

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRYУДК 549.641.1+54-165.2+621.78.011
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-95-104>Поступила в редакцию 22.06.2023
Received 22.06.2023**А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ТЕРМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СЛОИСТЫХ
КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ**

Аннотация. Слоистые кислороддефицитные двойные перовскиты (КДП) на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), бария и 3d-металлов (Fe, Co, Cu и др.) характеризуются высокими электропроводностью и электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, благодаря чему рассматриваются как перспективные катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе протон- и кислород-ионпроводящих твердых электролитов (ТЭ). Эффективные катодные материалы должны быть термомеханически совместимы с материалами ТЭ, что наблюдается в случае близости их коэффициентов термического расширения (КТР). В связи с этим исследование термического расширения КДП, а также выделение различных вкладов в него (термического, химического, спинового и др.) представляет значительный интерес. Дилатометрическим методом исследовано термическое расширение КДП $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-8}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) (NBSFCC). Установлено, что значения среднего коэффициента линейного термического расширения КЛТР (α) образцов скачкообразно возрастают от $(15,1-16,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T < 630-920 \text{ K}$ до $(18,9-23,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T > 630-920 \text{ K}$, что обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Значения α фаз NBSFCC в низкотемпературном интервале увеличиваются с ростом их индекса кислородной нестехиометрии (δ), а в высокотемпературном – с ростом x , что связано с возрастанием химического вклада в расширение образцов. На основании результатов дилатометрии, термогравиметрии и иодометрии выделены термический и химический вклады в расширение КДП NBSFCC и исследованы их зависимости от типа структуры, катионного и анионного составов фаз NBSFCC. Обнаружено, что значения коэффициента линейного химического расширения (КЛХР, α_c) образцов сильно возрастают от $(8,6-11,8) \cdot 10^{-3}$ для $x < 0,5$ до $(12,6-15,8) \cdot 10^{-3}$ для $x > 0,5$ при повышении симметрии твердых растворов NBSFCC. Показано, что установленные в данной работе зависимости КЛТР и КЛХР фаз NBSFCC от их структуры и химического состава хорошо согласуются с аналогичными зависимостями, обнаруженными ранее для других КДП.

Ключевые слова: слоистые перовскиты, твердые растворы, термическое расширение, химическое расширение, катодные материалы, дилатометрия, твердооксидные топливные элементы, термогравиметрия, иодометрия

Для цитирования. Клындюк, А. И. Термическое и химическое расширение слоистых кислороддефицитных двойных перовскитов / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 2. – С. 95–104. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-95-104>

A. I. Klyndyuk, Ya. Yu. Zhuravleva*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***THERMAL AND CHEMICAL EXPANSION
OF LAYERED OXYGEN-DEFICIENT DOUBLE PEROVSKITES**

Abstract. Layered oxygen-deficient double perovskites (ODP) based on the rare-earth elements (REE), barium and 3d-metals (Fe, Co, Cu etc.) are characterized by high values of electrical conductivity and high electrochemical activity in oxygen reduction reaction, and are considered as prospective cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (SOFC) on the base of proton- and oxygen-ion conducting solid electrolytes (SE). Effective cathode materials should be thermomechanically compatible with materials of SE, which takes place when the values of their thermal expansion coefficients (TEC) are close to each other. Due to this the study of thermal expansion of ODP as well as the isolation of different contributions in it (thermal, chemical, spin etc.), is of considerable interest. In this work using dilatometric method the thermal expansion of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-8}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) (NBSFCC) ODP was studied using dilatometric method.

It was established that the values of average linear thermal expansion coefficient (LTEC) (α) of the samples sharply increased from $(15.1\text{--}16.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at $T < 630\text{--}920 \text{ K}$ to $(18.9\text{--}23.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at $T > 630\text{--}920 \text{ K}$ due to the evolution of weakly-bonded oxygen from the samples. Values of α in the low-temperature region increase with increasing of values of their oxygen nonstoichiometry index (δ), and in the high-temperature one increase with the x increasing due to the increment of chemical contribution in the samples expansion. Based of the results of dilatometry, thermogravimetry, and iodometry, the thermal and chemical contributions in the expansion on NBSFCC were isolated, and the effect of crystal structure, cationic and anionic composition of NBSFCC ODP on the values of their thermal and linear chemical expansion coefficient (LCEC, α_c) was investigated. It was found, that LCEC values of the samples sharply increased from $(8.6\text{--}11.8) \cdot 10^{-3}$ at $(x < 0.5)$ to $(12.6\text{--}15.8) \cdot 10^{-3}$ at $(x > 0.5)$ when transition from ordered tetragonal ($x < 0.5$) to disordered cubic ($x > 0.5$) phase took place. It was shown, that dependences of LTEC and LCEC of NBSFCC phases on their crystal structure and chemical compositions obtained in this work are in good accordance with the analogous dependences determined earlier for the ODP of other types.

Key words: layered perovskites, solid solutions, thermal expansion, chemical expansion, cathode materials, dilatometry, solid oxide fuel cells, thermogravimetry, iodometry

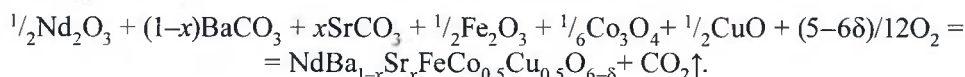
For citation. Klyndyuk A. I., Zhurvleva Ya. Yu. Thermal and chemical expansion of layered oxygen-deficient double perovskites. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh hnavuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 95–104 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-2-95-104>

Введение. Слоистые кислороддефицитные двойные перовскиты (КДП) (соединения типа $LnBa(Me', Me'', Me''')_2O_{6-\delta}$, где Ln – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), Me' , Me'' , Me''' – 3d-металлы) являются перспективными катодными материалами для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе протон- и кислородионпроводящих твердых электролитов (ТЭ) [1–3]. Эффективные катодные материалы должны иметь высокую электропроводность, обладать высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, а также быть термомеханически и химически совместимыми с материалами ТЭ [2]. Условием термомеханической совместимости материалов является близость их коэффициентов термического расширения (КТР). Значения коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) обладающих наибольшей электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода слоистых кобальтитов РЗЭ и бария составляют $(16\text{--}30) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4, 5], что значительно превышает значения КЛТР обычно применяемых в ТОТЭ твердых электролитов $((10\text{--}13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [6]), однако они могут быть существенно понижены путем частичного замещения катионов, создания катионных вакансий в различных подрешетках структуры фаз $LnBaCo_2O_{6-\delta}$, а также при формировании композиционных материалов на их основе [7–10]. Значения КТР КДП определяют экспериментально на основании результатов дилатометрии [11–32] или высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ РФА) [32–38] либо рассчитывают, например, при помощи методов молекулярной динамики [39–40]. Достаточно часто в литературе приводят средние по всему исследованному интервалу температур значения КТР КДП [15–21] без учета протекающих в них структурных фазовых превращений, изменения спинового состояния катионов 3d-металлов и содержания в образцах кислорода, реже авторы приводят значения средних КТР, рассчитанные для линейных участков температурных зависимостей относительного удлинения или параметров элементарной ячейки КДП [11–14, 22–32], работ же, в которых авторы выделяли бы химический вклад в расширение КДП, значительно меньше [11–12, 32–34]. Вместе с тем установление параметров, характеризующих непосредственно термическое и химическое расширение КДП, позволяет более точно описывать их поведение при изменении внешних параметров (например, T или p_{O_2}), а также может найти применение при расчетах различных термодинамических характеристик как самих КДП, так и процессов, протекающих с их участием.

Согласно литературным данным величина термического вклада в расширение КДП $LnBa(Me', Me'', Me''')_2O_{6-\delta}$ ($Me' = Fe$, $Me'' = Co$, $Me''' = Cu$) варьируется в пределах $(9,6\text{--}19,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7, 11–14, 22–32], а значения коэффициентов линейного химического расширения (КЛХР) этих фаз составляют $(1,8\text{--}25,4) \cdot 10^{-3}$ [11–14, 32–38, 41]. Величины КЛХР КДП зависят от степени упорядочения их катионной подрешетки. Так для разупорядоченных кубических фаз КЛХР имеет значительно большую величину, чем для упорядоченных тетрагональных [1]. Значения КТР слоистых перовскитов зависят от величины ионного радиуса РЗЭ ($R_{Ln^{3+}}$) в их составе [4, 14, 32, 41] и индекса кислородной нестехиометрии образцов [33, 42–43], при этом симметрия кристаллической структуры почти не влияет на величину среднего КТР [44] (для анизотропных тетрагональных КДП наблюдается анизотропия КЛТР, причем $\alpha_c > \alpha_{ab}$ [41]).

Целью работы являлось установление коэффициентов собственно термического и химического расширения КДП $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), а также выявление влияния на эти характеристики кристаллической структуры, катионного состава и кислородной нестехиометрии фаз NBSFCC.

Экспериментальная часть. Образцы твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0,00, 0,20, 0,40, 0,60, 0,80$ и $1,00$) получали керамическим методом по методике [45] из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос. ч.), CuO (ч. д. а.), Co_3O_4 (ч.) по реакции:



Отжиг образцов проводили на воздухе при 1 173 К в течение 40 ч, а спекание – при 1 273 К в течение 9 ч. Определение δ образцов проводили при помощи иодометрии [46] с использованием растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 н), KI (0,1 н), HCl (конц.), крахмала (1 %).

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА), используя дифрактометр Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) определяли по их массе и геометрическим размерам, а их пористость (Π) рассчитывали по формуле:

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

где $\rho_{\text{рент}}$ – рентгенографическая плотность образцов, найденная на основании результатов РФА и иодометрии.

Термическую стабильность порошков NBSFCC исследовали на воздухе, используя термоаналитическую систему TGA/DSC-1/1600 HF (интервал температур 300–1 100 К, скорость нагрева 5 К/мин). Термическое расширение спеченных керамических образцов изучали dilatометрическим методом, используя кварцевый dilatометр DIL 402PC (Netzsch, Германия) на воздухе в интервале температур 300–1 100 К (скорость нагрева 5 К/мин).

На основании результатов dilatометрии рассчитывали значения средних КЛТР образцов (α) во всем исследованном интервале температур (320–1 100 К), а также для линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ (α_1, α_2), причем α_1 соответствовал собственно термическому расширению керамики $\left(\frac{\partial(\Delta l/l_0)}{\partial T} \right)_\delta$, а α_2 – сумме термического и химического $\left(\frac{\partial(\Delta l/l_0)}{\partial \delta} \right)_T$ расширения.

Исходя из результатов иодометрии и термогравиметрии получали зависимости $\delta = f(T)$ для фаз NBSFCC. Разделение термического и химического вкладов в расширение проводили по методике [12]:

$$\alpha = \alpha_T + \alpha_\delta, \quad (2)$$

$$\alpha_T = \left(\frac{\partial(\Delta l/l_0)}{\partial T} \right)_\delta, \quad (3)$$

$$\alpha_\delta = \left(\frac{\partial(\Delta l/l_0)}{\partial \delta} \right)_T, \quad (4)$$

принимая в соответствии с [12], что значение КЛТР не изменяется при уменьшении содержания кислорода в образцах, а величина КЛХР не зависит от температуры.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА после заключительной стадии синтеза все полученные в работе образцы NBSFCC были однофазными и при $x < 0,5$ имели структуру тетрагонально искаженного перовскита ($a = b \approx a_p, c \approx 2a_p$, пр. гр. симм. $P4/mmm$), а при $x > 0,5$ – кубического перовскита ($a = a_p$, пр. гр. симм. $Pm\bar{3}m$) (табл.). Параметр перовскитной ячейки a_p фаз $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ закономерно уменьшался с ростом x (табл.), что обусловлено уменьшением среднего размера ионов в позициях бария (для к. ч. = $12 R_{\text{Ba}^{2+}} = 1,610 \text{ \AA}$,

$R_{\text{Sr}^{2+}} = 1,44 \text{ \AA}$ [47]). Пористость спеченной керамики была наименьшей для крайних составов и возрастала при взаимозамещении бария и стронция (табл.), из чего следует, что такое взаимозамещение негативно сказывается на спекаемости керамики. Величина δ исходных образцов изменялась в пределах 0,12–0,28 и была максимальной для фазы $\text{NdBaFeCu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ (табл.).

Сингония, индекс кислородной нестехиометрии (δ), параметр перовскитной ячейки (a_p), температуры начала потери массы (T^*) и излома ($T^\#$) на зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$, величины средних коэффициентов термического (α , $\alpha_1 = \alpha_T$, α_2) и химического (α_δ) расширения и пористость (Π) керамических образцов твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$

Syngony, oxygen nonstoichiometry index (δ), perovskite lattice constant (a_p), temperature of beginning of mass loss (T^*) and kink ($T^\#$) on dependence $\Delta l/l_0 = f(T)$, values of average thermal (α , $\alpha_1 = \alpha_T$, α_2) and chemical (α_δ) expansion coefficients and porosity (Π) of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ solid solutions

x	Сингония	δ	a_p , Å	T^* , К	$T^\#$, К	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	$(\alpha_1 = \alpha_T) \cdot 10^6$, К ⁻¹	$\alpha_2 \cdot 10^6$, К ⁻¹	$\alpha_\delta \cdot 10^3$	Π , %
0,00	T	0,28	3,895	655	660	17,8	16,0	18,9	8,6	9,1
0,20	T	0,18	3,883	625	630	19,2	16,1	20,4	8,6	28,3
0,40	T	0,19	3,871	615	630	18,2	15,4	21,0	11,8	28,4
0,60	K	0,12	3,857	630	660	18,1	15,1	21,8	12,6	14,5
0,80	K	0,12	3,850	680	890	16,5	16,2	21,9	15,8	7,5
1,00	K	0,18	3,839	815	920	16,7	16,0	23,5	15,4	6,6

Согласно результатам термического анализа образцы NBSFCC были термически стабильны вплоть до температур $T^* = 615\text{--}815 \text{ К}$ (табл.), выше которых наблюдалась небольшая потеря массы (0,5–0,8 %) в интервале температур $T^* - 100 \text{ К}$, обусловленная выделением из образцов слабосвязанного кислорода (1– δ). Значения T^* уменьшались при замещении бария стронцием и, наоборот, достигая наименьшего значения – 615 К – для состава с $x = 0,40$ (табл.). Как видно из представленных в таблице данных, спекаемость и термическая стабильность фаз NBSFCC симбатно изменяются при изменении их катионного состава.

На дилатометрических кривых (зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$) для спеченной керамики в интервале температур $T^\# = 630\text{--}920 \text{ К}$ наблюдается излом, сопровождающийся скачкообразным возрастанием

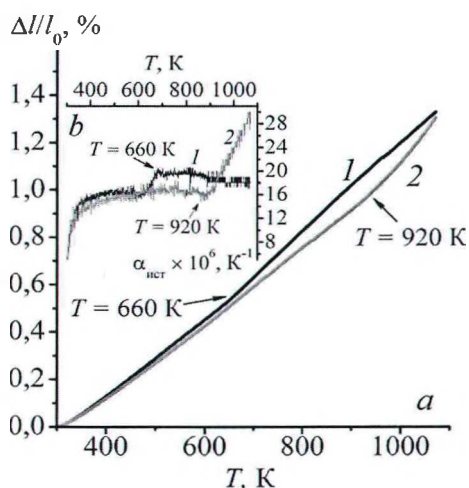


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) (a) и истинного коэффициента линейного термического расширения ($\alpha_{\text{ист}}$) (b) керамики состава $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ (1) и $\text{NdSrFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ (2)

Fig. 1. Temperature dependences of relative elongation ($\Delta l/l_0$) (a) and true linear thermal expansion coefficient (α_{true}) (b) of $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ (1) and $\text{NdSrFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ (2) ceramics

КЛТР образцов (рис. 1) вследствие начала выделения из них слабосвязанного кислорода (иными словами, появления наряду с термическим химического вклада в расширение керамики). Значения средних КЛТР образцов во всем исследованном интервале температур (α), а также для линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ (α_1 , α_2) (рис. 2, a) представлены в таблице.

Как видно из рис. 3, a, величины α фаз NBSFCC уменьшаются с ростом x , как и параметр их перовскитной ячейки (табл.), что соответствует литературным данным, согласно которым КТР КДП уменьшается при уменьшении радиуса входящего в их состав иона РЗЭ (рис. 4, a).

При $T < T^\#$ расширение фаз NBSFCC является сугубо термическим, поэтому $\alpha_1 = \alpha_T$. Зависимость $\alpha_1 = f(x)$ носит экстремальный характер, проходя через размытый минимум вблизи состава с $x = 0,6$ (табл., рис. 3, a), характеризующегося наименьшей кислородной нестехиометрией (δ), что коррелирует с литературными данными, согласно которым увеличение дефицита кислорода приводит к возрастанию α_T КДП (рис. 4, b).

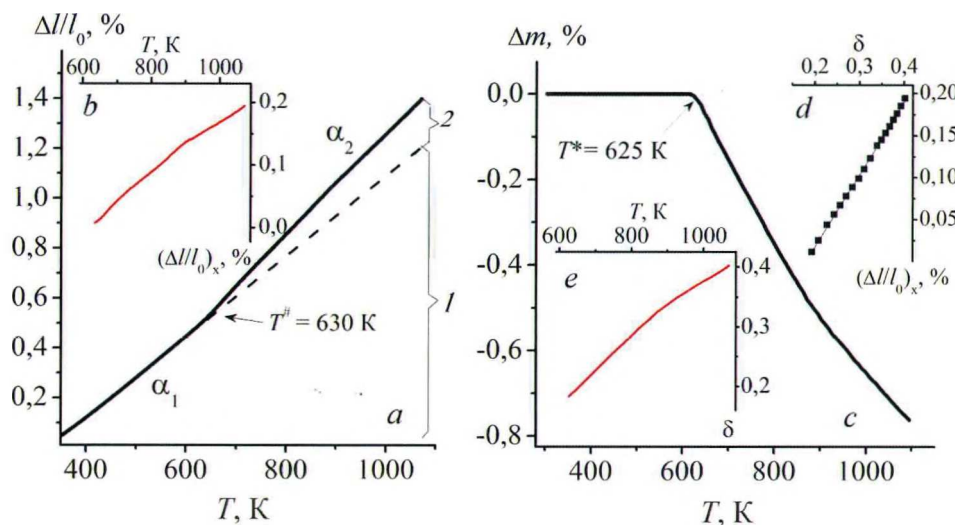


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) (a), химического расширения ($((\Delta l/l_0)_x)$) (b), потери массы (Δm) (c) и индекса кислородной нестехиометрии (δ) (d), а также зависимость $((\Delta l/l_0)_x) = f(\delta)$ (e) слоистого перовскита $\text{NdBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$: 1 – термический, 2 – химический вклад в расширение керамики

Fig. 2. Temperature dependences of relative elongation ($\Delta l/l_0$) (a), chemical expansion ($((\Delta l/l_0)_{\text{chem}})$) (b), mass loss (Δm) (c) and oxygen nonstoichiometry index (δ) (d), and dependence $((\Delta l/l_0)_{\text{chem}}) = f(\delta)$ (e) of $\text{NdBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ layered perovskite: 1 – thermal, 2 – chemical part of expansion

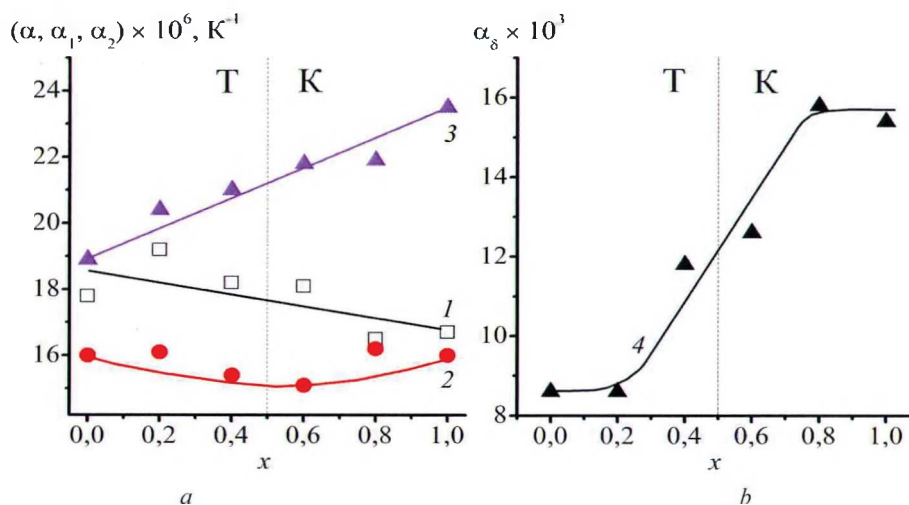


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов линейного термического (α (1), α_1 (2), α_2 (3)) и химического расширения (α_8) (4) перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$: Т – тетрагональная фаза, К – кубическая фаза.

Fig. 3. Concentration dependences of linear thermal (α (1), α_1 (2), α_2 (3)) and chemical (α_8) (4) expansion coefficients of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ perovskites: T – tetragonal, C – cubic phase

Путем вычитания из зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ исследованных образцов термического вклада в их расширение (рис. 2, a) были получены температурные зависимости их химического расширения (рис. 2, b). Далее, используя зависимости $\delta = f(T)$ (рис. 2, e), полученные на основании результатов иодометрии и термического анализа порошков NBSFCC (рис. 2, c), были получены зависимости $((\Delta l/l_0)_x) = f(\delta)$ (рис. 2, d), найденные из которых значения α_8 керамики представлены в таблице.

Как видно из рис. 3, b, концентрационная зависимость α_8 носит сложный характер, при этом значения α_8 в целом возрастают с ростом x и для неупорядоченных кубических фаз выше, чем для упорядоченных тетрагональных, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными (рис. 4, c).

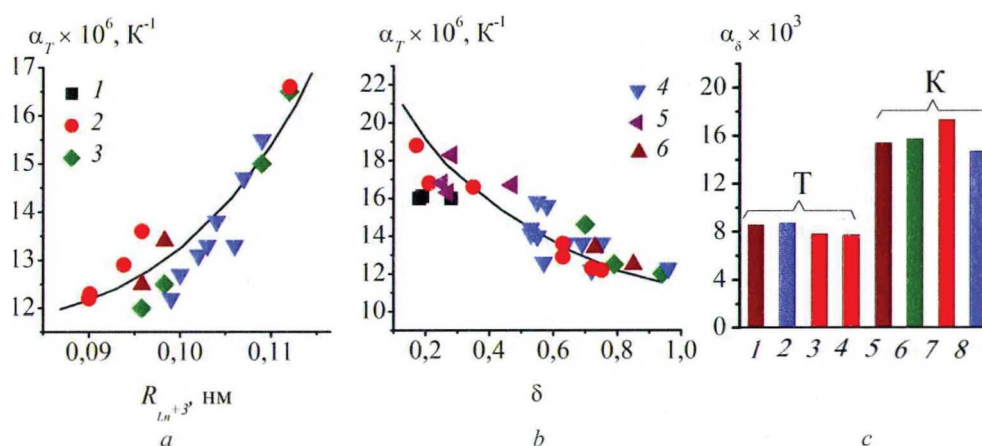


Рис.4. Зависимости коэффициента линейного термического расширения (α_T) (a, b) КДП $LnBa(Me'Me''Me''')_2O_{6-\delta}$ от радиуса иона РЗЭ ($R_{Ln^{3+}}$) (a) и индекса кислородной нестехиометрии (δ) (b): данные настоящей работы – 1, литературные данные – 2 ($LnBaCoFeO_{6-\delta}$) [7, 12–13, 28–30, 32], 3 ($LnBaCoCuO_{6-\delta}$) [7, 27–28], 4 ($LnBaCuFeO_{6-\delta}$) [12, 25–26, 33], 5 ($LnBaCo_2O_{6-\delta}$) [13–14, 31], 6 ($LnBa(Fe,Co,Cu)_2O_{6-\delta}$) [22]; значения коэффициента линейного химического расширения (α_δ) (c) фаз $LnBa(Me'Me''Me''')_2O_{6-\delta}$ с различной структурой: 1 – $NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$, 2 – $PrBaCuFeO_{6-\delta}$ [33], 3 – $SmBaFeCoO_{6-\delta}$ [32], 4 – $GdBaFeCoO_{6-\delta}$ [32], 5 – $NdSrFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$, 6 – $LaBaCuCoO_{6-\delta}$ [12], 7 – $LaBaFeCoO_{6-\delta}$ [12], 8 – $LaBaFeCuO_{6-\delta}$ [34]; Т – тетрагональная фаза, К – кубическая фаза

Fig. 4. Dependences of linear thermal expansion coefficient (α_T) (a, b) of $LnBa(Me'Me''Me''')_2O_{6-\delta}$ ODP against ionic radius of REE ($R_{Ln^{3+}}$) (a) and oxygen nonstoichiometry index (δ) (b): results of this work – 1, literature data – 2 ($LnBaCoFeO_{6-\delta}$) [7, 12–13, 28–30, 32], 3 ($LnBaCoCuO_{6-\delta}$) [7, 27–28], 4 ($LnBaCuFeO_{6-\delta}$) [12, 25–26, 33], 5 ($LnBaCo_2O_{6-\delta}$) [13–14, 31], 6 ($LnBa(Fe,Co,Cu)_2O_{6-\delta}$) [22]; (c) values of linear chemical expansion coefficient of phases $LnBa(Me'Me''Me''')_2O_{6-\delta}$ with different structure: 1 – $NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$, 2 – $PrBaCuFeO_{6-\delta}$ [33], 3 – $SmBaFeCoO_{6-\delta}$ [32], 4 – $GdBaFeCoO_{6-\delta}$ [32], 5 – $NdSrFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$, 6 – $LaBaCuCoO_{6-\delta}$ [12], 7 – $LaBaFeCoO_{6-\delta}$ [12], 8 – $LaBaFeCuO_{6-\delta}$ [34]; T – tetragonal, C – cubic phase

Заключение. Дилатометрическим методом на воздухе в интервале температур 300–1100 К исследовано термическое расширение синтезированной методом твердофазных реакций керамики состава $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$). Найдено, что значения среднего КЛТР образцов скачкообразно возрастают от $(15,1–16,2) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ при $T < 630–920 K$ до $(18,9–23,5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ при $T > 630–920 K$, что вызвано выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Значения α фаз NBSFCC в низкотемпературном интервале возрастают при увеличении δ , а в высокотемпературном – при увеличении x , что связано с ростом химического вклада в расширение образцов.

На основании результатов дилатометрии, иодометрии и термогравиметрии выделены термический и химический вклады в расширение фаз $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$, рассчитаны значения коэффициентов их собственно термического (α_T) и химического расширения (α_δ). Величина α_T образцов составляет $(15,1–16,2) \cdot 10^{-6} K^{-1}$, немонотонно изменяется с ростом степени замещения бария стронцием и проходит через размытый минимум для состава с $x = 0,6$, имеющего наименьшую величину δ . Значения α_δ керамики резко возрастают от $(8,6–11,8) \cdot 10^{-3}$ при $x < 0,5$ до $(12,6–15,8) \cdot 10^{-3}$ при $x > 0,5$ вследствие повышения симметрии КДП от тетрагональной (при $x < 0,5$) до кубической (при $x > 0,5$). Установлено, что полученные в данной работе зависимости КЛТР и КЛХР фаз NBSFCC от их структуры и химического состава хорошо согласуются с аналогичными зависимостями, обнаруженными ранее для других КДП.

Благодарности. Рентгенографические и термогравиметрические исследования порошков NBSFCC проведены на базе Центра физико-химических методов исследований Белорусского государственного технологического университета (БГТУ). Авторы благодарят кандидата технических наук Н. Н. Гундиловича (кафедра технологии стекла и керамики БГТУ) за запись дилатограмм керамических образцов NBSFCC.

Acknowledgements. X-ray and thermogravimetric studies of NBSFCC powders were carried out at the Center for Physical and Chemical Investigations Methods Center of the Belarusian State Technological University (BSTU). The authors thank Candidate of Technical Sciences N. N. Gundilovich (Department of Glass and Ceramics Technology of BSTU) for recording dilatograms of NBSFCC ceramic samples.

Список использованных источников

1. Understanding and controlling chemo-mechanical coupling in perovskite oxides / N. H. Perry [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol. 72, № 24. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1149/07224.0001ecst>
2. Истомин, С. Я. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов / С. Я. Истомин, Е. В. Антипов // *Успехи химии.* – 2013. – Т. 82, № 7. – С. 686–700. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEN004390>
3. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices / M. Zhang [et al.] // *Mater. Today.* – 2021. – Vol. 49. – P. 351–377. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.05.004>
4. Løken, A. Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes / A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski // *Crystals.* – 2018. – Vol. 8. – P. 365. <https://doi.org/10.3390/cryst8090365>
5. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode / A. V. Nikonov [et al.] // *Eurasian J. Phys. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 2, № 3. – P. 274–292. <https://doi.org/10.29317/ejpfm.2018020309>
6. Jacobson, A. J. Materials for solid oxide fuel cells / A. J. Jacobson // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 660–674. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>
7. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A. I. Klyndyuk [et al.] // *Materials.* – 2022. – Vol. 15, № 1. – P. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
8. Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications / M. B. Hanif [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2022. – Vol. 146. – P. 111612. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111612>
9. Recent advancements, doping strategies and the future prospective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion / M. B. Hanif [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2022. – Vol. 428. – P. 132603. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603>
10. Kumar, V. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells / V. Kumar, R. Khandale // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* – 2022. – Vol. 156. – P. 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>
11. Клындюк, А. И. Слоистые купрокобальтиты $R\text{BaCuCoO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$): синтез, структура и свойства / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова // *Журн. неорг. хим.* – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1072–1076.
12. Клындюк, А. И. Новые перовскитные оксиды $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$ ($M = \text{Fe, Cu}$): синтез, структура и свойства / А. И. Клындюк // *Физика твердого тела.* – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 256–260.
13. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $\text{NdBa}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite / V. A. Cherepanov [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2011. – Vol. 188, № 1. – P. 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021>
14. Кристаллическая структура и физико-химические свойства слоистых перовскитоподобных фаз $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ // Т. В. Аксенова [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 427–432.
15. Журавлева, Т. А. Электрофизические свойства слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Nd}$) для твердооксидных топливных элементов / Т. А. Журавлева // *Электрохимия.* – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 723–727.
16. Investigation of layered perovskite $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for solid oxide fuel cells / C. Yao [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44, iss. 11. – P. 12048–12054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.206>
17. Evaluation of calcium codoping in double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for IT-SOFCs / W. Xia [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2020. – Vol. 364. – P. 137274. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137274>
18. Double-perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid-oxide fuel cells / F. Jin [et al.] // *J. Power Sources.* – 2013. – Vol. 234. – P. 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.172>
19. Structure and properties of novel cobalt-free oxides $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.30 \leq x \leq 0.70$) as cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells / J. W. Yin [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2014. – Vol. 118, № 25. – P. 13357–13368. <https://doi.org/10.1021/jp500371w>
20. Enhanced electrochemical performance of Ca-doped $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoCuO}_{5+\delta}$ as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / S. Pang [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44, № 17. – P. 21902–21907. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.301>
21. Kong, X. $\text{NdBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite oxides as cathode materials for IT-SOFCs / X. Kong [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – Vol. 40, iss. 46. – P. 16477–16483. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.006>
22. Клындюк, А. И. Кристаллическая структура, тепловое расширение и электропроводность слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe,Co,Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова // *Физика и химия стекла.* – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 158–163.
23. Клындюк, А. И. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана-бария / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова // *Журн. неорг. хим.* – 2008. – Т. 53, № 4. – С. 579–584.
24. Клындюк, А. И. Структура и электротранспортные свойства купрокобальтитов $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Dy}$) / А. И. Клындюк // *Журн. неорг. хим.* – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1077–1080.
25. Клындюк, А. И. Физико-химические свойства твердых растворов $\text{La}(\text{Ba,M})\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($M = \text{Sr, Ca, Mg}$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова // *Неорган. материалы.* – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 490–496.
26. Клындюк, А. И. Свойства фаз $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu}$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чинова // *Неорган. материалы.* – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 611–622.
27. Клындюк, А. И. Структура и свойства слоистого $\text{NdBaCuCoO}_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк // *Неорган. материалы.* – 2006. – Т. 45, № 7. – С. 868–870.

28. Клындюк, А. И. Структура и электрофизические свойства слоистых $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ ($M = \text{Cu, Fe}$) / А. И. Клындюк // Неорган. материалы. – 2009. – Т. 45, № 8. – С. 1013–1016.
29. Клындюк, А. И. Структура и электрофизические свойства феррокобальтитов $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Y}$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чицова // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 4. – С. 625–629.
30. Клындюк, А. И. Влияние взаимозамещения редкоземельных элементов на структуру и свойства твердых растворов $(\text{Pr, Nd, Sm})\text{BaCoFeO}_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк, Е. А. Чицова, Е. А. Тугова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 1. – С. 8–11.
31. Szpunar, I. High-temperature structural and electrical properties of $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ positrodes / I. Szpunar [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 18. – P. 4044. <https://doi.org/10.3390/ma13184044>
32. Клындюк, А. И. Синтез и свойства $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чицова // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 326–332. <https://doi.org/10.7868/S0002337X130300081>
33. Клындюк, А. И. Термическое и химическое расширение феррокупратов $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Gd}$) и твердого раствора $\text{LaBa}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 1436–1443.
34. Клындюк, А. И. Свойства перовскитоподобных фаз $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чицова // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 3. – С. 410–416.
35. The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-x}$. / D. Malyskin [et al.] // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 845. – P. 156309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156309>
36. In-operando study of chemical expansion and oxygen surface exchange rate in epitaxial $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ electrodes in a solid-state electrochemical cell by time-resolved X-ray diffraction / A. Chatterjee [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2018. – Iss. 26. – P. 12430–124391. <https://doi.org/10.1039/C8TA02790K>
37. Karen, P. $\text{EuBaFe}_2\text{O}_{5+w}$: Valence mixing and charge ordering are two separate cooperative phenomena / P. Karen, K. Gustafsson, J. Linden // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180, iss. 1. – P. 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.031>
38. Karen, P. Synthesis and equilibrium oxygen nonstoichiometry of $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+w}$ / P. Karen // J. Solid State Chem. – 2021. – Vol. 299. – P. 122147. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122147>
39. Defect structure and defect-induced expansion of MIEC oxides – doped lanthanum cobaltites / A. Yu. Zuev [et al.] // ECS Trans. – Vol. 45, № 1. – P. 63–73. <https://doi.org/10.1149/1.3701293>
40. Mechano-chemical coupling in double perovskites as energy related materials / D. S. Tsvetkov [et al.] // ECS Trans. – 2016. – Vol. 72. – P. 21–35. <https://doi.org/10.1149/07224.0021ecst>
41. Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides: an overview / D. S. Tsvetkov [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2022. – Iss. 12. – P. 6351–6375. <https://doi.org/10.1039/d1ta08407k>
42. Systematic evaluation of Co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+y}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanides or Y}$) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / D. Chen [et al.] // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 78. – P. 466–474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.073>
43. Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe, Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics / V. V. Kharton [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 23, iss. 9. – P. 1417–1426. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00308-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00308-4)
44. Effect of A-Site cation ordering on chemical stability, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in layered $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite / C. Bernuy-Lopez [et al.] // Materials. – 2016. – Vol. 9, № 3. – P. 154. <https://doi.org/10.3390/ma9030154>
45. Клындюк, А. И. Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева, Н. Н. Гундилович, Е. А. Чицова // Неорган. материалы. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 88–94. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010086>
46. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates // K. Conder [et al.] // Mater. Res. Bull. – 2005. – Vol. 40, iss. 2. – P. 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.009>
47. Shannon, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

References

- Perry N. H., Marrocchelli D., Bishop S. R., Tuller H. L. Understanding and controlling chemo-mechanical coupling in perovskite oxides. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 72, no. 24, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1149/07224.0001ecst>
- Istomin S. Ya., Antipov E. V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 7, pp. 686–700 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390>
- Zhang M., Jeerh G., Zou P., Lan R., Wang M., Wang H., Tao S. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices. *Materials Today*, 2021, vol. 49, pp. 351–377. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.05.004>
- Løken A., Ricote S., Wachowski S. Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes. *Crystals*, 2018, vol. 8, pp. 365. <https://doi.org/10.3390/cryst8090365>
- Nikonov A. V., Kuterbekov K. A., Bekmyrza K. Zh., Pavzderin N. B. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*, 2018, vol. 2, no. 3, pp. 274–292. <https://doi.org/10.29317/ejpfm.2018020309>

6. Jacobson A. J. Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, pp. 660–674. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>
7. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A., Kharytonau D. S., Medvedev D. A. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
8. Hanif M. B., Rauf S., Motola M., Babar Z.U.D., Li C.-J. Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications. *Materials Research Bulletin*, 2022, vol. 146, pp. 111612. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111612>
9. Hanif M. B., Motola M., Rauf S., Li C.-J., Li C.-X. Recent advancements, doping strategies and the future prospective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 428, pp. 132603. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132603>
10. Kumar V., Khandale R. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy*, 2022, vol. 156, pp. 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>
11. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. $\text{RBaCuCoO}_{5+\delta}$ (R = Nd, Sm, Gd) layered cuprocobaltites: synthesis, structure and properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 1009–1013 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036023609070031>
12. Klyndyuk A. I. New perovskite oxides $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$ (M = Fe, Cu): synthesis, structure and properties. *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, no. 2, pp. 270–274 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1063783409020103>
13. Cherepanov V. A., Aksenova T. V., Gavrilova L. Ya., Mikhaleva K. N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $\text{NdBa}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 188, no. 1, pp. 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.021>
14. Aksenova T. V., Gavrilova L. Ya., Tsvetkov D. S., Voronin V. I., Cherepanov V. A. Crystal structure and physicochemical properties of layered perovskite like phases $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 3, pp. 493–499 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036024411030022>
15. Zhuravleva T. A. Electrophysical properties of layered perovskites $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Sm, Nd) for solid oxide fuel cells. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 676–680 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1023193511060164>
16. Yao C., Zhang H., Liu X., Meng J. Investigation of layered perovskite $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 12048–12054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.206>
17. Xia W., Liu X., Jin F., Jia X., Shen Y., Li J. Evaluation of calcium codoping in double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for IT-SOFCs. *Electrochimica Acta*, 2020, vol. 364, pp. 137274. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137274>
18. Jin F., Shen Y., Wang R., He T. Double-perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 234, pp. 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.172>
19. Yin J., Yin Y., Lu J., Zhang C., Minh N., Ma Z. Structure and properties of novel cobalt-free oxides $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.30 \leq x \leq 0.70$) as cathodes of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 118, no. 25, pp. 13357–13368. <https://doi.org/10.1021/jp500371w>
20. Pang S., Su. Y., Yang G., Shen X. Enhanced electrochemical performance of Ca-doped $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoCuO}_{5+\delta}$ as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 17, pp. 21902–21907. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.301>
21. Kong X., Liu G., Yi Z., Ding X. $\text{NdBaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite oxides as cathode materials for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, pp. 16477–16483. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydenc.2015.09.006>
22. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Crystal structure, thermal expansion, and electrical properties of layered oxides $\text{LnBa}(\text{Fe,Co,Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd). *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, iss. 46, pp. 124–128 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S108765961401012X>
23. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Effect of cation deficiency on the structure and properties of layered lanthanum barium ferrocuprate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, no. 4, pp. 524–529 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036023608040074>
24. Klyndyuk A. I. Structure and charge-transport properties of $\text{LnBaCuCoO}_{5+\delta}$ (Ln = Y, Dy) cuprocobaltites. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 1014–1017 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036023609070043>
25. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Physicochemical properties of $\text{La}(\text{Ba,M})\text{CuFeO}_{5+\delta}$ (M = Sr, Ca, Mg) solid solutions. *Inorganic materials*, 2006, vol. 42, no. 4, pp. 436–442 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0020168506040182>
26. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Properties of $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ (R = Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu). *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, no. 5, pp. 550–561 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0020168506050189>
27. Klyndyuk A. I. Structure and properties of the layered compound $\text{HoBaCuCoO}_{5+\delta}$. *Inorganic Materials*, 2006, vol. 45, no. 7, pp. 806–808 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0020168509070188>
28. Klyndyuk A. I. Structure, thermal expansion, and electrical properties of the $\text{PrBaMCoO}_{5+\delta}$ (M = Cu, Fe) layered oxides. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 942–945 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0020168509080226>
29. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Structure and electrophysical properties of ferrocobaltites $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Y). *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, no. 4, pp. 657–661 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1063783409040015>
30. Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A., Tugova Ye. A. Effect of rare earth element intersubstitution on structure and properties of $(\text{Pr,Nd,Sm})\text{BaCoFeO}_{5+\delta}$ solid solutions. *Vestsi Natsyyanal'naiakademiinavuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, vol. 1, pp. 8–11. (in Russian)

31. Szpunar, I., Strandbakke R., Sørby M. H., Wachowsky S. L., Balaguer M., Tarach M., Serra J. M. Witkowska A., Dzik E., Norby T., Gazda M., Mielewczyk-Gryn. High-temperature structural and electrical properties of $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ positrodes. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 18, pp. 4044. <https://doi.org/10.3390/ma13184044>
32. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Synthesis and properties of $\text{LnBaFeCoO}_{5+\delta}$ (Ln – Nd, Sm, Gd). *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 319–324 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0020168513030084>
33. Klyndyuk A. I. Thermal and chemical expansion of $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Gd) ferrocuprates and $\text{LaBa}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuFeO}_{5+\delta}$ solid solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 9, pp. 1343–1349 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0036023607090057>
34. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Properties of perovskite-like phases $\text{LnBaCuFeO}_{5+\delta}$ (Ln – La, Pr). *Glass Physics and Chemistry*, 2008, vol. 34, no. 3, pp. 313–318 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S1087659608030127>
35. Malyshkin D., Novikov A., Ivanov I., Sereda V., Tsvetkov D., Zuev A. The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 845, pp. 156309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156309>
36. Chatterjee A., Caicedo J. M., Ballesteros B., Santiso J. In-operando study of chemical expansion and oxygen surface exchange rate in epitaxial $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ electrodes in a solid-state electrochemical cell by time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, iss. 26, pp. 12430–12439. <https://doi.org/10.1039/C8TA02790K>
37. Karen P., Gustafsson K., Linden J. $\text{EuBaFe}_2\text{O}_{5+w}$: Valence mixing and charge ordering are two separate cooperative phenomena. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, iss. 1, pp. 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.031>
38. Karen P. Synthesis and equilibrium oxygen nonstoichiometry of $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+w}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, vol. 299, pp. 122147. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122147>
39. Zuev A. Yu., Sereda V. V., Tsvetkov D. S. Defect structure and defect-induced expansion of MIEC oxides – doped lanthanum cobaltites. *ECS Transactions*, vol. 45, no. 1, pp. 63–73. <https://doi.org/10.1149/1.3701293>
40. Tsvetkov D. S., Ivanov L., Malyshkin D., Sereda V. V., Zuev A. Y. Mechano-chemical coupling in double perovskites as energy related materials. *ECS Transactions*, 2016, vol. 72, pp. 21–35. <https://doi.org/10.1149/07224.0021ecst>
41. Tsvetkov D. S., Sereda V. V., Malyshkin D. A., Ivanov I. L., Zuev A. Yu. Chemical lattice strain in nonstoichiometric oxides: an overview. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, iss. 12, pp. 6351–6375. <https://doi.org/10.1039/d1ta08407k>
42. Chen D., Wang F., Shi H., Ran R., Shao Z. Systematic evaluation of Co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 78, pp. 466–474. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.073>
43. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Patrakeeva M. V., Naumovich E. N., Marques F. M. B. Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, vol. 23, iss. 9, pp. 1417–1426. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00308-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00308-4)
44. Bernuy-Lopez C., Høydalsvik K., Einarsrud M.-A., Grande T. Effect of A-Site cation ordering on chemical stability, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in layered $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 154. <https://doi.org/10.3390/ma9030154>
45. Klyndyuk A. I., Zhuravleva Yu. Yu., Gundilovich N. N., Chizhova E. A. Structural, thermal, and electrical properties of solid solutions in the $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ system. *Inorganic Materials*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 86–92 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0020168523010089>
46. Conder K., Pomjakushina E., Soldatov A., Mitberg E. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates. *Materials Research Bulletin*, 2005, vol. 40, iss. 2, pp. 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.009>
47. Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 1976, vol. 32, pp. 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

Информация об авторах

Клындюк Андрей Иванович – кандидат химических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Журавлева Яна Юрьевна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь). E-mail: ya.yu.zhuravleva@mail.ru

Information about the authors

Klyndyuk Andrei I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Zhuravleva Yana Yu. – Postgraduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ya.yu.zhuravleva@mail.ru