

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.31/.32; 548.73; 548.736.442.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>**Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных производных слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария****Е. А. Чижова, М. В. Морозов, С. В. Шевченко, А. И. Клындюк✉, Я. Ю. Журавлева, В. М. Кононович***Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13<sup>А</sup>, Минск 220006, Республика Беларусь***Аннотация**

Перспективными катодными материалами для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе протон- или кислородионпроводящих твердых электролитов являются слоистые двойные перовскиты (СДП) на основе редкоземельных элементов, бария и 3d-металлов, обладающие высокой электропроводностью и электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Для улучшения функциональных характеристик СДП используют различные стратегии: а) создание композитов на основе СДП, б) частичное замещение катионов и в) создание дефицита катионов в различных позициях структуры СДП. Достоинством последней стратегии является то, что она не требует усложнения химического и, как правило, фазового состава СДП. Целью настоящего исследования явилось изучение влияния дефицита неодима и бария на структурные и электротранспортные характеристики СДП  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .

Образцы были получены керамическим методом и охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии поглощения, иодометрии, электронной микроскопии, термического анализа, а также методов исследования электропроводности и термо-ЭДС.

Создание до 10 мол. % вакансий в подрешетках неодима или бария слабо сказывается на величинах индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и параметров элементарной ячейки производных  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , однако приводит к увеличению размера кристаллитов (определенного по методам Шеррера, Уильямсона–Холла и размера–напряжения) и термической стабильности этих фаз. Величины удельной электропроводности и коэффициента Зеебека керамики, в целом, возрастают, а энергий активации процесса электропереноса уменьшаются при создании дефицита неодима или бария в ее структуре. В интервале температур 300–700 К взвешенная подвижностьносителей заряда («дырок») изменяется в пределах 0.04–0.8  $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и увеличивается с ростом температуры, что характерно для поляронного механизма проводимости, а их концентрация варьируется в пределах  $(0.1\text{--}3)\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ , экспоненциально растет с увеличением температуры и, в целом, при создании дефицита неодима или бария в структуре  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .

**Ключевые слова:** слоистые двойные перовскиты, дефицит катионов, структура, термическая стабильность, электропроводность, термо-ЭДС, взвешенная подвижность, концентрация носителей заряда

**Благодарности:** исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии поглощения, электронной микроскопии и термического анализа были выполнены на оборудовании Центра физико-химических методов исследования Белорусского государственного технологического университета.

**Для цитирования:** Чижова Е. А., Морозов М. В., Шевченко С. В., Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., Кононович В. М. Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных производных слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 339–348. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>

✉ Клындюк Андрей Иванович, e-mail: [klyndyuk@belstu.by](mailto:klyndyuk@belstu.by)

© Чижова Е. А., Морозов М. В., Шевченко С. В., Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., Кононович В. М., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Chizhova E. A., Marozau M. V., Shevchenko S. V., Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu., Kononovich V. M. Structure and electrical transport properties of cation-deficient derivatives of layered neodymium–barium ferrocuprocobaltite. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 339–348. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>

## 1. Введение

Высокие значения удельной электрической проводимости и коэффициента Зеебека соединений  $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'', \text{M}''')_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}$ , редкоземельный элемент (РЗЭ),  $\text{M}', \text{M}'', \text{M}''' - 3d$ -металл), относящихся к кислороддефицитным слоистым двойным перовскитам (СДП), а также наличие в их структуре электрохимически активных ионов переходных металлов и слабосвязанного кислорода определяет интерес к этим сложным оксидам как функциональным материалам различного назначения, в том числе высокотемпературным термоэлектрикам, катодным материалам твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), рабочим элементам химических полупроводниковых сенсоров газов, мембранам для сепарации кислорода и др. [1–4]. СДП являются полупроводниками, ширина запрещенной зоны которых составляет порядка 1.5 эВ [5].

Функциональные характеристики фаз  $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'', \text{M}''')_2\text{O}_{6-\delta}$  могут быть улучшены путем введения в них нано- и микрочастиц различной природы, направленного замещения катионов либо создания их дефицита в различных позициях кристаллической структуры этих соединений [3, 6–8], причем последний способ модификации интересен тем, что осуществляется без усложнения химического состава сложных оксидов  $\text{LnBa}(\text{M}', \text{M}'', \text{M}''')_2\text{O}_{6-\delta}$  [9].

Авторами [10–12] установлено, что катиондефицитные СДП  $\text{Ln}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) образуются при создании до 5 мол. % дефицита катионов в подрешетке РЗЭ их структуры. Дефицит РЗЭ в СДП способствует образованию кислородных вакансий в их структуре, что приводит к возрастанию параметров кристаллической структуры и некоторому снижению электропроводности [10–12]. Однако он значительно снижает величину их удельного поверхностного сопротивления и увеличивает выходную мощность электрохимических ячеек, в которых они выступают в роли катодов [11].

Создание дефицита бария в структуре слоистых кобальтитов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) [10, 13–19], в целом, аналогичным образом влияет на кислородную нестехиометрию, структурные характеристики, электротранспортные свойства и электрохимическую производительность этих фаз, хотя наблюдается ряд отличий.

Так, ширина области гомогенности по барию фаз  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  шире, чем по РЗЭ, и достигает 10 и 15 мол. % для  $\text{Ln} = \text{Pr}$  [15, 16] и  $\text{Ln} = \text{La}$  [13] соответственно. Параметры элементарной ячейки СДП  $\text{LnBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$ ) незначительно уменьшаются, а удельная электропроводность керамики существенно увеличивается при создании в ней недостатка бария [15–17], при этом наибольшее возрастание электропроводности наблюдали для образцов  $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$  [14],  $\text{PrBa}_{0.96}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$  [15],  $\text{NdBa}_{0.95}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$  [17].

В работе [20] установлено, что создание дефицита кобальта в структуре сложного оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, индекса кислородной нестехиометрии, снижению электропроводности и удельного поверхностного сопротивления фаз  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  и возрастанию выходной мощности ячеек, в которых они выступают в роли катодов, причем наибольшей электрохимической производительностью характеризуется состав  $x = 0.06$ .

Наибольшей среди СДП электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода обладают слоистые кобальтиты  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , однако значения их коэффициентов термического расширения (КТР) существенно превышают таковые для типичных твердых электролитов (ТЭ) [2–4, 7, 8]. В связи с этим наблюдается низкая термомеханическая совместимость ТЭ и  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , что ограничивает практическое использование кобальтитов РЗЭ–бария в различных ТОТЭ. К снижению КТР слоистых кобальтитов может привести частичное замещение в их структуре кобальта другими  $3d$ -металлами, что во многих случаях также приводит к улучшению электрохимической производительности этих фаз [3]. Таким образом, комплексная модификация слоистых оксидов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  путем частичного замещения в них кобальта и создания дефицита РЗЭ и бария может рассматриваться как перспективный способ разработки на их основе электродных материалов среднетемпературных ТОТЭ с улучшенными функциональными характеристиками [18].

Ранее нами было изучено влияние дефицита катионов в различных подрешетках структуры  $\text{LnBaCuFeO}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} - \text{Y}, \text{La}$ ) на их кислородную стехиометрию ( $6-\delta$ ), параметры кристаллической решетки, тепло- и электрофизические свойства

[21, 22], а также показано, что СДП  $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_{6-\delta}$  представляют интерес как катодные материалы среднетемпературных ТОТЭ [23]. В работе [24] показано, что замещение ионов бария ионами стронция в  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  приводит к снижению КТР и возрастанию удельной электропроводности этого сложного оксида.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния дефицита неодима и бария на термическую стабильность, структурные и электротранспортные характеристики СДП  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .

## 2. Экспериментальная часть

Образцы СДП состава  $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (N090B),  $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (N095B),  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (NB),  $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (NB095) и  $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (NB090) синтезировали по стандартной керамической методике из оксидов неодима (НО–Л), железа (III) (ос.ч. 2–4), кобальта (II, III) (ч.), меди (II) (ч.) и карбоната бария (ч.), которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях и перемалывали с помощью мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ). Затем из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм, которые отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К [23, 24]. Отожженные образцы измельчали в агатовой ступке, повторно перемалывали с помощью мельницы Pulverizette 6.0 (Fritsch) и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм. Спекание образцов проводили на воздухе в течение 9 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали прямоугольные параллелепипеды размером 4×4×2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их элементарной ячейки проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Nexus Thermo Nicolet) ( $\Delta\nu = \pm 2 \text{ см}^{-1}$ ). Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов ( $\delta$ ) определяли при помощи иодометрического титрования по методике [25] ( $\Delta\delta = \pm 0.01$ ), принимая во внимание наличие в них 3d-металлов в различных степенях окисления ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+4}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ), которые в ходе титрования восстанавливались до  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ .

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР,  $D$ ), сопоставимый с размерами кристаллитов, рассчитывали на основании результатов РФА по уравнению Шеррера (1) [26]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (1)$$

где  $K = 0.9$ ;  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}_\alpha$  – излучения, нм;  $\beta$  – значение ширины интегрального пика на полувысоте, рад;  $\Theta$  – брэгговский угол, рад.

Дополнительно значения ОКР и микронапряжений рассчитывали при помощи метода Уильямсона – Холла (2) и метода размера – напряжения (3) [27]:

$$\beta \cos \Theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \Theta, \quad (2)$$

$$(d\beta \cos \Theta)^2 = \frac{K\lambda}{D} (d^2 \beta \cos \Theta) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2, \quad (3)$$

где  $\epsilon$  – значение микронапряжения;  $d$  – значение межплоскостного расстояния, нм.

Кажущуюся плотность ( $\rho_k$ ) керамики определяли по геометрическим размерам и массе образцов, относительную плотность ( $\rho_o$ ) керамики и ее общую пористость ( $\Pi$ ) рассчитывали как:

$$\rho_o = \frac{\rho_k}{\rho_t} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

$$\Pi = \left( \frac{\rho_t - \rho_k}{\rho_t} \right) \cdot 100 \%, \quad (5)$$

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

Открытую пористость ( $\Pi_o$ ) определяли по водопоглощению образцов, а закрытую ( $\Pi_z$ ) – как разность между общей и открытой пористостью.

Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM–5610 LV, а также при помощи цифрового металлографического микроскопа ALT-AMI MET 1D (Altami, РФ).

Термическую стабильность порошков СДП изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К с помощью термоаналитической системы TGA/DSC–1/1600 HF. Электрическую проводимость ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) полученных керамических образцов, после нанесения на их торцы контактов путем вжигания серебряной пасты, исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [21, 22] ( $\delta\sigma \leq 5 \%$ ,  $\delta S \leq 10 \%$ ). Энергии активации проводимости ( $E_o$ ) и термо-ЭДС образцов ( $E_s$ ) рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$  и  $S = f(1/T)$  соответственно. На основании экспери-

ментально найденных значений удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента Зеебека ( $S$ ) катиондефицитной керамики по методике [28] были рассчитаны значения взвешенной подвижности основных носителей заряда ( $\mu$ ), а также их концентрация ( $p$ ). Величины энергии активации основных носителей заряда ( $E_p$ ) вычисляли из зависимостей  $\ln p = f(1/T)$ , используя уравнение:

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right], \quad (6)$$

где  $p_0$  – константа,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

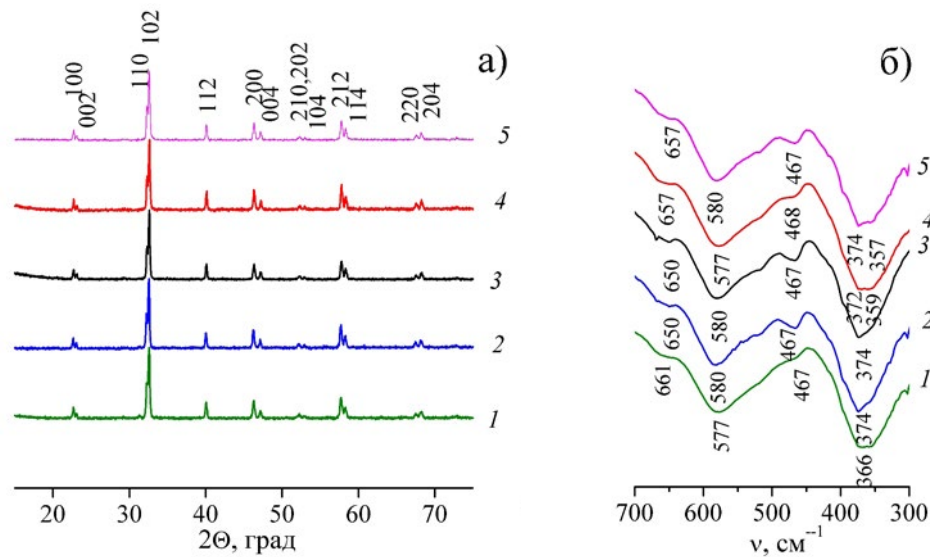
### 3. Результаты и обсуждение

После заключительной стадии синтеза все образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа, были однофазными (рис. 1а) и имели структуру двойного перовскита ( $a = b \approx a_p$ ,  $c \approx 2a_p$ , пр. гр. симм.  $P4/mmm$  [18, 23]). Параметры кристаллической решетки катиондефицитных образцов были близки к таковым для базовой фазы (NB) (табл. 1) и несколько возросли

при создании вакансий в подрешетке неодима, что согласуется с результатами работ [10–12]. Осевое отношение ( $c/2a$ ) образцов, в целом, при образовании вакансий неодима или бария в их структуре возрастало, что указывает на уменьшение степени тетрагонального искажения их перовскитной структуры.

Величина индекса кислородной нестехиометрии полученных в работе двойных перовскитов изменялась в пределах 0.28–0.32 (табл. 1), несколько возрастая при создании дефицита катионов в структуре фазы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ .

На ИК-спектрах поглощения исследованных образцов СДП (рис. 1б) наблюдали четыре выраженных полосы поглощения с экстремумами при  $357\text{--}374\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $467\text{--}468\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $577\text{--}580\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) и  $650\text{--}661\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ ), которые согласно [29] отвечают валентным ( $\nu_2, \nu_3$ ) и деформационным колебаниям связей (Fe,Co,Cu)–O–(Fe,Co,Cu) в слоях  $[(\text{Fe,Co,Cu})\text{O}_2]$  ( $\nu_1\text{--}\nu_3$ ) кристаллической структуры этих фаз и в направлении, перпендикулярном этим слоям ( $\nu_4$ ), причем для составов NB095 и NB090 отмечено расщепление поло-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ), степень тетрагонального искажения ( $c/2a$ ) и индекс кислородной нестехиометрии катиондефицитных перовскитов  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

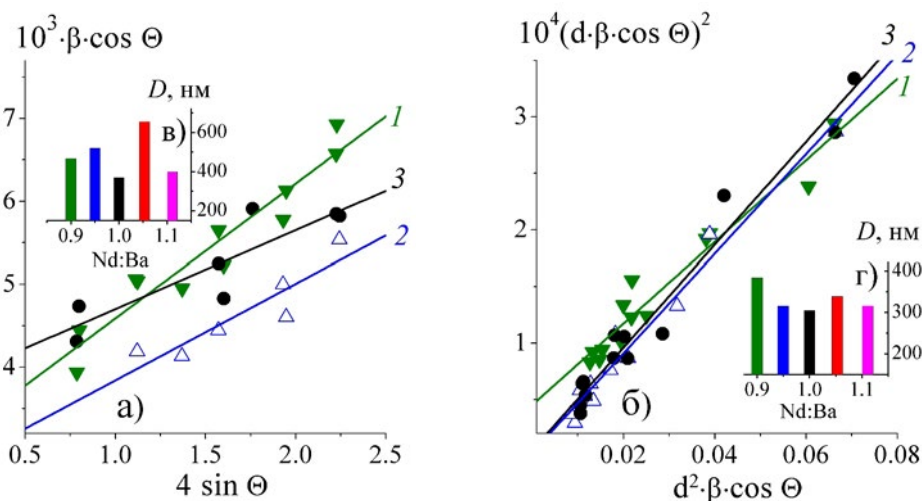
Образец	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$c/2a$	$\delta$
N090B	0.39274	0.77267	0.1192	0.9837	0.30
N095B	0.39261	0.77095	0.1188	0.9818	0.32
NB	0.39212	0.77072	0.1185	0.9828	0.28
NB095	0.39145	0.76965	0.1179	0.9831	0.30
NB090	0.39182	0.77128	0.1184	0.9842	0.31

сы  $\nu_1$  на две с экстремумами при 357–359 и 372–374  $\text{см}^{-1}$ . Положение экстремумов на ИК-спектрах поглощения образцов практически не изменяется при изменении их катионного состава, что хорошо согласуется с результатами РФА и иодометрии, согласно которым создание дефицита катионов в структуре СДП  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  слабо сказывается на параметрах его кристаллической структуры и кислородной стехиометрии.

Значения ОКР, отвечающие средним размерам кристаллитов в образцах, найденные различными методами, несколько отличаются друг от друга (табл. 2, рис. 2), однако наблюдается выраженная тенденция к увеличению ОКР при возрастании величины дефицита катионов в структуре СДП, объяснимая повышением диффузионной подвижности элементов их кристаллической структуры при увеличении степени ее дефектности. Значения микронапряжений образцов, найденные по методам Уильямсона–Холла и размера–напряжения, были близки, за исключением состава N090B, характеризующегося существенно более высокими величинами  $\epsilon$ . Согласно результатам микроскопии, зерна керамики имели

форму, близкую к изометричной, а их величина составляла 3–5  $\mu\text{м}$  и практически не изменялась при изменении катионного состава керамики. Таким образом, зерна изученной керамики оказались поликристаллическими и содержали несколько десятков кристаллитов каждое.

Кажущаяся плотность керамики возрастала, а ее пористость, соответственно, снижалась при увеличении дефицита катионов неодима или бария в ее составе (табл. 3). Из этого следует, что спекаемость керамики на основе фазы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  возрастает при создании катионных вакансий в ее структуре, что, как указывалось выше, объясняется повышением диффузионной подвижности входящих в их состав катионов вследствие возрастания дефектности кристаллической структуры СДП. Наибольшее значение кажущейся плотности ( $6.39 \text{ г/см}^3$ ) и наименьшая пористость (3.9 %) зафиксированы для состава NB095. Интересно отметить, что создание катионных вакансий снижает преимущественно открытую пористость керамики, тогда как закрытая пористость катиондефицитных образцов варьируется в довольно узких преде-



**Рис. 2.** Зависимости Уильямсона–Холла (а), размер–напряжение (б) для перовскитов N090B (1), N095B (2), NB (3), размер области когерентного рассеяния (в, г)

**Таблица 2.** Размеры областей когерентного рассеяния ( $D$ ) и микронапряжений керамических образцов  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , рассчитанные по методикам Шеррера, Уильямсона–Холла, размер – напряжение (P–H)

Образец	Шеррера		Вильямсона–Холла		P–H	
	$D$ , нм	$\epsilon$	$D$ , нм	$\epsilon$	$D$ , нм	$\epsilon$
N090B	252.9	0.0016	467.4	0.0016	384.6	0.0134
N095B	303.8	0.0012	519.9	0.0012	314.8	0.0033
NB	288.7	0.0009	370.2	0.0009	305.1	0.0044
NB095	330.8	0.0010	655.0	0.0010	339.4	0.0029
NB090	293.2	0.0008	398.9	0.0008	316.2	0.0024

**Таблица 3.** Рентгенографическая ( $\rho_r$ ), кажущаяся ( $\rho_k$ ), относительная ( $\rho_o$ ) плотности, общая ( $\Pi$ ), открытая ( $\Pi_o$ ) и закрытая ( $\Pi_z$ ) пористость керамики  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

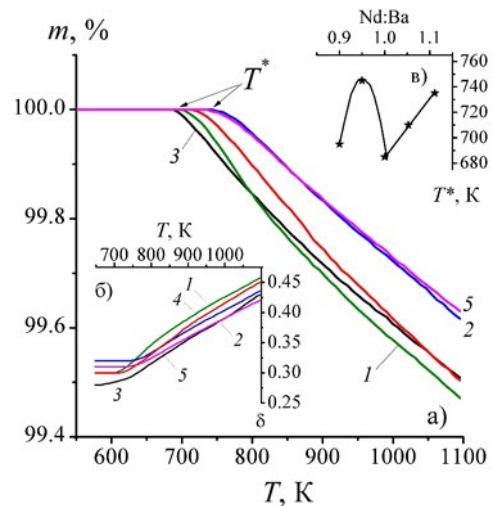
Образец	$\rho_r$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_o$ , %	$\Pi$ , %	$\Pi_o$ , %	$\Pi_z$ , %
N090B	6.47	6.08	94.0	6.0	1.9	4.1
N095B	6.59	6.09	92.4	7.6	2.3	5.3
NB	6.71	6.06	90.3	9.7	5.7	4.0
NB095	6.65	6.39	96.1	3.9	1.7	2.2
NB090	6.52	6.17	94.6	5.4	1.8	3.6

лах (3.6–5.3 %) и близка к таковой для базового состава (NB) (4.0 %), за исключением образца NB095, характеризующегося наименьшей закрытой пористостью (2.2 %) (табл. 3).

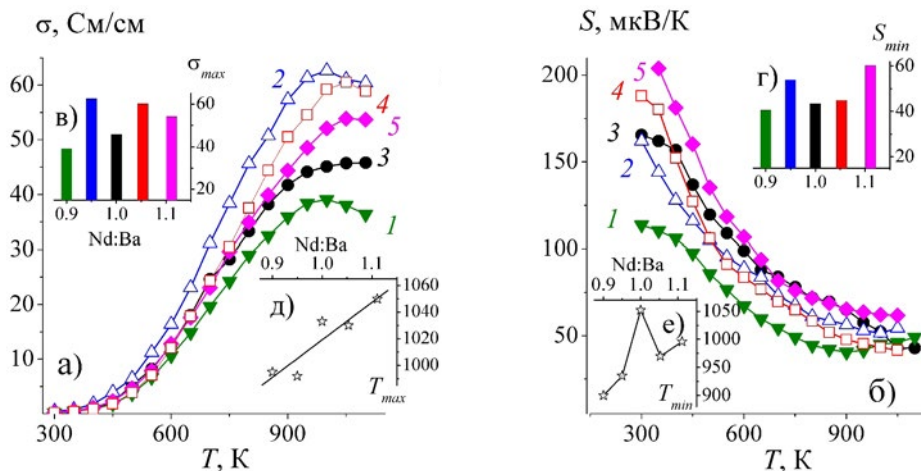
На основании результатов термического анализа (рис. 3) можно заключить, что исследованные порошки термически стабильны вплоть до температур  $T^* = 685\text{--}745\text{ K}$ , выше которых наблюдается некоторая ( $\approx 0.3\text{--}0.5\%$ ) потеря массы, вызванная выделением из образцов подвижного кислорода ( $1-\delta$ ) и возрастанием индекса кислородной нестехиометрии (рис. 3б) [23–25]. При этом наибольшая потеря массы наблюдалась для состава N090B, а наименьшая – для образцов N095B и NB090 (рис. 3а). Величина  $T^*$  была минимальна для базового СДП  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  и возрастала при создании недостатка неодима или бария в его структуре (рис. 3в). Таким образом, создание вакансий в подрешетках неодима или бария фазы  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  приводит к возрастанию ее термической стабильности. Следует отметить, что термическая стабильность и спекаемость исследованных в настоящей работе образцов, в целом, симбатно изменяются при изменении их катионного состава, что находит-

ся в хорошем согласии с результатами, полученными нами ранее при изучении СДП в системе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}\text{--NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  [24].

Исследованные в работе СДП являются полупроводниками ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ )  $p$ -типа ( $S > 0$ ) (рис. 4а,



**Рис. 3.** Зависимости потери массы (а), индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) (б) от температуры и температуры начала потери массы от состава (в) фаз N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)



**Рис. 4.** Температурные (а, б) и концентрационные (в–е) зависимости электропроводности (а, в), коэффициента Зеебека (б, г) и температур экстремумов на зависимостях  $\sigma = f(T)$  (д) и  $S = f(T)$  (е) керамики N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)

б), характер электрической проводимости которых изменяется на металлический ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ) вблизи  $T_{\max} = 992\text{--}1050$  К (рис. 4д). При этом наблюдается изменение характера температурной зависимости их коэффициента Зеебека (от  $\partial S/\partial T < 0$  при  $T < T_{\min} = 900\text{--}1052$  К (рис. 4е) до  $\partial S/\partial T > 0$  при  $T > T_{\min}$ ), что обусловлено выделением из структуры керамики подвижного кислорода (1- $\delta$ ). Значения  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  существенно выше  $T^* = 685\text{--}745$  К (рис. 3б), поскольку выделение кислорода из объема спеченной керамики в газовую фазу (воздух) протекает с большими диффузионными затруднениями, чем из порошков. Сопоставление результатов настоящей работы с данными, полученными нами ранее при исследовании электротранспортных свойств СДП [21–25], позволяет заключить, что проводимость керамики определяется электропроводностью зерен, вклады межзеренных границ и контактов незначительны, омичность же контактов подтверждается линейностью их вольт-амперных характеристик. Величины удельной электропроводности и коэффициента Зеебека керамики, в целом (за исключением состава N090B), возрастают при создании в ней дефицита катионов (рис. 4в, г, табл. 4). Значение температуры  $T_{\max}$  на зависимостях  $\sigma = f(T)$  для исследованных СДП, в целом, возрастает с ростом соотношения Nd:Ba в ее структуре, температура же  $T_{\min}$  на зависимостях  $S = f(T)$  максимальна для базового состава (NB) и уменьшается при создании вакансий неодима или бария в ее структуре (рис. 4д, е, табл. 4).

Исследованные в работе СДП являются поляронными проводниками [3, 10–17, 21–24], для которых зависимости электротранспортных свойств от температуры описываются уравнениями:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left[-\frac{E_\sigma}{kT}\right], \quad (7)$$

**Таблица 4.** Значения удельной электропроводности при комнатной температуре ( $\sigma_{300}$ ), максимальной электропроводности ( $\sigma_{\max}$ ), минимального значения коэффициента Зеебека ( $S_{\min}$ ), температур экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента Зеебека ( $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$ ), энергий активации электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_s$ ,  $E_m$ ) в керамических образцах  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

Образец	$\sigma_{300}$ , См/см	$\sigma_{\max}$ , См/см	$T_{\max}$ , К	$S_{\min}$ , мкВ/К	$T_{\min}$ , К	$E_\sigma$ , эВ	$E_s$ , эВ	$E_m$ , эВ
N090B	0.230	39.1	995	40.6	900	0.281	0.051	0.230
N095B	0.461	62.6	992	53.9	935	0.267	0.049	0.218
NB	0.208	45.8	1033	43.5	1052	0.305	0.067	0.238
NB095	0.206	60.2	1030	44.8	970	0.308	0.069	0.239
NB090	0.250	54.2	1050	60.3	996	0.281	0.087	0.194

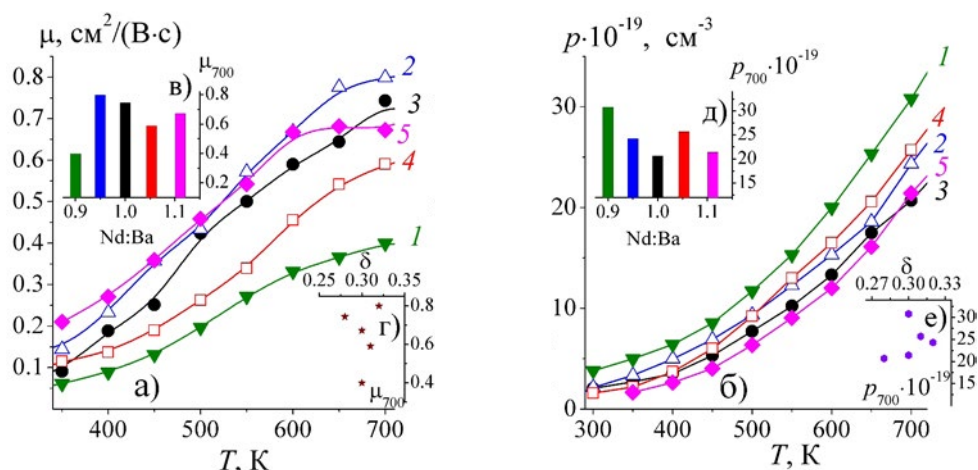
$$S = \frac{k}{e} \left( -\frac{E_s}{kT} + B \right), \quad (8)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $A$  и  $B$  – константы,  $E_\sigma = E_s + E_m$  и  $E_s$  – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, причем  $E_s$  – энергия возбуждения поляронов, а  $E_m$  – энергия активации их переноса [30]. Как видно из данных табл. 4, энергии активации процесса электропереноса ( $E_\sigma$ ,  $E_s$  и  $E_m$ ) в изученных керамических образцах, в целом, уменьшаются при создании в них дефицита неодима или бария. Для изученных СДП  $E_\sigma > E_s$  ( $E_m > 0$ ) (табл. 4), из чего следует, что носителями заряда в них являются поляроны малого радиуса (ПМР).

Взвешенная подвижность носителей заряда ( $\mu$ ) в исследованных образцах в интервале температур 300–700 К изменялась в пределах 0.04–0.8 см<sup>2</sup>/(В·с) и увеличивалась с ростом температуры (рис. 5а), что является характерным для поляронного механизма проводимости. Значения  $\mu$  немонотонно изменялись с изменением катионного состава и индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) образцов (рис. 5в, г). Концентрация носителей заряда «дырок» в том же интервале температур варьировалась в пределах  $(1\text{--}30) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (рис. 5б), в целом, увеличивалась при создании дефицита катионов неодима или бария (рис. 5д), а также с ростом  $\delta$  (рис. 5е), и экспоненциально возрастала с увеличением температуры. Значения энергии активации носителей заряда ( $E_p$ ), изменялись в пределах 0.150–0.174 эВ и возрастали с ростом соотношения Nd:Ba в структуре керамики.

#### 4. Заключение

Методом твердофазных реакций получена катиондефицитная керамика на основе СДП Nd-BaFeCo<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>6- $\delta$</sub> , изучены структура, кислородная стехиометрия, термическая стабильность, электропроводность и термо-ЭДС образцов. По-



**Рис. 5.** Зависимости взвешенной подвижности (а, в, г) и концентрации носителей заряда (б, д, е) от температуры (а, б) и состава (в–е) керамики N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)

казано, что создание до 10 мол. % дефицита неодима или бария в фазе  $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  не сказывается существенно на величинах параметров ее кристаллической структуры и индекса кислородной нестехиометрии, однако приводит к росту кристаллитов, улучшению спекаемости керамики, повышению ее термической стабильности и улучшению электротранспортных свойств. Вычислены энергии активации процессов электропереноса, взвешенной подвижности и концентрации основных носителей заряда («дырок») в исследованных материалах, проанализировано влияние катионного состава и кислородной стехиометрии керамики на ее структурные, термические и электротранспортные характеристики. Используемый в работе подход может быть эффективно применен для разработки электродных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе кислородион- или протонпроводящих твердых электролитов.

### Заявленный вклад авторов

Чижова Е. А. – синтез материалов, обработка и интерпретация результатов, визуализация данных, написание статьи. Морозов М. В. – проведение исследований, обработка результатов. Шевченко С. В. – синтез материалов, проведение исследований. Клындюк А. И. – научное руководство, концепция исследования, интерпретация результатов, итоговые выводы, написание статьи. Журавлева Я. Ю. – проведение исследований, обработка и интерпретация результатов. Кононович В. М. – проведение исследований.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

- Jacobson A. J. Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*. 2010;22(3): 660–670. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>
- Afroze S., Karim A. H., Cheek Q., Eriksson S., Azad A. K. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Frontiers in Energy*. 2019;13: 770–797. <https://doi.org/10.1007/s11708-019-0651-x>
- 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;15(1): 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
- Kumar R. M., Khandale A. P. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022;156: 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>
- Zeng C., Zhan B., Butt S., ... Nan C.-W. Electrical and thermal conduction behaviors in La-substituted  $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$  ceramics. *Journal of American Ceramic Society*. 2015;98(10): 3179–3184. <https://doi.org/10.1111/jace.13728>
- Tsvetkov D. S., Ivanov I. L., Malyshev D. A., Sednev A. L., Sereda V. V., Zuev A. Yu. Double perovskites  $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M = Fe, Mn) as energy-related materials: an overview. *Pure and Applied Chemistry*. 2019;19(6): 923–940. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1103>



7. Kaur P., Singh K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*. 2020;46: 5521–5535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>
8. Истомина 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;90(6): 644–676. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>
9. Su Ch., Wang W., Shao Z. Cation-deficient perovskites for clean energy conversion. *Account of Materials Research*. 2021;2: 477–488. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00036>
10. Jiang X., Shi Y., Zhou W., ... Jiang L. Effects of Pr<sup>3+</sup>-deficiency on structure and properties of PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> cathode material – A comparison with Ba<sup>2+</sup>-deficiency case. *Journal of Power Sources*. 2014;272: 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.091>
11. Yi K., Sun L., Li Q., ... Grenier J.-C. Effect of Nd-deficiency on electrochemical properties of NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41: 10228–10238. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.248>
12. Jiang X., Xu Q., Shi Y., ... Zhang Q. Synthesis and properties of Sm<sup>3+</sup>-deficient Sm<sub>1-x</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> perovskite oxides as cathode materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39: 10817–10823. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.203>
13. Pang S. L., Jiang X. N., Li X. N., ... Zhang Q. Y. Structure and properties of layered-perovskite LaBa<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (x=0–0.15) as intermediate-temperature cathode material. *Journal of Power Sources*. 2013;240: 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.005>
14. Pang S., Jiang X., Li X., Wang Q., Su Z. Characterization of Ba-deficient PrBa<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2012;204: 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.034>
15. Wang J., Meng F., Xia T., ... Grenier J.-C. Superior electrochemical performance and oxygen reduction kinetics of layered perovskite PrBa<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (x = 0.90–1.00) oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39: 18392–18404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.041>
16. Pang S., Wang W., Chen T., ... Fan J. The effect of potassium on the properties of PrBa<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (x = 0.00–0.10) cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41: 13705–13714. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.0460>
17. Donazzi A., Pelosato R., Cordaro G., Stucchi D., Cristiani C., Dotelli G., Sora N. Evaluation of Ba deficient NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> oxide as cathode material for IT-SOFC. *Electrochimica Acta*. 2015;182: 573–587. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.117>
18. Cordaro G., Donazzi A., Pelosato R., ... 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 Electrochemical Society*. 2020;167: 024502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab628b>
19. Kim C. G., Woo S. H., Song K. E., ... Kim J. H. Enhanced electrochemical properties of non-stoichiometric layered perovskites, Sm<sub>1-x</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, for IT-SOFC cathodes. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 633863. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.633863>
20. Zhang L., Li Sh., Sun L., Huo L., Zhao H. Co-deficient PrBaCo<sub>2-x</sub>O<sub>6-δ</sub> perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells: enhanced electrochemical performance and oxygen reduction kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43: 3761–3775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.018>
21. 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;50(4): 583–588. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2598>
22. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана–бария. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(4): 579–584.
23. Klyndyuk A. I., Kharytonau D. S., Mosiałek M., ... Zimowska 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. *Electrochimica Acta*. 2022;411: 140062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140062>
24. Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., Гундилович Н. Н., Чижова Е. А. Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы NdBaFeCo<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub>–NdSrFeCo<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub>. *Неорганические материалы*. 2023;59(1): 88–94. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010086>
25. 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). *Журнал неорганической химии*. 2022;67(12): 1874–1880. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>
26. Горячко А. И., Иванин С. Н., Бузько В. Ю. Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита. *Конденсированные среды и межфазные границы*.

2020;22(4): 446–452. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>

27. Nikam C. U., Kadam S. R., Shotole R. S., ... Kale G.H. Williamson–Hall and size strain plot based micro-structural analysis and evaluation of elastic properties of Dy<sup>3+</sup> substituted Co–Zn nano-spinels. *Journal of Physics: Conference Series*. 2023;2426: 012029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2426/1/012029>

28. Snyder G. J., Snyder A. H., Wood M., Gurunathan R., Snyder B. H., Niu C. Wighted mobility. *Advanced Materials*. 2020;35: 2001537. <https://doi.org/10.1002/adma.202001537>

29. Atanassova Y. K., Popov V. N., Bogachev G. G., ... Pissas M. Raman- and infrared active phonons in YBaCuFeO<sub>5</sub>: experimental and lattice dynamics. *Physical Review B*. 1993;47: 15201–15207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15201>

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

### Информация об авторах

*Чижова Екатерина Анатольевна*, к. х. н., доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-2793-5071>  
chizhova@belstu.by

*Морозов Максим Валерьевич*, студент, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0000-0819-9681>  
wozmor@mail.ru

*Шевченко Светлана Валерьевна*, к. х. н., доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0007-6950-9939>  
shevchenko@belstu.by

*Клындюк Андрей Иванович*, к. х. н., доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0003-0566-4386>  
klyndyuk@belstu.by

*Журавлева Яна Юрьевна*, аспирант кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0009-2162-0202>  
ya.yu.zhuravleva@mail.ru

*Кононович Владимир Михайлович*, научный сотрудник Центра физико-химических исследований Белорусского государственного технологического университета, (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0003-9230-7025>  
rfarfa@mail.ru

*Поступила в редакцию 27.07.2023; одобрена после рецензирования 29.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.*