

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

Маклакова Анастасия Владимировна

**Фазовые равновесия и физико-химические свойства оксидов в системах
 $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ (Ln = Sm, Gd)**

специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор В.А. Черепанов

Екатеринбург
2021

Оглавление

Введение.....	3
1 Литературный обзор	8
1.1 Фазовые равновесия в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$).....	8
1.1.1 Система SrO--CoO_x	8
1.1.2 Системы $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)	12
1.1.3 Системы $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)	18
2. Постановка задачи исследования	31
3 Синтез образцов и методы исследования	32
3.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов	32
3.2 Методика рентгеновских исследований	34
3.3 Термогравиметрический анализ	35
3.4 Методика определения абсолютного значения кислородной нестехиометрии прямым восстановлением образца в потоке водорода	37
3.5 Методика дихроматометрического титрования	37
3.6 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения.....	39
3.7 Методика измерения общей электропроводности и термо-ЭДС 4-х электродным методом	40
4. Результаты и их обсуждение	42
4.1 Графическое представление фазовых равновесия в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)	42
4.2 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$	42
4.3 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$	56
4.4 Кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$) на воздухе	69
4.5 Физико-химические свойства сложных оксидов	76
4.5.1 Термическое расширение сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) на воздухе.....	76
4.5.2 Электротранспортные свойства сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$) на воздухе	81
4.5.3 Реакционная способность твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) по отношению к материалам твердых электролитов.....	84
Заключение	87
Список сокращений и условных обозначений	89
Список литературы	91

Введение

Актуальность темы

Соединения с перовскитоподобной структурой на основе частично-замещенных сложных оксидов общего состава $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ или $\text{LnMMe}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металл) обладают уникальным комплексом физико-химических свойств. В зависимости от состава и внешних условий в этих оксидах может происходить структурное упорядочение атомов лантаноида и щелочноземельного металла (чаще всего Ba) в А подрешетке, приводящее к локализации кислородных вакансий в определенных плоскостях, и, как следствие, быстрому транспорту кислородных ионов. Высокая подвижность ионов кислорода, наряду с большими значениями электронной проводимости, устойчивость в окислительных атмосферах [1–5], делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве катодов высокотемпературных ТОТЭ, мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров [1–8].

Возможности практического использования данных материалов ставят перед исследователями задачи по разработке методов синтеза, изучению кристаллической структуры, электро-транспортных и термомеханических свойств. Кислородная нестехиометрия, которая оказывает существенное влияние на многие физико-химические свойства, сложнооксидных соединений также является объектом изучения.

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), а также кристаллической структуры кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в них.

Степень разработанности темы:

На момент начала выполнения работы в литературе были подробно описаны методы синтеза и физико-химические свойства сложных оксидов, образующихся в квазибинарных системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). Данные, касающиеся кристаллической структуры оксидов в системе SrO--CoO довольно многочисленны, но в ряде случаев противоречивы. В литературе полностью отсутствовала информация о фазовых равновесиях в квазитройных системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). В литературе имелась разрозненная информация о получении и функциональных свойствах отдельных составов (термомеханические,

электротранспортные свойства), однако данные некоторых авторов существенно разнятся и требуют уточнения.

Цели и задачи работы:

Целью данной работы является изучение фазовых равновесий, установление влияния состава на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и физико-химические свойства сложных оксидов на основе РЗЭ (Sm, Gd), стронция и кобальта. Для достижения указанной цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Определить области гомогенности твердых растворов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) и их кристаллическую структуру;
2. Получить зависимости параметров элементарных ячеек сложных оксидов от концентрации заместителя;
3. Определить фазовые равновесия в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) и построить соответствующие диаграммы состояния при 1100°C на воздухе;
4. Построить температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) на воздухе;
5. Вычислить коэффициент термического расширения для однофазных сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$. Исследовать химическую совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$; $y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$);
6. Получить зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) в интервале температур $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе.

Научная новизна:

1. Уточнены области гомогенности и структурные параметры сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;
2. В результате систематических исследований фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;
3. Впервые получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$), $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ от температуры;

4. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ в широком интервале температур на воздухе;
5. Впервые получены зависимости общей электропроводности $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ от температуры;
6. Впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$, $y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$).

Практическая и теоретическая ценность:

Построенные изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе родственных и более сложных систем.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при выборе конкретных составов и условий синтеза материалов электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, газовых сенсоров.

Значения электротранспортных характеристик, КТР оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), а также сведения об их химической совместимости с электролитами могут быть использованы для оценки их возможного применения в различных электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования:

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической, глицерин-нитратной технологиям и с помощью метода соосаждения. Определение фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометрах Equinox-3000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\theta=10^\circ\text{--}90^\circ$, шагом 0.012°), Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\theta=20^\circ\text{--}90^\circ$, шагом 0.01° и выдержкой в точке 2 секунды) и Дрон-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\theta=20^\circ\text{--}120^\circ$, с шагом $0.01\text{--}0.04^\circ$, с выдержкой в точке 10 сек) при 25°C на воздухе. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНиМ, УрФУ). Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2008”. Термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH. в интервале температур $25\text{--}1100^\circ\text{C}$. Определение абсолютного значения кислородного дефицита проводили методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-

восстановительного титрования. Измерения общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС проводили 4-х контактным методом на постоянном токе в интервале температур 25–1000°C. Измерения термического расширения керамических образцов проводились на dilatометре DIL 402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в интервале температур 30–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 2°C/мин. Химическую совместимость сложных оксидов по отношению к материалу электролита изучали методом контактных отжигов в температурном интервале 800–1100°C на воздухе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;
2. Значения ширины областей гомогенности и структурные параметры твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$);
3. Функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры для сложных оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$);
4. Зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) от температуры;
5. Значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложноокисных фаз, образующихся в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) с материалами твердого электролита топливного элемента.

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы цитирования WOS и Scopus, и 26 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Степень достоверности и апробация работы:

При проведении измерений использовали современное высокоточное оборудование. Данные, полученные разными методами и/или в нескольких параллелях, совпадают или хорошо коррелируют между собой, что гарантирует достоверность результатов. В целом, полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе. Основные результаты, полученные в работе, доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Российская молодежная научная конференция “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”, Екатеринбург, 2017-2020; Всероссийская

конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 2017-2019, Нижний Новгород; Всероссийская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017-2019; 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), Ekaterinburg, Russia, 2018; 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2020; VI Международная молодежная научная конференция ФТИ, Екатеринбург, 2017, 2019.

Работа выполнялась в рамках проекта РФФИ «Стронций-замещенные кобальтиты РЗЭ (Pr, Gd): фазовые равновесия, реальная структура, функциональные свойства» (грант № 19-33-90058 Аспиранты) и гранта Министерства науки и образования РФ (Соглашение № 075-15-2019-1924).

Структура и объём работы:

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 100 страницах, работа содержит 32 таблицы, 62 рисунка, список литературы 127 наименований.

1 Литературный обзор

1.1 Фазовые равновесия в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)

1.1.1 Система SrO--CoO_x

Система SrO--CoO_x была подробно изучена в работах [5–28]. По результатам РФА установлено, что в данной системе образуются кобальтиты стронция следующих составов: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$, и $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$.

Кобальтит стронция $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ был получен по стандартной керамической [5–13, 17, 18], нитрат-цитратной технологиям [16]. Согласно данным литературы общая формула $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ описывает ряд фаз, существенно отличающихся содержанием кислорода, образование которых зависит от условий синтеза (T и P_{O_2}) [5–17].

Кристаллическая структура образующихся фаз $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ($2.29 \leq 3-\delta \leq 2.8$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода была подробно исследована в работе [5] (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Условия термической обработки и структура сложного оксида $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

Состав	Условия синтеза		Время, ч	Кристаллическая структура	Параметры решётки
$\text{SrCoO}_{2.29}$	1200°C	N_2	6	Перовскит	$a = 3.912 \text{ \AA}$ [5]
$\text{SrCoO}_{2.34}$	1100°C	N_2	12	Перовскит+браунмиллерит	—
$\text{SrCoO}_{2.42}$	1000°C	N_2	24	Браунмиллерит	—
$\text{SrCoO}_{2.46}$	900°C	Воздух	24	Браунмиллерит	—
$\text{SrCoO}_{2.5}$	800°C	O_2	24	Браунмиллерит	$a = 5.476 \text{ \AA}$, $b = 15.769 \text{ \AA}$, $c = 5.548 \text{ \AA}$ [8, 12, 16]
$\text{SrCoO}_{2.6}$	400°C	O_2	84	Перовскит+браунмиллерит	—
$\text{SrCoO}_{2.68}$	300°C	O_2	84	Перовскит	—
$\text{SrCoO}_{2.78}$	300°C	$\text{O}_2/ 250 \text{ атм}$	48	Перовскит	—
$\text{SrCoO}_{2.8}$	300°C	$\text{O}_2/ 500 \text{ атм}$	24	Перовскит	—
SrCoO_3	1000°C	O_2	24	Перовскит	$a = 3.836 \text{ \AA}$ [10, 12]

По данным [20] недопированный $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ не может существовать при относительно низких температурах на воздухе из-за особенностей кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии: при этих условиях образуется $\text{SrCoO}_{2.5}$ со структурой браунмиллерита, который разлагается на $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ и небольшое количество Co_3O_4 . Структурные фазовые переходы для кислород-дефицитного $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ в зависимости от T и P_{O_2} подробно изучены в работах [5, 9, 13] (рисунок 1.1).

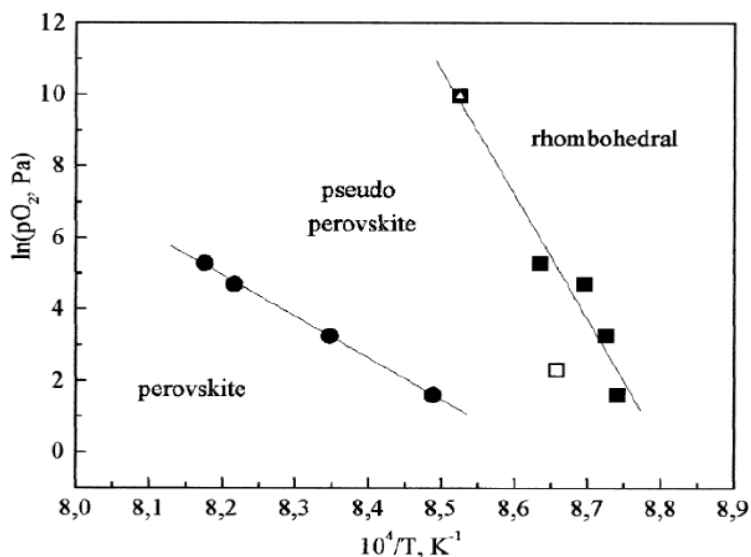


Рисунок 1.1 Фазовая диаграмма $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ (■ ● данные [13], △ [5], □ [9])

В качестве примера на рисунке 1.2 представлена рентгенограмма сложного оксида $\text{SrCoO}_{2.5}$ со структурой браунмиллерита [16].

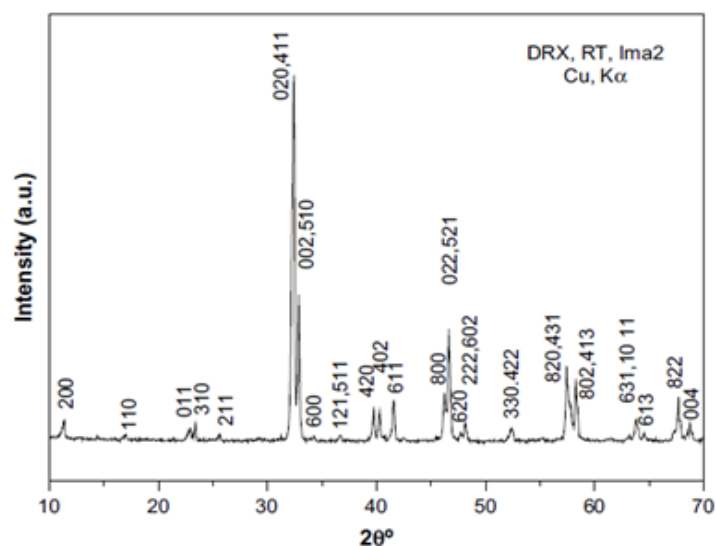


Рисунок 1.2 – Рентгенограмма образца $\text{SrCoO}_{2.5}$ [16]

Термическое расширение образца $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ исследовано в интервале температур 25 – 1000°C на воздухе (рисунок 1.3) [16]. Немонотонный характер температурной зависимости относительного линейного расширения связан с изменениями структуры от орторомбической к гексагональной и от гексагональной к кубической при 560°C и 918°C соответственно [16].

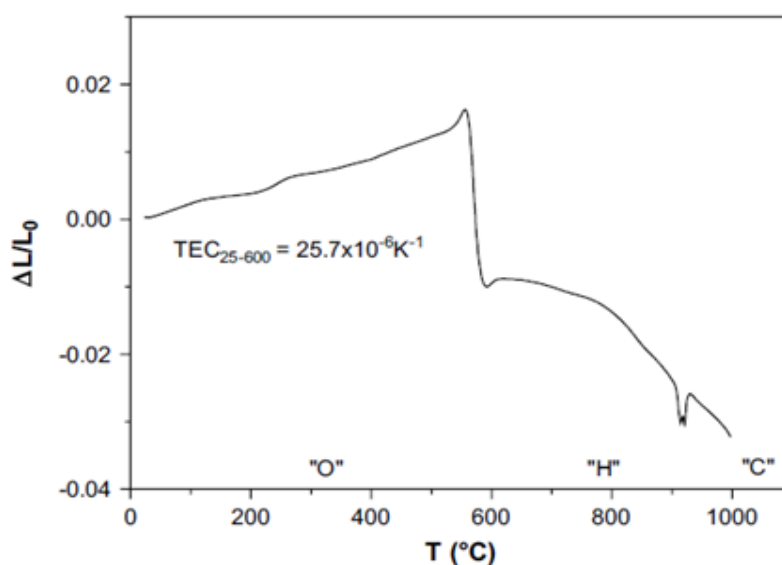


Рисунок 1. 3 – Зависимость относительного линейного расширения образца $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе [16]

Величина кислородной нестехиометрии оказывает существенное влияние на физико-химические свойства кобальтита стронция: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ является ферромагнетиком с температурой Кюри -51°C [10] или 7°C [12], а $\text{SrCoO}_{2.5}$ проявляет антиферромагнитные свойства с $T_N = 297^\circ\text{C}$ [8]. Согласно [10, 22], кубический кобальтит стронция SrCoO_3 является металлическим проводником при температуре выше 950°C , тогда как $\text{SrCoO}_{2.5}$ проявляет полупроводниковые свойства.

Содержание кислорода в SrCoO_x уменьшается с ростом температуры и при понижении парциального давления кислорода (рисунок 1.4) [22].

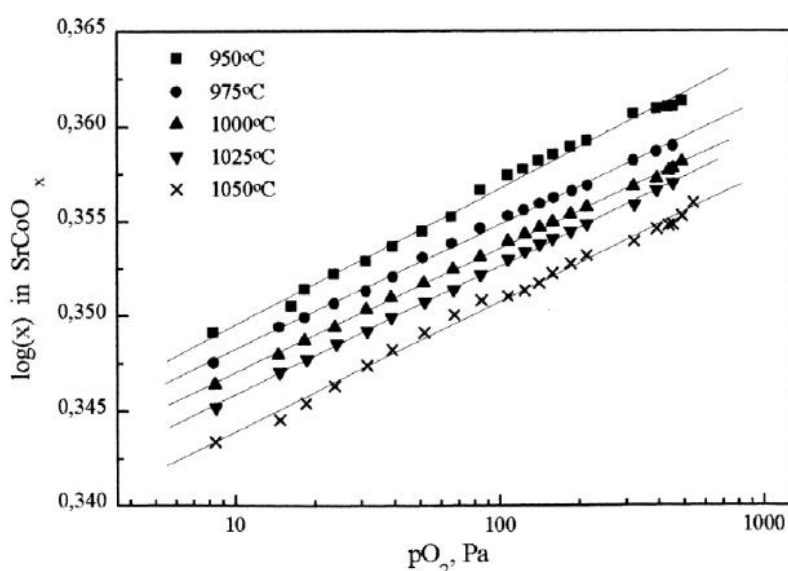


Рисунок 1.4 – Равновесные значения содержания кислорода (x) в SrCoO_x в зависимости от P_{O_2} при различных температурах [22]

Общая электропроводность кобальтита стронция возрастает при увеличении температуры и с ростом содержания кислорода, что соответствует полупроводниковому p -типу проводимости. На температурных зависимостях проводимости, полученных в режимах нагревания и охлаждения, авторами [16, 17] зафиксирован гистерезис, который связан со структурными переходами, характерными для $\text{SrCoO}_{3-\delta}$.

Сложный оксид $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ также обладает широкой областью гомогенности по кислороду $0.94 < \delta < 1.22$. В зависимости от условий синтеза были получены сложные оксиды с различными значениями содержания кислорода [23]: $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{5.78}$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{5.94}$ и $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{6.06}$ (таблица 1.2).

Рентгенографические и нейтронографические исследования показали, что содержание кислорода оказывает влияние на кристаллическую структуру $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$: при $\delta > 1$ оксид имеет орторомбическую симметрию (пр. гр. $Immm$), а при $\delta < 1$ – тетрагональную (пр. гр. $I4/mmm$) [23].

Таблица 1.2 – Условия термической обработки и структура кобальтита $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ [23]

Условия синтеза	Параметры ячейки			Содержание кислорода, $3-\delta$
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	
Закалка с 1200°C Воздух	3.864	11.435	20.233	5.78
Отжиг при 1000°C , O_2 Закалка с 713 K	3.838	11.492	20.099	5.94
Отжиг при 1000°C , O_2 Закалка с 200°C	3.830	3.830	20.075	6.06

Возможность образования кобальт-дефицитного оксида $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ на воздухе ниже 927°C подтверждена в работе [18]. $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ кристаллизуется в гексагональной ячейке пространственной группы $R32$, с параметрами: $a = 9.5035 \text{\AA}$, $c = 12.3966 \text{\AA}$.

1.1.2 Системы $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)

Установлено, что в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) в температурном интервале $700^\circ\text{C} \leq T \leq 1300^\circ\text{C}$ образуется единственное соединение со структурой перовскита LnCoO_3 [29]. Образование оксидов со структурой типа Раддлсдена-Поппера $\text{Ln}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ln}_3\text{Co}_2\text{O}_7$, Ln_2CoO_4 не наблюдается. Отсутствие фаз со структурой K_2NiF_4 объясняется сопоставлением ионных радиусов и факторов толерантности. Расчёт критериев стабильности показывает, что соединения Ln_2CoO_4 устойчивы только для лантана, празеодима и неодима. Начиная с самария, структурный тип K_2NiF_4 не реализуется [30].

Согласно литературным данным кобальтиты самария и гадолиния могут быть получены методом полимерно-солевых композиций [31–35], методом синтеза из расплавов [36], методом соосаждения [37–42] и по реакции твердофазного синтеза [29, 30, 43–50] на воздухе или в атмосфере кислорода. Наблюдаемое в ряду от лантана к гадолинию замедление скорости синтеза кобальтитов было объяснено с точки зрения размерного эффекта [50].

На рисунке 1.5 представлены рентгенограммы смеси оксидов Gd_2O_3 и Co_3O_4 , полученные после отжига при температурах $500 - 650^\circ\text{C}$. Видно, что формирование фазы

кобальтита $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ происходит при температуре выше 600°C [32]. Прокаливание от 610 до 640°C приводит к улучшению кристалличности порошка, однако на рентгенограмме наблюдаются также рефлексы, характерные для фаз Gd_2O_3 и Co_3O_4 . Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к образованию однофазного кобальтита гадолиния $\text{GdCoO}_{3-\delta}$.

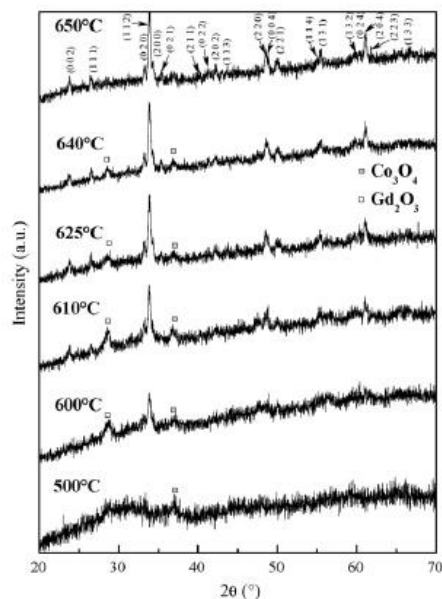


Рисунок 1.5 – Рентгенограммы образцов, полученных при изучении процесса кристаллизации $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ в интервале температур от 500 до 650°C [32]

Однофазный кобальтит самария $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ был получен твердофазным синтезом при температурах 1080°C и 1200°C, при температурах выше 1300°C образец инконгруэнтно плавится, распадаясь на Sm_2O_3 и расплав [46].

На рисунке 1.6 представлено относительное уменьшение массы прекурсора при образовании (a) $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ [35] и (b) $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ [31] в зависимости от температуры.

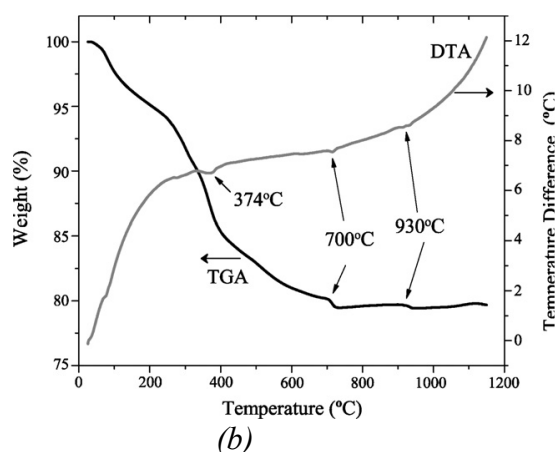
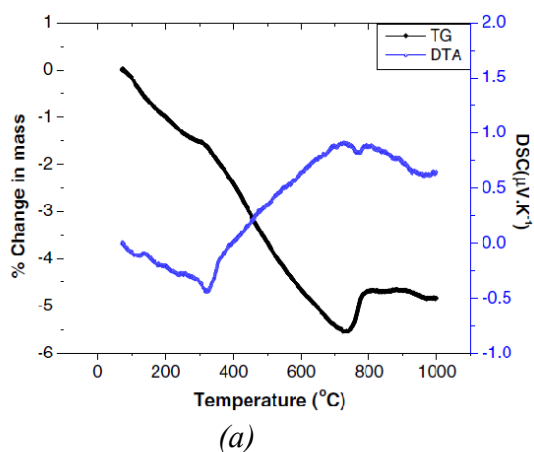


Рисунок 1.6 – ТГА и ДТА кривые для прекурсора при образовании $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ (a) [35] и $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ (b) [31]

Уменьшение массы прекурсора вплоть до 374°C связано с десорбцией воды из нитратов самария, стронция и кобальта. При температуре 374°C на кривых ДТА наблюдается эндотермический пик, характерный для начала протекания реакции разложения исходных компонентов. Второй эндотермический пик соответствует температуре формирования кобальтита самария. Температура образования $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ из соответствующих оксидов составила 700°C, что согласуется с данными РФА. Однако, однофазным сложный оксид может быть получен при температурах выше 900°C.

В подавляющем большинстве случаев кобальтиты самария и гадолиния описывают структурой перовскита с орторомбическими искажениями [34, 37, 38, 40, 44, 46, 51, 52], однако пленочный образец кобальтита гадолиния GdCoO_3 , полученный при 650°C, обладал кубической структурой [39]. Параметры элементарных ячеек для $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Параметры элементарных ячеек для $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) [34, 37–40, 44, 46, 51, 52]

Состав	пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Ссылка
$\text{SmCoO}_{3-\delta}$	$Pbnm$	5.289	5.352	7.503	[44]
		5.294	5.352	7.504	[51]
		5.283	5.350	7.496	[52]
$\text{GdCoO}_{3-\delta}$	$Pnma$	5.234	5.406	7.458	[34]
	$Pbnm$	5.228	5.387	7.465	[37, 38, 40, 46]
	$Pm3m$	5.330	7.375	5.180	[39]

На рисунке 1.7 представлена рентгенограмма сложного оксида GdCoO_3 и структурная модель [38].

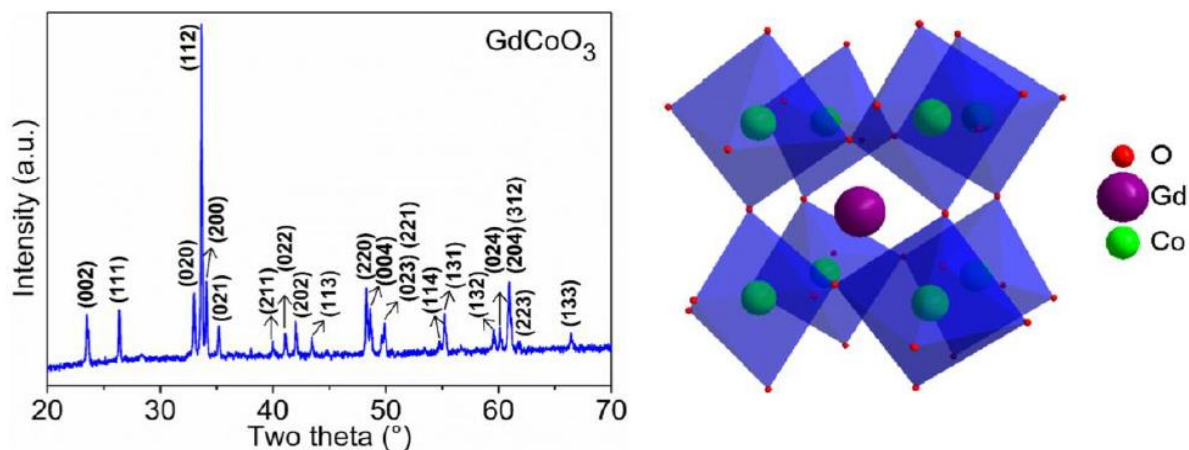


Рисунок 1.7 – Рентгеновские данные и кристаллическая структура для $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ [38]

Фазовые равновесия в системах Ln-Co-O ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Sm}$) при различных значениях P_{O_2} были подробно изучены в работах [29, 34]. По результатам исследований были построены изобарно-изотермический срезы диаграмм состояния. На рисунке 1.8 в качестве примера приведена фазовая диаграмма Gd-Co-O при 1100°C на воздухе [34].

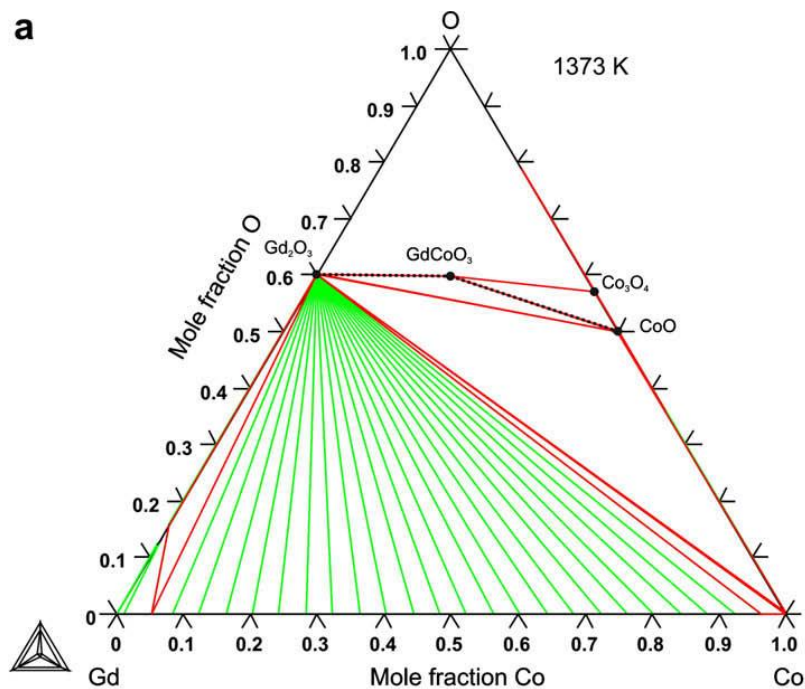


Рисунок 1.8 – Изотермический разрез фазовой диаграммы Gd-Co-O при 1100°C на воздухе [34]

По характеру термической устойчивости кобальтиты GdCoO_3 и SmCoO_3 отличаются друг от друга. Кобальтит самария обладает инконгруэнтным типом плавления, в то время как

кобальтит гадолиния диссоциирует на исходные оксиды в твёрдом состоянии до появления жидкой фазы. Согласно данным термического анализа кобальтит гадолиния термически диссоциирует на простые оксиды Gd_2O_3 и CoO при температуре $1280^\circ C$ (рисунок 1.9). При сравнении диаграмм плавкости видно, что с возрастанием порядкового номера РЗЭ термическая устойчивость $LnCoO_3$ уменьшается, а температура солидуса увеличивается [30].

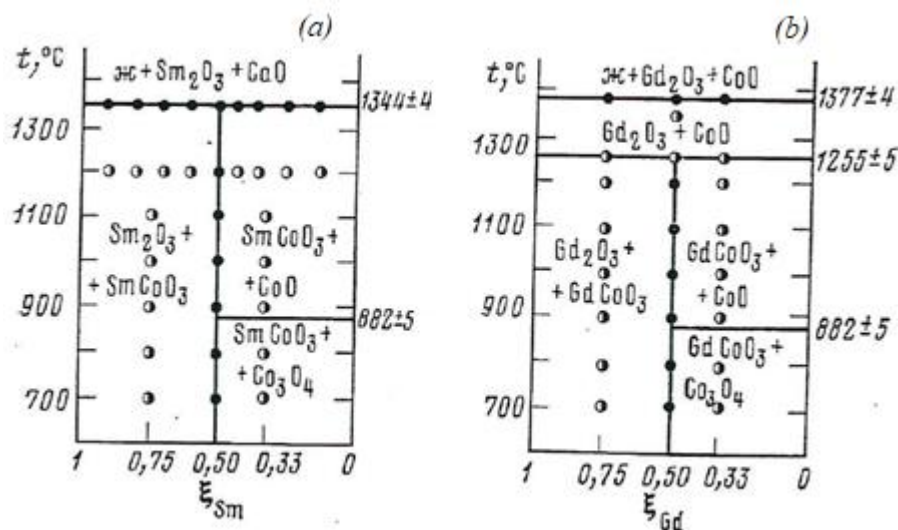


Рисунок 1.9 – Диаграммы плавкости систем $Ln-Co-O$ ($Ln-Sm$ (a), Gd (b)) [30]

Кислородная нестехиометрия $GdCoO_{3-\delta}$ была исследована авторами [33]. По данным восстановления в токе водорода значения абсолютной нестехиометрии δ для $GdCoO_{3-\delta}$ составили 0.67 и 0.82 при температурах $390^\circ C$ и $500^\circ C$ соответственно. Однако надежность результатов вышеупомянутых исследований вызывает сомнения. Для кобальтитов родственных РЗЭ (Sm , Pr) содержание кислорода близко к стехиометричному. К сожалению Байкер и соавторы не приводят температурные зависимости содержания кислорода или данные окислительно-восстановительного титрования для сравнения результатов.

Температурная зависимость относительного удлинения $GdCoO_3$ при $P_{O_2} = 0.21$ атм в интервале температур $200 - 1000^\circ C$ представлена на рисунке 1.10 [31].

Средний коэффициент КТР принимает меньшее значение при низких температурах, максимальные значения наблюдаются в температурном интервале $350 - 600^\circ C$. Изменение наклона дилатометрической кривой в температурном интервале $350 - 600^\circ C$ авторами объясняется расширением решётки, обусловленного выходом кислорода в газовую фазу и образованием кислородных вакансий. Коэффициент термического расширения (КТР) составил $16 \times 10^{-6} K^{-1} - 25 \times 10^{-6} K^{-1}$.

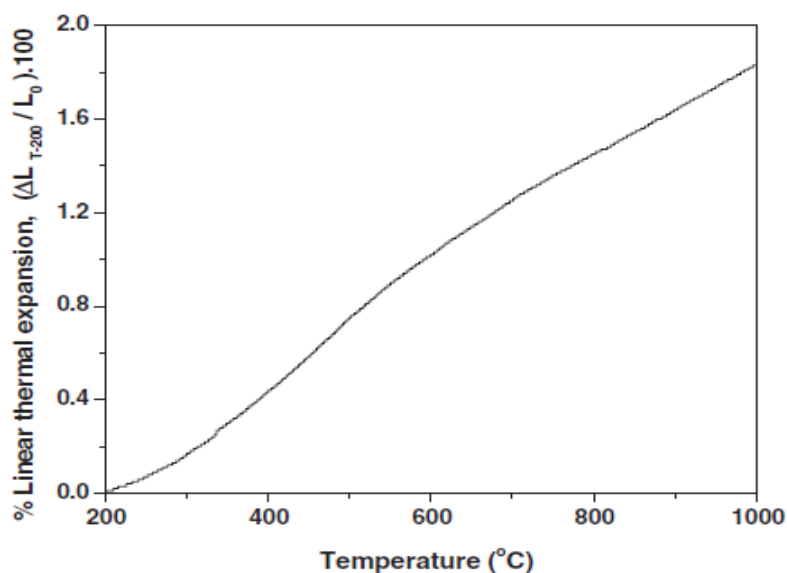


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость линейного расширения образца GdCoO_3 на воздухе [31]

Исследования электропроводности кобальтитов SmCoO_3 и GdCoO_3 были проведены двух- и четырехконтактными методами на воздухе, а также в атмосферах кислорода и углекислого газа [31, 32, 36, 37, 40, 53]. Зависимости, полученные разными авторами, хорошо согласуются между собой. Температурная зависимость общей электропроводности в координатах $\ln(\sigma) - 1000/T$ для GdCoO_3 по данным [31] приведена на рисунке 1.11.

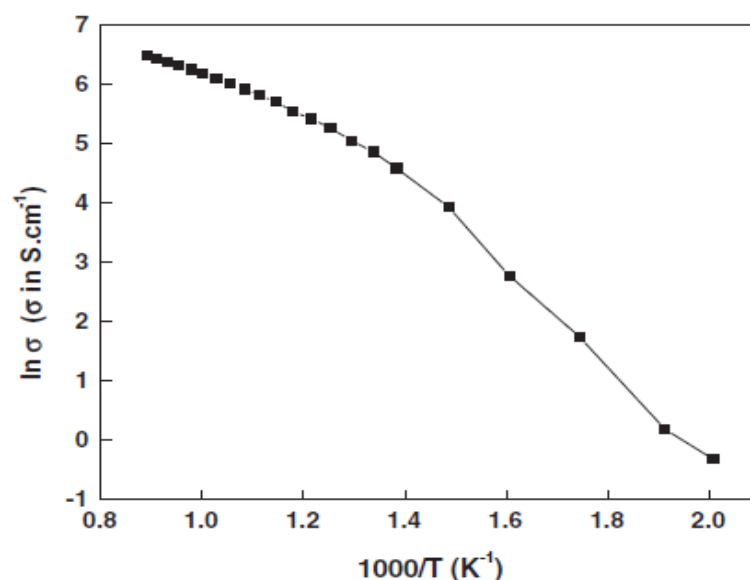


Рисунок 1.11 – Электрическая проводимость GdCoO_3 , спечённого при 1200°C [31]

Изменение наклона кривой при температуре 400°C авторы связывают с изменением механизма проводимости [31]. Рассчитанные значения энергии активации в низко- и высокотемпературных областях, составляют 0.3 и 0.1 эВ соответственно.

1.1.3 Системы $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)

Твёрдые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Анализ литературных данных показал, что синтез перовскитов на основе кобальтита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) возможен различными методами: через жидкие прекурсоры [54–68] и по стандартной керамической технологии [69–88].

По данным [56] область существования гадолиний-замещенных твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ лежит в интервале составов $0 \leq x \leq 1$, что противоречит результатам Такеда: $0 \leq x \leq 0.7$ [74]. Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ получены по стандартной керамической технологии в интервале составов $0.5 \leq x \leq 0.9$ [40] и $0 \leq x \leq 0.9$ [76].

Структура полученных сложных оксидов анализировалась в работах [62, 65, 67, 79, 80, 89–92]. По данным группы австралийских ученых [24, 62, 80, 89, 90] тип перовскитоподобной структуры $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ существенно зависит от содержания Sr (рисунок 1.12).

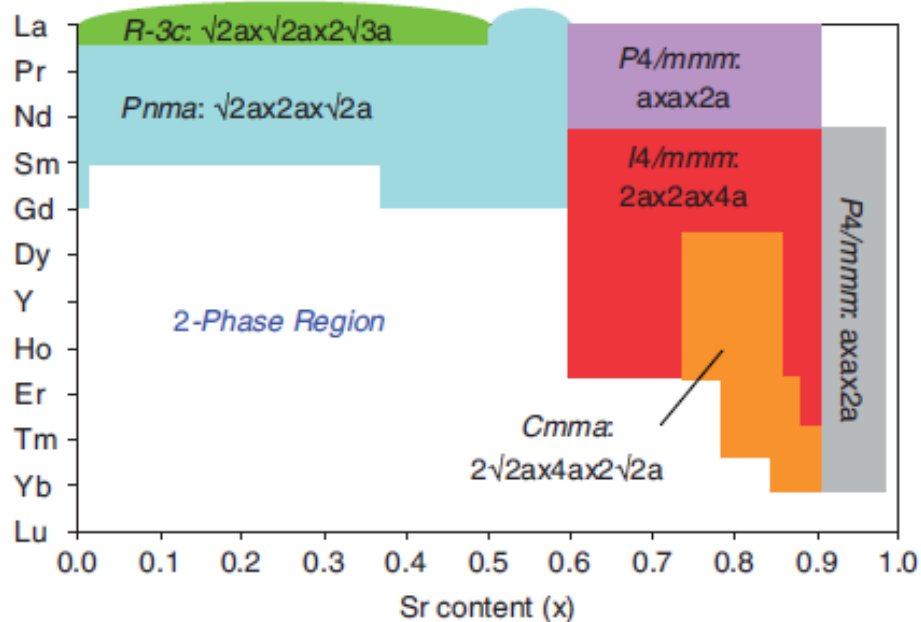


Рисунок 1.12 – Диаграмма фаз перовскитоподобных структур $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ при 27°C [80]

По данным диаграммы, приведенной на рисунке 1.12 [80], $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ может быть получен с тремя типами структуры: при $0 \leq x \leq 0.6$ две тетрагональные с пр. гр. $P4/mmm$ ($a_p \times a_p \times 2a_p$) и с пр. гр. $I4/mmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 4a_p$) и орторомбическая с пр. гр. $Pnma$ ($\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$). Для гадолиний-замещённых образцов область гомогенности орторомбической структуры делится на два интервала: $0 \leq x \leq 0.02$, $0.37 \leq x \leq 0.6$. Полученные результаты не согласуются с данным Истомина и соавторов [77]. Авторами [77] были получены твёрдые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm–Tm}$ в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.5$

на воздухе при 1150°C. Твёрдые растворы, образующиеся в вышеупомянутом ряду кристаллизуются в тетрагональной и кубической ячейках. Сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0.5$ для $\text{Ln} = \text{Sm}$ и $x \leq 0.2$ для $\text{Ln} = \text{Gd}$) кристаллизуются в структурном типе орторомбически искаженного перовскита. Стабильность перовскитоподобной структуры уменьшается с уменьшением иона лантанида Ln^{3+} .

Сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с большим содержанием стронция имеют тетрагональную сверхструктуру $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$. При анализе рентгеновских данных установлено влияние концентрации стронция на кристаллическую структуру сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.67 \leq x \leq 0.9$): при увеличении содержания ионов Sr^{2+} происходит понижение интенсивности пиков, отвечающих сверхструктуре (рисунок 1.13) [62].

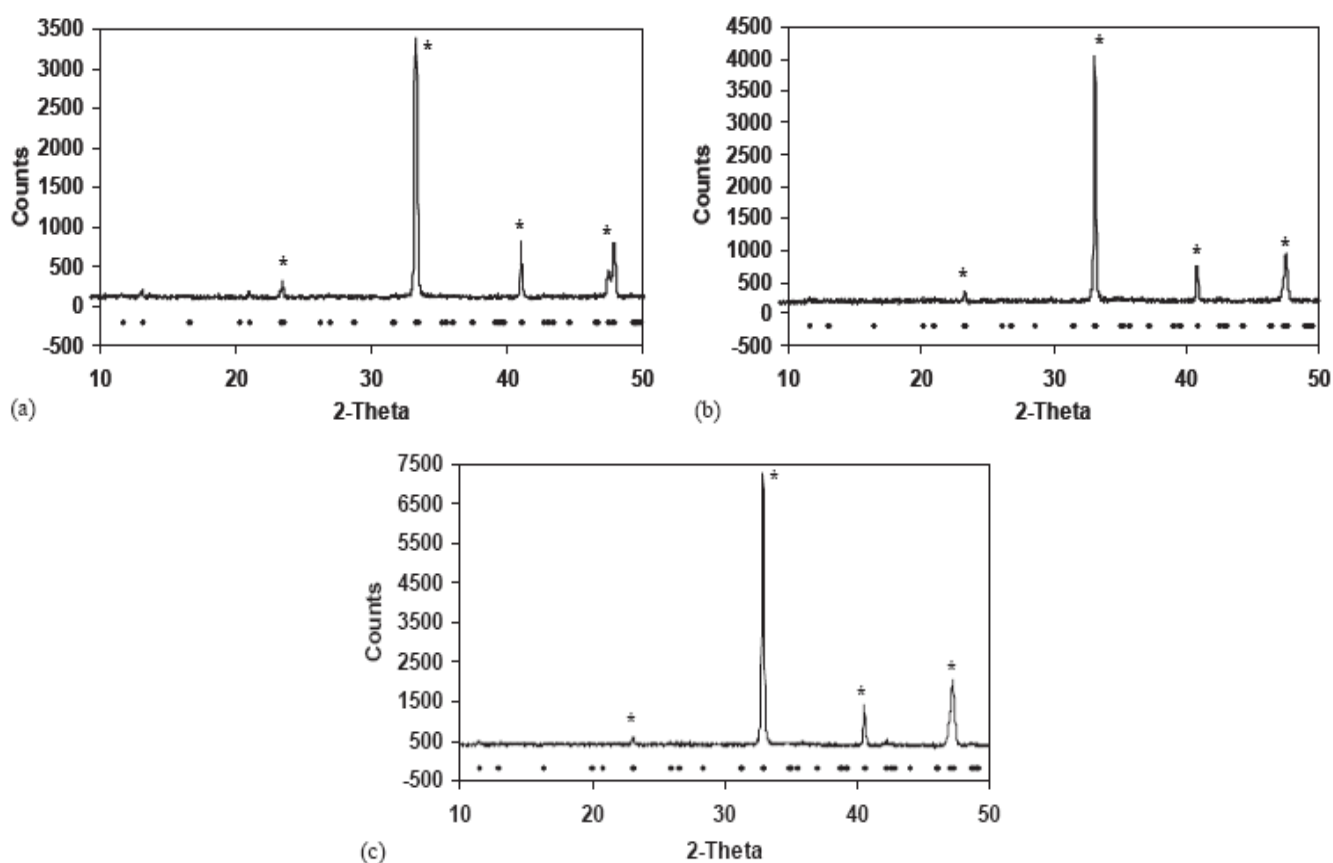


Рисунок 1.13 – Рентгенограммы $\text{Sr}_{0.67}\text{Sm}_{0.33}\text{CoO}_3$ (a), $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CoO}_3$ (b), $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{CoO}_3$ (c) [62]

Параметры элементарных ячеек для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) представлены в таблице 1.4 [56, 62, 63, 70, 76, 77, 82].

Таблица 1.4 — Параметры элементарной ячейки для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [56, 62, 63, 70, 76, 77, 82]

Ln	x	Структура	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Ссылка
Sm	1	Орторомбическая	5.357(1)	5.294(1)	7.513(2)	[76]
	0.9		5.363(1)	5.298(2)	7.518(3)	
	0.8		5.361(1)	5.371(2)	7.577(2)	
	0.7		5.366(1)	5.377(2)	7.583(1)	
	0.6		5.369(2)	5.389(2)	7.588(2)	
	0.5		5.367(2)	5.406(1)	7.588(1)	
			5.366(7)	5.370(9)	7.587(3)	[63]
			5.366(1)	5.398(1)	7.585(1)	[82]
	0.4	Кубическая	3.8086(5)	–	–	[76, 77]
			3.8178(5)	–	–	[77]
			3.823(2)	–	–	[62]
	0.3	Кубическая	3.8306(1)	–	–	[77]
		Тетрагональная	7.6724(4)	–	15.3983(11)	[62]
	0.2	Кубическая	3.846(2)	–	–	[76]
			3.8407(3)	–	–	[77]
		Тетрагональная	7.6847(4)	–	15.427(1)	[88]
	0.1	Тетрагональная	7.6968(8)	–	15.4672(16)	[62]
		Кубическая	3.848(2)	–	–	[76]
			3.8531(4)	–	–	[77]
Gd	0.75	Орторомбическая	5.256(1)	5.413(1)	7.461(1)	[56]
	0.7		5.252(1)	5.389(1)	7.493(2)	[70]
	0.5		7.5833(8)	–	15.304(2)	[56, 77]
	0.5	Кубическая	3.805	–	–	[56]
	0.4	Тетрагональная	7.6149(7)	–	15.341(2)	[77]
	0.3		7.644(1)	–	15.367(3)	[77]
	0.25		3.849(1)	–	3.846 (1)	[56]
	0.2		7.6720(5)	–	15.4232(1)	[62]
			7.684(3)	–	15.402(1)	[88]
			Кубическая	3.8390(6)	–	–
	0.1	Тетрагональная	7.6900(3)	–	15.4210(8)	[62]
			3.8428(1)	–	7.7203	[93]
		Кубическая	3.8454(3)	–	–	[77]

Возрастание параметров элементарной ячейки при увеличении концентрации стронция связано с размерными эффектами ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.24 \text{ \AA}$, $r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.107 \text{ \AA}$) [94].

На структуру оксида $\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ значительное влияние оказывает температура [69]. При температурах выше 1200°C данное соединение обладает кубической перовскитоподобной структурой со статистическим распределением атомов стронция и гадолиния в кристаллической решетке (рисунок 1.14 *b*). Медленное охлаждение образца до 1090°C приводит к упорядочению катионов Gd/Sr в А-подрешетке и изменению структуры до тетрагональной (рисунок 1.14 *a*).

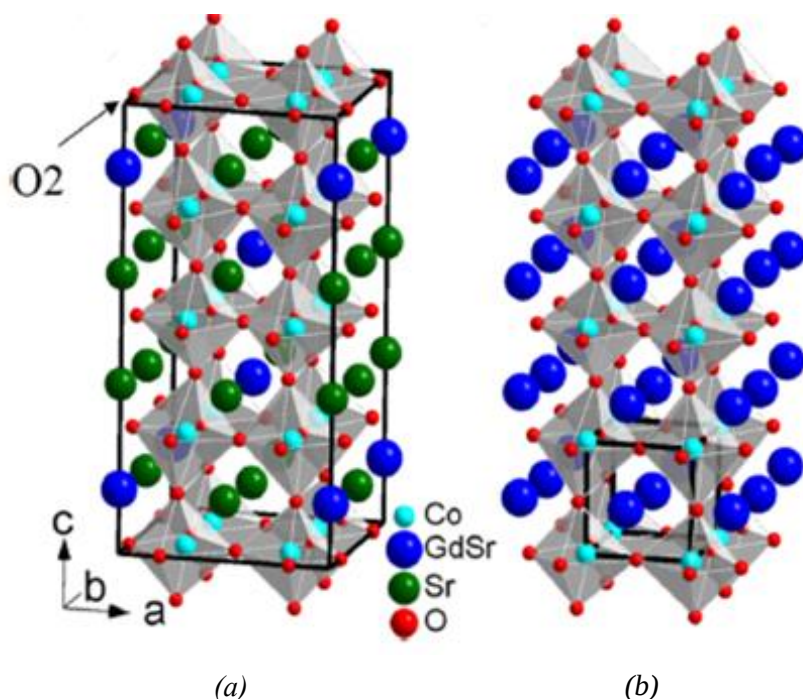


Рисунок 1.14 – Кристаллическая структура (*a*) упорядоченного по А-подрешётке и (*b*) неупорядоченного $\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ [69]

Содержание кислорода для образцов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), приведенное к комнатной температуре, по данным [24, 58, 62, 71, 72, 84, 92] представлено в таблице 1.5.

Таблица 1.5 — Содержание кислорода в сложных оксидах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [24, 58, 62, 71, 72, 84, 86, 88, 92]

Ln	x	$3-\delta$	Источник
Sm	0.05	2.8	[24]
	0.5	2.86	[84]
	0.1	2.76	[62]

Продолжение таблицы 1.5

Ln	x	$3-\delta$	Источник
Sm	0.2	2.79	[62]
	0.33	2.8	
Gd	0.05	2.78	[58]
	0.1	2.76	[62]
		2.67	[71]
	0.2	2.72	[62]
		2.63	[71, 72, 86, 88]
	0.33	2.82	[62]
	0.6	3.00	[92]

В работе [62] отмечено незначительное влияние концентрации РЗЭ на величину содержания кислорода ($3-\delta$) в $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, что хорошо согласуется с данными [92]. На рисунке 1.14 представлены температурные зависимости содержания кислорода в $Sr_{0.4}Ln_{0.6}CoO_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$). Видно, что содержание кислорода остается практически неизменным вне зависимости от радиуса лантаноида вплоть до температуры $\sim 400^\circ C$.

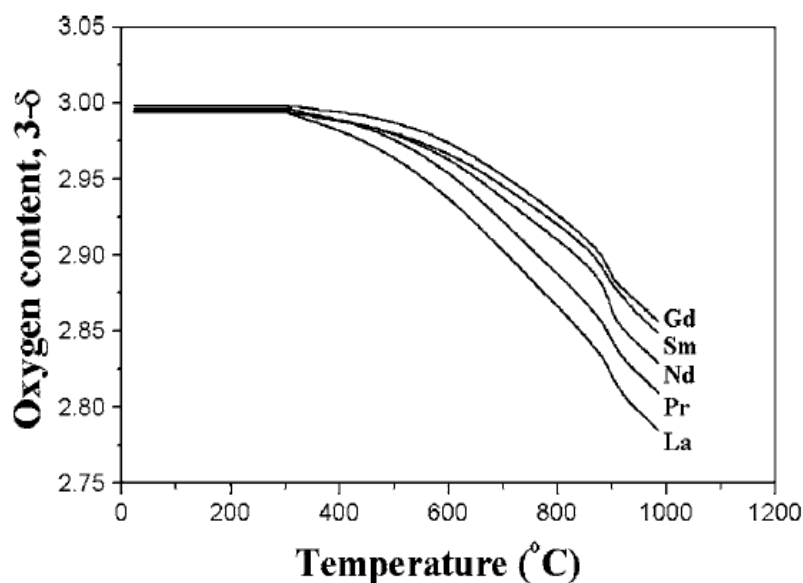


Рисунок 1.15 – Кривые ТГА для $Ln_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$) [92]

Зависимость общей электропроводности оксидов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе была исследована в работах [40, 54, 56, 63, 65, 69–71, 74, 76, 81, 83, 86]. Электропроводность сложных оксидов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) определяется дефектной

структурой и зависит от давления кислорода P_{O_2} , температуры, природы катионов в А-позиции и степени замещения.

Для сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) была отмечена немонотонная зависимость электрической проводимости от состава твердого раствора [76]. Введение самария в кобальтит стронция $SrCoO_{3-\delta}$ приводит к увеличению общей электропроводности, которая достигает максимального значения 1820 См/см при $x = 0.5$ и $T = 25^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение концентрации самария приводит к резкому снижению электропроводности образцов. Аналогичная немонотонность в изменении электротранспортных свойств отмечена для $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1$) [54] (рисунок 1.16).

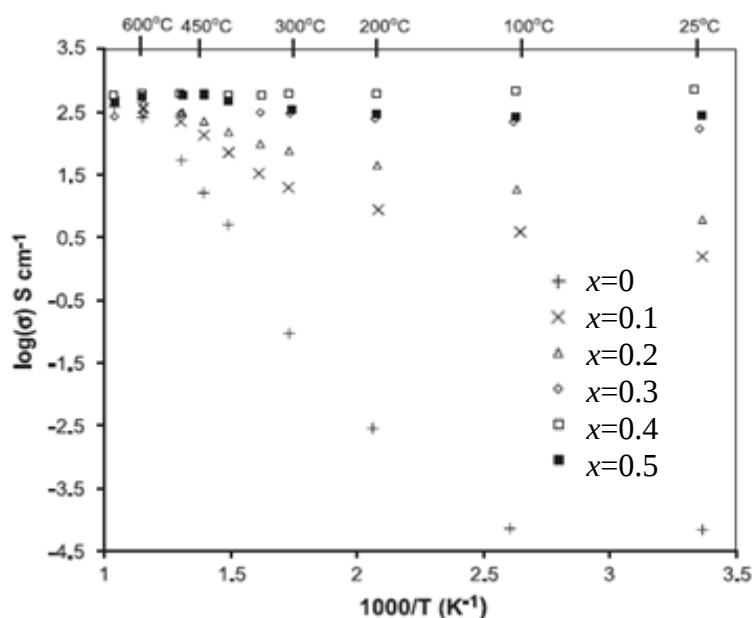


Рисунок 1.16 – Зависимости общей электропроводности для образцов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ от обратной температуры [54]

Для материалов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ с $x \geq 0.8$ наблюдается увеличение электропроводности с ростом температуры, что свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости. При содержании РЗЭ $x \leq 0.8$ зафиксировано изменение типа проводимости от полупроводникового к металлическому [54, 76].

Значение энергии активации проводимости для упорядоченных образцов $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ и $Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$ составляет 0.05 – 0.1 эВ [65].

На рисунке 1.17 демонстрируются температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$). Видно, что при увеличении температуры коэффициент термо-ЭДС меняет знак с отрицательного на положительный. Для разупорядоченных фаз температура перехода и максимальные значения, существенно выше,

чем для оксидов с упорядоченной структурой. Подобное поведение авторы связывают с большей концентрацией подвижного кислорода в метастабильных кубических кобальтитах, по сравнению с устойчивыми упорядоченными. Коэффициент Зеебека для образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.7 - 0.9$) увеличивается с ростом температуры [71].

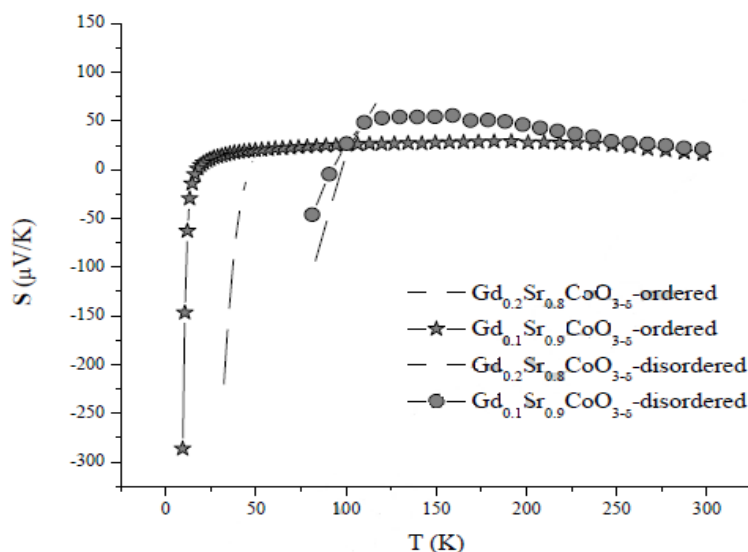


Рисунок 1.17 – Температурная зависимость коэффициента Зеебека для упорядоченных и неупорядоченных образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$) [71]

Авторами [54, 63, 69, 71, 81] были исследованы термомеханические свойства $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) при $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. На рисунке 1.18 приведены температурные зависимости относительного линейного расширения для $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [54].

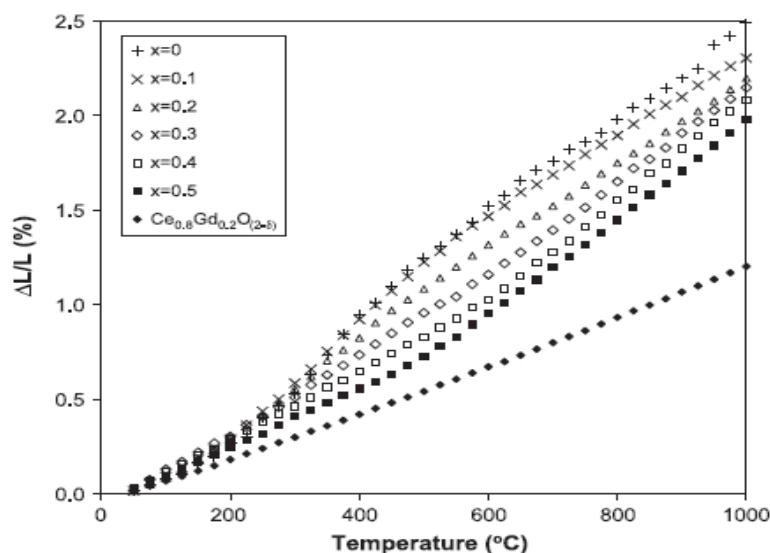


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости относительного линейного расширения образцов $\text{Gd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ на воздухе [54]

Нелинейный характер температурных зависимостей относительного линейного расширения обусловлен изменением кислородной нестехиометрии и средней степени окисления кобальта при увеличении температуры.

Значения средних КТР образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ представлены в таблице 1.6 [54, 76].

Таблица 1.6 — Значения коэффициентов термического расширения керамических образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_3$ в температурном интервале 25 – 1000°C [54, 76]

<i>Состав</i>	<i>$\text{КТР} \times 10^{-6}, ^\circ\text{K}^{-1}$</i>	<i>Ссылка</i>
$\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{CoO}_3$	21.0	[76]
$\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CoO}_3$	19.2	
$\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{CoO}_3$	20.4	
$\text{Sr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{CoO}_3$	22.0	
$\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_3$	20.5	
$\text{Sr}_{0.4}\text{Sm}_{0.6}\text{CoO}_3$	19.6	
$\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{CoO}_3$	19.5	
$\text{Sr}_{0.2}\text{Sm}_{0.8}\text{CoO}_3$	20.5	
$\text{Sr}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_3$	22.2	[54]
$\text{Sr}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$	23.0	

Химическая совместимость сложного оксида $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ с электролитами $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ и $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ изучена в работах [68, 73, 76, 82, 91] в температурном интервале 900 – 1100°C.

Химического взаимодействия между $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ обнаружено не было [68, 82, 91] при всех температурах исследования, что указывает на хорошую химическую совместимость образцов с данным электролитом (рисунок 1.19 (a)). Однако, авторы [82] отмечают принципиальную возможность протекания реакции при более высоких температурах. С электролитом $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ образцы состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ [73] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}1.0$) [74] вступают в реакцию уже при температуре 900°C рисунок 1.19 (b).

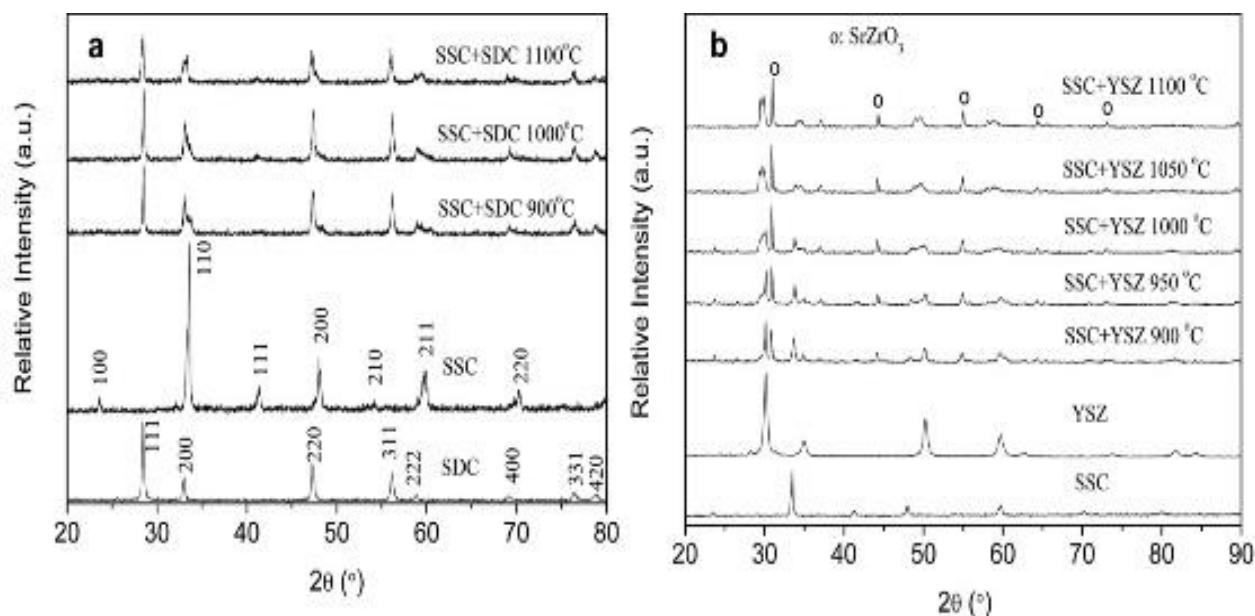


Рисунок 1.19 – Рентгенограммы смесей $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (a) и $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ (b) после отжига при различных температурах [73]

Фазовый состав смесей $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с электролитом на основе оксида циркония ($\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$) после отжига при различных температурах представлен в таблице 1.7 [76].

Таблица 1.7 – Фазовый состав смесей $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ после отжига при различных температурах [76]

x	800°C	900°C	1000°C
1.0	$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$		$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$
0.9 – 0.1	$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$	$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$	SrZrO_3 $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$
		$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ SrZrO_3	$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ SrZrO_3

Твёрдые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$

Известно, что соединения $\text{Ln}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), имеющие ромбически искажённую структуру типа K_2NiF_4 , образуются в атмосферах с пониженным содержанием кислорода и не существует на воздухе [95–99].

На основе бинарных оксидов $\text{Ln}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ были синтезированы сложные оксиды, принадлежащие к гомологическому ряду Раддлсдена-Поппера с $n = 1$ $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) по стандартной керамической [100–103], глицин-нитратной [104] технологиям и золь-гель методом [105]. Полученные соединения при $T = 1100^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 0.21\text{атм}$ являются строго стехиометричными по кислороду.

Твердые растворы $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) имеют тетрагональную структуру, пр. гр. $I4/mmm$ [101, 106]. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что параметр a не зависит от концентрации заместителя и для LnSrCoO_4 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) составляет $3.75 \text{ \AA}$ [101, 103], в то время как параметр c уменьшается с увеличением концентрации лантонида. Такая зависимость связана с меньшим радиусом иона гадолиния или самария по сравнению с ионом стронция. На рисунке 1.20 в качестве примера приведена рентгенограмма однофазного сложного оксида $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$ [101].

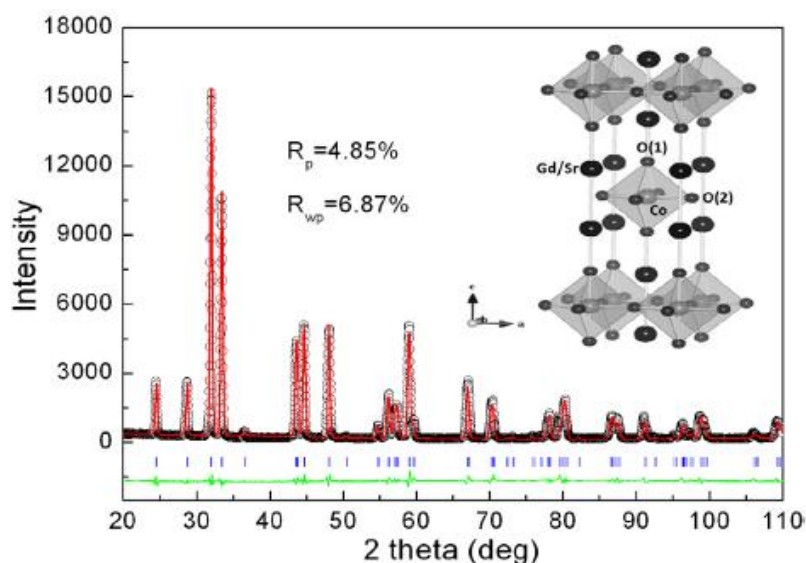


Рисунок 1.20 – Рентгеновские данные для образца $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$. [101]

В таблице 1.8 приведены значения для средних коэффициентов термического расширения (КТР), для $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_4$ [102, 104, 107]. Уменьшение КТР с ростом концентрации стронция объясняется увеличением концентрации кислородных вакансий.

Таблица 1.8 – Средние значения КТР для $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_4$ [102, 104, 107]

Состав	$\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	Ссылка
$\text{Sr}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_4$	13.2	600–800°C	[104].
	19.6	30–1000°C	[102].

Продолжение таблицы 1.8.

<i>Состав</i>	$KTP \times 10^6, K^{-1}$	$T, ^\circ C$	<i>Ссылка</i>
$Sr_{1.2}Sm_{0.8}CoO_4$	19.0	30–1000°C	[102].
$SrSmCoO_4$	16.9		[102].
$Sr_{0.8}Sm_{1.2}CoO_4$	15.9		[104, 107]
$SrGdCoO_4$	16.2	100–900°C	[104, 107]

Проводимость сложного оксида $GdSrCoO_{4+\delta}$ увеличивается с ростом температуры в диапазоне 500 – 800°C, что свидетельствует о типичном полупроводниковом типе проводимости [106]. Значения электропроводности для $GdSrCoO_{4+\delta}$ при различных температурах представлены в таблице 1.9 [106]. Значение энергии активации для $GdSrCoO_{4+\delta}$ составляет 0.12 эВ [103].

Таблица 1.9 – Значения электропроводности для $GdSrCoO_{4+\delta}$ [106]

<i>Температура, °C</i>	<i>Электропроводность, См/см</i>
500	16
600	38
700	56
800	65

Твёрдые растворы $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$

Исследуя образцы состава $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$ ($z = 1.9, 2.0, 2.1$), К. Акитаяма и соавторы показали, что однофазным является только $Gd_2SrCo_2O_7$ [108].

Сложный оксид $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$, изоструктурный титанату стронция $Sr_3Ti_2O_7$, был синтезирован методом твердофазного синтеза [103, 108–110], его кристаллическая структура описывается в тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/mmm$). Параметры элементарной ячейки образца по данным разных авторов представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Параметры элементарной ячейки для $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$ [103, 108, 110]

<i>Состав</i>	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	<i>Ссылка</i>
$Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$	3.804	19.388	[108]
	3.801	19.356	[103, 110]

На рентгенограмме образца, медленно охлажденного до комнатной температуры, наблюдается образование дополнительных рефлексов, соответствующих пространственной группе $P4_2/mnm$ (рисунок 1.21) [109].

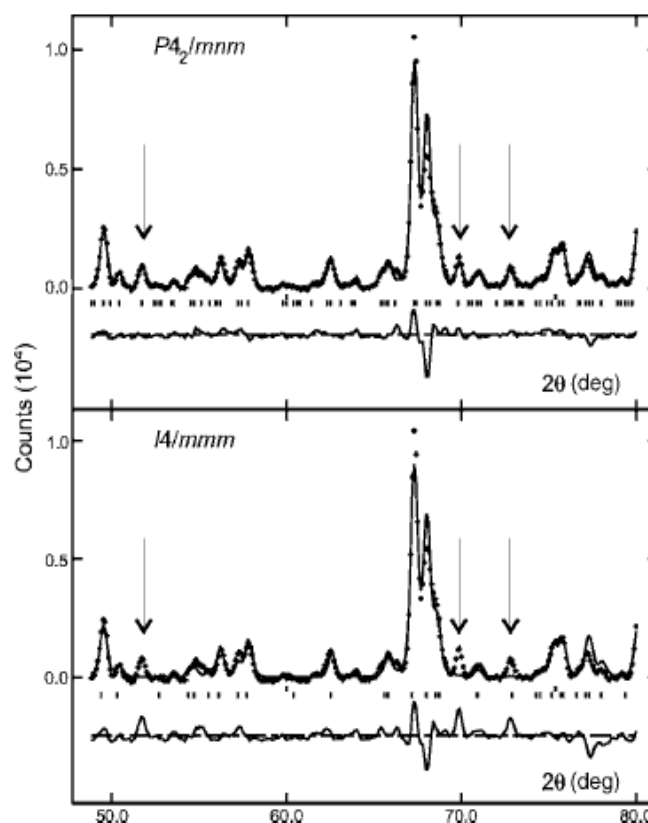


Рисунок 1.21 – Рентгеновские данные сложного оксида $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$, описанные в рамках структурных моделей пространственных групп $P4_2/mnm$ и $I4/mmm$ [109]

Структура сложного оксида $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ при 25°C может быть описана как двухслойный перовскит с парами октаэдров CoO_6 , которые лежат вдоль оси c и наклонены относительно друг друга примерно на 6° в плоскости ab (рисунок 1.21). При нагревании выше 853°C рентгенограмма $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ была описана в рамках пространственной группы $Bbmm$.

На рисунке 1.22 приведены зависимости параметров элементарной ячейки оксида $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ при нагревании до 600°C [109].

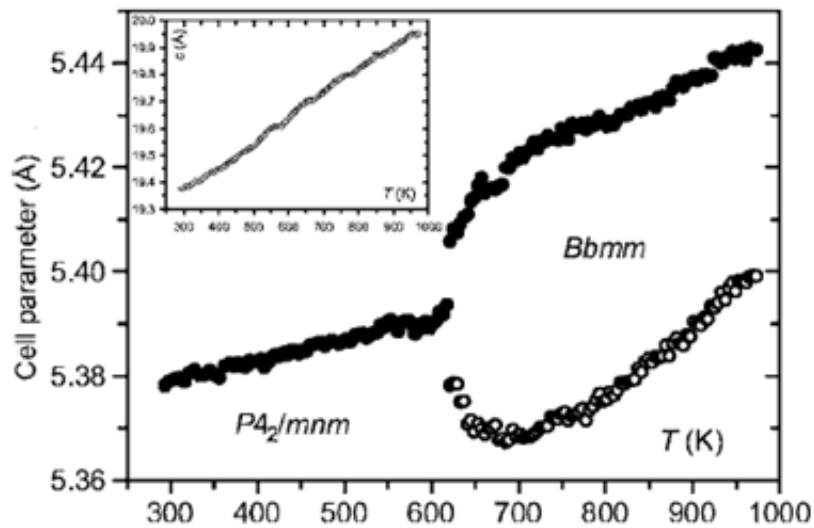


Рисунок 1.22 – Изменение параметров элементарной ячейки в интервале температур 25 – 600°C [109]

Результаты ДТА и ТГА показывают, что значительного изменения массы при повышении температуры не происходит. Значение энергии активации проводимости для $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ составляет 0.08 эВ [103].

2. Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных показал, что на момент начала выполнения работы достаточно подробно были изучены кристаллическая структура и физико-химические свойства сложных оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, SrO--CoO ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). Кроме того, были исследованы отдельные представители рядов твёрдых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$. Информация о кислородной нестехиометрии, электротранспортных и термомеханических свойствах разрозненна и порою противоречива. Данные об областях существования и кристаллической структуре сложных растворов по данным разных авторов также в ряде случаев разнятся. Систематических исследований, касающихся фазовых равновесий в квазитройных системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) не проводили.

С целью установления фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), уточнения кристаллической структуры и областей гомогенности оксидных фаз в этих системах, установления взаимосвязей между химическим составом, структурой и функциональными физико-химическими свойствами сложных оксидов перед данной работой были поставлены следующие задачи:

1. Определить области гомогенности твердых растворов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) и их кристаллическую структуру;
2. Получить зависимости параметров элементарных ячеек сложных оксидов от концентрации заместителя;
3. Определить фазовые равновесия в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) и построить соответствующие диаграммы состояния при 1100°C на воздухе;
4. Построить температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) на воздухе;
5. Вычислить коэффициент термического расширения для однофазных сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$. Исследовать химическую совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$; $y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$);
6. Получить зависимости общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) в интервале температур $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе.

3 Синтез образцов и методы исследования

3.1 Характеристика исходных материалов и приготовление образцов

Синтез образцов для исследования осуществляли по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям, оксиды твердых электролитов для проверки химической совместимости получали методом соосаждения. Исходные вещества для приготовления образцов, их квалификации и условия предварительной термообработки для удаления адсорбированной влаги и газов приведены в таблице. 3.1. При синтезе через жидкие прекурсоры использовали азотную кислоту HNO_3 (квалификация ч.д.а.) и глицерин (квалификация ч.д.а.).

Таблица 3.1 – Квалификация и режимы отжига исходных компонентов

<i>Реактив</i>	<i>Квалификация</i>	<i>Температура прокаливания, °C</i>	<i>Время прокаливания, ч</i>
Sm_2O_3	СмО-Л	1100	12
Gd_2O_3	ГдО-Л	1100	12
SrCO_3	ос.ч.	600	3
Co_2O_3	ос.ч.	700	3
Y_2O_3	ИтО-В	1100	12
$\text{Ce}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	-	-
$\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.	-	-

Оксиды самария и гадолиния, вследствие их высокой гигроскопичности, предварительно прокаливали в течение суток на воздухе при температуре 1100°C , быстро охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы.

Для приготовления образцов с заданным соотношением компонентов необходимые навески рассчитывали по известной массе оксида лантаноида по формуле:

$$m_x = \frac{n_x M_x m_{\text{Ln}_2\text{O}_3}}{n_{\text{Ln}_2\text{O}_3} M_{\text{Ln}_2\text{O}_3}}, \quad (3.1)$$

где m_x – масса компонента x , г;

$m_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ – масса оксида РЗЭ Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), г;

$M_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ – молекулярная масса Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), г/моль;

M_x – молекулярная масса компонента x , г/моль;

$n_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$, n_x – число молей Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) и компонента x в уравнении реакции синтеза требуемого сложного оксида соответственно.

Для проведения синтеза по стандартной керамической технологии смесь исходных веществ с определенным соотношением металлических компонентов перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и подвергали термообработке. Полученные порошкообразные образцы были по 10-12 раз отожжены при 1100°C на воздухе с промежуточными перетираниями в среде этанола. Продолжительность каждого отжига составляла 20 часов. После заключительного отжига образцы закаляли с 1100°C до комнатной температуры.

При использовании глицерин-нитратной технологии навески исходных компонентов растворяли в 4.5 М азотной кислоте HNO_3 при нагревании, затем к раствору добавляли эквимолярное количество глицерина. Полученный раствор медленно выпаривали на электрической плитке в фарфоровой чашке при температурах 150–200°C. После упаривания образовывался вязкий гель, который при дальнейшем нагревании самовоспламенялся и превращался в коричневый порошок. Образовавшийся сухой остаток перетирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Порошок в алундовом тигле помещали в печь и медленно нагревали (50 град/час) до 1100°C для удаления несгоревших остатков органических прекурсоров и углерода.

Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Для изучения фазовых равновесий была проведена закалка образцов на комнатную температуру, а для определения содержания кислорода титриметрическим методом образцы медленно охлаждали до комнатной температуры.

Сложные оксиды $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ были получены по глицерин-нитратной технологии и методом соосаждения, соответственно.

Для получения оксида $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ методом соосаждения навески исходных компонентов $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ и Y_2O_3 растворяли в небольшом избытке 4.5 М азотной кислоты при нагревании. К раствору добавляли осадитель – NH_4OH в избытке. Полученный аморфный осадок тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при 100°C в течение 6 часов. После чего проводили окончательную термическую обработку в течение 10 часов при 700°C.

Фазовый состав отожженных образцов определяли методом рентгенофазового анализа.

3.2 Методика рентгеновских исследований

Метод РФА основан на том, что каждой индивидуальной фазе соответствует свой набор межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей рассеяния (I/I_0). Межплоскостные расстояния рассчитывали по формуле Вульфа-Брэггов:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

где d – межплоскостное расстояние;

θ – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей;

n – порядок отражения ($n=1$);

λ – длина волны падающего излучения.

Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометрах Equinox-3000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$, с шагом 0.012°), Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$, с шагом 0.01° и выдержкой в точке 2 секунды) и Дрон-6 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$, с шагом $0.01\text{--}0.04^\circ$, с выдержкой в точке 10 сек) при 25°C на воздухе. Идентификация фазового состава полученных образцов была выполнена в программе «Match!» с использованием базы данных PDF-2, ICDD 2010 и программного пакета “Fpeak” (ИЕНиМ, УрФУ).

Уточнение структуры анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью программы “Fullprof 2008”. В основе этой программы лежит сравнение экспериментального профиля дифрактограмм с теоретически рассчитанным для данной структуры. При этом могут быть уточнены как профильные параметры (полуширины линий, масштабный коэффициент, параметр функции, описывающий профиль, постоянные кристаллической ячейки, коэффициенты фона, общий тепловой фактор), так и структурные параметры (координаты атомов, заселенность позиций).

Критериями качества уточнения являлись факторы сходимости: R_p – профильный, R_{wp} – взвешенный профильный, R_{Br} – брэгговский, R_f – структурный. Уточнение кристаллической структуры было выполнено методом Ритвелда с использованием профильных функций Гаусса, Лоренца и Псевдо-Войта.

Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ (ВТ РСА) проводили на рентгеновском дифрактометре Equinox 3000 (Inel, Франция), оснащённом высокотемпературной камерой НТК 16N (Anton Paar, Австрия). Образец в виде пасты, состоящей из порошка исследуемого состава и этилового спирта, наносили на платиновый нагреватель печи. Толщина слоя пасты составляла около 0,5 мм. Нагрев и охлаждение образца до исследуемой температуры проводили со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{час}$.

Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. При каждой исследованной температуре перед началом эксперимента образец выдерживали не менее 2 часов. Съёмку проводили сначала в режиме нагрева, а затем охлаждения образца, для того чтобы удостовериться в обратимости получаемых данных.

3.3 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили для определения температурной зависимости кислородной нестехиометрии δ сложных оксидов. Измерения были проведены на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC Luxx. Изменения массы образца фиксировали в интервале температур $30 - 1100^{\circ}\text{C}$. Схематическое изображение термоанализатора STA 409 PC приведено на рисунке 3.1.

Однофазный образец в виде порошка помещали в алундовый тигель, предварительно отожжённый при 1100°C на воздухе. Исходная масса оксида составляла 1–2 г. Точную массу исходной навески оксида определяли с помощью аналитических весов Sartorius BP221S (Франция) с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г. Измерения проводили в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме предварительно взвешенный образец нагревали до температуры начала измерений, выдерживали в течение 10 часов до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Время выдержки при фиксированной температуре подбиралось в зависимости от природы образца. Исследуемый интервал температур $300 - 1100^{\circ}\text{C}$ на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 50°C .

В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью $1^{\circ}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 1100°C на воздухе.

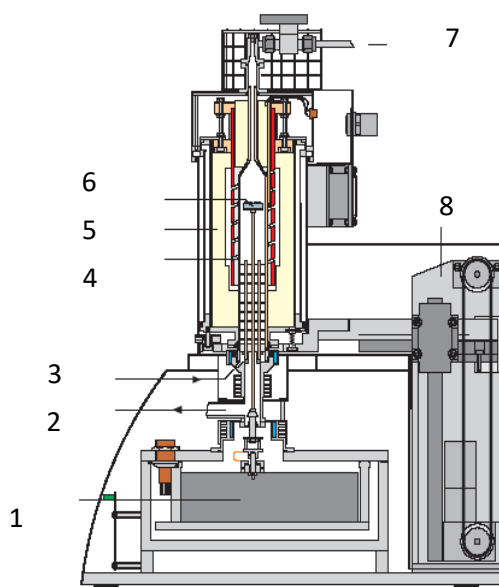
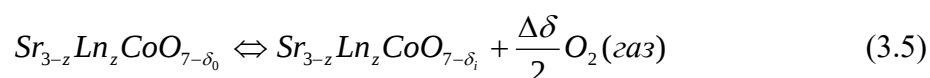
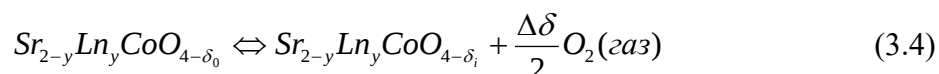
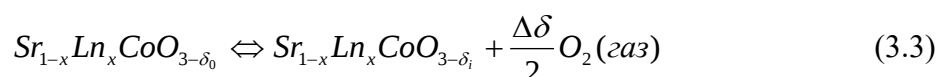


Рисунок 3.1 – Схема термоанализатора Netzsch STA 409 PC

1 – весовой блок, 2 – вакуумный фланец, 3 – ввод газа, 4 – вакуумплотная алундовая защитная труба, 5 – печь, 6 – тигель с образцом, 7 – выход газа, 8 – механизм подъема печи.

Обратимые изменения массы образцов свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазой происходит только по кислороду по реакциям:



где $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$, δ_0 – отклонение от стехиометрии по кислороду при начальных условиях T^o, P_{O_2} ;

$\Delta\delta$ – относительная кислородная нестехиометрия;

δ_i - абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих $T_i, P_{O_{2i}}$.

Величина $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$ связана с регистрируемыми изменениями массы образцов при переходе от начальных условий к текущим следующим соотношением:

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta m}{m_0} \times \frac{M}{M_O}, \quad (3.6)$$

где Δm – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим;

m_0 – масса образца при фиксированных параметрах T^o ;

$P_{O_2}^\circ$, принятых за начало отсчета;

M – молекулярная масса оксида $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$;

M_O – атомная масса кислорода.

3.4 Методика определения абсолютного значения кислородной нестехиометрии прямым восстановлением образца в потоке водорода

Для перехода от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной необходимо получить хотя бы одно абсолютное значение δ при любых T и P_{O_2} внутри использованных интервалов параметров. Определение абсолютного значения кислородного дефицита проводили методом полного восстановления образцов в потоке водорода. Восстановление проводили непосредственно в ТГ установке в двух параллелях до исходных оксидов Ln_2O_3 , SrO и металлического кобальта Co .

Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода СПЕКТР. Для предотвращения смешения водорода с кислородом воздуха в разогретом реакторе, последний предварительно заполняли аргоном. Пропуская водород в ячейку, фиксировали изменение массы образца во времени. При достижении постоянства массы образца в течение 10–12 часов, реакцию восстановления считали законченной.

Абсолютное значение нестехиометрии δ было рассчитано по формуле:

$$\delta = \frac{M}{15.9994} - \frac{m_0 \times M_{Red}}{15.9994 \times m_{Red}}, \quad (3.7)$$

где M – молекулярная масса оксида $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$;

M_{Red} – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов;

m_0 – навеска $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ при T° на воздухе;

m_{Red} – масса образца после восстановления при T° в атмосфере водорода;

15.9994 – атомная масса кислорода.

3.5 Методика дихроматометрического титрования

Абсолютное значение нестехиометрии δ сложных оксидов также было рассчитано из средних значений степени окисления (z) ионов кобальта. Для определения средних значений степени окисления z использовали обратное титрование дихроматом калия с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности. Титрование проводили с

помощью автоматического титратора «Аквилон». Предварительно перед анализом образцы обжигали при температуре 1000°C с последующим охлаждением со скоростью 25°C/ч для достижения максимально возможного содержания кислорода в сложном оксиде на воздухе.

Дихроматометрический метод основан на реакции окисления дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$. Важнейшей особенностью дихромата, обусловившей его широкое применение, является неустойчивость промежуточных степеней окисления хрома +5 и +4 и высокое значение потенциала полуреакции (3.8) в кислом растворе:

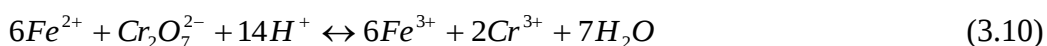


В связи с тем, что дихромат калия является пригодным в качестве первичного стандарта, рабочие растворы готовили по его точным навескам.

Навеску образца (~0.2 г) растворяли в 2М соляной кислоте с добавлением известного избытка соли Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O$:



не вошедшее в реакцию (3.11) количество Fe^{2+} оттитровывали 0.1 н раствором дихромата в соответствии с уравнением (3.12):



Значение средней степени окисления кобальта в образцах рассчитывали по формуле:

$$z = 2 + \left(\frac{g_0}{M_{(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O)}} - \frac{(NV)_{K_2Cr_2O_7}}{1000} \right) \cdot \frac{M}{m_0}, \quad (3.11),$$

где M - молекулярная масса соответствующего оксида;

$M_{(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \times 6H_2O)}$ - молекулярная масса соли Мора;

g_0 - навеска соли Мора; m_0 – навеска исследуемого образца,

z – средняя степень окисления кобальта в образце.

Условие электронейтральности сложных оксидов:

$$Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}: (1-x) \times 2 + 3x + z = 2 \times (3-\delta) \quad (3.12)$$

$$Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}: (2-y) \times 2 + 3y + z = 2 \times (4+\delta) \quad (3.13)$$

$$Sr_{3-u}Ln_uCo_2O_{7-\delta}: (3-u) \times 2 + 3u + 2z = 2 \times (7-\delta) \quad (3.14)$$

Из уравнений (3.12-3.14) значения абсолютной кислородной нестехиометрии δ оксидов рассчитывали соответственно по формулам (3.15-3.17):

$$Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}: \delta = \frac{4-x-z}{2} \quad (3.15)$$

$$\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}: \delta = \frac{y + z - 4}{2} \quad (3.16)$$

$$\text{Sr}_{3-u}\text{Ln}_u\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}: \delta = \frac{8 - u - 2z}{2} \quad (3.17)$$

для $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (3.15), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ (3.16) и $\text{Sr}_{3-u}\text{Ln}_u\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ (3.17) соответственно,

где z – средняя степень окисления кобальта в оксидах;

x, y, u – содержание лантаноида в оксидах.

3.6 Методика измерения линейного коэффициента термического расширения

Измерения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) проводили на спрессованных под давлением 60–80 атм и спеченных при 1050–1300°C брусках. Плотности керамики вычисляли как частное от деления массы образца на его объем, вычисленный из геометрических размеров. Размеры образцов измеряли с помощью микрометра. Относительная плотность спеченных оксидов составляет не менее 90% от теоретической.

Измерения относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C (Netzsch GmbH, Германия) на воздухе в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 2°/мин (рисунок 3.2).

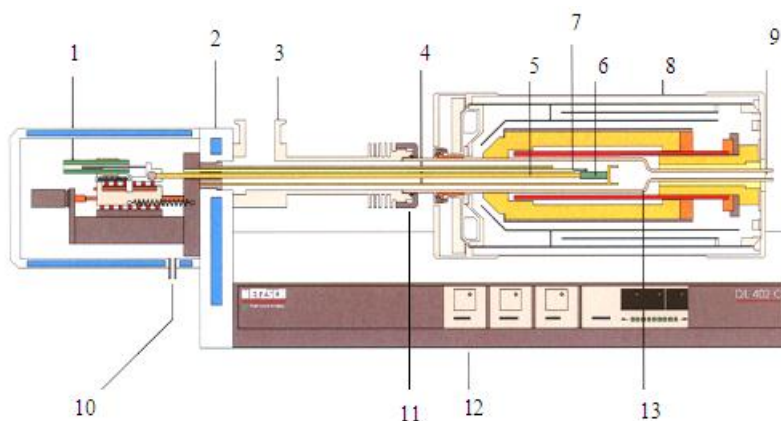


Рисунок 3.2 - Схема dilatометра DIL 402 C:

1 – датчик перемещения; 2 – термостатируемый корпус; 3 – вакуумный фланец; 4 – держатель образца; 5 – толкатель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – печь; 9 – выход газа на анализ; 10 – вход газа; 11 – фиксирующая гайка; 12 – основание dilatометра; 13 – вакуум плотная алундовая труба.

Погрешность измерения изменения длины образца составляет 0.01 мкм. Первоначальную длину образца (L_0) измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Изобарический линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) определяли из наклона экспериментальных зависимостей $\Delta L/L=f(T)$. Для кубического перовскита ЛКТР связан с объемным коэффициентом термического расширения уравнением:

$$\text{ЛКТР} = \sqrt[3]{\alpha_p} = \sqrt[3]{\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right)_p, \quad (3.18)$$

где α_p – коэффициент термического расширения;

L_0 – длина образца при комнатной температуре;

ΔL – изменение длины образца в температурном интервале ΔT .

3.7 Методика измерения общей электропроводности и термо-ЭДС 4-х электродным методом

Измерение общей электропроводности исследуемых соединений проводили четырех-контактным методом на постоянном токе.

Для проведения измерения порошки исследуемых оксидов, полученных по глицерин-нитратой технологии, с добавлением 2 – 3 капель этилового спирта перетирали в ступке до полусухого состояния и прессовали под давлением 60 – 80 атм в форме брусков (размером примерно 3×3×30 мм) с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при 1050 – 1300°C в течение 14 часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

На рисунке 3.3 приведена принципиальная электрическая схема измерения электропроводности четырех-контактным методом с помощью вольтметра (в качестве которого можно использовать нановольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401A).

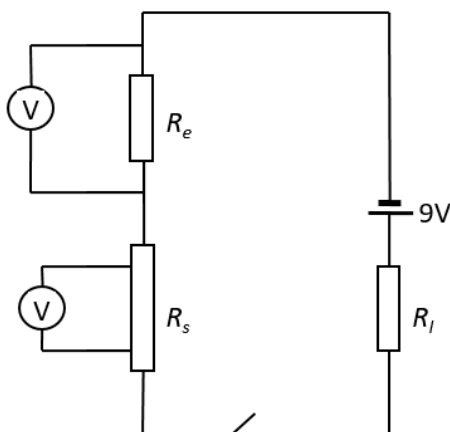


Рисунок 3.3 - Принципиальная электрическая схема измерения общей электропроводности 4-х контактным методом

Сопротивление образца определяли по формуле:

$$R_S = \frac{R_e U_S}{U_e}, \quad (3.19)$$

где U_S , U_e – падения напряжения на образце и на эталонном резисторе, соответственно.

Удельную электропроводность σ (См/см) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{l}{R_S S}, \quad (3.20)$$

где R , l и S – сопротивление (Ом), расстояние между контактами (см) и площадь поперечного сечения (см²) образца, соответственно.

Для измерения термо-ЭДС использовали естественный температурный градиент печи, величину которого определяли двумя прижатыми к образцу термопарами типа ПП1. Возникающую при этом разность потенциалов (термо-ЭДС) с платиновых контактов термопар измеряли при помощи высокоомного вольтметра (нано вольтметр В2-38 или универсальный вольтметр Agilent Technologies 34401A).

В образце, электропроводность которого обусловлена преимущественно переносом положительных носителей заряда, в условиях градиента температуры горячий конец заряжается отрицательно, а холодный – положительно, что соответствует большей подвижности «более нагретых» носителей заряда. Такую термо-ЭДС принято считать положительной. В образце с доминирующими отрицательными носителями заряда наблюдается обратная картина [110, 111].

4. Результаты и их обсуждение

4.1 Графическое представление фазовых равновесия в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ (Ln = Sm, Gd)

Диаграмма состояния четверной системы (Ln–Sr–Co–O) при фиксированной температуре и парциальном давлении кислорода может быть изображена в виде тетраэдра. Использование сечений для получения более наглядного изображения на плоскости является эффективным в случае, когда элементы, образующие систему, в используемых условиях при различном фазовом составе, сохраняют неизменные степени окисления. В нашем случае, когда степень окисления кобальта может существенно различаться в сосуществующих оксидах, чаще всего подобные системы изображают в виде плоского треугольника, являющегося проекцией тетраэдра (Ln–Sr–Co–O) на треугольную грань, вершины которой представляют собой металлические компоненты (Ln–Sr–Co). Тогда составы образцов выражают через мольную долю металлических компонентов ($\xi_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Ln}+n_{Sr}+n_{Co}}$), а вершины треугольника соответствуют простым оксидам Ln_2O_3 , SrO и CoO. Следует иметь в виду, что расчет состава по кислороду в конденсированных фазах по такой проекции невозможен, однако, главным удобством является возможность представить все фазы, существующие при данных фиксированных условиях, независимо от степени окисления 3d-переходного металла в одной плоскости. Для простоты изложения здесь и далее мы будем называть такие проекции диаграммами состояния соответствующих систем.

4.2 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$

Изучение фазовых равновесий в системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ проводили при 1100°C на воздухе. По методикам, описанным в разделе 3.1, были приготовлены 56 образцов с различным соотношением металлических компонентов $\xi_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Sm}+n_{Sr}+n_{Co}}$ (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Составы образцов, выраженные в мольных долях по металлическим компонентам $\xi_{Me}=n_{Me}/(n_{Sm}+n_{Sr}+n_{Co})$, для исследования фазовых равновесий в системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$

№	n_{Sr}	n_{Co}	n_{Sm}	№	n_{Sr}	n_{Co}	n_{Sm}
1	0	0.5	0.5	29	0.05	0	0.95
2	0.025	0.5	0.475	30	0.075	0	0.925
3	0.05	0.5	0.45	31	0.13	0.62	0.25
4	0.1	0.5	0.4	32	0.52	0.4	0.08
5	0.15	0.5	0.35	33	0.48	0.4	0.12

Продолжение таблицы 4.1

№	n_{Sr}	n_{Co}	n_{Sm}	№	n_{Sr}	n_{Co}	n_{Sm}
6	0.2	0.5	0.3	34	0.125	0.25	0.625
7	0.25	0.5	0.25	35	0.36	0.4	0.24
8	0.275	0.5	0.225	36	0.25	0.625	0.125
9	0.3	0.5	0.2	37	0.125	0.75	0.125
10	0.325	0.5	0.175	38	0.333	0	0.667
11	0.35	0.5	0.15	39	0.3	0.4	0.3
12	0.375	0.5	0.125	40	0.2	0.4	0.4
13	0.4	0.5	0.1	41	0.55	0.25	0.2
14	0.425	0.5	0.075	42	0.7	0.25	0.05
15	0.45	0.5	0.05	43	0.59	0.13	0.28
16	0.475	0.5	0.025	44	0.56	0.4	0.04
17	0.5	0.5	0	45	0.45	0.25	0.3
18	0.067	0.333	0.6	46	0.36	0.13	0.51
19	0.133	0.333	0.533	47	0.18	0.13	0.69
20	0.2	0.333	0.467	48	0.3	0.25	0.45
21	0.267	0.333	0.4	49	0.23	0.4	0.37
22	0.333	0.333	0.333	50	0.16	0.4	0.44
23	0.3	0.333	0.367	51	0.2	0.25	0.55
24	0.367	0.333	0.3	52	0.16	0.18	0.66
25	0.23333	0.333	0.43333	53	0.3	0.12	0.58
26	0.4	0.333	0.267	54	0.16	0.18	0.66
27	0.6	0.4	0	55	0.36	0.63	0.01
28	0.025	0	0.975	56	0.44	0.43	0.13

В системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ при 1100°C на воздухе подтверждено образование единственного сложного оксида $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, что согласуется с имеющимися в литературе сведениями [63, 111, 112].

Кобальтит самария $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ был синтезирован по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Полученный оксид имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки: $a = 5.286(1)\text{\AA}$, $b = 5.353(1)\text{\AA}$, $c = 7.499(1)\text{\AA}$ (пр.гр. $Pbnm$) (рисунок 4.1).

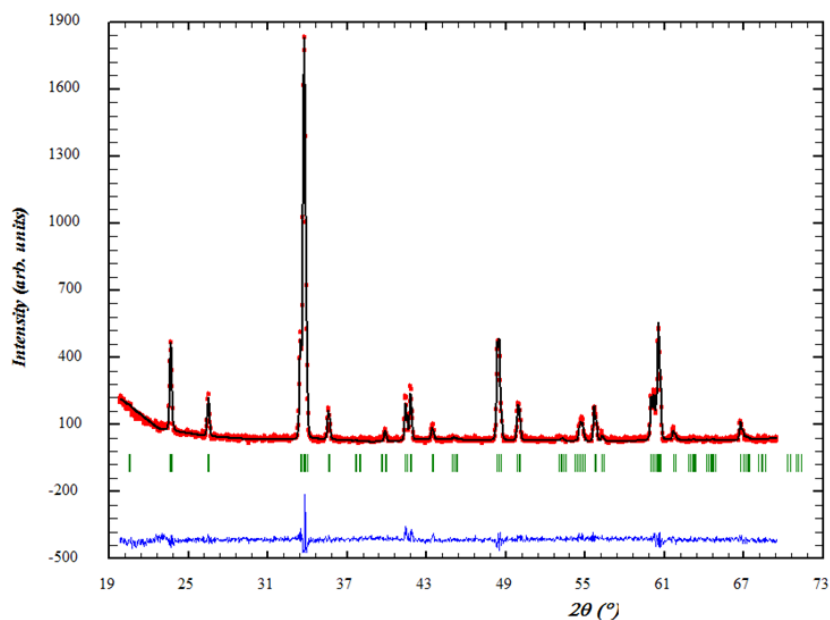


Рисунок 4.1 – Рентгеновские данные для $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, обработанные по методу Ритвелда.

Квазибинарная система SrO-CoO в изучаемых условиях достаточно подробно описана в [113], поэтому дополнительных исследований по ней в данной работе не проводили. При температуре 1100°C в системе SrO-CoO образуется два квазибинарных сложных оксида: $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ с орторомбической структурой (пр. гр. $Pnma$), параметры ячейки: $a = 5.615(1) \text{ \AA}$, $b = 15.580(1) \text{ \AA}$, $c = 5.563(1) \text{ \AA}$ и $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ с орторомбической структурой (пр. гр. $Immm$) и параметрами элементарной ячейки: $a = 3.878(1) \text{ \AA}$, $b = 11.447(1) \text{ \AA}$, $c = 20.393(1) \text{ \AA}$.

В системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ было подтверждено образование единственного соединения состава Sm_2SrO_4 , кристаллизующегося в орторомбической ячейке (пр. гр. $Pnma$) с параметрами $a = 10.136(1) \text{ \AA}$; $b = 12.111(1) \text{ \AA}$; $c = 3.519(1) \text{ \AA}$ (рисунок 4.2). Поскольку в родственных системах было обнаружено частичное растворение стронция в оксидах РЗЭ с образованием твердого раствора, например $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_{3-x/2}$ [120], нами были приготовлены несколько образцов (№ 28–30 в таблице 4.1) для проверки возможности существования аналогичной области гомогенности в исследуемой системе. РФА отожжённых образцов показал, что все они были неоднородными. Отсутствие области гомогенности можно объяснить тем, что ион самария обладает меньшим радиусом по сравнению с ионом неодима [94], и разница между радиусами стронция и самария становится слишком большой, что препятствует замещению с образованием твёрдого раствора.

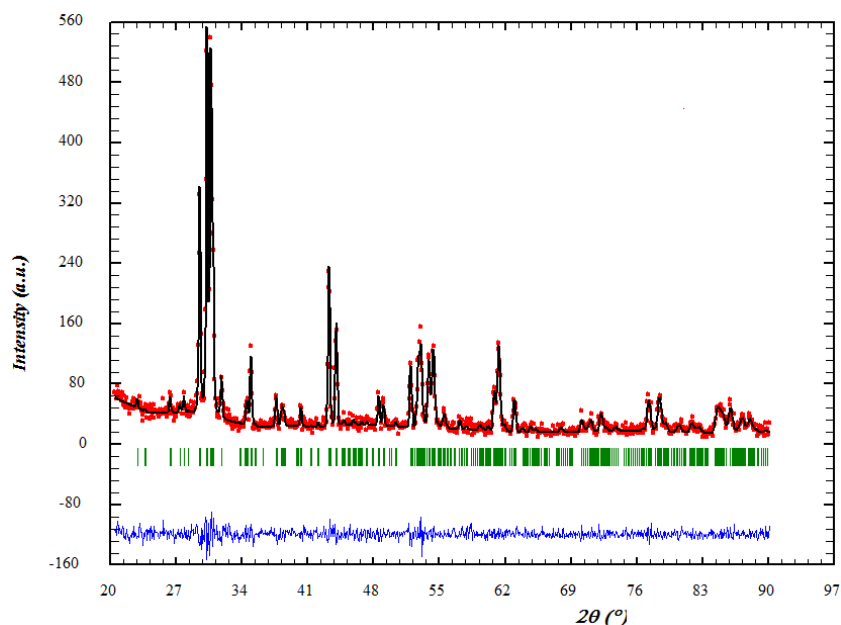


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма Sm_2SrO_4 , обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$.

Сечение $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Для определения возможности замещения стронция на самарий в кобальтите стронция, были приготовлены образцы номинального состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $x = 0.0 - 0.5$ с шагом 0.05 и с $x = 0.5 - 1.0$ с шагом 0.1 (№1–17 в таблице 4.1).

Согласно рентгенографическим данным область гомогенности сложных оксидов со структурой кубического перовскита лежит в интервале $0.05 \leq x \leq 0.50$. Необходимо отметить, что на рентгенограмме оксида граничного состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, полученного методом твердофазного синтеза, даже после 240 часов отжига присутствовали рефлексы примесных фаз, тогда как применение глицерин-нитратной технологии позволило получить однофазные оксиды.

При дальнейшем увеличении концентрации самария двухфазные образцы содержат Sm-насыщенный твердый раствор граничного состава $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и кобальтит самария $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ (рисунок 4.3).

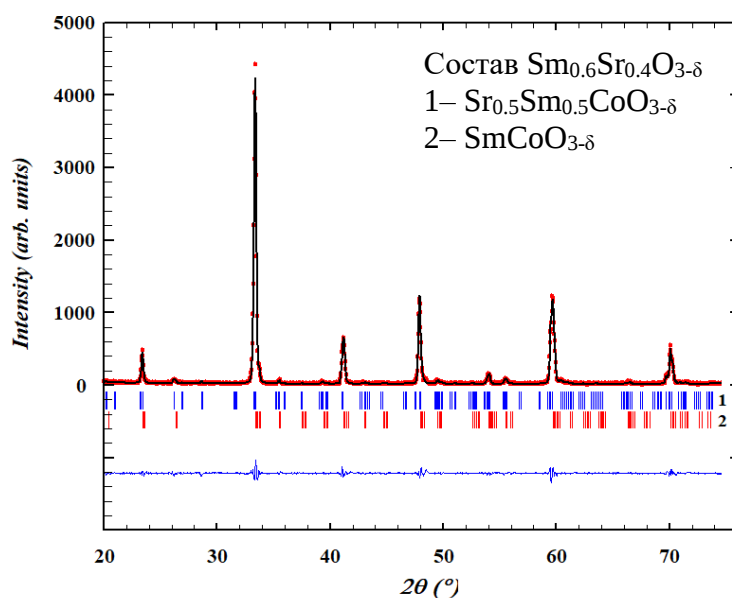


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда (образец №6)

Следует отметить, что появление примеси SmCoO_3 , обладающей орторомбически искаженной структурой перовскита на фоне тетрагональной фазы $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ в некоторых работах ошибочно трактуется как возникновение орторомбического искажения в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [114, 115], а заявляемая область гомогенности твердого раствора достигает значений $x = 0.75$ [114] или $x = 0.8$ [115]. К сожалению, авторы не приводят рентгенограммы образцов, поэтому невозможно более внимательно проанализировать их результаты.

Кристаллическая структура всех однофазных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) была описана в рамках тетрагональной ячейки пр.гр. $I4/mmm$. На рисунке 4.4 в качестве примера представлена рентгенограмма, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда (a) и структурная модель элементарной ячейки, построенная с помощью программного пакета моделирования кристаллических структур Diamond (b) для образца $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$.

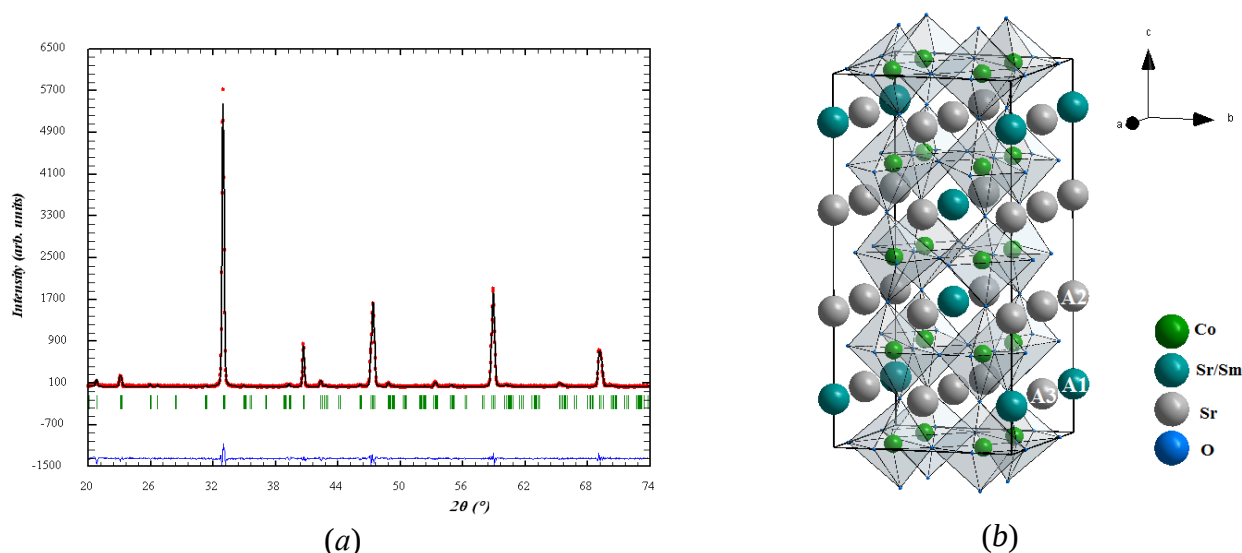


Рисунок 4.4 — Рентгенограмма, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, (a) и структурная модель элементарной ячейки (b) для $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$

Полученные данные полностью подтверждают структурную модель для $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, предложенную Джеймсом и соавторами [80], согласно которой вследствие упорядочения катионов самария Sm^{3+} и стронция Sr^{2+} в А-подрешетке и кислородных вакансий в анионной подрешетке наблюдается формирование сверхструктуры $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (где a_p – параметр элементарной ячейки кубического перовскита). Элементарная ячейка содержит три неэквивалентные А-позиции, которые заполняются последовательно при постепенном увеличении концентрации самария. При $x < 0.25$ ионы самария Sm^{3+} заполняют позиции А1, тогда как А2 и А3 остаются полностью занятыми ионами Sr^{2+} . Дальнейшее увеличение содержания самария приводит к замещению ионов Sr^{2+} катионами Sm^{3+} в позиции А3, в то время как позиции А1 заняты ионами Sm^{3+} и А2 остаются полностью занятыми ионами Sr^{2+} . Таким образом, граничный состав $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ соответствует ситуации, когда половина позиций А3 занята ионами Sm^{3+} . Такой механизм постепенного замещения стронция на самарий в различные А-позиции косвенно подтверждается зависимостью параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора (рисунок 4.5).

Параметры элементарных ячеек для $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, где $0.05 \leq x \leq 0.50$, рассчитанные из рентгенографических данных, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры и объем элементарных ячеек сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$) (пр. гр. $I4/mmm$)

Состав	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, (\text{\AA})^3$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
$\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.668(1)	15.431(1)	907.37(2)	2.87	2.40
$\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.668(1)	15.41(1)	906.01(2)	1.73	2.27
$\text{Sr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.678(1)	15.372(1)	905.17(2)	1.52	2.03
$\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.669(1)	15.405(1)	902.97(2)	1.01	1.62
$\text{Sr}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.631(1)	15.364(1)	894.62(2)	0.832	1.13
$\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.625(1)	15.368(1)	890.57(2)	1.02	1.32
$\text{Sr}_{0.65}\text{Sm}_{0.35}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.596(1)	15.328(1)	884.33(2)	1.30	1.61
$\text{Sr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.582(1)	15.338(1)	881.86(2)	1.80	2.28
$\text{Sr}_{0.55}\text{Sm}_{0.45}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.593(1)	15.333(1)	879.92(2)	2.13	2.14
$\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	7.587(1)	15.253(1)	874.95(2)	0.842	1.37

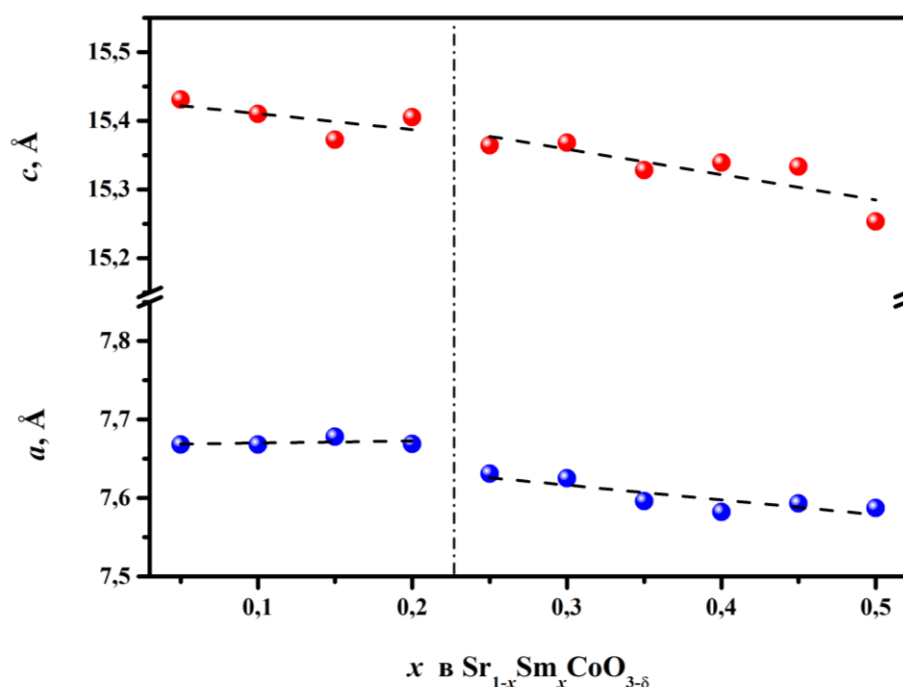


Рисунок 4.5 – Зависимости параметров элементарной ячейки от состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$)

При увеличении концентрации ионов самария наблюдается уменьшение объема и параметров элементарных ячеек $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$), что объясняется меньшим радиусом иона самария по сравнению с ионом стронция ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.58 \text{ \AA}$, к.ч.=12 [94]). Не вполне строгая линейность зависимости параметров элементарной ячейки от состава оксидов связана с тем, что на нее влияют не только разница в ионных радиусов Sm и

Sr, но и изменение средней степени окисления ионов Co в зависимости от содержания кислорода (см. раздел 4.3).

Координаты атомов для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.50$) представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 — Параметры элементарной ячейки, объём и координаты атомов для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.50$) (пр. гр. $I4/mmm$), уточненные по методу Ритвелда

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$a, \text{\AA}$	7.668(1)	7.669(1)	7.625(1)	7.582(1)	7.587(1)
$c, \text{\AA}$	15.413(1)	15.405(1)	15.368(1)	15.338(1)	15.253 (1)
$V, (\text{\AA})^3$	906.01(2)	902.97(2)	890.57(2)	881.73(2)	874.95(2)
$x, y (\text{Co1})$	0.746(7)	0.745(1)	0.725(5)	0.257(3)	0.220(1)
$z (\text{Sm/Sr1})$	0.876(1)	0.876(2)	0.876(3)	0.130(3)	0.125(1)
$z (\text{Sm/Sr2})$	0.383(3)	0.382(3)	0.386(7)	0.628(4)	0.624(2)
$z (\text{Sr3})$	0.881(3)	0.881(3)	0.881(4)	0.126(6)	0.121(3)
$x, y (\text{O1})$	0.275(1)	0.261(8)	0.244(1)	0.781(3)	0.842(1)
$z (\text{O1})$	0.133(1)	0.140(3)	0.130(3)	0.369(3)	0.470(2)
$y (\text{O2})$	0.166(3)	0.220(1)	0.276(1)	4.115(1)	4.796(2)
$z (\text{O2})$	0.279(2)	0.294(2)	0.243(7)	0	0
$x (\text{O3})$	0	0	0	0.705(5)	0.767(1)
$y (\text{O3})$	0.744(1)	0.772(7)	0.781(1)	0	0
$x (\text{O4})$	0.229(1)	0.231(1)	0.248(1)	0	0
$y (\text{O4})$	0	0	0	0.792(5)	0.769(3)
$z (\text{O4})$	0	0	0	0.249(4)	0.244(3)
$R_{Br}, \%$	6.00	6.41	8.87	4.31	6.43
$R_f, \%$	5.57	5.63	7.43	3.87	5.76
Co2 – (0.25, 0.25, 0.25); Sm/Sr1 – (0, 0, z), Sm/Sr2 – (0, 0, z), Sr3 – (0, 0, z), O2 – (0, y, z); O3 – (x, y, 0)					

Сечение $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$

Кобальтит стронция Sr_2CoO_4 при 1100°C на воздухе термодинамически нестабилен. Частичное замещение стронция на самарий должно уменьшать среднюю степень окисления кобальта в твердом растворе $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, и значит, может стабилизировать фазу со структурой типа K_2NiF_4 . С целью проверки возможности получения сложных оксидов со

структурой типа K_2NiF_4 при 1100°C на воздухе нами были синтезированы образцы общего состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ в интервале значений $y = 0.2\text{--}1.3$ с шагом 0.1 (№18–26 в таблице 4.1).

По данным РФА область гомогенности оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ лежит в интервале составов $0.9 \leq y \leq 1.3$. Рентгенограммы всех однофазных образцов проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$. На рисунке 4.6 в качестве примера представлена рентгенограмма кобальтита $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

Интервал области гомогенности, полученный в настоящей работе, несколько меньше приведенного Вангом и соавторами $0.8 \leq y \leq 1.5$ [102], однако этот результат получен при температуре 1200°C .

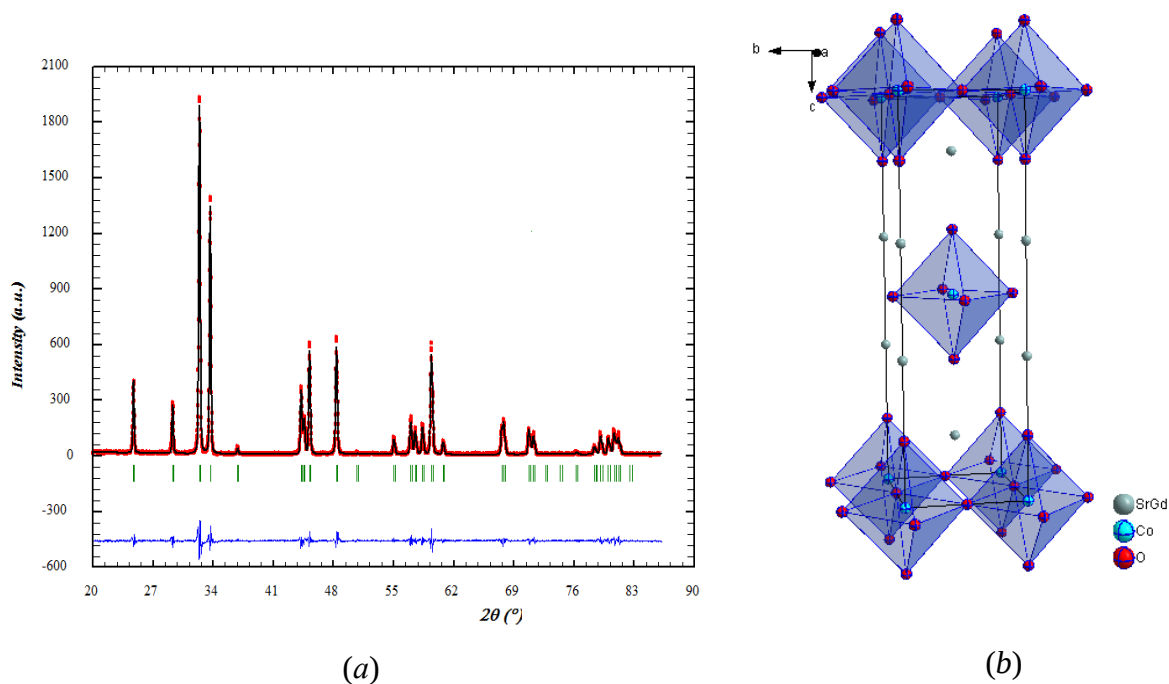


Рисунок 4.6 — Рентгенограмма, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, (a) и структурная модель элементарной ячейки (b) для $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$.

Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c для $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ приведены на рисунке 4.7.

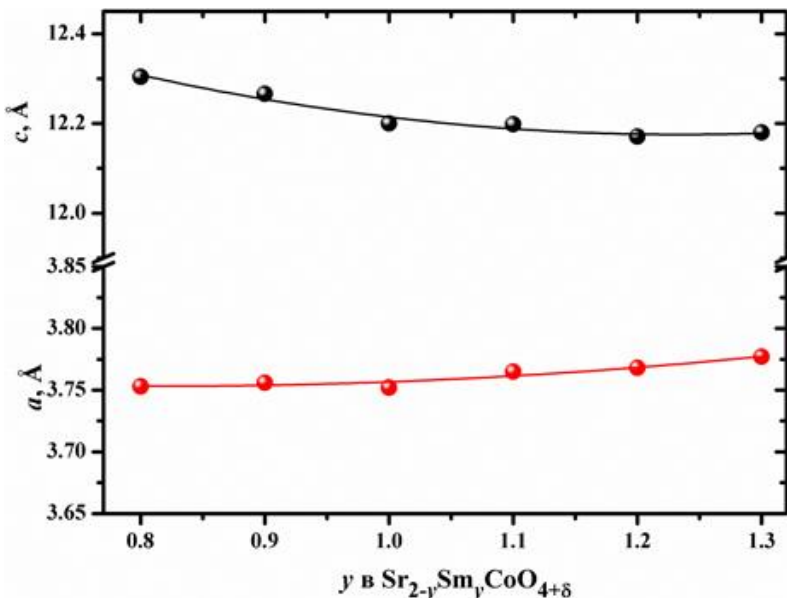


Рисунок 4.7 – Зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.3$)

Видно, что с увеличением содержания самария параметр a меняется незначительно, тогда как параметр c уменьшается, что связано с размерными эффектами ($r_{Sr^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$; $r_{Sm^{3+}} = 1.24 \text{ \AA}$, к.ч. = 12 [94]). Действительно параметр a определяется в основном сочленением октаэдров CoO_6 вдоль оси x , тогда как замещение стронция меньшим по размеру самарием в слое каменной соли разделяющем перовскитные слои вдоль оси z приводит к уменьшению параметра c .

В таблице 4.4 представлены параметры элементарной ячейки, объём и координаты для сложных оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$, уточненные методом Ритвелда из рентгеновских данных.

Таблица 4.4 — Параметры элементарной ячейки, объём и координаты атомов для сложных оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$), уточненные по методу Ритвелда

[illegible]

Сечение $Sr_{3-z}Sm_zCo_2O_{7-\delta}$

Так как кобальтит стронция $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ является стабильным при 1100°C на воздухе, и кроме того имеется информация о возможности синтеза кобальтитов гомологической серии Раддлесдена-Поппера с $n = 2$ $Sm_2SrCo_2O_{7-\delta}$ [103, 110] и $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ [109], нами была предпринята попытка проверить возможность образования сложнооксидных фаз, относящихся к ряду $Sr_{3-z}Sm_zCo_2O_{7-\delta}$. Были приготовлены образцы составов $z = 0.2; 0.4; 0.6; 1.2; 1.5; 1.85; 2.0; 2.2$ (№32, №33, №35, №39, №40, №44, №49, №50).

Приготовление $Sr_{3-z}Sm_zCo_2O_{7-\delta}$ методом твердофазного синтеза при отжиге смеси исходных оксидов в течение 360 часов на воздухе при 1100°C не привело к получению продукта. Описанный ранее слоистый перовскит $Sr_{3-z}Sm_zCo_2O_{7-\delta}$ [103, 110] не был получен при используемых условиях (1100°C , воздух), что, по-видимому, связано с различием условий получения – авторы [103, 110] синтезировали его при 1177°C в потоке O_2 .

Образцы номинального состава $Sr_{3-z}Sm_zCo_2O_{7-\delta}$ ($z = 0.2, 0.4, 0.6$) содержали в равновесии три фазы: $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$, $Sr_{1.1}Sm_{0.9}CoO_{4+\delta}$ и $SrCoO_{3-\delta}$, на дифрактограммах образцов составов с $z = 1.85, 2.0, 2.2$, были зафиксированы рефлексы, относящиеся к кобальтатам $SmCoO_{3-\delta}$, $Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO_{3-\delta}$ и $Sr_{0.7}Sm_{1.3}CoO_{4+\delta}$, а для образцов с $z = 1.2, 1.5$ – $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Sm_yCoO_{4+\delta}$ (рисунок 4.8).

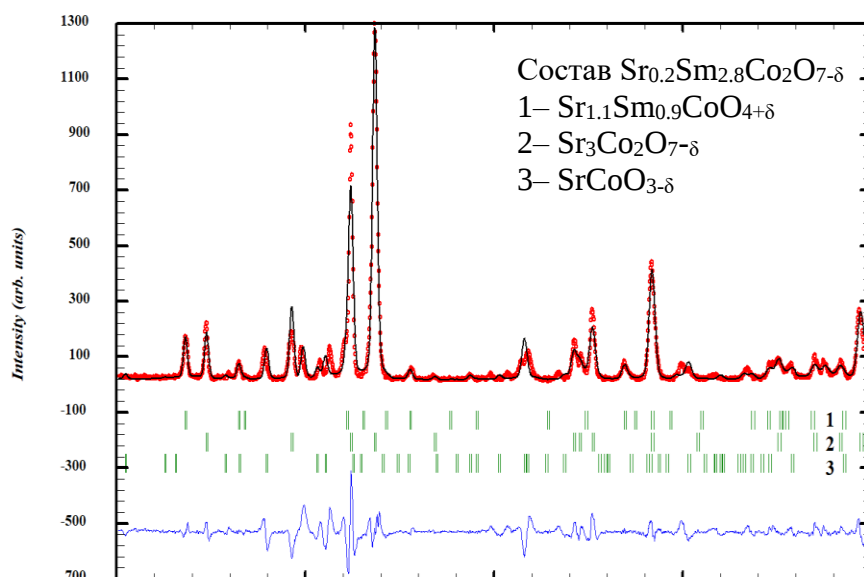


Рисунок 4.8 – Рентгенограмма образца номинального состава $Sr_{0.2}Sm_{2.8}Co_2O_{7-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда (область №7, состав №44)

По совокупности результатов РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Sm_2O_3-SrO-CoO$ при 1100°C на

воздухе была разделена на 12 фазовых полей (рисунок 4.8). Состав фазовых полей представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Состав фазовых полей диаграммы состояния системы $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$

<i>Область</i>	<i>Фазовый состав</i>	<i>Номер образца</i>
1	SmCoO_3 , CoO , $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	31
2	CoO , $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$)	36
3	$\text{SrCoO}_{3-\delta}$, CoO , $\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$	55
4	$\text{SmCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_3$, $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{1.3}\text{CoO}_{4+\delta}$	40, 49, 50
5	$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.3$)	35, 39
6	$\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$	56
7	$\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$	27, 32, 33, 44
8	Sm_2O_3 , $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{1.3}\text{CoO}_{4+\delta}$	18, 19, 20, 34
9	$\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.9 \leq y \leq 1.3$), Sm_2O_3	51, 52
10	Sm_2O_3 , $\text{Sm}_2\text{SrO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$	28, 29, 30, 47, 48, 53
11	SrO , $\text{Sm}_2\text{SrO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$	43, 45, 46
12	SrO , $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$	26, 41, 42

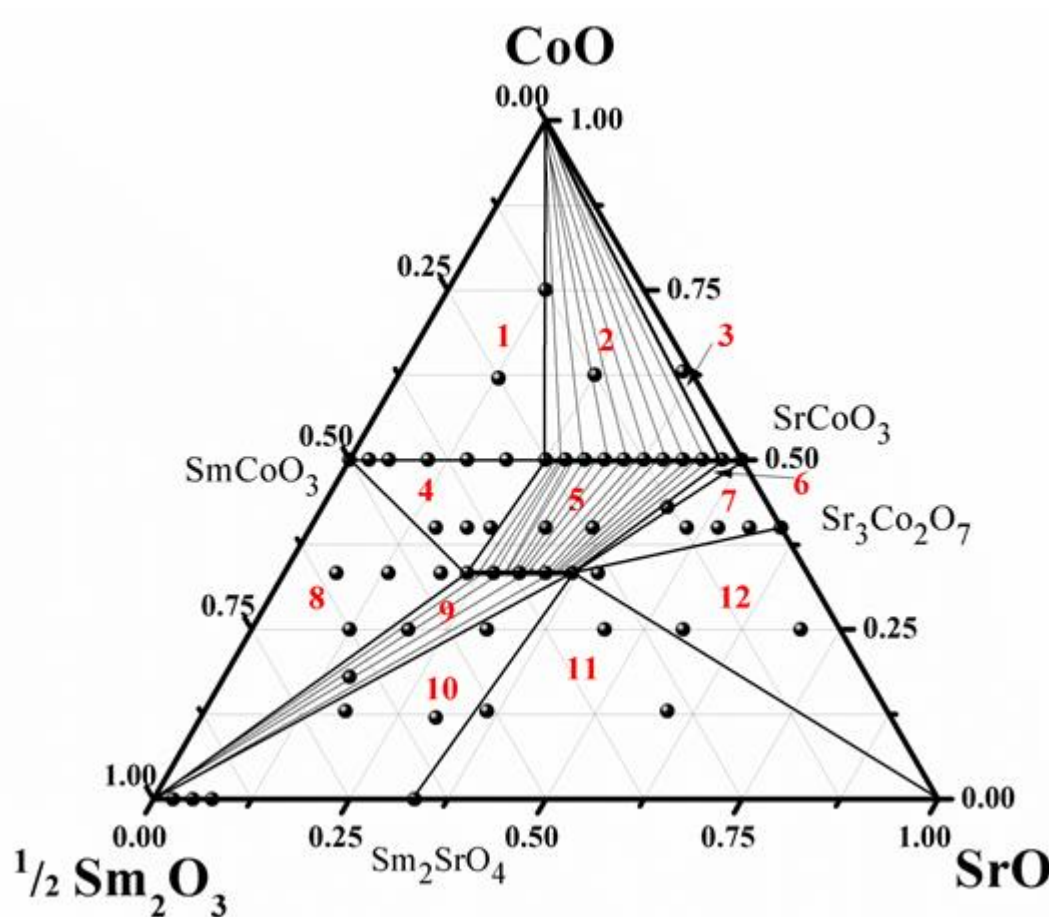


Рисунок 4.8 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ при 1100°C на воздухе

Заштрихованные поля соответствуют сосуществованию двух фаз (например, оксидов со структурой перовскита $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и со структурой типа K_2NiF_4 $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$), остальные поля представляют трехфазное равновесие.

Линия на диаграмме, разделяющая поля 11 и 12 (линия между SrO и $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$), была подтверждена результатами РФА образцов №26, №41, №42 (рисунок 4.9).

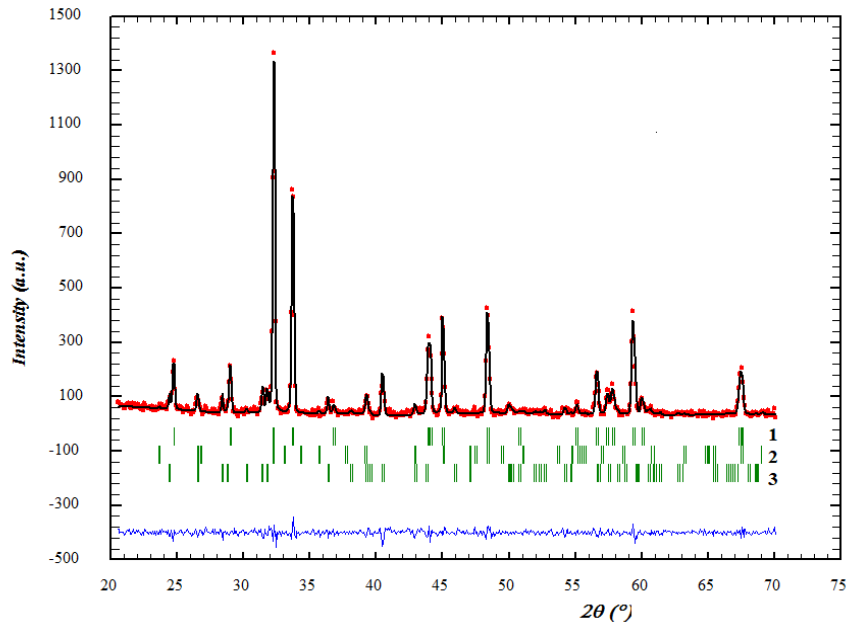


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма образца номинального состава $\text{Sr}_{0.55}\text{Sm}_{0.2}\text{Co}_{0.25}\text{O}_z$, обработанная по методу Ле Бейла (область № 12, образец №41)

Образец состава № 48 является трёхфазным, на дифрактограмме были зафиксированы рефлексы, относящиеся к фазам Sm_2O_3 , $\text{Sm}_2\text{SrO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$. Фазовый состав образца позволил провести линии, выделяющие поле 10 на диаграмме. На рисунке 4.10 представлена рентгенограмма образца № 48, относящегося к фазовой области №10.

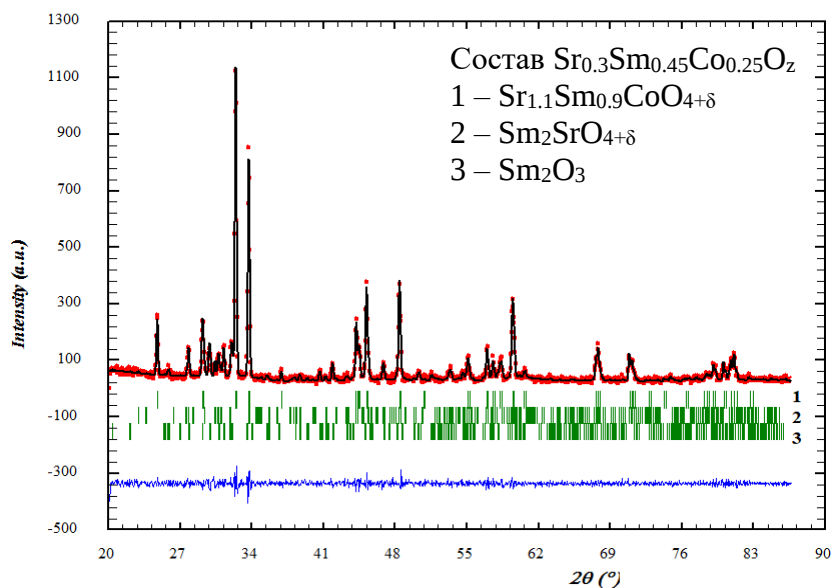


Рисунок 4.10 – Рентгенограмма образца номинального состава $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{O}_z$, обработанная по методу Ле Бейла (область № 10, образец №48)

4.3 Фазовые равновесия в системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$

Для изучения фазовых равновесий и кристаллической структуры в квазитройной системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ при температуре 1100°C и давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм, было приготовлено 52 образца, составы которых представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Составы образцов, выраженные в мольных долях по металлическим компонентам $\xi_{\text{Me}} = n_{\text{Me}} / (n_{\text{Gd}} + n_{\text{Sr}} + n_{\text{Co}})$, для исследования фазовых равновесий в системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$

№	n_{Sr}	n_{Co}	n_{Gd}	№	n_{Sr}	n_{Co}	n_{Gd}
1	0	0.5	0.5	27	0.2	0.333	0.467
2	0.5	0.5	0	28	0.3	0.333	0.367
3	0.4	0.5	0.1	29	0.333	0.333	0.334
4	0.3	0.5	0.2	30	0.267	0.333	0.4
5	0.2	0.5	0.3	31	0.4	0.333	0.267
6	0.1	0.5	0.4	32	0.534	0.333	0.133
7	0.05	0.5	0.45	33	0.433	0.333	0.234
8	0.475	0.5	0.025	34	0.367	0.333	0.3
9	0.45	0.5	0.05	35	0.08	0.75	0.17
10	0.35	0.5	0.15	36	0.19	0.75	0.06
11	0.275	0.5	0.225	37	0.24	0.75	0.01
12	0.25	0.5	0.25	38	0.25	0.25	0.5
13	0.5	0.4	0.1	39	0.62	0.25	0.13
14	0.2	0.4	0.4	40	0.12	0.25	0.63
15	0.12	0.4	0.48	41	0.5	0.25	0.25
16	0.24	0.4	0.36	42	0.32	0.25	0.43
17	0.3	0.4	0.3	43	0.42	0.25	0.33
18	0.22	0.4	0.38	44	0.42	0.53	0.05
19	0.18	0.4	0.42	45	0.32	0.43	0.25
20	0.46	0.4	0.14	46	0.39	0.43	0.18
21	0.54	0.4	0.06	47	0.16	0.44	0.4
22	0.6	0.4	0	48	0.042	0.429	0.529
23	0.23	0.44	0.33	49	0.085	0.429	0.486
24	0.52	0.44	0.02	50	0.333	0	0.667
25	0.13	0.33	0.53	51	0.025	0	0.975
26	0.234	0.333	0.433	52	0.05	0	0.95

В квазибинарной системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ при 1100°C на воздухе подтверждено образование единственного сложного оксида $\text{GdCoO}_{3-\delta}$, что согласуется с имеющимися в литературе сведениями [31, 32]. Полученный оксид имеет структуру перовскита с

орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки: $a = 5.224(1) \text{ \AA}$, $b = 5.390(1) \text{ \AA}$, $c = 7.451(1) \text{ \AA}$ (пр.гр. $Pbnm$) (рисунок 4.11).

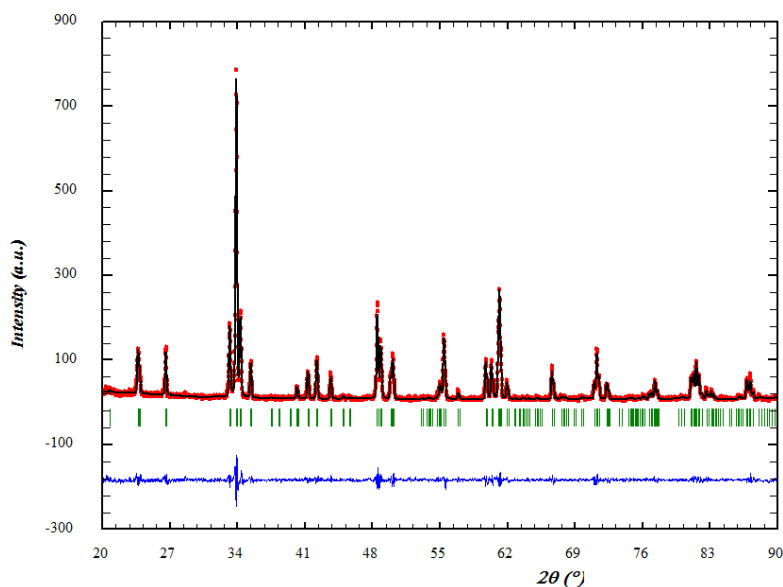


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма сложного оксида $\text{GdCoO}_{3-\delta}$ обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ установлено образование оксида состава Gd_2SrO_4 , кристаллизующегося в орторомбической ячейке пространственной группы $Pnam$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10.126(1) \text{ \AA}$, $b = 12.055(1) \text{ \AA}$, $c = 3.473(1) \text{ \AA}$ (рисунок 4.12).

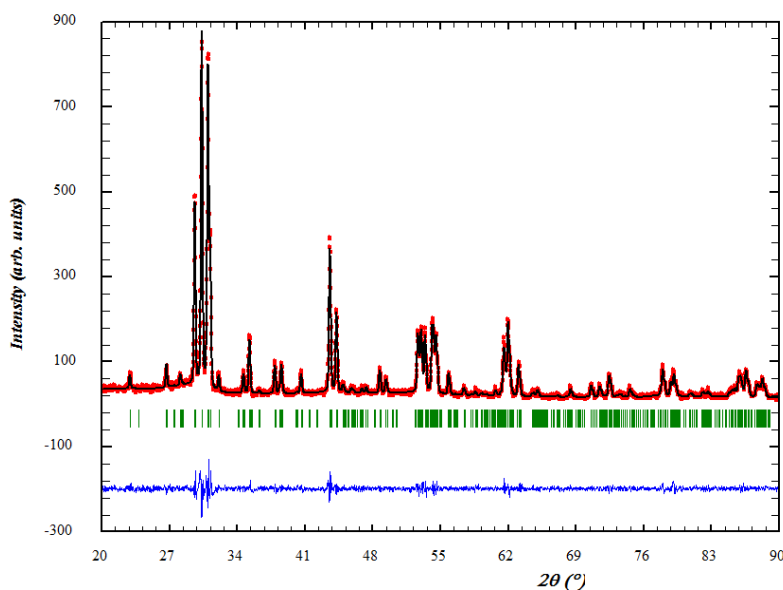


Рисунок 4.12 – Рентгеновские данные для Gd_2SrO_4 , обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

По данным рентгенофазового анализа в квазитройной системе $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ на воздухе установлено образование трех типов сложных оксидов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Сечение $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Для уточнения области гомогенности и кристаллической структуры твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ были синтезированы образцы с $x = 0\text{--}1.0$ (№1-12 в таблице 4.6).

Из данных РФА установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.4$.

Было показано, что все оксиды в упомянутом интервале составов будучи медленно охлажденными до комнатной температуры обладают тетрагональной структурой схожей с Sm-содержащими оксидами. Для медленно охлаждённых до комнатной температуры образцов все однофазные составы удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$, что согласуется с данными авторов [57, 62]. На рисунке 4.13 представлена рентгенограмма образца $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

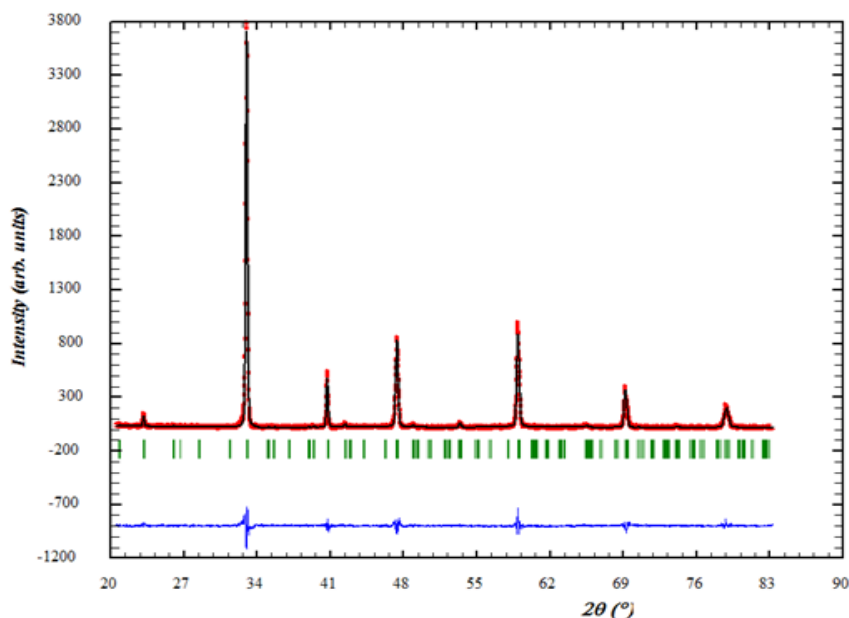


Рисунок 4.13 – Рентгенограмма сложного оксида $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

Для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с ионами РЗЭ средних радиусов наблюдается формирование сверхструктуры $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (где a_p – параметр элементарной ячейки кубического перовскита). Элементарная ячейка содержит три неэквивалентные А- позиции,

которые заполняются последовательно при постепенном увеличении концентрации гадолиния, аналогично образцам $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [117].

Для всех однофазных образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ из рентгеновских данных рассчитаны структурные параметры. Параметры, объем элементарных ячеек и координаты атомов для соединений, относящихся к ряду $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7– Параметры элементарной ячейки, объём и координаты атомов для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) (пр. гр. $I4/mmm$), уточненные по методу Ритвелда

x	0.1	0.2	0.3	0.4
a, Å	7.668(1)	7.665(1)	7.642(1)	7.594(1)
c, Å	15.396(1)	15.372(1)	15.385(1)	15.337(1)
V, (Å)³	905.29(2)	903.14(2)	898.48(2)	884.47(2)
x, y (Co1)	0.246(1)	0.248(1)	0.241(3)	0.249(2)
z (Gd/Sr1)	0.112(1)	0.128(2)	0.143(1)	0.136(3)
z (Gd/Sr2)	0.634(1)	0.628(3)	0.619(1)	0.624(2)
z (Gd/Sr3)	0.135(1)	0.128(1)	0.134(2)	0.130(3)
x,y (O1)	0.216(1)	0.231(1)	0.196(2)	0.217(3)
z (O1)	0.123(1)	0.140(2)	0.107(2)	0.121(2)
x(O2)	0.223(1)	0.220(1)	0.183(1)	0.223(2)
x (O3)	0.229(1)	0.225(1)	0.227(1)	0.216(1)
y (O4)	0.256(1)	0.248(1)	0.278(2)	0.234(1)
z (O4)	0.244(1)	0.244(2)	0.255(1)	0.255(3)
R_{Br}, %	5.08	6.21	7.78	4.23
R_f, %	4.57	5.53	5.34	3.76
Co2 – (0.25, 0.25, 0.25); Gd/Sr1 – (0, 0, z), Gd/Sr2 – (0, 0, z), Sr3 – (0, 0.5, z), O2 – (x, 0, 0); O3– (x, 0.5, 0)				

Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки для $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от содержания гадолиния представлена на рисунке 4.14.

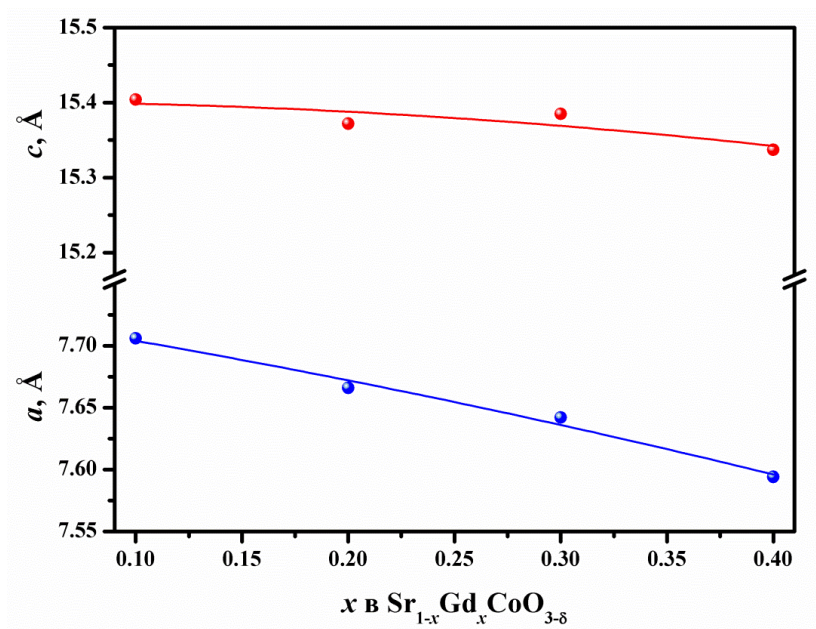


Рисунок 4.14 – Зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)

Аналогично образцам $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$) [118] при увеличении концентрации ионов гадолиния наблюдается уменьшение параметров a и c элементарной ячейки, что связано с меньшим радиусом иона гадолиния по сравнению с ионом стронция ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.11 \text{ Å}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ Å}$ [94]).

При закаливании образцов с 1100°C на комнатную температуру для некоторых из них наблюдается фазовый переход второго рода «порядок-беспорядок», о чём сообщалось ранее [71, 116].

Фазовый переход был подтверждён для $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$. При 1100°C оксид полностью переходит из упорядоченной тетрагональной структуры в разупорядоченную кубическую. На рентгенограмме закаленного $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ присутствовали небольшие рефлексы, указывающие на наличие некоторого сверхструктурного упорядочения. Тогда как, профили рентгенограмм образцов с $x = 0.3$ и 0.4 аналогичны медленно охлажденным до комнатной температуры, что указывает на стабильность тетрагональной упорядоченной структуры. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение содержания Gd^{3+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ повышает термическую стабильность сверхструктуры $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [69, 71].

В качестве примера на рисунке 4.15 приведены рентгенограммы оксидов $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ при 25°C и 1100°C , обработанные по методу Ритвелда.

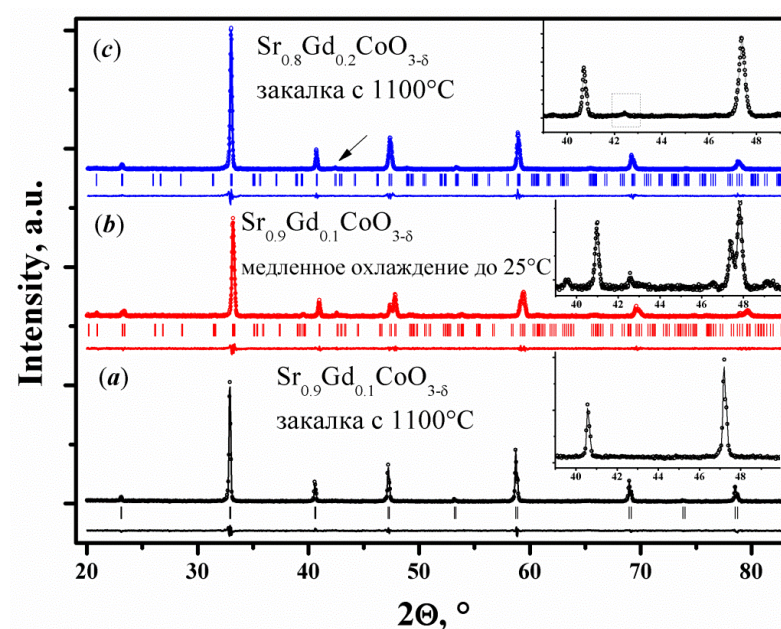


Рисунок 4.15 – Рентгенограммы (a) – закалённого $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ с 1100°C ; (b) – медленно охлажденного $\text{Sr}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$ до 25°C ; (c) – закалённого $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ с 1100°C , обработанные по методу Ритвелда

Влияние температуры на кристаллическую структуру оксида $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ дополнительно исследовали методом высокотемпературного рентгенографического анализа в интервале $25 \leq T, ^{\circ}\text{C} \leq 1100$ на воздухе. На рисунке 4.16 представлены рентгеновские данные *in situ* для сложного оксида $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. Видно, что тетрагональная структура $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ сохраняется при всех температурах.

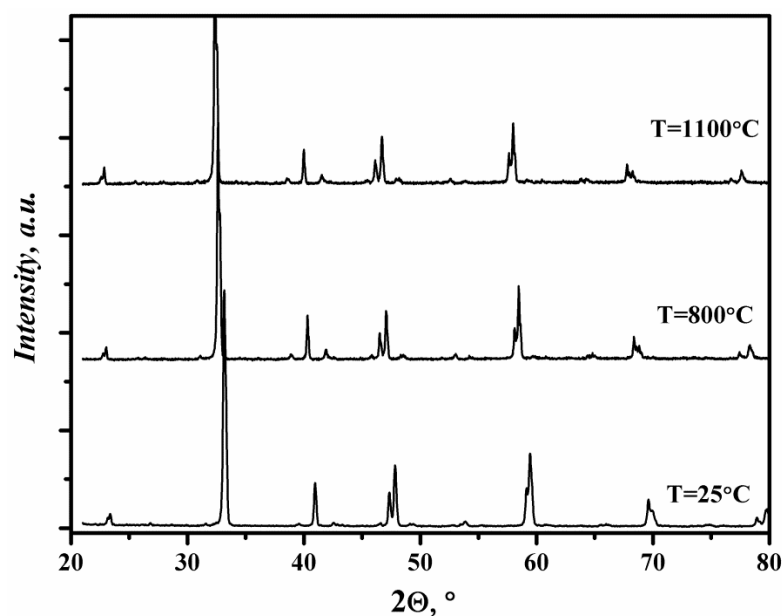


Рисунок 4.16 – Рентгеновские данные *in situ* для $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ при 25°C , 800°C и 1100°C

Образцы сечения $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, богатые по гадолинию с $0.45 \leq x \leq 0.9$ (№8–12 в таблице 4.6) представляли собой двухфазные смеси, состоящие из граничного твердого раствора состава $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ с тетрагональной структурой и GdCoO_3 (рисунок 4.17).

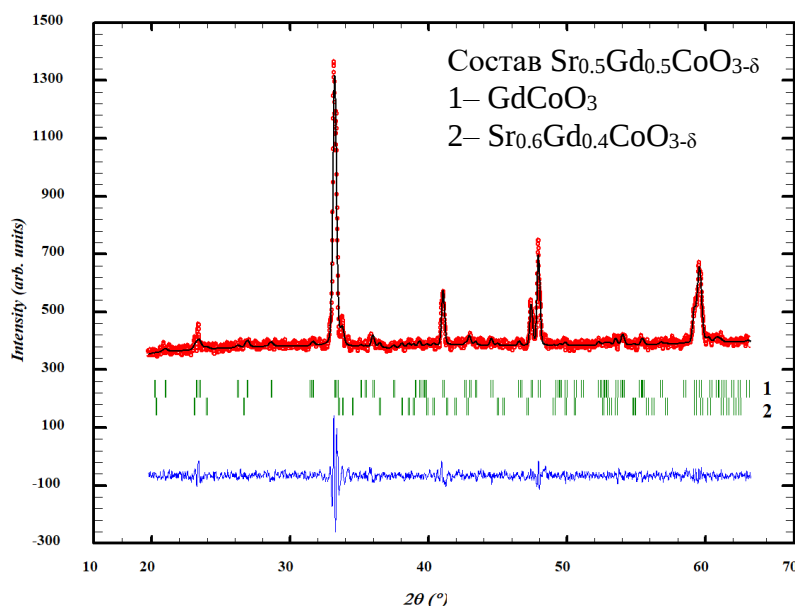


Рисунок 4.17 – Рентгенограмма образца номинального состава « $\text{Sr}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ », обработанная по методу Ле Бейла (состав №12)

Сечение $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$

Из анализа фазовых диаграмм квазибинарных систем $\text{SrO}-\text{CoO}_x$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{CoO}_x$ установлено, что кобальтиты стронция Sr_2CoO_4 и гадолиния Gd_2CoO_4 не образуются на воздухе [29, 34, 119]. В образцах смешанного состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ионы кобальта могут принимать степень окисления 3+ и, стабилизировать таким образом, структуру типа K_2NiF_4 . С целью проверки возможности получения таких оксидов нами были синтезированы образцы общего состава $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ с $y = 0.4-1.4$ с шагом 0.1 (№25-34 в таблице 4.6).

Согласно результатам рентгенофазового анализа, область гомогенности сложных оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ лежит в интервале составов $0.8 \leq y \leq 1.2$. На рисунке 4.18 в качестве примера приведена рентгенограмма сложного оксида $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$, обработанная методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

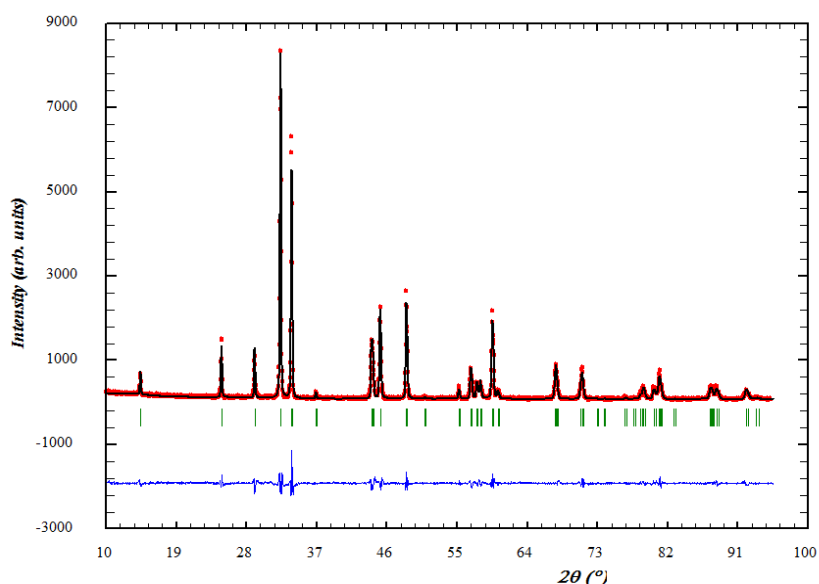


Рисунок 4.18 – Рентгенограмма сложного оксида $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

Для всех однофазных оксидов из рентгенографических данных рассчитаны параметры, объем элементарных ячеек и координаты атомов, которые представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Параметры, объем элементарных ячеек и координаты атомов сложных оксидов $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$) (пр. гр. $I4/mmm$)

y		0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
$a, \text{\AA}$		3.750(1)	3.747(1)	3.746(1)	3.750(1)	3.757(1)
$c, \text{\AA}$		12.283(1)	12.216(1)	12.165(1)	12.131(1)	12.108(1)
$V, (\text{\AA})^3$		172.73(2)	171.51(2)	170.71(2)	170.55(2)	170.92(2)
z	Sr/Gd	0.359(2)	0.359(2)	0.360(2)	0.361(2)	0.361(2)
	O2	0.164(1)	0.165(1)	0.167(1)	0.167(1)	0.168(1)
$R_{Br}, \%$		6.00	5.08	6.37	4.71	6.43
$R_p, \%$		5.57	3.81	5.56	3.47	5.76
Gd/Sr – (0, 0, z); Co – (0, 0, 0); O1 – (0, 0.5, 0); O2 – (0, 0, z)						

На рисунке 4.19 приведена модель элементарной ячейки сложного оксида $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$, построенная с помощью программного пакета моделирования кристаллических структур Diamond.

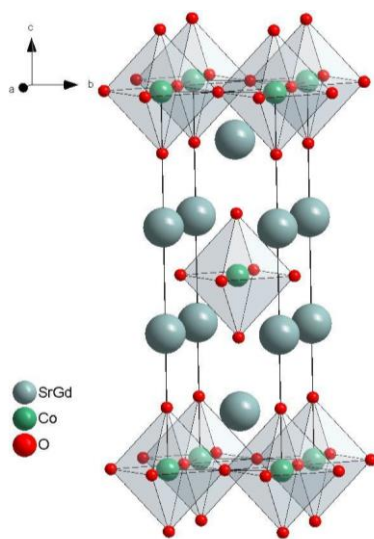
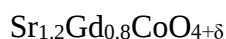


Рисунок 4.19 – Структурная модель элементарной ячейки сложного оксида



На рисунке 4.20 приведена концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки для образцов $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$).

Увеличение концентрации ионов гадолиния в $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ приводит к монотонному уменьшению параметра c элементарной ячейки, тогда как параметр a меняется незначительно. Подобную тенденцию можно объяснить с точки зрения размерных эффектов ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.11 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44 \text{ \AA}$ [94]) и особенностей слоистой структуры типа K_2NiF_4 о которых говорилось ранее при рассмотрении подобных Sm-содержащих оксидов.

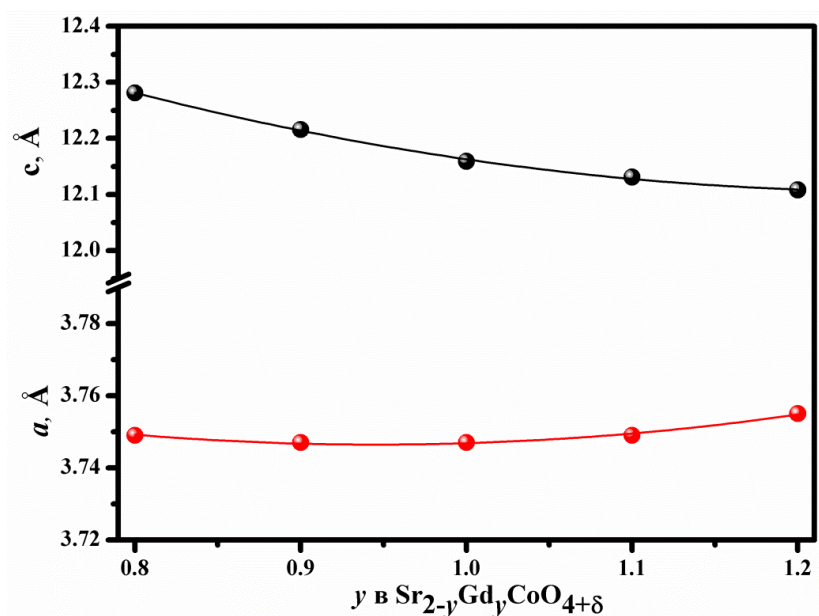


Рисунок 4.20 – Зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$)

Сечение $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$

Для определения возможности образования фаз общего состава $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$ были синтезированы и исследованы образцы с $z = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.5, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.4$ (№ 13-22 в таблице 4.9).

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в ряду образцов общего состава $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$ образуется единственное соединение состава $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$, что неплохо согласуется с литературными данными [103, 108–110]. Образование однофазного оксида $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ отличает Gd-содержащую систему от родственных систем с более крупными РЗЭ ($Ln = Nd, Sm$), в которых не было обнаружено промежуточных фаз со структурой типа Раддлсдена-Поппера с $n=2$ [119, 120].

На рисунке 4.21 в качестве примера приведена рентгенограмма сложного оксида $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$, обработанная методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

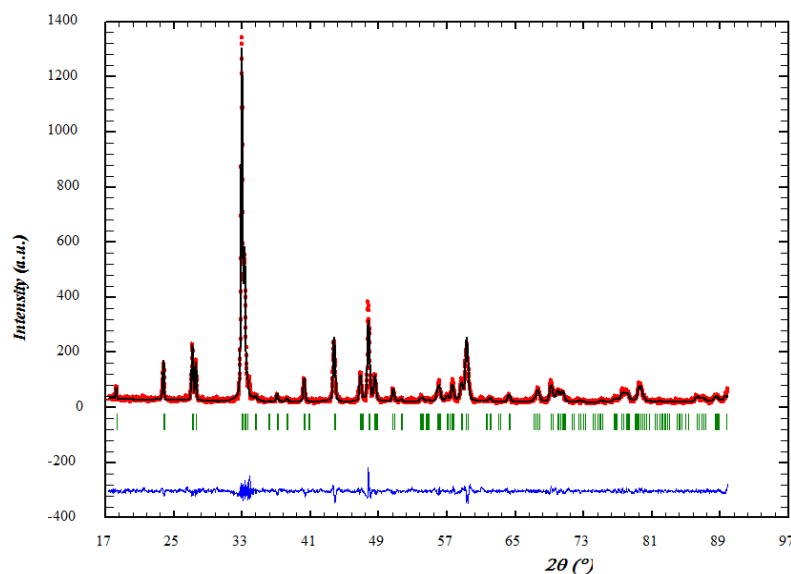


Рисунок 4.21 – Рентгенограмма сложного оксида $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда

Рентгенограмма оксида $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ была проиндексирована в тетрагональной ячейке пр. гр. $P4_2/mnm$, параметры элементарной ячейки приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Параметры и объем элементарных ячеек сложных оксидов $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ (пр. гр. $P4_2/mnm$)

Состав	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, (\text{\AA})^3$	$R_{Br}, \%$	$R_f, \%$
$Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$	3.802 (1)	19.373(1)	280.04(2)	1.40	1.30

Образцы, более богатые по стронцию, содержат примеси граничных оксидов со структурой перовскита и со структурой типа K_2NiF_4 (образец №19). На дифрактограммах образцов с большей концентрацией гадолиния помимо основной фазы $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ присутствуют рефлексы оксида гадолиния Gd_2O_3 и кобальтита гадолиния $GdCoO_3$ (образец №21).

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} Gd_2O_3-SrO-CoO$ при $1100^\circ C$ на воздухе была разделена на 13 фазовых полей (рисунок 4.22). Состав фазовых полей представлен в таблице 4.10.

Заштрихованные поля соответствуют сосуществованию двух фаз; остальные представляют трехфазные равновесия. Пунктирной линией показан фазовый переход второго рода «порядок-беспорядок». Образец состава $Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$ полностью переходит в кубическую неупорядоченную форму при $1100^\circ C$ (температура фазового перехода была оценена авторами [93], как $990^\circ C$) и температура фазового перехода для $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ $1110^\circ C$ [116]. Следовательно, можно сделать вывод, что состав оксида, претерпевающего фазовый переход при $1100^\circ C$, должен быть немного меньше чем $x = 0.2$ и для визуализации его на диаграмме его значение было принято равным $x = 0.19$.

Пунктирные линии на диаграмме разделяют поля существования обогащенных по стронцию неупорядоченных кубических перовскитов и упорядоченных тетрагональных $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ оксидов с $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ сверхструктурой.

Таблица 4.10 – Состав фазовых полей диаграммы состояния $\frac{1}{2} Gd_2O_3-SrO-CoO$

Область	Фазовый состав	Номер образца
1	$CoO, Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.19$) кубический неупорядоченный	37, 44
2	$CoO, Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) тетрагональный упорядоченный	36
3	$CoO, GdCoO_3, Sr_{0.6}Gd_{0.4}CoO_{3-\delta}$	35
4	$Sr_3Co_2O_{7-\delta}, Sr_{1.2}Gd_{0.8}CoO_{4+\delta}, SrCoO_{3-\delta}$	13, 20, 21, 24
5	$Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ ($y^* \leq y \leq 1.2$), $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.19$) кубический неупорядоченный	-
6	$Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq y^*$), $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) тетрагональный упорядоченный	17, 45, 46
7	$Sr_{0.6}Gd_{0.4}CoO_{3-\delta}, Sr_{0.8}Gd_{1.2}CoO_{4+\delta}, SrGd_2Co_2O_{7-\delta}$	16
8	$Sr_{0.6}Gd_{0.4}CoO_{3-\delta}, GdCoO_3, SrGd_2Co_2O_{7-\delta}$	47, 23
9	$SrGd_2Co_2O_{7-\delta}, Gd_2O_3, GdCoO_3$	14, 15, 19, 25, 40, 48, 49
10	$SrGd_2Co_2O_{7-\delta}, Gd_2O_3, Sr_{0.8}Gd_{1.2}CoO_{4+\delta}$	26, 27

Продолжение таблицы 4.10.

Область	Фазовый состав	Номер образца
11	Gd_2O_3 , $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$)	38
12	Gd_2O_3 , $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$, Gd_2SrO_4	42
13	Gd_2SrO_4 , $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$, SrO	41, 43
14	SrO , $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$	32, 33, 39

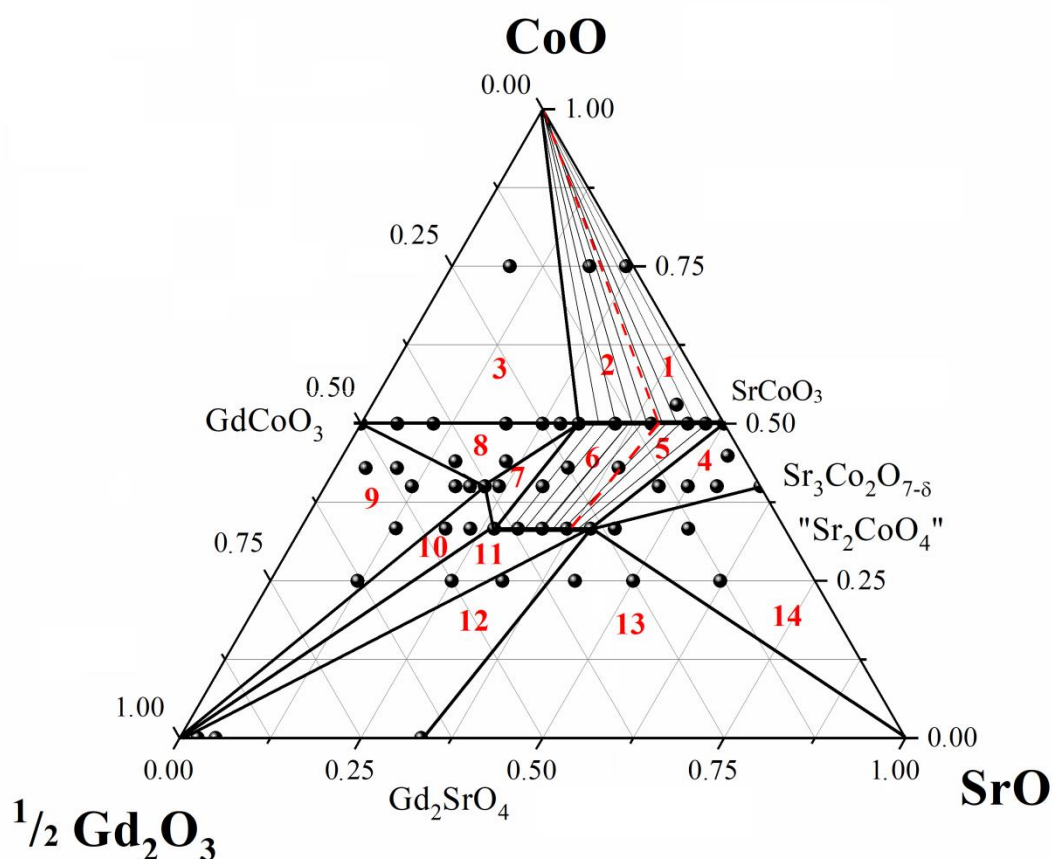


Рисунок 4.22 – Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ при 1100°C на воздухе

В качестве примера проведения триангуляции диаграммы рассмотрим образцы №35 и №16 (таблица 4.6). На дифрактограмме образца №35 (рисунок 4.23) в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к орторомбическому перовскиту GdCoO_3 и дополнительно – линии, принадлежащие $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ и CoO . Образец номинального состава $\text{Sr}_{3.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Co}_3\text{O}_{7-\delta}$ (№16 в таблице 4.6) содержал в равновесии три фазы: сложные оксиды со структурой перовскита $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, со структурой типа K_2NiF_4 $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$ и оксид кобальта CoO (рисунок 4.24).

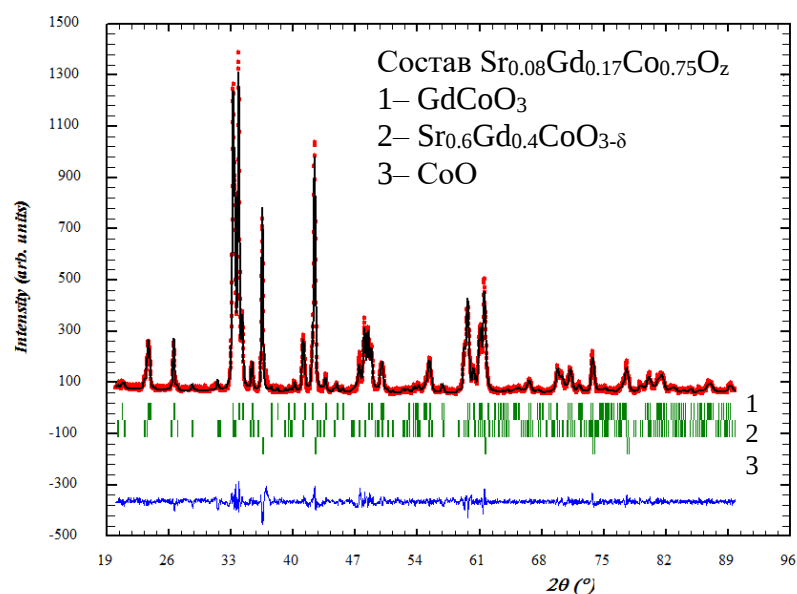


Рисунок 4.23 – Рентгенограмма образца номинального состава $\text{Sr}_{0.08}\text{Gd}_{0.17}\text{Co}_{0.75}\text{O}_z$, обработанная по методу Ле Бейла (область №3, образец №35)

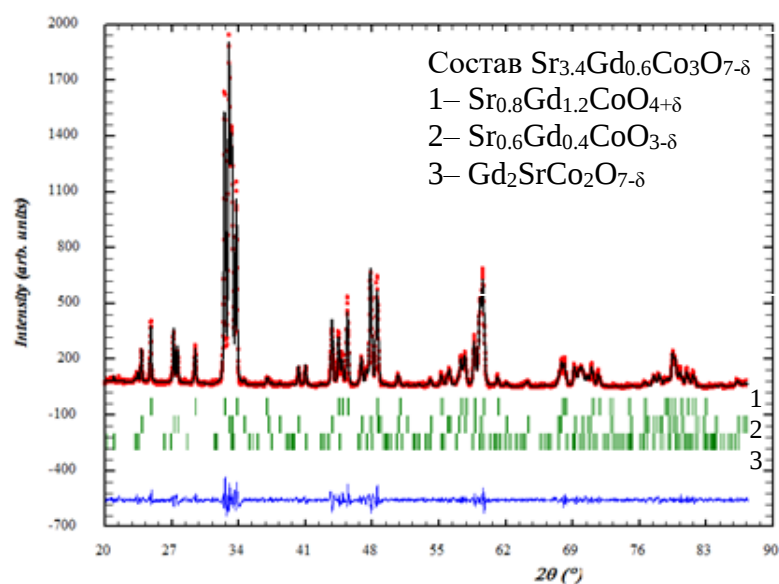


Рисунок 4.24 – Рентгенограмма образца номинального состава $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{1.8}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$, обработанная по методу Ле Бейла (область №7, образец №16)

Линия на диаграмме состояния, которая разделяет поля 13 и 14 (линия соединяющая точки соответствующие SrO и $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$) подтверждается фазовым составом образцов №32, 33 и 39. На рисунке 4.25 представлена рентгенограмма образца №39 номинального состава $\text{Sr}_{0.62}\text{Gd}_{0.13}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{7-\delta}$.

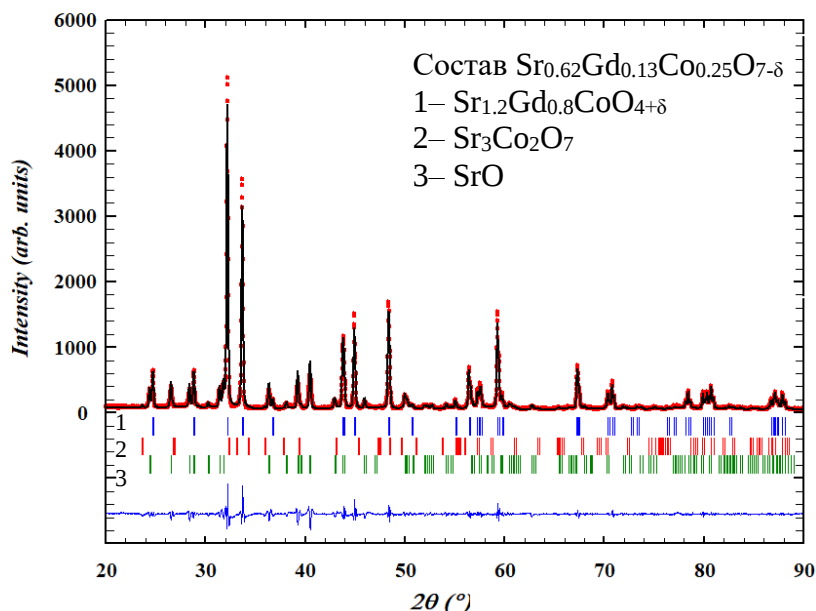


Рисунок 4.25 –Рентгенограмма образца номинального состава $\text{Sr}_{0.62}\text{Gd}_{0.13}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{7-\delta}$, обработанная по методу Ле Бейла (область № 14, образец №39)

4.4 Кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Sm}$) на воздухе

Кислородную нестехиометрию сложных оксидов (δ) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры в интервале 25 – 1100°C на воздухе.

По результатам измерения изменения массы образцов с использованием формулы (3.8) были рассчитаны значения изменений кислородной нестехиометрии во всем исследованном интервале температур на воздухе. В качестве начальных условий были выбраны $T = 25^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм, то есть точка, в которой образцы имели наибольшую массу.

Кислородная нестехиометрия в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом прямого восстановления образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$) в потоке водорода непосредственно в ТГ-установке при 1050 – 1200°C и пересчетом результатов дихроматометрического титрования. Результаты экспериментов по определению абсолютной нестехиометрии, проведенных в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. Средние значения содержания кислорода и средняя степень окисления ионов кобальта в оксидах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, приведенные к комнатной температуре, представлены в таблице 4.11.

Используя результаты восстановления образцов в атмосфере водорода и/или дихроматометрического титрования, термогравиметрические кривые были перестроены в зависимости содержания кислорода ($3-\delta$) от температуры (рисунок 4.26 (а)). Сплошные линии – данные, полученные в динамическом режиме (скорость охлаждения $2^\circ/\text{мин}$); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 8-10 часов). Хорошее совпадение значений, полученных в статическом и динамическом режимах, свидетельствует о том, что процесс обмена кислородом между твердой и газовой фазами осуществляется обратимо достаточно быстро.

Таблица 4.11 – Значения содержания кислорода и усредненная степень окисления кобальта (z_{Co}) в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ при 25°C на воздухе

<i>Me</i>	<i>x</i>	<i>Содержание кислорода</i>		<i>z_{Co}</i>
		<i>Восстановление в ТГ установке</i>	<i>Дихроматометрическое титрование</i>	
Sm	0.1	—	2.64(4)	3.18
	0.2	—	2.66(4)	3.12
	0.3	—	2.74(4)	3.18
	0.4	—	2.87(4)	3.34
	0.5	—	2.87(4)	3.24
	1.0	—	3.01(4)	3.02
Gd	0.1	2.57(1)	2.58(4)	3.01
	0.2	2.63(1)	2.63(4)	3.05
	0.3	2.72(1)	2.69(4)	3.11
	0.4	2.75(1)	—	3.10

Значение содержания кислорода в $\text{Sr}_{0.75}\text{Ln}_{0.25}\text{CoO}_{2.71}$ [56] неплохо коррелирует с результатами, полученными в данной работе.

На рисунке 4.26 приведены изобарические зависимости содержания кислорода (а) и средней степени окисления кобальта (b) в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

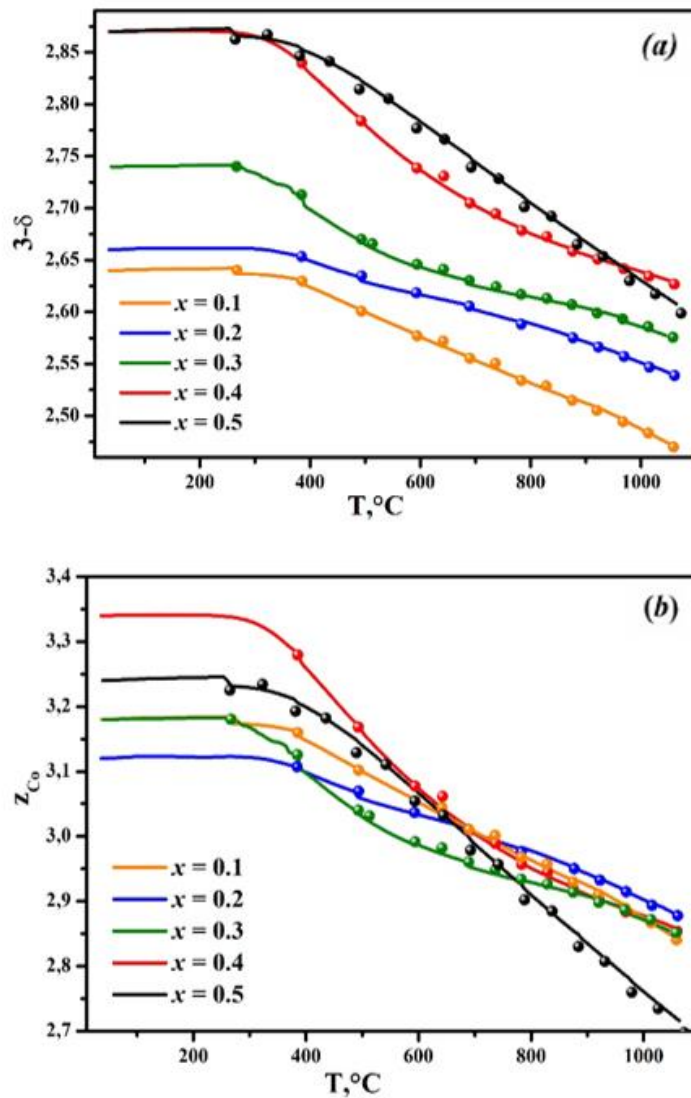


Рисунок 4.26 – Зависимость (а) содержания кислорода и (b) средней степени окисления кобальта в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от температуры

Видно, что обмен кислородом между газовой фазой и $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ начинается на воздухе при температуре выше 300 – 400 $^{\circ}\text{C}$. Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на Sm^{3+} приводит к образованию положительно заряженных дефектов $\text{Sm}_{\text{Sr}}^{\bullet}$, что препятствует образованию вакансий кислорода (для сохранения условия электронейтральности). Поэтому при увеличении содержания самария в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ величина δ уменьшается.

Температурные зависимости средней степени окисления ионов кобальта в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, рассчитанные из значений содержания кислорода (рисунок 4.26 (b)), несущественно различаются для всех составов при высоких температурах ($T > 800^{\circ}\text{C}$) за исключением образца с $x = 0.5$. Это можно объяснить возможной неоднородностью граничного твёрдого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ вплоть до реакции разложения. Реакцию

разложения, происходящую при восстановительных условиях, можно записать следующим образом:

$$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta} = \frac{1-x}{1-x'}\text{Sr}_{1-x'}\text{Sm}_x'\text{CoO}_{3-\delta'} + \frac{x-x'}{1-x'}\text{SmCoO}_3 + \frac{\delta x' + \delta'(1-x)}{2(1-x')} \text{O}_2, \quad (4.1)$$

где $x > x'$.

При 1100°C на воздухе $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ можно рассматривать как Sm-насыщенный твердый раствор и дальнейшее увеличение температуры (или снижение давления кислорода) может вызвать реакцию разложения (4.1). Из этого следует, что твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $x > 0,5$ могут быть синтезированы в более окислительных условиях по сравнению с $T = 1100^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм, но при 1100°C на воздухе они являются нестабильными и разлагаются по реакции (4.1).

На рисунке 4.27 показаны температурные зависимости содержания кислорода и средняя степень окисления кобальта в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.4$) на воздухе.

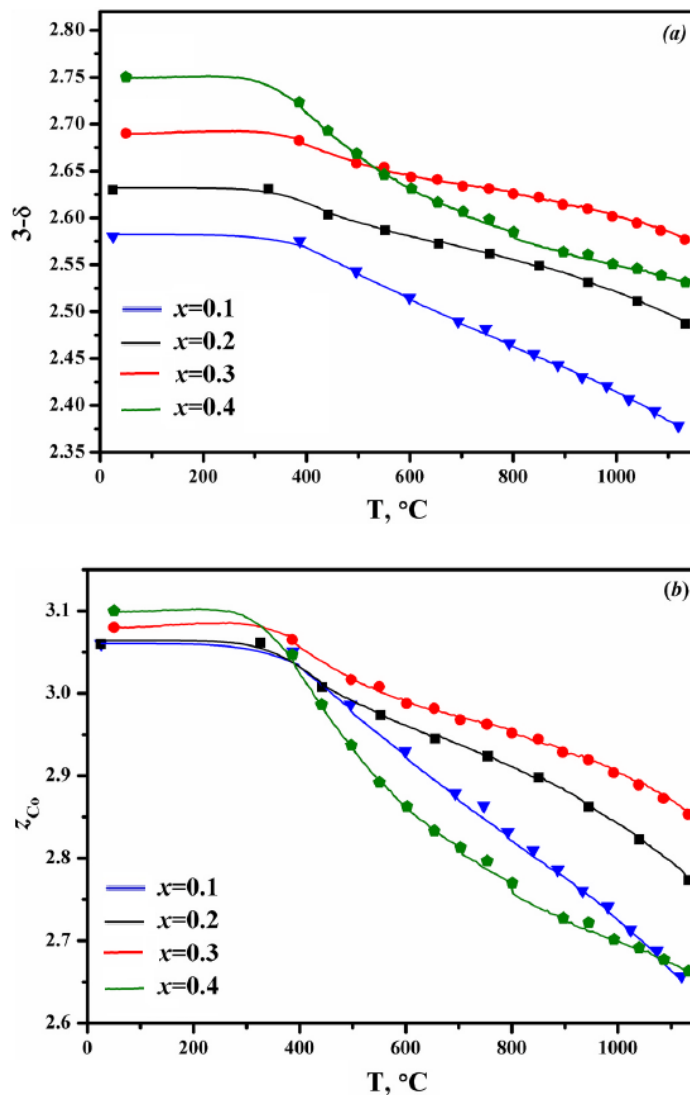


Рисунок 4.27 – Зависимость (a) содержания кислорода и (b) средней степени окисления кобальта в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ от температуры

Как правило, более высокая концентрация Gd соответствует более низкому значению δ и более высокому значению средней степени окисления кобальта, поскольку в данном случае гадолиний является заместителем донорного типа, что предотвращает образование кислородных вакансий. Однако в отличие от оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , где содержание кислорода и средняя степень окисления ионов кобальта изменяются в соответствии с упомянутыми тенденциями, образец с $x = 0.4$ демонстрирует нерегулярные изменения этих параметров. Содержание кислорода в $\text{Sr}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ при $T > 550^\circ\text{C}$ меньше, чем в $\text{Sr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$. Интересно отметить, что аналогичное поведение наблюдается в образцах $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ для граничного состава с $x = 0.5$.

С другой стороны, общее изменение содержания кислорода от 25 до 1100°C для образцов с $x = 0.2$ и 0.3 ($\Delta = \delta_{1100^\circ\text{C}} - \delta_{25^\circ\text{C}} \approx 0.12$) заметно меньше, чем для оксидов с $x = 0.1$ и 0.4 ($\Delta \approx 0.2$) (рисунок 4.27 (a)). Так же форма температурной зависимости средней степени окисления кобальта в оксидах с $x = 0.2$ и 0.3 ближе друг к другу по сравнению с оксидами с $x = 0.1$ и 0.4 (рисунок 4.27 (b)).

Если рассматривать исследуемые оксиды в рамках структурного типа 314, в котором «идеальному» стехиометрическому составу соответствует $x = 0.25$, состав образцов с $x = 0.2$ и 0.3 показывает наименьшее отклонение от него. Стоит отметить, что наблюдаемая тетрагональная сверхструктура $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ характеризуется упорядочением катионов Sr и Ln в A-подрешётки и при этом наблюдается упорядочение вакансий в кислородной подрешетке. Таким образом, изменение содержания кислорода в более упорядоченных оксидах ($x = 0.2$ и 0.3) меньше по сравнению с более разупорядоченными ($x = 0.1$ и 0.4).

В работах [120, 121] также наблюдаются меньшие вариации содержания кислорода в упорядоченных фазах, по сравнению с подобными неупорядоченными.

Рисунок 4.28 иллюстрирует влияние состава на содержание кислорода и среднюю степень окисления ионов кобальта в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Изобарические зависимости при комнатной температуре (рисунок 4.28 (a)) являются монотонно возрастающими, в то время как при 1100°C (рисунок 4.28 (b)) и Gd-, и Sm-насыщенные оксиды ($x = 0.4$ для Ln = Gd и $x = 0.5$ для Ln = Sm) демонстрируют упомянутую выше аномалию. Значения средней степени окисления кобальта и содержание кислорода $3-\delta$ в образцах, наиболее богатых Ln меньше по сравнению с образцами с низким содержанием лантанида.

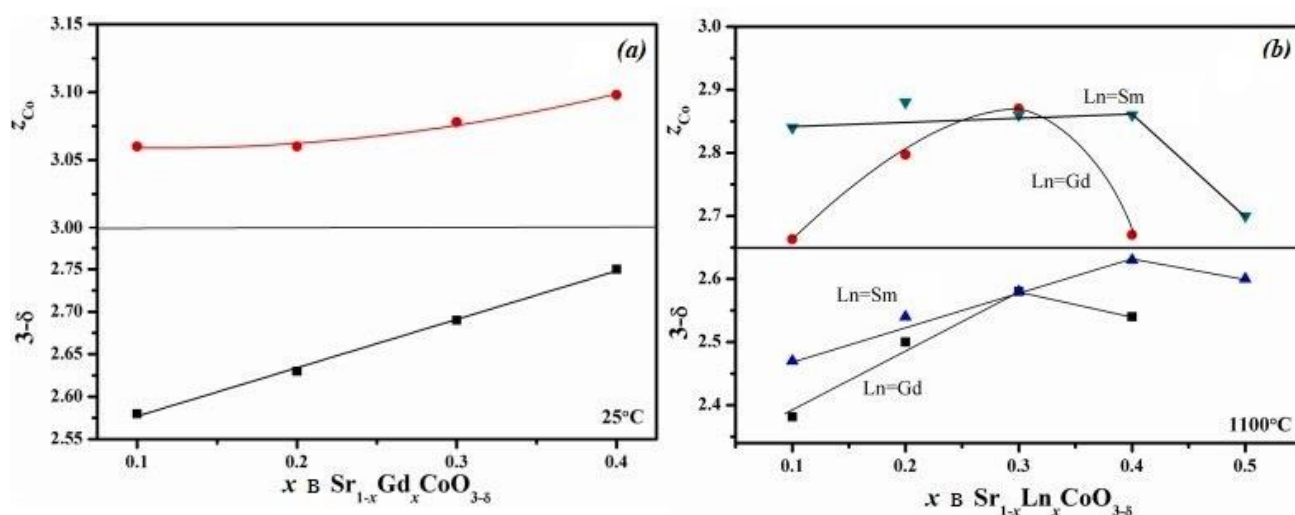


Рисунок 4.28 – Зависимость содержания кислорода и средней степени окисления ионов кобальта в $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ при (a) $25^\circ C$ и при (b) $1100^\circ C$ от состава ($p_{O_2} = 0.21$ атм)

Содержание кислорода для образцов, содержащих в качестве заместителя гадолиний ниже по сравнению со сложными оксидами, где допантом выступал самарий, во всем интервале температур. Это может быть связано с большей энергией связи $Sm-O$, чем $Gd-O$ (таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Энергия связи $Me-O$ [122]

Связь	$Sr-O$	$Sm-O$	$Gd-O$
$\Delta H_{f,298}^\circ, \text{кДж / моль}$	454	619	599

Кислородная нестехиометрия в $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ и $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$

Значения содержания кислорода и средней степени окисления кобальта (z_{Co}) при $25^\circ C$ для $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Содержание кислорода и средняя степень окисления кобальта в $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) при комнатной температуре

Состав	$4+\delta$	z_{Co}	Метод
$Sr_{0.8}Sm_{1.2}CoO_{4+\delta}$	4.03(4)	2.86	Восстановление в токе водорода
$Sr_{1.1}Sm_{0.9}CoO_{4+\delta}$	4.05(4)	3.2	
$Sr_{1.2}Gd_{0.8}CoO_{4+\delta}$	3.77(4)	2,74	Дихроматометрическое титрование
$Sr_{1.1}Gd_{0.9}CoO_{4+\delta}$	3.80(4)	2.70	
$SrGdCoO_{4+\delta}$	3.86(4)	2.72	
$Sr_{0.9}Gd_{1.1}CoO_{4+\delta}$	3.91(4)	2.72	
$Sr_{0.8}Gd_{1.2}CoO_{4+\delta}$	3.91(4)	2.62	

Измерения методом ТГА показали, что содержание кислорода во всех образцах слабо зависит от температуры во всём исследуемом интервале. На рисунке 4.29 приведена зависимость содержания кислорода и средней степени окисления ионов кобальта в $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ от состава при 25°C

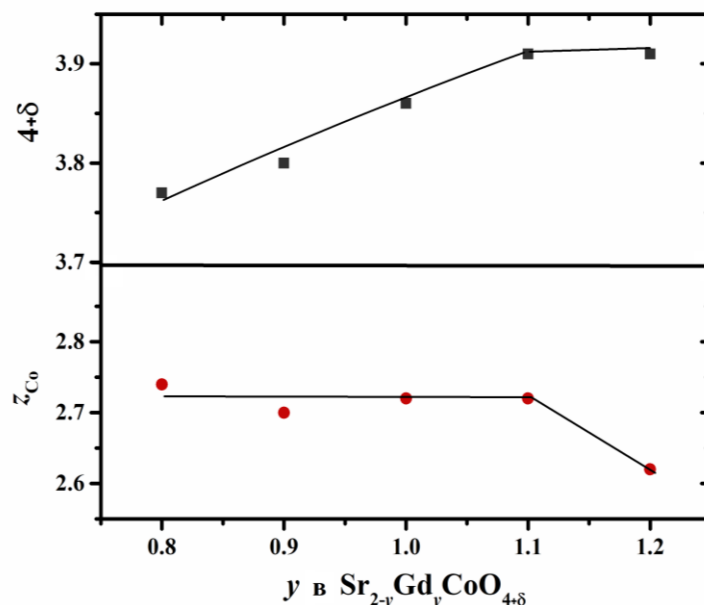


Рисунок 4.29 – Зависимость содержания кислорода и средней степени окисления ионов кобальта в $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ от состава ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм, $T = 25^\circ\text{C}$)

Гетеровалентное замещение Sr^{2+} на Gd^{3+} в $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ на начальной стадии от $y = 0.8$ до $y = 1.1$ компенсируется в основном увеличением содержания кислорода, в то время как средняя степень окисления кобальта практически не изменяется. Напротив, для обогащенного гадолинием состава ($y = 1.2$) содержание кислорода остается практически таким же как и для ($y = 1.2$), а компенсация заряда происходит за счет изменения степени окисления ионов Co.

Значения содержания кислорода и средняя степень окисления ионов кобальта для следующего гомолога ряда Раддлсдена-Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ с $n = 2$ $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 — Значение величины содержания кислорода в $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ при комнатной температуре

Состав	$T = 25^\circ\text{C}$		$T = 1100^\circ\text{C}$	
	$3-\delta$	n_{Co}	$3-\delta$	n_{Co}
$\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$	7.03(4)	3.03	6.99	2.99

На рисунке 4.29 представлена зависимость содержания кислорода и средней степени окисления кобальта в $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ от температуры на воздухе, полученная методом термогравиметрического анализа. Уменьшение содержания кислорода начинается при температуре около 350°C , однако оно крайне мало.

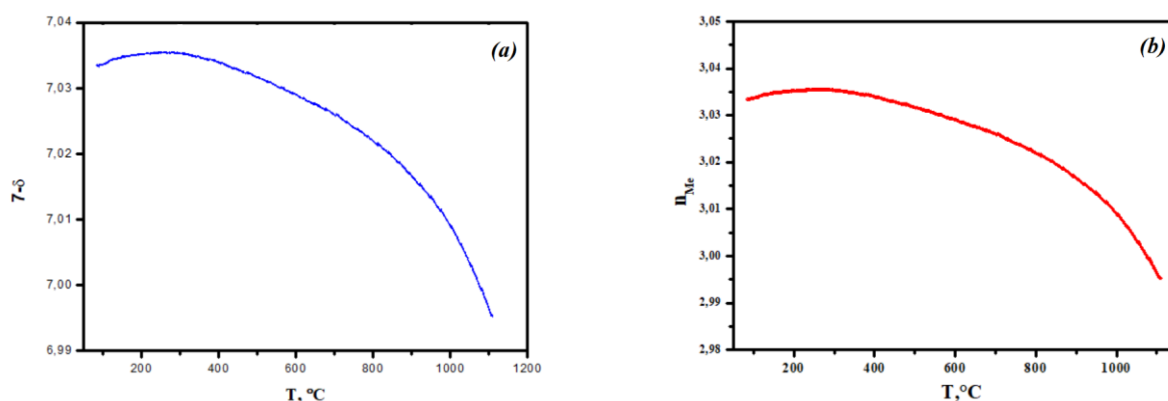


Рисунок 4.29 – Температурные зависимости содержания кислорода (a) и средней степени окисления Co (b) в $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм)

4.5 Физико-химические свойства сложных оксидов

4.5.1 Термическое расширение сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) на воздухе

Измерения относительного увеличения линейного размера образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе в температурном интервале $25 - 1100^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и охлаждения $2^\circ/\text{мин}$.

Измерения проводили на спрессованных под давлением 60 – 80 атм и спеченных при $1050 - 1300^\circ\text{C}$ брусках. Значения плотности керамики твердых растворов определяли методом гидростатического взвешивания, а также вычисляли как частное от деления массы образца на его объем, вычисленный из размеров. Полученная плотность спеченных образцов составила не менее 85% от теоретической.

Температурные зависимости относительного линейного расширения всех изученных однофазных образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в интервале $25 - 1100^\circ\text{C}$ на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают.

На рисунках 4.30, 4.31 представлены зависимости относительного линейного расширения $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) от температуры на воздухе.

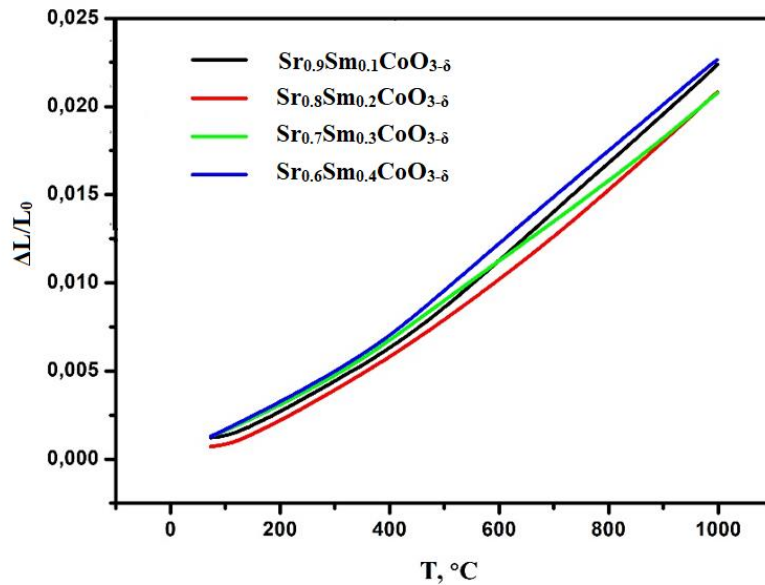


Рисунок 4.30 – Зависимости относительного линейного расширения для $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.4$) от температуры на воздухе

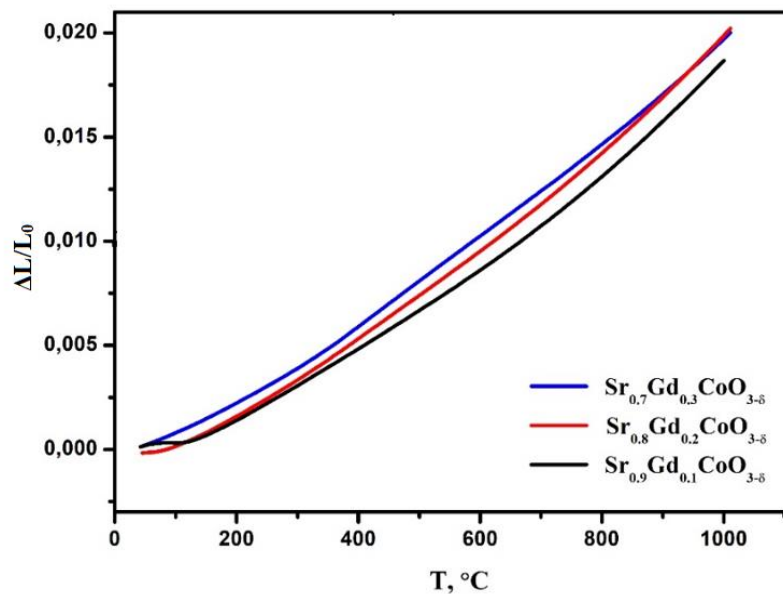


Рисунок 4.31 – Зависимости относительного линейного расширения для $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.3$) от температуры на воздухе

Для получения средних значений КТР изобарические зависимости $\Delta L/L = f(T)$ были статистически обработаны линейными уравнениями в температурном интервале 25 – 1000°C. Монотонный характер дилатометрических зависимостей для сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.4$) подтверждает отсутствие фазовых переходов. Небольшое увеличение угла наклона дилатометрических кривых при температурах выше 400°C связано с началом процесса выхода кислорода в газовую фазу, что приводит к появлению еще одной

составляющей, называемой «химическим расширением». Химическое расширение вызвано образованием дополнительных кислородных вакансий, и, следовательно, уменьшением средней степени окисления ионов кобальта (z_{Co}), приводящее к увеличению их радиуса. Поэтому температурный интервал измерений для образцов, на зависимостях которых наблюдалось изменение угла наклона, был разделён на два участка: низкотемпературный, где значения КТР определяются колебанием атомов, и высокотемпературный, где в величину КТР вносит вклад «химическое расширение».

На низкотемпературном участке (до 100°C) у составов со степенью замещения стронция на лантаноид (самарий или гадолиний) 10 мольных процентов наблюдается плато, которое связано с природой образцов и требует дальнейшего изучения.

Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанных из дилатометрических данных, приведены в таблице 4.19. Для сравнения в таблице приведены значения КТР электролитов YSZ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$.

Таблица 4.19 – Средние значения КТР для $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ на воздухе

Состав	$T, ^\circ C$	$КТР \times 10^6, K^{-1}$	Ссылка
$Sr_{0.9}Sm_{0.1}CoO_{3-\delta}$	100–400	17.0	Настоящая работа
	400–1000	27.2	
$Sr_{0.8}Sm_{0.2}CoO_{3-\delta}$	100–400	17.1	
	400–1000	25.2	
$Sr_{0.7}Sm_{0.3}CoO_{3-\delta}$	25–400	16.8	
	410–1000	23.2	
$Sr_{0.6}Sm_{0.4}CoO_{3-\delta}$	25–300	16.3	
	400–1000	26.3	
$Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$	100–400	18.1	
	400–1000	26.7	
$Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$	100–400	17.2	
	400–1000	26.1	
$Sr_{0.7}Gd_{0.3}CoO_{3-\delta}$	25–400	15.9	
	400–1000	24.0	
YSZ	25–1000	10.9	[123]
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$	25–1000	12.5	[124]

Изменение значений средних КТР с изменением концентрации самария хорошо согласуется с данными термогравиметрических измерений: большие потери кислорода соответствуют более высоким значениям КТР.

Уменьшение средних КТР с увеличением концентрации гадолиния в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ обусловлено уменьшением параметров элементарной ячейки твердого раствора, а, следовательно, увеличением прочности связи металл-кислород.

Меньшие значения КТР для образцов допированных гадолинием по сравнению с самарий-замещенными образцами, связано с уменьшением объема элементарной ячейки (радиус иона гадолиния меньше радиуса иона самария) [94].

На рисунке 4.32 приведена зависимость относительного линейного расширения $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$ (a) и $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$ (b) от температуры на воздухе. В отличие от оксидов со структурой перовскита дилатометрические кривые оксидов со структурой типа K_2NiF_4 , полученные при нагревании и охлаждении, демонстрируют заметный гистерезис.

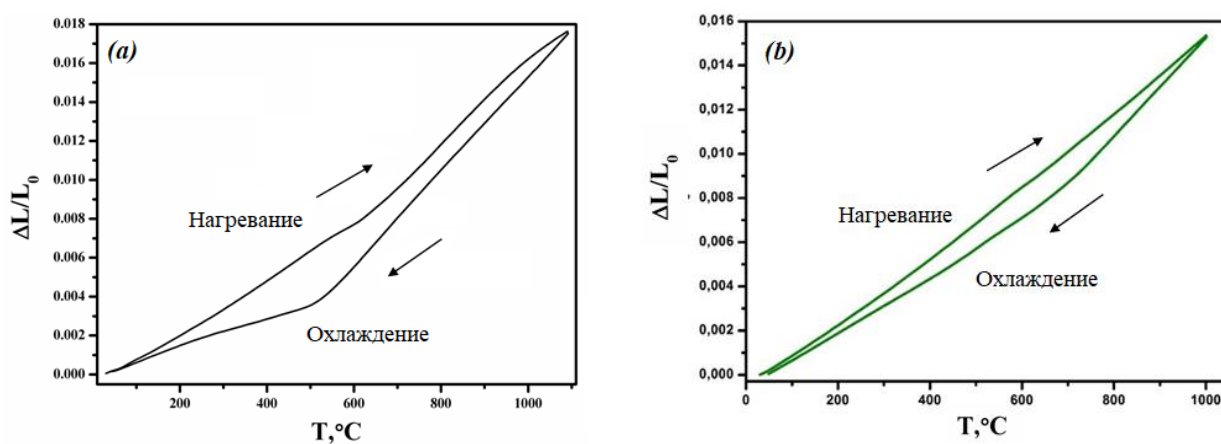


Рисунок 4.32 – Зависимости относительного линейного расширения для $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$ (a) и $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$ (b) от температуры на воздухе

Методом термогравиметрического анализа было показано (см. раздел 4.2), что они мало обмениваются кислородом с газовой фазой во всем исследуемом температурном интервале, поэтому гистерезис не может быть связан с кинетикой процессов обмена типа твердое-газ. Однако в структуре типа K_2NiF_4 имеются междоузельные позиции, расположенные в слоях каменной соли LnO , доступные для внедрения в них кислорода, и формирование сверхстехиометричных по кислороду оксидов $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$ происходит именно за счет их заполнения. Также известно [125], что повышение температуры способствует смещению равновесия в сторону образования междоузельных ионов кислорода:

$$O_O^{\times} + V_i^{\times} = V_O^{\bullet} + O_i^{\prime\prime}, \quad (4.2)$$

где $V_O^{\bullet}$ – вакансии кислорода;

$O_O^{\times}$ – ион кислорода в позиции кислорода с эффективным зарядом 0;

$O_i^{\prime\prime}$ – ион кислорода в междоузлии с эффективным зарядом 0;

$V_i^{\times}$ – междоузельная вакансия.

Можно предположить, что процесс возвращения кислорода из междоузельных позиций в регулярные узлы при охлаждении протекает медленнее прямого процесса (4.2), так как вероятность нахождения вакансии в слое перовскита рядом с междоузельным атомом кислорода в слое каменной соли много меньше, чем присутствие пустого междоузлия рядом с регулярным узлом кислорода. Такая разница скоростей прямого и обратного процесса и может служить причиной гистерезиса на дилатометрических кривых.

В таблице 4.20 приведены усреднённые значения средних КТР в различных температурных интервалах для нагрева и охлаждения, рассчитанные из дилатометрических данных для образцов $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$).

Таблица 4.20 – Средние значения КТР для $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) в температурном интервале 25 – 1100°C на воздухе

Состав	$T, ^\circ C$	$KTP \times 10^6, K^{-1}$
$Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4+\delta}$	25–400	13.2
	650–1100	21.2
$Sr_{0.8}Sm_{1.2}CoO_{4+\delta}$	25–400	11.3
	600–1100	22.5
$Sr_{1.1}Gd_{0.9}CoO_{4+\delta}$	25–400	13.2
	650–1100	19.6
$SrGdCoO_{4+\delta}$	25–400	13.1
	650–1100	20.2
$Sr_{0.8}Gd_{1.2}CoO_{4+\delta}$	25–400	12.8
	650–1100	22.9

Значения КТР в низкотемпературном интервале $30 \leq T, C \leq 450$ для всей серии образцов лежат в диапазоне $11.3\text{--}12.2 \times 10^6 K^{-1}$, при увеличении температуры у сложных оксидов со структурой K_2NiF_4 наблюдается заметное увеличение значений КТР до $19.6\text{--}22.9 \times 10^6 K^{-1}$.

Последнее связано с большим влиянием выхода ионов кислорода в междоузельные позиции на увеличение объема образцов по сравнению с обычным термическим расширением.

4.5.2 Электротранспортные свойства сложных оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Sm}$) на воздухе

Электротранспортные свойства сложных оксидов были исследованы в интервале температур 25 – 1100°C на воздухе.

На рисунке 4.33 представлены зависимости общей электропроводности (*a, c*) и коэффициента термо-ЭДС (*b, d*) образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) от температуры при $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. Известно, что общая электропроводность в кобальтатах обусловлена преимущественно переносом электронных носителей заряда, а вклад ионной составляющей исчезающе мал. При этом электронные дырки обладают большей подвижностью по сравнению с электронами.

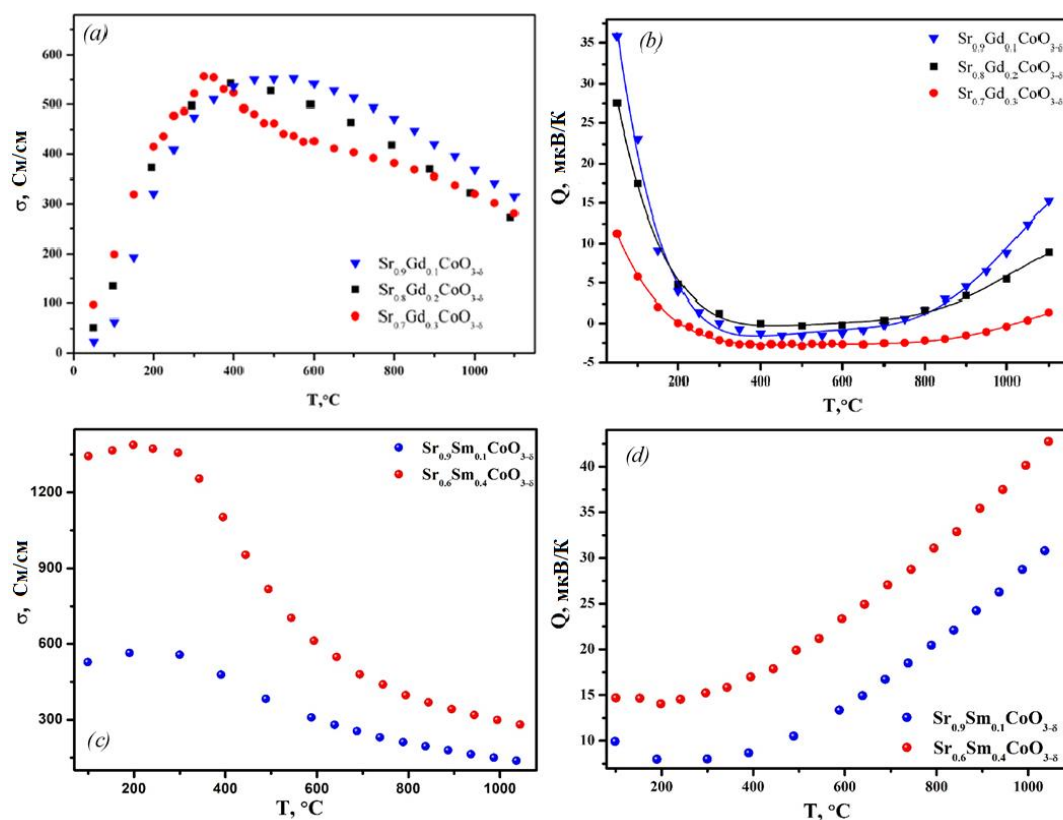


Рисунок 4.33 – Температурные зависимости общей электропроводности (*a*), $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), (*c*) $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$) и коэффициента Зеебека (*b*) $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, (*d*) $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ на воздухе

Температурные зависимости проводимости образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) имеют экстремальный характер и достигают своего максимального значения при температуре около $300 - 450^\circ\text{C}$, что является характерным для такого типа соединений [74]. Полученные температурные зависимости хорошо согласуются с литературными данными [56].

До тех пор пока содержание кислорода в оксидах остается неизменным ($T < 400^\circ\text{C}$), рост проводимости на начальном участке вызван увеличением подвижности основных носителей заряда. Последующее уменьшение общей проводимости связано с увеличением кислородной нестехиометрии δ , и как следствие, с ростом концентрации кислородных вакансий $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, что вызывает уменьшение концентрации основных носителей заряда:

$$O_{\text{O}}^{\times} + 2Co_{\text{Co}}^{\bullet} = V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 2Co_{\text{Co}}^{\times} + \frac{1}{2} O_2 \quad (4.2)$$

Электронные дырки, локализованные на ионах кобальта ($Co_{\text{Co}}^{\bullet}$), при невысоких температурах возникают в качестве компенсации избыточного эффективного отрицательного заряда катионов $\text{Sr}_{1-x}^{2+}\text{Ln}_x^{3+}\text{Co}_{1-x-2\delta}^{4+}\text{Co}_{x+2\delta}^{3+}\text{O}_{3-\delta}$ (средняя степень окисления ионов кобальта $z_{\text{Co}} > 3+$). При высоких температурах, когда средняя степень окисления ионов кобальта становится меньше $3+$, в качестве механизма образования дырочных носителей заряда в можно рассмотреть реакцию диспропорционирования кобальта:

$$2Co_{\text{Co}}^{\times} = Co_{\text{Co}}^{\bullet} + Co_{\text{Co}}' \quad (4.3)$$

Коэффициент Зеебека для всех изученных оксидов принимает небольшие положительные значения, но для Gd-содержащих в области средних температур ($300 - 800^\circ\text{C}$) зависимость проходит через размытый минимум вблизи нулевых значений.

Положительные значения коэффициента Зеебека оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$) во всем изученном интервале температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости.

Средняя степень окисления ионов кобальта (концентрация основных носителей заряда) и содержание кислорода для самарий замещённых образцов зависят от температуры и изменяются при варьировании концентрации допанта. Общая электропроводность ($\sigma = |ze|c_i B_i$) определяется концентрацией носителей (электронные дырки, локализованные на атомах кобальта) c_i и подвижностью (B_i). При увеличении концентрации самария средняя степень окисления кобальта увеличивается, следовательно растёт концентрация основных носителей заряда. Поэтому значения электропроводности для образцов с большим содержанием самария выше.

Для образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ наблюдается несколько иная картина. Содержание кислорода зависит от температуры и от x , в то время как средняя степень ионов кобальта

зависит от температуры и практически не изменяется при варьировании концентрации допанта. То есть, электропроводность образцов мало зависит от содержания гадолиния в образцах.

Величина общей электропроводности больше у самарий замещённых образцов, так как средние значения степени окисления ионов кобальта выше при прочих равных условиях.

На рисунке 4.35 приведены температурные зависимости общей электропроводности оксидов семейства Раддлсдена-Поппера с $n = 1$. Общий характер зависимостей довольно схож с зависимостями образцов со структурой перовскита: электропроводность растёт с увеличением температуры, проходя через максимум.

В следствие того, что содержание кислорода во всех образцах мало зависит от температуры, средняя степень окисления кобальта практически не изменяется и принимает значения приблизительно равные +2.7, значения электропроводности существенно ниже по сравнению с $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$).

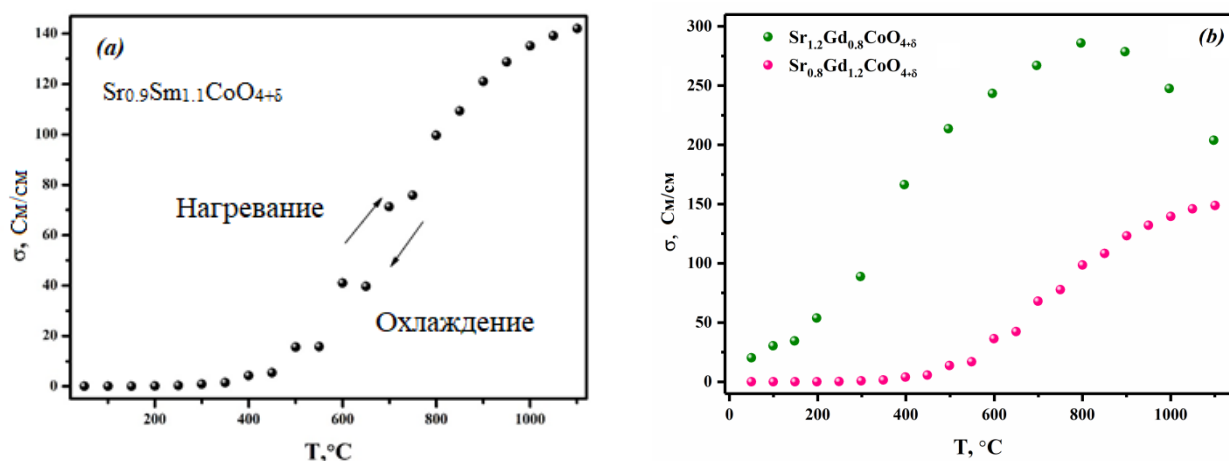


Рисунок 4.35 – Температурные зависимости общей электропроводности образцов (a) $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и (b) $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) на воздухе

Резкий рост электропроводности с ростом температуры, также, как и в случае с перовскитами, может быть связан с началом реакции диспропорционирования, приводящей к образованию электронных носителей заряда, а небольшой гистерезис может свидетельствовать о возникновении структурных дефектов, связанных с переходом атомов кислорода в междоузельное положение в соответствии с реакцией 4.2 и повышению доли ионной проводимости в оксидах со структурой типа K_2NiF_4 по сравнению с перовскитами.

Максимальное значение электропроводности наблюдается для $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$ и составляет 290 Cm/cm .

Температурные зависимости электропроводности для $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) были перестроены в координатах Аррениуса $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ (рисунок 4.36). Во всем интервале температур электропроводность имеет температурно-активационный характер.

По тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ были рассчитаны значения энергий активации (таблица 4.21). С увеличением концентрации лантаноида значения энергии активации возрастают.

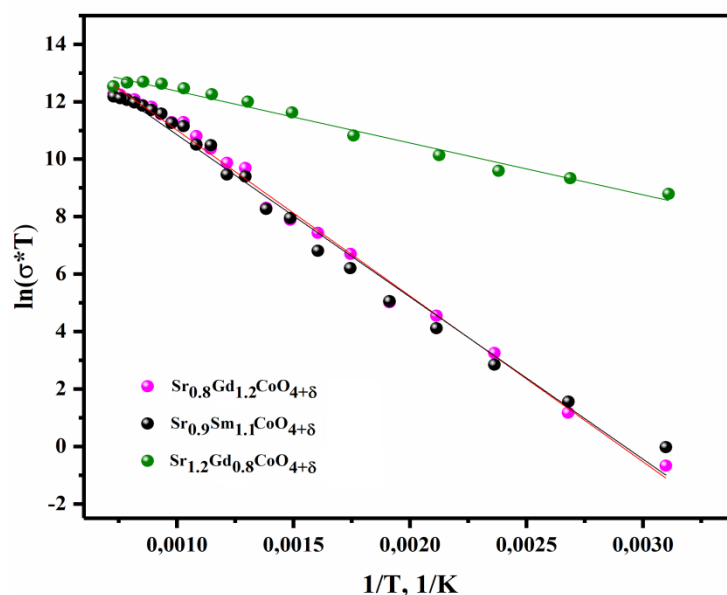


Рисунок 4.36 – Температурная зависимость электропроводности, перестроенная в координатах $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) на воздухе

Таблица 4.21– Значения энергий активации сложных оксидов $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$)

Состав	E_a , эВ	E_a , кДж/моль	$\pm \Delta E$
$\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$	0.48	46.31	0.001
$\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{CoO}_{4+\delta}$	0.15	14.47	0.001
$\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$	0.50	48.24	0.001

4.5.3 Реакционная способность твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) по отношению к материалам твердых электролитов

Поскольку сложные оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, то возможно использование данных

соединений в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов. Температура эксплуатации современного высокотемпературного топливного элемента составляет 700 – 1000°C. В процессе изготовления топливных элементов электроды припекаются к электролиту при температуре около 1100°C, поэтому очень важно, чтобы материалы электрода и электролита не взаимодействовали между собой при данной температуре.

Широко распространенными электролитами в топливных элементах являются стабилизированные диоксид циркония или церия. В качестве электролита были взяты сложные оксиды $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$.

Для исследования химической совместимости были выбраны твердые растворы $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ ($Ln = Sm, Gd, y = 1.1$). Материал электролита смешивали со сложным оксидом в массовом соотношении 1:1 и отжигали последовательно при температурах 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C в течение 24 часов. После каждого отжига проводили рентгенофазовый анализ.

Электролит на основе диоксида циркония уже при температуре 900°C взаимодействует со всеми образцами; основная образующаяся фаза – цирконат стронция $SrZrO_3$. На рисунке 4.37 приведены рентгенограммы смесей $Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4+\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ после отжига при температурах 800°C и 1000°C.

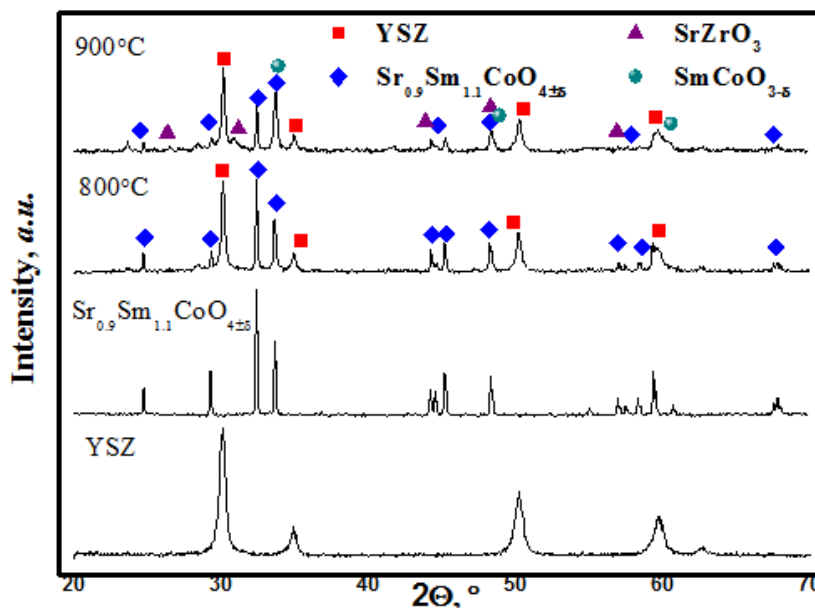


Рисунок 4.37 — Рентгенограммы смесей $Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4+\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ после совместного отжига

Химического взаимодействия между сложными оксидами и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ в температурном интервале 800 – 1100°C обнаружено не было, что указывает на хорошую химическую совместимость образцов с данным электролитом.

На рисунке 4.38 в качестве примера представлены рентгенографические данные смесей $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ после термической обработки при 1000°C на воздухе.

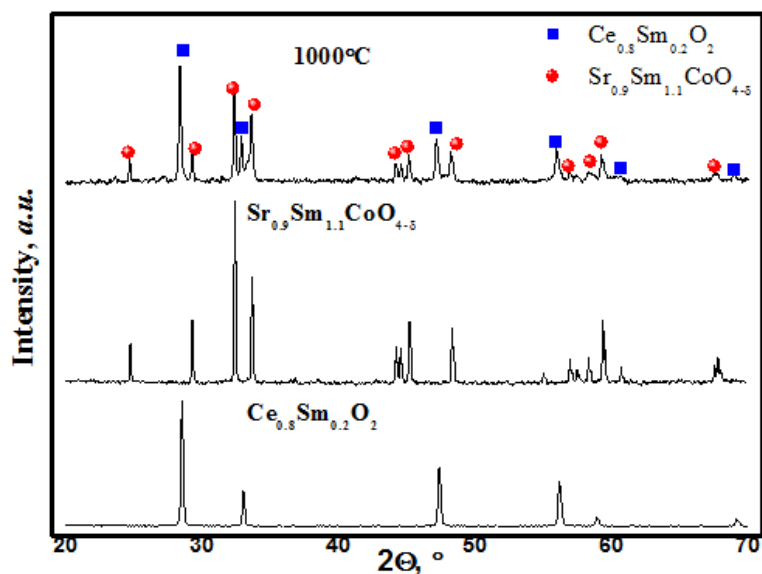


Рисунок 4.38 — Рентгенограммы смесей $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ после совместного отжига при 1000°C

Таким образом, показано, что твердые растворы состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}; y = 1.1$) нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, то использование электродов из твёрдых растворов указанных составов возможно при температурах, не превышающих 1100°C.

Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Определены области гомогенности твердых растворов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.50$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.3$) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.2$), $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ определена их кристаллическая структура, рассчитаны параметры элементарной ячейки, координаты атомов;
2. Построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) при 1100°C на воздухе;
3. Определены значения содержания кислорода в сложных оксидах $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$), $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ в широком температурном интервале на воздухе. Выявлены закономерности изменения кислородной нестехиометрии и средней степени окисления ионов кобальта при изменении концентрации допанта. Значения средней степени окисления кобальта z и содержание кислорода $3-\delta$ в образцах, наиболее богатых Ln ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$) меньше по сравнению с образцами с более низким содержанием лантанида. Содержание кислорода для образцов, содержащих в качестве заместителя гадолиний ниже по сравнению со сложными оксидами, где допантом выступал самарий;
4. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 1.1, 1.2$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.9\text{--}1.2$) в интервале температур $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ на воздухе. Показано, что значения КТР уменьшаются с увеличением концентрации ионов лантанида в образцах. На температурных зависимостях КТР $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ наблюдается значительный гистерезис, связанный с особенностью процесса атомного разупорядочения в анионной подрешетке при нагревании;
5. Получены температурные зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС для оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($y = 0.8; 1.2$) на воздухе. Установлено, что основными носителями заряда являются электронные дырки. Значения проводимости уменьшаются при увеличении температуры и концентрации допанта;
6. Исследование химической совместимости сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) показало, что твердые растворы можно использовать в качестве электродов топливных элементов, с твердым электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при температурах, не превышающих 1100°C . Образцы реагируют с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ начиная с 900°C , образуя в качестве продукта цирконат стронция SrZrO_3 .

Таким образом, в настоящей работе впервые было выполнено комплексное исследование фазовых равновесий в квазитройных системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе, проведено изучение областей гомогенности твёрдых растворов. По результатам РФА синтезированных оксидов были предложены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$). Для всех однофазных образцов было проведено комплексное исследование кислородной нестехиометрии и функциональных свойств.

Перспективы, рекомендации дальнейшей разработки темы:

Поскольку полученные в данной работе соединения могут использоваться в качестве катодов твёрдооксидных топливных элементов, дальнейшая работа в рамках данной темы может быть посвящена изучению электрохимической активности катодных материалов, а также конструирование и испытание модельных топливных элементов. Также развитием данной работы может явиться изучение кислородной нестехиометрии при различных значениях P_{O_2} и моделирование дефектной структуры. Для соединений нестехиометричных по кислороду возможно использование в качестве кислородпроводящих мембран, для эксплуатации которых требуются экспериментальные данные о кислородной проницаемости.

Список сокращений и условных обозначений

- T – абсолютная температура;
 a, b, c – параметры элементарной ячейки;
 P_{O_2} – парциальное давление кислорода;
 M – молекулярная масса;
 m – масса навески;
 x – содержание лантанида в $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$;
 y – содержание лантанида в $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$;
 z – содержание гадолиния в $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$;
 V – объем элементарной ячейки;
 РФА – рентгенофазовый анализ;
 R_{Br} – брэгговский фактор сходимости;
 R_f – структурный фактор сходимости;
 R_p – профильный фактор сходимости;
 d – межплоскостное расстояние в кристалле;
 θ – угол скольжения рентгеновского луча;
 λ – длина волны применяемого рентгеновского излучения;
 I/I_0 – относительная интенсивность рассеяния рентгеновского излучения;
 n – порядок отражения;
 δ – кислородная нестехиометрия;
 n_{Co} – средняя степень окисления кобальта;
 Ln – лантаноиды;
 r – радиус иона;
 Пр. гр. – пространственная группа;
 РЗЭ – редкоземельный элемент;
 ТГА – термогравиметрический анализ;
 ЭДС – электродвижущая сила;
 σ – общая электропроводность;
 Q – коэффициент Зеебека;
 E_a – энергия активации;
 КТР – коэффициент термического расширения;
 $V_O^{\bullet\bullet}$ – вакансии кислорода;
 $O_O^{\times}$ – ион кислорода в позиции кислорода с эффективным зарядом 0;

$O_i^{//}$ – ион кислорода в позиции кислорода с эффективным зарядом 0;

$Ln_{Sr}^{\bullet}$ – ион лантаноида в позиции стронция с эффективным зарядом – 2;

$Co_{Co}^{\bullet}$ – ион кобальта в позиции кобальта с эффективным зарядом +1;

$Co_{Co}^{/}$ – ион кобальта в позиции кобальта с эффективным зарядом – 1;

$Co_{Co}^{\times}$ – ион кобальта в позиции кобальта с эффективным зарядом 0.

Список литературы

1. Bouwmeester H.J. Dense ceramic membranes for methane conversion // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 82. – P. 141-150.
2. Dokiya M. SOFC system and technology // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 152-153. – P. 383-392
3. Reshak A.H. Thermoelectric properties of $\text{Sr}_{n+1}\text{TiO}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$) Ruddlesden–Popper Homologous Series // *Renew. Energ.* – 2015. – V. 76. – P. 36-44.
4. Richter J., Holtappels P., Graule T. Materials design for perovskite SOFC cathodes // *Monatshefte für Chemie*. – 2009. – V. 140. – P. 985-999.
5. Takeda J., Kanno R., Takada T. [et. al] Phase relation and oxygen nonstoichiometry of perovskite-like compounds SrCoO_x ($2.29 \leq x \leq 2.80$) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – V. 540/541. – P. 259-270.
6. Grenier J., Choldbane S., Demaseau G. [et. al] Le cobaltite de strontium $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$: caracterisation et properties magnetiques // *Mater. Res. Bull.* – 1979. – V. 14. – P. 831-839.
7. Grenier J., Fournes L., Pouchard M. [et. al] Mössbauer resonance investigation of ^{57}Fe doped $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – V. 21. – P. 441-449.
8. Takeda T., Yamaguchi Y., Watanabe H. Magnetic structure of $\text{SrCoO}_{2.5}$ // *J. Chem. Soc. Japan*. – 1972. – V. 33. – P. 970-972.
9. Rodrigues J., Gonzales-Calbet J.M. Rhombohedral $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$: a new $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_5$ phase // *Mater. Res. Bull.* – 1986. – V. 21. – P. 429-439.
10. Taguchi H. Shimada M., Koizumi M. The effect of oxygen vacancy on the magnetic properties of the system $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) // *J. Solid State Chem.* – 1979. – V. 29. – P. 221-225.
11. Godzhieva O.V., Porotnikov N.V., Nikiforova G.E. Preparation and physicochemical study of BaCoO_{3-x} and SrCoO_{3-x} compounds // *J. Inorg. Chem.* – 1990. – V. 35, № 1. – P. 24-26.
12. Bezdicka P., Wattiaux J., Grenier J.G. [et al.] Preparation and characterization of fully stoichiometric SrCoO_3 by electrochemical oxidation // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – V. 619. – P. 7-12.
13. Vashuk V.V., Zinkevich M.V., Zonov Yu.G. Phase relation in oxygen-deficient $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 116. – P. 129-138.
14. Dong W., Lingpan M., Lin W. Reversible phase switching between antiferromagnetic $\text{SrCoO}_{2.5}$ and ferromagnetic $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ by a flexible solid-state electrolyte gate // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – V. 496. – P. 165926.

15. Lassi K., Songhak Y., Paul H. The $n = 3$ member of the $\text{SrCoO}_{(3n-1)/n}$ series of layered oxygen-defect perovskites // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – V. 46. – P. 1340-1345.
16. De la Calle C., Aguadero A., Alonso J.A. Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from $\text{SrCoO}_{2.5}$ brownmillerite: A neutron diffraction study // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – V. 10. – P. 1924-1935.
17. Deng Z.Q., Yanga W.S., Liu W. Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides // *J. of Solid State Chem.* – 2006. – V. 179. – P. 362-369.
18. Harrison A., Hegwood S., Jacobson J.A. Powder neutron diffraction determination of the structure of $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$. Formerly described as the low-temperature hexagonal form of SrCoO_{3-x} . // *J. Chem. Soc.* – 1995. – P. 1953-1954.
19. Rezlescu N., Rezlescu E., Popa P. [et al.] Characterization and catalytic properties of some perovskites // *Compos. Eng.* – 2014. – V. 60. – P. 515-522.
20. Jincheng L., Jin F., Yang X. [et al.] Synergistic electron doping and ion conductive phase incorporating of SrCoO_3 - as desirable cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 28332-28341.
21. Serdar A., Bayri A., Demirel S. [et al.] Structural, magnetic, electrical, and electrochemical properties of Sr-Co-Ru-O : A hybrid-capacitor application // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 101. – P. 4572-4581.
22. Vashook V., Zinkevich M., Ullmann H. [et al.] Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of the binary strontium cobalt oxide SrCoO_x // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 99. – P. 23-32.
23. Dann S., Weller M. Structure and oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_7$ // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 115. – P. 499-507.
24. James M., Tedesco T., Cassidy D.J. Oxygen vacancy ordering in strontium doped rare earth cobaltate perovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd}$; $x > 0.60$) // *Mat. Res. Bull.* – 2005. – V. 40. – P. 990-1000
25. Jeon H., Choi W.S., Biegalski M. [et al.] Reversible redox reactions in an epitaxially stabilized SrCoO_x oxygen sponge // *Nature Materials.* – 2013. – V. 12. – № 11. – P. 1057-1063.
26. Agilandeswari K., Kumar R. Synthesis, characterization, microstructure, optical and magnetic properties of strontium cobalt carbonate precursor and $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ oxide material // *Superlattices Microstruct.* – 2014. – V. 68. – P. 27-37.
27. Hoffmann M., Borisov V., Ostanin S. Magnetic properties of defect-free and oxygen-deficient cubic $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92.

28. Tapilin V.M., Cholach A.R., Bulgakov N.N. Electronic structures of mixed ionic–electronic conductors SrCoO_x // J. Phys. Chem. Solids. – 2010. – V. 71. – P. 1581-1586.
29. Кропанёв А.Ю., Петров А.Н., Жуковский В.М. Фазовые диаграммы систем $\text{Ln} - \text{Co} - \text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) // Ж. неорганической химии. – 1983. – В. 11. – С. 2938-2943.
30. Кропанёв А.Ю., Петров А.Н. Термическая устойчивость кобальтитов LnCoO_3 на воздухе ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) // Неорганические материалы. – 1983. – В. 19. – С. 2027-2030.
31. Lenka R., Mahata T., Patro P. [et. al] Synthesis and characterization of GdCoO_3 as a potential SOFC cathode material // J. Alloys Compd. – 2012. – V. 537. – P. 100-105.
32. Michel C.R., Martinez A.H, Huerta-Villalpando F. [et. al] Carbon dioxide gas sensing behavior of nanostructured GdCoO_3 prepared by a solution-polymerization method // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 484. – P. 605-611.
33. Baiker A, Marti P.E., Keusch P. [et. al] Influence of the A-Site Cation in ACoO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Gd}$) Perovskite-Type Oxides on Catalytic Activity for Methane Combustion // J. Catalysis. – 1994. – V. 146. – P. 268-276.
34. Ivas T., Grundy A.N., Povoden E. [et. al] Experimental phase diagram determination and thermodynamic assessment of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ system // J. Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 4077-4087.
35. Michel C.R. An alternative gas sensor material: Synthesis and electrical characterization of SmCoO_3 // Mat. Res. Bull. – 2007. – V.42. – P. 84-93.
36. Wang. H., Li G., Li L. Molten-salt-mediated synthesis and low-temperature electrical conduction of LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) // J. Alloys Compds. – 2014. – V. 612. – P. 227-232.
37. Casalot A., Dougier P., Hagenmuller P. Sur l'evolution des proprietes physiques de la perovskite GdCoO_3 entre 77 et 1200 K // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V. 32. – P. 407-415.
38. Gildo-Ortiz L. A simple route for the preparation of nanostructured GdCoO_3 via the solution method, as well as its characterization and its response to certain gases // Results Phys. – 2019. – V. 12. – P. 475-483.
39. Duparc M., Sonsteby H., Nilsen O. [et al.] Atomic Layer Deposition of GdCoO_3 and $\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ // Materials. – 2019. – V. 13. – P. 24.
40. Ivanova N.B., Kazak N.V., Michel C.R. Effect of strontium and barium doping on the magnetic state and electrical conductivity of GdCoO_3 // Phys. Solid State. – 2007. – V. 49. – P. 1498-1506.

41. Gavrikov A., Ilyukhin A., Belova E. [et al.] Rapid preparation of SmCoO_3 perovskite via uncommon though efficient precursors: Composition matters // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 13014-13024.
42. Alifantia M., Buenob G., Parvulescu M. [et al.] Oxidation of ethane on high specific surface SmCoO_3 and PrCoO_3 perovskites // *Catal. Today.* – 2009. – V. 143. – P. 309-314.
43. Jung K.H., Choi S.M., Park H.H. [et al.] High temperature thermoelectric properties of Sr and Fe doped SmCoO_3 perovskite structure // *Curr. Appl. Phys.* – 2011. – V. 11. – P. S260-S265.
44. Dudnikov V.A., Fedorov A.S., Orlov Yu.S. [et. al] Thermoelectric properties of the SmCoO_3 and NdCoO_3 cobalt oxides // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 17987-17991.
45. Panfilova A.S., Grechneva G.E., Lyogenkaya A.A. [et. al] Magnetic properties of RCoO_3 cobaltites ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Effects of hydrostatic and chemical pressure // *Condens. Matter Phys.* – 2019. – V. 553. – P. 80-87.
46. Liu R., Li S., Zhe L. [et. al] Solid-state synthesis and properties of SmCoO_3 // *Front. Chem. China.* – 2006. – V. 1. – P. 398-401.
47. Петров А.Н., Кропанёв А.Ю., Жуковский В.М. Термодинамические свойства кобальтитов РЗЭ состава RCoO_3 // *Ж. физической химии.* – 1984. – В. 1. – С. 50-53.
48. Кропанев А.Ю., Петров А.Н., Рабинович Л.Я. Твёрдофазный синтез кобальтитов РЗЭ состава RCoO_3 ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *Неорганические материалы.* – 1984. – В. 20. – С. 139-143.
49. Кропанев А.Ю., Петров А.Н., Рабинович Л.Я. Исследование твёрдофазных взаимодействий Ln_2O_3 с CoO ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) // *Ж. неорганической химии.* – 1983. – В. 10. – С. 2609-2612.
50. Петров А.Н., Кропанев А.Ю., Жуковский В.М. Условия и механизм твердофазного синтеза кобальтитов РЗЭ состава RCoO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). // *Ж. неорганической химии.* – 1981. – В. 26. – С. 3190-3194.
51. Damazeau G., Pouchard P., Hagenmuller M. Sur une serie de composés oxygénés du cobalt +III dérivés de la perovskite // *J. Solid State Chem.* – 1974. – V. 9. – P. 202-209.
52. Arshad F., Akhtar J. Negative pressure driven phase transformation in Sr doped SmCoO_3 // *Condens. Matter. Phys.* – 2010. – V. 22. – P. 075402.
53. Martínez-Juárez A. Electrical characterisation of ceramic conductors for fuel cell applications // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 135. – P. 525-528.
54. Dyck C.R., Yu Z.B., Krstic V.D. Thermal expansion matching of $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ composite cathodes to $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ IT-SOFC electrolytes // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 171. – P. 17-23.

55. Carlos R.M., Lopez E., Martinez A. Improvement of the gas sensing behavior in nanostructured $\text{Gd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ by addition of silver // *Materials Sci. Eng., B.* – 2007. – V. 141. – P. 1-7.
56. Kwang H.R., Kwon S.R., Sung J.L. [et al.] Studies of nonstoichiometry and magnetic properties of the perovskite $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ // *J. Solid State Chem.* – 1993. – V. 105. – P. 550–560.
57. Wang Ya., Guan X., Zhou H. [et al.] Preparation and Characterization of $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 368-372. – P. 268–269.
58. Wilson K.F., Goossens D.J., James M. Magnetic Properties of $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.67, 0.90$ and 0.95) // *J. Solid State Commun.* – 2006. – V. 138. – P. 255-260.
59. Sheshko T.F., Sharaeva A.A., Powell O.K. [et al.] Carbon Oxide Hydrogenation over GdBO_3 ($B = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) Complex Oxides: Effect of Carbon Dioxide on Product Composition // *Petroleum Chem.* – 2020. – V. 60. – P. 571-576.
60. Rossignol C. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Pr}$) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175.– № 1-4. – P. 59-61.
61. Yafarova L.V., Chislova, I.V., Zvereva I.A. Sol–gel synthesis and investigation of catalysts on the basis of perovskite-type oxides GdMO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2019. – V. 92. – P. 264-272.
62. James M., Cassidy D., Goossens D.J. [et. al] The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+}) // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 1886-1895.
63. Yang S., He T., He Q. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathode material from glycine-nitrate process: Formation, characterization, and application in LaGaO_3 -based solid oxide fuel cells // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 450. – P. 400-404.
64. Wu T., Peng R., Xia C. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathodes for proton-conducting solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P. 1505-1508.
65. Guo Y., Shi H., Ran R. Performance of $\text{SrSc}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ + $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ mixed-conducting composite electrodes for oxygen reduction at intermediate temperatures // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2009. – V. 34. – P. 9496-9504.
66. Bansal N., Zhong Z. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 158. – P. 148-153.
67. Zhang H., Zhao F., Chen F. Nano-structured $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes for intermediate-temperature SOFCs with zirconia electrolytes // *Solid State Ionics.* – 2010. – V.192. – P. 591-594.

68. Baek S.W., Bae J., Yoo Y.S. Cathode reaction mechanism of porous-structured $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ for solid oxide fuel cells // J. of Power Source. – 2009. – V. 193. – P. 431-440.
69. Dudnikov V.A., Orlov Yu.S., Gavrilkin S.Yu. [et al.] Effect of Gd and Sr ordering in A sites of doped $\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite on its structural, magnetic, and thermodynamic properties // J. of Phys. Chem. – 2016. – V. 120. – P. 13443-13449.
70. Ang R., Sun Y.P., Zhu X.B. [et. al] Spin-state transition, magnetic, electrical and thermal transport properties of the perovskite cobalt oxide $\text{Gd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ // Solid State Commun. – 2006. – V. 138. – P. 255-260.
71. Dudnikov V.A., Orlov Yu.S., Kazak N.V. [et. al] Effect of A-Site cation ordering on the thermoelectric properties complex cobalt oxides $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.8$ and 0.9) // Ceram. Int. – 2018. – V. 44. – P. 10299-10305.
72. Vereshchagin S.N., Solovyov L.A., Rabchevskii E.V. [et al.] Methane oxidation over A-site ordered and disordered $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskites // Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – P. 6112-615.
73. Luo X.G., Li H., Chen X.H. [et al.] Magnetic and Transport Properties in $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.10$ - 0.70) // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 1029-1035.
74. Takeda Y., Ueno H., Imanishi N. [et.al.] $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ for the electrode of solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86-88. – P. 1187-1190.
75. Дудников В.А., Казак Н.В., Орлов Ю.С. [и др.] Структурные, магнитные и термодинамические свойства упорядоченного и разупорядоченного кобальтита $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ // Ж. экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 155. – С. 737-749.
76. Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$) for the electrode of solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. – 1997. – V. 100. – P. 283-288.
77. Istomin S.Y., Drozhzhin O.A., Svensson G. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}-\text{Tm}$, $0.1 \leq x \leq 0.5$ // Solid State Sci. – 2004. – V. 6. – P. 539-546.
78. Wang S., Zou Y. High performance $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ composite cathodes // Electrochem. commun. – 2006. – V. 8. – P. 927-931.
79. Zhu W., Lü Z., Li S. [et al.] Study on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ composite cathode materials for IT-SOFCs. // J. of Alloys Compd. – 2008. – V. 465. – P. 274-27.
80. James M., Avdeev M., Barnes P. [et al.] Orthorhombic superstructures within the rare earth strontium-doped cobaltate perovskites: $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Dy}^{3+} - \text{Yb}^{3+}; 0.750 \leq x \leq 0.875$) // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – P. 2233-2247.

81. Kovalevsky A.V., Kharton V.V., Tikhonovich V.N. [et al.] Oxygen permeation through $\text{Sr}(\text{Ln})\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) ceramic membranes // *Mat. Sci. Eng., B.* – 1998. – V. 52. – P. 105-116.
82. C.H. Li, S.-H. Hu, K.-W. Tay [et al.] Electrochemical characterization of gradient $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes on $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolytes for solid oxide fuel cells // *Ceram. Int.* – 2012. – V. 38. – P. 1557-1562.
83. Dong F., Chen D., Ran R. A comparative study of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MO}_{3-\delta}$ (M = Co and Mn) as oxygen reduction electrodes for solid oxide fuel cells. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 32. – P. 4377-4387.
84. Lee D., Jung I., Lee S.O. [et al.] Durable high-performance $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ core-shell type composite cathodes for low temperature solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – P. 6875-6881.
85. Fita I., Troyanchuk I.O., Zajarniuk T. Exchange bias effect and Griffiths phase coexistence in the disordered cobaltite $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ // *Phys. Rev. B.* – 2018. – V. 98. – P. 214445.
86. Dudnikov V.A., Orlov Yu.S., Kazak, N.V. [et al.] Thermoelectric properties and stability of the $\text{Re}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Re = Gd, Dy) complex cobalt oxides in the temperature range of 300–800 K // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45. – P. 5553-5558.
87. Orlov Yu.S.; Dudnikov V.A., Platunov M.S. [et al.] Low-Temperature Schottky anomalies and the magnetic state of the p electrons of oxygen in substituted $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ cobaltites // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2018. – V. 126. – P. 217-223.
88. Dudnikov V.A., Orlov Yu.S., Bushinsky M.V. [et al.] Structural, magnetic, electronic, and dilatation properties of the ordered solid solutions $\text{Ln}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = Sm, Gd, Dy) with the same oxygen nonstoichiometry index δ // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 830. – P. 154629.
89. James M., Tedesco T., Cassidy D.J. [et al.] Oxygen vacancy ordering in strontium doped rare earth cobaltate perovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr and Nd; $x > 0.60$) // *Mat. Res. Bull.* – 2005. – V. 40. – P. 990-1000
90. James M., Morales L., Wallwork K. [et al.] Structure and magnetism in rare earth strontium-doped cobaltates // *Phys. B.* – 2006. – V. 385-386. – P. 199-201.
91. Zhang X., Robertson M., Yick S. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3 + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathode for cermet supported thin $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte SOFC operating below 600°C // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 160. – P. 1211-1216.
92. Lee K.T., Manthiram A. Comparison of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, and Gd) as cathode materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153. – P. A794.

93. Dudnikov V.A., Orlov Yu.S., Bushinsky M.V. [et al.] Structural, magnetic, and thermodynamic properties of ordered and disordered cobaltite $\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$ // J. Exp. Theor. Phys. – 2019. – Vol. 128. – № 4. – P. 630-640.
94. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A 32. – 1976. – P. 751–767.
95. Dailly J., Fourcade S., Largeteau A. [et al.] Perovskite and A_2MO_4 -type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55. – P. 5847-5853.
96. Ram R.A., Ganguly P., Rao N.R. [et al.] Preparation and characterization of $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ // Mat. Res. Bull. – 1988. – V. 23. – P. 501-506.
97. Riza F., Ftikos Ch. Influence of A- and B-site doping on the properties of the system $\text{La}_2\text{CoO}_{4\pm\delta}$ // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V. 27. – P. 571-573.
98. Zhou J., Gang C., Wu K. [et al.] Density functional theory study on oxygen adsorption in LaSrCoO_4 : An extended cathode material for solid oxide fuel cells // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – P. 3133-3138.
99. Luo L., Zhong H., Yang X. Oxidative performance and surface properties of Co-containing mixed oxides having the K_2NiF_4 structure // J. Serb. Chem. Soc. – 2004. – V. 69. – P. 783-790.
100. Mao J., Li L., Li L. Glassy magnetic behaviors in the single layered cobaltite $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_4$ // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – V. 435. – P. 179-183.
101. Yao Q.W., Wang X., Ximura H. [et al.] Band structure, magnetic, and transport properties of two dimensional compounds $\text{Sr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_4$ // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113. – P. 17B522.
102. Wang Y., Nie H, Wang S. [et al.] $\text{A}_{2-\alpha}\text{A}'_{\alpha}\text{BO}_{4-\delta}$ type oxides as cathode materials for IT-SOFC ($\text{A}=\text{Pr}, \text{Sm}$; $\text{A}'=\text{Sr}$; $\text{B}=\text{Fe}, \text{Co}$) // Solid State Ionics. – 2006. – V.60. – P. 1174-1178.
103. Siwen L., Yufang R. The synthesis and physical properties of the new layered lanthanide alkaline earth cobalt oxides $[\text{Ln}_2\text{MCo}_2\text{O}_7]$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) // Mat. Res. Bull. – 1994. – V.29. – P. 993-1000.
104. Baek S.W., Kim J.H., Ba J. Characteristics of ABO_3 and A_2BO_4 ($\text{A} = \text{Sm}, \text{Sr}$; $\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$) samarium oxide system as cathode material for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1570-1574.
105. Yang X., Luo L., Zhong H. Catalytic properties of LnSrCoO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) in the oxidation of CO and C_3H_8 // React. Kinet. Catal. Lett. – 2004. – V. 81. – P. 219-227.
106. Zhencheng Z., Hao W., Xie M. [et.al.] Evaluation of $\text{GdSrCoO}_{4+\delta}$ intergrowth oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // Electrochim. Acta. – 2014. – V. 133. – P. 509-514.

107. Zhao H., Li Q., Sun L. Ln_2MO_4 cathode materials for solid oxide fuel cells // *Sci. China Chem.* – 2011. – V. 54. – P. 898-910.
108. Akiyama K., Aoyama H., Abe N. Low temperature thermodynamic properties of $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ // *J. of Therm. Anal. Calorim.* – 2005. – V. 81. – P. 583-586.
109. Hickey P.J., Knee C.S., Henry P.F. Spin-crossover structural transition in the layered perovskite $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$. // *Phys. rev.* – 2007. – V. 75. – P. 873-876.
110. Волкова Н.Е. Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Sm-Ba-Co-Me-O ($\text{Me}=\text{Fe, Ni, Cu}$): диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Волкова Надежда Евгеньевна. – Екатеринбург, 2014. – 131 с.
111. Хвостова Л.В. Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$): диссертация кандидата химических наук: 02.00.04 / Хвостова Лада Вячеславовна. – Екатеринбург, 2020. – 103 с.
112. Li S. Ren Yu. Studies on the Synthetic, Structural, Electrical, and Magnetic Properties of the New Layered Oxides $\text{Ln}_2\text{MCo}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$; $\text{M} = \text{Sr, Ba}$) // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 114. – P. 286-288.
113. Damazean G., Pouchard M., Hagenmuller P. Sur une serie de composés oxygénés du cobalt +III dérivés de la perovskite // *J. Solid State Chem.* – 1974. – V. 9. – P. 202-209.
114. Kitayama K. Thermogravimetric study of the $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Co} - \text{Co}_2\text{O}_3$ system // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 131. – P. 18-23.
115. Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Sr-Fe-Co-O system. // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 1480-1484.
116. Kang J.W., Ryu K.H., Yo C.H. Studies of nonstoichiometry and physical properties of the perovskite $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ system. // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1995. – V. 16. – P. 600-603.
117. Hidehito O., Tetsuichi K., Tetsuo G. Crystallographic, Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln : Lanthanoid Element) // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1974. – V. 13. – P. 1.
118. Vereshchagin S.N., Dudnikov A.V., Shishkina N.N. [et al.] Phase transformation behavior of $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite in the vicinity of order-disorder transition // *Thermochim. Acta.* – 2017. – V. 655. – P. 34-41.
119. Khvostova L.V., Galayda A.P., Baten'kova, A.A. [et al.] Crystal Structure of Solid Solutions in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO-MO}$ and $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-MO}$ Systems ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$; $\text{M} = \text{Fe, Co}$) // *Inorg. Mater.* – 2019. – V. 55. – P. 1001-1006.

120. Aksenova T.V., Efimova T.G., Lebedev O.I. [et al.] Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$ system // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 248. – P. 183-191.
121. Jankovský O., Sedmidubský D., Jindřich V. [et al.] Phase diagram of the Sr--Co--O system // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35. – P. 935-940.
122. Kundu A.K., Mychinko M.Yu., Caignaert V. [et al.] Coherent intergrowth of simple cubic and quintuple tetragonal perovskites in the system $\text{Nd}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}(\text{Fe,Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 231. – P. 36-41.
123. Volkova N.E., Mychinko M.Yu., Golovachev I.B. [et al.] Structure and properties of layered perovskites $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Gd}$) // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 784. – P. 1297-1302.
124. Cottrell T.L. *The Strengths of Chemical Bonds* / T. L. Cottrell // L: Butterworth. – 1958. - P. 310.
125. Hayashia H., Saitoua T., Maruyama N. [et al.] Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 5. – P. 613-619.
126. Zheng Y., S. He, L. Ge [et al.] Effect of Sr on Sm-doped ceria electrolyte. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011 – V. 8. – P. 5128-5135.
127. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Homogeneity range, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and transport properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ // *RSC advances.* - 2016. - V. 6. - P. 72905-72917.