

EDN: HTXZVV

УДК 544.34

## Synthesis and Stability of Ruddlesden-Popper Phases ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ (Ln=Sm, Gd, Dy)

Sergey N. Vereshchagin<sup>\*a</sup>, Vyacheslav A. Dudnikov<sup>b</sup>,  
Vladimir A. Nasluzov<sup>a</sup> and Leonid A. Solovyov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Institute of Physics named after L. V. Kirensky,  
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 29.03.2024, received in revised form 21.05.2024, accepted 28.05.2024

**Abstract.** The paper presents the results of a quantum chemical calculation of the stability of the Ruddlesden-Popper phase ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  (RP2) depending on the distribution of  $\text{Gd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$  cations and the presence of oxygen vacancies. It has been shown that at  $x < 0.208$  both  $\text{Gd}^{3+}$  cations and oxygen vacancies are localized in the perovskite layer, which leads to structure stabilization. New metastable RP2 phases of strontium-rare earth cobaltites with ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  composition (Ln=Sm, Gd, Dy) were synthesized and characterized, these phases being absent from the phase diagrams in air.

**Keywords:** perovskite, Ruddlesden-Popper phases, cobaltite, rare earth oxides.

**Acknowledgements.** This research was funded by the budget project FWES 2021–0013 for the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS. The synthesis of the samples was carried out within the framework of the scientific topic of the State Assignment of the Institute of Physics SB RAS.

Citation: Vereshchagin S. N., Dudnikov V. A., Nasluzov V. A., Solovyov L. A. Synthesis and stability of Ruddlesden-Popper phases ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Ln=Sm, Gd, Dy). J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(2), 279–288. EDN: HTXZVV



# Синтез и устойчивость фаз Раддлесдена-Поппера ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )

С. Н. Верещагин<sup>а</sup>, В. А. Дудников<sup>б</sup>,

В. А. Наслузов<sup>а</sup>, Л. А. Соловьев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

<sup>б</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского,

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

**Аннотация.** В работе приведены результаты квантово-химического расчета стабильности фазы Раддлесдена-Поппера ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  (RP2) в зависимости от распределения катионов  $\text{Gd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$  и наличия кислородных вакансий. Показано, что при  $x < 0.208$  как катионы  $\text{Gd}^{3+}$ , так и кислородные вакансии локализуются в перовскитном слое, что приводит к стабилизации структуры. На примере стронций-редкоземельного кобальтита состава ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) экспериментально продемонстрирована возможность получения отсутствующих на фазовых диаграммах метастабильных фаз RP2.

**Ключевые слова:** перовскит, фазы Раддлесдена-Поппера, кобальтит, оксиды редкоземельных элементов.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES 2021–0013). Синтез образцов выполнен в рамках научной тематики Госзадания Института физики СО РАН.

Цитирование: Верещагин С. Н., Дудников В. А., Наслузов В. А., Соловьев Л. А. Синтез и устойчивость фаз Раддлесдена-Поппера ( $\text{Sr}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}$ ) $_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ). Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(2). С. 279–288. EDN: HTXZVV

## Введение

Оксиды со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$ , а также двойные перовскиты  $\text{A}_x\text{A}'_{(1-x)}\text{B}_y\text{B}'_{(1-y)}\text{O}_3$  имеют огромное значение в различных областях науки и техники [1], и изучению их свойств, структуры и областей применения посвящено большое количество публикаций. Основным путем достижения/регулируемого функциональных свойств этих соединений является варьирование брутто-состава и природы катионов в А- и В-подрешетках, а также допирование систем  $\text{ABO}_3$  низкими концентрациями других катионов для тонкой подстройки свойств. В последнее время значительное внимание уделяется перовскитоподобным системам, в частности фазам Раддлесдена-Поппера (RP). Отмечено, что фазы RP на основе редкоземельных оксидов играют важную роль в создании анодных [2] и катодных [3, 4] компонентов твердопливных элементов, а также кислородпроводящих мембран [5], электрокатализаторов [6] и сенсоров [7].

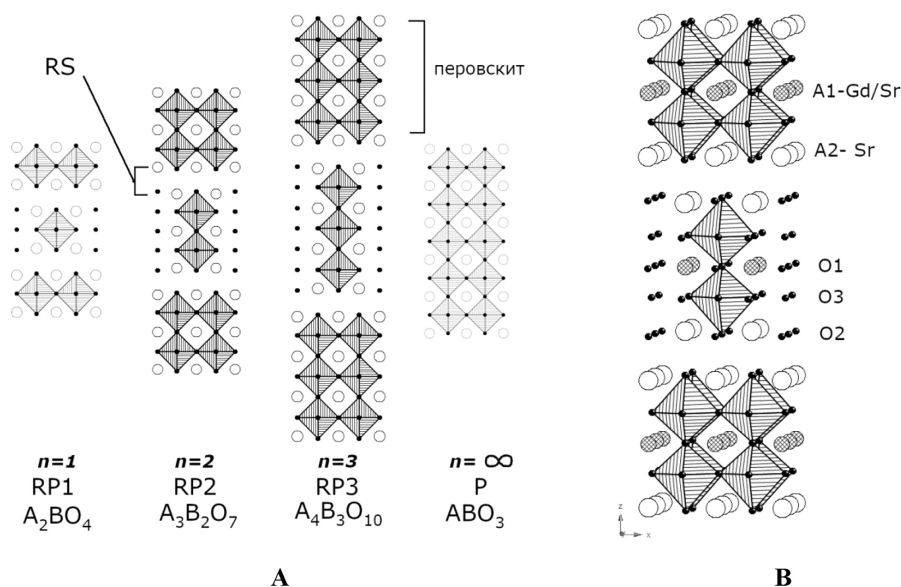


Рис. 1. (А) – Схематическое изображение структур фаз Раддлседена-Поппера ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ,  $n=1-3$ ) и перовскита ( $ABO_3$ ,  $n=\infty$ ). (Б) – обозначение анионных (O1-O3) и катионных (A1, A2) позиций и распределение катионов  $Gd^{3+}/Sr^{2+}$  в фазе RP2  $Sr_{2.4}Gd_{0.6}Co_2O_{7.6}$ . Заштрихованные октаэдры – В-катионы ( $Co^{n+}$ ); светлые/заштрихованные круги – А-катионы ( $Ln^{3+}/Sr^{2+}$ ); маленькие чёрные круги – анионы кислорода  $O^{2-}$ . A1-A2 и O1-O3 обозначают неэквивалентные позиции А-катионов и кислорода соответственно

Fig. 1. (A) – Schematic representation of Ruddlesden-Popper ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ,  $n=1-3$ ) and perovskite ( $ABO_3$ ,  $n=\infty$ ) structures. (B) – designation of anionic (O1-O3) and cationic (A1, A2) positions and  $Gd^{3+}/Sr^{2+}$  cation distribution for RP2 phase  $Sr_{2.4}Gd_{0.6}Co_2O_{7.6}$

Структура фаз RP гомологического ряда  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  представляет собой  $n$  слоёв “перовскита”  $ABO_3$ , разделенных слоём AO со структурой каменной соли (RS) (рис. 1,  $n=1-3, \infty$ ). Соответственно, стехиометрия фаз RP может быть записана как  $AO \cdot (ABO_3)_n$  или  $(AO)_{1/n} \cdot ABO_3$ , при этом крайними членами ряда являются соединения  $A_2BO_4$  ( $n=1$ ) и “обычные” перовскиты  $ABO_3$  ( $n=\infty$ ). Не для всех комбинаций А-В экспериментально получены фазы RP. Так, в серии  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  описаны соединения с  $n$  до трёх (эпитаксиально синтезированы с  $n=10$ ) [8], тогда как для системы  $(Ln_xSr_{1-x})_{n+1}Co_nO_{3n+1}$  ( $Ln=Nd, Sm, Gd$ ) на фазовой диаграмме на воздухе присутствуют только фазы с  $n=\infty$  и  $n=1$ , содержащие одновременно Ln-Sr-Co, и единственная фаза с  $n=2$   $Gd_2SrCo_2O_{7.6}$  [9–11]. Хотя теоретически показано, что при  $n>3$  фазы РП становятся нестабильными [12], в настоящее время имеется только приблизительное понимание природы факторов, обеспечивающих стабилизацию фаз RP, и термодинамических критериев их формирования.

Цель работы состоит в теоретическом моделировании и синтезе перовскитоподобных фаз Раддлседена-Поппера RP2 ( $n=2$ )  $Ln_xSr_{3-x}Co_2O_{7-d}$  ( $Ln=Sm, Gd, Dy$ ) в области составов, не описанных до настоящего времени.

### Экспериментальная часть

Поликристаллические образцы  $(Ln_{0.2}Sr_{0.8})_3Co_2O_{3.6}$  были получены по стандартной керамической технологии из оксидов  $Ln_2O_3$  (99,99 % REO, Alfa Aesar),  $Co_3O_4$  (чистота 99,7 %, metalsbasis, Alfa Aesar) и карбоната стронция  $SrCO_3$  (чистота 99,99 %, metalsbasis, Alfa Aesar).

Исходная шихта дважды подвергалась процедуре прессования (таблетки диаметром 15 мм, толщина 1÷2 мм, 15 МПа) – спекания (воздух, 1200 °С, 24 ч) – размола, после чего дополнительно обрабатывались в потоке аргона (99,999 %) при 1200 °С в течение 2 часов с последующим охлаждением 2°/мин до 700 °С.

Синхронный термический анализ проводился на приборе Netzsch STA Jupiter 449С с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403С. Измерения проводились в платиновых тиглях, для анализа использовалась фракция <0,1 мм; масса образца 27–32 мг.

Содержание кислорода в образцах определено из убыли массы при их восстановлении водородом по методике [13], погрешность определения нестехиометрии  $\delta$  составляла  $\pm 0,01$ .

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводили с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert PRO (CuK $\alpha$ ) в интервале углов  $2\theta$  10–140°. Обработка результатов проведена с применением полнопрофильного анализа поликристаллических веществ по методу Ритвельда и методу минимизации производной разности [14].

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием обобщенного градиентного приближения метода функционала плотности GGA+U(PW91) [15, 16] пакета программ VASP [17, 18]. Коррекционные поправки Хаббарда U для состояний Co 3d полагались равными 4 эВ [19]. Неограниченные по спину собственные функции приближения проекционных присоединенных волн (PAW) [20, 21] базиса валентных состояний генерировались для O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, Co 3d<sup>8</sup>4s<sup>1</sup>, Sr 4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup> и Gd 5p<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> электронов при использовании плоских волн с кинетической энергией менее 415 эВ. В моделях без атомов Gd использовалась P1 трансляционная ячейка, содержащая 8 формульных единиц Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, построенная в соответствии с экспериментальными структурными данными [22]. Оптимизация геометрии этой структуры и различных структур с кислородными вакансиями и с атомами Gd, замещающими часть атомов Sr, проводилась без каких-либо симметричных ограничений. Численное интегрирование в обратном пространстве проводилось с использованием сетки 4×4×2 Монкхорста-Пака.

## Результаты и обсуждение

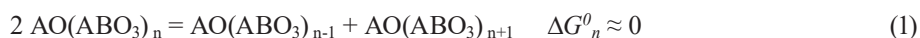
*Квантово-химическое моделирование структуры Sr<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.* В качестве исходной структуры для расчета была принята тетрагональная (*I4/mmm*) форма Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (фаза RP2, *n*=2) [22]. Расчетные величины параметров решетки для неё (*a*=*b*=3,86 Å, *c*=19,95 Å) удовлетворительно совпадали с экспериментальными значениями для нестехиометрического образца Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6,13</sub> [23] (*a*=*b*=3,832(3), *c*=20,083(11)). В структуре Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub> имеются две неэквивалентные позиции стронция (A1, A2) и три кислорода (O1, O2, O3) в зависимости от того, принадлежат ли они перовскитному блоку или дополнительному слою RS (рис. 1B). Оценка влияния распределения А-катионов на стабильность фазы была проведена на примере модели с трансляционной решеткой Sr<sub>24</sub>Co<sub>16</sub>O<sub>56</sub>, в котором часть катионов стронция заменялась на гадолиний (Sr<sub>19</sub>Gd<sub>5</sub>Co<sub>16</sub>O<sub>56</sub>) и сопоставлялась общая энергия для различных вариантов размещения Gd<sup>3+</sup>/Sr<sup>2+</sup> по A1 и A2 позициям. Расчет показал, что для стехиометрии Sr<sub>(24-5)/8</sub>Gd<sub>5/8</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7</sub> наиболее низкой энергией обладает конфигурация, в которой в позиции A2 расположены только катионы Sr<sup>2+</sup>, а позиция A1 занята катионами Gd<sup>3+</sup>/Sr<sup>2+</sup> в отношении 5/3 (рис. 1B). Такое распределение катионов в расчете на формульную единицу как минимум на 0,07 eV выгоднее, чем конфигурации, в которых гадолиний наряду со стронцием присутствует в позиции A2. Этот результат полностью со-

гласуется с данными рентгеноструктурного анализа фаз  $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}$ ), которые указывают на то, что катионы  $\text{Ln}^{3+}$  локализованы в А1 [24, 25]. Интересно, что при высоких содержаниях гадолиния (в соединении  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ ) наблюдается обратная картина –  $\text{Gd}^{3+}$  локализован исключительно в положении А2, а  $\text{Sr}^{2+}$  – в А1 [26, 27].

Для наиболее устойчивой конфигурации  $\text{Sr}_{(24-5)/8}\text{Gd}_{5/8}\text{Co}_2\text{O}_7$  с локализацией Gd в слое А1 была рассчитана энергетика образования кислородных вакансий. Как можно понять из рис. 1В, все анионы кислорода в структуре RP2 находятся в октаэдрическом (искаженном) окружении, при этом аксиальные (условно) позиции занимают катионы  $\text{Co}^{n+}$  (для О1, О3) или  $\text{Co}^{n+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  (сайт О2), а в экваториальных находятся четыре А-катиона ( $\text{Gd}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ ).

Результаты расчета представлены в табл. 1. Как следует из данных, приведенных в таблице, удаление кислорода, расположенного между катионами кобальта в позиции О1 в перовскитном блоке является экзотермическим процессом, т.е. энергетически выгодно, а из положения О2 (слой RS) – не выгодно. Образование вакансии в слое О3 может быть как экзо-, так и эндотермическим в зависимости от экваториального окружения. Эти результаты также полностью согласуются с результатами атомистического моделирования фаз RP  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1-3$ ), которые указывают на энергетическое преимущество образования кислородных вакансий  $V_{\text{O}}$  в перовскитных слоях по сравнению со слоем RS [28], а также с экспериментальными результатами рентгеноструктурного анализа нестехиометрического  $\text{Dy}_{0,6}\text{Sr}_{2,4}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta=0,36, 1,18$ ) [25], для которого показано, что при небольших уровнях нестехиометрии ( $\delta=0,36$ ) анионные вакансии располагаются только в позиции О1, а по мере увеличения степени нестехиометрии ( $\delta=1,18$ ) – в положении О1 и в меньшей степени в О3.

Как было показано нами ранее [29], свободная энергия Гиббса  $\Delta G_n^0$  реакций (1) взаимопревращения фаз RP очень мала. Соответственно, любое малое воздействие (фактор), характер влияния которого на термодинамические свойства фазы  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$  зависит от величины  $n$ , будет смещать равновесие реакции (1).



Приведенные выше результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют, что характер распределения А-катионов по кристаллографическим позициям и образование кислородных вакансий влияют на стабильность фаз, причем в случае Gd-содержащего кобальтита возникновение анионной вакансии стабилизирует структуру фазы RP2. Поэтому развитие нестехиометрии может оказаться тем фактором, который будет смещать равновесие реакции

Таблица 1. Энергия образования  $E_{V_{\text{O}}}$  кислородной вакансии  $V_{\text{O}}$  в модели  $\text{Sr}_{19}\text{Gd}_5\text{Co}_{16}\text{O}_{56}$

Table 1. Energy of formation of oxygen vacancy  $V_{\text{O}}$  ( $E_{V_{\text{O}}}$ ) for  $\text{Sr}_{19}\text{Gd}_5\text{Co}_{16}\text{O}_{56}$  model

Позиция	Окружение		$E_{V_{\text{O}}}$ , eV
	Аксиальное	Экваториальное	
О1	Co, Co	$\text{Gd}_3\text{Sr}$	экзо, -0,12
О3	Co, Co	$\text{Gd}_2\text{Sr}_2$	экзо, -0,06
О3	Co, Co	$\text{GdSr}_3$	эндо, 0,6
О2	Co, Sr	$\text{Sr}_4$	эндо, 1,24

(1). Для проверки этого предположения было сопоставлено поведение системы  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) на воздухе и среде с низким содержанием кислорода, т.е. в условиях, обеспечивающих возникновение разной степени нестехиометрии.

*Синтез и устойчивость фаз  $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ln}_{0.2})_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ).* Как отмечено выше, при высокотемпературной обработке на воздухе систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) в области брутто-составов, соответствующих смешанным Ln-Sr кобальтатам со стехиометрией фаз Раддлесдена-Поппера  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1\dots\infty$ ), экспериментально доказано формирование только крайних членов гомологического ряда – перовскитов  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $n=\infty$ ) и фаз RP1  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{CoO}_{4-\delta}$  ( $n=1$ ), за исключением системы Gd-Sr-Co, для которой обнаружено соединение  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$  [9–11], а также метастабильной фазы RP2  $\text{Gd}_{0.375}\text{Sr}_{2.625}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  в образцах, закаленных в жидкий азот от 600 °C [30].

В полном соответствии с результатами опубликованных работ, фазовый состав шихты брутто-состава  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ln}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_z$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ), обработанной на воздухе при 1200 °C, был представлен смесью фаз перовскита  $\text{ACoO}_{3-\delta}$  (P) и фазы RP1  $\text{A}_2\text{CoO}_{4-\delta}$  (RP1), где  $\text{A}=\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x$ .

Для всех изученных редкоземельных оксидов нагрев этой смеси (P+RP1) в атмосфере 20 %  $\text{O}_2\text{-Ar}$  сопровождался монотонной обратимой потерей массы без заметных тепловых эффектов (рис. 2A), что связано с изменением стехиометрии фаз P и RP1, реакции 2a, 2b.

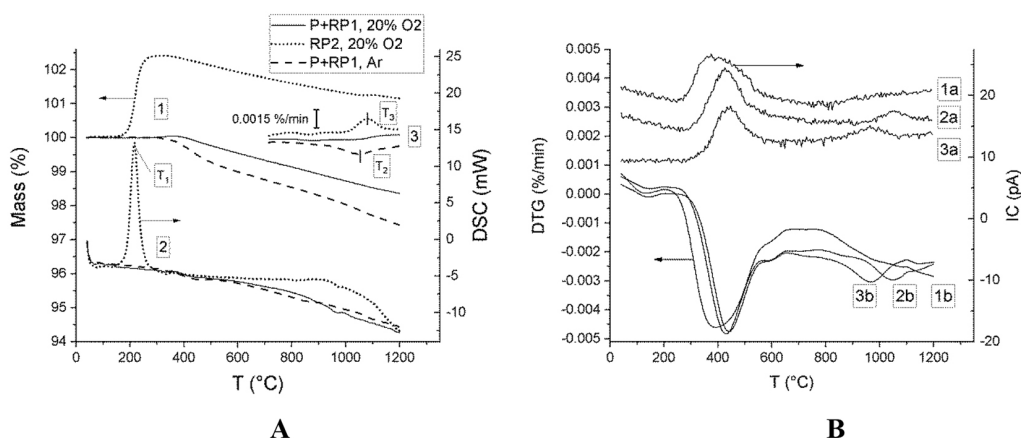


Рис. 2. (A) – ТГ (1), ДСК (2) и ДТГ (3) кривые, полученные в процессе нагрева  $\beta=10^\circ/\text{мин}$ :

(—)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta} + (\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y)_2\text{CoO}_{4-\delta}$  в потоке смеси 20 %  $\text{O}_2\text{-Ar}$ ;

(- - -)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta} + (\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y)_2\text{CoO}_{4-\delta}$  в потоке чистого Ar (99.999 %);

(⋯⋯⋯)  $\text{Sr}_{2.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  в потоке смеси 20 %  $\text{O}_2\text{-Ar}$ ;

(B) – ДТГ (1b, 2b, 3b) кривые и масс-спектральная интенсивность IC ионного тока иона  $\text{O}^+_2$   $m/z=32$  (1a, 2a, 3a), полученные при нагреве смеси  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta} + (\text{Sr}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{CoO}_{4-\delta}$  в потоке чистого Ar. (1) – Sm, (2) – Gd, (3) – Dy

Fig. 2. (A) – TG (1), DSC (2) and DTG (3) curves for heating rate  $\beta=10^\circ/\text{min}$ :

(—)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta} + (\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y)_2\text{CoO}_{4-\delta}$ , 20 %  $\text{O}_2\text{-Ar}$  feed;

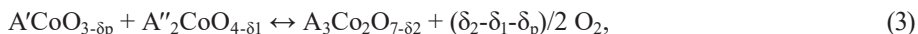
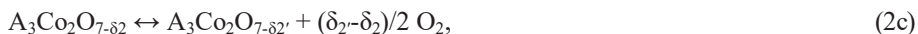
(- - -)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta} + (\text{Sr}_{1-y}\text{Gd}_y)_2\text{CoO}_{4-\delta}$ , Ar (99.999 %) feed;

(⋯⋯⋯)  $\text{Sr}_{2.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ , 20 %  $\text{O}_2\text{-Ar}$  feed;

(B) – DTG (1b, 2b, 3b) curves and ion current (IC) of  $\text{O}^+_2$  ion  $m/z=32$  (1a, 2a, 3a).

Heating of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta} + (\text{Sr}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{CoO}_{4-\delta}$  in argon feed. (1) – Sm, (2) – Gd, (3) – Dy





где  $\delta_P, \delta_1, \delta_2$  – нестехиометрия перовскита и фаз RP1, RP2 соответственно;  $A=(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)$

Нагрев смеси P+RP1 в атмосфере чистого аргона (99,999 %) также сопровождался потерей массы (рис. 1А), однако, в отличие от смеси 20 %O<sub>2</sub>-Ar, на кривых ТГ и ДТГ при температурах 970–1200 °С (T<sub>2</sub>, табл. 2) наблюдались аномалии, сопровождающиеся выделением кислорода (рис. 2В). После такой обработки в образцах, охлажденных от 1200 °С в атмосфере аргона, исчезали фазы P и RP1 и обнаруживалась единственная тетрагональная *I4/mmm* фаза Sr<sub>2.4</sub>Ln<sub>0.6</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> (рис. 3). Поэтому особенности на кривых ТГ-ДТГ связаны, скорее всего, с протеканием реакции (3); отсутствие заметных эффектов на кривых ДСК (рис. 2А) согласуется с предположением о малой величине ΔG<sup>0</sup><sub>н</sub> реакций взаимопревращения фаз RP. Все образованные фазы Sr<sub>2.4</sub>Ln<sub>0.6</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> являлись нестехиометрическими, величины δ для них составляли 0,97(1), 1,09(1), 1,08(1) для Dy, Gd, Sm соответственно. Интересно, что состав всех синтезированных фаз близок к стехиометрии Sr<sub>2.4</sub>Ln<sub>0.6</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, что соответствует полному отсутствию кислорода в позиции O1. Изучение поведения синтезированных фаз в кислородсодержащей атмосфере показало, что прогрев образцов в смеси 20 % O<sub>2</sub>-Ar (рис. 2А) приводил к их экзотермическому реокислению при 150–300 °С (табл. 2) с набором массы (реакция, обратная 2с) и последующим её снижением при T>320–400 °С (реакция 2), при этом, по данным РФА, образцы сохраняли структуру RP2 по меньшей мере до 500 °С. Монотонное снижение массы наблюдалось до температур 950–1000 °С, выше которых фиксировалось небольшое поглощение кислорода без заметных тепловых эффектов (T<sub>3</sub>, табл. 2), что, скорее всего, связано с разложением фаз RP2 (реакция, обратная 3). Дифрактограммы образцов RP2, прогретых при 1200 °С в смеси 20 %O<sub>2</sub>-Ar, содержали только пики, соответствующие фазам P и RP1.

Таблица 2. Параметры структуры фаз Sr<sub>2.4</sub>Ln<sub>0.6</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> (*I4/mmm*), Ln = Sm, Gd, Dy и температуры переходов (по данным ДТГ)

Table 2. Structural parameters for Sr<sub>2.4</sub>Ln<sub>0.6</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> (*I4/mmm*), Ln = Sm, Gd, Dy and transition temperatures according to DTG data

Ln	Параметры элементарной ячейки Sr <sub>2.4</sub> Ln <sub>0.6</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7-δ</sub>			Температуры превращения, °С		
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
Sm	3,81014(1)	19,9840(1)	290,110(3)	202	н.п.	1095
Gd	3,80773(2)	19,94161(9)	289,130(3)	220	1053	1080
Dy	3,80714(2)	19,9143(1)	288,646(4)	255	970	1050

T<sub>1</sub> – температура максимума скорости реокисления (реакции, обратные 2а, b, c)

T<sub>2</sub> – температура максимума скорости превращения P+RP1=>RP2, газ. фаза – Ar

T<sub>3</sub> – температура максимума скорости превращения RP2=>P+RP1, газ. фаза – 20 %O<sub>2</sub>-Ar

н.п. – не проявляется

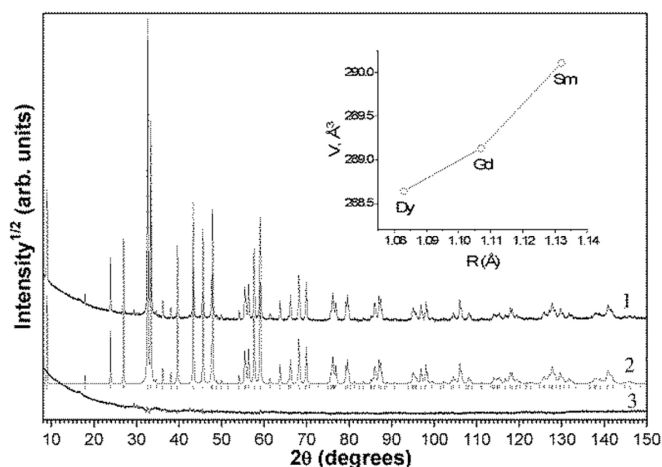


Рис. 3. Экспериментальная (1), расчётная (2) и разностная кривая (3) дифрактограммы образца  $\text{Sr}_{2.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  после уточнения структуры при 25 °С. На вставке показана зависимость объёма элементарной ячейки от радиуса катиона  $\text{Ln}^{3+}$  ( $N=9$ )

Fig. 3. Observed (1), calculated (2), and difference (3) PXRD profiles after DDM refinement of  $\text{Sr}_{2.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  crystal structure at 25 °С. The inset shows the dependence of the unit cell volume on the radius of the  $\text{Ln}^{3+}$  cation ( $N=9$ )

Структурные параметры фаз  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ln}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ , содержание кислорода в которых стабилизировано выдержкой при 400 °С, приведены в табл. 2. Видно, что рассчитанные объёмы элементарной ячейки  $V$  увеличиваются в ряду  $\text{Dy} < \text{Gd} < \text{Sm}$  (рис. 3), что соответствует возрастанию размера катиона  $\text{Ln}^{3+}$ . Это может объяснять снижение температуры реокисления  $T_1$  в ряду  $\text{Dy} > \text{Gd} > \text{Sm}$  (рис. 3), поскольку рост параметра  $c$  при полном отсутствии ионов кислорода в позиции O1 должен облегчать диффузионную доступность соответствующих кристаллографических позиций.

### Выводы

Теоретические квантово-химические расчёты для Sr-Gd-кобальтита показали, что развитие нестехиометрии в соединении  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0,5, 0,625$ ) может способствовать стабилизации фазы со структурой фазы Раддлесдена-Поппера RP2  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ . Проведение синтеза в условиях низкого парциального давления кислорода позволило синтезировать отсутствующие на фазовых диаграммах на воздухе фазы RP2  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ln}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ), в том числе впервые фазу  $\text{Sr}_{2.4}\text{Sm}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Высокая доступность их структуры для кислорода при относительно невысоких температурах (150–300°) при возможности его обратимого присоединения-отщепления позволяет рассматривать исследованные соединения как перспективные системы для процессов с участием кислорода.

### Список литературы / References

- [1] Richard J.D. Tilley. *Perovskites. Structure–Property Relationships*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. 327.
- [2] Xu L, Yin YM, Zhou N, Wang Z, Ma ZF. Sulfur tolerant redox stable layered perovskite  $\text{SrLaFeO}_{4-\delta}$  as anode for solid oxide fuel cells. *Electrochem. Comm.* 2017. 76, 51–4



- [3] Kumar R.V., Khandale A. P. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature-solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022. 156, 111985.
- [4] Peipei Ding, Wenlu Li, Hanwen Zhao, Congcong Wu, Li Zhao, Binghai Dong and Shimin Wang. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells. *J. Phys. Mater.* 2021. 4, 022002.
- [5] Ning Han, Zhangfeng Shen, Xiaolin Zhao, Ruofei Chen, Vijay Kumar Thakur. Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons. *Science of the Total Environment* 2022. 806, 151213.
- Xiaomin Xu, Yangli Pan, Yijun Zhong, Ran Ran, Zongping Shao. Ruddlesden–Popper perovskites in electrocatalysis. *Mater. Horizons* 2020. 7, 2519–2565.
- [6] Fergus J.W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sens. and Actuators B* 2007. 123, 1169–1179.
- [7] Glasser L. Systematic Thermodynamics of Layered Perovskites: Ruddlesden–Popper Phases. *Inorg.Chem.* 2017. 56, 8920–8925.
- [8] Aksenova T.V., Efimova T.G., Lebedev O.I., Elkalashy Sh.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{SrO}$ – $\text{CoO}$  system. *J. Solid State Chem.* 2017. 248. 183–191.
- [9] Volkova N.E., Maklakova A. V., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ – $\text{SrO}$ – $\text{CoO}$  System. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. 26, 3285–3292.
- [10] Maklakova A.V., Vlasova M. A., Volkova N. E., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Oxygen content in oxides and subsolidus phase diagram of the  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ – $\text{SrO}$ – $\text{CoO}$  system. *J. Alloys Compd.* 2021. 883, 160794–160800.
- [11] Noguera C. Theoretical investigation of the Ruddlesden-Popper compounds  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1-3$ ). *Philos. Mag. Lett.* 2000. 80, 173.
- [12] Conder K., Pomjakushina E., Soldatov A., Mitberg E. Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates. *Mater. Res. Bull.* 2005. 40, 257–263.
- [13] Solovyov L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *J. Appl. Cryst.* 2004, 37, 743–749.
- [14] Rohrbach, A.; Hafner, J.; Kresse, G. Electronic Correlation Effects in Transition-Metal Sulfides. *J. Phys.: Condens. Matter* 2003. 15, 979–996.
- [15] Dudarev, S.L.; Savrasov, S.Y.; Humphreys, C.J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B* 1998. 57, 1505–1509.
- [16] Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* 1993, 47, 558–561.
- [17] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* 1996. 54, 11169–11186.
- [18] Şaşıoğlu, E.; Friedrich, C.; Blügel, S. Effective Coulomb Interaction in Transition Metals from Constrained Random-Phase Approximation. *Phys. Rev. B* 2011. 83, 121101.
- [19] Blöchl P.E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* 1994. 50, 17953–17979.

[20] Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 1758–1775.

[21] Ruddlesden, S.N.; Popper, P. The Compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and Its Structure. *Acta Cryst.* 1958, 11, 54–55.

[22] Dann S.E., Weller M. T. Structure and oxygen stoichiometry in  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-y}$  (0.94J Vereshchagin, S.N., Dudnikov, V.A., Shishkina, N.N., Solovyov, L.A. Phase transformation behavior of  $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskite in the vicinity of order-disorder transition. *Thermochimica Acta* 2017, 655, 34–41.

[23] Dudnikov V.A., Orlov Yu S., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Gavrilkin S. Yu. The  $\text{Sr}_{2.4}\text{Dy}_{0.6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  Ruddlesden–Popper Phase: Structural, thermoelectric, and magnetic properties. *Ceram. Int.* 2021, 47, 9068–9074.

[24] Sánchez-Andújar, M., Señaris-Rodríguez, M.A. Cation Ordering and Electrical Properties of the Ruddlesden–Popper  $\text{Gd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Co}_2\text{O}_7$  Compounds ( $x = 0$  and  $0.10$ ). *Z. anorg. allg. Chem.* 2007, 633, 1890–1896.

[25] Hickey P. J., Knee Ch. S., Henry P. F., Weller M. T. Spin-crossover structural transition in the layered perovskite  $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B* 2007, 75, 024113–7.

[26] Wood N. D., Teter D. M., Tse J. S., Jackson R. A., Cooke D. J., Gillie L. J., Parker S. C., Molinari M. An atomistic modelling investigation of the defect chemistry of  $\text{SrTiO}_3$  and its Ruddlesden–Popper phases,  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1-3$ ). *J. Solid State Chem.* 2021, 303, 122523.

[27] Vereshchagin S., Dudnikov V., Rabchevsky E., Solovyov L. Peculiarities of formation of perovskite-like Ruddlesden–Popper phases based on rare-earth oxides. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials Series.* 2023, 14(3), 76–81.

[28] He, Liming, Qin, Nailing, Wei, Jinxing, Li, Mei, Song, Yujuan and Yan, Jialin. “Metastable phase diagram of the  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ – $\text{SrO}$ – $\text{CoO}_x$  ternary system”. *Int. J. Mat. Research* 2022, 113(5), 508–519.