

УДК 537.31/.32+544.016+549.5

**Е. А. Чижова, Я. Ю. Журавлева**

Белорусский государственный технологический университет

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ  
NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / УНТ**

Синтезированы керамические образцы наноконпозитов состава NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub>+*x* мас. % УНТ (углеродных нанотрубок) (*x* = 0,5; 1,0; 2,0), в интервале температур 300–1100 К изучены их электропроводность и термо-ЭДС. Найдено, что полученные материалы являются полупроводниками *p*-типа, характер электропроводности которых в интервале температур 500–700 К изменяется на металлический. Установлено, что введение в NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> УНТ приводит к уменьшению электропроводности и увеличению коэффициента термо-ЭДС образующихся при этом наноконпозитов, а также к увеличению энергии активации возбуждения и уменьшению энергии активации миграции основных носителей заряда в этих материалах – поляронов малого радиуса. Найдено, что значения фактора мощности керамики при температурах, близких к комнатной, возрастают, а при высоких – уменьшаются при введении в нее УНТ.

**Ключевые слова:** наноконпозиты, углеродные нанотрубки, электропроводность, термо-ЭДС, фактор мощности.

**E. A. Chizhova, Ya. Yu. Zhuravleva**

Belorussian State Technological University

**ELECTROTRANSPORT PROPERTIES  
OF NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / CNT NANOCOMPOSITES**

The ceramic samples of NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub>+*x* wt. % CNT (carbon nanotubes) (*x* = 0,5; 1,0; 2,0) had been prepared, and their electrical conductivity and thermo-EMF within 300–1100 K had been studied. It had been found that obtained materials were *p*-type semiconductors, which electrical conductivity character within 500–700 K changed to the metallic one. It had been established, that introduction of CNT into NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> lead to the decreasing of electrical conductivity, and increasing of thermo-EMF coefficient of nanocomposites formed at such introduction, as well as to the increasing of activation energy of excitation and decreasing of activation energy of migration of main charge carriers in these materials, which were the small radius polarons. It had been found, that power factor values of ceramics at temperatures closed to the room temperature increased, but at high temperatures decreased at increasing of CNT introduction in it.

**Key words:** nanocomposites, CNT, electrical conductivity, thermo-EMF, power factor.

**Введение.** Кислороддефицитные слоистые перовскиты (КСП) типа A'A''B''V''O<sub>6-δ</sub> (A' – редкоземельный элемент (РЗЭ), A'' – щелочноземельный элемент (ЩЗЭ), B', B'' – 3*d*-металлы) способны образовываться при различном сочетании элементов A', A'', B' и B'' и характеризуются широкой областью гомогенности по кислороду (0 ≤ δ ≤ 1), в связи с чем демонстрируют широкий спектр магнитных (ферромагнетики, антиферромагнетики, парамагнетики), электрических (металлы, полупроводники, диэлектрики) и диэлектрических свойств (параэлектрики, сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики) [1].

Отдельные представители этого класса соединений, в которых наблюдается одновременно ферромагнитное (ферромагнетики либо антиферромагнетики) и сегнетоэлектрическое (сегнетоэлектрики либо антисегнетоэлектрики) упорядочение, могут рассматриваться как низкотемпературные мультиферроики [2]. В работе

[3] обнаружен гигантский магниторезистивный эффект у двойного перовскита GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> при низких температурах.

Высокие значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, наличие в составе лабильного кислорода, которым КСП могут легко обмениваться с окружающей средой, а также катионов переходных металлов в различных степенях окисления позволяет рассматривать эти сложенноокисидные соединения как перспективную основу для разработки функциональных материалов различного назначения: компонентов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрических модулей (ТЭМ) и термоэлектрогенераторов (ТЭГ) [4, 5], катодных материалов средне- и высокотемпературных твердоэлектролитных топливных элементов (ТОТЭ) [1, 6, 7], рабочих элементов химических полупроводниковых сенсоров газов [8, 9], а также катализаторов окисления углеводородов [10]. Улучшения функциональных характеристик КСП достигают различными способами, например,

путем варьирования их катионного состава [1] (в том числе созданием дефицита катионов [11, 12]), кислородной нестехиометрии [13] и анионного состава [14], а также введением в них различных добавок [15, 16].

Широко известно, что эффективной добавкой, позволяющей улучшать функциональные характеристики различных материалов и покрытий, являются углеродные нанотрубки [17]. В связи с этим в данной работе изучено влияние добавки УНТ к слоистому феррокобальтиту неодима-бария  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  на электротранспортные и термоэлектрические свойства образующихся при этом нанокompозитов  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  / УНТ.

КСП  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами кристаллической ячейки  $a = 0,3909(2)$  нм,  $c = 0,7695(6)$  нм,  $V = 0,1176(2)$  нм<sup>3</sup> при  $\delta = 0,35$  и при комнатной температуре является полупроводником  $p$ -типа ( $\sigma_{300} = 29,9$  См/см,  $S_{300} = 23,2$  мкВ/К). Температура антиферромагнитного упорядочения катионов железа и кобальта в структуре  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  составляет 267 К [18].

На воздухе это соединение термически стабильно вплоть до температуры 673 К, выше которой из него начинает выделяться слабосвязанный кислород, что сопровождается при 683 К изменением характера проводимости от полупроводникового ( $\partial\sigma / \partial T > 0$ ) к металлическому ( $\partial\sigma / \partial T < 0$ ), характера температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС ( $\partial S / \partial T < 0$  при  $T < 630$  К и  $\partial S / \partial T > 0$  при  $T > 630$  К), а также скачкообразным возрастанием температурного коэффициента линейного расширения ( $\alpha = 16,6 \cdot 10^{-6}$  и  $26,5 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> при  $T < 653$  К и  $T > 653$  К соответственно) [18].

**Методика эксперимента.** Базовую фазу – слоистый феррокобальтит неодима-бария – получали методом твердофазных реакций из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО – Л),  $\text{BaCO}_3$  (ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос. ч. 2–4),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.) на воздухе в интервале температур 1173–1473 К по методике, подробно описанной в [18]. После завершения синтеза однофазную, в пределах погрешности РФА, керамику  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  тщательно измельчали, добавляли к ней заданное количество УНТ (0,5, 1,0 и 2,0 мас.%), полученную смесь с добавлением этанола тщательно перетирали в агатовой ступке, затем прессовали в бруски размером 5×5×30 мм под давлением 0,2 МПа и отжигали на воздухе в течение 5 ч при температуре 1173 К.

Контроль фазового состава керамики  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  в процессе синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение, Ni – фильтр). Значения кажущейся плотности ( $\rho$ ) спеченной керамики определяли по массе и геометрическим размерам

образцов. Пористость ( $\Pi$ ) керамики рассчитывали по формуле

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{рент}}}\right) \cdot 100\%, \quad (1),$$

где  $\rho_{\text{каж}}$  и  $\rho_{\text{рент}}$  – кажущаяся и рентгенографическая плотность образца. Величина рентгенографической плотности КСП  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$ , рассчитанной на основании найденных в литературе [18] значений параметров кристаллической структуры этой фазы, составила 6,88 г/см<sup>3</sup>.

Для измерения электропроводности из спеченной керамики состава  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  / УНТ вырезали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×5 мм. Перед измерениями электропроводности и термо-ЭДС на торцах керамики формировали Ag-контакты путем вжигания серебряной пасты [18]. Исследование электропроводности и термо-ЭДС нанокompозитов осуществляли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методике, детально описанной в публикации [18].

Значения кажущейся энергии активации электропроводности и термо-ЭДС рассчитывали из линейных участков зависимости  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$ . Величину фактора мощности исследованной керамики рассчитывали как  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

**Результаты и обсуждение.** Кажущаяся плотность керамики состава  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$ , спеченной при 1473 К, составила 6,32 г/см<sup>3</sup> (91,9% от теоретической), а для нанокompозитов  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  / УНТ ее значение изменялось в пределах 5,16–5,35 г/см<sup>3</sup> (75–78% от теоретического значения), что, вероятно, связано как с более низкой температурой спекания нанокompозитов (1173 К), так и с ее фазовой неоднородностью.

Как показано на рис. 1, введение в  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  УНТ не приводит к изменению вида зависимостей  $\sigma = f(T)$  и  $S = f(T)$  (рис. 1, а, б), однако снижает величину удельной электропроводности образующихся при этом нанокompозитов и увеличивает значения их коэффициента термо-ЭДС (рис. 1, в, г). Снижение  $\sigma$  керамики  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  / УНТ при увеличении содержания в ней УНТ отчасти связано с увеличением ее пористости, а также, очевидно, в большей степени, с возрастанием концентрации гетерофазных межзеренных границ типа  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  – УНТ, перенос заряда через которые по сравнению с межфазными границами типа  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  –  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  существенно затруднен. Именно возрастанием гетеросо-ставляющей термо-ЭДС за счет гетерофазных межзеренных границ  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  – УНТ можно объяснить резкое (более чем в 3–5 раз) возрастание коэффициента термо-ЭДС нанокompозитов  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  / УНТ по сравнению с базовым КСП  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta}$  в интервале температур 300–500 К (рис. 1, в, г).

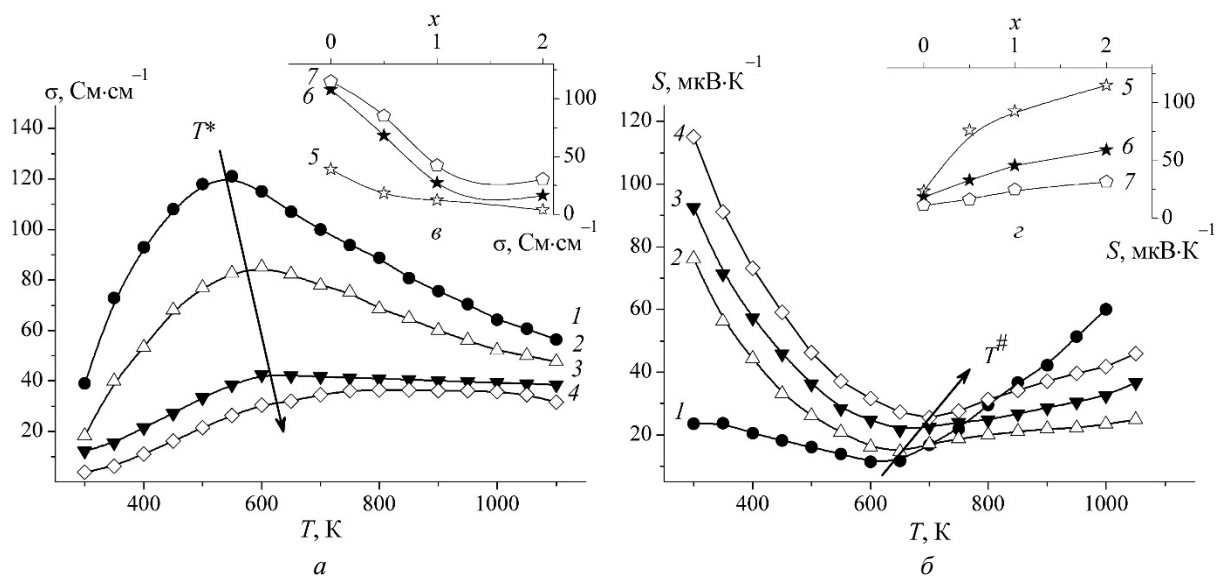


Рис. 1. Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) нанокompозитов NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> + x мас. % УНТ: x = 0,0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4) при температурах T = 300 К (5), 450 К (6) и 600 К (7). Стрелками показано увеличение температуры изменения характера электропроводности в образцах NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> + x мас. % УНТ и минимума на температурной зависимости коэффициента Зеебека при возрастании содержания в них УНТ

Интересной особенностью исследованных материалов является возрастание температуры, при которой характер их электропроводности изменяется от полупроводникового к металлическому ( $T^*$ ) и наблюдается минимум на зависимости  $S = f(T)$  ( $T^\#$ ) при увеличении содержания в них УНТ (рис. 1, а, б). Изменение электротранспортных свойств КСП NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> при  $T^*$  ( $T^\#$ ) обусловлено началом выделения из КСП слабосвязанного кислорода [18]. Поскольку увеличение термической стабильности слоистого феррокобальтита неодима-бария при введении в него УНТ представляется сомнительным, обнаруженный эффект, по-видимому, связан с тем, что возрастание концентрации гетерофазных межзеренных границ типа NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> – УНТ в нанокompозиционной керамике NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / УНТ несколько сглаживает эффект от снижения концентрации основных носителей заряда («дырок») в этих материалах при выделении из них лабильного кислорода.

Перенос заряда в КСП носит поляронный характер [1, 3, 18]. Температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента Зеебека при этом описываются известными соотношениями:

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1} \exp(-E_A / kT) \quad (2)$$

и

$$S = \pm \frac{k}{e} \left( \frac{E_S}{kT} + B \right), \quad (3)$$

где  $E_A = E_S + E_m$  и  $E_S$  – соответственно энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, при этом величины  $E_S$  и  $E_m$  отвечают энергиям активации возбуждения и миграции носителей заряда – поляронов малого ( $E_m > 0$ ) или большого ( $E_m = 0$ ) радиуса; знаки «+» и «-» в уравнении (3) отвечают проводимости *n*- и *p*-типа соответственно [19].

Как показано на рис. 2, в области термической стабильности фазы NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> ( $\delta = \text{const}$ ) температурные зависимости электропроводности и термо-ЭДС этого сложного оксида и нанокompозитов на его основе NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / УНТ хорошо описываются уравнениями (2), (3).

На основании представленных в таблице данных можно заключить, что основными носителями заряда в NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> и нанокompозитах NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / УНТ являются поляроны малого радиуса, энергия активации возбуждения которых ( $E_S$ ) резко (в 3–5 раз) возрастает, а энергия активации миграции ( $E_m$ ) уменьшается (за исключением состава NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> + 2 мас.% УНТ) при введении в феррокобальтит неодима-бария УНТ.

#### Значения энергий активации процесса электропереноса ( $E_A$ , $E_S$ , $E_m$ ) в материалах состава NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> + x мас. % УНТ

x	$E_A$ , мэВ	$E_S$ , мэВ	$E_m$ , мэВ
0	97,3 ± 6,14	9,97 ± 0,61	87,42 ± 6,75
0,5	113,01 ± 7,73	35,93 ± 0,95	77,08 ± 8,68
1,0	102,86 ± 3,99	40,18 ± 0,97	62,68 ± 4,96
2,0	144,41 ± 3,32	50,00 ± 0,86	94,41 ± 4,18

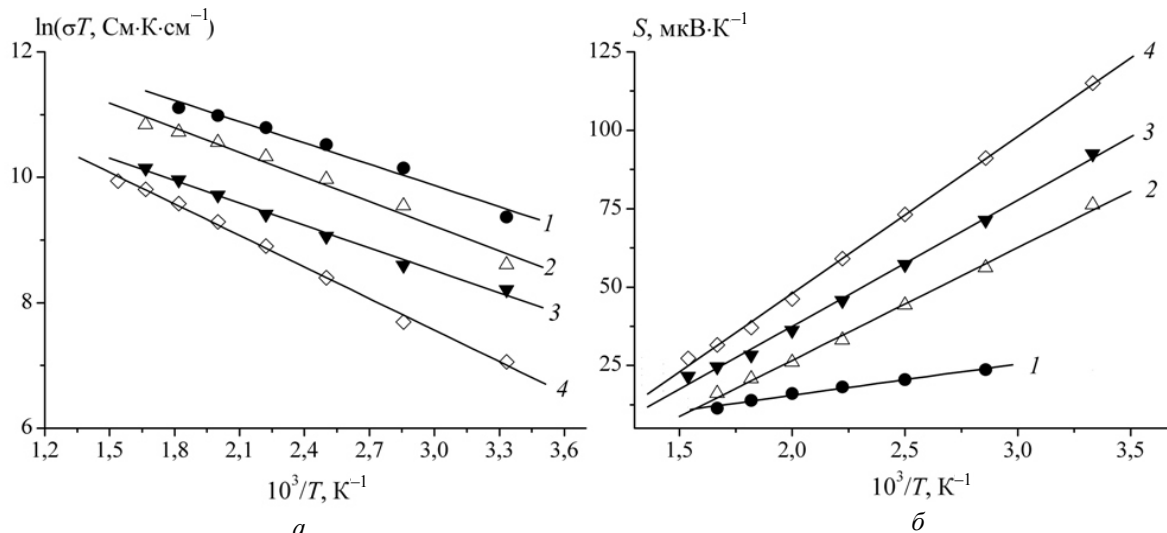


Рис. 2. Зависимости  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  (а) и  $S = f(1/T)$  (б) для нанокompозитов  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta} + x$  мас. % УНТ:  $x = 0,0$  (1),  $0,5$  (2),  $1,0$  (3),  $2,0$  (4)

Для полупроводников с  $n$ - или  $p$ -типом проводимости в области, далекой от собственной проводимости, коэффициент термо-ЭДС и электропроводность связаны известными соотношениями (4) и (5) соответственно [16, 19].

$$S = +A \cdot \ln\sigma + \text{const}, \tag{4}$$

$$S = -A \cdot \ln\sigma + \text{const}, \tag{5}$$

где  $A = k / e = 86,17$  мкВ/К.

Как показано на рис. 3, для материалов  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta} / \text{УНТ}$ , являющихся полупроводниками  $p$ -типа, зависимости  $S = f(\ln\sigma)$  подчиняются уравнению (5). При этом значение коэффициента  $A$  для них составляет  $50,5 \pm 4,8$ ,  $40,1 \pm 0,8$  и  $39,8 \pm 0,9$  мкВ/К для  $x = 0,5$ ,  $1,0$  и  $2,0$  мас. % соответственно, что приблизительно в 2 раза меньше теоретического значения.

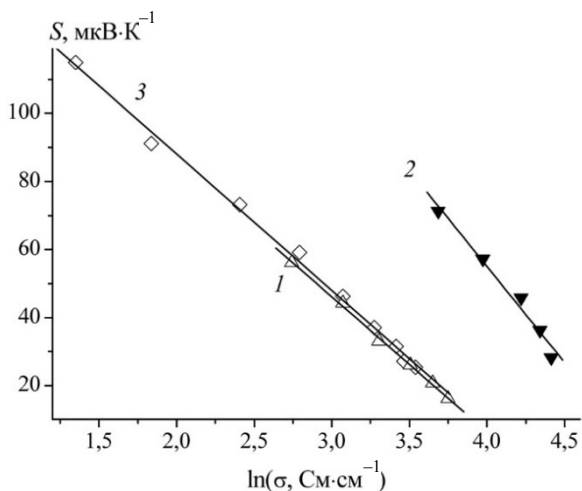


Рис. 3. Зависимости  $S = f(\ln\sigma)$  для композиционной керамики состава  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta} + x$  мас. % УНТ:  $x = 0,5$  (1),  $1,0$  (2),  $2,0$  (3)

Подобная аномалия неоднократно наблюдалась ранее для сильно коррелированных систем, и, в частности, была обнаружена авторами [20, 21], исследовавшими электро-транспортные свойства слоистых купрата  $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$  и феррокупратов  $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Me} - \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ) соответственно. Причина расхождения результатов эксперимента с теорией, по мнению авторов [20, 21], заключается в том, что заряд основных его носителей в исследованных ими материалах в 2 раза превышает заряд электрона, т. е. носителями заряда в них являются биполароны. Очевидно, биполаронный механизм переноса заряда имеет место и в исследованных нами нанокompозитах  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta} / \text{УНТ}$ .

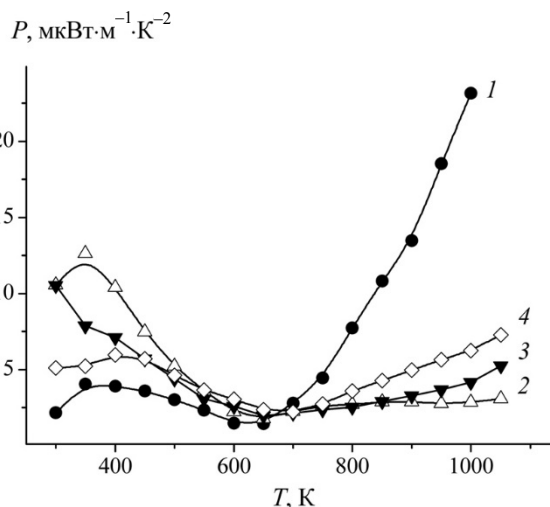


Рис. 4. Температурная зависимость фактора мощности для композиционной керамики состава  $\text{NdBaCoFeO}_{6-\delta} + x$  мас. % УНТ:  $x = 0,0$  (1),  $0,5$  (2),  $1,0$  (3),  $2,0$  (4)

Температурные зависимости фактора мощности наноструктурированной керамики NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / УНТ были симбатны зависимости  $S = f(T)$  (рис. 4), при этом в области температур, близких к комнатной, значения  $P$  керамики на основе слоистого феррокобальтита неодима-бария значительно возрастали, а при высоких температурах существенно уменьшались с введением в оксидную керамику УНТ.

При этом значения фактора мощности слоистого феррокобальтита неодима-бария в исследованном интервале температур не превышали 25 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), а для нанокompозитов на его основе NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / УНТ при  $T > 700$  К были еще ниже (рис. 4), что не позволяет рассматривать полученные и исследованные в работе материалы как перспективные высокотемпературные термоэлектрики, а модификацию КСП УНТ

как эффективный способ улучшения термоэлектрических свойств этих материалов.

**Заключение.** Установлено, что электротранспортные свойства КСП NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> существенно изменяются при введении в него УНТ. Так, электропроводность нанокompозитов NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> / УНТ значительно снижается, а коэффициент их термо-ЭДС заметно увеличивается по сравнению с базовым КСП. Показано, что основными носителями заряда в исследованных материалах являются биполярныи малого радиуса, энергия возбуждения которых возрастает, а энергия активации миграции уменьшается при увеличении содержания УНТ в нанокompозитах. Найдено, что модификация NdBaCoFeO<sub>6-δ</sub> УНТ не приводит к улучшению термоэлектрических характеристик образующихся при этом наноструктурированных материалов.

### Список литературы

1. Klyndyuk A. I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications // Advances in Chemistry Research. Vol. 5. Ed. by J. C. Taylor. Nova Science Publishers. New York. 2010. P. 59–105.
2. Lal S., Mukherjee K., Yadav C. S. Low temperature magnetic and dielectric properties of LnBaCuFeO<sub>5</sub> (Ln = Nd, Eu, Gd, Ho and Yb) // Physica B: Condensed Matter. 2019. Vol. 570. P. 35–40.
3. Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. Transport and magnetic properties of GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO<sub>2</sub> planes over a wide range of electron and hole doping // Physical Review B. 2005. Vol. 71. P. 134414.
4. Клындюк А. И. Термоэлектрические свойства слоистых феррокупратов LnBaCuFeO<sub>5+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd–Lu) // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 2. С. 237–241.
5. Zeng C., Lin Y., Jinle L., Ming L., Shen Y., Nan C. Preparation and Electrical Properties of SmBaCuFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> Oxide Thermoelectric Materials // Rare Metal Materials and Engineering. 2015. Vol. 44. P. 554–557.
6. Jin F., Xu H., Long W., Shen Y., He T. Characterization and evaluation of double perovskites LnBaCoFeO<sub>5+δ</sub> (Ln = Pr and Nd) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes // J. Power Sources. 2013. Vol. 243. P. 10–18.
7. Галин М. З., Иванов-Шиц А. К., Мазо Г. Н. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и транспортных свойств твердых растворов двойных перовскитов на основе PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5,5</sub> // Кристаллография. 2020. Т. 65, № 2. С. 292–300.
8. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Таратын И. А. Сенсорные свойства феррокупратов YBaCu(Fe,M)O<sub>5+δ</sub> (M – Mn, Co, Ni) // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. 2005. Вып. XIII. С. 54–58.
9. Чижова Е. А., Шевченко С. В., Клындюк А. И. Газочувствительные свойства слоистых феррокупратов лантана (иттрия) – бария // Труды БГТУ. Сер. II, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 2. С. 146–154.
10. Чижова Е. А., Клындюк А. И., Петров Г. С., Башкиров Л. А., Шваро О. В., Радюн С. Л. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO<sub>5</sub> // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., 2003 г. Минск: БГТУ, 2003. С. 311–313.
11. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных образцов перовскитных феррокупратов RBaCuFeO<sub>5+δ</sub> (R = Y, La) // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, вып. 4. С. 583–588.
12. 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 // Journal of the Electrochemical Society. 2020. Vol. 167. P. 024502.
13. Клындюк А. И. Влияние кислородной нестехиометрии на тепло- и электрофизические свойства слоистых феррокупратов LnBaCuFeO<sub>5+δ</sub> (Ln = La, Pr, 0 ≤ δ ≤ 0.48) // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, вып. 4. С. 589–593.

14. Калинина Л. А., Михайличенко Т. В., Ушакова Ю. Н., Клындюк А. И., Красуцкая Н. С. Электрохимическое легирование кислороддефицитных оксидов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{PrBaCuFeO}_{5+x}$  серой // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2015, № 3. С. 5–10.

15. Li L., Jin F., Shen Y., He T. Cobalt-free double perovskite cathode  $\text{GdBaFeNiO}_{5+\delta}$  and electrochemical performance improvement by  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  impregnation for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 182, no. 10. P. 682–692.

16. Zeng C., Butt M. S., Lin Y.-H., Li M., Nan C. W. Enhanced Thermoelectric Performance of  $\text{SmBaCuFeO}_{5+\delta}$ /Ag Composite Ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 99, no. 4. P. 1266–1270.

17. Баймова Ю. А., Мулюков Р. Р. Графен, нанотрубки и другие углеродные наноструктуры. М.: РАН, 2018. 212 с.

18. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Синтез и свойства  $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 3. С. 326–332.

19. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.

20. Электропроводность и термо-ЭДС  $(\text{Nd}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_4(\text{Ba}_{2/3}\text{Nd}_{1/3})_4\text{Cu}_6\text{O}_{16+x}$  при высоких температурах / М. В. Патракеев [и др.] // Физика твердого тела. 1996. Т. 38, № 9. С. 2650–2655.

21. Клындюк А. И. Электропроводность и термо-ЭДС твердых растворов  $\text{LaBa}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ) // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ. 2010. Вып. XVIII. С. 88–92.

### References

1. Klyndyuk A. I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications. *Advances in Chemistry Research. Vol. 5. Ed. by J. C. Taylor*. Nova Science Publishers, New York, 2010, pp. 59–105.

2. Lal S., Mukherjee K., Yadav C. S. Low temperature magnetic and dielectric properties of  $\text{LnBaCuFeO}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$  and  $\text{Yb}$ ). *Physica B: Condensed Matter*, 2019, vol. 570, pp. 35–40.

3. Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping. *Physical Review B*, 2005, vol. 71, p. 134414.

4. Klyndyuk A. I. Thermoelectric Properties of Layered Ferrocuprates  $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ ). *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2009, vol. 51, issue 2, pp. 250–254 (In Russian).

5. Zeng C., Lin Y., Jinle L., Ming L., Shen Y., Nan C. Preparation and Electrical Properties of  $\text{SmBaCuFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$  Oxide Thermoelectric Materials. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, vol. 44, pp. 554–557.

6. Jin F., Xu H., Long W., Shen Y., He T. Characterization and evaluation of double perovskites  $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. *J. Power Sources*, 2013, vol. 243, pp. 10–18.

7. Galin M. Z., Ivanov-Shitz A. K., Mazo G. N. Molecular Dynamics Simulation of Structural and Transport Properties of Solid Solutions of Double Perovskites Based on  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . *Kristallografiya* [Crystallography], 2020, vol. 65, issue 2, pp. 289–296 (In Russian).

8. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A., Taratyn I. A. Sensor properties of  $\text{YBaCu}(\text{Fe}, \text{M})\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) ferrocuprates. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology Inorganic Substances, 2005, issue XIII, pp. 54–58 (In Russian).

9. Chizhova E. A., Shevchenko S. V., Klyndyuk A. I. Gas-sensitive properties of the layered lanthanum (yttrium) – barium ferrocuprates. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series II, Chemical Technology, Biotechnology, Geoecology, 2019, no. 2, pp. 146–154 (In Russian).

10. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Petrov G. S., Bashkirov L. A., Shvaro O. V., Radyun S. L. Sensor and catalytic properties of solid solutions based on  $\text{YBaCuFeO}_5$ . *Materialy Mezhhregional'noy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Noveyshiye dostizheniya v oblasti importozameshcheniya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov"* [Materials of the interregional scientific and practical conference "The latest achievements in the field of import substitution in the chemical industry and the production of building materials"]. Minsk, 2003, pp. 311–313 (In Russian).

11. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Structure and Electrical and Transport Properties of Cation-Deficient Samples of Perovskite Ferrocuprates  $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}$ ), *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2008, vol. 50, issue 4, pp. 603–608 (In Russian).

12. Cordaro G., Donazzi A., Pelosato R., Mastropasqua L., Cristiani C., Sora I. N., Dotelli G. Structural and Electrochemical Characterization of  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$  as Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, vol. 167, p. 024502.

13. Klyndyuk A. I. Effect of Oxygen Nonstoichiometry on the Thermal and Electrophysical Properties of Layered Ferrocuprates  $LnBaCuFeO_{5+\delta}$  ( $Ln = La, Pr, 0 \leq \delta \leq 0.48$ ). *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2008, vol. 50, issue 4, pp. 609–614 (In Russian).
14. Kalinina L. A., Mikhailichenko T. V., Ushakova Yu. N., Klyndyuk A. I., Krasutskaya N. S. Electrochemical doping by sulfur of oxygen-deficient oxides  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  and  $PrBaCuFeO_{5+x}$ . *Vesti NAN Belarusi. Seriya khimichnyh navuk* [News NAS Belarus. Series Chemical Science], 2015, no. 3, pp. 5–10 (In Russian).
15. Li L., Jin F., Shen Y., He T. Cobalt-free double perovskite cathode  $GdBaFeNiO_{5+\delta}$  and electrochemical performance improvement by  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  impregnation for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 182, no. 10, pp. 682–692.
16. Zeng C., Butt M. S., Lin Y.-H., Li M., Nan C. W. Enhanced Thermoelectric Performance of  $SrBaCuFeO_{5+\delta}/Ag$  Composite Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, no. 4, pp. 1266–1270.
17. Baimova Y. A., Mulykov R. R. *Grafen, nanotrubki i drugiye uglerodnyye nanostruktury* [Graphene, nanotubes and other carbon nanostructures]. Moscow, RAN Publ., 2018. 212 p.
18. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Synthesis and Properties of  $LnBaFeCoO_{5+\delta}$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ). *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic Materials], 2013, vol. 49, no. 3, pp. 319–324 (In Russian).
19. Mott N., Davis E. *Electronic processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, Oxford, 1979.
20. Patrakeev M. V., Leonidov I. A., Lachtin A. A., Kozhevnikov V. L. Electroconductivity and thermoEMF of  $(Nd_{2/3}Ce_{1/3})_4(Ba_{2/3}Nd_{1/3})_4Cu_6O_{16+x}$  at high temperature. *Fizika tvyordogo tela* [Physics of the Solid State], 1996, vol. 38, no. 9, pp. 2650–2655 (In Russian).
21. Klyndyuk A. I. Electroconductivity and thermo-EMF of  $LaBa_{1-x}Me_xCuFeO_{5+\delta}$  ( $Me - Sr, Mg, Ca$ ) solid solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology Inorganic Substances, 2010, issue XVIII, pp. 88–92 (In Russian).

#### Информация об авторах

**Чижова Екатерина Анатольевна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chizhova@belstu.by

**Журавлева Яна Юрьевна** – инженер кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Yana.guravleva@mail.ru

#### Information about the authors

**Chizhova Ekaterina Anatol'yevna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chizhova@belstu.by

**Zhuravleva Yana Yur'yevna** – Engineer, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yana.guravleva@mail.ru

Поступила 14.04.2020