

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. Чижова¹, А. И. Клындюк¹, *, **, Я. Ю. Журавлева¹, С. В. Шевченко¹

¹Белорусский 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 (δ), 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 энергии 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), 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 (δ), 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 Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (“ч.”), MgCO_3 (“ч.”), Fe_2O_3 (“ос. ч.” 2–4), Co_3O_4 (“ч.”) и CuO (“ч.д.а.”), которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров — 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 (δ) определяли при помощи иодометрического титрования [21], учитывая наличие в образцах ионов переходных металлов в различных степенях окисления (Co^{4+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}), которые в процессе титрования восстанавливались до низших степеней окисления (Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{+}).

Величину кажущейся плотности (ρ_k) керамики вычисляли по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость (Π) полученных материалов находили по формуле (1):

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

где ρ_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 JCM-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 (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики

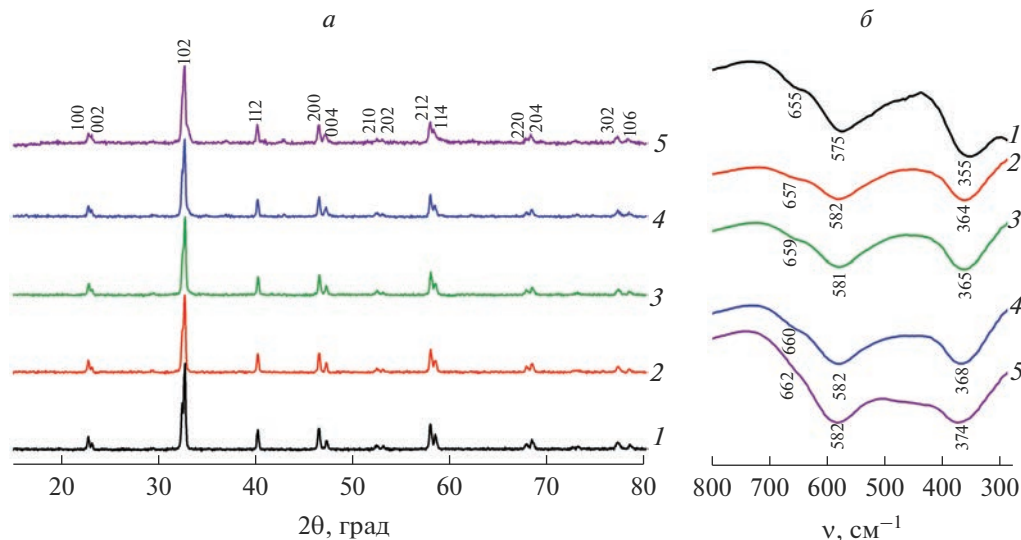


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$: $x = 0.00$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5).

измеряли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методике [22]. Значения среднего ТКЛР (α) и кажущихся энергий активации электропроводности (E_σ) и термо-ЭДС образцов (E_S) рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta I/I_0 = f(T)$, $\ln(\sigma T) = f(T)$ 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 Ba^{2+} и 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 355–374 cm^{-1} (ν_1), 575–582 cm^{-1} (ν_2) и 655–

Таблица 1. Индекс кислородной нестехиометрии (δ) 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	δ	a , нм	c , нм	V , нм ³	$c/2a$
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 (ρ_k), пористости (P) и параметров электропереноса (E_σ , 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	ρ_k , г/см ³	P , %	E_σ , 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⁻¹ (ν_3) (рис. 1б), отвечающие валентным (ν_2 , ν_3) и деформационным (ν_1) колебаниям (Fe, Co, Cu)—O—(Fe, Co, Cu) связей в плоскостях [(Fe, Co, Cu)O₂] (ν_1 , ν_2) и в направлении оси c (ν_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 (δ) [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, 3г), сопровождающаяся скачкообразным возрастанием величины ТКЛР от 16.0×10^{-6} , 15.1×10^{-6} и 14.2×10^{-6} К⁻¹ до 18.9×10^{-6} , 17.9×10^{-6} и 16.2×10^{-6} К⁻¹ соответственно для $x = 0.00, 0.20$ и 0.40 (рис. 3д), что вызвано выделением из образцов слабосвязанного кислорода.

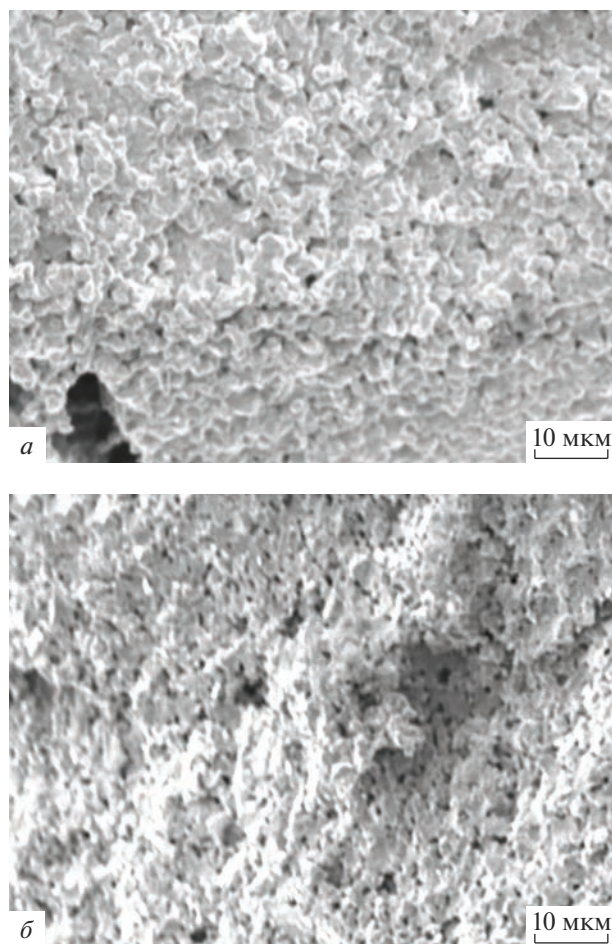


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов керамики состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5 + \delta$ (а) и $\text{NdBa}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_5 + \delta$ (б).

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-

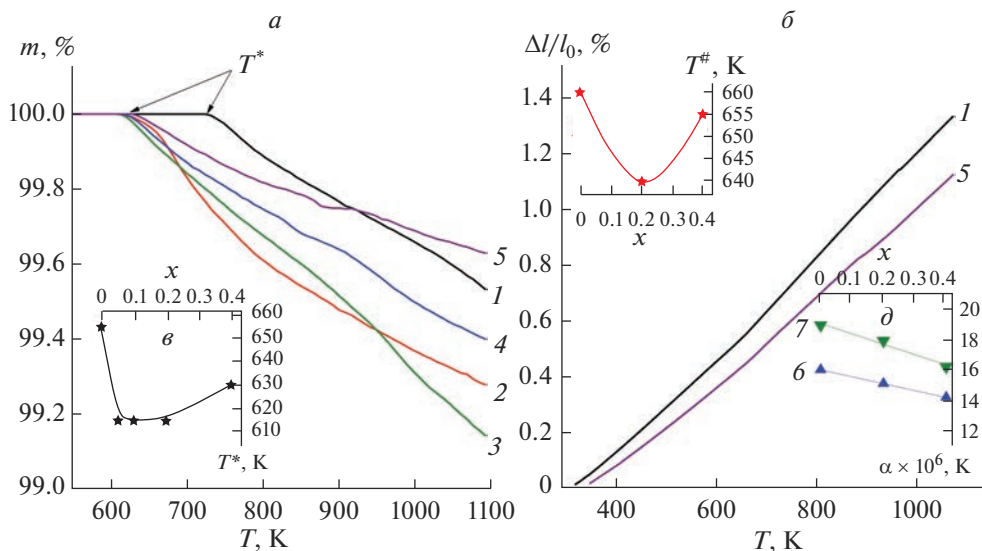


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения (б) твердых растворов $NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$; $x = 0.00$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5). На врезках показаны концентрационные зависимости температур начала потери массы (T^*) (а) и излома на зависимостях $\Delta l/l_0$ ($T^\#$) (б), а также значений КЛТР керамики (д) при $T < T^\#$ (6) и $T > T^\#$ (7).

ных свойств керамики происходило при более высоких температурах, чем изменение ее термических характеристик ($T_{\text{макс}} > T_{\text{мин}} \gg T^\# > T^*$ (рис. 3в, 3г, рис. 4в, 4е)). Значения электропроводности керамики $NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ уменьшались, а коэффициента термо-ЭДС — возрастали при увеличении степени замещения бария магнием (рис. 4д, 4е).

Слоистые перовскиты $LnBaMe'Me''O_{5+\delta}$ 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_σ , E_S и E_m) керамики $NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$, в целом, не очень сильно изменяются при варьировании ее катионного состава. Сопоставляя результаты данной работы с данными [19], где для твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ были получены аналогичные результаты, можно заключить, что изовалентное замещение бария в $NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$ 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 (μ_b) в керамике $NdBa_{1-x}Mg_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$, а также, при помощи уравнения $\sigma = en\mu_b$, где e — заряд электрона, значения концентрации носителей заряда (“дырок”) в этих фазах (n). Было найдено, что в интервале темпера-

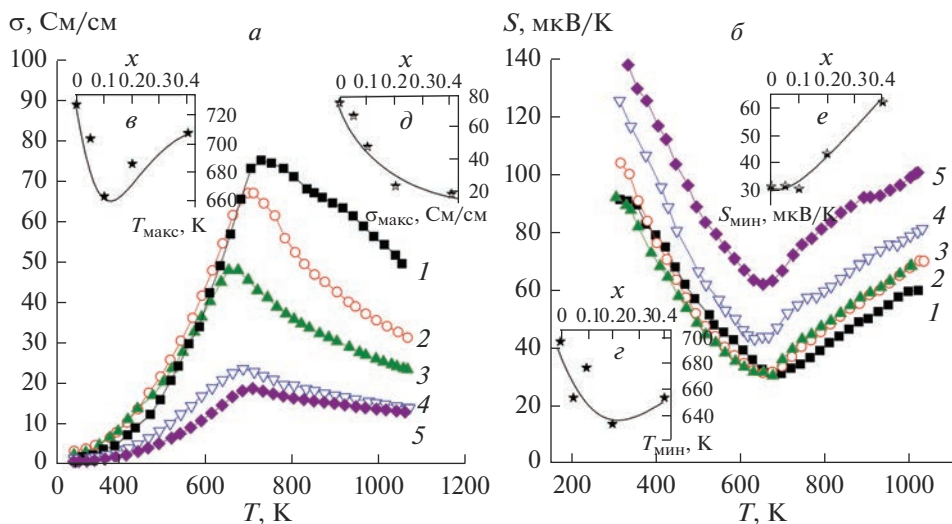


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) спеченной керамики $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$; $x = 0.00$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.20 (4) и 0.40 (5). На врезках показаны концентрационные зависимости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

тур 350–600 К значения μ_v 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 $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M = Fe, Mn) as energy-related materials: an overview // *Pure 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 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 4. P. B385–B390.
8. Kim J.-H., Manthiram A. Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 24195–24210.
9. Lin Y., Jin F., Yang X., Nik B., Li Y., He T. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -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 $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{NdBa}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{YBa}(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{PrBa}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (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 $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.20$) 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 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.