

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ )**© 2023 г. Е. А. Чижова<sup>1</sup>, А. И. Клындюк<sup>1, \*, \*\*</sup>, Я. Ю. Журавлева<sup>1</sup>, С. В. Шевченко<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13А, Минск, 220006 Республика Беларусь

\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

\*\*e-mail: kai\_17@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Керамическим методом синтезированы двойные перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ), исследованы их структура, кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ), термические и электротранспортные свойства. Соединения  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  имеют тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа, характер электропроводности которых при повышенных температурах изменяется на металлоподобный ввиду выделения из образцов кислорода. Частичное замещение бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению содержания кислорода в образующихся при этом твердых растворах, возрастанию размеров их элементарной ячейки и коэффициента термо-ЭДС, уменьшению термической стабильности, коэффициента линейного теплового расширения и электропроводности. Рассчитаны значения энергетики электропереноса, взвешенной подвижности и концентрации носителей заряда в изученных материалах.

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

**DOI:** 10.31857/S0132665122600200, **EDN:** CFQJKM

**ВВЕДЕНИЕ**

Слоистые кислороддефицитные перовскиты  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}$ , редкоземельный элемент (РЗЭ),  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}'' - 3d$ -металл) характеризуются комплексом уникальных свойств, включая высокие значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также содержат в своей структуре подвижный (слабосвязанный) кислород ( $\delta$ ), ввиду чего рассматриваются как перспективные электродные материалы для твердооксидных топливных элементов, высокотемпературные оксидные термоэлектрики, материалы рабочих элементов химических полупроводниковых сенсоров газов, катализаторы окисления углеводородов и т.д. [1–6].

Высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода обладают слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [1–4, 7, 8], однако их использование на практике ограничено высокими значениями коэффициента температурного линейного расширения (ТКЛР) ( $\approx (15\text{--}29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [7–9]), значительно превышающими таковые для обычно используемых в ТОТЭ твердых электролитов ( $(10\text{--}13) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [10]).

Частичное замещение бария другими щелочноземельными элементами (ЩЗЭ) или магнием или кобальта другими  $3d$ -металлами в слоистых кобальтитах РЗЭ – бария позволяет улучшить электрохимические характеристики образующихся при этом твердых растворов и заметно снизить величину их (ТКЛР) [8, 9, 11–18]. Таким образом, комплексное замещение катионов в различных позициях кристаллической структуры фаз  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  может рассматриваться как эффективный способ улучшения их функциональных свойств. Ранее нами было исследовано влияние частичного замещения бария стронцием, а кобальта – железом и медью на кристаллическую структуру, термические и электротранспортные свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.20$ ) [19].

В данной работе изучено влияние частичного замещения бария магнием на параметры кристаллической структуры, кислородную стехиометрию, микроструктуру, термические и электротранспортные свойства твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы твердых растворов состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$  и  $0.40$ ) получали твердофазным методом из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л),  $\text{BaCO}_3$  (“ч.”),  $\text{MgCO}_3$  (“ч.”),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.” 2–4),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (“ч.”) и  $\text{CuO}$  (“ч.д.а.”), которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К [19, 20]. Отожженные образцы измельчали в агатовой ступке, подвергали повторному помолу при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch и прессовали в бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые затем 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 ThermoNicolet).

Содержание в образцах слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ) определяли при помощи иодометрического титрования [21], учитывая наличие в образцах ионов переходных металлов в различных степенях окисления ( $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), которые в процессе титрования восстанавливались до низших степеней окисления ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ).

Величину кажущейся плотности ( $\rho_k$ ) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость ( $\Pi$ ) полученных материалов находили по формуле (1):

$$\Pi = (1 - \rho_k/\rho_t) \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\rho_t$  – теоретическая (рентгенографическая) плотность образцов.

Микроструктуру и элементный состав образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе NeoScore JSM-7000.

Термическую стабильность порошкообразных образцов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  исследовали при помощи термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Тепловое расширение спеченной керамики изучали с помощью кварцевого дилатометра DIL 402 PC на воздухе в области температур 300–1100 К [19]. Электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) спеченной керамики

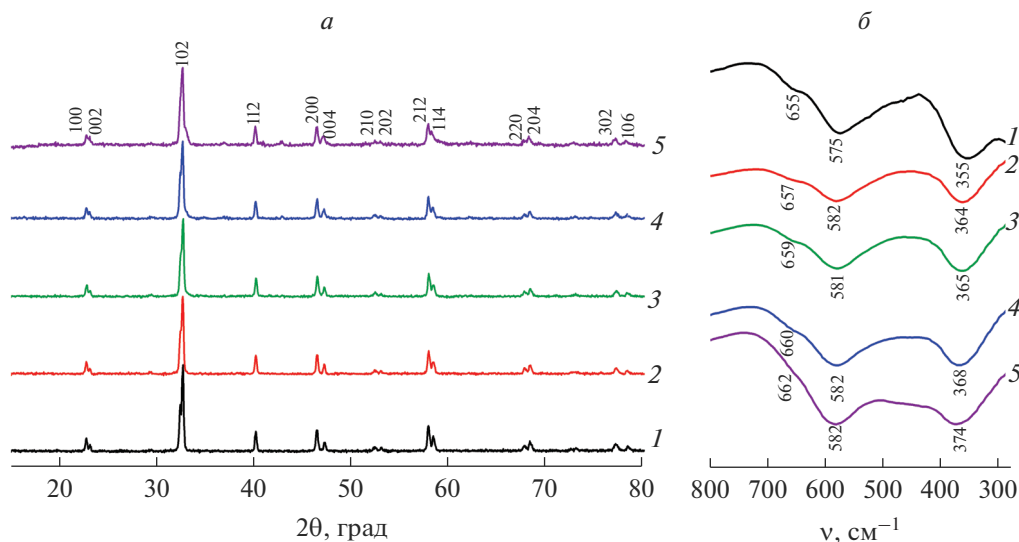


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5).

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  $\Delta l/l_0 = f(T)$ ,  $\ln(\sigma T) = f(T)$  и  $S = f(1/T)$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам МРСА, катионный состав синтезированной керамики, с учетом погрешности метода, соответствовал заданному составу шихты.

После заключительной стадии синтеза образцы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  были, в пределах погрешности РФА, однофазными (рис. 1а) и имели структуру тетрагонально искаженного двойного перовскита  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  ( $a \approx a_p$ ,  $c \approx 2a_p$ ) [6], рефлексы которой были проиндексированы нами в рамках пр. гр. симм.  $P4/mmm$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.3910\text{--}0.3915$  нм,  $c = 0.7708\text{--}0.7729$  нм (табл. 1). Как видно из табл. 1, увеличение степени замещения бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  практически не влияет на величину параметра  $a$  и приводит к возрастанию параметра  $c$  кристаллической структуры образующихся при этом твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ . Последнее не согласуется с размерами замещаемого и замещающего ионов (для “к.ч.” = 6 ионные радиусы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  составляют 0.135 и 0.072 нм соответственно [23]), но может быть объяснено уменьшением содержания в образцах слабосвязанного кислорода: от 0.72 для  $x = 0.00$  до 0.51 для  $x = 0.40$  (табл. 1). Осевое отношение ( $c/2a$ ) перовскитов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  с ростом  $x$  увеличивается (табл. 1), из чего следует, что замещение бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению степени тетрагонального искажения кристаллической структуры этой фазы.

На ИК-спектрах поглощения порошков  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  наблюдали полосы поглощения с экстремумами при  $355\text{--}374$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $575\text{--}582$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) и  $655\text{--}$

**Таблица 1.** Индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и параметры кристаллической структуры твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 

$x$	$\delta$	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$c/2a$
0.00	0.72	0.3914(1)	0.7708(1)	0.1181(1)	0.9847
0.05	0.68	0.3912(2)	0.7712(5)	0.1180(2)	0.9857
0.10	0.67	0.3910(2)	0.7710(6)	0.1179(2)	0.9859
0.20	0.65	0.3914(2)	0.7715(2)	0.1182(2)	0.9856
0.40	0.51	0.3915(2)	0.7729(6)	0.1185(2)	0.9871

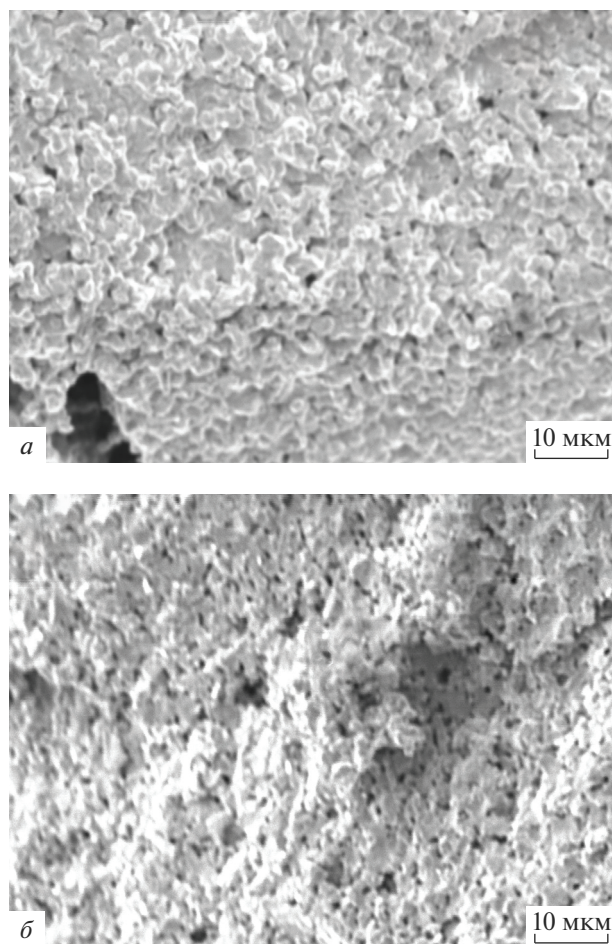
**Таблица 2.** Значения кажущейся плотности ( $\rho_k$ ), пористости ( $\Pi$ ) и параметров электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_S$  и  $E_m$ ) спеченной керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 

$x$	$\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi$ , %	$E_\sigma$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ
0.00	6.17	9.8	0.254	0.048	0.206
0.05	4.89	27.8	0.213	0.049	0.164
0.10	4.43	33.8	0.194	0.042	0.152
0.20	4.44	32.4	0.218	0.060	0.158
0.40	4.43	28.4	0.227	0.060	0.167

662 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) (рис. 1б), отвечающие валентным ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) и деформационным ( $\nu_1$ ) колебаниям (Fe, Co, Cu)—O—(Fe, Co, Cu) связей в плоскостях [(Fe, Co, Cu)O<sub>2</sub>] ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ) и в направлении оси  $c$  ( $\nu_3$ ) кристаллической структуры этих фаз [24]. С ростом  $x$  положения полос поглощения смещались в сторону больших значений волновых чисел, на основании чего можно заключить, что частичное замещение  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$  в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к увеличению энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре этой фазы.

Пористость спеченной керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  с ростом  $x$  увеличивалась (табл. 2), что указывает на ухудшение спекаемости фазы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при частичном замещении в ней бария магнием. Полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с результатами работы [19], в которой было установлено ухудшение спекаемости керамики  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при частичном замещении в ней бария стронцием. Согласно результатам электронной микроскопии, зерна керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  имели изометричную форму, а их размер варьировался в пределах 1–3 мкм и слабо изменялся при варьировании катионного состава образцов (рис. 2).

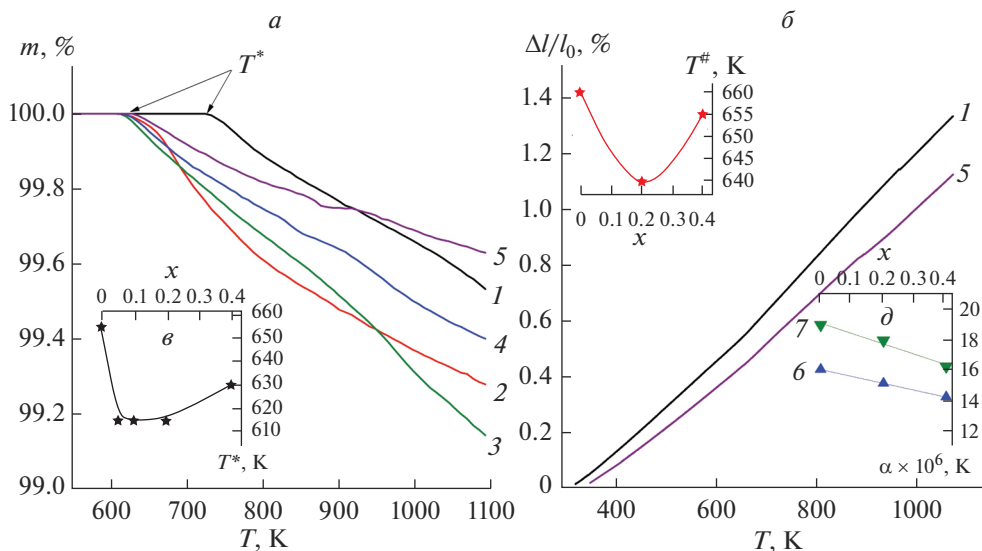
Согласно результатам термического анализа, образцы были термически стабильны до температур  $T^* = 615\text{--}655$  К, выше которых наблюдалась небольшая потеря массы (0.3–0.8%) (рис. 3а), обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода ( $\delta$ ) [6, 19]. Величина  $T^*$  уменьшалась от 655 К для  $x = 0.00$  до 615–630 К для  $0.05 \leq x \leq 0.40$  (рис. 3б), что указывает на снижение термической стабильности фазы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  при частичном замещении бария магнием в ее структуре. На температурных зависимостях относительного удлинения ( $\Delta l/l_0 = f(T)$ ) керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  наблюдалась аномалия в виде излома при температуре  $T^\# = 660, 640$  и  $655$  К для  $x = 0.00, 0.20$  и  $0.40$  соответственно (рис. 3б, 3з), сопровождающаяся скачкообразным возрастанием величины ТКЛР от  $16.0 \times 10^{-6}$ ,  $15.1 \times 10^{-6}$  и  $14.2 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> до  $18.9 \times 10^{-6}$ ,  $17.9 \times 10^{-6}$  и  $16.2 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> соответственно для  $x = 0.00, 0.20$  и  $0.40$  (рис. 3д), что вызвано выделением из образцов слабосвязанного кислорода.



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии сколов керамики состава  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (а) и  $\text{NdBa}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  (б).

Как следует из результатов дилатометрии, частичное замещение бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению ТКЛР керамики за счет снижения как термического ( $\alpha_T < T^\#$ ), так и химического ( $\alpha_T > T^\# - \alpha_T < T^\#$ ) вкладов в расширение образцов.

Как видно из рис. 4а, 4б, твердые растворы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  являются полупроводниками ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ )  $p$ -типа ( $S > 0$ ), характер электропроводности которых при повышенных температурах ( $T > T_{\text{макс}}$ ) изменяется на металлоподобный ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), что сопровождается изменением характера температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС (от  $\partial S/\partial T < 0$  при  $T < T_{\text{мин}}$  до  $\partial S/\partial T > 0$  при  $T > T_{\text{мин}}$ ). Аномалии электротранспортных, как и рассмотренных выше тепловых свойств двойных перовскитов были обусловлены выделением из их структуры слабосвязанного кислорода, концентрационные зависимости температур аномалий немонотонно изменялись с ростом  $x$ , проходя через минимум вблизи  $x \approx 0.2$  (рис. 4в, 4з), причем изменение электротранспорт-

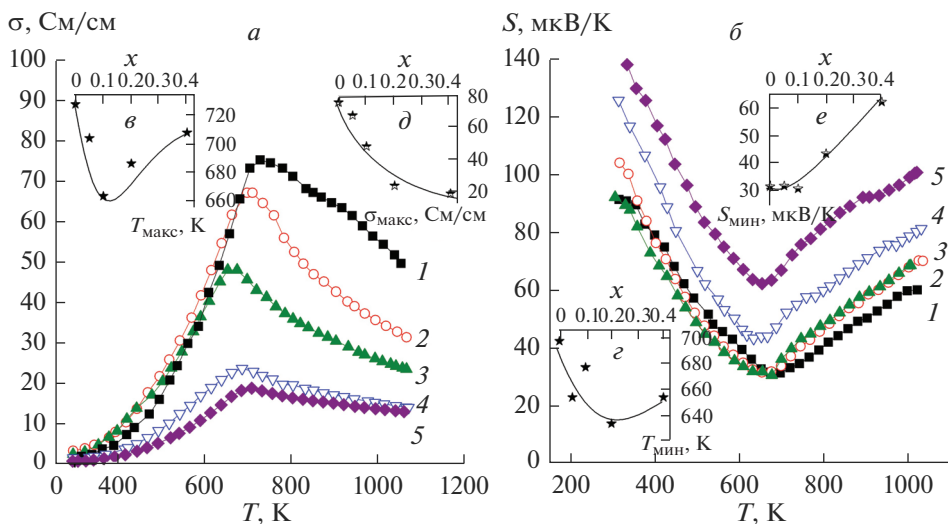


**Рис. 3.** Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения (б) твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ;  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5). На врезках показаны концентрационные зависимости температур начала потери массы ( $T^*$ ) (θ) и излома на зависимостях  $\Delta l/l_0$  ( $T^\#$ ) (ε), а также значений КЛТР керамики (δ) при  $T < T^\#$  (6) и  $T > T^\#$  (7).

ных свойств керамики происходило при более высоких температурах, чем изменение ее термических характеристик ( $T_{\text{макс}} > T_{\text{мин}} \approx T^\# > T^*$  (рис. 3в, 3г, рис. 4в, 4е)). Значения электропроводности керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  уменьшались, а коэффициента термо-ЭДС – возрастали при увеличении степени замещения бария магнием (рис. 4д, 4е).

Слоистые перовскиты  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  являются поляронными проводниками [6], температурные зависимости электропроводности и коэффициента термо-ЭДС которых описываются уравнениями  $\sigma = (A/T)\exp(-E_\sigma/kT)$ ,  $S = (k/e)(-E_S/kT + B)$ , где  $E_\sigma = E_S + E_m$  и  $E_S$  – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС соответственно, причем  $E_S$  является энергией возбуждения носителей заряда – поляронов, а  $E_m$  – энергией активации их переноса [25]. Как видно из данных, представленных в табл. 2, значения параметров электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_S$  и  $E_m$ ) керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , в целом, не очень сильно изменяются при варьировании ее катионного состава. Сопоставляя результаты данной работы с данными [19], где для твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  были получены аналогичные результаты, можно заключить, что изовалентное замещение бария в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  оказывает незначительное влияние на энергетику электропереноса в структуре этой фазы.

На основании экспериментально полученных значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС нами по методике [26] были рассчитаны значения взвешенной подвижности носителей заряда ( $\mu_b$ ) в керамике  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , а также, при помощи уравнения  $\sigma = e n \mu_b$ , где  $e$  – заряд электрона, значения концентрации носителей заряда (“дырок”) в этих фазах ( $n$ ). Было найдено, что в интервале темпера-



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) спеченной керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0.00$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5). На врезках показаны концентрационные зависимости температур экстремумов на зависимостях  $\sigma = f(T)$  ( $T_{\text{макс}}$ ) (в) и  $S = f(T)$  ( $T_{\text{мин}}$ ) (е), а также значений  $\sigma_{\text{макс}}$  (д) и  $S_{\text{мин}}$  (е).

тур 350–600 К значения  $\mu_{\text{в}}$  изменяются в пределах  $\approx 0.1\text{--}0.6 \text{ см}^2/(\text{В с})$ , возрастают при увеличении температуры, что характерно для перескокового (поляронного) механизма проводимости и уменьшаются при частичном замещении бария магнием. Концентрация носителей заряда в том же интервале температур изменялась в пределах  $(4\text{--}37) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , экспоненциально возрастала при увеличении температуры и уменьшалась при увеличении степени замещения бария магнием в  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ . Так, например, при температуре 600 К концентрация носителей заряда в образцах с  $x = 0.00$  и 0.40 составила  $\approx 3.2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и  $\approx 1.8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций получены керамические образцы твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.40$ ), изучены их кристаллическая структура и микроструктура, в интервале температур 300–1100 К исследованы термическая стабильность, тепловое расширение, электропроводность и коэффициент термо-ЭДС синтезированных материалов. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения ТКЛР, параметров электропереноса, подвижности и концентрации носителей заряда в этих сложных оксидах. Найдено, что слоистые перовскиты  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ) и являются полупроводниками  $p$ -типа, характер электропроводности которых при повышении температуры изменяется на металлический вследствие выделения из образцов слабосвязанного кислорода. Частичное замещение бария магнием в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  приводит к уменьшению содержания кислорода, концентрации и подвижности носителей заряда в образующихся при этом твердых растворах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ , увеличению размера их элементарной ячейки и коэффициента термо-ЭДС, снижению тер-

мической стабильности, уменьшению ТКЛР и электропроводности, и оказывает слабое влияние на энергетику электропереноса в этих фазах.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Afroz S., Karim A.H., Cheok Q., Eriksson S., Azad A.K. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review // *Front. Energy*. 2019. V. 13. V. 770–797.
2. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sednev A.L., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Double perovskites REBaCo<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M = Fe, Mn) as energy-related materials: an overview // *Pure Appl. Chem*. 2019. V. 19. № 6. P. 923–940.
3. Kaur P., Singh K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells // *Ceram. Int*. 2020. V. 46. P. 5521–5535.
4. 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 // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 644–676. [*Istomin S. Ya., Lyskov N. V., Mazo G. N., Antipov E. V.* Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells // *Russ. Chem. Rev*. 2021. V. 90. P. 644–676.]
5. 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.
6. Klyndyuk A. Layered Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties and Possible Applications. *Advances in Chemistry Research*. V. 5 / Ed. J.C. Taylor. N.Y.: Nova Science Publishers, 2010. P. 59–105.
7. Kim J.-H., Manthiram A. Layered LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell // *J. Electrochem. Soc*. 2008. V. 155. № 4. P. B385–B390.
8. Kim J.-H., Manthiram A. Layered LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective // *J. Mater. Chem*. 2015. V. 3. P. 24195–24210.
9. 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.
10. Kharton V., Marques F., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review // *Solid State Ionics*. 2004. V. 174. P. 135–149.
11. 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. Hydrog. Energy*. 2011. V. 36. P. 6894–6898.
12. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Y., Mikhaleva 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. P. 53–57.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Klyndyuk A.I., Mosiatek M., Kharitonov D.S., Chizhova E.A., Zimovska M., Socha R., 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. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. № 32. P. 16977–16988.
17. 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.
18. 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. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. № 7. P. 5630–5642.
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.



20. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Кристаллическая структура, тепловое расширение и электропроводность слоистых оксидов  $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) // Физ. хим. стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 158–163. [*Klyndyuk A.I., Chizhova E.A.* Crystal Structure, Thermal Expansion, and Electrical Properties of Layered  $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$  Oxides // Glass. Phys. Chem. 2014. V. 40. № 1. P. 124–128.]
21. *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.
22. *Клындюк А.И., Чижова Е.А.* Структура, тепловое расширение и электрические свойства твердых растворов системы  $\text{BiFeO}_3\text{–NdMnO}_3$  // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 3. С. 322–327. [*Klyndyuk A.I., Chizhova E.A.* Structure, Thermal Expansion, and Electrical Properties of  $\text{BiFeO}_3\text{–NdMnO}_3$  Solid Solutions // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 3. P. 272–277.]
23. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. 32. P. 751–767.
24. *Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G., Iliev M.N., Mitros C., Psycharis V., Pissas M.* Raman and infrared active phonons in  $\text{YBaCuFeO}_5$ : experimental and lattice dynamics // Phys Rev B. 1993. V. 47. P. 15201–15207.
25. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с. [*Mott N., Davis E.* Electronic processes in Non-Crystalline Materials. Oxford University Press, Oxford, 1979].
26. *Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M., Gurunatham R., Snyder B.H., Niu C.* Weighted Mobility // Adv. Mater. 2020. V. 35. P. 2001537.