

УДК 54-165.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ И $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO}$

© 2019 г. А. П. Галайда^{1, 2}, Н. Е. Волкова^{1, *}, Л. Я. Гаврилова¹, В. А. Черепанов¹

¹Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук, Россия, 620990 Екатеринбург, ул. Академическая, 20

*e-mail: nadezhda.volkova@urfu.ru

Поступила в редакцию 08.10.2018 г.

После доработки 18.12.2018 г.

Принята к публикации 17.01.2019 г.

Фазовые равновесия в системах $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ и $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO}$ систематически изучены при 1100°C на воздухе. Установлено образование двух типов твердых растворов – $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0.5 \leq y \leq 0.55$) и $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.15$), кристаллизующихся в структурном типе K_2NiF_4 и перовскита соответственно. Методами высокотемпературной термогравиметрии и дихроматометрического титрования определено содержание кислорода в образцах в температурном интервале $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ на воздухе. Предложены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ и $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO}$ при 1100°C и $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм.

Ключевые слова: фазовые равновесия, сложные оксиды, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия

DOI: 10.1134/S0002337X19060046

ВВЕДЕНИЕ

Системы R--M--M'--O (R – редкоземельный элемент, M – Ca , Ba , Sr ; M' – $3d$ -металл) привлекают внимание исследователей вследствие существования в них сложных оксидов, перспективных для использования в высокотемпературных топливных элементах, полупроводниковых газовых сенсорах, в качестве кислородных мембран [1–6]. Кобальтиты и никелаты РЗЭ обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств [2, 4, 5, 7]. В отличие от никелатов RNiO_3 и R_2NiO_4 с лантаноидами больших радиусов ($\text{R} = \text{La}$, Pr , Nd) [7–15] сложные оксиды с меньшими РЗЭ нестабильны [16–18]. Известно, что частичное замещение РЗЭ щелочноземельными металлами приводит к стабилизации упомянутых структур в ограниченных интервалах составов [3, 19, 20]. Последнее связано с возможностью варьирования содержания кислорода и, следовательно, реализации выгодной степени окисления $3d$ -переходного металла [21, 22].

Бинарная система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ при 1100°C на воздухе изучена ранее [5, 23–27]. Единственным стабильным соединением является кобальтит самария SmCoO_3 с орторомбически искаженной структурой перовскита [24] ($a = 5.357 \text{ \AA}$, $b = 5.294 \text{ \AA}$, $c = 7.513 \text{ \AA}$, пр. гр. $Pbnm$ [27]).

Кобальтит никеля NiCo_2O_4 , кристаллизующийся в кубической ячейке (пр. гр. $Fd3m$) с параметром $a = 8.114 \text{ \AA}$ [28], разлагается при температурах выше 400°C с образованием оксидов NiO и Co_3O_4 [29]. При высоких температурах оксиды CoO и NiO образуют непрерывный ряд твердых растворов $\text{Co}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}$ [30].

В бинарной системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ при 1100°C на воздухе установлено образование твердых растворов на основе оксида самария $\text{Sm}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < z \leq 0.1$) с моноклинной структурой (пр. гр. $C2/m$) [25].

Сведения, касающиеся формирования оксидов в бинарных $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ и CaO--NiO и тройных системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$, в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена установлению фазовых равновесий, кристаллической структуры фаз, образующихся в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$ при температуре 1100°C на воздухе, и определению содержания в них кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Для приготовления образ-

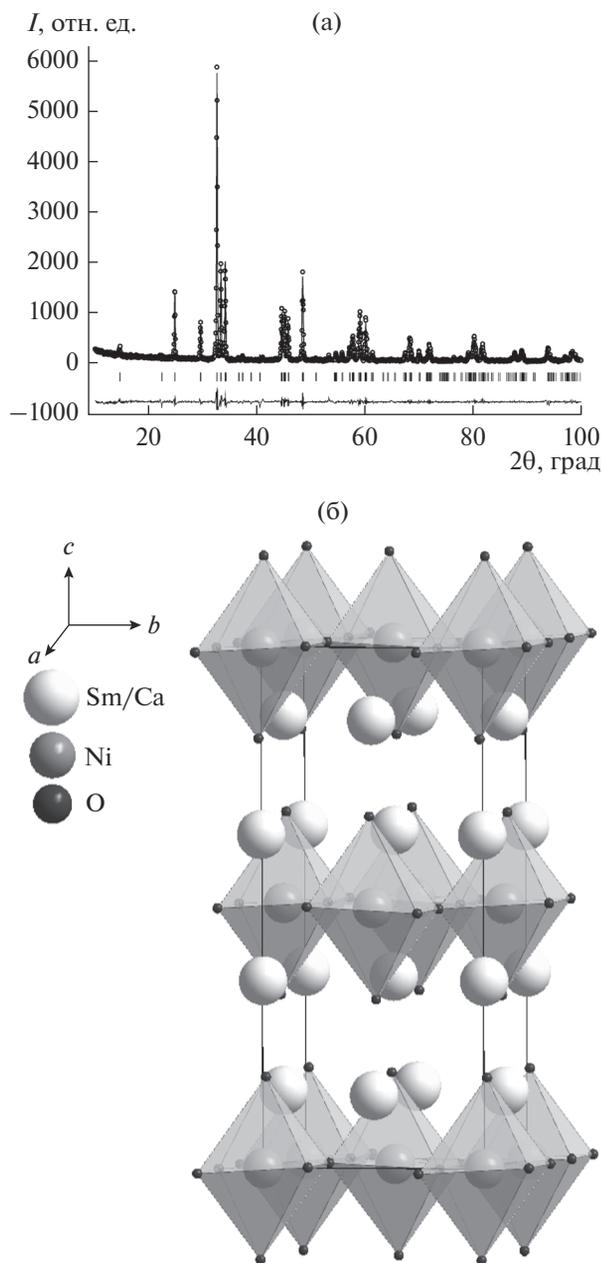


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\text{Sm}_{1.45}\text{Ca}_{0.55}\text{NiO}_{4-\delta}$, обработанная по методу Ритвельда (а), и структурная модель элементарной ячейки $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ (б).

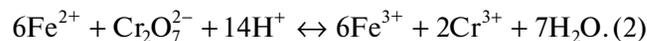
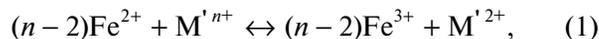
цов использовали оксид самария Sm_2O_3 (СМО-Л), карбонат кальция CaCO_3 (“ч. д. а.”), ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ос. ч.”), оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), а также металлический кобальт, азотную кислоту и глицерин. Металлический кобальт получали восстановлением из оксида Co_3O_4 (“ос. ч.”) при 600°C в токе водорода. Навески исходных компонентов растворяли в 4М HNO_3 при нагревании, добавляли глицерин и выпаривали в фарфоровой чашке. После обезвожи-

вания вязкий гель при нагревании превращался в коричневый порошок. Сухой остаток ступенчато нагревали до температуры 1100°C . Суммарное время отжигов при 1100°C на воздухе составило 120 ч. В зависимости от целей образцы либо медленно охлаждали (скорость охлаждения $100^\circ\text{C}/\text{ч}$) или закаливали (скорость закалки $400^\circ\text{C}/\text{мин}$) на комнатную температуру.

Фазовый состав определяли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$, шаг $0.01^\circ - 0.04^\circ$, экспозиция 2–10 с) при комнатной температуре на воздухе. Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD. Уточнение структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы Fullprof 2008.

Термогравиметрические исследования выполнены на термоанализаторе STA 409 PC (Netzsch GmbH) в интервале температур $25 - 1100^\circ\text{C}$ на воздухе (скорость нагрева/охлаждения $2^\circ\text{C}/\text{мин}$). Абсолютные значения кислородного дефицита определяли методом восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке ($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 90 : 10$) в двух параллелях до исходных оксидов Sm_2O_3 , CaO и металлических Co и Ni . Водород получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода “Спектр-12”. Перед восстановлением воздух из ТГ-установки вытесняли азотом.

В дихроматометрическом методе навеску образца, медленно охлажденного до комнатной температуры (~ 0.2 г), растворяли в 2М соляной кислоте с добавлением известного избытка соли Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, после чего избыток по отношению к реакции (1) ионов Fe^{2+} оттитровывали 0.1 Н раствором дихромата:



Конечную точку титрования фиксировали потенциометрически с использованием автоматического титратора “Аквион” АТП-02. Величину средней степени окисления кобальта в образцах рассчитывали по формуле

$$n^+ = 2 + \left(\frac{g_0}{M_{(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}} - \frac{(\text{NV})_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000} \right) \frac{M}{g}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса исследуемого оксида, $M_{(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$ – молекулярная масса соли Мора, g_0 – навеска соли Мора, g – навеска исследуемого образца, n^+ – средняя степень окисления кобальта и никеля.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$

Твердые растворы		$\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$				$\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$	
Пр. гр.		<i>Pbnm</i>				<i>Bmab</i>	
<i>x/y</i>		0.0	0.05	0.1	0.15	0.55	0.5
<i>a</i> , Å		5.286(1)	5.289(1)	5.292(1)	5.296(1)	5.387(1)	5.397(1)
<i>b</i> , Å		5.353(1)	5.361(1)	5.369(1)	5.378(1)	5.263(1)	5.266(1)
<i>c</i> , Å		7.499(1)	7.504(1)	7.508(1)	7.514(1)	12.112(1)	12.111(1)
<i>x</i>	Sm	-0.0113(2)	-0.0092(2)	-0.0081(2)	-0.0106(2)	0	0
<i>y</i>		-0.0486(3)	-0.0467(3)	-0.0473(3)	-0.0478(3)	-0.0013(3)	0.0020(3)
<i>z</i>		0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.3597(3)	0.3601(3)
<i>x</i>	Co/Ni	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0
<i>y</i>		0	0	0	0	0	0
<i>z</i>		0	0	0	0	0	0
<i>x</i>	O1	0.0991(4)	0.0904(4)	0.0841(4)	0.0808(4)	0.2500	0.2500
<i>y</i>		0.5140(4)	0.5119(4)	0.5128(4)	0.5143(4)	0.2500	0.2500
<i>z</i>		0.2500	0.2500	0.2500	0.2500	0.0193(3)	0.0112(3)
<i>x</i>	O2	-0.2234(3)	-0.2221(3)	-0.2192(3)	-0.2146(3)	0	0
<i>y</i>		0.1961(3)	0.1924(3)	0.2026(3)	0.2038(3)	-0.0090(3)	-0.0198(3)
<i>z</i>		0.0400(3)	0.0417(3)	0.0412(3)	0.0423(3)	0.1798(3)	0.1751(3)

Значение абсолютной нестехиометрии δ рассчитано по формулам

$$\delta = \frac{3-n^+}{2} \text{ для } \text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}, \quad (4)$$

$$\delta = \frac{2+y-n^+}{2} \text{ для } \text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}, \quad (5)$$

где n^+ – средняя степень окисления кобальта и никеля в образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система 1/2 Sm_2O_3 –CaO–NiO. Для изучения фазовых равновесий в тройной системе 1/2 Sm_2O_3 –CaO–NiO ($t = 1100^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) по глицерин-нитратной технологии было приготовлено 25 образцов с различным составом.

Для проверки возможности образования твердых растворов со структурой типа K_2NiF_4 были синтезированы образцы общего состава $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ с $y = 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 1.0$.

По данным РФА закаленных образцов установлено, что однофазные твердые растворы $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$, обладающие ромбической структурой (пр. гр. *Bmab*), образуются в интерва-

ле $0.5 \leq y \leq 0.55$. На рис. 1 в качестве примера приведена рентгенограмма твердого раствора $\text{Sm}_{1.45}\text{Ca}_{0.55}\text{NiO}_{4-\delta}$, обработанная методом полно-профильного анализа Ритвельда (а), и модель его элементарной ячейки, построенная с помощью пакета Diamond (б).

Для всех сложных оксидов ряда $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов (табл. 1).

Содержание кислорода в $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4-\delta}$ при комнатной температуре, определенное из данных по восстановлению в токе водорода и методом дихроматометрического титрования, составило 3.97 ± 0.01 и 3.96 ± 0.04 соответственно. Методом ТГА показано, что содержание кислорода слабо зависит от температуры во всем изученном интервале (рис. 2).

Используя принцип электронейтральности и значение содержания кислорода в $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4-\delta}$, можно рассчитать, что 42–44% ионов никеля имеют степень окисления 3+, остальные 2+. Повидимому, при таком соотношении ионов никеля в различных степенях окисления $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (среднее значение 2.42–2.44) происходит стабилизация структуры типа K_2NiF_4 , в то время как недопиро-

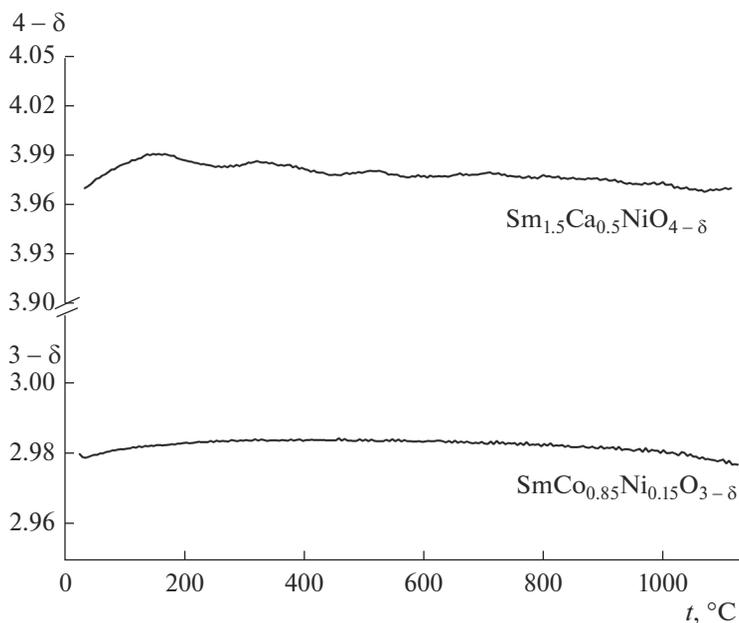


Рис. 2. Температурные зависимости содержания кислорода в образцах $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4-\delta}$ и $\text{SmCo}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$.

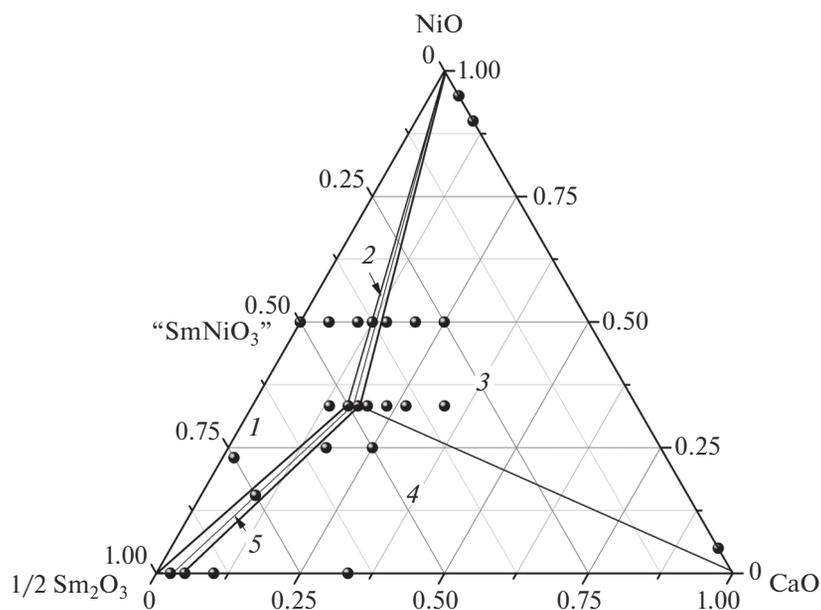


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ при 1100°C на воздухе: 1 – $\text{Sm}_2\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_{4-\delta}$, NiO; 2 – $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0.5 \leq y \leq 0.55$), NiO; 3 – $\text{Sm}_{1.45}\text{Ca}_{0.55}\text{CoO}_{4-\delta}$, NiO, CaO; 4 – $\text{Sm}_{1.45}\text{Ca}_{0.55}\text{CoO}_{4-\delta}$, $\text{Sm}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, CaO; 5 – $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0.5 \leq y \leq 0.55$), $\text{Sm}_{2-z}\text{Ca}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.1$).

ванные кальцием “ $\text{SmNi}^{3+}\text{O}_3$ ” и “ $\text{Sm}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}_4$ ” в этих условиях не образуются.

Аналогично родственным кобальтсодержащим системам $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--MO--CoO}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [25, 26, 31] замена стронция на кальций существенно уменьшает область гомогенности образующихся твердых растворов. Область гомогенности у

$\text{Sm}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ для тех же условий составляет $0.4 \leq y \leq 1$ [3], тогда как у $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ – $0.5 \leq y \leq 0.55$. Это можно объяснить тем, что меньший по размеру в сравнении со стронцием ион кальция прочнее удерживает кислород в решетке, уменьшая пределы варьирования содержания кислорода. Последнее препятствует большему гетеровалент-

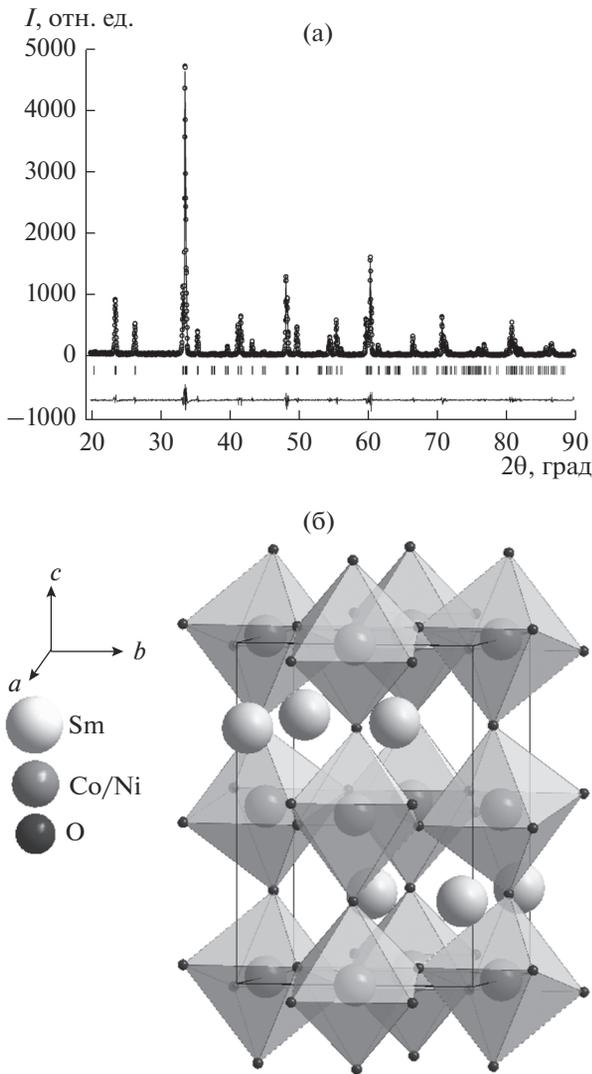


Рис. 4. Рентгенограмма образца $\text{SmCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвельда (а), и структурная модель элементарной ячейки $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (б).

ному замещению самария на кальций без изменения степени окисления $3d$ -переходного металла.

Все другие исследуемые образцы системы вне области гомогенности твердого раствора $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ были неоднородными и, помимо последнего, содержали лишь исходные оксиды или твердый раствор CaO в Sm_2O_3 с узкой областью гомогенности. Диаграмма состояния системы $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ при 1100°C на воздухе была разделена на 5 фазовых полей (рис. 3).

Система $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$. Для определения фазовых отношений в системе $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$ было синтезировано 13 образцов с различным составом.

Согласно РФА закаленных с 1100°C на воздухе образцов установлено образование единственно-

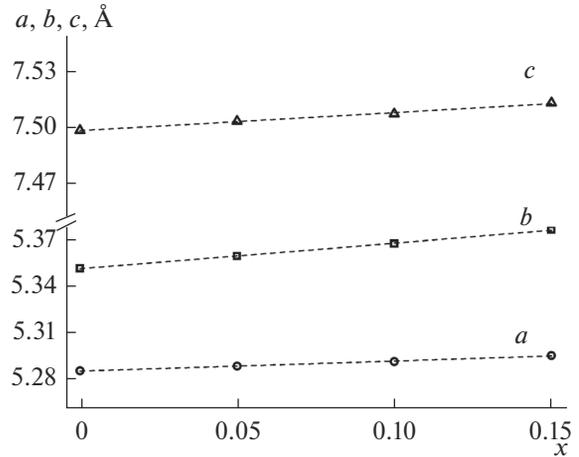


Рис. 5. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

го ряда твердых растворов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $0 < x \leq 0.15$. Подобно незамещенному кобальтиту самария, рентгенограммы $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ удовлетворительно описываются в рамках ромбической ячейки (пр. гр. $Pbnm$). На рис. 4 в качестве примера приведена рентгенограмма твердого раствора $\text{SmCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвельда (а), и модель его кристаллической структуры (б). Для всех однофазных образцов $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ рассчитаны параметры элементарной ячейки (табл. 1).

Зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации никеля в соответствии с правилом Вегарда является линейной (рис. 5).

Увеличение параметров и объема элементарной ячейки при увеличении содержания никеля позволяет предположить, что ионы никеля, или заметная их часть, находятся в степени окисления $2+$. Действительно, ионные радиусы ионов Co^{3+} и Ni^{3+} довольно близки между собой ($r_{\text{Ni}^{3+}(\text{LS/HS})} = 0.56/0.6 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{3+}(\text{LS/HS})} = 0.545/0.61 \text{ \AA}$ [32]), в то время как радиус Ni^{2+} заметно больше ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$ [32]).

Содержание кислорода в образце $\text{SmCo}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, рассчитанное из данных по восстановлению, приведенное к комнатной температуре, составило 2.98 ± 0.01 и остается практически постоянным вплоть до 1100°C (рис. 2). Такой дефицит по кислороду свидетельствует о том, что по крайней мере треть всех ионов никеля имеет степень окисления $2+$.

Таким образом, несмотря на близость ионных радиусов кобальта и никеля, узкая область гомогенности $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ при замещении кобальта на никель ($0 \leq x \leq 0.15$) связана с тем, что даже допированный никелем кобальтит самария

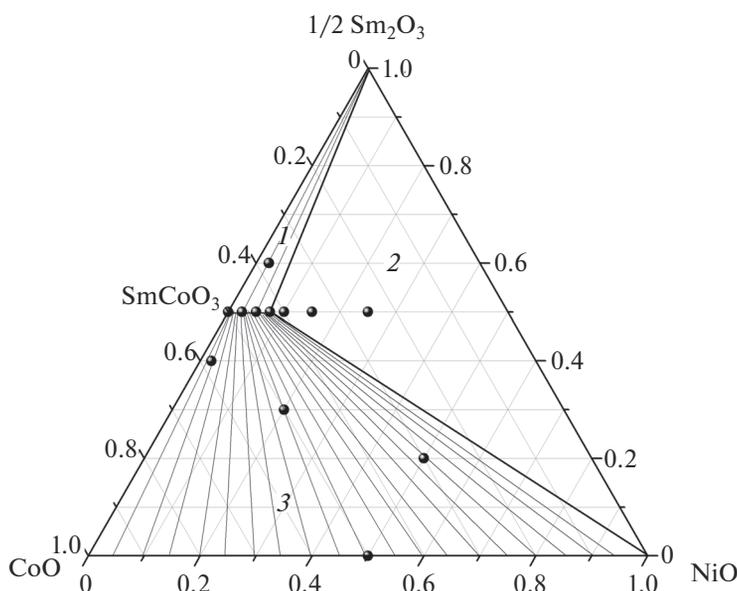


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$ при 1100°C на воздухе: 1 – $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), Sm_2O_3 ; 2 – $\text{SmCo}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, NiO , Sm_2O_3 ; 3 – $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), $\text{Co}_{1-a}\text{Ni}_a\text{O}$ ($0 \leq a \leq 1$).

не проявляет большего увеличения дефицита по кислороду, и, следовательно, дополнительно вводимый никель не может понижать свою степень окисления до состояния $2+$.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$ при 1100°C на воздухе была разделена на 3 фазовых поля (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовые равновесия в системах $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ и $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$ изучены при температуре 1100°C на воздухе. Методом РФА установлено образование двух твердых растворов: $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0.5 \leq y \leq 0.55$) и $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.15$), обладающих ромбической структурой с пр. гр. *Vmab* и *Pbnm* соответственно.

Построены зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора. Показано, что при увеличении степени замещения кобальта на никель в $\text{SmCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ происходит монотонное увеличение параметров и объема элементарных ячеек. Значения содержания кислорода в образцах $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4-\delta}$ и $\text{SmCo}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ составили 3.97 ± 0.01 и 2.98 ± 0.01 соответственно. Показано, что в обоих твердых растворах, как со структурой перовскита, так и в фазе Руддлсдена–Поппера типа K_2NiF_4 , ионы никеля находятся в переменной степени окисления $3+$ и $2+$ в измеримых количествах.

Построены диаграммы состояния систем $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaO--NiO}$ и $1/2 \text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CoO--NiO}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petric A., Huang P., Tietz F. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O Perovskites for Solid Oxide Fuel Cells and Gas Separation Membranes // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. № 1–4. P. 719–725.
2. Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode Materials and Reaction Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells: a Brief Review. III. Recent Trends and Selected Methodological Aspects // *J. Solid State Electrochem*. 2011. V. 15. № 5. P. 1007–1040.
3. Chaudhari V.N., Khandale A.P., Bhoga S.S. An Investigation on Strontium Doped $\text{Sm}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *J. Power Sources*. 2014. V. 248. P. 647–654.
4. Amow G., Davidson I.J., Skinner S.J. A Comparative Study of the Ruddlesden–Popper Series, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ and 3), for Solid-Oxide Fuel-Cell Cathode Applications // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 1205–1210.
5. Michel C.R., Delgado E., Santillan G., Martínez A.H., Chavez-Chavez A. An Alternative Gas Sensor Material: Synthesis and Electrical Characterization of SmCoO_3 // *Mater. Res. Bull.* 2007. V. 42. P. 84–93.
6. Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$) for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 1997. V. 100. P. 283–288.
7. Takahashi S., Nishimoto S., Matsuda M., Miyake M. Electrode Properties of the Ruddlesden – Popper Series, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$, and 3), as Intermedi-

- ate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 8. P. 2329–2333.
8. *Murata A., Hai C., Matsuda M.* Cathode Property and Thermal Stability of Pr and Nd Mixed Ni-Based Ruddlesden – Popper Oxide for Low-Temperature Operating Solid Oxide Fuel Cell // Mater. Lett. 2014. V. 136. P. 292–294.
 9. *Vibhu V., Rougier A., Nicollet C., Flura A., Grenier J.-C., Bassat J.-M.* $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ as Suitable Cathodes for Metal Supported SOFCs // Solid State Ionics. 2015. V. 278. P. 32–37.
 10. *Tong X., Zhou F., Yang S., Zhong S., Wei M., Liu Y.* Performance and stability of Ruddlesden – Popper $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Oxygen Electrodes under Solid Oxide Electrolysis Cell Operation Conditions // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 14. P. 10927–10933.
 11. *Niwa E., Nakamura T., Mizusaki J., Hashimoto T.* Analysis of Structural Phase Transition of $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ by Scanning Thermal Measurement under Controlled Oxygen Partial Pressure // Thermochim. Acta. 2011. V. 523. № 1–2. P. 46–50.
 12. *Mauvy F., Lalanne C., Bassat J.M., Grenier J.C., Zhao H., Dordor P., Stevens Ph.* Oxygen Reduction on Porous $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Electrodes // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. 2669–2672.
 13. *Черепанов В.А., Петров А.Н., Гримова Л.Ю., Новицкий Е.М.* Термодинамические свойства системы La-Ni-O // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 859–863.
 14. *Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V.M.* Thermodynamic Stability of Ternary Oxides in Ln-M-O Systems ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$; $\text{M} = \text{Co, Ni, Cu}$) // J. Solid State Chem. 1988. V. 77. № 1. P. 1–14.
 15. *Bannikov D.O., Cherepanov V.A.* Thermodynamic Properties of Complex Oxides in the La-Ni-O System // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 8. P. 2721–2727.
 16. *Ha S.D., Otaki M., Jaramillo R., Podpirka A., Ramathan S.* Stable Metal–Insulator Transition in Epitaxial SmNiO_3 Thin Films // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. P. 233–237.
 17. *Colin J.P., Blakely K., Poltavets V.V.* Low Temperature High-Pressure Synthesis of LnNiO_3 ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd}$) in Molten Salts // Solid State Sci. 2013. V. 17. P. 72–75.
 18. *Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Rasines I.* Preparation, Crystal Structure, and Metal-to-Insulator Transition of EuNiO_3 // J. Solid State Chem. 1995. V. 120. № 1. P. 170–174.
 19. *Falcóna H., Martínez-Lope M.J., Alonso J.A., Fierro J.L.G.* Large Enhancement of the Catalytic Activity for CO Oxidation on Hole Doped (Ln, Sr) NiO_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Eu}$) Perovskites // Solid State Ionics. 2000. V. 131. № 3–4. P. 237–248.
 20. *Li Q., Fan Y., Zhao H., Sun L.-P., Huo L.-H.* Preparation and Electrochemical Properties of a $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ cathode for an IT-SOFC // J. Power Sources. 2007. V. 167. P. 64–68.
 21. *Cherepanov V.A., Barkhatova L. Yu., Petrov A.N.* Phase Equilibria in the Ln-Mn-O System ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) and General Aspects of the Stability of the Perovskite Phase LnMeO_3 // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 229–235.
 22. *Aksenova T.V., Vakhromeeva A.E., Elkalashy Sh.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A.* Phase Equilibria, Crystal Structure, Oxygen Nonstoichiometry and Thermal Expansion of Complex Oxides in the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$ System // J. Solid State Chem. 2017. V. 251. P. 70–78.
 23. *Петров А.Н., Кропанев А.Ю., Жуковский В.М., Черепанов В.А., Неудачина Г.К.* Условия и механизм твердофазного синтеза кобальтитов РЗЭ состава RCoO_3 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 12. С. 3190–3194.
 24. *Кропанев А.Ю., Петров А.Н., Жуковский В.М.* Фазовые диаграммы систем Ln-Co-O ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$) // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 11. С. 2938–2943.
 25. *Galayda A.P., Volkova N.E., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V.A.* Phase equilibria, structure and properties of intermediate phases in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ systems // J. Alloys Compd. 2017. V. 718. P. 288–297.
 26. *Wong-Ng W., Laws W., Lapidus S.H., Kaduk J.A.* Phase Equilibria and Crystal Chemistry of the $\text{CaO-1/2Sm}_2\text{O}_3\text{-CoO}_z$ System at 885°C in Air // Solid State Sci. 2015. V. 48. P. 31–38.
 27. *Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O.* $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Dy}$) for the Electrode of Solid Oxide Fuel Cells // Solid State Ionics. 1997. V. 100. P. 283–288.
 28. *Knop O., Sutarno R., Nakagawa Y.* Chalkogenides of the Transition Elements. VI. X-Ray, Neutron, and Magnetic Investigation of the Spinels Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , Co_3S_4 , and NiCo_2S_4 // Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 3463–3476.
 29. *Wu Y.Q., Xiang Y.C., Ji P.T., Zhou Q.Q.* Sol–Gel Approach for Controllable Synthesis and Electrochemical Properties of NiCo_2O_4 Crystals as Electrode Materials for Application in Supercapacitors // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 7517–7522.
 30. *Takayama E.* Different Scanning Coulometric Titrometry: Application to the System Co-Ni-O at 1000°C // J. Solid State Chem. 1983. V. 50. P. 70–78.
 31. *Volkova N.E., Maklakova A.V., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V.A.* Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ System // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 3285–3292.
 32. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751–767.