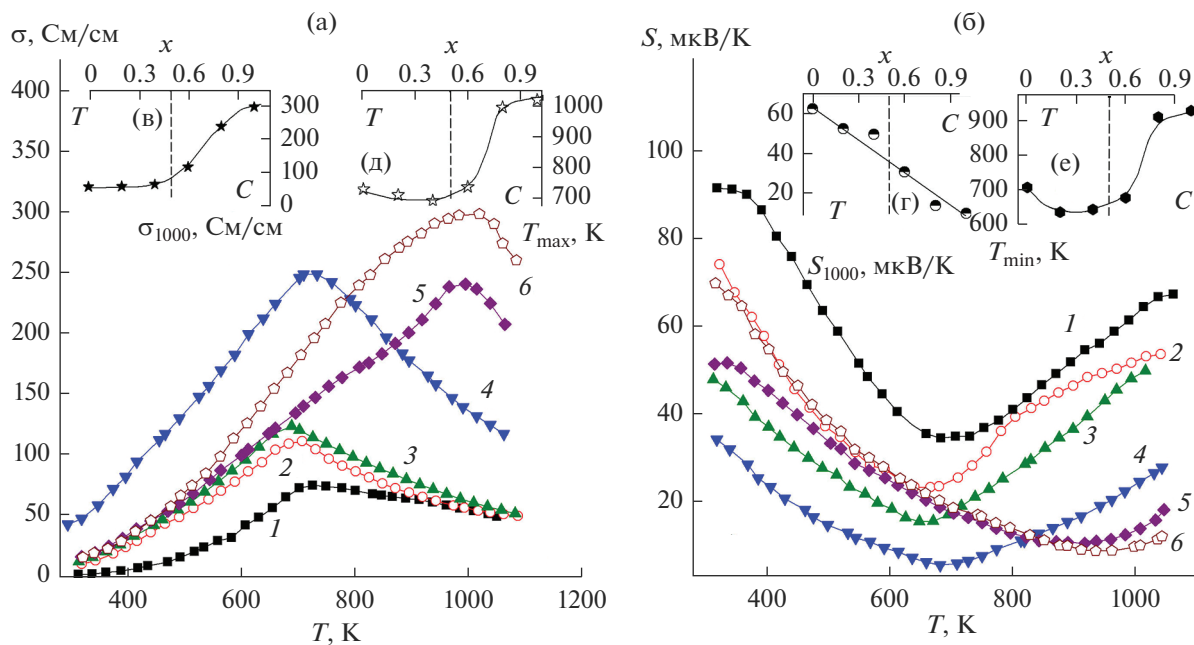
Как видно из рис. 3а, 3б, твердые растворы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  являются полупроводниками ( $d\sigma/dT > 0$ )  $p$ -типа ( $S > 0$ ), характер электропроводности которых изменяется на металли-

ческий ( $d\sigma/dT < 0$ ) вблизи  $T_{\max} = 690$ – $1021$  К, что сопровождается изменением характера температурной зависимости их коэффициента термо-ЭДС (от  $dS/dT < 0$  при  $T < T_{\min}$  до  $dS/dT > 0$  при  $T > T_{\min}$ ) и вызвано выделением из структуры этих слоистых оксидов лабильного кислорода. С ростом  $x$  значения электропроводности тетрагональных фаз  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  незначительно увеличивались, а кубических – резко возрастали, достигая максимального значения – 299 См/см при 1021 К – для состава  $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (рис. 3а). Коэффициент термо-ЭДС двойных перовскитов в системе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при увеличении степени замещения бария стронцием уменьшался, причем зависимость  $S = f(x)$  была близка к линейной (рис. 3г). Температуры аномалий на зависимостях  $\sigma = f(T)$ ,  $S = f(T)$  для сложных оксидов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  в области тетрагональной фазы незначительно снижались, а в области кубической – сильно увеличивались с ростом  $x$  (рис. 3д, 3е), причем следует отметить симбатность зависимостей  $T_{\max} = f(x)$ ,  $T_{\min} = f(x)$  и  $T^\# = f(x)$  (рис. 2г).

Температурные зависимости электротранспортных свойств материалов системы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , являющихся поляронными проводниками [14, 16, 19], описываются выражениями  $\sigma = (A/T)\exp(-E_\sigma/kT)$  и  $S = (k/e)(-E_S/kT + B)$ , в которых  $E_\sigma = E_S + E_m$  и  $E_S$  – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно, при этом  $E_S$  представляет собой энергию возбуждения носителей заряда (поляронов), а  $E_m$  – энергию активации их переноса [26]. Как видно из представленных в табл. 2 данных, характеристики электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_S$  и  $E_m$ ) в керамических образцах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  немонотонно изменяются при изменении их состава, причем наименее затруднен электротранспорт в твердом растворе  $\text{NdBa}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , лежащем вблизи границы структурного фазового перехода тетрагональная фаза → кубическая фаза. Тот факт, что для изученных материалов  $E_\sigma > E_S$  ( $E_m > 0$ ), позволяет заключить, что носителями заряда в них являются поляроны малого радиуса.



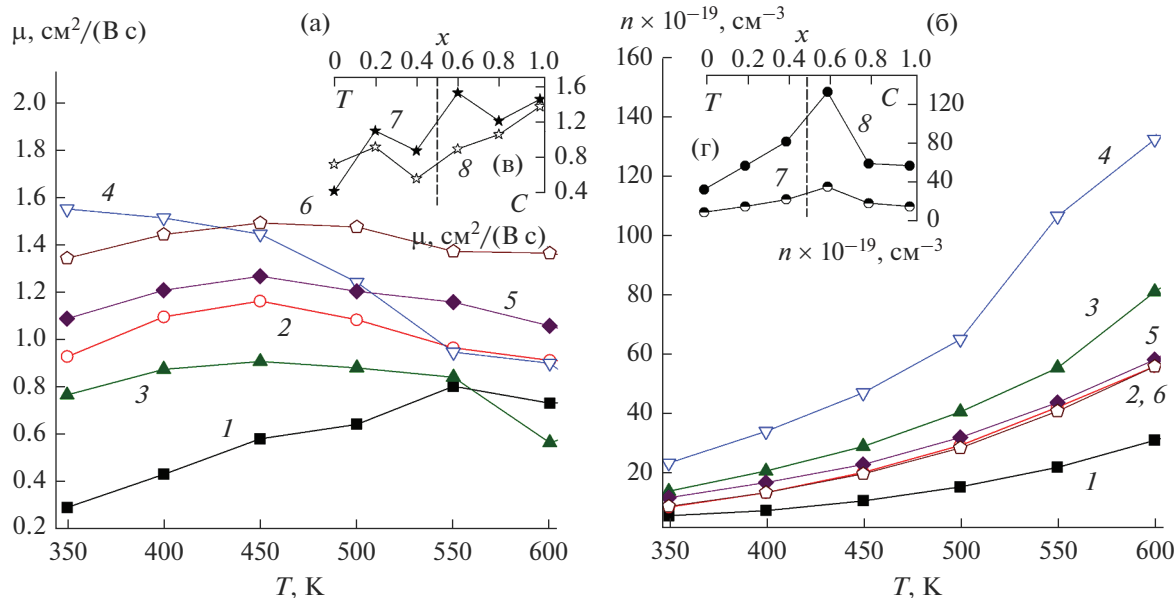
**Рис. 2.** Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения (б) слоистых перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6) (для наглядности дилатометрические кривые смещены друг относительно друга на 0.1%); на вставках даны концентрационные зависимости температур начала потери массы ( $T^*$ ) (в), излома на дилатометрических кривых ( $T^\#$ ) (г) и ТКЛР керамики (д) при температурах  $T < T^\#$  (7) и  $T^\# < T$  (8) (вертикальная штриховая линия разделяет области существования слоистых перовскитов с тетрагональной (Т) и кубической (С) структурами).



**Рис. 3.** Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамических образцов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6) при температуре 1000 К (в, г), а также концентрационные зависимости температур экстремумов на зависимостях  $\sigma = f(T)$  ( $T_{\max}$ ) (д) и  $S = f(T)$  ( $T_{\min}$ ) (е).

С использованием экспериментальных зависимостей  $\sigma = f(T)$  и  $S = f(T)$  по методике [27] были вычислены значения взвешенной подвиж-

ности носителей заряда ( $\mu$ ), а также их концентрация ( $n$ ). Величина  $\mu$  материалов в фазах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  в интервале темпе-



**Рис. 4.** Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости взвешенной подвижности ( $\mu$ ) (а, в) и концентрации носителей заряда ( $n$ ) (б, г) в твердых растворах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 (6) при температурах 400 (7) и 600 К (8).

ратур 350–600 К изменялась в пределах  $\approx 0.3$ – $1.6 \text{ см}^2/(\text{В с})$ , в целом увеличивалась с ростом температуры, что характерно для поляронного механизма проводимости, и при увеличении степени замещения бария стронцием (рис. 4а, 4в). Концентрация носителей заряда варьировалась в пределах  $(5\text{--}130) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , экспоненциально возрастала при увеличении температуры и немонотонно изменялась с ростом  $x$ , достигая наибольших значений для состава  $\text{NdBa}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (рис. 4б, 4г). Значения кажущейся энергии активации носителей заряда ( $E_n$ ), рассчитанные по уравнению  $n = n_0 \exp(-E_n/kT)$ , изменялись в пределах 0.110–0.130 эВ (табл. 2) и в целом слабо зависели от катионного состава керамики.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезированы двойные перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ), исследованы их структура, кислородная нестехиометрия, термическая стабильность, тепловое расширение и электротранспортные свойства.

В области составов  $0.4 < x < 0.6$  структура фаз  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  изменяется от тетрагональной до кубической. Параметры кристаллической структуры и коэффициент термо-ЭДС сложных оксидов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  уменьшаются, а содержание в них лабильного кислорода и удельная электропроводность возрастают при замещении бария стронцием. Изученные материа-

лы являются полупроводниками  $p$ -типа, характер электропроводности которых при повышении температуры изменяется на металлический вследствие выделения из образцов лабильного кислорода ( $\delta$ ), что сопровождается возрастанием ТКЛР керамики от  $(15.1\text{--}16.2) \times 10^{-6}$  до  $(18.9\text{--}23.5) \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

Энергозатраты при электропереносе, термический вклад в расширение слоистых перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  и их термическая стабильность минимальны, а концентрация носителей заряда максимальна для составов, лежащих в области структурного фазового перехода тетрагональная фаза  $\rightarrow$  кубическая фаза.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taskin A., Lavrov A. Origin of the Large Thermoelectric Power in Oxygen-Variable  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ) // *Phys. Rev.* 2006. V. 73. P. 1211101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.121101>
2. Kim J.-H., Manthiram A. Layered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 4. P. B385–B390. <https://doi.org/10.1149/1.2839028>
3. Kim J.-H., Manthiram A. Layered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  Perovskite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells: An Overview and Perspective // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 24195–24210. <https://doi.org/10.1039/C5TA06212H>
4. Han B., Li Y., Chen N., Deng D., Xinxin X., Wang Y. Preparation and Photocatalytic Properties of  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{and Sm}$ ) // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 17–25.

5. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshev D.A., Sednev A.L., Sereda V.V., Zuev A.Y. Double Perovskites REBaCo<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd; M = Fe, Mn) as Energy-related Materials: An Overview // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. P. 923–940. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1103>
6. Hanif M.B., Rauf S., Motola M., Babar Z.U.D., Li C.-J. Recent Progress of Perovskite-based Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells and Performance Optimizing Strategies for Energy Storage Applications // Mater. Res. Bull. 2022. V. 146. P. 111612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603>
7. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S., Medvedev D.A. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Materials. 2022. V. 15. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
8. Kharton V., Marques F., Atkinson A. Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: a Brief Review // Solid State Ionics. 2004. V. 174. № 1–4. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>
9. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Mikhailova K.N. Structure, Nonstoichiometry and Thermal Expansion of NdBa(Co,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> Layered Perovskites // Solid State Ionics. 2011. V. 188. № 1. P. 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021>
10. Zhang S.-L., Chen K., Zhang A.-P., Li C.-X., Li C.-Y. Effect of Fe Doping on the Performance of Suspension Plasma-Sprayed PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 11648–11655. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.438>
11. Jin F., Li Y., Wang Y., Chu X., Xu M., Zhai Y., Zhang Y., Fang W., Zou P., He T. Evaluation of Fe and Mn co-Doped Layered Perovskite PrBaCo<sub>2/3</sub>Fe<sub>2/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>5+δ</sub> as a Novel Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 22489–22496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.018>
12. Lin Y., Jin F., Yang X., Nik B., Li Y., He T. YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>-based Double Perovskite Cathodes for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells with Simultaneously Improved Structural Stability and Thermal Expansion Properties // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 344–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.214>
13. Cordaro G., Donazzi A., Pelosato R., Mastropasqua L., Cristiani C., Sora I.N., Dotelli G. Structural and Electrochemical Characterization of NdBa<sub>1-x</sub>Co<sub>2-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>5+δ</sub> as Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 024502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab628b>
14. Klyndyuk A.I., Mosiałek M., Kharitonov D.S., Chizhova E.A., Socha R., Zimovska M., Komenda A. Structural and Electrochemical Characterization of YBa(Fe,Co,Cu)O<sub>5+δ</sub> Layered Perovskites as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Int. J. Hydrogen. Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16977–16988. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.141>
15. Yang Q., Tian D., Liu R., Wu H., Chan nY., Ding Y., Lu X., Lin B. Exploiting Rare-Earth-Abundant Layered Perovskite Cathodes of LnBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = La and Nd) for SOFC // Int. J. Hydrogen. Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5630–5642. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.031>
16. Klyndyuk A.I., Kharytonau D.S., Mosiałek M., Chizhova E.A., Komenda A., Socha R.S., Zimovska M. Double Substituted NdBa(Fe,Co,Cu)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> Layered Perovskites as Cathode Materials for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells – Correlation between Structure and Electrochemical Properties // Electrochim. Acta. 2022. V. 41. P. 140062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140062>
17. Xue J., Shen Y., He T. Performance of Double-Perovskite YBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> as Cathode Material for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Int. J. Hydrogen. Energy. 2011. V. 36. P. 6894–6898. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.090>
18. Yao C., Yang J., Zhang H., Chen S., Lang X., Meng J., Cai K. Evaluation of A-Site Deficient PrBa<sub>0.5-x</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> Layered (x = 0, 0.04, and 0.08) as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. P. 160759. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160759>
19. Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya.Yu., Gundilovich N.N. Crystal Structure, Thermal and Electrotransport Properties of NdBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> (0.02 ≤ x ≤ 0.20) Solid Solutions // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. № 3. P. 20218301. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.3.01>
20. Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Kiselev E.A. Phase Equilibria, Crystal Structure and Oxygen Content of Intermediate Phases in the Y–Ba–Co–O System // J. Solid State Chem. 2013. V. 202. P. 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.037>
21. Клындюк А.И., Журавлева Я.Ю. Структура и физико-химические свойства твердых растворов NdBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeCo<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> (0.00 ≤ x ≤ 0.40) // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1874–1880. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>
22. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы BiFeO<sub>3</sub>–NdMnO<sub>3</sub> // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 322–327. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020098>
23. Kim Y.N., Kim J.-H., Manthiram A. Effect of Fe Substitution on the Structure and Properties of LnBaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = Nd and Gd) Cathodes // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 6411–6419. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.100>
24. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
25. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G., Iliev M.N., Mitros C., Psycharis V., Pissas M. Raman- and Infrared Active Phonons in YBaCuFeO<sub>5</sub>: Experimental and Lattice Dynamics // Phys Rev. B. 1993. V. 47. P. 15201–15207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15201>
26. Момм Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.
27. Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M., Gurunatham R., Snyder B.H., Niu C. Weighted Mobility // Adv. Mater. 2020. V. 35. P. 2001537. <https://doi.org/10.1002/adma.202001537>