

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОБАЛЬТИТ ЛАНТАНА КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

© В. Т. Чумакова¹, А. В. Марикуца², М. Н. Румянцева^{2,*}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

* E-mail: roum@inorg.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2021 г.

После доработки 29 ноября 2021 г.

Принята к публикации 5 декабря 2021 г.

Нанокристаллический LaCoO_3 получен золь-гель методом с использованием микроволнового излучения, охарактеризован методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемого восстановления водородом и опробован в качестве чувствительного материала для детектирования CO и NH_3 . Выявлена зависимость фазового состава и параметров микроструктуры LaCoO_3 от условий синтеза — температуры и времени отжига. Полученный LaCoO_3 характеризуется высоким сенсорным откликом при детектировании CO и NH_3 .

Ключевые слова: газы сенсоры; полупроводниковые материалы; сложные оксиды; золь-гель метод
DOI: 10.31857/S0044461821120057

Актуальность проблемы разработки новых материалов для газовых сенсоров вызвана усиливающимися требованиями к качеству воздуха, в частности регламентирующими содержание основных загрязнителей CO , H_2S , NO_2 , NH_3 в воздухе рабочей зоны и населенных мест.* Полупроводниковые газовые сенсоры находят широкое применение для мониторинга качества воздуха, для обнаружения утечек токсичных и взрывоопасных газов и т. д. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров основан на изменении их электрического сопротивления в зависимо-

сти от состава окружающей атмосферы в результате адсорбции детектируемых газов и окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода, хемосорбированного на поверхности полупроводниковых оксидов металлов [1–4]. В настоящее время в качестве чувствительных материалов для этого типа сенсоров исследуются различные сложные оксиды, в том числе со структурой перовскита с общей формулой ABO_3 (А — катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, В — катионы переходных металлов). Структура перовскита представляет собой трехмерный каркас, построенный из октаэдров с катионами меньшего размера BO_6 , в пустотах которого находятся катионы большего размера А [5]. Сложные оксиды ABO_3 склонны к искажению структуры, которое сопровождается отклонением состава от стехиометрического [6]. Возможность изменения состава и

* ГН 2.2.5.3532–18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны; ГН 2.1.6.3492–17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.

структуры путем частичного замещения катионов в обеих позициях позволяет регулировать электрофизические и сенсорные свойства перовскитов, что дает дополнительные преимущества перед бинарными полупроводниковыми оксидами [5].

Сложный оксид LaCoO_3 является полупроводником p -типа, величина его сопротивления при комнатной температуре составляет 10^5 – 10^6 Ом, указанная величина относительно низкая по сравнению с другими сложными оксидами со структурой перовскита [3]. Ширина запрещенной зоны 0.5–0.6 эВ [7]. При комнатной температуре структура LaCoO_3 отвечает ромбодрической сингонии (группа $R3c$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.4 \text{ \AA}$ и $c = 13.1 \text{ \AA}$ [8]. Катионы La^{3+} отвечают за стабильность структуры, катионы Co^{3+} являются активными центрами и могут участвовать в каталитических реакциях, частично изменяя степень окисления. Известно, что при температуре 500 К происходит частичный переход катионов Co^{3+} из низкоспинового состояния в высокоспиновое, который сопровождается изменением полупроводникового характера проводимости на металлический [9–12]. Показано, что LaCoO_3 обладает сенсорной чувствительностью при детектировании газов-окислителей (NO_2) [13, 14] и газов-восстановителей (CO , NH_3) [15–22].

Поскольку сенсорные свойства сложных оксидов связаны с процессами, происходящими на поверхности, повышение их сенсорной чувствительности может быть достигнуто за счет уменьшения размеров частиц и увеличения удельной площади поверхности. Для получения материалов с малым размером частиц применяют методы осаждения из растворов, в том числе золь-гель метод. Основными преимуществами золь-гель метода перед твердофазным синтезом являются возможность получения однородных частиц малого размера и относительно низкая температура отжига (~ 500 – 700°C по сравнению с ~ 1000 – 1100°C , необходимой при твердофазном синтезе) [16, 19, 23].

Цель работы — синтез высокодисперсного LaCoO_3 со структурой перовскита, обладающего газовой чувствительностью к основным загрязнителям воздуха в условиях переменной влажности, и установление закономерностей изменения сенсорных свойств в зависимости от состава и структуры.

Экспериментальная часть

Нанокристаллический LaCoO_3 синтезировали золь-гель методом, как описано в [17]. В качестве прекурсоров использовали нитраты металлов $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ООО «АО Реахим», ч.д.а.),

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ООО «АО Реахим», ч.), в качестве комплексообразователя — этилендиамин ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) (Sigma-Aldrich, ReagentPlus, $\geq 99\%$, кат. № E26266). Были приготовлены растворы 0.8 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.8 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2.5 М $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ в абсолютном этаноле (Sigma-Aldrich, кат. № 493511), которые перемешивали отдельно в течение 20 мин. После смешивания растворов и достижения pH 9–10 полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч до достижения pH 7. Полученный золь выдерживали в микроволновом излучении (145 Вт) в микроволновой печи СВЧ до образования геля и частичного испарения растворителя. Экспозицию в микроволновом излучении проводили в течение 25 с интервалом 1 мин, чтобы поддерживать температуру раствора около 70°C [17]. Полученный гель сушили в сушильном шкафу при температуре 80– 100°C в течение 2–3 ч до полного испарения растворителя, затем отжигали в печи при 200°C в течение 8 ч. Полученный ксерогель отжигали при температурах 500, 550 или 600°C в течение 6 ч для определения условий образования кристаллической фазы. Время отжига при 600°C также варьировали от 3 до 24 ч для выяснения оптимальных условий получения нанокристаллических образцов с максимальной чувствительностью.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции. Регистрацию рентгенограмм проводили при комнатной температуре на автоматическом порошковом дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», CoK -излучение, $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$), интервал углов $2\theta = 20$ – 80° , шаг сканирования 0.05°). Фазовый состав устанавливали на основе баз данных PDF-1 и PDF-2. Анализ и обработку рентгенографических данных проводили при помощи программы STOE WINXPOW. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Шеррера.

Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Перед измерениями образцы выдерживали при температуре 300°C в течение 30 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в атмосфере He. Погрешность определения удельной площади поверхности, установленная из трех независимых измерений для каждого образца, не превышала $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Исследование активных окислительных центров проводили методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ) с использованием газовой смеси H_2 :Ar (10% H_2), температурный интервал 20– 900°C , скорость нагревания $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Калибровочные измерения проводили для стандартного образца

Ag₂O (Micromeritics), поглощение H₂ 93 ± 3 мл·г⁻¹ при н. у.). Определение удельной площади поверхности и исследования методом ТПВ проводили на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750 (Micromeritics) с использованием программного обеспечения Chemisoft.

Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-7100 F. Определение размеров частиц и агломератов проводили с помощью программного обеспечения PC-SEM version 5.1.0.13.

Для исследования сенсорных свойств ~5 мг вещества смешивали с органическим связующим — терпинеолом (Sigma-Aldrich, кат. № 432628) (0.03 мл) и в виде пасты наносили на подложки из Al₂O₃ (размер 0.3 × 0.2 мм) с платиновыми контактами и платиновыми нагревателями [24]. Пасту наносили послойно (5 слоев, общая толщина 1.0–1.2 мкм), каждый слой сушили при 300°C в течение 3 мин с использованием нагревателя подложки. Перед исследованиями полученные толстые пленки отжигали в ячейке при 500°C для удаления органического связующего. Сенсорные измерения проводили в проточной измерительной ячейке при температурах 50–500°C с использованием газовых смесей CO:N₂ (5100 ± 50 ppm) и NH₃:N₂ (1100 ± 10 ppm). Контроль потоков газов осуществляли с помощью контроллеров EL-FLOW (Bronkhorst). В процессе измерений для достижения необходимых концентраций детектируемых газов потоки указанных газовых смесей смешивали с потоком чистого воздуха (общая скорость потока 100 мл·мин⁻¹). Для каждой температуры измерений и каждой концентрации детектируемого газа проводили 5 последовательных циклов измерений. Величину сенсорного

сигнала рассчитывали как $S = 100\% \cdot (R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$, где R_{air} — сопротивление в чистом воздухе, R_{gas} — сопротивление в присутствии детектируемого газа. Относительная погрешность измерения сенсорного сигнала составила 3%.

Обсуждение результатов

По данным рентгеновской дифракции, образцы, полученные при температуре отжига 500°C, являлись рентгеноаморфными (рис. 1, а). При температуре отжига 550°C наблюдалось образование смеси кристаллических фаз LaCoO₃ и простых оксидов La₂O₃ и Co₃O₄, что свидетельствует о неполном протекании реакции образования сложного оксида. Повышение температуры отжига до 600°C привело к формированию однофазного LaCoO₃ со структурой перовскита в ромбоэдрической сингонии (группа *R3c*, ICDD 84-0848). Таким образом, в процессе золь-гель синтеза с использованием этилендиамина в качестве комплексобразователя фаза LaCoO₃ со структурой перовскита полностью формируется при 600°C.

Рассчитанный из формулы Шеррера средний размер ОКР образцов LaCoO₃, полученных при температуре отжига 600°C, составил 15–27 нм. С увеличением времени отжига размер ОКР увеличивается (рис. 1, б; табл. 1). Удельная площадь поверхности образцов LaCoO₃ составила 10–15 м²·г⁻¹ и с увеличением времени отжига не изменялась в пределах погрешности, что может быть обусловлено формированием агломератов.

По данным сканирующей электронной микроскопии, образцы LaCoO₃, полученные при различном времени отжига при 600°C (рис. 2), состоят из частиц 65–75 нм, которые объединены в более крупные агло-

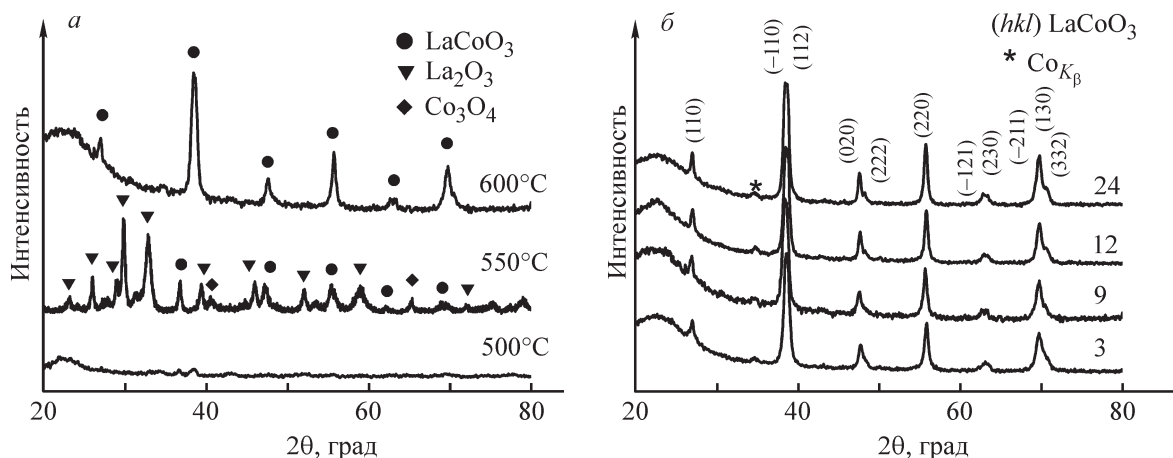


Рис. 1. Рентгенограммы образцов LaCoO₃, полученных при температурах отжига 500–600°C (а), при температуре 600°C и времени отжига 5–24 ч (б).

Таблица 1
Фазовый состав и параметры микроструктуры синтезированных образцов

Температура отжига, °С	Время отжига, ч	Фазовый состав	Размер области когерентного рассеяния (ОКР), нм	Удельная площадь поверхности, ±1 м ² ·г ⁻¹
500	5	Аморфный	—	—
550	5	LaCoO ₃ , La ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	—	—
600	3	LaCoO ₃	15 ± 1	10
	5		20 ± 2	15
	9		22 ± 2	10
	12		24 ± 2	10
	15		24 ± 2	9
	18		26 ± 2	8
	24		28 ± 2	8

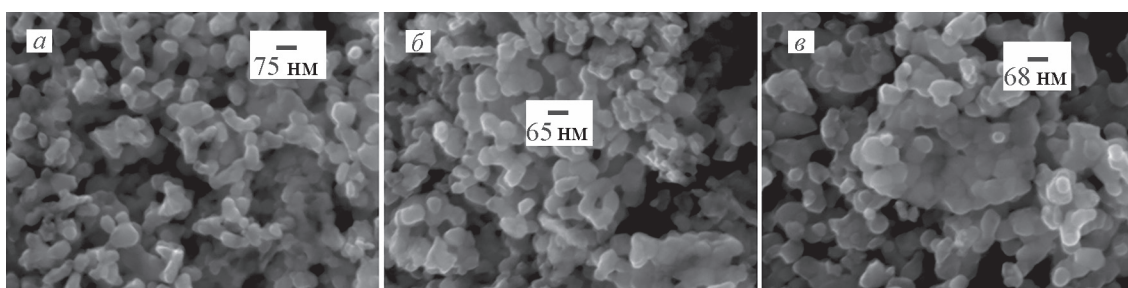


Рис. 2. Микрофотографии образцов LaCoO₃, полученных при температуре отжига 600°С и времени отжига 5 (а), 9 (б), 24 ч (в).

мераты. Образец LaCoO₃, полученный при времени отжига 9 ч, характеризуется наименьшим размером агломератов 230 нм. В случае образца, полученного при времени отжига 5 ч, средний размер большей части агломератов составляет 280 нм, также присутствуют агломераты более крупного размера ~950 нм. Увеличение времени отжига до 24 ч приводит к спеканию частиц, при этом средний размер агломератов возрастает до 800 нм, также формируются более крупные агломераты размером ~1.7 мкм. Таким образом, оптимальное время отжига для получения образцов с наименьшим размером агломератов составило 9 ч.

При термопрограммируемом восстановлении образцов LaCoO₃ во всех случаях присутствует низкотемпературный пик поглощения H₂ при 150–250°С, который соответствует восстановлению хемосорбированного кислорода на поверхности (рис. 3).



Наибольшее количество хемосорбированного кислорода отвечает кобальтиту лантана, подвергнутому

отжигу при 600°С в течение 9 ч (табл. 2). Это может быть обусловлено наименьшей степенью агломера-

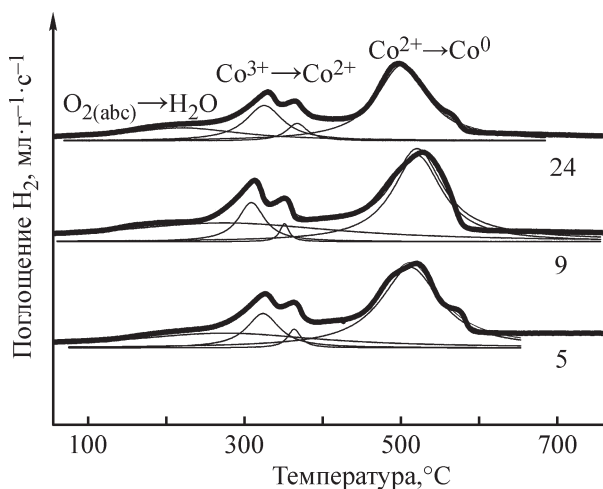


Рис. 3. Температурные зависимости скорости поглощения водорода при термопрограммируемом восстановлении LaCoO₃.

Цифры у кривых — длительность отжига (ч).

Таблица 2

Результаты исследования образцов LaCoO₃ методом термопрограммируемого восстановления водородом

Длительность отжига LaCoO ₃ при 600°C, ч	Поглощение водорода					
	O _{2(ads)} + 2H _{2(gas)} → → 2H _{2O(gas)}		2LaCo ³⁺ O ₃ + H ₂ → → La ₂ Co ₂ ²⁺ O ₅ + H ₂ O		La ₂ Co ₂ ²⁺ O ₅ + 2H ₂ → → La ₂ O ₃ + 2H ₂ O + 2Co ⁰	
	T _{max} , °C	n(O ₂), моль·м ⁻²	T _{max} , °C	n(H ₂), моль·моль ⁻¹ LaCoO ₃	T _{max} , °C	n(H ₂), моль·моль ⁻¹ LaCoO ₃
5	280	(1.9 ± 0.2)·10 ⁻⁵	323; 364	0.44	510	1.11
9	220	(5.5 ± 0.6)·10 ⁻⁵	308; 351	0.52	520	1.05
24	245	(4.7 ± 0.5)·10 ⁻⁵	362; 365	0.52	500	1.04

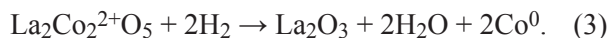
ции, что согласуется с данными по распределению частиц по размерам.

В температурном интервале 250–450°C наблюдаются 2 пика поглощения водорода, связанные с восстановлением Co³⁺ до Co²⁺ и формированием структуры браунмиллерита La₂Co₂O₅ [25, 26]:

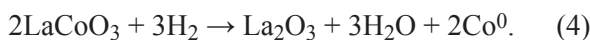


При этом более интенсивный низкотемпературный пик соответствует восстановлению катионов Co³⁺, находящихся на поверхности кристаллитов LaCoO₃, а менее интенсивный высокотемпературный пик — восстановлению Co³⁺ в объеме кристаллитов LaCoO₃ [27, 28].

Поглощение водорода в интервале 450–650°C обусловлено восстановлением Co²⁺ до Co⁰:



Суммарное количество водорода, поглощенное при восстановлении кобальта, для всех образцов близко и составляет 1.55–1.57 моль на 1 моль LaCoO₃ (табл. 2). Эта величина согласуется с теоретической величиной 1.5 моль H₂ на 1 моль LaCoO₃, отвечающей реакции восстановления LaCoO₃:



Сравнение количества водорода, поглощенного в процессах восстановления кобальта по реакциям (2) и (3) (табл. 2), позволяет заключить, что LaCoO₃, полученный в результате отжига при температуре 600°C в течение 5 ч, содержит меньшее количество Co³⁺. Это может быть обусловлено неполным формированием фазы LaCoO₃ в условиях короткого отжига и сохранением аморфных фаз, содержащих La³⁺ и Co²⁺.

С увеличением времени отжига сопротивление LaCoO₃ в температурном интервале 100–500°C уменьшается, что связано с увеличением размера

частиц и уменьшением вклада границ зерен (рис. 4). Для всех образцов LaCoO₃ вблизи 250–300°C на температурных зависимостях сопротивления наблюдается излом, связанный с переходом части катионов Co³⁺ из низкоспинового в высокоспиновое состояние, при котором происходит трансформация полупроводникового состояния LaCoO₃ в состояние металлической проводимости [29, 30]. Во всех случаях полученные зависимости линеаризуются в координатах lgR–1/T, где R — сопротивление (Ом), T — температура измерения (К), что свидетельствует об активационном характере проводимости. Величина энергии активации проводимости образцов при температурах измерения ниже 250–300°C составляет ~0.50 эВ. При температурах выше 250°C для образцов, полученных в результате длительного (более 5 ч) отжига, энергия активации проводимости равна нулю, что подтверждает переход LaCoO₃ в состояние металлической проводимости [9, 10, 12].

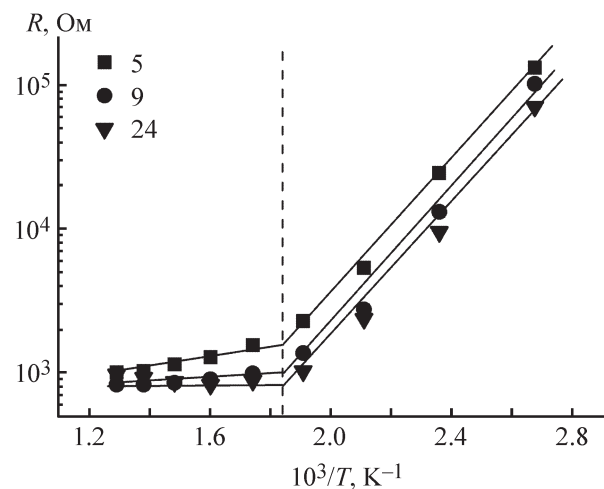
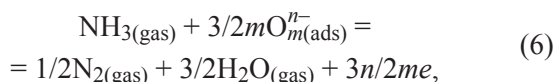
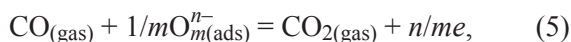


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления образцов LaCoO₃, полученных в результате отжига при 600°C в течение 5–24 ч.

Цифры на рисунке — длительность отжига (ч).

Сенсорные свойства LaCoO_3 исследовали в температурном интервале $50\text{--}250^\circ\text{C}$, отвечающем полупроводниковому характеру проводимости кобальтита лантана. В присутствии газов-восстановителей CO и NH_3 сопротивление образцов увеличивается, что отражает p -тип проводимости LaCoO_3 . В атмосфере чистого воздуха величина сопротивления воспроизводимо возвращается к исходному значению.

При детектировании газов-восстановителей формирование сенсорного отклика полупроводниковых оксидов обусловлено окислением детектируемых газов хемосорбированным кислородом [1, 17]:



где $\text{CO}_{(\text{gas})}$, $\text{NH}_{3(\text{gas})}$ — молекулы в газовой фазе; O_m^{n-} — частица хемосорбированного кислорода

($m = 1$ или 2 , $n = 1$ или 2); e — электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции; $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, $\text{N}_{2(\text{gas})}$ — молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Увеличение концентрации электронов в зоне проводимости полупроводника p -типа приводит к росту его сопротивления.

Максимальные величины сенсорного отклика при детектировании CO отвечают температуре 100°C (рис. 5, а), при детектировании NH_3 — температуре 150°C (рис. 5, б). Эти температуры существенно ниже, чем оптимальные температуры детектирования CO и NH_3 сенсорами на основе полупроводниковых оксидов n -типа SnO_2 и ZnO , которые составляют $200\text{--}350^\circ\text{C}$ [31]. Таким образом, LaCoO_3 может использоваться в качестве перспективного материала для создания сенсоров с низким энергопотреблением. Наибольшие величины сенсорного отклика наблюдаются для LaCoO_3 , полученного в результате отжига

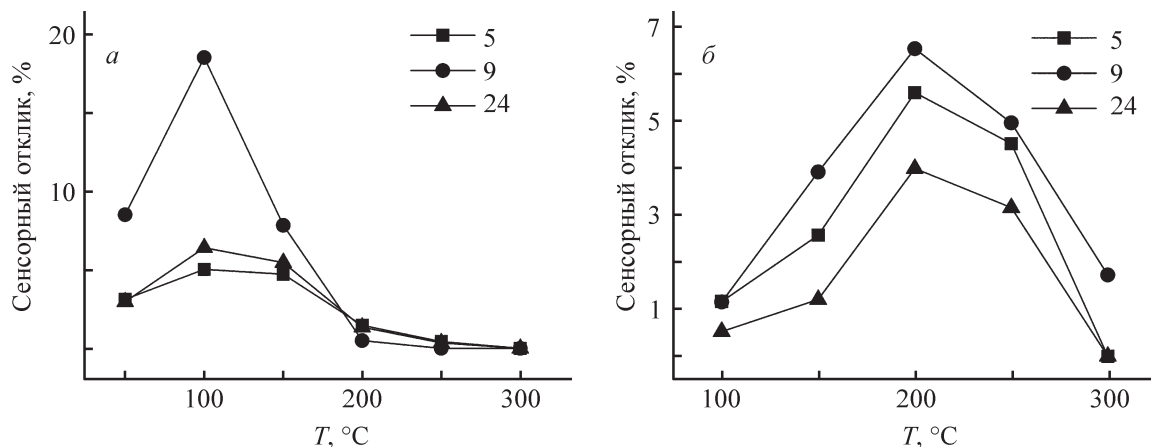


Рис. 5. Температурные зависимости сенсорного сигнала LaCoO_3 при детектировании 20 ppm CO (а), NH_3 (б). Цифры на рисунке — длительность отжига (ч).

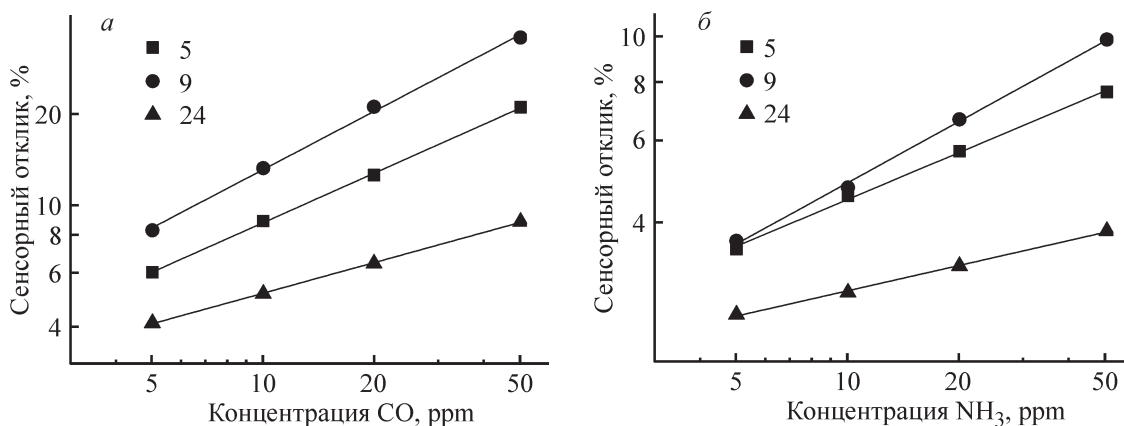


Рис. 6. Зависимости сенсорного сигнала LaCoO_3 от концентрации CO (а), NH_3 (б). Цифры на рисунке — длительность отжига (ч).

Таблица 3
Сенсорные свойства LaCoO₃ при детектировании CO и NH₃

Метод синтеза	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$	Морфология	Концентрация газа, ppm	$T_{\text{измерений}}, ^\circ\text{C}$	Сенсорный сигнал, %	Литературный источник
Газ: CO						
Соосаждение	650	Наночастицы (82 нм)	25	500	4	[15]
Твердофазный	1100	Частицы (1000 нм)	100	125	15	[16]
Золь-гель	600	Наночастицы (20 нм)	100	125	45	[16]
Помол в шаровой мельнице	Без отжига	Наночастицы (11 нм)	100	125	75	[16]
Коллоидный	700	Наночастицы (64 нм)	200	350	1000	[17]
Электроформирование	700	Нановолокна (200–80 нм, размер зерен 30–60 нм)	100	250	22	[18]
Твердофазный	1000	Наночастицы (1000 нм)	10000	200	1000	[19]
Соосаждение	700	Пленки (толщина 25 нм)	200	150	200	[20]
Золь-гель	600	Наночастицы (60–70 нм)	20	100	18	Настоящая работа
Газ: NH ₃						
Золь-гель	600	Наночастицы (100 нм)	200	220	70	[21]
Золь-гель	650	Наночастицы	200	300	500	[22]
Соосаждение	650	Наночастицы (82 нм)	200	250	100	[23]
Золь-гель	600	Наночастицы (60–70 нм)	20	150	7	Настоящая работа

при 600°C в течение 9 ч. Это может быть связано с большим количеством хемосорбированного кислорода на поверхности, обусловленным наименьшей степенью агломерации частиц (табл. 2).

Во всех случаях наблюдается линейная зависимость сенсорного отклика от концентрации газов в двойных логарифмических координатах (рис. 6), отвечающих степенному закону $S \sim p_{\text{gas}}^\alpha$, где p_{gas} — парциальное давление детектируемого газа [32]. Полученные материалы обладают высокой чувствительностью к CO и NH₃ и позволяют детектировать эти газы в концентрациях ниже предельно допустимых для рабочей зоны [ПДК_{р.з.}(CO) = 17 ppm, ПДК_{р.з.}(NH₃) = 28 ppm].

В большинстве опубликованных работ обсуждается чувствительность LaCoO₃ при детектировании CO и NH₃ в высоких концентрациях (100 ppm и выше). Полученные в настоящей работе наночастицы LaCoO₃ обладают более высокой чувствительностью к низким концентрациям CO и NH₃ при более низких рабочих температурах (табл. 3). Известно, что при твердофазном методе синтеза требуется высокая температура отжига (1000°C), а при помолу в шаровой мельнице возможно образование агломератов.

Использование золь-гель синтеза из нитратов металлов позволяет осуществить кристаллизацию фазы LaCoO₃ со структурой перовскита при температуре отжига 600°C. Это приводит к формированию частиц и агрегатов LaCoO₃ относительно небольшого размера, что обеспечивает повышенную концентрацию хемосорбированного кислорода и увеличение сенсорного отклика материала при детектировании газов-восстановителей.

Выводы

Золь-гель метод синтеза из растворов является одним из оптимальных способов получения сложных оксидов со структурой перовскита, в частности LaCoO₃, в нанокристаллическом состоянии (размер частиц 60–70 нм). Температура отжига 600°C достаточна для образования и кристаллизации сложного оксида LaCoO₃. Кобальтит лантана, синтезированный при времени отжига 9 ч, характеризуется максимальной концентрацией кислорода, хемосорбированного на поверхности кристаллических зерен, что обеспечивает высокую сенсорную чувствительность при детектировании газов-восстановителей CO и NH₃.

Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. D. Fasquelle (Université du Littoral Côte d'Opale, Calais, France) за исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания, тема АААА-А21-121011590082-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Чумакова Валентина Тарасовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7992-1130>
Румянцева Марина Николаевна, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3354-0885>
Марикуца Артем Валерьевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2894-501X>

Список литературы

- [1] *Enhessari M., Salehabadi A.* Perovskite-based materials for chemical sensors // *Prog. Chem. Sens.* 2016. P. 59–91. <https://doi.org/10.5772/62559>
- [2] *Choopun S., Hongsih N., Wongrat S.* Metal-oxide nanowires for gas sensors, in *Nanowires — Recent Advances / Ed. X. Peng. IntechOpen Book Series.* 2012. P. 3–24. <https://doi.org/10.5772/54385>
- [3] *Saburi O.* Semiconducting bodies in the family of Barium Titanates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. V. 44. N 2. P. 54–63. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb15350.x>
- [4] *Zhou Z.-G., Tang Z.-L., Zhang Z.-T., Wlodarski W.* Perovskite Oxide of PTCR ceramics as chemical sensors // *Sens. Actuators B* 2001. V. 77. P. 22–26. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00667-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00667-0)
- [5] *Granger P., Parvulescu V., Kaliaguine S., Prellier W.* Perovskites and related mixed oxides: Concepts and applications. Wiley, 2016. P. 367–377.
- [6] *Leontiou A., Ladavos A., Giannakas A., Bakas T.* A comparative study of substituted perovskite-type solids of oxidic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ and chlorinated $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$ form: Catalytic performance for CH_4 oxidation by O_2 or N_2O // *J. Catal.* 2007. V. 251. P. 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.012>
- [7] *Singh S., Pandey S.* Understanding the thermoelectric properties of LaCoO_3 compound // *Philos. Mag.* 2017. V. 97. P. 451–463. <https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1263404>
- [8] *Rahnamaye Aliabad H., Hesam V., Ahmad I., Khan I.* Electronic band structure of $\text{LaCoO}_3/\text{Y}/\text{Mn}$ compounds // *Physica B: Cond. Matter.* 2013. V. 410. P. 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.002>
- [9] *Radovic M., Speakman S., Allard L., Payzant E.* Thermal, mechanical and phase stability of LaCoO_3 in reducing and oxidizing environments // *J. Power Sources.* 2008. V. 184. P. 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.063>
- [10] *Mukhopadhyay S., Finnis M. W., Harrison N. M.* Electronic structures and phonon free energies of LaCoO_3 using hybrid exchange density functional theory // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 125132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.125132>
- [11] *Aswin V., Dogra A., Gupta A., Pulikkotil J. J.* Retentivity of spin state transitions in LaCoO_3 with chemical disorder // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 1403–1407. <https://doi.org/10.1039/C5RA23244A>
- [12] *Zhuang M., Zhang W., Ming N.* Competition of various spin states of LaCoO_3 // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 10705–10709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10705>
- [13] *Cieniek L., Kopia A., Kusinski J., Kowalski K., Moskalewicz T., Cyza A., Maziarz W.* Microstructure and selected mechanical and electrical property analysis of Sr-doped LaCoO_3 perovskite thin films deposited by the PLD technique // *Int. J. Mater. Res.* 2018. V. 109. P. E1–E10. <https://doi.org/10.3139/146.111618>
- [14] *Jedrusik M.* Microstructure and sensing properties of LaMO_3 (M=Co, Fe) thin films // HAL Id : tel-02498329, version 1, 2020. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02498329>
- [15] *Ding J.-C., Li H.-Y., Cai Z.-X., Zhang X.-D., Guo X.* LaCoO_3 -based sensors with high sensitivity to carbon monoxide // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 65668–65673. <https://doi.org/10.1039/C5RA10521H>
- [16] *Ghasdi M., Alamdari H.* CO sensitive nanocrystalline LaCoO_3 perovskite sensor prepared by high energy ball milling // *Sens. Actuators B.* 2010. V. 148. P. 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.05.056>
- [17] *Ortiz L., Bonilla H., Salazar J., Olvera M., Karthik T., Gonzalez E., Gomes J.* Low-temperature synthesis and gas sensitivity of perovskite-type LaCoO_3 Nanoparticles // *J. Nanomater.* 2014. V. 2014. P. 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/164380>
- [18] *Ding J.-C., Li H.-Y., Cai Z.-X., Wang X.-X., Guo X.* Near room temperature CO sensing by mesoporous LaCoO_3 nanowires functionalized with Pd nanodots // *Sens. Actuators B.* 2016. V. 222. P. 517–524. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.099>

- [19] Ding J.-C., Li H.-Y., Guo X. CO sensing mechanism of LaCoO₃ // *Solid State Ion.* 2015. V. 272. P. 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.015>
- [20] Liu H., Sun H., Xie R., Zhang X., Zheng K., Peng T., Wu X., Zhang Y. Substrate-dependent structural and CO sensing properties of LaCoO₃ epitaxial films // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 442. P. 742–749. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.221>
- [21] Chaudhary G., Pawar M. Sensing Behavior of Sr and Bi doped LaCoO₃ sensors // *Sens. Transducers.* 2008. V. 88. N 2. P. 74–78. https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/february_08/P_241.pdf
- [22] Ding J.-C., Li H.-Y., Cao T.-C., Cai Z.-X., Wang X.-X., Guo X. Characteristics and sensing properties of CO gas sensors based on LaCo_{1-x}Fe_xO₃ nanoparticles // *Solid State Ion.* 2017. V. 303. P. 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.02.021>
- [23] Zhu. Y., Tan R., Yi T., Ji S., Ye X., Cao L. Preparation of nanosized LaCoO₃ perovskite oxide using amorphous heteronuclear complex as a precursor at low temperature // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 5415–5420. <https://doi.org/10.1023/A:1004863332704>
- [24] Malyshev V. V., Pislyakov A. V. Investigation of gas-sensitivity of sensor structures to carbon monoxide in a wide range of temperature, concentration and humidity of gas medium // *Sens. Actuators B.* 2007. V. 123. N 1. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.07.026>
- [25] Touahra H., Chebout R., Lerari D., Halliche D., Bachari K. Role of the nanoparticles of Cu-Co alloy derived from perovskite in dry reforming of methane // *Energy.* 2019. V. 171. P. 465–474. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.085>
- [26] Erdenee N., Enkhnarar U., Galsan S., Pagvajav A. Lanthanum-Based Perovskite-Type Oxides La_{1-x}Ce_xBO₃ (B = Mn, Co) as Catalysts: Synthesis and Characterization // *J. Nanomater.* 2017. V. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/9120586>
- [27] Harizanova S., Senyshyn A., Zhecheva E., Tenchev K. Effect of the synthesis route on the microstructure and the reducibility of LaCoO₃ // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 480. P. 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.096>
- [28] Chen H., Wei G., Liang X., Liu P., Xi Y., Zhu J. Facile surface improvement of LaCoO₃ perovskite with high activity and water resistance towards toluene oxidation: Ca substitution and 3 citric acid etching // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. P. 5829–5839. <https://doi.org/10.1039/D0CY01150A>
- [29] Raccah P. M., Goodenough J. B. First-order localized-electron — collective-electron transition in LaCoO₃ // *Phys. Rev.* 1967. V. 155. N 3. P. 932–943. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.932>
- [30] Kobayashi Y., Mitsunaga T., Fujinawa G., Aarii T., Suetake M., Asai K., Harada J. Structural phase transition from rhombohedral to cubic in LaCoO₃ // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2000. V. 69. N 10. P. 3468–3469. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.69.3468>
- [31] Кривецкий В. В., Румянцева М. Н., Гасков А. М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 10. С. 917–941. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2013v082n10ABEH004366> [Krivetskiy V. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 10. P. 917–941].
- [32] Yamazoe N., Shimanoe K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors // *Sens. Actuators B.* 2008. V. 128. N 2. P. 566–573. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.036>