

І.В. Фесич<sup>1</sup>, С.А. Неділько<sup>1</sup>, О.Г. Дзязько<sup>1</sup>, І.Л. Багінський<sup>2</sup>

## Дослідження фазоутворення в системі $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$ ( $x = 0 - 0,5$ )

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,  
01033 м. Київ-33, вул. Володимирська, 64; e-mail: fesyach@univ.kiev.ua

<sup>2</sup>National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, Republic of China

Тверді розчини в системі  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$  ( $x = 0 - 0,5$ ) синтезовано твердофазною реакцією  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  з прекурсором, який попередньо одержували сумісним осадженням гідроксокарбонатів лантану, стронцію та кобальту (СОГ). Методом рентгенофазового аналізу (РФА) встановлено, що область існування твердих розчинів знаходиться в межах  $0 \leq x \leq 0,1$ , а при  $x > 0,1$  відбувається утворення домішкових фаз. Йодометричним титруванням досліджено зміну ступеня окиснення кобальту в процесі термічної обробки зразків на повітрі. Методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) досліджено мікроструктуру складних оксидів та встановлено вплив легуючої добавки на розмір зерен. Проведено вимірювання електропровідності отриманих матеріалів.

**Ключові слова:** заміщений кобальтат лантану, область гомогенності, киснева нестехіометрія.

Стаття поступила до редакції 02.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

### Вступ

Складні оксиди на основі кобальтів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та їх заміщені аналоги знайшли широке застосування в мікроелектроніці, каталізі (для перетворення метану у вищі вуглеводні), сенсорній техніці, як електродні матеріали високотемпературних паливних елементів та катодів для  $\text{CO}_2$ -лазерів. Також заміщені кобальтати лантану можуть бути модельними об'єктами для оцінки впливу величини кисневої нестехіометрії на структурні, електричні та каталітичні властивості складних оксидних сполук [1 – 3].

Перовскітоподібні тверді розчини кобальтів складу  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  детально досліджено в роботах [4 – 10]. Було встановлено, що однофазні зразки утворюються в інтервалі заміщень  $0 \leq x \leq 0,5$ , а їх електричні та магнітні властивості суттєво залежать від концентрації атомів Sr, причому магнітна сприйнятливість кобальтів описується рівнянням Кюри-Вейса [11]. При  $x = 0,18$  спостерігається перехід ізолятор-метал, який асоціюється із ромбодричною деформацією кристалічної ґратки перовскіту та феромагнітним упорядкуванням кобальтових октаєдрів нижче температури Кюри [12].

Оксиди  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ , де А – одновалентний метал; М – перехідний метал, вивчені недостатньо добре, хоча вони також мають цікаві властивості. Автори [13] дослідили тверді розчини  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (де А –

Na, K та Rb) і знайшли, що в них має місце перехід метал-ізолятор. Однофазні зразки з перовскітоподібною структурою можуть бути отримані лише при  $x \leq 0,2$  у випадку заміщення лантану натрієм або калієм і при  $x \leq 0,1$ , якщо лантан заміщують рубідієм. Як повідомляють автори [14], які вивчали магнітні властивості  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ , область існування вказаного твердого розчину також відносно вузька ( $x < 0,3$ ).

В літературі існує також цілий ряд публікацій, які присвячені вивченню та дослідженню літій-вмісних сполук перехідних металів зі структурою перовскіту. Зокрема, особливу увагу дослідників привертають високопровідні тверді електроліти складу  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x} \text{TiO}_3$ , де – вакансія [15], електропровідність яких при кімнатній температурі досягає порядку  $10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Висока провідність обумовлена присутністю вакансій в А-підградці, по яким мігрують іони літію. Авторами [16] досліджено можливість утворення сполук складу  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$  і знайдено, що область існування твердого розчину становить  $x \leq 0,1$ . Всі однофазні зразки є напівпровідниками р-типу і мають орторомбічно деформовану елементарну комірку.

Заміщення металів на літій може відбуватися не лише в А-, але й в В-підградці. Так було показано, що іони літію заміщують іони кобальту в структурі кобальтату і утворюються тверді розчини  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Li}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,2$ ), які кристалізуються в орторомбічній надструктурі типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  [17].

Кобальт і літій займають тетрагонально деформовані октаедричні позиції (пр. гр. *Ammn*), причому утворені поліедри є ізольованими. Шляхом йодометричного титрування встановлено, що кобальт в сполуці з  $x = 0,2$  перебуває в ступені окиснення +3 та +4 (60 та 40 мол.% відповідно).

Однак у літературі наведено дуже мало відомостей про процеси фазоутворення та властивості більш складних твердих розчинів на основі  $\text{LaCoO}_3$ , допованих одночасно одно- $(\text{Li}^+)$  та двозарядним  $(\text{Sr}^{2+})$  катіонами. Тому, мета даної роботи полягала у визначенні можливості утворення твердих розчинів у складній оксидній системі  $\text{La} - \text{Li} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{O}$ , встановлення фазового складу та кислотної нестехіометрії синтезованих сполук, дослідження їх електричних властивостей.

## I. Методика експерименту

Сполуки  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$  ( $x = 0 - 0,5$ ) синтезовано твердофазним методом шляхом взаємодії прекурсорів, одержаного сумісним осадженням гідрокарбонатів (СОГ), з  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (кваліфікація „х.ч.“).

Шихту СОГ одержували осадженням ретельно змішаних водних розчинів нітратів лантану, стронцію та кобальту 1М розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (кваліфікація „х.ч.“) у співвідношенні 1:1,75. Продукти осадження ретельно відмивались від надлишку карбонату натрію, висушувались на повітрі, розтирались в агатовій ступці та піддавались термічній обробці при 700 – 800°C впродовж 12 – 24 годин. Після цього до отриманого прекурсорів додавали необхідну кількість  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , суміш гомогенізували, пресували в таблетки при ізостатичному тиску та витримували близько 15 годин при 850 °C на повітрі. Таку процедуру повторювали двічі.

Термогравіметричні дослідження шихти СОГ проводились на дериватографі системи «F. Paulic, G. Paulic, L. Erdey» угорської фірми «MOM» в інтервалі температур 20 - 900 °C на повітрі.

Рентгенографічні дослідження зразків здійснювали за методом порошку на приладі ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання, Ni – фільтр). Дослідження зразків методом СЕМ проводили на приладі JEOL JSM – 35C.

Визначення величини середнього ступеня окиснення кобальту в зразках у процесі термообробки здійснювали методом йодометричного титрування [18].

Електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром  $d = 10$  мм та товщиною 1 – 2 мм, вимірювався чотирьохконтактним методом при змінному струмі з частотою ~ 985 Гц в інтервалі температур 300 – 77 К. Електропровідність отриманих матеріалів при кімнатній температурі досліджували методом височастотної імпедансної спектроскопії в інтервалі частот  $10^{-2} - 10^6$  Гц на

приладі “Autolab”.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Для обґрунтування температурного режиму синтезу нами були проведені термогравіметричні дослідження шихти СОГ. Як приклад, на рис. 1

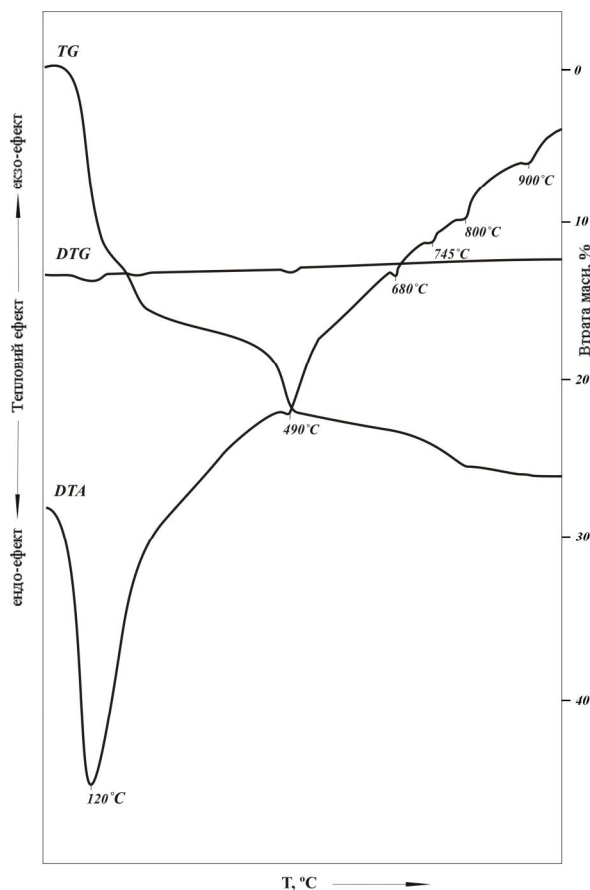


Рис. 1. Термограма сумісноосадженої шихти із мольним співвідношенням  $\text{La}:\text{Sr} = 0,8:0,1$ .

представлена термограма сумісноосадженої шихти із мольним співвідношенням  $\text{La}:\text{Sr} = 0,8:0,1$ .

Встановлено, що термічний розклад прекурсорів відбувається в декілька стадій. На першій стадії, яка відповідає температурному інтервалу 120 – 180 °C, відбувається видалення адсорбованої, хімічно незв'язаної та кристалізаційної води, а також розклад гідрокарбонатів. При температурі 470 – 550 °C проходить процес часткового розкладу карбонатів, які утворилися на попередній стадії, із виділенням  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ . Ендо-ефекти при температурах 700 – 900 °C свідчать про подальше руйнування більш термічно стійких карбонатів лантану та стронцію.

Виходячи з результатів DTG/TG аналізу та враховуючи протікання процесу сублимації  $\text{Li}_2\text{O}$  при  $T > 1000^\circ\text{C}$ , було вибрано температурний режим взаємодії прекурсорів з карбонатом літію, який становив 850 °C.

Дослідження фазоутворення в системі  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$  ( $x = 0 - 0,5$ )  
Кристалографічні дані для гомогенних зразків системи  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$

Таблиця 1

Сполука	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$\text{LaCoO}_{2,91(2)}$	5,464(2)	–	13,148(7)	–	392,5(4)
$\text{La}_{0,9}\text{Li}_{0,05}\text{Sr}_{0,05}\text{CoO}_{2,87(2)}$	5,241(5)	5,628(3)	13,501(9)	85,13(5)	396,8(4)
$\text{La}_{0,8}\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{2,78(2)}$	5,272(6)	5,631(7)	13,577(9)	84,82(8)	401,5(3)

За результатами РФА встановлено, що область існування досліджуваних твердих розчинів обмежена складом із  $x = 0,1$ . При  $x > 0,1$  на дифрактограмах зразків спостерігаються піки, які належить домішковій фазі  $\text{LiCoO}_2$ , а інтенсивність рефлексів домішки зростає зі збільшенням ступеня заміщення. При більш високій концентрації допованих металів ( $x \geq 0,3$ ) окрім фази  $\text{LiCoO}_2$  було виявлено також присутність кисень дефіцитного кобальтату стронцію складу  $\text{SrCoO}_{2,5+\delta}$ , де  $\delta$  – величина нестехіометричного кисню. Зразок із  $x = 0,5$  являє собою суміш двох фаз –  $\text{LiCoO}_2$  та  $\text{SrCoO}_{2,5+\delta}$ , що дає нам підстави припустити неможливість утворення твердого розчину за даних термодинамічних умов синтезу.

В табл. 1 наведено параметри моноклінної елементарної комірки для однофазних зразків. У випадку  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,11$ ; гексагональна сингонія) параметри добре узгоджуються із літературними даними [19]. Із табл. 1 бачимо, що при збільшенні ступеня заміщення  $x$  від 0 до 0,1 об'єм елементарної комірки  $V$ , а також параметри  $a$  та  $c$  зростають, в той час як кут  $\beta$  зменшується. Це може бути пов'язано із деформацією  $[\text{CoO}_6]$ -октаєдрів в структурі чистого кобальтату лантану та відхиленню кута  $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$  від  $180^\circ$  і, як наслідок, пониженням симетрії ґратки зразків. Параметр  $b$  при заміщенні майже не змінюється в межах похибки експерименту.

Аналіз мікроструктурних даних показав, що розміри зерен зразків системи  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$

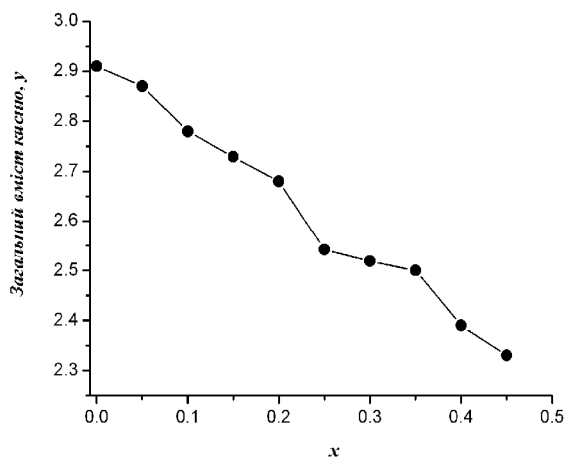


Рис. 2. Залежність загального вмісту кисню у від кількості замісника в системі складу  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$ .

( $x = 0 - 0,5$ ) не перевищують 3 мкм і зростають при збільшенні кількості замісників  $x$ . Як стверджують автори [20], однією із причин такої закономірності є зростання процентного вмісту левованої домішки  $\text{Li}_2\text{O}$ , яка понижує температуру топлення системи та покращує спікання полікристалічних матеріалів.

Поряд із рентгенографічними дослідженнями було проведено визначення вмісту кисню в зразках  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$ . Загальний вміст кисню у в отриманих твердих розчинах складається з стехіометричного ( $2,5 - 1,5x$ ) та нестехіометричного ( $\delta$ ) кисню, наявність якого обумовлена присутністю кобальту в ступені окиснення +3 (або +4).

Аналіз результатів йодометричного титрування показав, що збільшення кількості замісника ( $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Li}^+$ ) призводить до зменшення загального вмісту кисню у складних оксидах та водночас супроводжується збільшенням середнього ступеня окиснення кобальту (рис. 2). Оскільки іони  $\text{La}^{3+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$  в даних сполуках оточені 9-ма іонами кисню  $\text{O}^{2-}$  [17, 21], а максимальне координаційне оточення для  $\text{Li}^+$  може досягати шести [17], то додавання останнього сприятиме зменшенню величини кисневого індексу за рахунок меншої сумарної координаційної ємності іонів в порівнянні з чистим  $\text{LaCoO}_3$ . Проте, з іншого боку, введення стронцію та літію призводить до виникнення акцепторних дефектів в структурі кобальтатів [22]. При компенсації надлишкового негативного заряду цих дефектів з'являються позитивно заряджені кисневі вакансії, які зумовлюють збільшення величини

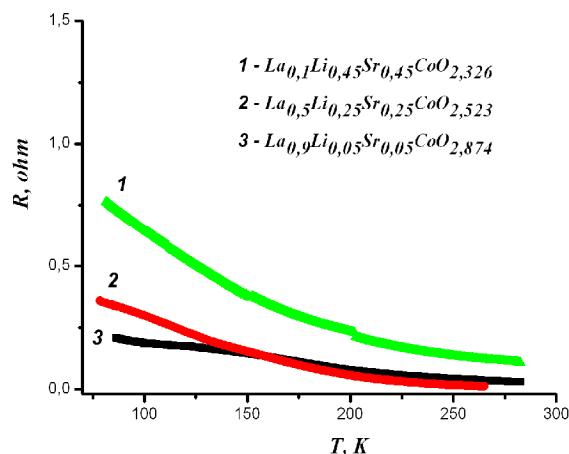


Рис. 3. Температурна залежність електричного опору в системі  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$ .

ступеня окиснення кобальту за рахунок їх часткової локалізації на іонах 3d-металу.

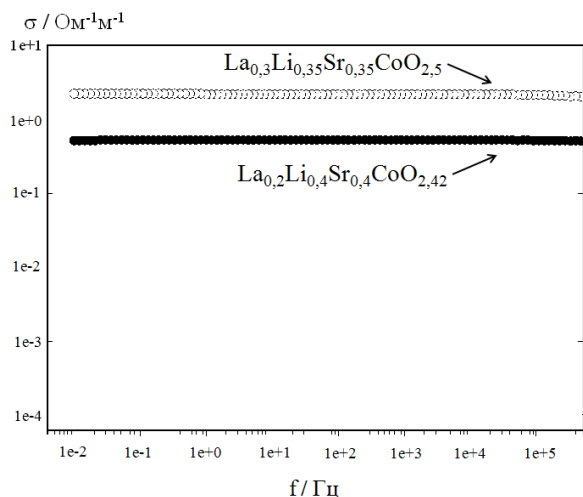
Для дослідження електрофізичних властивостей зразків було проведено вимірювання температурних залежностей електричного опору  $R = f(T)$  в інтервалі 300 – 77К, які показали, що сполуки системи  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$  ( $x = 0 - 0,5$ ) мають металічний тип провідності (рис. 3), причому зростання ступеня заміщення супроводжується збільшенням електричного опору зразків. При переході від сполуки з  $x = 0,05$  до сполуки з  $x = 0,45$  опір  $R$  збільшується приблизно в 5 разів, що пояснюється ймовірно існуванням у складних оксидах при  $x > 0,1$  сторонніх фаз  $\text{LiCoO}_2$  та  $\text{SrCoO}_{2,5+\delta}$ , які вносять додатковий вклад у результуючу експериментально виміряну величину опору.

За даними височастотної імпедансної спектроскопії (рис. 4) при кімнатній температурі спостерігається постійне значення питомої електропровідності для неоднофазних кобальтатів у інтервалі частот від  $10^{-2}$  до  $10^6$  Гц, що може в подальшому бути використано при пошуку та

отриманні нових високопровідних частотно-незалежних матеріалів.

## Висновки

Досліджено складні оксиди загального складу  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$  ( $x = 0 - 0,5$ ), які є похідними перовскіту  $\text{LaCoO}_3$ . Показано, що утворення полікристалічних зразків відбувається після 15 годин термообробки шихти СОГ та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при температурі 850°C. Розміри зерен кристалітів становлять до 3 мкм і добре корелюють із вмістом легованої домішки  $\text{Li}_2\text{O}$ . Утворення однофазних сполук зафіксовано при  $0 \leq x \leq 0,1$ . При збільшенні кількості замісників ( $\text{Sr}^{2+}$  та  $\text{Li}^+$ ) на дифрактограмах складних оксидів спостерігаються рефлекси домішки виз фаз ( $\text{LiCoO}_2$  та  $\text{SrCoO}_{2,5+\delta}$ ). Показано, що зі збільшенням ступеня заміщення  $x$  зменшується величина кисневого індексу досліджуваних матеріалів, які мають металічний тип провідності в усьому досліджуваному концентраційному інтервалі.



**Рис. 4.** Імпедансні характеристики зразків системи  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$ .

**Фесич І.В.** – аспірант кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

**Неділько С.А.** – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

**Дзязько О.Г.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

**Багінський І.Л.** – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Національного університету Тайвані.

- [1] А.І. Бостан, Ю.І. П'ятницький, С.А. Неділько та ін. Спосіб одержання модифікованого Со-вмісного перовскітного каталізатора для процесу селективного перетворення метану в вищі вуглеводні. *Патент на корисну модель (19)UA (11)9966 (13)U (51)7 C07C2/00, 2/08, 2/10, B01J23/34, 35/02, 37/04, 37/08*, Бюл. №10, сс. 1 – 8 (2005).
- [2] А.Н. Петров. Нестехиометрические твердые оксиды – новые материалы современной техники // *Известия Уральского государственного университета*, **19**(10), сс. 43-51 (2001).
- [3] A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, O.F. Kononchuk et al. Oxygen nonstoichiometry of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$  ( $0 < x < 0,6$ ) // *J. Solid State Chem.*, **87**(1), сс. 69-76 (1990).
- [4] Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалокришнан. *Новые направления в химии твердого тела*. Наука, Новосибирск. 620 с. (1990).
- [5] B. Lal, M.K. Raghunandan, M. Gupta et al. Electrocatalytic properties of perovskite-type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) obtained by a novel stearic acid sol-gel method for electrocatalysis of  $\text{O}_2$  evolution in KOH solutions // *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**(7), pp. 723 – 729 (2005).
- [6] M. James, T. Tedesco, D.J. Cassidy, R.L. Withers. Oxygen vacancy ordering in strontium-doped rare earth cobaltate perovskites,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd}$ ;  $x > 0,60$ ) // *Materials Research Bulletin*, **40**(6), pp. 990-1000 (2005).

- [7] M.A. Señaris-Rodríguez, M.P. Breijo, S. Castro et al. Peculiarities in the electrical and magnetic properties of cobalt perovskites  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$  ( $\text{Ln}^{3+}$ :  $\text{La}^{3+}$ ;  $\text{M}^{2+}$ :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Ln}^{3+}$ :  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $\text{M}^{2+}$ :  $\text{Sr}^{2+}$ ) // *International Journal of Inorganic Materials*, **1**(3-4), pp. 281-287 (1999).
- [8] Н.О. Голосова, Д.П. Козленко, В.И. Воронин и др. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры кобальтита  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  // *Физика твердого тела*, **48**(1), сс. 90-95 (2006).
- [9] В.С. Покатилов. Сверхтонкие взаимодействия на ядрах  $^{139}\text{La}$  в перовскитах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0,25$  и  $0,50$ ) // *Физика твердого тела*, **48**(8), сс. 1436-1440 (2006).
- [10] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas et al. Defect chemistry and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  // *Journal Ionics*, **7**(4-6), pp. 360-388 (2001).
- [11] C. Zobel. Einkristallpräparation, Magnetismus und Transporteigenschaften von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Dissertation, Universität zu Köln, (2002).
- [12] M. Kriener. Magnetische Untersuchungen an dotiertem  $\text{LaCoO}_3$ . Diplomarbeit, Universität zu Köln (2001).
- [13] T. Shimura, T. Hayashi, Y. Inaguma et al. Magnetic and electrical properties of  $\text{La}_y\text{A}_x\text{Mn}_w\text{O}_3$  ( $A = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ , and  $\text{Sr}$ ) with perovskite-type structure // *J. Solid. State Chem.*, **124**(2), pp. 250-263 (1996).
- [14] А.Е. Теплых, С.Г. Богданов, Э.З. Валиев и др. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ag}$ ,  $\text{Sr}$ ) // *Физика твердого тела*, **45**(12), с. 2222 (2003).
- [15] М.И. Пантюхина, Н.Г. Молчанова, З.С. Мартемьянова и др. Влияние замещения В-подрешетки литий-лантан титаната  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_3$ ,  $\text{Me} = \text{Zr}$  на ионную проводимость // *Электрохимическая энергетика*, **4**(4), с. 215-217 (2004).
- [16] С.И. Вечерский, Н.Н. Баталов, Н.О. Есина и др. Область существования и электрические свойства твердого раствора  $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{FeO}_3$  // *Физика твердого тела*, **46**(8), сс. 1433-1440 (2004).
- [17] S.A. Warda, W. Massa, D. Reinen et al. The ordered  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure of mixed crystals  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Li}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_4$  ( $x < 0,5$ ) and the electronic properties of the constituting  $\text{Co}^{\text{III}}$  and  $\text{Co}^{\text{IV}}$  ions // *J. Solid. State Chem.*, **146**(1), pp. 79-87 (1999).
- [18] В.А. Куличенко, С.А. Неділько, О.Г. Дзязько. Визначення стехіометрії складних оксидів на основі лантану, нікелю та кобальту // *Вісник Київського університету: Хімія*, **33**, сс. 130-132 (1996).
- [19] A. Junqueira, A. Carbonari, R. Saxena et al. Temperature dependence of electric field gradient in  $\text{LaCoO}_3$  perovskite investigated by perturbed angular correlation spectroscopy // *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**(43), pp. 6989-6997 (2005).
- [20] М.П. Волков, Б.Т. Мелех и др. Влияние легирования литием на критическую температуру и особенности стеклообразования системы  $\text{Bi} - \text{Sr} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$  // *Физика твердого тела*, **41**(1), сс. 18-21 (1999).
- [21] R. Sonntag, S. Neov, V. Kozhukharov et al. Crystal and magnetic structure of substituted lanthanum cobaltites // *Physica B: Physics of Condensed Matter*, **241**(1-4), pp. 393 - 396 (1998).
- [22] Т.В. Аксенова Фазовые равновесия, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системах  $\text{La} - \text{Sr} - \text{Co} - \text{Me} - \text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ). Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, Екатеринбург, с. 24 (2007).

I.V. Fesych, S.A. Nedilko, A.G. Dziasko, I.L. Baginskiy

## Investigation of Phase Formation in $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$ ( $x = 0 - 0,5$ ) System

<sup>1</sup>Kyiv National Taras Shevchenko University, Chemistry Department,  
Volodymirska str., 64, 01033, Kyiv-33; e-mail: [fesych@univ.kiev.ua](mailto:fesych@univ.kiev.ua)

<sup>2</sup>National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, Republic of China

Solid solutions in the system of  $\text{La}_{1-2x}\text{Li}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_y$  ( $x = 0 - 0,5$ ) were synthesized by means of solid-phase reaction of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  with a precursor, which has been obtained previously by coprecipitation of hydroxocarbonates of lanthanum, strontium and cobalt. It was shown by X-ray phase analysis that the field of solid solutions is within the interval of  $0 \leq x \leq 0,1$ , impurity phase are formed at  $x > 0,1$ . A change of cobalt oxidation degree during thermal treatment in air has been investigated by iodometric titration. The method of scanning electron microscopy was used to research microstructure of complex oxides and the influence of alloy additives on the grain size has been evaluated. Electrical conductivity of the obtained materials has been determined.

**Key words:** substituted lanthanum cobaltate, homogeneity field, oxygen non-stoichiometry.