

Синтез, структура и транспортные свойства кобальтата неодима-кальция

Л. В. Боровских, С. Н. Путилин, Л. С. Леонова, Г. Н. Мазо

Твердофазным методом был получен однофазный образец NdCaCoO_4 . Среднюю степень окисления кобальта и содержание кислорода в образцах рассчитывали по результатам йодометрического титрования. По данным рентгеновской дифракции, полученным при температурах 25 – 825°C, при нагревании происходит значительное вытягивание элементарной ячейки NdCaCoO_4 вдоль оси *c*. Коэффициент термического расширения изменяется от 14 до $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервалах 25 – 225°C и 425 – 825°C, соответственно. Электропроводность NdCaCoO_4 не зависит от парциального давления кислорода и достигает $160 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 900°C.

Введение

В последнее время внимание ученых привлекают сложные оксиды со смешанной электрон-ионной проводимостью, поскольку они перспективны в качестве материалов кислород-проницаемых мембран, электродов высокотемпературных электрохимических устройств, в том числе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], которые могут быть альтернативой традиционным источникам энергии.

Электрохимическое поведение ТОТЭ во многом определяется свойствами материала катода. Применение в качестве катода материала на основе чисто электронного проводника, например, Pt или манганита лантана $\text{LaMnO}_{3 \pm \delta}$, приводит к локализации процесса взаимодействия кислорода с твердой фазой на трехфазной границе между катодом, электролитом (кислород-ионный проводник) и газовой фазой [1, 2], тогда как использование в качестве катода материала, обладающего электронной и кислород-ионной проводимостью, позволило бы значительно увеличить эффективность работы ТОТЭ.

Примером смешанного электрон-ионного проводника являются фазы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$) с перовскитной структурой [1 – 3]. Способность кобальта легко изменять степень окисления обеспечивает возможность образования в структуре большого количества кислородных вакансий, что

способствует кислородному транспорту через объем, а не только по поверхности зерен. Однако использованию кобальтитов в качестве катодов препятствует их высокая реакционная способность по отношению к YSZ (ZrO_2 с добавкой Y_2O_3) — наиболее распространенному в настоящее время твердому электролиту высокотемпературных ТОТЭ, а также несоответствие термомеханических свойств кобальтитов и YSZ. Коэффициенты термического расширения (КТР) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ составляют $(16 - 29) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, тогда как для YSZ — $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Снижение КТР возможно путем модифицирования перовскитной структуры. Как показано в работе [4], значения КТР слоистых перовскитоподобных оксидов кобальта со структурой типа K_2NiF_4 (рис. 1) ниже, чем у перовскитов состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, и более близки к значениям КТР кислород-проводящих электролитов, например YSZ.

Авторы значительной части исследований, посвященных сложным оксидам кобальта со структурой типа K_2NiF_4 , в качестве объектов выбирали кобальтаты лантана-стронция [5 – 10] и стронций-замещенные кобальтаты других редкоземельных элементов [10 – 12]. Материалы на основе упомянутых сложных оксидов считаются перспективными в качестве материалов катодов ТОТЭ, поскольку обладают сравнимой с проявляемой манганитом лантана $\text{LaMnO}_{3 \pm \delta}$ электропроводностью [5, 7],

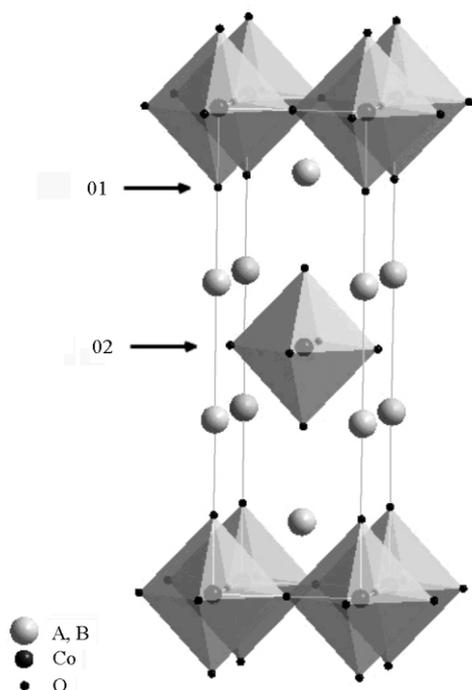


Рис. 1. Кристаллическая структура кобальтатов $A_{2-x}B_xCoO_4$ (тип K_2NiF_4), где A — редкоземельный элемент, B — щелочноземельный элемент.

способностью проводить кислород [13, 14], а также высокой каталитической активностью в процессах восстановления O_2 [8, 10].

В то же время кобальтаты редкоземельных элементов с замещением на кальций изучены значительно хуже. Около 30-ти лет назад авторами работы [15] были получены сложные оксиды $LnCaCoO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$) и описана их структура. Спустя более 20-ти лет Тагучи с сотрудниками уточнил структуры $LnCaCoO_4$ ($Ln = Sm$ и Gd) и $Nd_{1+x}Ca_{1-x}CoO_{4-\delta}$ ($x=0; 0,1; 0,2$) при комнатной температуре, исследовал магнитные свойства этих фаз, а также их электропроводность на воздухе в интервале температур 27–500°C [16, 17]. Как было показано, в исследованном интервале температур кобальтаты состава $Nd_{1+x}Ca_{1-x}CoO_{4-\delta}$ обладают более высокой проводимостью по сравнению с $LnCaCoO_4$ ($Ln = Sm$ и Gd), причем с ростом x проводимость несколько уменьшается, ее значение для $NdCaCoO_{4-\delta}$ составляет около 6 См/см при 500°C. Однако при более высоких температурах, при которых эксплуатируется большинство электрохимических устройств, электропроводность $Nd_{1+x}Ca_{1-x}CoO_{4-\delta}$ по нашим сведениям на настоящий момент не изучена. Кроме того, нет данных о важных для практического применения термомеханических

свойствах материалов на основе кобальтатов неодима-кальция.

Цель настоящей работы — синтез однофазных образцов кобальтата состава $NdCaCoO_{4\pm\delta}$ и исследование электропроводности в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода от 0,21 до 10^{-5} атм в температурном интервале 500–900°C, а также изучение их термомеханических свойств в интервале температур 25–825°C.

Методика эксперимента

Образец состава $NdCaCoO_4$ получали твердофазным методом. В качестве исходных веществ были использованы порошки Nd_2O_3 , $CaCO_3$ и Co_3O_4 марки «ч.д.а.». Для удаления адсорбированных паров воды и диоксида углерода оксид неодима прокаливали при 800 °C в течение 10 часов непосредственно перед взятием навески. Стехиометрические количества реагентов перемалывали в планетарной мельнице с добавлением гептана в течение 30 минут. После испарения гептана полученную смесь помешали в тигель и отжигали в муфельной печи при 1100 °C в течение 24 часов. Затем порошок еще раз измельчали в планетарной мельнице, прессовали в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 3 мм под давлением 2000 кг/см², а затем отжигали при 1200 °C в течение 10 часов и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0,5°/мин.

Для определения средней степени окисления кобальта и расчета содержания кислорода в образцах проводили йодометрическое титрование.

Образцы $NdCaCoO_4$ были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифракционные данные были получены при комнатной температуре, а также в температурном интервале 125–825 °C через каждые 100° в интервале углов 2θ от 10 до 120° на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия), тип излучения $CuK_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$, первичный Ge(111) монохроматор. Структурные параметры уточняли полнопрофильным методом с помощью пакета программ Topas 3.

Измерения электропроводности проводили на постоянном токе четырехконтактным методом в интервале температур от 500 до 900 °C (при охлаждении). Порошок исследуемого вещества с двумя электродами (Pt-проволока) прессовали в виде брусков размером 25 × 10 × 4 мм под давлением 2000 кг/см². Для лучшего уплотнения поликристаллических образцов бруски отжигали при температуре 1200 °C в течение 10 часов с последующим охлаждением со скоростью 0,5°/мин. Для создания токовых

контактов на торцевые поверхности таблеток наносили платиновую пасту, после чего их подвергали отжигу при 900 °С для полного удаления органических составляющих пасты. Образец помещали в держатель, который закрепляли в рабочей ячейке между двумя обратимыми по кислороду платиновыми электродами. Затем ячейку помещали в газоплотную трубчатую печь, нагревали образец до необходимой температуры и выдерживали до достижения равновесия с газовой фазой, после чего снимали вольтамперные характеристики. Парциальное давление кислорода в системе контролировали потенциометрическим датчиком на основе ZrO_2 .

Результаты и их обсуждение

Монофазность синтезированного образца $NdCaCoO_4$ подтверждена результатами рентгенофазового анализа. Рентгенограмма (рис. 2), полученная при комнатной температуре, была полностью проиндексирована в тетрагональной сингонии. Линий, соответствующих исходным веществам либо другим фазам, отличным от $NdCaCoO_4$, не обнаружено. По результатам йодометрического титрования средняя формальная степень окисления кобальта составила +2,92(1). Таким образом, состав полученного образца может быть записан следующим образом: $NdCaCoO_{3,96(1)}$, что согласуется с результатами, полученными в работе [17].

Уточнение структуры методом Ритвелда проводили в пространственной группе $I4/mmm$ с учетом преимущественной ориентации кристаллов порошка вдоль направления (001). Параметры профиля пиков рассчитывали из геометрии прибора по методу фундаментальных параметров. Фон был описан полиномом третьей степени. Результаты уточнения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Уточненные структурные параметры $NdCaCoO_{3,96(1)}$ при комнатной температуре

Параметры элементарной ячейки				
A	3,74398(6)Å			
C	11,9333(2)Å			
Атом	x	y	Z	B (Å ²)
Co	0	0	0	0,6(1)
Nd/Ca	0	0	0.3611(1)	0,34(6)
O1	0	0	0.1666(8)	1,9(2)
O2	0,5	0	0	1,9(2)
R_{wp}	4,74			
R_p	3,75			
GOF	1,11			
R-Bragg	0,903			

Структура $NdCaCoO_{3,96(1)}$ относится к типу K_2NiF_4 и представляет собой двумерный аналог структуры перовскита. Она может быть описана как последовательность слоев, соединенных общими вершинами октаэдров CoO_6 , причем каждый второй слой смещен в направлении [110] на расстояние, равное половине трансляции, при этом атомы Nd и Ca располагаются между слоями в позициях с КЧ = 9 (рис. 1). В структуре присутствуют два неэквивалентных типа атомов кислорода, расположенные в аксиальных (O1) и в апикальных (O2) позициях октаэдров CoO_6 , то есть каждый ион кобальта связан с двумя ионами кислорода O1 и четырьмя O2. Длина связи Co – O2 при комнатной температуре равна половине параметра *a* элементарной ячейки (табл. 1). Длина связи Co – O1 может быть рассчитана путем перемножения значений параметра *c* и координаты *z* иона кислорода O1. Отношение длин связей (Co – O1)/(Co – O2) составляет 1,062(5), то есть октаэдры CoO_6 вытянуты вдоль оси *c*. Ян-Теллеровское искажение октаэдров CoO_6 возникает вследствие

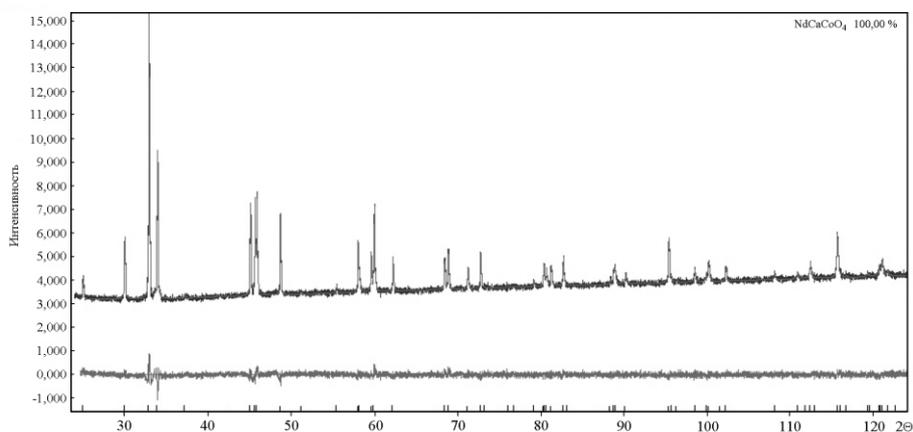
Рис. 2. Рентгенограмма образца $NdCaCoO_{3,96}$, полученная при комнатной температуре.

Таблица 2

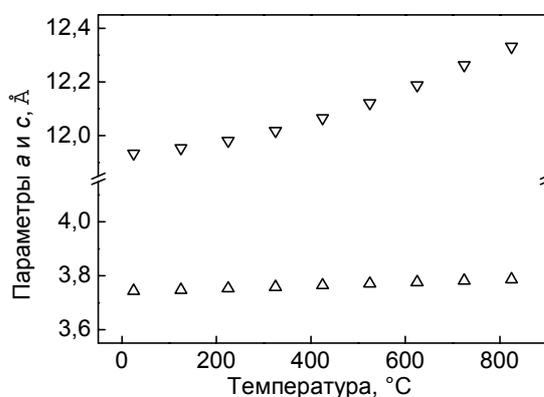
Уточненные структурные параметры образца $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ при температурах 25 – 825 °C

T, °C	25	125	225	325	425	525	625	725	825
a, Å	3,74398(6)	3,74773(6)	3,75242(6)	3,75826(6)	3,76463(6)	3,77070(6)	3,77629(6)	3,78178(6)	3,78696(6)
c, Å	11,9334(2)	11,9546(2)	11,9817(2)	12,0188(2)	12,0654(2)	12,1215(2)	12,1884(2)	12,2626(2)	12,3317(2)
c/a	3,18735	3,18983	3,19307	3,19797	3,20493	3,21466	3,22761	3,24256	3,25636
$V^{1/3}$, Å	5,5091	5,5159	5,5246	5,5361	5,5496	5,5641	5,5798	5,5964	5,612
z (Nd, Ca)	0,3611(1)	0,3611(1)	0,3612(1)	0,3609(1)	0,3608(1)	0,3605(1)	0,3602(1)	0,3599(1)	0,3598(1)
z (O1)	0,1666(8)	0,1655(8)	0,1683(9)	0,1668(9)	0,1686(9)	0,1701(9)	0,1695(9)	0,1710(9)	0,169(1)
$\frac{\text{Co} - \text{O1}}{\text{Co} - \text{O2}}$	1,062(5)	1,056(5)	1,069(6)	1,067(6)	1,081(6)	1,093(6)	1,094(6)	1,109(7)	1,103(7)

присутствия неспаренного электрона на e_g -орбиталях ионов Co^{3+} , находящихся в так называемом смешанноспиновом состоянии $t_{2g}^5 e_g^1$. Как было показано [18, 19], это состояние характерно для ионов кобальта перовскитных и слоистых кобальтатов лантана-стронция, и, вероятно, также реализуется в случае $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$.

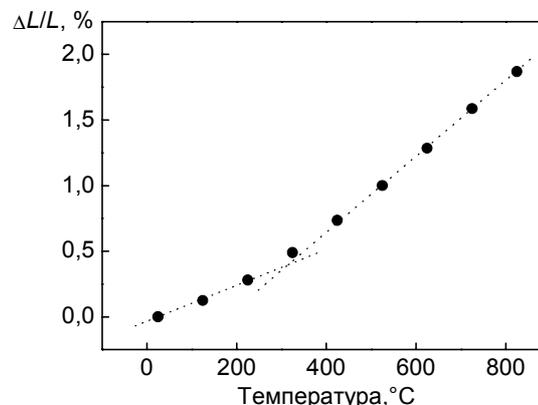
В настоящей работе впервые было проведено высокотемпературное рентгенографическое исследование фазы $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$. Уточненные структурные параметры в интервале температур 25 – 825 °C приведены в табл. 2 (уточнение проводили в пространственной группе $I4/mmm$). С ростом температуры увеличиваются параметры и объем элементарной ячейки. На рис. 3 приведена температурная зависимость параметров a и c . Видно, что с увеличением температуры параметр a остается практически неизменным, в то время как параметр c увеличивается на 0,4 Å. Таким образом, с увеличением температуры элементарная ячейка вытягивается вдоль оси c , при этом форма октаэдров CoO_6 искажается еще сильнее, о чем свидетельствует увеличение отношения длин связей $\text{Co} - \text{O1}$ и $\text{Co} - \text{O2}$ (табл. 2).

На основании уточненных параметров элементарной ячейки были рассчитаны величины для

Рис. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ в интервале температур 25 – 825 °C.

построения зависимости относительного удлинения образца $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ от температуры при нагревании от 25 до 825 °C, которая представлена на рис. 4. На кривой можно условно выделить два линейных участка. Коэффициент термического расширения изменяется от 14 до $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервалах температур 25 – 225 °C и 425 – 825 °C, соответственно. Изменение наклона кривой происходит при температуре около 300–400 °C, когда, вероятно, начинается выделение кислорода из образца. Так, для кобальтата состава $\text{LaSrCoO}_{4-\delta}$ динамико-термическим методом изотопного обмена кислорода было показано, что диффузия структурно связанного кислорода из образца начинается при температуре 315 °C [8].

Увеличение коэффициента термического расширения (угла наклона кривой термического расширения) с ростом температуры связано с возрастанием вклада так называемого “химического расширения” [20], характерного для оксидных систем с переходными металлами, и связано с тем, что оксиды переходных металлов могут восстанавливаться при повышенных температурах, при этом с ростом температуры уменьшается кислородное содержание в образце и степень окисления катионов. Многие сложные оксиды, например $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{3-\delta}$, не претерпевают при нагревании фазовых переходов,

Рис. 4. Кривая термического расширения NdCaCoO_4 на воздухе, рассчитанная из данных рентгеновской дифракции.

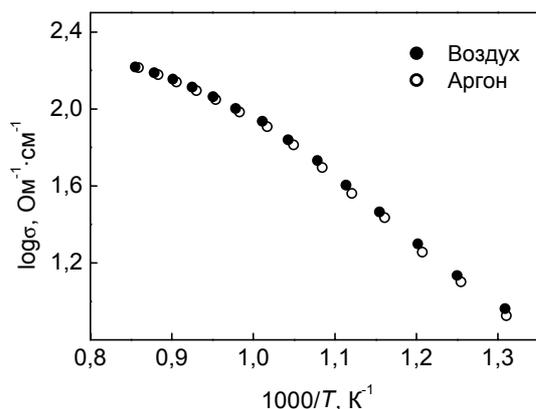
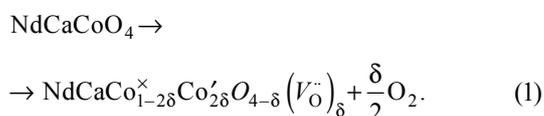


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ в интервале температур 500 – 900°С в атмосферах воздуха и аргона.

при которых изменение степени окисления ведет к изменению структуры и объема ячейки, напротив, уменьшение степени окисления переходного металла происходит постепенно без изменения структуры фазы [20, 21]. Закономерное увеличение длин связей металл – кислород влечет за собой дополнительное расширение, то есть отклонение зависимости термического расширения от линейности.

Уменьшение кислородного содержания $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ при нагревании можно выразить следующим квазихимическим уравнением:



Концентрация ионов кобальта в степени окисления 2+ связана с концентрацией образовавшихся кислородных вакансий соотношением электронейтральности:

$$[\text{Co}'] = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]. \quad (2)$$

Таким образом, при нагревании увеличивается концентрация ионов Co^{2+} , ионный радиус которых в кислородном окружении больше ионного радиуса ионов Co^{3+} , что и приводит к увеличению параметров элементарной ячейки.

На рис. 5 представлены температурные зависимости проводимости образца $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$, полученные при различных парциальных давлениях кислорода. С увеличением температуры значение проводимости растет, то есть во всем изученном интервале температур проводимость носит полупроводниковый характер, кроме того, она практически не зависит от парциального давления кислорода.

Значения энергии активации проводимости, вычисленные по линейным участкам кривых от 500

до приблизительно 700°С, составляют 0,66 и 0,67 эВ для воздуха и аргона, соответственно. Повышение температуры приводит к отклонению от линейности температурной зависимости проводимости.

Значение проводимости при 900°С достигает $160 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что сравнимо со значениями проводимости манганитов лантана-стронция, нашедших применение в качестве катодов ТОТЭ [22].

Заключение

Монофазный образец состава $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ был получен твердофазным методом. С помощью йодометрического титрования была определена средняя степень окисления кобальта, что позволило рассчитать кислородное содержание образца, значение δ составило 0,04(1). Структура синтезированного образца была уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции, полученным в интервале температур 25 – 825°С. Присутствие неспаренного электрона на e_g орбитали иона Co^{3+} в смешанно-спиновом состоянии приводит к искажению формы октаэдров CoO_6 , то есть октаэдры вытянуты вдоль оси c , отношение длин связей $\text{Co} - \text{O1}$ и $\text{Co} - \text{O2}$ составляет 1,062(5). Увеличение температуры приводит к еще большему вытягиванию октаэдров. Кроме того, рост концентрации Co^{2+} , ионный радиус которого больше радиуса Co^{3+} , вызывает значительное расширение ячейки, так коэффициент термического расширения увеличивается от $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 25 – 225°С до $28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 425 – 825°С.

Электропроводность образца $\text{NdCaCoO}_{4-\delta}$ достигает значения $160 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 900 °С, что сравнимо с величиной электропроводности манганитов лантана-стронция с перовскитной структурой. Таким образом, материалы на основе слоистых кобальтатов неодима-кальция могут быть перспективны в качестве электродов электрохимических устройств, например катодов ТОТЭ, однако столь высокие значения КТР накладывают жесткие ограничения на выбор материалов других элементов электрохимического устройства, например электролита ТОТЭ.

Литература

1. Singhal S.C., Kendall K. eds. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Oxford, Elsevier. 2004, 405 p.
2. Adler S.B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. Chem. Rev., 2004, v. 104, no. 10, p. 4791 – 4843.

3. Sitte W., Bucher E., Preis W. Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites. *Solid State Ionics*, 2002, v. 154 – 155, p. 517 – 522.
4. Al Darough M., Vashook V.V., Ullmann H., Tietz F., Arual Raj I. Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. *Solid State Ionics*, 2003, v. 158, no. 1 – 2, p. 141 – 150.
5. Matsuura T., Tabuchi J., Mizusaki J., Yamauchi S., Fueki K. Electrical Properties of $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ – I: Structure, Electrical Conductivity, and Seebeck Coefficient of Single Crystals ($x = 0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5). *J. Phys. Chem. Solids*, 1988, v. 49, no. 12, p. 1403 – 1408.
6. Iguchi E., Nakatsugawa H., and Futakuchi K. Polaronic Conduction in $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ ($0.25 \leq x \leq 1.10$) below Room Temperature. *J. Solid State Chem.*, 1998, v. 139, p. 176 – 184.
7. Vashook V.V., Ullmann H., Olshevskaya O.P., Kulik V.P., Lukashovich V.E., Kokhanovskij L.V. Composition and Electrical Conductivity of Some Cobaltates of the Type $La_{2-x}Sr_xCoO_{4.5-x/2 \pm \delta}$. *Solid State Ionics*, 2000, v. 138, no. 1 – 2, p. 99 – 104.
8. Borovskikh L.V., Mazo G.N., Kemnitz E. Reactivity of Oxygen of Complex cobaltates $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ and $LaSrCoO_4$. *Solid State Sciences*, 2003, v. 5, no. 3, p. 409 – 417.
9. Sánchez-Andújar M., Rinaldi D., Caciuffo R., Mira J., Rivas J. and Señarís-Rodríguez M.A. Magnetotransport Properties of Spin-glass-like Layered Compounds $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ ($0 \leq x \leq 0.40$). *Solid State Sciences*, 2006, v. 8, no. 8, p. 901 – 907.
10. Yang X., Luo L. and Zhong H. Catalytic Properties of $LnSrCoO_4$ ($Ln = La, Sm$) in the Oxidation of CO and C_3H_8 . *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, v. 81, no. 2, p. 219 – 227.
11. Huang S., Ruan K., Lv Zh., Zhuang L., Wei P., Wu H., Li M., Zhang J., Chai Y., Yang H., Cao L., Li X. Magnetic and Transport Properties in Layered $Nd_{1-x}Sr_{1+x}CoO_4$. *Phys. Rev. B*, 2006, v. 73, no. 9, p. 094431-1-5.
12. Wang X. L. and Takayama-Muromachi E. Magnetic and Transport Properties of the Layered Perovskite system $Sr_{2-y}Y_yCoO_4$ ($0 \leq y \leq 1$). *Phys. Rev. B*, 2005, v. 72, no. 6, p. 064401-1-7.
13. Nemudry A., Rudolf P., Schollhorn R. Room Temperature Topotactic Oxidation of Lanthanum Cobalt Oxide $La_2CoO_{4.0}$. *Solid State Ionics*, 1998, v. 109, no. 3 – 4, p. 213 – 222.
14. Munnings C.N., Skinner S.J., Amow G., Whitfield P.S., Davidson I.J. Oxygen Transport in the $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ System. *Solid State Ionics*, 2005, v. 176, no. 23 – 24, p. 1895 – 1901.
15. Payom G., Daire M. Contribution a la Cristallographie de Composés $SrLnMO_4$ et $CaLnMO_4$ de Structure Type K_2NiF_4 . *Rev. Chim. Miner.*, 1977, v. 14, no. 1, p. 11 – 19.
16. Taguchi H., Nakade K., Hirota K. Synthesis and Characterization of K_2NiF_4 -Type $CaLnCoO_4$ ($Ln = Sm$ and Gd). *Mat. Res. Bull.*, 2007, v. 42, no. 4, p. 649 – 656.
17. Taguchi H., Kido H., Tabata K. Relationship Between Crystal Structure and Electrical Property of K_2NiF_4 -type $(Ca_{1-x}Nd_{1+x})CoO_{4-\delta}$. *Physica B*, 2004, v. 344, no. 1 – 4, p. 271 – 277.
18. Toulemonde O., N'Guyen N., Studer F. Spin State Transition in $LaCoO_3$ with Temperature or Strontium Doping as Seen by XAS. *J. Solid State Chem.*, 2001, v. 158, no. 2, p. 208 – 217.
19. Morimoto Y., Higashi K., Matsuda K., Nakamura A. Spin-State Transition in Layered Perovskite Cobalt Oxides: $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ ($0.4 \leq x \leq 1.0$). *Phys. Rev. B*, 1997, v. 55, no. 22, p. R14725 – R14728.
20. Adler S.B. Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, v. 84, no. 9, p. 2117 – 2119.
21. Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. Structure and Electrical Properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 2. The System $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. *Solid State Ionics*, 1995, v. 76, no. 3 – 4, p. 273 – 283.
22. Mizusaki J., Yonemura Y., Kamata H., Ohyama K., Mori N., Takai H., Tagawa H., Dokiya M., Naraya K., Sasamoto T., Inaba H., Hashimoto T. “Electronic Conductivity, Seebeck Coefficient, Defect and Electronic Structure of Nonstoichiometric $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ”. *Solid State Ionics*, 2000, v. 132, no. 3 – 4, p. 167 – 180.

Боровских Людмила Владимировна — МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, аспирант.

Путин Сергей Николаевич — МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области рентгеновской дифракции и кристаллохимии сложных оксидов.

Леонова Людмила Сергеевна — Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области электрохимии твердых оксидов.

Мазо Галина Николаевна — МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кандидат химических наук, доцент. Специалист в области неорганической химии и химии твердого тела.