

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**

Sigutė Čižauskaitė

**PEROVSKITO STRUKTŪROS ALIUMINATŲ IR  
KOBALTATŲ SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ METODU**

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2009

Darbas atliktas 2005–2009 metais Vilniaus universiteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedroje.

Moksliniai vadovai:

prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P); (2005–2006 m.);

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P); (2007–2009 m.).

Mokslinis konsultantas:

prof. dr. Jiri Pinkas (Masaryko universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P).

## TURINYS

SUTRUMPINIMAI	5
<b>ĮVADAS</b>	6
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b>	10
1.1. Perovskito struktūra	10
1.2. Perovskitinių junginių savybių apžvalga	15
1.2.1. Perovskitinių aluminatų fizikinės ir cheminės savybės	21
1.2.2. Perovskitinių kobaltatų fizikinės ir cheminės savybės	25
1.3. Aluminatų ir kobaltatų sintezės metodai	31
1.4. Zolių-gelių sintezės metodas ir jo teoriniai pagrindai	38
1.4.1. Hidrolizės ir kondensacijos reakcijos pereinamųjų metalų neorganinių druskų tirpaluose	40
1.4.2. Pereinamųjų metalų alkoholiatų hidrolizės ir kondensacijos reakcijos	47
<b>2. EKSPERIMENTO METODIKA</b>	53
2.1. Reagentai ir tirpalai	53
2.2. Aparatūra	53
2.3. Sintezės metodai	54
<b>3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b>	62
3.1. Perovskitinių $GdAlO_3$ ir $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ sintezė zolių-gelių metodu	62
3.1.1. Pradinių medžiagų įtaka $GdAlO_3$ produkto grynumui	62
3.1.1.1. Gd–Al–O gelių apibūdinimas	62
3.1.1.2. $GdAlO_3$ keraminių pavyzdžių apibūdinimas	67
3.1.2. $GdAlO_3$ sintezė naudojant skirtingus kompleksus sudarančius reagentus	71
3.1.3. Pradinių medžiagų įtaka $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ produkto grynumui	79
3.1.3.1. $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ gelių apibūdinimas	79

3.1.3.2. $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ keraminių pavyzdžių apibūdinimas	81
3.1.4. $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ sintezė naudojant skirtingus kompleksus sudarančius reagentus	87
3.2. Perovskitinių $LaCoO_3$ ir $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ sintezė zolių-gelių metodu	90
3.2.1. $LaCoO_3$ ir $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ gelių apibūdinimas	90
3.2.2. $LaCoO_3$ ir $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ keraminių pavyzdžių apibūdinimas	94
3.3. Perovskitinių $GdCoO_3$ ir $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ sintezė zolių-gelių metodu	104
3.3.1. $GdCoO_3$ ir $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ sintezė kompleksus sudarančiu reagentu naudojant EDTA	105
3.3.2. $GdCoO_3$ ir $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ sintezė kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno arba citrinų rūgštį	118
<b>IŠVADOS</b>	126
<b>AUTORĖS MOKSLO DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS</b>	128
<b>PADĖKOS</b>	130
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b>	131

## SUTRUMPINIMAI

DSC – diferencinė skenuojanti kalorimetrija;

DTA – diferencinė terminė analizė;

EDTA – diaminetantetraacto rūgštis, etilendiamintetraacto rūgštis;

HTSC – aukštatemperatūre superlaidi plėvelė (*angl.* high temperature superconductive);

IR – infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė;

YSZ – itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas (*angl.* yttria stabilized zirconia);

$Ln$  – lantanoidas;

MOCVD – metaloorganinis cheminis nusodinimas iš garų fazės (*angl.* metal-organic chemical vapour deposition);

OPM – deguoniui pralaidi membrana (*angl.* oxygen permeable membrane);

PZT – švino cirkonio titanatas (*angl.* lead zirconate titanate,  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ,  $0 < x < 1$ );

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija;

SOFC – kietų oksidų kuro elementas (*angl.* solid oxide fuel cell);

TG – termogravimetrinė analizė;

XRD – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (*angl.* X-ray diffraction).

## IVADAS

Naujų funkcionalių medžiagų sintezė ir jų savybių apibūdinimas yra aktuali pastarųjų dešimtmečių neorganinės chemijos mokslinių tyrimų sritis [1]. Perovskito struktūros medžiagoms būdingos įdomios savybės (katalitinės, termoelektrinės, feroelektrinės, piroelektrinės, feromagnetinės, superlaidumas, didžiulė magnetinė varža). Šių savybių medžiagos plačiai taikomos šiuolaikinėse technologijose [2–4]. Kadangi medžiagų savybės priklauso nuo kristalitų dydžio, paviršinių ir vidinių defektų, labai svarbu gauti grynus, homogeninius ir kristalinius perovskitinius junginius.

Perovskitiniai oksidai naudojami kuro elementų elektrodams (SOFC) gaminti [5], dujų jutikliuose, atskyrimo membranose ir t.t. [6, 7]. Ypač domimasi įvairių naujų aliuminio junginių sinteze ir naujų, tobulesnių metodų žinomiems junginiams sintetinti paieška, aliuminio junginių panaudojimo galimybėmis šiuolaikinėse technologijose. Pagrindinės šių junginių taikymo sritys yra elektronikos pramonė, statybinės ir konstrukcinės medžiagos, šiluminės jėgainės, katalitinių medžiagų ir technologijų plėtra, bioneorganinė chemija ir daugelis kitų kasdienio gyvenimo sferų [8]. Šiuolaikinių daugiafunkcinių medžiagų kūrimas gali turėti esminės įtakos ateities moksliniams tyrimams.

$Ln_2O_3-Al_2O_3$  ( $Ln$  – lantanoidas) susintetintos keramikos taikomos optinėms, magnetinėms, elektroninėms ir struktūrinėms technologijoms [9–15]. Perovskitiniai aluminatai, legiruoti lantanoidais, palyginus su kitomis oksidinėmis matricomis, yra aukštesnio poliarizacijos laipsnio, ilgesnė jų eksploataavimo trukmė. Šie aluminatai yra kietojo kūno lazerių, liuminescencinių sistemų ir specialių lempų pagrindinės medžiagos. Tokios keraminės medžiagos naudojamos automobilių katalizatoriuose. Jos gali būti naudojamos kaip pamatinė epitaksinių oksidų plėvelių medžiaga, įvairių tipų perovskitų plėvelių buferinis sluoksnis, tinka aukštatemperatūriams

superlaidininkams, feroelektrikams arba didelės magnetinės varžos oksidams auginti.

Gadolinio junginiai plačiai naudojami liuminescencinėms spalvotųjų kiteskopų medžiagoms gaminti. Apie 1% gadolinio geležies, chromo arba panašiuose lydiniuose pagerina jų technologiškumą ir atsparumą aukštai temperatūrai ir oksidacijai. Gadolinis yra feromagnetikas, todėl jis yra naudojamas kaip magnetas įvairiuose jutikliuose. Tiriama galimybė gadolinio aluminatą panaudoti kaip neutronų absorbentą ir kontroliniams strypams branduoliniuose reaktoriuose gaminti [8, 16–23].

$LnCoO_3$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$  ir  $Gd$ ) junginiai buvo nagrinėti kaip metano dalinės oksidacijos iki dujų, susidedančių iš anglies monoksido ir vandenilio (vadinamųjų biodujų) katalizatoriai [24]. Iš  $LnCoO_3$  junginių stabiliausios ir aktyviausios katalitinės savybės vykstant dalinei metano oksidacijai be papildomos oksidacijos būdingos  $Gd-Co-O$  ir  $Sm-Co-O$  junginiams.

Kelių katijonų oksidinės plėvelės turi įdomių elektrinių, optinių ir magnetinių savybių, atsirandančių dėl papildomai įterpto elemento katijono arba kai į oksidą yra specialiai pridėta priemaišų. Pavyzdžiui, stiprus liuminescencinis efektas nemažėjant liuminescencinei temperatūrai pastebėtas mišriuose šarminių žemių metalais pakeistuose lantanoidų aluminatuose arba įterpus lantanoidą į šarminių žemių aluminatus [25–30]. Daug dėmesio skiriama stronciu pakeistiems retųjų žemių perovskitiniams kobaltams ( $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ). Tokie junginiai turi aukštą elektroninį ir joninį ( $O^{2-}$ ) laidumą, yra efektyvūs katalizatoriai [31, 32] ir sudėtinės medžiagos gaminant SOFC [33–36], aukštatemperatūros keramines membranas [37, 38], idealus pagrindas švino cirkonio titanato (PZT) plėvelėms nusodinti [39]. Šioms fazėms taip pat būdingos naujos savybės – stikliškumas ir feromagnetizmas kambario temperatūroje [40–48].

Šiuolaikinėse technologijose naudojamoms medžiagoms gauti turi būti sukurta naujų, patikimų, ekologiškai švarių, ekonomiškų ir nesudėtingų sintezės metodų. Dėl mažos gamybos kainos ir paprastesnio proceso vis dar

plačiai naudojamas įprastas oksidų maišymo metodas – kietafazės reakcijos tarp sudedamųjų metalų oksidų. Kad būtų eliminuoti nesureagavę pradiniai oksidai ir būtų gautas galutinis vienfazis produktas, šiuo būdu reikia sintetinti aukštesnėje kaip 1000 °C temperatūroje. Kiti metodai, pavyzdžiui, zolių-gelių, hidroterminis, nusodinimo, gali būti naudojami kietafazės reakcijos nepageidaujamiems reiškiniams pašalinti. Per kelis paskutinius dešimtmečius zolių-gelių sintezės metodu buvo paruošta įvairių mišriųjų metalų oksidų, nanomedžiagų [49–60]. Mūsų laboratorijoje sukurti nauji zolių-gelių preparatyvinės sintezės metodo ypatumai leido susintetinti įvairių daugiakomponenčių metalų oksidų, naudojamų elektronikos ir kitose pramonės šakose [61–79].

Taigi, ypatingas pasaulio mokslinės visuomenės susidomėjimas perovskitiniiais junginiais bei zolių-gelių sintezės metodo technologinės perspektyvos patvirtina disertacijai pasirinktos tematikos aktualumą.

Šiame darbe pateikiami perovskito kristalinę struktūrą turinčių nepakeistų gadolinio aluminato ( $GdAlO_3$ ), lantano ir gadolinio kobaltatų ( $LaCoO_3$ ,  $GdCoO_3$ ) bei stronciu pakeistų gadolinio aluminatų ( $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,50}Sr_{0,50}AlO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,25}Sr_{0,75}AlO_{3-\delta}$ ), lantano ir gadolinio kobaltatų ( $La_{0,75}Sr_{0,25}CoO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,50}Sr_{0,50}CoO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,25}Sr_{0,75}CoO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}CoO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,50}Sr_{0,50}CoO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,25}Sr_{0,75}CoO_{3-\delta}$ ), gautų zolių-gelių būdu, sisteminio tyrimo rezultatai.

Darbe apibendrinti mokslinių tyrimų rezultatai, gauti įvertinus įvairių sintezės parametrų – skirtingų pradinių medžiagų, kompleksus sudarančių reagentų, sintezės temperatūros, kaitinimo trukmės ir stroncio koncentracijos – įtaką galutinių produktų faziniam grynumui bei kristališkumui.

**Darbo tikslas:** susintetinti ir ištirti perovskito kristalinės struktūros junginius. Šiam tikslui pasiekti suformuluoti uždaviniai:

1. Sukurti paprastą ir efektyvią zolių-gelių sintezės technologiją vienfaziams perovskito kristalinės struktūros gadolinio aluminatui ( $GdAlO_3$ ), lantano ir gadolinio kobaltatams ( $LaCoO_3$ ,  $GdCoO_3$ ) gauti ir šiuos junginius apibūdinti.



2. Ištirti stroncio pakaitų efektą perovskitiniuose gadolinio aluminatuose ( $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{AlO}_{3-\delta}$ ).
3. Susintetinti ir ištirti stronciu pakeistus perovskitinius lantano kobaltatus ( $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$ ).
4. Susintetinti ir ištirti stronciu pakeistus perovskitinius gadolinio kobaltatus ( $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$ ).
5. Ištirti skirtingų pradinių medžiagų, sintezės temperatūros, skirtingų kompleksus sudarančių reagentų ir kaitinimo trukmės įtaką  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ir  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  produktų grynumui.

**Ginamieji disertacijos teiginiai:**

- 1) Paprasta ir efektyvi zolių-gelių sintezės technologija tinka vienfaziams perovskito kristalinės struktūros gadolinio aluminatui ( $\text{GdAlO}_3$ ), lantano ir gadolinio kobaltatams ( $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{GdCoO}_3$ ) gauti.
- 2) Zolių-gelių sintezės metodas gali būti panaudotas stronciu pakeistiems gadolinio aluminatams ( $\text{Gd}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{AlO}_{3-\delta}$ ), lantano ir gadolinio kobaltatams ( $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$ ) gauti.
- 3) Išnagrinėta įvairių sintezės parametrų įtaka produktų grynumui ir kristališkumui. Nustatyta, kad naudojant skirtingas pradines medžiagas, sintetinant  $\text{GdAlO}_3$ ,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  kaip gadolinio jonų šaltinis tinkamesnis yra  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , o ne  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Sintezės temperatūra, pakaito koncentracija, kompleksus sudarančio reagento prigimtis lemia  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  produktų grynumą ir kristališkumą.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Perovskitų struktūra

Perovskitas (kalcio titanatas,  $\text{CaTiO}_3$ ) yra retas Žemės plutos mineralas (1 pav.). Jis atrastas 1839 m. Uralo kalnuose ir pavadintas rusų mineralogo L. A. Perovski garbei.



1 pav. Mineralas perovskitas.

Perovskitas – tai taip pat kristalų grupės pavadinimas. Nustatyta, kad beveik pusė Žemės plutos susideda iš perovskitinių junginių [80]. Perovskito struktūros cheminė formulė –  $ABX_3$ , čia  $A$  ir  $B$  – skirtingų dydžių kationai,  $X$  – anijonas.  $A$  ir  $B$  padėtyse gali būti beveik bet kuris periodinės cheminių elementų lentelės metalas arba pusmetalas. Dažniausiai anijonas yra deguonis,

bet šioje padėtyje taip pat gali būti azotas, halogenas, vandenilis arba kitas elementas. Svarbiausi ir labiausiai tiriama oksidiniai perovskitai.

Perovskito struktūros junginiuose elementų atomams yra būdingos skirtingų oksidacijos laipsnių kombinacijos. Literatūroje dažniausiai skiriamos trys šių junginių pagrindinės grupės ( $A$  padėtyje esantis jonas, kurio koordinacinis skaičius 12, yra didesnis negu  $B$  padėtyje esantis jonas, kurio koordinacinis skaičius 6):



Perovskito kristalinėje gardelėje (2 pav.) centrinį atomą  $A$  apsupa aštuoni  $B$  atomai, kurie yra išsidėstę kristalinės gardelės mazguose, ir dvylika  $X$  (pavyzdyje  $O$  – deguonis) atomų, išsidėsčiusių gardelės visų briaunų centruose. Be to, kiekvienas  $B$  atomas yra oktaedriškai apsuptas 6 deguonies atomais. Aštuonių viršūnėmis susijungusių oktaedrų centre yra vienas  $A$  atomas [81, 82]. Kampais susijungę oktaedriniai  $BO_6$  briaunainiai formuoja tridimensinę oktaedrinių grandinių struktūrą ir susidariusiose tuštumose išsidėsto  $A$  katijonai. Taip išsidėstę jonai sukuria kubinę kristalinę struktūrą, kurios erdvinė grupė  $Pm\bar{3}m$  [4].

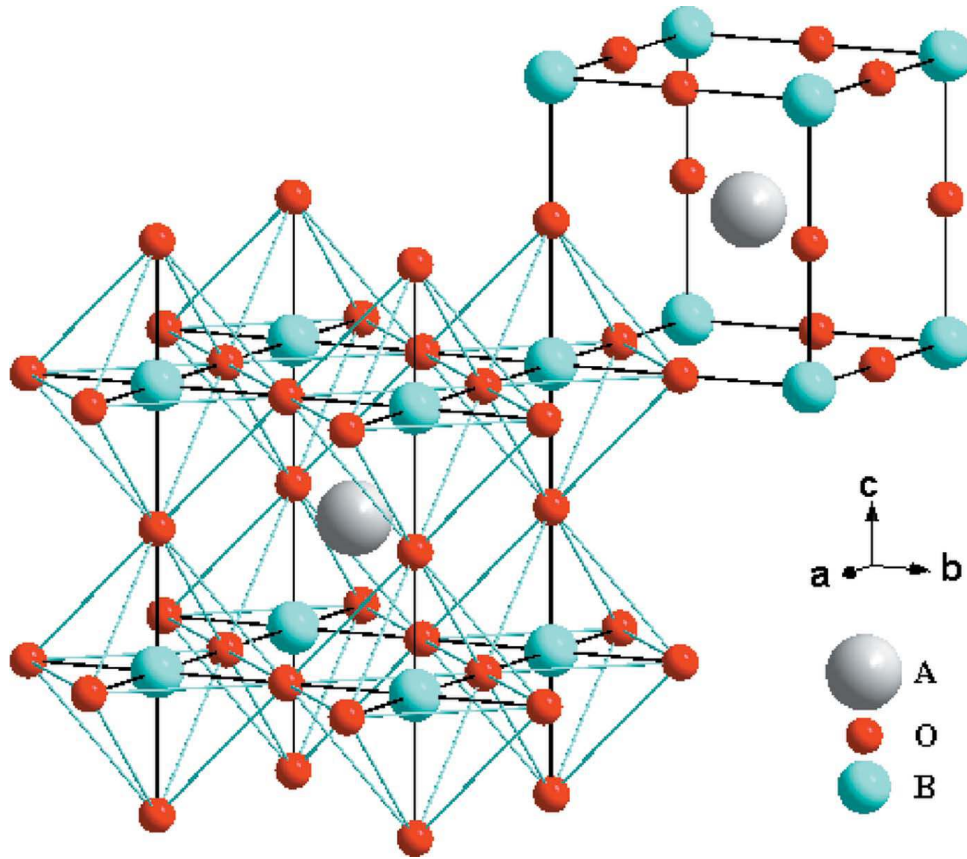
Idealios kubinės perovskito struktūros okside ryšių ilgiai yra susiję su gardelės parametru  $a$ :

$$a = \sqrt{2r_{A-O}} = 2r_{B-O} \quad (1)$$

čia:

$r_{A-O}$  – katijono  $A$  ir deguonies ryšio ilgis,

$r_{B-O}$  – katijono  $B$  ir deguonies ryšio ilgis.



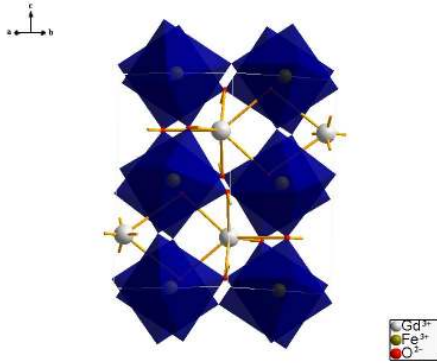
2 pav. Idealaus perovskito fragmentas [83].

Laipsnis, kuriuo ryšių ilgiai nukrypsta nuo (1) lygties, vadinamas tolerancijos parametru  $t$ :

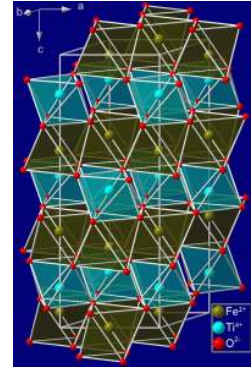
$$t = \frac{\sqrt{2r_{A-O}}}{2r_{B-O}}. \quad (2)$$

Iš (1) ir (2) lygčių matyti, kad idealiu atveju tolerancijos parametras yra lygus 1. Praktiškai jis gali ir nebūti lygus vienetui. Kubinis perovskitas dažniausiai susidaro net ir tada, kai  $0,9 < t < 1,0$ . Jei  $t$  tik truputį didesnis už 1,0, struktūra deformuojasi, bet vis tiek lieka perovskitinė, pvz.,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $t = 1,06$ . Esant didesniems nukrypimams nuo  $t = 1,0$ ,  $B$  jonas yra per didelis, jo koordinacinis skaičius turi būti mažesnis, todėl struktūra visiškai pasikeičia, pvz.,  $\text{BaSiO}_3$ , kuriame Si yra tetraedrinėje apsuptyje. Kai  $0,85 < t < 0,90$ , pvz.,  $\text{GdFeO}_3$ , taip pat atsiranda struktūrinė deformacija ( $A$  katijonas yra per mažas, jo koordinacinis skaičius nuo 12 sumažėja iki 8) (3 pav.). Kai  $t < 0,85$ ,

deformuoto perovskito struktūra yra nestabili,  $A$  katijonas yra per didelis. Pavyzdžiui,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  (ilmenito) struktūros skiriasi nuo perovskito, katijonai abiejose tuštumose yra išsidėstę oktaedriškai (4 pav.) [84].



3 pav. Kristalinė  $\text{GdFeO}_3$  struktūra.



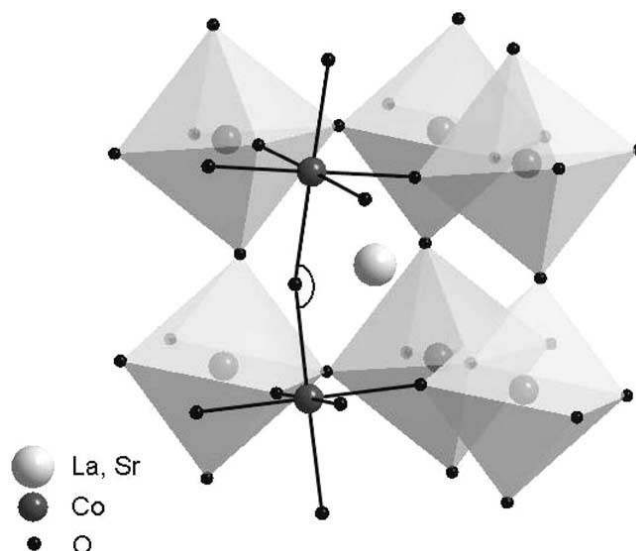
4 pav. Ilmenito ( $\text{FeTiO}_3$ ) kristalinė struktūra.

Idealiu atveju struktūra yra kubas, bet dažniausiai ji yra iškreipta [80]. Struktūros deformacijos atsiranda vėsinant aukštos temperatūros kubines struktūras – išsikreipia oktaedrai (nes  $A$  ir/ar  $B$  atomai neatitinka jiems skirtų padėčių dydžių), bet nepakinta jungtys (ryšiai) tarp jų. Tokios medžiagos yra įdomių savybių ir naudingos. Pavyzdžiui,  $\text{BaTiO}_3$  struktūra sudaryta iš  $\text{TiO}_6$  oktaedrų, susijungusių viršūnėmis, o  $\text{Ba}$  užima tuštumas. Bario titanatui tokia struktūra būdinga, esant  $t > 120$  °C. Šioje struktūroje krūviai pasiskirstę simetriškai ir medžiaga neturi savojo dipolio momento. Kai temperatūra žemesnė negu 120 °C, vyksta fazinis virsmas – struktūra tampa nekubinė:  $\text{TiO}_6$  oktaedrai tampa nesimetriškai, nes  $\text{Ti}^{4+}$  šiek tiek pasislenka deguonies jonų atžvilgiu.  $\text{Ti-O}$  ryšys yra 1,95 Å, jei 0,1 Å poslinkis įvyksta visoje medžiagoje, tai yra visuose oktaedruose, kartu vyksta ir spontaniška poliarizacija – medžiaga virsta feroelektriku. Feroelektrike kiekvienas oktaedras yra poliarizuotas. Veikiant išoriniu elektriniu lauku, dipoliai orientuojasi. Kai visi dipoliai tampa orientuoti elektrinio lauko kryptimi, pasiekama įsotinio poliarizacija.  $\text{TiO}_6$  dipoliai savaime išsidėsto lygiagrečiai vienas kitam, ir susidaro domeninė struktūra. Domene visi dipoliai yra išsidėstę lygiagrečiai,

tačiau skirtinguose domenuose dipoliai nebūtinai yra lygiagretūs. Domenai gali būti skirtingo dydžio, bet paprastai jie yra nuo dešimčių iki šimtų angstromų.

Feroelektrinė būseną dažniausiai būna žemoje temperatūroje, nes kylant temperatūrai, padidėja šiluminis judėjimas, kuris suardo jonų poslinkius oktaedruose, tai yra domeno struktūrą. Temperatūra, esant kuriai suyra domeno struktūra, vadinama Kiuri temperatūra  $T_C$ . Svarbu turėti feroelektriką, kurio  $T_C$  yra artima kambario temperatūrai, pavyzdžiui,  $\text{BaTiO}_3$   $T_C = 120^\circ\text{C}$ , kuri yra per aukšta praktiniam panaudojimui.  $T_C$  galima sumažinti dalį  $\text{Ba}^{2+}$  pakeitus  $\text{Sr}^{2+}$  (sumažėja elementarioji gardelė), o dalį  $\text{Ti}^{4+}$  pakeitus  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ .

Viena iš pagrindinių perovskitinės struktūros savybių yra galimybė įterpti katijonų pakaitus, todėl junginių grupių su skirtingais katijonais  $A$  padėtyje ( $A_xA'_{1-x}BO_3$ ), su skirtingais katijonais  $B$  padėtyje ( $AB_xB'_{1-x}O_3$ ) ir su pakaitais abiejose katijonų padėtyse ( $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ ) įvairovė yra didelė [4, 80, 85].  $\text{LnMO}_3$  chemines savybes pirmiausia gali nulemti  $B$  padėtyje esantis katijonas  $M$ , ir keičiantis katijonas (pakaitas)  $A$  padėtyje. Beje, pakaito koncentracija taip pat svarbi, pvz.,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  elektrinis laidumas ir deguonies nestechiometriškumas keičiasi kintant Sr koncentracijai [86]. Stronciu pakeistų lantano kobaltatų struktūra pateikta 5 paveiksle.



5 pav. Kristalinė romboedriškai iškreipto perovskitinio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x < 0,5$ ) struktūra [87].

## 1.2. Perovskitinių junginių savybių apžvalga

Didelė grupė trinarių panašios struktūros junginių pavadinti gamtinio mineralo perovskito ( $\text{CaTiO}_3$ ) vardu. Kaip jau buvo minėta, šios struktūros cheminė formulė yra  $\text{ABX}_3$ , čia  $A$  ir  $B$  vietose yra skirtingų dydžių katijonai, o  $X$  – anijonas.

Dėl unikalių elektrinių ir magnetinių savybių šio tipo oksidai labai plačiai taikomi: perovskitinis  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  yra aukštatemperatūris superlaidininkas, perovskitinis  $\text{BaTiO}_3$  – feroelektrikas ir pjezoelektrikas [88], perovskitinis  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) – pjezoelektrikas [89, 90], perovskitinis  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  – magnetovaržinė medžiaga, perovskitinis  $\text{YAlO}_3$  naudojamas kietojo kūno lazeriuose ir įvairiose liuminescencinėse sistemose, perovskitinis  $\text{SrTiO}_3$  – kaip puslaidininkinis jutiklis, pakeistas perovskitinis  $\text{LaGaO}_{3-\delta}$  yra deguonies jonų laidininkas, pakeistas perovskitinis  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  – protonų laidininkas, perovskitinis  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$  naudojamas kaip katalizatorius, katodinė medžiaga [80],  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  yra efektyvus elektrokatalizatorius kuro elementuose [91, 92].  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$  ir  $\text{Y}_{0,5}\text{Er}_{0,5}\text{AlO}_3$  medžiagos taip pat yra perspektyvios lazerių gamyboje,  $\text{LaGaO}_3$  ir  $\text{NdGaO}_3$  – geros pamatinės medžiagos aukštatemperatūrėms superlaidžioms plėvelėms (HTSC) dengti [93].

Perovskito struktūros oksidai su retųjų žemių ir pereinamaisiais metalų elementais ( $\text{LnMO}_3$ ,  $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$  ir kt.) yra vis labiau tiriama dėl galimybės juos pritaikyti heterogeninėje katalizėje, technologiniuose bei cheminiuose jutikliuose [94–97]. Šie junginiai ir jų kietieji tirpalai dėl didelio elektrocheminio aktyvumo katodinėse reakcijose taip pat naudojami aukštatemperatūrėms keraminėms membranoms gaminti ir kaip elektrodinės medžiagos oksidų kuro elementuose [96]. Kuro elementai efektyviai gamina energiją, ribodami šiltnamio dujų emisiją – taip saugoma gamta. Šie įrenginiai yra labai paprasti. Kuro elemento baterija susideda iš tankaus elektrolito (keramikos), tai yra oksido-jonų ir/ar protonų laidininko, su dviem prijungtais elektrodais – anodu ir katodu, kur vyksta elektrocheminės reakcijos (kuro

oksidacija ir deguonies redukcija) ir gaminama elektros energija. Anodui ir katodui yra keliami šie reikalavimai: didelis elektroninis bei joninis laidumas, terminis ir cheminis stabilumas, pakankamas aktyvumas ir katalitinis aktyvumas [98].

Pereinamųjų metalų perovskito struktūros oksidai yra perspektyvi medžiaga termoelektriniams prietaisams, dirbantiems aukštoje temperatūroje [99]. Termoelektriniai prietaisai šilumą gali tiesiogiai paversti į elektros energiją. Geoterminės arba saulės kaitros panaudojimas kaip energijos šaltinis termoelektriniam generatoriui yra patraukli ir aplinką tausojanti (be šiltnamio dujų emisijos) idėja gaminti elektros energiją. Termoelektriniai konverteriai nepriklauso nuo mechaninių ar cheminių virsmo procesų. Jiems veikiant neišskiriama jokių medžiagų, dirba tyliai ir yra ilgaamžiai. Pagamintos elektros energijos kiekis priklauso nuo prietaiso termoelektrinio virsmo efektyvumo ir temperatūros kaitos. Tiesioginis šiluminės energijos pavertimas į elektrą susijęs su elektronų transporto reiškiniu ir siejasi su Zėbeko efektu. Termoelektrinė jėga apibūdinama kaip entropija (arba karštis) pernešama elektronų. Kaip termoelektrinę medžiagą su dideliu Zėbeko koeficientu (600 mV/K kambario temperatūroje) galėtume paminėti  $\text{LaCoO}_3$  [99].

$\text{LaFeO}_3$  ir  $\text{LaNiO}_3$  pritaikyti hidrokarbonatams skaidyti [100, 101]. Katalitinis aktyvumas šiose medžiagose priklauso nuo oksido savitojo paviršiaus ploto. Dalelių augimui įtakos turi sukepinimo temperatūra ir sintezės trukmė, todėl, norint gauti didelio katalitinio aktyvumo medžiagas, svarbu surasti žemos temperatūros sintezės būdą [102]. Kai kurie pereinamųjų metalų turintys perovskitiniai oksidai efektyviai katalizuoja CO ir  $\text{CH}_4$  oksidaciją,  $\text{NO}_x$  redukciją [103, 104], pavyzdžiui,  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) katalizuoja CO oksidaciją (iš jų geriausias katalizatorius –  $\text{LaCoO}_3$ ) [105, 106].

Tyrimai parodė, kad katalitinės savybės priklauso nuo perovskitinių medžiagų paruošimo būdo. Nuo sintetamos medžiagos terminio apdorojimo priklauso deguonies nestechiometriškumas ir pereinamojo metalo, kuris lemia adsorbciją ir reakciją paviršiuje, oksidacijos laipsnis. Perovskitų katalitinės savybės taip pat priklauso nuo struktūrinių fazės pokyčių, kuriuos lemia



pakaitai. Fazėms keičiantis katalitinės savybės yra geriausios, nes struktūrai persitvarkant atsiranda daug paviršiaus defektų.  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  junginio CO oksidacijos maksimumas pasiekiamas heksagoninei gardelei virstant į kubinę, kai  $x = 0,05$  [107].

Kai kurie perovskitai yra deguonies jonų laidininkai. Joninis laidumas susijęs su deguonies vakansijomis struktūroje. Deguonies vakansijos koncentracija priklauso nuo  $A$  ir  $B$  katijonų oksidacijos laipsnių sumos.  $\text{ABO}_3$  junginyje pakeičiant  $A$  ir/ar  $B$  mažesnio oksidacijos laipsnio katijonu, deguonies vakansijų koncentracija, kartu ir joninis laidumas, didėja. Perovskitams būdingas mišrusis (joninis ir elektroninis) laidumas. Norint pasiekti norimą laidumą, įterpiami pakaitalai  $A$  ir/ar  $B$  padėtyje. Pavyzdžiui,  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  yra mišrusis laidininkas. Laidumas didinamas La pakeičiant mažesnio oksidacijos laipsnio katijonais, tai yra puslaidininkis  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (kai  $x \sim 0,25$ ) virsta metalu [108, 109]. Perovskitais, turinčiais didelį mišrųjį – joninį ir elektroninį – savitąjį laidį, susidomėta ir dėl jų pritaikymo deguonies jutikliuose [110, 111]. Mišrieji laidininkai yra svarbūs tobulinant deguoniui pralaidžias membranas (OPM) [112–114]. Mišrieji laidininkai pranašesni už joninius, pavyzdžiui, itrio oksidu stabilizuotą cirkonio oksidą (YSZ), nes elektronams pereiti nereikia išorinės grandinės ar elektrodų. Patalpinus mišrųjį laidininką į sistemą su kintamu deguonies daliniu slėgiu, deguonis akimirksniu pereis per membraną iš aukšto slėgio pusės į žemo slėgio pusę. Tokios membranos gali būti naudojamos gryno deguonies iš oro gamyboje ir  $\text{H}_2$  ir CO sintezėje iš gamtinių dujų. Membrana, be didelio elektroninio ir joninio laidžio, dar turi būti patvari oksidinėje bei redukcinėje aplinkoje, mechaniškai stipri, kad nesuirėtų ją ruošiant ir montuojant, jos medžiaga turi būti tanki – dažniausiai  $> 92\%$  teorinio tankio. Nuo membranos atsparumo darbinėje temperatūroje priklauso jos eksploatavimo trukmė.

$(\text{La,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$  keramikai būdingas didelis joninis ir elektroninis laidis, taip pat stabilumas, todėl gali būti pritaikomos OPM gaminti. Gerai ištirtos šių junginių elektrinės ir struktūrinės savybės [115–117], mechaninės savybės bei junginių sintezės būdai [118–123]. Vienas svarbiausių reikalavimų,

keliamų medžiagoms, iš kurių gaminami SOFC ir OPM, – jos turi būti tam tikro tankio ir mikrostruktūros. Norint selektyviai atskirti dujas, deguoniui pralaidžios membranos turi būti pagamintos iš tam tikro tankio medžiagos. Didelio tankio taip pat reikia elektrolitui ir oksidų kuro elementų sujungimams, o, kad vyktų dujų transportas, katodas su anodu turi būti akyti (porėti) [124]. Kontroliuoti keraminių medžiagų tankį ir mikrostruktūrą galima parinkus tam tikrą paruošimo būdą. Nuo sintezės metodo priklauso dalelių dydis, dalelių dydžio išsibarstymas ir fazės sudėtis. Vienas iš seniausiai naudojamų yra kietafazių reakcijų metodas, vėliau pradėti naudoti skysčių cheminiai metodai, kai sudedamosios dalys (reagentai) maišomos atominiam lygmenyje. Vienu iš tokių būdų esant žemesnei negu kietafazių reakcijų metodo sintezės temperatūrai buvo gautos mažesnės dalelės [125].

Kontroliuoti sudedamąsias dalis (reagentus) sudėtinga, ypač kai būtina pakeisti (įterpiant kitą joną)  $A$  ir/ar  $B$  padėtyje esančius jonus.  $A/B$  santykio nuokrypio (nuo 1) sunku išvengti ir nuo to labai priklauso sintetinės fazės sudėtis, medžiagos sukepinimas ir galiausiai gaunamos medžiagos mikrostruktūra. Dažnai  $A$  ar  $B$  padėtyje esančių jonų perteklius yra naudingas ir tai gali sudaryti palankias sąlygas nestechiometriniam junginiui susintetinti, nes išvengiama kitų antrinių fazių susidarymo. Pavyzdžiui,  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  yra deguonies perteklinis perovskitas. Dėl deguonies pertekliaus susidaro katijonų vakansijos. Kaitinant  $\delta$  mažėja, todėl ir katijonų vakansijų koncentracija mažėja. Katijonų vakansija taip pat gali susidaryti keičiant  $\text{La/Mn}$  santykį. J. A. M. van Roosmalen ir kt. [126] tyrinėjo katijonų santykio efektą sintetinant  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ . Buvo gautas  $\text{La}$  deficitinis junginys, rodantis, kad didėjant  $\text{La}$  vakansijų koncentracijai didėja ir medžiagos sutankinimo greitis. Esant  $\text{Mn}$  vakansijoms, tankis didėja lėčiau. Autoriai padarė išvadą, kad  $\text{La}$  difuzija yra greitį ribojanti stadija  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$  sintezėje. Kai  $\text{La}$  pakeičiamas stronciu, defektai keičiasi. Katijonų vakansijas lemia deguonies kiekis.  $\text{La}^{3+}$  pakeitus stronciu ( $\text{Sr}^{2+}$ ), deguonies kiekis sumažėja,  $A$  vakansijų koncentracija taip pat. Įterpus  $\text{Sr}$ , reikia aukštesnės sintezės temperatūros, bet šiuo atveju nėra svarbus jono spindulio efektas, nes  $\text{La}^{3+}$  ir  $\text{Sr}^{2+}$  yra labai panašaus dydžio

(jonų spinduliai beveik vienodi). Tačiau La pakeitus kalciu ar bariu, jono spindulys tampa svarbiu parametru.  $(\text{La,Ba})\text{MnO}_{3-\delta}$  reikia sintetinti aukštesnėje temperatūroje negu  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$ , o  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_{3-\delta}$  – žemesnėje, nes  $r(\text{Ca}^{2+}) < r(\text{Sr}^{2+}) < r(\text{Ba}^{2+})$ , tai yra mažesnis spindulys padidina  $A$  katijonų difuziją ir sintezę paspartėja. Panašų darbą atliko A. Chakraborty su bendraautorais [127]. Kad pagerėtų sintezės produkto savybės bei sintezės sąlygos, jie į  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  pridėjo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Buvo įrodyta, kad  $\text{Bi}^{3+}$  jonai patenka į La gardelę ir padidina  $A$  katijonų difuziją, todėl padidėja ir sukepinimo greitis.

Norint gauti norimą medžiagos mikrostruktūrą, pasirenkama tam tikra sukepinimo temperatūra ir atmosfera. Antrinės (priemaišinės) fazės gali lemti mechanines savybes. Defektai, pavyzdžiui, didelės poros ar įtrūkiai, sumažina medžiagos tvirtumą, todėl jų reikia vengti [128]. Funkcinės medžiagos savybės labiausiai priklauso nuo cheminės sudėties, todėl mikrostruktūra, pavyzdžiui, dalelių dydis, jas mažai įtakoja. Tačiau dalelių porėtumas, jų dydžio vidurkinis pasiskirstymas ir fazės sudėtis yra svarbūs parametrai ir funkcinėms savybėms.

$(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$  junginių mechaninės savybės nagrinėtos dėl galimybės šias medžiagas pritaikyti elektrodais kietojo kuro elementuose, kur būtinos tinkamo mechaninio atsparumo medžiagos. Kylant temperatūrai  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$  junginių atsparumas mažėjo nuo 162 MPa (kambario temperatūroje) iki 55 MPa (900 °C temperatūroje) [129]. Ta pati tendencija pastebėta ir  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$  junginiuose, kurių mechaninis atsparumas sumažėjo nuo ~150 MPa (kambario temperatūroje) iki ~100 MPa (600–1000 °C temperatūrų intervale). Įtrūkių tamprumas mažėjo taip pat, – 2,2–2 MPa·m<sup>1/2</sup> (kambario temperatūroje) ir ~1 MPa·m<sup>1/2</sup> (400–600 °C temperatūrų intervale). Jungo modulis sumažėjo nuo 190 GPa (kambario temperatūroje) iki ~120 GPa (500 °C temperatūroje). Mechaninių savybių silpnėjimas buvo susietas su fazių virsmis iš monoklininės gardelės į romboedrinę 500°C temperatūroje. C. M. D'Souza ir N. M. Sammes [130] ištyrė  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_{3-\delta}$  mechanines savybes ir pastebėjo, kad mechaninis atsparumas sumažėjo nuo 164 MPa kambario temperatūroje iki 109 MPa 400 °C temperatūroje. Tai jie susiejo su ortorombinės gardelės virsmu į

romboedrinę 150–250 °C temperatūrų intervale. Aukštesnėje kaip 400 °C temperatūroje atsparumas vėl pradėjo didėti: iki 150 MPa 800 °C temperatūroje ir iki 222 MPa 1000 °C temperatūroje. Tokį atsparumo padidėjimą autoriai aiškino deguonies stochiometrijos ir kristalinės simetrijos pokyčiais kylant temperatūrai.

Didesnio jono spindulio elementai, pavyzdžiui, La, reaguoja su kitais kietojo kuro elementų komponentais, pavyzdžiui, YSZ elektrolitais, ir susidaro stabilūs mažai laidūs junginiai, pavyzdžiui,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ir  $\text{SrZrO}_3$ . Perovskitiniuose  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; 0,0 \leq x \leq 0,5$ ) susidaro nepageidaujami pirochlorai ( $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), kai Ln jono spindulys yra mažesnis nei La, pavyzdžiui,  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ir  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [131]. Kai  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ , o įterpto stroncio kiekis  $\sim 30\%$  ( $x = 0,3$ ), reaguojant  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ir YSZ produktas nesusidarė net aukštoje temperatūroje (1400 °C). Darbo autorių nuomone, norint suderinti  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ir YSZ, reikia didesnio Sr kiekio ir didesnio atominio skaičiaus lantanoido. Elektrinio laidžio, nuo kurio gali stipriai priklausyti elektrodo reakcijos poliarizacija, vertės lygios 200 S/cm (1000 °C) visiems  $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  junginiams. Dėl didelio elektrinio laidumo, žemo reaktyvumo ir gero suderinamumo su YSZ tinkamiausios elektrodinės medžiagos deginant CO yra  $\text{Pr}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  ir  $\text{Nd}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .

Taigi, daugelyje sistemų, A ar/ir B padėtyje įterpus pakaitus, siekiama gauti reikiamų funkcinių savybių. Dažnai į A padėtį yra įterpiamas Ca arba Sr.  $\text{CaO}-\text{Co}_2\text{O}_3$  sistemoje [132] 1:1 perovskito fazė yra nestabili ir stabilūs trinariai oksidai susidaro tik esant žemesnei negu 1026 °C temperatūrai.  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  ir  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  yra stabilūs atitinkamai iki 1026 °C ir 926 °C temperatūros. Aukštesnėje kaip 1026 °C temperatūroje susidaro tik CaO ir CoO.  $\text{SrO}-\text{Co}_2\text{O}_3$  sistemoje susidaro rudasis mileritas (*angl.* brownmillerite) –  $\text{SrCoO}_{2,5\pm\delta}$ , kuris yra stabilus esant aukštesnei kaip  $\sim 900$  °C temperatūrai, o perovskitinė struktūra stabilizuojasi, kai deguonies dalinis slėgis yra didesnis už atmosferinį deguonies slėgį. Žemesnėje negu 900 °C temperatūroje  $\text{SrCoO}_{2,5\pm\delta}$  skyla į  $\text{Sr}_5\text{Co}_6\text{O}_{15}$  ir CoO [133, 134],  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_7$  yra stabilus [135].

Stechiometrinio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  kristalinė struktūra priklauso nuo stroncio kiekio. Didėjant Sr kiekiui, struktūra iš ortorombinės ( $Pnma$ ) ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) per romboedrinę ( $R\bar{3}c$ ) ( $0,4 \leq x \leq 0,7$ ) virsta į kubinę ( $Pm\bar{3}m$ ) ( $0,8 \leq x \leq 1,0$ ).  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  kristalinė simetrija didėja didėjant deguonies nestechiometriškumui kambario temperatūroje [136]. Kylant temperatūrai atsiranda atitinkami fazių virsmai. Ortorombinis-romboedrinis fazių virsmas  $\text{LaFeO}_3$  pastebėtas 980–987 °C temperatūroje [137, 138]. A. Fossdal ir kt. [139] pastebėjo, kad  $\text{LaFeO}_3$  ir  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$  ortorombinis-romboedrinis fazių virsmas mažėjo didėjant Sr kiekiui.  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$  ir  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  romboedrinis-kubinis fazių virsmas mažėjo didėjant Sr kiekiui ir mažėjant daliniam deguonies slėgiui. Young Rang Uhm [140] nustatė, kad  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{FeO}_{3-\delta}$  kristalinė struktūra yra ortorombinė, o  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$  – kubinė ir kad šie junginiai yra silpni feromagnetikai.

Apibendrinus kitų autorių darbus, galima teigti, kad antrinės (priemaišinės) fazės, gautos pridėjus pakaitalų (priedų), taip pat atsiradus katijonų stochiometrijos nuokrypiams, yra svarbios sintetinant perovskitus. Antrinės fazės dažnai susidaro specialiai, bet kartais ir klaidingai (netinkamai) kontroliuojant sudėtį, gaunami ne tokie rezultatai, kokių tikėtasi. Siekiant išvengti nepageidaujamų rezultatų, pavyzdžiui anomalaus dalelių augimo, garavimo ir/ar paburkimo, būtina kruopščiai kontroliuoti sudėtį, sintezės temperatūrą ir priedų kiekį.

### ***1.2.1. Perovskitinių aluminatų fizikinės ir cheminės savybės***

Daugumos aluminatų fizikinės savybės priklauso nuo junginio kristališkumo laipsnio, kristalitų dydžio, jų tolygaus pasiskirstymo fazėje [61]. Nanokristalinės medžiagos pasižymi unikaliomis fizikinėmis savybėmis – ypatingu mechaniniu atsparumu, mažesniu šiluminio plėtimosi koeficientu, skirtingomis fizikinių savybių temperatūrinėmis priklausomybėmis,

nevienodomis optinėmis savybėmis ir t.t. Todėl nanokristalinės medžiagos yra labai perspektyvios ateities elektronikos pramonėje.

Perovskito struktūros oksidai turi įdomių magnetinių ir elektrinių savybių. Tokios savybės ypač išryškėja pakeistuose aluminatuose, tai yra junginiuose, kuriuose dalis lantanoido yra pakeista skirtingo oksidacijos laipsnio elementu. Šiems tikslams sėkmingai panaudoti šarminių žemių metalai [141]. Pasirodo, kad tokių mišrių metalų oksidų fizikinės savybės priklauso ne tik nuo jų grynumo, bet ir nuo pasirinkto sintezės metodo.

Perovskitinių aluminatų technologinis panaudojimas yra labai įvairus – nuo optinių sistemų iki katalizatorių. Elektronikos pramonėje plačiai naudojami įvairūs lantanoidų perovskitiniai aluminatai. Pavyzdžiui,  $\text{LaAlO}_3$  plėvelės naudojamos kaip epitaksiniai buferiniai sluoksniai ant įvairių padėklų. Tokie buferiniai sluoksniai pagerina nusodinamų perovskitinių plonų plėvelių – superlaidininkų, feroelektrikų, magnetorezistorinių oksidų ir kt. adheziją, homogeniškumą ir fizikines savybes [142–144]. Epitaksiniai buferiniai sluoksniai ir padėklai, ant kurių jie nusodinami, turi būti chemiškai suderinami, tai yra turi atitikti jų kristalinės gardelės parametrai bei šiluminio plėtimosi koeficientai. Taip pat neturi vykti jokių fazinių virsmų plėvelių augimo ir prietaiso eksploatacijos temperatūrinuose intervaluose.

Pritaikant gaminius elektronikos pramonėje, dažnai pageidaujama, kad buferiniai sluoksniai būtų žemos dielektrinės skvarbos. Pavyzdžiui,  $\text{LaAlO}_3$  yra chemiškai suderinamas su gerai žinomu superlaidžiu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  oksidu, kurio sandaroje yra perovskitinės struktūros fragmentų. Kadangi šių junginių kristalinių gardelių neatitikimas yra labai nedidelis,  $\text{LaAlO}_3$  ant šio superlaidininko gali sudaryti epitaksinį buferinį sluoksnį. Be to,  $\text{LaAlO}_3$  būdinga maža dielektrinė skvarba. Panaudojus tokį buferinį pasluoksnį, gali būti auginamos įvairios superlaidininkų heterostruktūros [18, 145].

M. Chroma su bendraautorais [22] gavo vienfazį  $\text{LaAlO}_3$ , susintetinę jį vandeniniu zolių-gelių būdu (kompleksus sudarančiu reagentu naudojant 1,2- etandiolį) ir iškaitinę 1000 °C temperatūroje. Jie pirmieji susintetino perovskito struktūros stronciu pakeistus lantano aluminatus  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlO}_{3-\delta}$  ( $x \leq 0,50$ ). Po

10 valandų kaitinimo 1000 °C temperatūroje gauti nuo ~ 500 nm iki 25 μm dydžio kristalitai.

LaAlO<sub>3</sub> junginio fazinis virsmas vyksta 544 °C temperatūroje – jis struktūriškai transformuojasi iš ortorombinės struktūros, kuri yra stabilesnė žemesnėje temperatūroje, į aukštoje temperatūroje stabilią kubinę struktūrą [146]. Atlikus plastinių deformacijų testą nuo kambario iki 700 °C temperatūros, taip pat buvo pastebėta ortorombinės struktūros LaAlO<sub>3</sub> monokristalų plastinė anizotropija [20].

Analogiškas fazių virsmas būdingas ir retųjų žemių elementų aluminatams bei jų mišriesiems analogams, pavyzdžiui, La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub>. Kambario temperatūroje jiems būdinga ortorombinė perovskito tipo struktūra. Aukštesnėje temperatūroje vyksta ortorombinis-kubinis fazinis virsmas. Pastebėta tiesioginė koreliacija tarp fazinio virsmo temperatūros ir prazeodimio kiekio aluminatė: didėjant Pr kiekiui junginyje, struktūrinės transformacijos temperatūra irgi didėja [11].

Perovskito struktūros itrio aluminatas (YAlO<sub>3</sub>, YAP) naudojamas kietojo kūno lazeriuose ir įvairiose liuminescencinėse sistemose [16]. Šis junginys, palyginus su kitomis oksidinėmis matricomis, turi aukštesnį poliarizacijos laipsnį ir ilgesnę tarnavimo trukmę [17]. Be to, perovskito struktūros YAlO<sub>3</sub> būdingi maži dielektriniai nuostoliai mikrobangų srityje, jis yra gerų mechaninių savybių ir chemiškai patvarus [147].

Ištirtas YAlO<sub>3</sub> cheminis stabilumas aukštoje temperatūroje, tyrimus atliekant skirtingose atmosferose [148]. Nustatyta, kad 1650 °C temperatūroje, nepriklausomai ar esant oro atmosferai, ar vakuumui, YAP yra chemiškai stabilus, o CO dujų atmosferoje YAP skyla.

Itrio aluminatas, kai Al<sup>3+</sup> dalinai pakeičiami Cr<sup>3+</sup> jonais, dėl žalios-mėlynos-violetinės spalvų absorbcijos regimosios šviesos spektre yra raudonos spalvos pigmentas. Ši absorbcija susijusi su YAlO<sub>3</sub> perovskito struktūros stipriu kristalinio lauko efektu. Dėl tokios struktūros pigmentas labai atsparus kaitrai (lydymosi temperatūra ~ 1950 °C), gerų optinių savybių (didelis lūžio rodiklis) ir pakankamai stabilus silikatinėse medžiagose,

pavyzdžiui, keramikoje. F. Matteucci su bendraautoriais [149] tyrė raudonojo perovskitinio pigmento technologinio panaudojimo galimybes skirtingose keramikos glazūrose ir porceliano dirbiniuose. Darbe buvo vertinti spalvos, fazės sudėties, neištirpusio pigmento kiekio, pigmento dalelių ir stikliškosios fazės ribų mikrostruktūros pokyčiai. Autorių nuomone, raudonasis perovskitinis pigmentas  $YAl_{1-x}Cr_xO_3$  yra stabilus daugelyje keramikų ir suteikia joms gražią spalvą.

Taip pat buvo susintetintas perovskito kristaline struktūra pasižymintis junginys, kurio cheminė sudėtis artima špinelio junginiams  $Ba_{2-x}Sr_xAl_4O_{9-\delta}$  ( $x = 0,0-0,4$ ). Šis junginys pasirodė esąs geras laidininkas, o pats laidumas priklausė nuo pakaito koncentracijos. Maksimali elektrinio laidžio vertė nustatyta, kai  $x = 0,2$ . Natūralu, kad  $Ba_{1,8}Sr_{0,2}Al_4O_{9-\delta}$  junginio elektrinis laidis priklausė ir nuo temperatūros: 700 °C temperatūroje jo vertė 0,08 S/cm, o 800 °C – 0,28 S/cm. Straipsnio autoriai teigė, kad tokio tipo keraminiai laidininkai gali būti panaudoti kietojo kūno joniniuose prietaisuose [150].

Retųjų žemių metalų medžiagos yra įdomios branduolinėse technologijose. Gadolinio aluminatas – geras jonų laidininkas, jo terminis laidumas tirtas naudojant lazerio blyksnį ~ 377–1127 °C temperatūros intervale [151]. Perovskitinių aluminatų sistemos yra pigesnės, stabilesnės negu  $LaGaO_3$  pagrindu sudarytos elektrolitinės sistemos. Didžiausią joninių laidžių turėjo  $La_{0,9}Sr_{0,1}Al_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$ , kurio bendrasis laidis  $0,7 \cdot 10^{-2}$  S/cm (800 °C) [152].

Citratiniu geliu metodu paruoštų nepakeisto ir kalciu pakeisto  $Gd_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$  ( $x=0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25$  ir  $0,30$ ) fazių pokyčius ir elektrinį laidumą tyrė A. Sinha ir bendraautoriai [153]. XRD duomenimis, 1000 °C ir 1200 °C temperatūroje susidarė ortorombinės kristalinės gardelės gadolinio aluminatas [PDF 46–395], nors šios fazės formavimasis prasidėjo jau 800 °C temperatūroje. Kalciu pakeistuose junginiuose, įterpus daugiau kaip 15% Ca ( $x > 0,15$ ) ir iškaitinus iki 1400 °C, susidarė priemaišinių fazių, tai yra, kai  $x = 0,2-0,3$ , susiformavo  $CaGdAl_3O_7$  fazė [PDF 50–1808], kai  $x = 0,3$ , –  $CaGdAl_3O_7$  ir neatpažinta fazė. Nepakeisto gadolinio aluminato SEM



rezultatai patvirtino XRD rezultatus – nesusidarė antrinės fazės, susidarė porėtos 4 μm dydžio nevienodos dalelės. Kai  $x = 0,15$ , SEM nuotraukoje matyti vienodos ~ 1,5 μm dydžio dalelės – priemaišinių fazių nesusidarė. Kai  $x = 0,2$ , matyti tamsių ir šviesių dėmių pasiskirstymas (tamsi dėmė – mažesnio atominio skaičiaus elementas, tai yra Ca ir Al, šviesi – didesnio – Gd). Tai rodo, kad atsirado priemaišinių fazių arba porų. Pagrindinės fazės dalelių dydis 1,5 μm, o antrinių (priemaišinių) – ~ 3 μm. Kai  $x = 0,25$ , SEM rodo dviejų antrinių (priemaišinių) fazių susidarymą.  $GdAlO_3$  1000 °C temperatūroje bendrasis laidis buvo  $1,32 \cdot 10^{-3}$  S/cm, su 15% Ca elektrinis laidis siekė 0,057 S/cm esant tai pačiai temperatūrai. Autorių nuomone, gadolinio aluminatai gali būti priskirti prie perovskitinių greitųjų jonų laidininkų.

Taip pat tirta  $CeAlO_3$  kristalinė struktūra [15]. Autoriai pastebi, kad cerio aluminate  $Ce^{3+}$  jono spindulys sudaro kitokią ryšių sistemą nei gretimi lantanoidai lantano ir praeodimio aluminatuose. Tolerancijos parametras ( $t$ )  $LaAlO_3$  yra 1,009,  $t(PrAlO_3) = 0,994$ , o  $CeAlO_3$  yra 1,001, kuri galima būtų priskirti idealiam kubiniam perovskitui, bet  $CeAlO_3$  kristalinė struktūra yra tetragoninė. P. M. Woodward [154] tyręs energijų stabilumą teigia, kad jis mažėja  $ABO_3$  perovskituose mažėjant katijono  $A$  krūviui. Tai gali paaiškinti, kodėl romboedrinė struktūra atsiranda  $A^{3+}B^{3+}O_3$  tipo perovskituose, bet retai pastebima  $A^{2+}B^{4+}O_3$  tipo perovskituose. Taigi, paprasčiausi perovskitai yra sudėtingos struktūros.

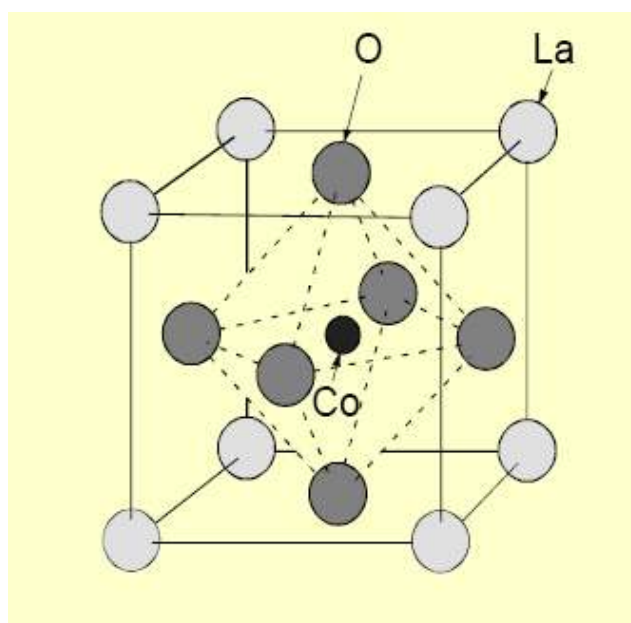
Perovskitinių aluminatų platus panaudojimas įvairiose pramonės srityse neabejotinai suaktyvina naujų, ekologiškai švarių, pigių sintezės metodų šiems junginiams gauti paiešką.

### ***1.2.2. Perovskitinių kobaltatų fizikinės ir cheminės savybės***

Papildant jau minėtas pritaikymo, taip pat ir saulės energijos pavertimą į elektros energiją termoelektriniais keitikliais, galimybes, aktualu atrasti naujų medžiagų. Efektyviai konversijai šilumos energiją verčiant elektros energija, reikia termoelektrinių medžiagų, kurių Zėbeko koeficiento skaitinė vertė didelė,

didelis elektrinis laidumas ir mažas terminis laidumas. Taip pat jos turi būti termiškai ir chemiškai stabilios aukštoje temperatūroje ore. Intensyvūs tyrimai atliekami ieškant termoelektrinių medžiagų tarp pereinamųjų metalų oksidų. Iš jų labiausiai domimasi kobalto oksidais dėl jų puslaidininkinio ir metalinio laidumo bei didelės Zėbeko koeficiento skaitinės vertės.

Lantano kobaltatas ( $\text{LaCoO}_3$ ) – perspektyvi medžiaga, nes kobaltas yra kintamo oksidacijos laipsnio elementas. Lantano kobaltato kristalinė struktūra pavaizduota 6 pav. [95].



6 pav. Lantano kobaltato struktūra.

$\text{LaCoO}_3$  – termoelektrinė medžiaga, turinti didelį Zėbeko koeficientą (600 mV/K kambario temperatūroje). Jos termojėga yra teigiama, nes kobaltas dalinai disproportionuoja:  $2\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$ . Nepaisant to, elektrinė varža yra aukšta, todėl mažėja konversijos efektyvumas. Pastebėta, kad elektrinis laidumas ir termoelektrinės savybės šioje sistemoje gali būti keičiamos, keičiant junginiuose kobaltą ir lantaną [99]. Pakeitimas stronciu kompensuojamas kobalto oksidacijos laipsnio pokyčiais (iš  $\text{Co}^{3+}$  į  $\text{Co}^{4+}$ ) ir deguonies vakansijų sukūrimu [155]. Be to, dalinis lantano pakeitimas stronciu

(ar/ir kalciu) pagerina medžiagos joninį savitąjį laidį ir termines savybes, ypač svarbias oksidų kuro elementų panaudojimui [95].

Lantano kobaltatai kambario temperatūroje yra  $R\bar{3}c$  erdvinės grupės.  $\text{CoO}_6$  oktaedrai šiek tiek skiriasi nuo idealaus kubinio perovskito struktūros oktaedrų [45, 156]. Stroncio ir kalcio pakaitai šiuose junginiuose sumažina romboedrinius nukrypimus. Kambario temperatūroje  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  didėjant  $x$  romboedro kampas mažėja. Kai  $x = 0,5$ , struktūra tampa kubine.  $\text{LaCoO}_3$  yra romboedrinis iki  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros, aukštesnėje kaip  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  – kubinis [157]. Virsmo temperatūra  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  junginiui yra  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , o  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$  –  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [158].

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  keramikos struktūra aukštoje temperatūroje yra ideali kubinė ( $Pm\bar{3}m$ ).  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje kubinė fazė virsta į žematemperatūrę romboedrinę ( $R\bar{3}c$ ) kambario temperatūroje, kai  $x = 0,5$  [159, 160].  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  junginio fazių virsmo temperatūra yra  $850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ . Vadinas, esant tam tikram Ca pakaito kiekiui, romboedriniai iškraipymai atsiranda kambario temperatūroje. Dėl mišraus laidumo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  medžiagos naudojamos deguoniui išskirti iš oro, CO ir  $\text{H}_2$  dujoms gaminti dalinės oksidacijos iš gamtinių dujų metu. Taip pat šio tipo medžiagos yra tiriamos norint jas pritaikyti katodams kietojo kuro elementuose gaminti arba kaip katalizatorius [161]. Tiriamos elektrocheminės savybės, mechaninis stabilumas [162].

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  keramikos mechaninės savybės taip pat tirtos darbuose [122, 157, 163]. Feroelastinė  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$  keramika kaitinant tampa paraelastinė  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, tai yra susiję su struktūros pokyčiais  $\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, kai romboedrinė struktūra virsta kubine. Gautas  $111\pm 18\text{ MPa}$  ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 98% teorinio tankio) ryšio stipris kambario temperatūroje, kuris mažėja kylant temperatūrai,  $2,2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  įtrūkių tamprumas, kuris  $300\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje sumažėja iki  $\sim 1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . N. Orlovskaya su bendraautoriais gavo  $76\text{ MPa}$  ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 90% teorinio tankio),  $151\text{ MPa}$  ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 100% teorinio tankio) ryšio stiprį kambario

temperatūroje, 7–9 GPa ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 90% teorinio tankio), 9–11 GPa ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 100% teorinio tankio) Vikerso kietis,  $0,73 \pm 0,08 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 90% teorinio tankio),  $0,98 \pm 0,09 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 100% teorinio tankio) įtrūkių tamprumą,  $112 \pm 3 \text{ GPa}$  ( $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_3$ , 100% teorinio tankio) Jungo modulį.

Katalitinis aktyvumas priklauso nuo paviršiaus ploto, kuris susijęs su dalelių dydžiu. Vienfaziai perovskitiniai romboedrinės struktūros  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,0, 0,4$ ) nanokatalizatoriai sintetinti, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį ( $\text{LaCoO}_{2,91}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{2,75}$  – 50–80 nm dydžio dalelės, paviršiaus plotas atitinkamai 26,4 ir 20,2 m<sup>2</sup>/g) ir mišriu būdu –hidroterminiu ir kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį ( $\text{LaCoO}_{2,94}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{2,78}$  – 80–200 nm dydžio vienodai pasiskirsčiusios dalelės, paviršiaus plotas 16–26 m<sup>2</sup>/g) [164]. Jų katalitinės savybės tirtos etilacetato bendra oksidacija. Iš rezultatų matyti, kad Co oksidacijos laipsnis yra +2 ir +3. Stroncio turinčiuose junginiuose padidėjo  $\text{Co}^{3+}$  ir deguonies vakansijų koncentracija, padidėjo deguonies, adsorbuoto ant paviršiaus žemoje temperatūroje, kiekis, pagerėjo oksidacinės-redukcinės savybės. Susintetintų katalizatorių katalitinės savybės, išskyrus  $\text{LaCoO}_{2,91}$ , tiesiškai priklausė nuo paviršiaus ploto.  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{2,78}$  pasižymėjo geriausia etilacetato oksidacija, nesusidarė dalinai oksiduotų produktų. Taigi, autorių nuomone,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  katalitinės savybės susijusios su struktūros defektu (deguonies vakansijų) koncentracija ir oksidacijos-redukcijos reakcijų galimybėmis.

Stronciu pakeistais retųjų žemių perovskitais  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  susidomėta dėl panaudojimo katodinėmis medžiagomis kietojo kuro elementuose [33–36] ir aukštatemperatūrėms membranoms gaminti [37, 38]. Šioms medžiagoms būdingos magnetinės savybės, taip pat stikliškumas [40–42] ir feromagnetizmas kambario temperatūroje [43–47, 165].

M. James ir kt. [96]  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  ir  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $x > 0,60$ ) junginius paruošė zolių-gelių metodu, iškaitino 1100 °C temperatūroje

deguonies atmosferoje (esant 1 atm slėgiui). XRD tyrimų duomenimis, susidarė deguonies deficitiniai junginiai, kurių struktūra, kai  $x = 0,90, 0,95$  ir  $Ln$  jonas didesnis už  $Sm^{3+}$ , kubinė ( $Pm\bar{3}m$ ).

Šiluminis laidumas, savitoji elektrinė varža ir Zėbeko koeficientas matuoti lantano kobaltatuose, kobaltą pakeitus nikeliumu [166]. Gauti  $LaCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  ( $0,02 \leq x \leq 0,30$ ) junginiai, sintezėje naudojant lantano, kobalto ir nikelio nitratų vandeninius tirpalus, kompleksus sudarančiu reagentu – citrinų rugštį. Gautų junginių struktūra buvo romboedrinė ( $R3c$ ). Jokių fazinių virsmų nepastebėta iki  $427\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Gardelės parametrai didėjo didinant Ni kiekį. Jam didėjant, savitoji elektrinė varža mažėjo dėl  $Co^{4+}$  jonų atsiradimo. Visų junginių terminis laidumas mažas:  $0,34\text{--}1\text{ W/mK}$  (iki  $927\text{ }^\circ\text{C}$ ). Pastebėta, kad kylant temperatūrai  $LaCo_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  ( $x = 0,00, 0,02, 0,05, 0,08, 0,20$ ) junginių Zėbeko koeficientas mažėjo.

$GdCoO_3$  ir  $NdCoO_3$  junginių Zėbeko koeficientas kambario temperatūroje yra didelis, todėl tiriamos jų termoelektrinės savybės [167]. C. Tealdi su bendraautoriais [168] išmatavo bendrąjį laidį  $NdCoO_3$  –  $\sim 20\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $Nd_{0,9}Na_{0,1}CoO_3$  –  $\sim 2 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $Nd_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$  –  $\sim 2 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Buvo gauti ortorombinės ( $Pnma$ ) struktūros junginiai, kurių jono spindulių  $A$  padėtyje vertės tokios:  $r_A(NdCoO_3) = 1,270\ \text{Å}$ ,  $r_A(Nd_{0,9}Na_{0,1}CoO_3) = 1,282\ \text{Å}$ ,  $r_A(Nd_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3) = 1,284\ \text{Å}$ . Autoriai pastebėjo, kad  $NdCoO_3$  ir  $Nd_{0,9}Na_{0,1}CoO_3$  terminės, struktūrinės ir elektrinės savybės yra analogiškos.  $Nd_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$  iš šių trijų junginių struktūra yra mažiausiai iškreipta, jo Zėbeko koeficientas mažesnis negu  $NdCoO_3$ . Autorių nuomone, kalciumu pakeistas neodimio kobaltatas yra tinkamesnis naudoti negu  $NdCoO_3$  ir  $Nd_{0,9}Na_{0,1}CoO_3$ .

$Sc^{3+}$  legiruoto  $SrCoO_{3-\delta}$  struktūrą, fazės stabilumą, elektrinį laidumą ir galimybę panaudoti katodu kieto kuro elementuose tyrė P. Zeng su bendraautoriais [169]. Įterpus didelį ( $0,745\ \text{Å}$  dydžio)  $Sc^{3+}$  katijoną (5%), zolių-gelių metodu buvo gautas stabilus kubinės struktūros  $SrCoO_{3-\delta}$ .

Maksimalus elektrinis laidis ir tinkamas kubinės struktūros stabilumas buvo gautas legiravus 5–10% Sc.

Didesnio jono spindulio elementai, pavyzdžiui, La, reaguoja su kitais kietojo kuro elementų komponentais, pavyzdžiui, YSZ elektrolitais, ir sudaro patvarius mažo laidumo junginius, pavyzdžiui,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ir  $\text{SrZrO}_3$ . Kai  $\text{Ln} = \text{La}–\text{Gd}$ , susidaro nepageidaujami pirochlorai ( $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Tačiau vėliau ištirta, kad mažesni lantanoidų kobaltatai –  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$  ir  $\text{Sm}$ ), reaguodami su YSZ, 1000 °C temperatūroje pirochlorų nesudaro [48].

$\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  gryna ortorombinė fazė gauta, kai  $0,850 \leq x \leq 0,875$  [170].  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) taip pat yra ortorombinis, kai  $0,750 \leq x \leq 0,875$ . Kai Sr yra daugiau arba mažiau, arba kai jonas didesnis negu  $\text{Dy}^{3+}$  jonas, gauta tetragoninė superstruktūra. Co oksidacijos laipsnis svyruoja tarp +3,2 ir +3,3.  $\text{Tm}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,73}$ ,  $\text{Y}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,69}$ ,  $\text{Dy}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,71}$ ,  $\text{Ho}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,75}$  gardelė ortorombinė,  $\text{Eu}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,78}$ ,  $\text{Gd}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,72}$ ,  $\text{Ho}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$  – tetragoninė,  $\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,80}$  – kubinė. Susintetinto  $\text{Yb}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{3-\delta}$  struktūra nebuvo nustatyta, nes buvo rasta priemaišinė  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  fazė. Vienfaziai ortorombinės struktūros junginiai gauti  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}; 0,775 \leq x \leq 0,875$ ). Kai  $x < 0,775$ , gauta ortorombinė struktūra, tačiau ir čia buvo aptikta  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  priemaišų. Yb junginiuose, kai  $x < 0,825$ , gauta ortorombinė ir neatpažinta fazė, o esant  $0,825 \leq x \leq 0,875$  – tik ortorombinė.  $\text{Gd}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,72}$  duomenys rodo du magnetinius virsmus ( $\sim 34$  °C ir  $\sim -142$  °C). Visos ( $\text{Dy}^{3+}–\text{Tm}^{3+}$ ) ortorombinės superstruktūros fazės turi staigų magnetinį virsmą ( $\sim 67$  °C) [163].  $\text{Ho}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,75}$  ir  $\text{Tm}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,73}$  virsmai susiję su antiferomagnetiniu fazės virsmu. Visos ortorombinės  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  fazės rodo du virsmus kaip ir  $\text{Gd}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{CoO}_{2,72}$  atveju: antiferomagnetinis virsmas, esant temperatūrai, artimai kambario temperatūrai (Gd atveju  $\sim 34$  °C) ir platus virsmas  $\sim -173$  °C, susijęs su trumpalaikiu magnetiniu persiorientavimu.

Palyginimui:  $\text{Ho}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$  ir  $\text{Ho}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{CoO}_{3-\delta}$  iš pradžių virsmas vyksta  $\sim 24$  °C temperatūroje (susijęs su G tipo antiferomagnetizmu

$Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  junginiuose, kai  $x \sim 0,7$ ), o paskui  $\sim -181^\circ C$  (susijęs su trumpalaikiu magnetinio stikliškojo klasterio susidarymu). Nei  $Ho_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-\delta}$ , nei  $Ho_{0,1}Sr_{0,9}CoO_{3-\delta}$  nerodo staigaus antiferomagnetinio virsmo aukštesnėje kaip  $\sim 57^\circ C$  temperatūroje; tai būdinga ortorombinei  $Ln_{0,2}Sr_{0,8}CoO_{3-\delta}$  ( $Ln = Dy^{3+}-Tm^{3+}$ ) struktūrai. A. Maignan ir kt. [171] pateikia deguonies kiekio pokyčių svarbą šiuose junginiuose.  $Y_{0,33}Sr_{0,67}CoO_{3-\delta}$  junginys, esant  $\delta \sim 0,34$ , yra izoliuojantis antiferomagnetikas. Toliau tiriant 100 atm deguonies terpėje ( $600^\circ C$ ) po 12 h pastebėta, kad deguonies kiekis šiek tiek padidėjo ( $\delta \sim 0,30$ ) ir junginys įgavo feromagnetiko savybių. Panašūs rezultatai gauti ir tiriant  $Ln_{0,05}Sr_{0,95}CoO_{3-\delta}$  ( $Ln = Y^{3+}, Sm^{3+}-Yb^{3+}$ ) junginius – skirtingi retųjų žemių metalų jonai, pakeisdami 5%  $A$  padėtyje esančių jonų, inicijuoja magnetinių savybių įvairovę.

Termodinaminių (šiluminės talpos, entalpijos, entropijos, Gibso energijos) funkcijų analizė  $LnCoO_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) junginiuose  $25-1227^\circ C$  temperatūrų intervale pateikta darbe [172]. Taigi, nemažas darbų sąrašas apie kobaltatų tyrimus rodo šios keramikos svarbą praktiniam pritaikymui.

### 1.3. Aliuminatų ir kobaltatų sintezės metodai

Polikristaliniai aluminatai ilgą laiką buvo sintetunami kietafazių reakcijų metodu. Pavyzdžiui, šiuo metodu buvo sėkmingai susintetinta sudėtingos kompozitinės sistemos  $(1-x)CaTiO_{3-x}-NdAlO_3$  junginių [14]. Pradinėmis medžiagomis sintezėje buvo panaudotos  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Nd_2O_3$  ir  $Al_2O_3$ . Stechiometriniai reagentų kiekiai buvo homogenizuojami etanolio suspensijoje. Išgarinus etanolį, gauti milteliai buvo presuojami į tabletes ir kaitinami  $1300-1500^\circ C$  temperatūroje. Atkaitinus tabletes buvo smulkinamos, mirkomos etanolyje 1 h, džiovinamos ir slegiamos 700 MPa slėgyje. Suslėgti pavyzdžiai buvo dar kartą atkaitinti 1 h  $1350-1600^\circ C$  temperatūroje.

YAlO<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub>:Nd ir YAlO<sub>3</sub>:Ho monokristalai sėkmingai išauginti Czochralski metodu, pradiniais reagentais naudojant labai grynus metalų oksidus [17, 147]. Kokybiški YAlO<sub>3</sub>:Ho monokristalai išauginti plačiame Ho<sup>3+</sup> koncentracijų intervale (0,1, 0,3, 1,0, 1,5 ir 5,0%) [17]. T. F. Kuznetsova perovskitinį (kubinės struktūros) YAlO<sub>3</sub> susintetino Y<sup>3+</sup> ir Al<sup>3+</sup> katijonus iš dejonizuoto itrio-aliuminio nanozolių, nusodinant amonio hidroksidu. Vienfazis itrio aluminatas (dalelių dydis mažesnis negu 300 nm) gautas pavyzdį iškaitinus ~ 1100 °C temperatūroje [173]. M. Yada su bendradarbiais [16] pirmieji homogeniško bendrojo nusodinimo metodu susintetino heksagoninės struktūros YAlO<sub>3</sub>, kaip nusodinimo reagentą naudodami karbamidą.

Y. Liu ir C. N. Xu [26] zolių-gelių metodu susintetino europiu legiruotą stroncio aluminatą (SAO–E). Šiame darbe buvo tiriama kaitinimo temperatūros įtaka SAO–E mikrostruktūrai. Autoriai nustatė, kad, atkaitinus SAO–E pavyzdį 2 h 1400 °C temperatūroje, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> perovskitinė fazė virsta SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> monokline faze.

Ypač paklausios elektronikos pramonėje yra LaAlO<sub>3</sub> plėvelės. Jos naudojamos epitaksiniamis buferiniams sluoksniams ant įvairių padėklų gauti. LaAlO<sub>3</sub> plėvelėms nusodinti buvo taikyti keli metodai: metaloorganinis cheminis nusodinimas iš garų fazės (MOCVD), pulsinis lazerinis nusodinimas, magnetroninis skleidimas, zolių-gelių, aerosolių purškimo-deginimo ir kt. Tačiau tik keli atvejai iš tiesų yra sėkmingi aukštos kokybės kristalinei LaAlO<sub>3</sub> plėvelei nusodinti [18, 144, 174–176]. Dauguma atvejų plėvelės buvo amorfinės arba polikristalinės. Darbuose [144, 174] parodyta, kad MOCVD metodu LaAlO<sub>3</sub> ploni sluoksniai gali būti sėkmingai nusodinti ant YSZ 1000–1050 °C temperatūrų intervale. Taip pat LaAlO<sub>3</sub> plėvelė buvo nusodinta ir ant MgO padėklo 1000 °C temperatūroje [144]. H. Ichinose su bendradarbiais [175] pasiūlė LaAlO<sub>3</sub> plėvelę nusodinti ant MgO aerosolių purškimo-deginimo metodu. Optimali sintezės temperatūra – 900 °C. Suomų mokslininkai [18] nusodino LaAlO<sub>3</sub> plėveles ant stiklo, Si, MgO, safyro ir SrTiO<sub>3</sub> padėklų atominio sluoksnio epitaksijos (ALE), arba vadinamuoju



atominio sluoksnio nusodinimo (ALD) metodu. Pradinėmis medžiagomis darbe buvo naudojami  $\beta$ -diketonatinio tipo kompleksai. Plėvelės buvo nusodintos žemoje (325–400 °C) temperatūroje, o norima fazė kristalizavosi 900 °C temperatūroje. Šis metodas leidžia formuoti aluminato pasluoksnius pakankamai žemoje temperatūroje, kontroliuoti junginių stechiometriją bei plėvelių storį.

Grynas perovskitinis  $\text{LaAlO}_3$  buvo gautas sintetinant iš neorganinių pradinių medžiagų geliacijos-nusodinimo metodu ir iškaitinus 600 °C temperatūroje [177]. Toks junginys yra termiškai patvarus ir nesuskyla iki 1600 °C temperatūros. Z.-Q. Tian ir kt. [178]  $\text{LaAlO}_3$  sintetino deginimo metodu. Vandenyje ištirpintus  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$  maišant 85 °C temperatūroje gautas klampus gelis, kuris vakuuminėje krosnyje 24 valandas kaitintas 110 °C temperatūroje. Po to mufelinėje krosnyje kylant temperatūrai gelis ėmė putoti, užsidegė ir virto pelenais, kurie buvo kaitinami esant skirtingai temperatūrai. Ėminiai supresuoti (200 MPa) į cilindro formos (12 mm skersmens, kelių milimetrų storio) tabletes, kurios 2 valandas kaitintos 650 °C temperatūroje, po to 12 valandų ore – 1350, 1400, 1450, 1500 ir 1550 °C temperatūroje. Tokiu būdu susintetinta  $\text{LaAlO}_3$  keramika dėl puikių dielektrinių savybių naudojama mikrobangų dielektriniuose rezonatoriuose. XRD tyrimai parodė, kad grynas  $\text{LaAlO}_3$  (78–100 nm dydžio dalelės) susidarė po 2 valandų kaitinimo 700 °C temperatūroje. Tabletes 12 valandų iškaitinus 1500 °C temperatūroje, gautas didžiausias tankis (5570 kg/m<sup>3</sup>) ir geriausias mikrobangų dielektrinės savybės (dielektrinė konstanta  $\epsilon_r = 38000$  GHz), kurios yra geresnės nei  $\text{LaAlO}_3$  sintetinant mišriųjų oksidų konvekciniu būdu ( $\epsilon_r = 16000$  GHz) [179].

C.-L. Kuo ir kt. [180]  $\text{LaAlO}_3$  paruošė cheminio nusodinimo būdu, pradinėmis medžiagomis naudodami 25% (tūrio)  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,05 M  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ir 0,05 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  vandeninius tirpalus. Paruošti milteliai, esant pH = 9, 6 valandas buvo kaitinami 700 °C temperatūroje – gautas grynas perovskitinis  $\text{LaAlO}_3$ . Sintezės temperatūrai kylant nuo 700 °C iki 900 °C, buvo gauti nanokristalitai, kurių dydis nuo 37,8 iki 41,5 nm.

G. Suresh ir kt. [151]  $GdAlO_3$  sintetino vandeniniu būdu: gadolinio nitrato ir aliuminio nitrato tirpalai, gauti gadolinio oksidą ir aliuminį tirpinant nitrato rūgštyje, sumaišyti su karbamiidu ir išgarinti iki klampios pastos susidarymo. Kaitinant šią masę krosnyje  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje gauti milteliai buvo gerai sutrinti, supresuoti į tabletes ir  $900\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje kaitinti 12 valandų, po to  $1480\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje – 20 valandų. Susidaręs vienfazis perovskitinis (ortorombinė gardelė) gadolinio aluminatas buvo tirtas Rentgeno spindulių difraktometru, terminis laidumas – lazerio blyksniu  $377\text{--}1127\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros intervale. Junginio tankis gautas  $6860\text{ kg/m}^3$ , o tai yra 92,3% teorinio tankio. Pastebėta, kad keliant temperatūrą nuo  $377$  iki  $727\text{ }^\circ\text{C}$ , terminis laidumas mažėja, dar keliant temperatūrą – didėja. Taigi savitoji šiluminė varža tiesiškai didėja iki  $727\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros, o toliau keliant temperatūrą – iš lėto mažėja.

Ortorombinės struktūros ( $Pbnm$ ) gadolinio aluminato kristalai auginti  $Gd_2O_3$  ir  $Al_2O_3$  ištirpinus  $PbO$ ,  $PbF_2$  ir  $B_2O_3$  lydale, mišinį iškaitinus  $1307\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje platinos tiglyje ir atvėsinus iki  $1007\text{ }^\circ\text{C}$  (kristalams išlaisvinti lydalas tirpintas karštoje praskiestoje nitrato rūgštyje) [181] arba mišinį iškaitinus  $1290\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje platinos tiglyje ir atvėsinus iki  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (kristalai mechaniškai atskirti iš lydalo ir po infraraudonųjų spindulių lempa gryninti 20% nitrato rūgštyje) [182].

$GdAlO_3$  buvo paruoštas deginimo metodu iš gadolinio nitrato ir aliuminio nitrato bei glicerolio, juos kaitinant tol, kol susidarys rudos spalvos masė [183]. Ortorombinė 10–20 nm dalelių dydžio perovskito struktūra ( $Pbnm$ ) gauta šią masę išdeginus  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 16 valandų.

A. Sinha su bendraautoriais [153] tyrė nepakeisto ir kalciu pakeisto  $GdAlO_3$  fazių pokyčius ir elektrinį laidumą. Šie junginiai buvo paruošti citratiniu geliu metodu reagentus maišant molekuliniam lygmenyje: naudojant metalo nitratinus tirpalus, kompleksus sudarančiu reagentu – citrinų rūgštį ir susidariusį produktą garinant iki skaidraus gelio susidarymo. Džiovinant gelį  $130\text{ }^\circ\text{C}$  (2 h), susidarė amorfiniai milteliai. Nepakeisti gadolinio aluminatai mufelinėje krosnyje 2 valandas buvo kaitinti esant skirtingai temperatūrai

(800–1200 °C), kalciu pakeisti – 1000 °C temperatūroje. Supresavus į tabletes, nepakeisti gadolinio aliuminai buvo kaitinti 1550 °C temperatūroje (4 h), pakeisti kalciu – 1600 °C (4 h ore). XRD duomenimis, 1000 ir 1200 °C temperatūroje susidarė ortorombinės struktūros gadolinio aluminatas [PDF 46–395], nors fazė pradėjo formuotis jau 800 °C temperatūroje. Kalciu pakeistuose junginiuose  $Gd_{1-x}Ca_xAlO_3$ , kai  $x = 0,15$ , susidarė vienfazis gadolinio aluminatas iš vienujų  $\sim 1,5 \mu m$  dydžio dalelių; kai  $x = 0,2-0,3$ , susiformavo  $GdAlO_3$  ir  $\sim 3 \mu m$  dydžio  $CaGdAl_3O_7$  fazės [PDF 50–1808] dalelės; kai  $x = 0,3$ , gauta  $CaGdAl_3O_7$  ir neatpažinta fazė.

Sukepinimo temperatūra ir trukmė lemia dalelių augimą, todėl katalitinėms medžiagoms gaminti aktuali naujų žematemperatūrių sintezės metodų paieška. Tirtos medžiagos, kurios paruoštos tradiciniais metodais, pavyzdžiui, terminiu nitratų skaidymu sukepinant oksidus aukštoje temperatūroje ir susidarant mažo paviršiaus ploto perovskitinei medžiagai [184], amorfiniams lantano pereinamojo metalo citratams skylant žemoje temperatūroje susidaro didelio paviršiaus ploto perovskitai [185]. E. Krupicka su bendraautoriais  $LaCoO_3$  nanodaleles (62–75 nm) susintetino iš nitratinų pradinių medžiagų, sintezės tirpikliais naudojant vandenį, etanolį ir 2-propanolį. Termogravimetrinės analizės tyrimai parodė, kad susidarė tarpinis produktas  $La_2O_2CO_3$ . XRD ir SEM duomenimis, 600 °C temperatūroje susidarė vienfazis  $LaCoO_3$  perovskitas.

S. Nakayama  $LaCoO_3$  ruošė trimis būdais: kalcinuojant  $1/2La_2O_3$  ir  $CoO$  mišinius; kalcinuojant  $1/2La_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  ir  $CoC_2O_4 \cdot mH_2O$  nuosėdas; termiškai skaidant  $La[Co(C_2O_4)_3] \cdot 8,5H_2O$  heterobranduolius kompleksus [186]. TG, IR ir XRD tyrimai parodė, kad, sintetinant skirtingais metodais,  $LaCoO_3$  susiformavo atitinkamai 1000, 1200 ir 600 °C temperatūroje.

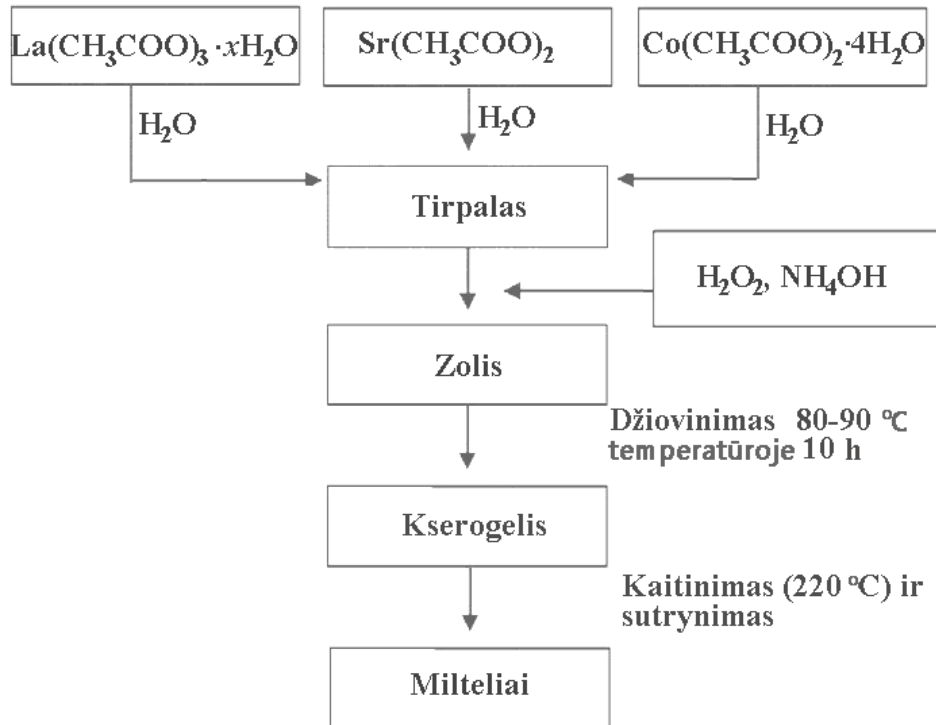
Naudojant metaloorganinių cheminių tirpalų [39] ir cheminio nusodinimo iš garų fazės [55] metodus, lantano kobaltatai taip pat buvo susintetinti pavienių kristalų [49] ir plonų plėvelių pavidalu. Lantano kobaltatai miltelių pavidalu gali būti susintetinti tradicinės kietafazės reakcijos [187], nusodinimo [188], purškimo pirolizės [189], mikroemulsijos [190], deginimo [191] ir

malimo [192] būdu.  $\text{LaCoO}_3$  keramikai paruošti zolių-gelių metodu kompleksus sudarančiu reagentu buvo pasiūlyta citrinų rūgštis [32], EDTA [122] ir glicinas [193].

Vienfaziai perovskitiniai romboedrinės struktūros  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,0, 0,4$ ) nanokatalizatoriai sintetinti, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį ( $\text{LaCoO}_{2,91}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{2,75}$  – 50–80 nm dydžio dalelės, paviršiaus plotas atitinkamai 26,4 ir 20,2 m<sup>2</sup>/g) ir mišriu būdu: hidroterminiu ir kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį ( $\text{LaCoO}_{2,94}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{2,78}$  – 80–200 nm dydžio vienodai pasiskirsčiusios dalelės, paviršiaus plotas 16–26 m<sup>2</sup>/g) [164]. Pirmuoju atveju, naudojant metalų nitratus ir citrinų rūgštį, gautas skaidrus tirpalas (pH = 1–2) kaitintas 80–90 °C temperatūros vandens vonioje, kol susidarė violetinės spalvos gelis. Po to gelis kaitintas 120 °C krosnyje 5 h ir sutrinti milteliai 1 °C/min greičiu kaitinti 400 °C temperatūroje (2 h) ir dar 6 h 650 °C temperatūroje. Antruoju atveju į metalų hidroksidus buvo pridėta citrinų rūgšties ir amoniako, tada hidrotermiškai kaitinant lantano, stroncio, kobalto nitratai ir citrinų rūgštis ištirpinti dejonizuotame vandenyje, maišant tirpalą buvo įdėta amoniako, kad tirpalo pH būtų 9–9,5 ir metalų jonai nusėstų (iškristų į nuosėdas). Nuosėdos perkeltos į autoklavą, kuris hidrotermiškai kaitintas krosnyje 20 h 150 °C temperatūroje. Atvėsintas iki kambario temperatūros violetiškai raudonos spalvos gelis buvo filtruojamas, plaunamas dejonizuotu vandeniu ir džiovinamas 120 °C temperatūroje 5 valandas. Gauti milteliai sutrinti ir iškaitinti krosnyje 1 °C/min greičiu 400 °C temperatūroje (2 h) ir 650 °C (2 h).

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,0, 0,2, 0,3, 0,4$ ) junginiai sintetinti 600 °C temperatūroje zolių-gelių metodu, naudojant stearino rūgštį [194]: nitrato rūgštyje ištirpintas  $\text{La}_2\text{O}_3$  supiltas į stearino rūgštį, po to į mišinį įdėta  $\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2$ . Mišinį išgarinus gautas skaidrus zolis atvėsintas iki gelio susidarymo. Sutrinti milteliai 1 valandą kaitinti 450 °C temperatūroje ore ir 2–5 h – 600 °C. Gauti katalizatoriai buvo romboedrinės heksagoninės kristalinės struktūros.

C. H. Chen sintetino  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_3$ , naudojant tokią sintezės schemą (7 pav.) [195].



7 pav.  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_3$  sintezės schema.

Po to junginio ėminiai po 10 valandų kaitinti 950, 1000, 1050, 1100, 1150 ir 1200 °C temperatūroje. XRD tyrimai parodė, kad junginiuose, iškaitintuose iki 1000 °C temperatūros, yra  $\text{La}_2\text{O}_3$  ir  $\text{SrCO}_3$  priemaišų. Vien kubinė perovskito struktūra (gardelės parametrai  $a = b = c = 3,84 \text{ \AA}$ ) susidarė junginiuose, kaitintuose aukštesnėje kaip 1000 °C temperatūroje.

Norėdami gauti didesnio paviršiaus ploto katalizatorius, L. Borovskikh su bendraautoriais  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,0, 0,3, 0,5$ ) medžiagas sintetino šaldymo-džiovinimo metodu [87]. Buvo sumaišyti tam tikri kiekiai metalų nitratų tirpalų, kurie šaldyti ir džiovinti, esant  $5 \cdot 10^{-3}$  kPa slėgiui, po to lėtai kaitinti ore iki 600 °C temperatūros ir 40 valandų kaitinti 800 °C temperatūroje.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,5$ ) 700 °C temperatūroje ruošė karbonatų nusodinimo metodu ir jų plėvelėmis padengė Ni atramas, panaudoję

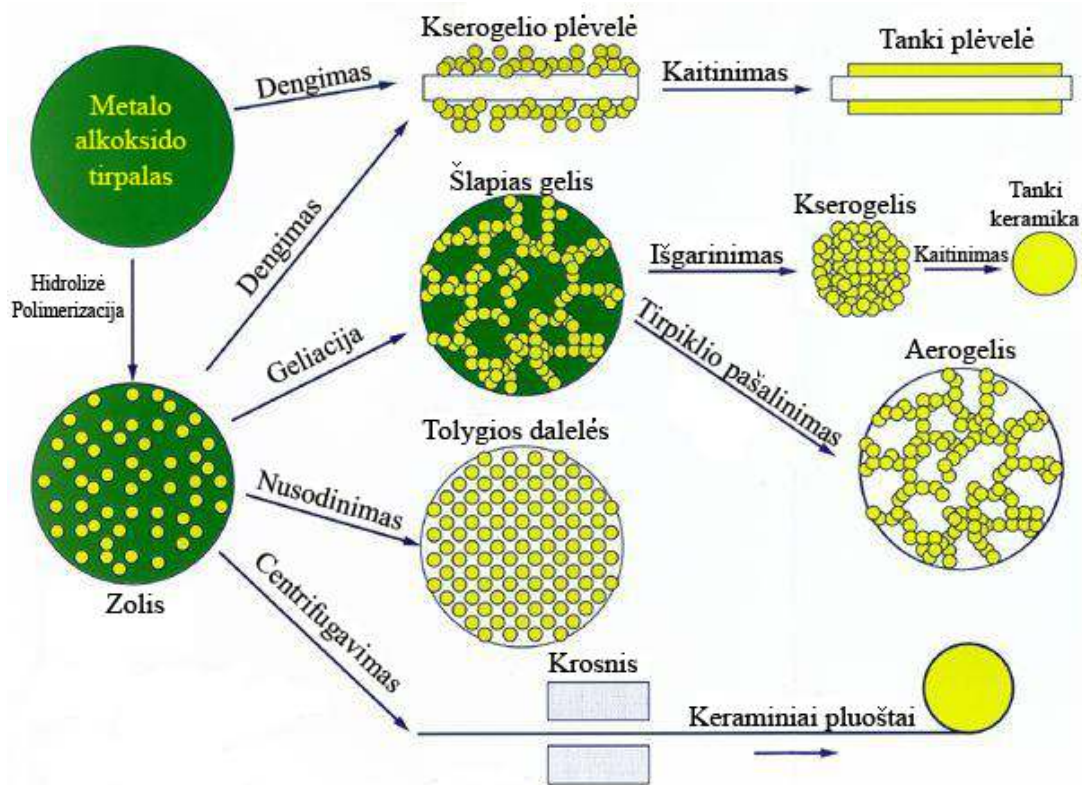
oksido suspensijos dažymo techniką [196]. Katalizatoriai buvo sintetinami termiškai skaidant 600–750 °C temperatūroje (6 h) paruoštus mišriuosius metalų karbonatus, kurie buvo nusodinti metalų druskų tirpale (0,8 mol/l, pH = 8,6), pridėjus 0,2 mol/l K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Tyrimo rezultatai parodė, kad dalinis lantano pakeitimas stronciu lantano kobaltate padidina elektrocheminio efektyvumo plotą ir elektrokatalitinį aktyvumą.

GdCoO<sub>3</sub> buvo paruoštas citratiniu-nitratiniu gelių deginimo metodu [197]. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O stechiometriniai kiekiai buvo ištirpinti praskiestoje HNO<sub>3</sub>, į tirpalą buvo pridėtas perteklinis kiekis citrinų rūgšties. Tirpalo pH padidintas iki 6–7 pridėjus NH<sub>4</sub>OH. Šis tirpalas kaitintas 177 °C temperatūroje, susidaręs klampus gelis išdžiovintas, sutrintas agatinėje grūstuvėje ir kaitintas 1152 °C temperatūroje platinos tiglyje 120 valandų. Kaitinant gelis buvo dar du kartus trinamas. Tuo pačiu metodu, ištirpinus stechiometrinius (Dy/Ho)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kiekius praskiestoje nitrato rūgštyje ir pridėjus citrinų rūgšties, buvo paruošti ir DyCoO<sub>3</sub>, HoCoO<sub>3</sub> oksidai [172].

#### **1.4. Zolių-gelių sintezės metodas ir jo teoriniai pagrindai**

Cheminiuose metoduose, kuriais pagaminami aukštos kokybės homogeniški produktai, reaguojančiosios medžiagos maišomos molekuliniam lygmenyje. Taikant zolių-gelių metodą, įmanoma pagaminti įvairių formų, labai grynas ir homogeniškas keramines medžiagas: labai smulkius arba sferinės formos miltelius, plonos plėvelės sluoksnius, keraminius pluoštus, mikroaktytas neorganines membranas, vientisą keramiką, stiklą arba ypatingai porėtas aerogelines medžiagas (8 pav.).

Pradinės medžiagos, naudojamos zolių-gelių metode, dažniausiai yra neorganinės metalų druskos arba metalų organiniai junginiai. Koloidinė suspensija – zolis susidaro šioms medžiagoms dalyvaujant hidrolizės, polimerizacijos reakcijose. Toliau apdirbant zolį galima gauti keramines, skirtingų formų medžiagas.



8 pav. Zolių-gelių metodo schema.

Plėvelės gali būti gaunamos išpurškimo būdu, pamerkiant ar centrifuguojant zolį. Sausas gelis, gautas išgarinus tirpiklį, vadinamas kserogeliu. Jei tirpiklis iš gelio pašalinamas superkritinėmis sąlygomis, kai džiovinimo metu dingsta sąlyčio paviršius tarp skystos ir dujinės fazių ir todėl nebūna porose skysčio kapiliarinio slėgio, gaunama didelio poringumo ir ypač mažo tankio medžiaga, vadinama aerogeliu. Geliacijos procesas gali vykti lėtai (sinerezė – savaiminis gelių susitraukimas) arba greitai išgarinant tirpiklį. Geliui slūgstant, nepriklausomai, ar vyksta sinerezė, ar tirpiklio išgarinimo metu, neišvengiama tirpiklio pernaša per gelio poras. Tai sukelia gelio struktūros vidines deformacijas, monolitinė gelio masė dažnai suyra ir gaunami milteliai. Nanometrinių dydžio dalelės jungiasi viena su kita, sudarydamos tridimensinį kietą tinklą.

Galima išskirti šiuos pagrindinius zolių-gelių sintezės metodo privalumus, lyginant su klasikiniu kietafazių reakcijų metodu:

- 1) maišant pradinius komponentus molekuliniam lygmenyje pasiekiamas aukštas galutinio sintezės produkto homogeniškumo laipsnis;
- 2) norint gauti aukštos kokybės, turinčius didelį paviršiaus plotą miltelius, reikia kuo žemesnės kaitinimo temperatūros. Ji, naudojant cheminius sintezės metodus, dažniausiai yra žemesnė (400–800°C) negu taikant fizikinius metodus [184, 198];
- 3) didelis produktų fazinis grynumas;
- 4) galima sintetinti storas (gerai apsaugančias nuo korozijos) arba plonas (turinčias gerą sukibimą su metalo pagrindu) plėveles, pluoštus, dengti nelygius paviršius;
- 5) metodas paprastas, pigus, nereikia sudėtingos aparatūros;
- 6) tinka nanostruktūrintiems dariniams sintetinti;
- 7) tinka neorganiniams-organiniams hibridams sintetinti.

Zolių-gelių metodas dirbant su pereinamaisiais metalais susideda iš molekulių pradinių medžiagų hidrolizės bei kondensacijos reakcijų. Galimi šie zolių-gelių proceso pereinamųjų metalų sistemose atvejai: (i) kai pradinėmis medžiagomis naudojamos pereinamųjų metalų neorganinės druskos, ištirpintos vandenyje; (ii) kai pradinėmis medžiagomis naudojami pereinamųjų metalų alkoholiatai [50]. Šiuos atvejus ir panagrinėsime plačiau.

#### ***1.4.1. Hidrolizės ir kondensacijos reakcijos pereinamųjų metalų neorganinių druskų tirpaluose***

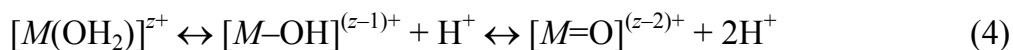
Vandenyje ištirpinus pereinamojo metalo ( $M^{z+}$ ; čia  $M$  – pereinamasis metalas;  $z+$  – katijono krūvis) druską, sistemoje vyks solvatacija:



Akvakompleksas susidarys įvykus krūvio (laisvosios elektronų poros) pernašai iš užpildytos vandens molekulės rišančiosios ( $3a_1$ ) orbitalės į laisvasias pereinamojo metalo  $M^{z+}$  jono d-orbitales. Dėl šios priežasties vandens

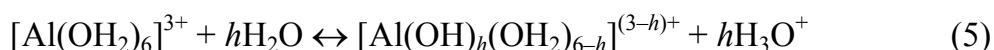


molekulės vandenilio atomų dalinis teigiamas krūvis padidės, H<sub>2</sub>O molekulė parūgštės. Priklausomai nuo vandens rūgštingumo, tai yra nuo krūvio pernašos dydžio, sistemoje gali atsirasti šios pusiausvyros:



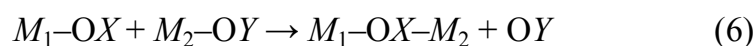
Šios reakcijos ir yra vadinamos hidrolizės reakcijomis [51, 59, 199]. Iš (4) lygties matyti, kad nekompleksinėje vandeninėje terpėje egzistuoja trijų tipų ligandai: a) akva- „OH<sub>2</sub>“ b) hidrokso- „OH“, c) okso- „O“. Taigi, bet kurio pereinamojo metalo jono sudėtis vandeninėje terpėje gali būti išreikšta bendraja formule:  $(MO_N H_{2N-h})^{(z-h)+}$  ( $N$  – vandens molekulių, kovalentiškai susijusių su  $M^{z+}$ , skaičius, arba koordinacinis skaičius;  $h$  – hidrolizės molinis laipsnis). Akivaizdu, jeigu  $h = 0$ , sistemoje bus tik metalų akvajonai  $(MO_N H_{2N})^{z+}$ . Kitu kraštutiniu atveju, kai  $h = 2N$ , sistemoje vyraus oksokompleksai  $(MO_N)^{(2N-z)-}$ . Kai  $0 < h < 2N$ , sistemoje gali susidaryti trijų rūšių dalelės: (i) mišrusis okso-hidroksokompleksas  $(MO_x(OH)_{N-x})^{(N+x-z)-}$ , kai  $h > N$ ; (ii) mišrusis hidrokso-akvakompleksas  $(M(OH)_x(OH_2)_{N-x})^{(z-x)+}$ , kai  $h < N$ ; (iii) hidroksokompleksas  $(M(OH)_N)^{(N-z)-}$ , kai  $h = N$  [50].

Kompleksinės dalelės kilmė priklauso nuo įvairių veiksnių [50, 51, 200]: metalo pasirinkimo (oksidacijos laipsnio ir krūvio  $z$  dydžio, jono spindulio, elektrinio neigiamumo dydžio), ligando prigimties, koordinacinio skaičiaus, temperatūros, tirpalo pH ir kt. Pavyzdžiui, aliuminio atveju, vandeniniuose tirpaluose, kai  $pH < 3$ ,  $Al^{3+}$  egzistuoja akvadalelių  $[Al(OH_2)_6]^{3+}$  pavidalu, kurios didinant pH gali hidrolizuotis [51]:

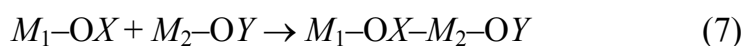


Hidrolizės ir kondensacijos procesuose vyrauja nukleofilinio pavadavimo (S<sub>N</sub>) ir nukleofilinio prisijungimo (A<sub>N</sub>) reakcijos [201]. Kondensacija, priklausomai nuo metalo koordinacinės sferos užpildymo laipsnio, gali vykti dvejopai [51]:

(1) Kai pradiniam molekuliniam junginyje visos koordinacinės vietos yra užpildytos, kondensacija vyksta pagal nukleofilinio pavadavimo ( $S_N$ ) mechanizmą (kondensacijos metu koordinacinis skaičius nepakinta):

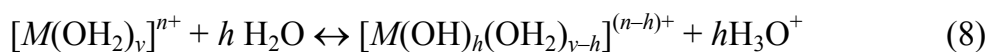


(2) Kai ne visos koordinacinės vietos yra užimtose, kondensacija vyksta pagal nukleofilinio prisijungimo ( $A_N$ ) mechanizmą (koordinacinis skaičius kondensacijos metu padidėja):



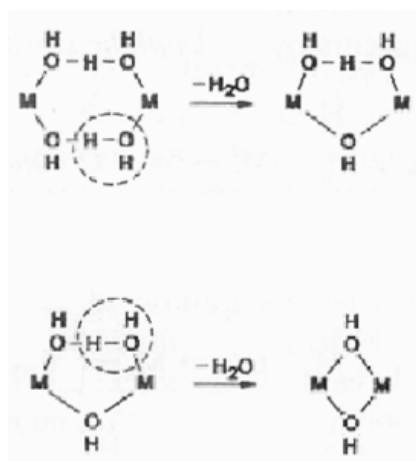
Jeigu sistemoje nėra atakuojančių grupių, kondensacija nevyksta. Pavyzdžiui, metalų oksokompleksuose:  $(MO_N)^{(2N-z)-}$  (kurie vyrauja esant didelėms pH, bei metalo krūvio  $z+$  skaitinėms vertėms) oksoligando dalinis krūvis  $\delta \ll 0$ , taigi šie ligandai yra puikūs nukleofilai, bet sunkiau eliminuojamos grupės, todėl kondensacija gali vykti tik pagal  $A_N$  mechanizmą.

Kondensacija pagal  $S_N$  mechanizmą prasideda, kai bent vienas (OH) ligandas atsiranda metalo koordinacinėje sferoje. Kondensacijos procesui vykti reikalingą hidroksidą galima gauti pridėjus bazės ar rūgšties, oksiduojančio ar redukuojančio reagento arba akvakomplekso vykstant termohidrolizės reakcijai [50, 199, 200, 202]:



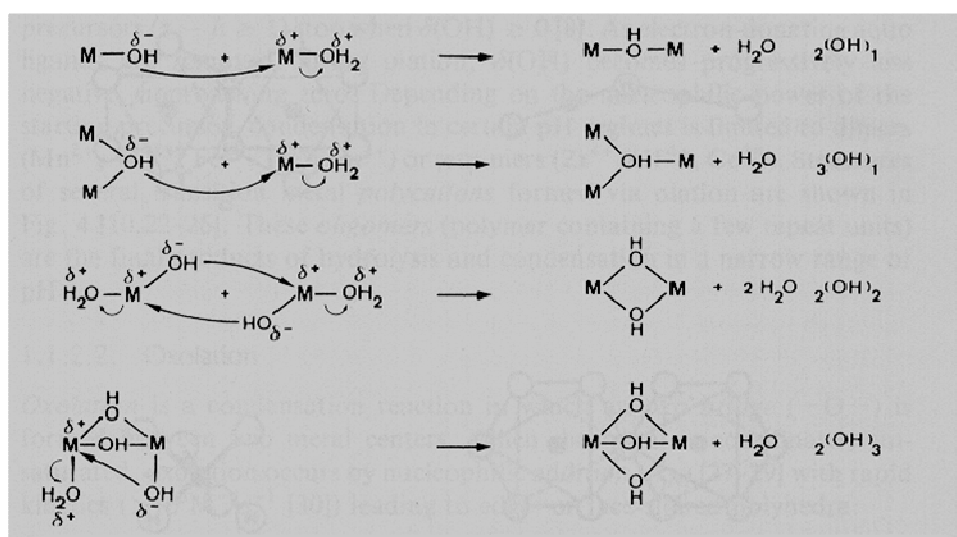
čia  $y$  – vandens molekulių, kovalentiškai prisijungusių prie metalo katijono  $M^{z+}$ , skaičius (koordinacinis skaičius),  $h$  – molinis hidrolizės laipsnis.

Kai kondensacijos metu tarp dviejų arba trijų metalų centrų susidaro (OH) tilteliniai ligandai, toks procesas vadinamas oliacija [201]. Manoma, kad oliacija vyksta susidarant tarpiniams produktams, kurių sudėtyje yra „ $H_3O_2$ “ ( $H_2O + OH$ ) tiltelinis ligandas (9 pav.).



9 pav. Kondensacijos pagal oliacijos mechanizmą schema [51].

Tiltelinių ligandų išsidėstymas tarp metalo atomų priklauso nuo kondensacijos sąlygų ir gali būti įvairus (10 pav.).



10 pav. Galimi tiltelinių „OH“ ligandų išsidėstymo variantai [51].

Oliacijos metu elektronų donorinis akvaligandas yra tolygiai pašalinamas iš koordinacinės sferos, todėl (OH) grupės dalinio krūvio  $\delta(\text{OH})$  vertė tampa vis mažiau neigiama ir artėja nuliui link [50, 202]. Oliacijos reakcijos tarp įelektrintų katijoninių kompleksų ( $z-h \geq 1$ ) nustoja vykti, kai

(OH) grupės dalinis krūvis tampa  $\delta(\text{OH}) \geq 0$ . Priklausomai nuo pradinių dalelių nukleofilinės jėgos dydžio, kai kuriose pH verčių srityse kondensacija baigiasi tik dimerinių produktų susidarymu  $[M_2(\text{OH})(\text{OH}_2)_x]^{3+}$  ( $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) [50, 202]. Pastebėta, kad didėjant kondensacijos reakcijose dalyvaujančio pradinio monomero nukleofilinei jėgai, didėja dar labiau kondensuotų polikatijoninių dalelių susidarymo galimybė [203]. Pavyzdžiui, dimerizacijos reakcijoje:



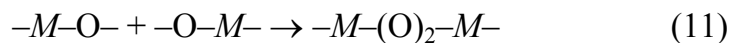
monomeriniame junginyje nustatytas (OH) grupės dalinis krūvis buvo lygus  $\delta(\text{OH}) = -0,07$ . Dimere (OH) grupės dalinis krūvis dar išliko neigiamas  $\delta(\text{OH}) = -0,03$ , ir kondensacijos procesas vyko toliau:



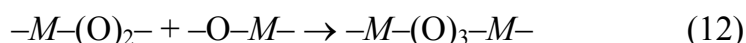
Susidarė tetramerinis nikelio hidrokso-akvakompleksas, kuriame (OH) grupės dalinio krūvio ženklas pasikeitė, tai yra tapo teigiamu  $\delta(\text{OH}) = +0,005$ . Būtent šiame etape kondensacijos procesas sustoja.

Yra žinomi įvairios sudėties bei struktūros tetrameriniai katijonai:  $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{12}]^{6+}$ ,  $[\text{Co}_4(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{12}]^{6+}$ ,  $[\text{Zn}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ ,  $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ ,  $[\text{Co}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ ,  $[\text{Cd}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]^{4+}$ . Jiems būdinga iškreipto tetraedro, kurio viršūnėse pakaitomis išsidėstę metalai bei tilteliniai (OH) ligandai, struktūra. Kitiems katijonams, pavyzdžiui,  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ ,  $[\text{Hf}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ , būdinga plokščio kvadrato struktūra, t.y. metalai, sujungti tilteliniais (OH) ligandais, yra išsidėstę vienoje plokštumoje. Dalinio krūvio matematinis modelis leidžia apskaičiuoti nukleofilo dalinio krūvio kitimą kondensacijos proceso metu, o kartu ir prognozuoti, kokio kondensacijos laipsnio dalelės susidarys.

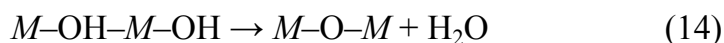
Kai tarp metalų centrų kondensacijos metu susidaro oksotilteliai (–O–), toks kondensacijos procesas vadinamas oksoliacija. Jeigu metalas nėra koordinaciškai prisotintas, oksoliacija vyksta pagal A<sub>N</sub> mechanizmą:



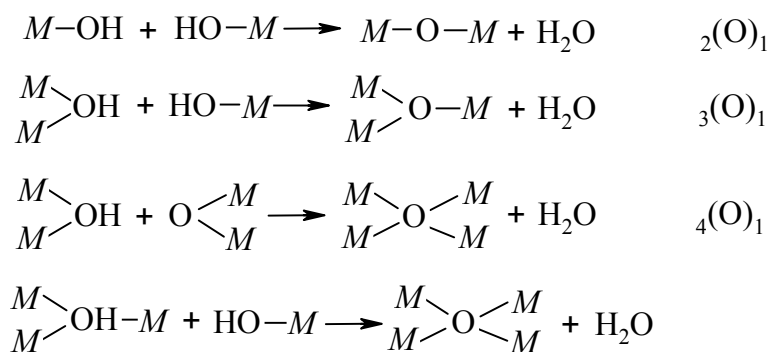
arba



Jei metalo koordinacinės vietos yra visiškai užpildytos, oksoliacija vyksta pagal dvistadijinį nukleofilinio pavadavimo mechanizmą (S<sub>N</sub>):



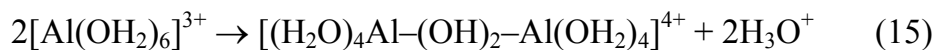
Kaip ir oliacijos, taip ir oksoliacijos metu gali susidaryti įvairaus tipo tilteliai, jungiantys kelių metalų centrus. Vadinasi, yra keletas oksoliacijos mechanizmų (11 pav.):



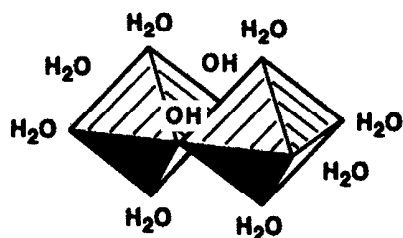
11 pav. Galimi oksoliacijos mechanizmai.

Aluminio alkoholiatų atveju kondensacijos reakcijų (oliacijos ar oksoliacijos) metu gali susidaryti polibranduoliniai hidroksidai ([Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, [Al<sub>7</sub>(OH)<sub>16</sub>]<sup>5+</sup>), akva-hidroksido- ([Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, [Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>]<sup>5+</sup>), akva-hidroksido-okso- ([AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup>) arba

okso-hidroksu-  $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$  dalelės. Esant didesnėms pH vertėms, gali iškristi  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nuosėdos, tirpstančios  $\text{OH}^-$  pertekliuje ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ ). Dimerinio kondensacijos produkto susidarymą galima išreikšti šia reakcijos lygtimi [51]:

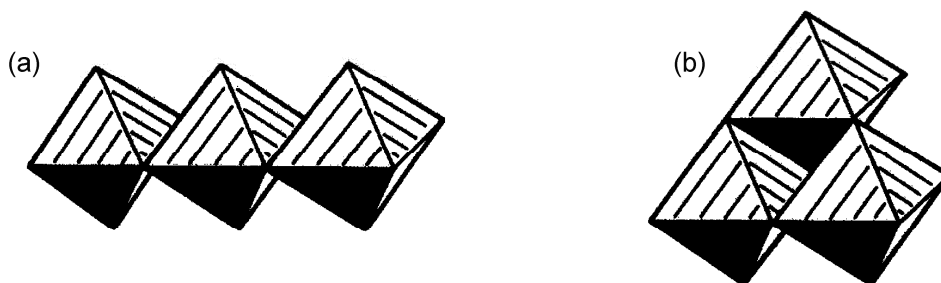


Susidaro du briaunomis besidalijantys struktūriniai oktaedrai, kuriuose yra išsidėstę  $\text{Al}^{3+}$  jonai:



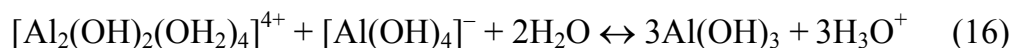
12 pav.  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}(\text{OH}_2)_4]^{4+}$  jono struktūra.

Labiau kondensuotos dalelės tikroji formulė yra ne  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{5+}$ , o  $[\text{Al}_3(\mu\text{-OH})(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_9]^{5+}$ , kur tik vienas (OH) ligandas yra tiltelinis, jungiantis tris  $\text{Al}^{3+}$  jonus. Kitaip sakant, struktūriniu požiūriu susidarė ne linijinė trijų briaunomis besidalijančių oktaedrų seka (13a pav.), bet kompaktiškesnis trimeras (13b pav.):



13 pav.  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_9]^{5+}$  (a) ir  $[\text{Al}_3(\mu\text{-OH})(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_9]^{5+}$  (b) jonų galimos struktūros.

Kai kuriomis sąlygomis kondensacijos metu gali susidaryti ir dimerinė  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{4+}$  dalelė, ir hidroksokompleksas  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Vykstant protono pernašai iš dimero į monomerą, priešingo krūvio ženklo jonai turėtų greitai sąveikauti tarpusavyje [50, 51, 58, 61]:

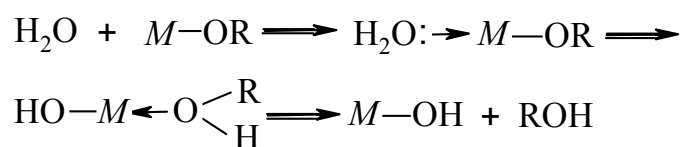


Įvairių anijonų buvimas aliuminio koordinacinėje sferoje keičia pradinių junginių reaktyvumą. Entropiniai, rezonansiniai efektai, kurie vyksta chelatinių anijonų (pavyzdžiui, EDTA,  $\alpha$ -hidroksirūgščių) atveju, padidina šių junginių stabilumą bei kompleksuojančią gebą [50, 51, 204]. Todėl jie dažnai naudojami nuosėdų susidarymo procesams aluminatų sistemose kontroliuoti. Tačiau apie įvairių kompleksus sudarančių reagentų poveikį  $\text{Al}^{3+}$  akvakompleksų reakingumui [51] literatūroje paskelbta tik pavieniai rezultatai. Taip pat negausūs ir kondensacijos procesų tyrimai. Yra paskelbta, kad anijonai, esantys aliuminio koordinacinėje sferoje, ne tik keičia krūvio pasiskirstymą akvadalelėje, ne tik veikia geliacijos proceso metu vykstančias chemines reakcijas, o kartu ir susidariusių gelių morfologiją, bet ir atlieka didelį vaidmenį formuojant kondensotųjų fazių struktūrinius ypatumus (erdvinę sandarą, oligomerinės grandies ilgį ir kt.) [205–208].

#### ***1.4.2. Pereinamųjų metalų alkoholiatų hidrolizės ir kondensacijos reakcijos***

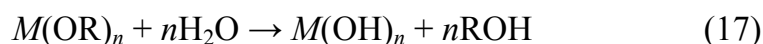
Pereinamųjų metalų alkoholiatai yra labai reaktyvūs [51], todėl, norint gauti homogeninius gelius, bet ne hidroksidų nuosėdas, reikia atidžiai kontroliuoti hidrolizės sąlygas. Dėl to pereinamųjų metalų alkoholiatų hidrolizės ir kondensacijos reakcijų tyrimai yra sudėtingi. Metalų alkoholiatai audringai reaguoja su vandeniu keliomis pakopomis [50, 209]. Pirmoje pakopoje vyksta nukleofilinis  $\text{H}_2\text{O}$  molekulės prisijungimas prie teigiamai įelektrinto metalo – susidaro tarpinis junginys. Nukleofilinį  $\text{H}_2\text{O}$  molekulės prisijungimą antroje pakopoje lydi protono pernaša iš atakuojančios molekulės

į alkoholiatą arba hidroksoligandą. Vėliau protonizuotos dalelės pasišalina vandens arba alkoholio pavidalu (14 pav.).



14 pav. Pereinamųjų metalų alkoholiatų hidrolizės schema.

Bendruoju atveju pereinamųjų metalų alkoholiatų hidrolizė vyksta pagal nukleofilinio pavadavimo ( $S_N$ ) mechanizmą:



Pereinamųjų metalų alkoholiatų specifinės savybės:

1) Ištirpę nepoliniuose tirpikliuose pereinamųjų metalų alkoholiatai dažnai sudaro oligomerus per alkoksitiltelius:



2) Pereinamųjų metalų alkoholiatų žemesnis elektroneigiamumas padaro juos, lyginant su silicio analogais, elektrofiliškesniais, tai yra nestabiliais prieš hidrolizės, kondensacijos ar kitas nukleofilines reakcijas.

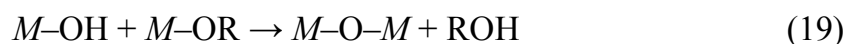
3) Pereinamųjų metalų alkoholiatai yra labai reaktyvūs, todėl, norint gauti homogeniškus gelius, bet ne metalų hidroksidų nuosėdas, reikia griežtai kontroliuoti hidrolizės sąlygas ar drėgmės prieinamumą.

4) Dėl didelio pereinamųjų metalų alkoholiatų reaktyvumo jų hidrolizės ir kondensacijos reakcijų tyrimas sudėtingesnis negu reakcijų vandeniniuose tirpaluose.

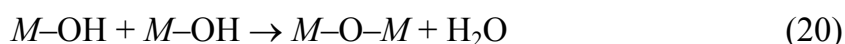
Priklausomai nuo sąlygų yra įmanomi keli pereinamųjų metalų alkoholiatų kondensacijos mechanizmai:



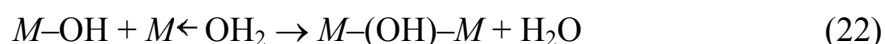
(a) *alkoksoliacija* – procesas, kai kondensacijos metu susidaro oksotilteliniai ligandai ir eliminuojama alkoholio molekulė:



(b) *oksoliacija* – procesas, kai kondensacijos metu susidaro oksotilteliniai ligandai ir eliminuojama vandens molekulė:



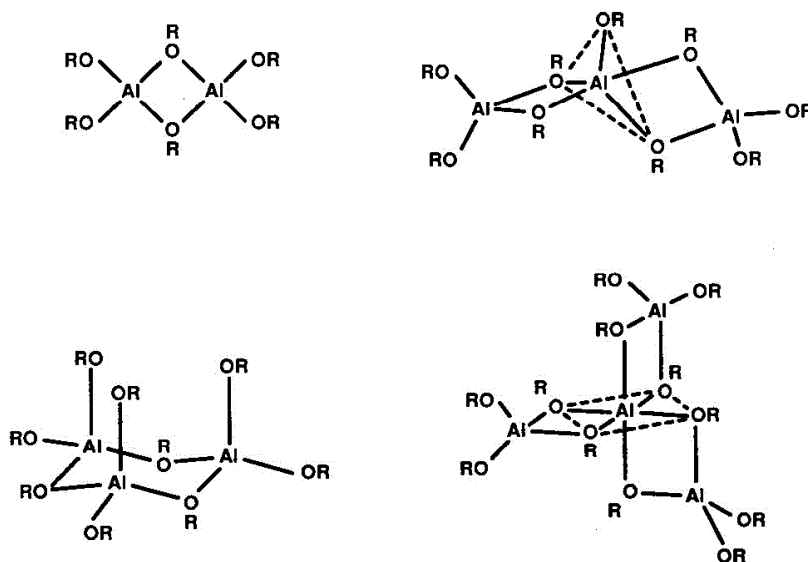
(c) *oliacija* – procesas, kai kondensacijos metu susidaro hidroksotilteliniai ligandai ir eliminuojama alkoholio arba vandens molekulė [51]:



Susidariusių gelių struktūra priklauso nuo vykstančios arba vyraujančios kondensacijos reakcijos, taip pat nuo pereinamųjų metalų alkoholiatų vykdomų hidrolizės ir kondensacijos reakcijų sąlygų [210–212]. Reikiamas sąlygas galima sudaryti keičiant vidinius (metalo prigimtis, alkilgrupės prigimtis, alkoholiato struktūra) ir išorinius ( $H_2O$ /alkoholiato santykis, katalizatoriai, koncentracija, temperatūra, pH, tirpiklis) parametrus. Pavyzdžiui, pereinamųjų metalų alkoholiatų hidrolizės ir kondensacijos procesų greitis yra didesnis už silicio alkoholiatų greitį [213–215]. Iš literatūrinių duomenų galima teigti, kad hidrolizės ir kondensacijos reakcijų greitis mažėja didėjant alkilgrupės grandinės ilgiui. Hidrolizės greitis gali priklausyti ir nuo skirtingų izomerinių alkoksigrupių [209, 216].

Aliuminio alkoholiatų kondensacijos procesai yra labai jautrūs įvairiems hidrolizės, peptizacijos, geliacijos parametrams, todėl susidariusių oligomerų

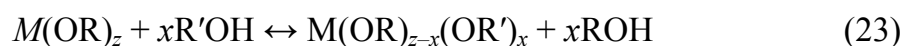
$[Al(OR)_3]_n$  struktūros dažnai būna skirtingos. Kai kurios šių struktūrų yra pavaizduotos 15 pav.



15 pav.  $[Al(OR)_3]_n$  oligomerų galimos struktūros [51].

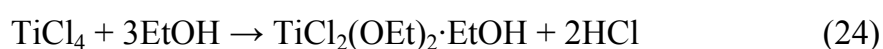
Hidrolizės ir kondensacijos procesus katalitina tiek rūgštys, tiek bazės. Susidariusių gelių homogeniškumas priklauso tiek polinių (protoninių), tiek nuo nepolinių (aprotoninių) tirpiklių. Temperatūra aktyvina pereinamųjų metalų alkoholiatų hidrolizės ir kondensacijos reakcijas, todėl jos dažniausiai vykdomos žemoje temperatūroje. Hidrolizės ir kondensacijos procesus iš dalies galima atskirti skiedžiant tirpalus.

Norint sumažinti hidrolizės ir kondensacijos reakcijų greičius bei išvengti staigaus metalų hidroksidų iškritimo į nuosėdas, pereinamųjų metalų alkoholiatai yra chemiškai modifikuojami [50, 51, 216]. Pagrindinis cheminio modifikavimo tikslas – keisti pradinio metalo alkoholiato reaktyvumą. Metalų alkoholiatus galima modifikuoti alkoholiais [216]:



Metalu mišriųjų alkoholiatų hidrolizės ir kondensacijos reakcijų greičiai skiriasi nuo pradinių. Pavyzdžiui, zolių-gelių proceso metu hidrolizuojant Ti alkoholius (metanoatą (MeO), etanoatą (EtO), propionatą (PrO), butanoatą (BuO)), dažniausiai metalų hidroksidai arba oksidai-hidroksidai iškrenta į nuosėdas, tačiau modifikavus amilo alkoholiu, susidaro patvarūs homogeniški zoliai ir geliai [217]. Tokių reakcijų greičiai priklauso nuo metalo kilmės, alkoholiato bei modifikuojančio alkoholio.

Plačiai naudojamas metalų alkoholiatų modifikavimas chloridais:

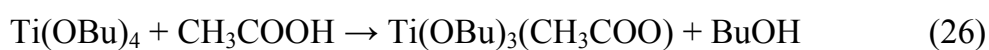


Zolių-gelių proceso metu pradinėmis medžiagomis naudojant NbCl<sub>5</sub> vandeninėje terpėje arba Nb(OEt)<sub>5</sub> bevandenėje terpėje, susidarę geliai buvo nehomogeniški. Tačiau pradine medžiaga naudojant chloridu modifikuotą alkoholiatą, gautą vykstant (25) reakcijai, susidarė ne tik kokybiškesnis produktas, bet ir hidrolizės greitis buvo mažesnis.



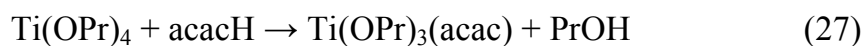
Ši, NbCl<sub>2</sub>(OR)<sub>3</sub>, junginį hidrolizuojant, kai yra vandens perteklius, susidaro homogeniški geliai [218]. Geliacijos greitis priklauso nuo alkoholio kilmės: NbCl<sub>2</sub>(OPr)<sub>3</sub> – kelios sekundės; NbCl<sub>2</sub>(OEt)<sub>3</sub> – kelios valandos; NbCl<sub>2</sub>(OMe)<sub>3</sub> – kelios dienos. Taigi, didėjant alkilgrupės grandinės ilgiui, geliacijos procesas vyksta greičiau.

Alkoholius galima modifikuoti ir acto rūgštimi. Į metalų alkoholiatų tirpalus pridėjus acto rūgšties susidaro patvarūs metalų alkoholiatai-acetatai, pavyzdžiui,:



Nustatyta, kad įvykus kondensacijos reakcijoms gelio sudėtyje išlieka tilteliniai acetato ligandai [219, 220], o Ti koordinacinis skaičius padidėja iki 6.

Alkoholiatus galima modifikuoti ir chelatiniais ligandais, pavyzdžiui,  $\beta$ -diketonais. Sumaišius moliniu santykiu 1:1 acetilacetoną (acacH) su Ti propanoatu, vyksta tokia reakcija:



Įdomu tai, kad hidrolizuojant  $\text{Ti(OPr)}_4$  susidaro polidispersiniai 10–20 nm dydžio milteliai, o gelis susintetintas iš modifikuoto alkoholiato yra patvarios erdvinės struktūros, sudarytas iš ~ 5 nm dalelių.

## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

### 2.1. Reagentai ir tirpalai

Disertacinio darbo eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudotos šios medžiagos: gadolinio oksidas ( $Gd_2O_3$ ), 99,9% grynumo (Aldrich, Vokietija); gadolinio nitratas heksahidratas ( $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), 99,9% grynumo (Aldrich, Vokietija); aliuminio nitratas nonahidratas ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), 98% grynumo (Aldrich, Vokietija); stroncio acetatas ( $Sr(CH_3COO)_2$ ), 99,995% grynumo (Aldrich, Vokietija); lantano nitratas ( $La(NO_3)_3$ ), 99% grynumo (Merck, Vokietija); stroncio nitratas ( $Sr(NO_3)_2$ ), 99% grynumo (Merck, Vokietija); kobalto acetatas tetrahidratas ( $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ), 99% grynumo (Merck, Vokietija); acto rūgštis ( $CH_3COOH$ ), 98% grynumo (Lachema, Čekija); 1,2-etandiolis ( $HOCH_2CH_2OH$ ), 99% grynumo (Merck, Vokietija); natūrali ir sintetinė vyno rūgštys ( $HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$ , [(2R,3R)-(+)-vyno rūgštis] – natūrali, [(2S,3S)-(-)-vyno rūgštis] – sintetinė), 99% grynumo (Aldrich, Vokietija); citrinų rūgštis ( $HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$ ), 99% grynumo (Aldrich, Vokietija); etanolaminas ( $H_2NCH_2CH_2OH$ ), 99% grynumo (Aldrich, Vokietija); etilendiamintetraacto rūgštis (EDTA,  $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ ), 99% grynumo (Aldrich, Vokietija); distiliuotas vanduo.

Acto rūgšties 0,2 mol/l koncentracijos tirpalas buvo gaunamas skiedžiant acto rūgštį distiliuotu vandeniu. Pradiniai metalų druskų tirpalai buvo ruošiami iš atitinkamų druskų svėrinių, tirpinant 0,2 mol/l acto rūgšties tirpale arba vandenyje.

### 2.2. Aparatūra

Pradinių gelių terminio skilimo procesai tirti termogravimetrine, diferencine termine ir diferencine skenuojančia kalorimetrine analizėmis (atitinkamai TG, DTA ir DSC), naudojant Setaram TG–DSC12 (tirti  $GdAlO_3$  ir

Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>AlO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti atitinkamai 3.1.1. ir 3.1.3. dalyse), Netzsch STA 409 (tirti LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti 3.2. dalyje) ir Netzsch STA 449 C (tirti GdCoO<sub>3</sub>, Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti 3.3. dalyje) terminius analizatorius. Pasirinktas kaitinimo greitis buvo 5–10 °C·min<sup>-1</sup>.

Infraraudonųjų spindulių spektrai 4000–400 cm<sup>-1</sup> srityje užrašyti EQUINOX 55/S/NIR FTIR spektrometru. Mėginiai supresuoti į tabletes tiriamąjį pavyzdį sumaišius su 100 °C temperatūroje išdžiovintu KBr (~1,5 masės %).

Miltelių Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai atlikti Stoe-Cie Powder Diffraction System STADI P (CuK<sub>α</sub> spinduliuotė) (tirti GdAlO<sub>3</sub> ir Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>AlO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti atitinkamai 3.1.1., 3.1.3. ir 3.1.4. dalyse), Stoe-Cie Powder Diffraction System STADI P diffractometer (MoK<sub>α</sub> spinduliuotė) (tirti GdAlO<sub>3</sub> junginiai, aprašyti 3.1.2. dalyje), Siemens D5000 (CuK<sub>α</sub> spinduliuotė) (tirti LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti 3.2. dalyje, GdCoO<sub>3</sub>, Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti 3.3. dalyje) difraktometrais kambario temperatūroje.

Mėginių paviršiaus morfologija tirta naudojant skenuojančius elektroninius mikroskopus (SEM) CAMECA SX 100 (tirti GdAlO<sub>3</sub> junginiai, aprašyti 3.1.1. dalyje), DSM 962 (tirti GdAlO<sub>3</sub> ir Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>AlO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti atitinkamai 3.1.2. ir 3.1.3. dalyse), JEOL JSM 6400 (tirti LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti 3.2. dalyje), FEI NOVA nanoSEM 600 (tirti GdCoO<sub>3</sub>, Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> junginiai, aprašyti 3.3. dalyje).

### 2.3. Sintezės metodai

Gadolinio aluminato GdAlO<sub>3</sub> ir gadolinio-stroncio aluminatų Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>AlO<sub>3-δ</sub> keraminiai junginiai šiame darbe buvo sintetinami vandeniniu zolių-gelių metodu.

Gd–Al–O ir Gd(Sr)–Al–O geliams susintetinti buvo imami stechiometriniai pradinių medžiagų kiekiai. Geliai buvo paruošti  $Gd^{3+}$  jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitratai heksahidratai  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  arba gadolinio oksidą  $Gd_2O_3$ ,  $Sr^{2+}$  jonų šaltiniu – stroncio nitratai  $Sr(NO_3)_2$  ir  $Al^{3+}$  jonų šaltiniu – aliuminio nitratai nonahidratai  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

Stronciu nepakeistiems  $GdAlO_3$  mėginiams paruošti pirmiausia gadolinio nitratas heksahidratas  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  arba gadolinio oksidas  $Gd_2O_3$  buvo ištirpinti 50 ml 0,2 mol/l  $CH_3COOH$ , palaikant pastovią 65 °C temperatūrą (nuo tirpinimo pradžios iki koncentravimo laboratorinė stiklinė buvo uždengta dengiamuoju stiklu).  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  buvo ištirpintas 50 ml distiliuoto vandens ir šis tirpalas supiltas į pradinį tirpalą. Gautas mišinys buvo maišomas esant tokiai pat temperatūrai 1 valandą.

Stronciu pakeistiems – gadolinio-stroncio aluminatų  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  ( $x = 0,00, 0,10, 0,25, 0,50$  ir  $0,75$ ) – mėginiams paruošti reikiamas stroncio nitrato  $Sr(NO_3)_2$  kiekis buvo ištirpintas 50 ml 0,2 mol/l  $CH_3COOH$ , (esant pastoviai 65 °C temperatūrai) ir po to buvo supiltas į bendrą reakcijos indą, kuriame prieš tai buvo ištirpinti reikiami kitų pradinių medžiagų kiekiai. Gauti mišiniai buvo maišomi dar 1 valandą.

Praėjus nurodytam laikui, į reakcijos tirpalą buvo pridėta vieno iš kompleksus sudarančio reagento: 1,2-etandiolio, natūralios arba sintetinės vyno rūgšties, citrinų rūgšties, etanolamino arba jų mišinio. Visų sintezėms naudotų pradinių medžiagų ir kompleksus sudarančių reagentų kiekiai pateikti 1 ir 2 lentelėse. Tirpalai buvo koncentruojami lėtai garinant tirpiklį 65 °C temperatūroje ir visą laiką maišant. Taip iš gautų Gd–Al–O arba Gd(Sr)–Al–O acetatinių, nitratinių, glikoliatinių/tartratinių/citratinių/etanolamininių arba etilendiamintetracetatinių zolių susidarė baltos spalvos skaidrūs geliai. Išdžiovinti krosnyje (100 °C) gelių milteliai buvo sutrinti agatinėje grūstuvėje. Gelių sintezės schema pavaizduota 16 paveiksle.

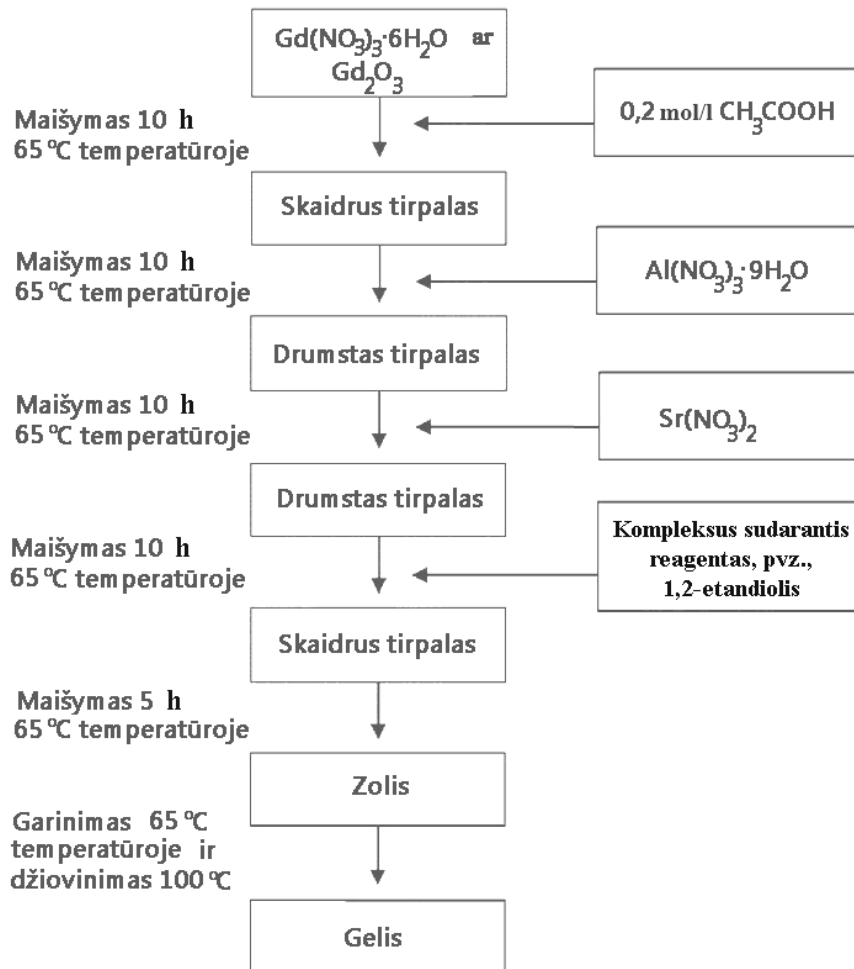
1 lentelė. GdAlO<sub>3</sub> sintezei naudotos medžiagos ir jų kiekiai.

<b>Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	<b>Kompleksus sudarantis reagentas</b>
1,7631 g (0,00390625 mol)		1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
	0,7080 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
1,7631 g (0,00390625 mol)		1,4654 g (0,00390625 mol)	0,2931 g (0,001953125 mol) natūralios vyno rūgštis
	0,7080 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	0,2931 g (0,001953125 mol) natūralios vyno rūgštis
1,7631 g (0,00390625 mol)		1,4654 g (0,00390625 mol)	0,2931 g (0,001953125 mol) sintetinės vyno rūgštis
	0,7080 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	0,2931 g (0,001953125 mol) sintetinės vyno rūgštis
	0,7080 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	0,3752 g (0,001953125 mol) citrinų rūgštis
	0,7080 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	1,500 g (0,0078075 mol) citrinų rūgštis ir 2 ml (0,03313687 mol) etanolamino mišinio
	0,7080 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2,8651 g (0,0190896 mol) natūralios vyno rūgštis ir 0,8 ml (0,01434813 mol) 1,2-etandiolio mišinio
	0,7080 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	3,1496 g (0,01639358 mol) citrinų rūgštis ir 0,8 ml (0,01434813 mol) 1,2-etandiolio mišinio



2 lentelė.  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  sintezei naudotos medžiagos ir jų kiekiai.

<b>Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	<b>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	<b>Kompleksus sudarantis reagentas</b>
1,7631 g (0,00390625 mol)		1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
1,5868 g (0,00351563 mol)	10% Sr 0,0827 g (0,00039062 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
1,3223 g (0,00292969 mol)	25% Sr 0,2067 g (0,00097656 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,8815 g (0,001953125 mol)	50% Sr 0,4133 g (0,001953125 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,4408 g (0,0009766 mol)	75% Sr 0,6200 g (0,00292969 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	<b>Kompleksus sudarantis reagentas</b>
0,7080 g (0,001953125 mol)		1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,6372 g (0,00175781 mol)	10% Sr 0,0827 g (0,00039062 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,5310 g (0,00146484 mol)	25% Sr 0,2067 g (0,00097656 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,6372 g (0,00175781 mol)	10% Sr 0,0827 g (0,00039062 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	1,1891 g (0,0040688 mol) EDTA
0,5310 g (0,00146484 mol)	25% Sr 0,2067 g (0,00097656 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	1,1891 g (0,0040688 mol) EDTA
0,6372 g (0,00175781 mol)	10% Sr 0,0827 g (0,00039062 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	1,0260 g (0,00683594 mol) natūralios vyno rūgštis
0,5310 g (0,00146484 mol)	25% Sr 0,2067 g (0,00097656 mol)	1,4654 g (0,00390625 mol)	1,0260 g (0,00683594 mol) natūralios vyno rūgštis



16 pav. Gd–Al–O ir Gd(Sr)–Al–O gelių sintezės schema.

Toliau Gd–Al–O ir Gd(Sr)–Al–O geliai buvo kaitinami ore 3 h 800 °C temperatūroje. Buvo pasirinktas lėtas  $\sim 3\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  temperatūros kėlimo greitis, kuris yra būtinas, ypač temperatūrą keliant 100–400 °C intervale, nes geliai yra labai degūs. Pakartotinai sutrynus gelius agatinėje grūstuvėje, jie galutinai iškaitinti aukštoje 1000 °C temperatūroje ore 10 h.  $\text{Gd}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{AlO}_{3-\delta}$  ir  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{AlO}_{3-\delta}$  junginiai (3.1.3.2. skyrelyje) galutinai iškaitinti juos laikant 10 h 800 °C arba 10 h 1000 °C temperatūroje.

Lantano kobaltato  $\text{LaCoO}_3$  ir lantano-stroncio kobaltatų  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50$  ir  $0,75$ ) (3.2. dalis), gadolinio kobaltato  $\text{GdCoO}_3$  ir gadolinio-stroncio kobaltatų  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50$  ir  $0,75$ ) (3.3. dalis) keraminiai mėginiai buvo sintetinami vandeniniu zolių-gelių metodu. Geliai

paruošti naudojant lantano nitrato  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  arba gadolinio oksido  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , stroncio nitrato  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  bei kobalto acetato tetrahidrato  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  stechiometrinius kiekius.

Stronciu nepakeistų lantano arba gadolinio kobaltato mėginiams paruošti pirmiausia lantano nitratas arba gadolinio oksidas ištirpintas 50 ml 0,2 mol/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , palaikant pastovią 65 °C temperatūrą (nuo tada iki koncentravimo pradžios laboratorinė stiklinė buvo uždengta dengiamuoju stiklu).  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ištirpintas 50 ml distiliuoto vandens ir tirpalas supiltas į pradinį tirpalą. Gautas mišinys buvo maišomas esant tokiai pat temperatūrai 1 valandą.

Stronciu pakeistiems – lantano-stroncio kobaltatų arba gadolinio-stroncio kobaltatų ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  arba  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , kai  $x = 0,25, 0,50$  ir  $0,75$ ) – mėginiams paruošti reikiamas stroncio nitrato kiekis ištirpintas 50 ml 0,2 mol/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , palaikant pastovią 65 °C temperatūrą, ir po to supiltas į bendrą reakcijos indą. Gauti mišiniai buvo maišomi dar 1 valandą. Paskui į reakcijos tirpalą pridėta kompleksus sudarančio reagento 1,2-etandiolio (3.2. dalis), EDTA (3.3.1. dalis), natūralios vyno rūgšties arba citrinų rūgšties (3.3.2. dalis). 3.2. ir 3.3. dalyse aprašytų junginių sintezėms naudotų pradinių medžiagų ir kompleksus sudarančių reagentų kiekiai pateikti 3 lentelėje. Naudojant EDTA į tirpalą pridėta amoniako, kad gauto mišinio pH būtų 8–9.

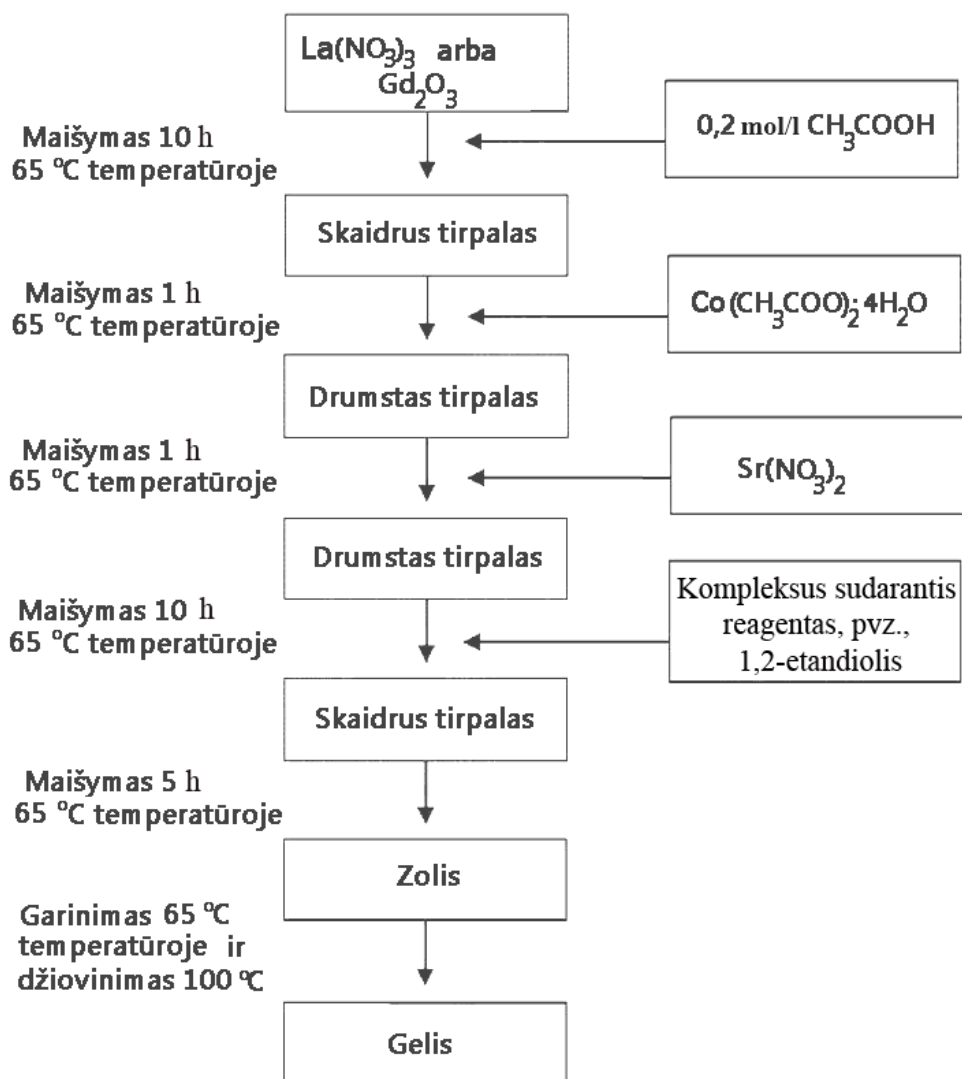
Tirpalai koncentruoti lėtai garinant 65 °C temperatūroje ir visą laiką maišant. Taip iš gautų  $\text{La-Co-O}$ ,  $\text{La}(\text{Sr})\text{-Co-O}$  nitratinų–acetatinių–glikoliatinių ir  $\text{Gd-Co-O}$ ,  $\text{Gd}(\text{Sr})\text{-Co-O}$  acetatinių–nitratinų–etilendiamintetracetatinių/tartratinų/citratinių zolių susidarė rausvai violetinės spalvos permatomi geliai. Gelių sintezės schema pavaizduota 17 paveiksle.

Išdžiovinti krosnyje (100 °C) gelių milteliai sutrinti agatinėje grūstuvėje. Toliau jie kaitinti ore 5 h 300 °C ir 3 h 500 °C temperatūroje. Pakartotinai sutrynus agatinėje grūstuvėje,  $\text{La-Co-O}$ ,  $\text{La}(\text{Sr})\text{-Co-O}$  milteliai buvo

kaitinami ore 3 ir 10 h 1000 °C temperatūroje, Gd–Co–O, Gd(Sr)–Co–O – 10 h 1000 °C temperatūroje.

3 lentelė.  $\text{LaCoO}_3$  ir  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{GdCoO}_3$  ir  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  sintezei naudotos medžiagos ir jų kiekiai.

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kompleksus sudarantis reagentas
1,2680 g (0,0039025 mol)		0,9721 g (0,0039025 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,9510 g (0,00292688 mol)	25% Sr 0,2065 g (0,00097562 mol)	0,9721 g (0,0039025 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,6340 g (0,00195125 mol)	50% Sr 0,4129 g (0,00195125 mol)	0,9721 g (0,0039025 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
0,3170 g (0,00097563 mol)	75% Sr 0,6194 g (0,00292687 mol)	0,9721 g (0,0039025 mol)	2 ml (0,03447831 mol) 1,2-etandiolio
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kompleksus sudarantis reagentas
0,7073 g (0,00195125 mol)		0,9721 g (0,0039025 mol)	4,8203 g (0,01649432 mol) EDTA arba 2,0198g (0,01345753 mol) natūralios vyno rūgties arba 3,15g (0,015mol) citrinų rūgties
0,5306 g (0,00146344 mol)	25% Sr 0,2064 g (0,00097518 mol)	0,9721 g (0,0039025 mol)	4,8203 g (0,01649432 mol) EDTA arba 2,0198g (0,01345753 mol) natūralios vyno rūgties arba 3,15g (0,015mol) citrinų rūgties
0,3537 g (0,00097563 mol)	50% Sr 0,4129 g (0,00195124 mol)	0,9721 g (0,0039025 mol)	4,8203 g (0,01649432 mol) EDTA arba 2,0198g (0,01345753 mol) natūralios vyno rūgties arba 3,15g (0,015mol) citrinų rūgties
0,1768 g (0,00048781 mol)	75% Sr 0,6194 g (0,00292688 mol)	0,9721 g (0,0039025 mol)	4,8203 g (0,01649432 mol) EDTA arba 2,0198g (0,01345753 mol) natūralios vyno rūgties arba 3,15g (0,015mol) citrinų rūgties



17 pav. La–Co–O, La(Sr)–Co–O ir Gd–Co–O, Gd(Sr)–Co–O gelių sintezės schema.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Perovskitinių $GdAlO_3$ ir $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ sintezė zolių-gelių metodu

Šioje daktaro disertacijos dalyje pasiūlyta perovskitinių  $GdAlO_3$  ir  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  sintezė vandeniniu zolių-gelių metodu. Pirmą kartą bus apibendrinti mokslinių tyrimų rezultatai, gauti įvertinus skirtingų pradinių medžiagų bei kompleksus sudarančių reagentų įtaką  $GdAlO_3$  ir  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  produktų grynumui.

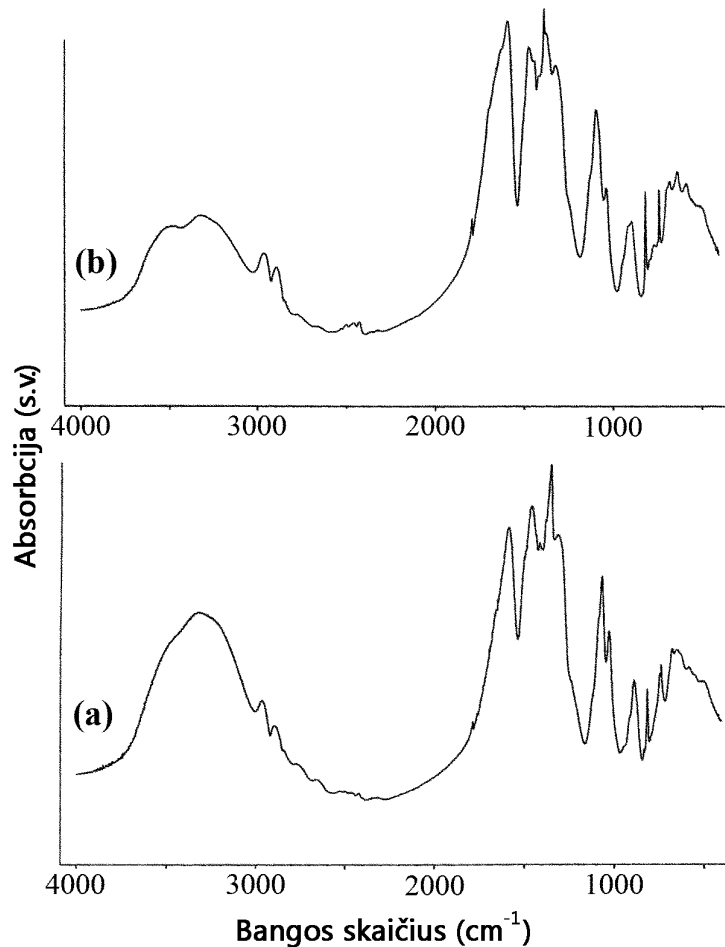
##### 3.1.1. Pradinių medžiagų įtaka $GdAlO_3$ produkto grynumui

Pateikiami mokslinių tyrimų rezultatai gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitratai heksahidratai arba gadolinio oksidą, aliuminio jonų šaltiniu – aliuminio nitratai nonahidratai. Kompleksus sudarančiu reagentu pasirinktas 1,2-etandiolis. Sintezėje naudotų reagentų kiekiai pateikti 1 lentelėje (2.3. dalyje).

##### 3.1.1.1. Gd–Al–O gelių apibūdinimas

Žinoma, kad infraraudonosios spektroskopijos analizės metu iš identifikuotų IR spektrų, vadinamųjų „pirštų atspaudų“, galima nustatyti medžiagų cheminę prigimtį, kontroliuoti reakcijų eigą ir įvertinti susintetintų junginių struktūrinės savybes [221–223]. Ne veltui šiame darbe daug dėmesio buvo skirta zolių-gelių metodu gautų pradinių medžiagų IR spektrų analizei.

Gd–Al–O pradinių gelių, susintetintų naudojant skirtingas pradines medžiagas – gadolinio nitratai heksahidratai arba gadolinio oksidą, – IR spektrai parodyti 18 paveiksle.



18 pav. Pradinių Gd–Al–O gelių, susintetintų zolių-gelių metodu, naudojant skirtingas pradines medžiagas – gadolinio nitratā heksahidratā (a) arba gadolinio oksidā (b), IR spektrai.

Akivaizdu, kad abu šie spektrai yra panašūs. Plati pradinių gelių absorbcijos juosta  $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  intervale priskiriama absorbuotam vandeniui [224]. IR spektro juostos  $850\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  būdingos metalas–deguonis  $M\text{--O}$  fragmento (galbūt Gd–O, Al–O) virpesiams [224].  $\text{--CH}_3$  ir  $>\text{CH}_2$  grupių virpesių juostos matomos ties  $3100\text{--}2800$  ir  $1430\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ , intensyvios juostos  $3400\text{--}3200$ ,  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  intervaluose ir mažesnio intensyvumo juosta ties  $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  priskiriamos  $\text{--CH}_2\text{--OH}$  grupės virpesiams. Virpesiai  $3500\text{--}3200$ ,  $1700\text{--}1550$ ,  $1350\text{--}1340$  ir  $950\text{--}800$  bangos skaičių intervaluose priskiriami  $\text{--CO--OH}$  grupei [221, 222]. Spektre matyti  $\text{NO}_3^-$

būdinga intensyvi juosta ties 1410–1360 cm<sup>-1</sup>. Kitos charakteringosios nitrato jono [223] smailės 1700–1600 cm<sup>-1</sup> intervale gali persikloti su –CO–OH grupės smailėmis. Visos Gd–Al–O geliuose esančios charakteringosios juostos pateiktos 4 lentelėje.

4 lentelė. Gd–Al–O gelių IR spektrų charakteringosios absorbcijos juostos.

Funkcinė grupė, jonas ar fragmentas	Bangos skaičius (cm <sup>-1</sup> )	Pastabos
>CH <sub>2</sub> ir –CH <sub>3</sub>	3000–2850	C–H linijiniai virpesiai
	1460–1420	C–H deformaciniai virpesiai
–CH <sub>2</sub> –OH	3400–3200	Intensyvi
	1325–1270	Intensyvi
	1100–1000	Vidutinio intensyvumo
–CO–OH	3500–3200	Intensyvi
	1720–1580	Intensyvi
	940–820	Vidutinio intensyvumo
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1700–1600	Intensyvi
	1410–1360	Intensyvi
M–O	850–400	Vidutinio intensyvumo

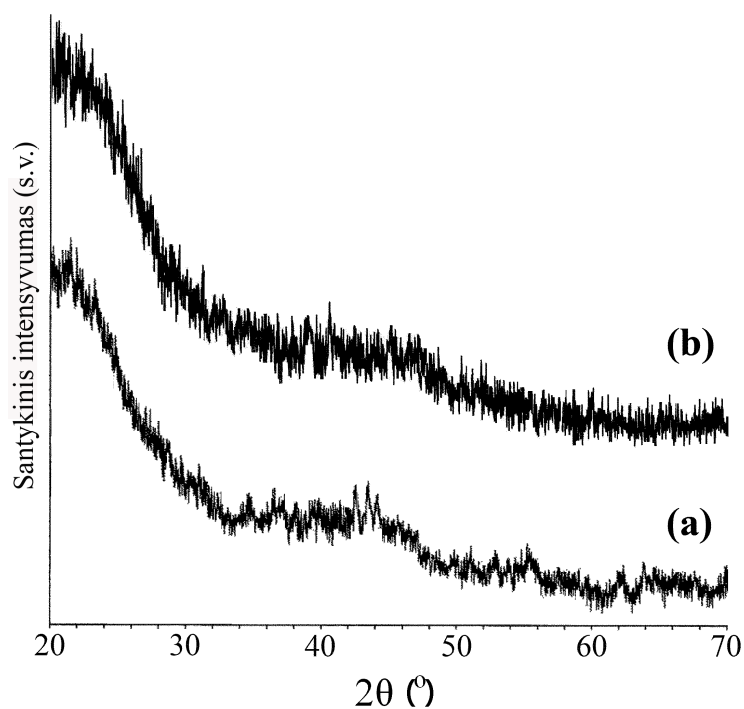
Gd–Al–O gelių IR analizė rodo, kad susintetintų gelių metalų jonai koordinuoti nitrato, acetato ir glikoliato ligandais. Todėl galime teigti, kad gauti geliai yra individualūs junginiai, o ne pradinių metalų druskų mišiniai.

Vienas svarbiausių zolių-gelių sintezės metodo privalumų – sintetinamų mišrių metalų geliai yra aukšto homogeniškumo laipsnio, todėl galime gauti labai aukšto homogeniškumo laipsnio mišriuosius metalų oksidus. Norėdami dar kartą įsitikinti, kad gelių sintezės metu susidarė nauji cheminiai pirmtakai, o neišsikristalino metalų nitratai, acetatai, glikoliatai arba, kad neįvyko tik dalinė sintezė (yra ar neliko pradinių nesureagavusių medžiagų), Gd–Al–O gelius tyrėme Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu.

Susintetintų Gd–Al–O gelių difraktogramos pateiktos 19 paveiksle. Matome, kad gautų gelių Rentgeno spindulių difraktogramos nedaug skiriasi viena nuo kitos. Jose matyti tik išplitusios foninės juostos, neturinčios



būdingųjų intensyvesnių smailių. Tai leidžia teigti, kad susintetinti geliai yra ne kristalinės, o amorfinės medžiagos. Tačiau abiejose difraktogramose galima pamatyti ir tam tikrų skirtumų. Neoptimizavus zolių-gelių sintezės sąlygų, gali vykti dalinė metalų druskų kristalizacija. Difrakcinių smailių, rodančių metalų acetatų, nitratų, glikoliatų arba kitų nepageidaujamų priemaišų kristalizaciją gelyje, kuris buvo susintetintas pradine medžiaga naudojant gadolinio oksidą, nepastebėta (19b pav.). 19a paveiksle pateikta Gd–Al–O gelio, sintetinto naudojant pradine medžiaga gadolinio nitrata heksahidratą, Rentgeno spindulių difraktograma. Joje jau matyti kelios neintensyvios difrakcinės smailės ( $2\theta \approx 36,8^\circ, 42,4\text{--}44,0^\circ$  ir  $57,8^\circ$ ).

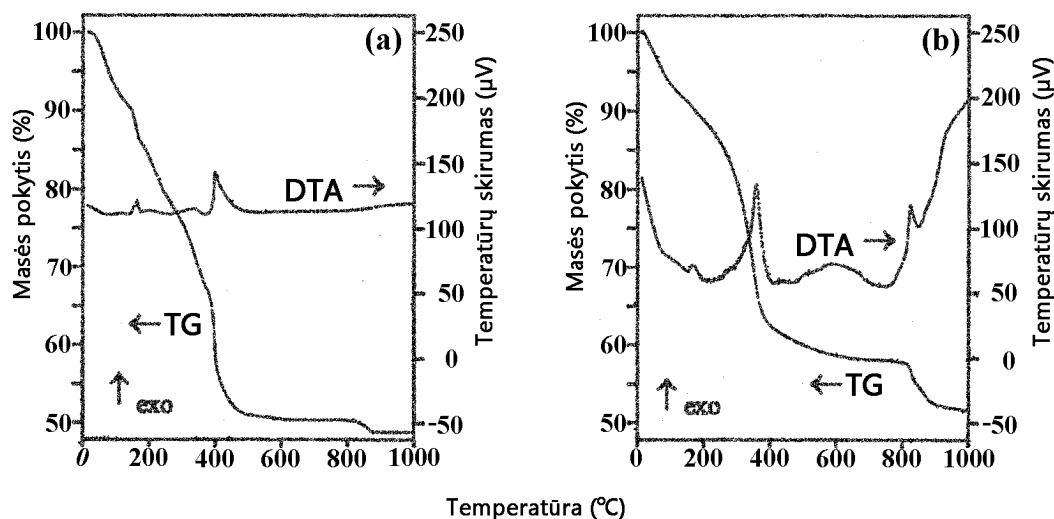


19 pav. Gd–Al–O gelių, susintetintų zolių-gelių metodu, naudojant skirtingas pradines medžiagas – gadolinio nitrata heksahidratą (a) arba gadolinio oksidą (b), XRD difraktogramos.

Taigi, pirmtakas, susintetintas pradine medžiaga naudojant gadolinio nitrata heksahidratą, nėra visiškai individualus junginys. Geliacijos metu įvyko gadolinio druskos dalinė kristalizacija. Ar nuo skirtingo šių dviejų gelių

homogeniškumo priklauso keraminių produktų grynumas? Į šį klausimą atsakysime kitoje disertacijos dalyje (3.1.1.2.).

Pagrindinis zolių-gelių metodo tikslas neorganinėje chemijoje – susintetinti homogenišką produktą – keraminę medžiagą. Sintezės produktų terminė analizė yra svarbi ir reakcijos proceso kontrolei, ir gautų medžiagų savybėms tirti. Gd–Al–O gelių, susintetintų naudojant skirtingas pradines medžiagas, terminio skilimo ore mechanizmas buvo tirtas termogravimetrine ir diferencine terminė analizėmis (TG/DTA). Gautos TG/DTA kreivės pavaizduotos 20 paveiksle.



20 pav. Gd–Al–O gelių, susintetintų zolių-gelių metodu, naudojant skirtingas pradines medžiagas – gadolinio nitratai heksahidratai (a) arba gadolinio oksidą (b), TG/DTA kreivės.

Abiem atvejais terminis skilimas vyko panašiai. Stebėti trys pagrindiniai masės sumažėjimai  $\sim 20\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 175\text{--}805\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir  $\sim 805\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrų intervaluose. Masės sumažėjimas ( $\sim 5\text{--}6\%$ ) žemesnėje negu  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje (lydimas endotermos DTA kreivėse) susijęs su vandens ir/ar absorbuotos drėgmės pašalinimu. Antras ir didžiausias masės sumažėjimo temperatūrinis intervalas buvo priskirtas junginių, susidariusių geliacijos procese, pirolizei (DTA kreivėse gerai išreikšta egzoterma  $\sim 400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$

temperatūroje). Šio masės sumažėjimo metu DTA kreivėje, kai junginio sintezei buvo naudotas gadolinio nitratas heksahidratas, matyti dvi endotermos, o naudojant gadolinio oksidą – viena. Todėl manome, kad antruoju atveju susidarė kokybiškesnis junginys nei pirmuoju. Galutinis masės sumažėjimas, lydymas silpnais egzoterminiais efektais abiejose DTA kreivėse, buvo pastebėtas ~ 805–1000 °C temperatūrų intervale. Šios smailės gali rodyti tarpinių junginių (oksokarbonatų  $Gd_2O_2CO_3$  arba  $Al_2O_2CO_3$ ) skilimą iki oksidų [22].

Remiantis terminės analizės duomenimis,  $GdAlO_3$  keraminių oksidų kristalizacijos temperatūra gali kisti nuo 900 iki 1000 °C, todėl gadolinio aluminato zolių-gelių metodu sintezės galutinė temperatūra buvo pasirinkta 1000 °C.

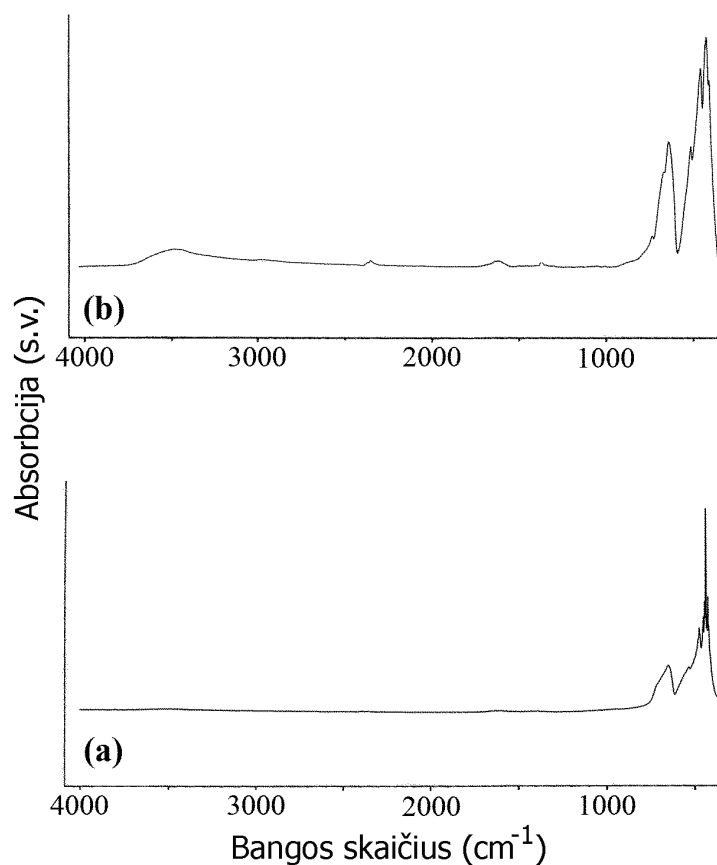
### 3.1.1.2. $GdAlO_3$ keraminių pavyzdžių apibūdinimas

21 paveiksle pateikti  $GdAlO_3$  keraminių medžiagų, gadolinio jonų šaltiniu naudojant skirtingas pradines medžiagas, gautų galutinai iškaitinus mėginius 10 h 1000 °C temperatūroje, IR spektrai. Abu šie spektrai yra panašūs, nepriklausomai nuo sintezėje naudotų skirtingų pradinių medžiagų. IR spektro juostos  $660\text{--}465\text{ cm}^{-1}$  intervale būdingos metalas-deguonis  $M\text{--}O$  (tikriausiai  $Gd\text{--}O$  ar/ir  $Al\text{--}O$ ) fragmento, esančio perovskito apsuptyje, virpesiams [22, 221, 225].

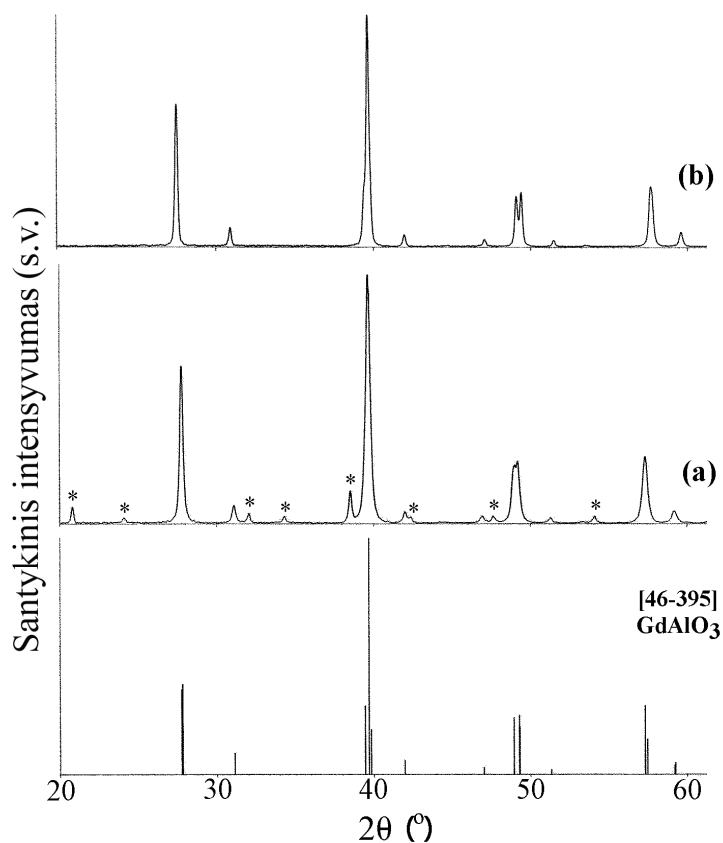
Reikia atkreipti dėmesį, kad  $GdAlO_3$  IR spektruose nematyti karbonato jonams būdingų virpesių [226, 227]. Šiuos duomenis patvirtina XRD analizės rezultatai. Atitinkamos  $GdAlO_3$  keraminių pavyzdžių XRD difraktogramos parodytos 22 paveiksle.

Visos difrakcinės smailės 22b paveiksle yra būdingos perovskito struktūros  $GdAlO_3$  (PDF [46–395]). Taigi, gadolinio jonų šaltiniu naudojant  $Gd_2O_3$ , susidarė vienfazis gadolinio aluminatas. Tačiau pradine medžiaga naudojant gadolinio nitrata heksahdrata, Rentgeno spindulių difraktogramoje

matyti  $Gd_2O_3$  (PDF [43–1014]),  $Gd_3Al_5O_{12}$  (PDF [32–383]) ir  $Gd_4Al_2O_9$  (PDF [46–396]) priemaišinių fazių smailės (22a pav.).



21 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, naudojant skirtingas pradines medžiagas – gadolinio nitrata heksahidrata (a) arba gadolinio oksidą (b), ir iškaitintų 1000 °C temperatūroje, IR spektrai.

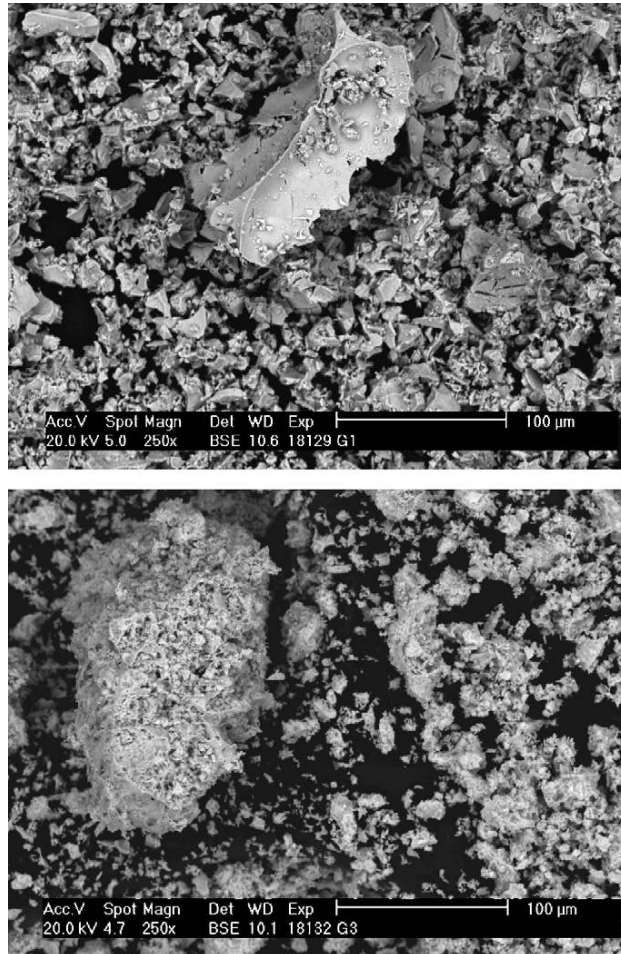


22 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, naudojant skirtingas pradines medžiagas – gadolinio nitratai heksahidratai (a) arba gadolinio oksidą (b) ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos.  $GdAlO_3$  kortelė (JCPDS) parodyta apačioje. Priemaišinės fazės pažymėtos \*.

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo tirta susintetintų  $GdAlO_3$  pavyzdžių paviršiaus morfologija. 23 paveiksle pateiktos abiejų sintezės produktų SEM nuotraukos, gautos atgalinės elektronų sklaidos būdu.

Matome, kad susintetintam vienfaziui  $GdAlO_3$  yra būdingas tolygus plokštuminių kristalinių dydžio pasiskirstymas (23 pav., viršuje). Be to, visoje nuotraukoje vyrauja šviesus atspalvis, rodantis, kad susintetintas gadolinio aluminatas yra homogeniškos cheminės sudėties. Pavyzdžio, susintetinto pradine medžiaga naudojant gadolinio nitratai heksahidratai, dalelių dydis nuo  $\sim 5$  iki  $30\text{ }\mu\text{m}$ . Kaip ir buvo tikėtasi, šioje nuotraukoje gausu šviesių ir tamsių

sričių. Tai patvirtina XRD rezultatus, kad sintezės produkte yra priemaišinių fazių.



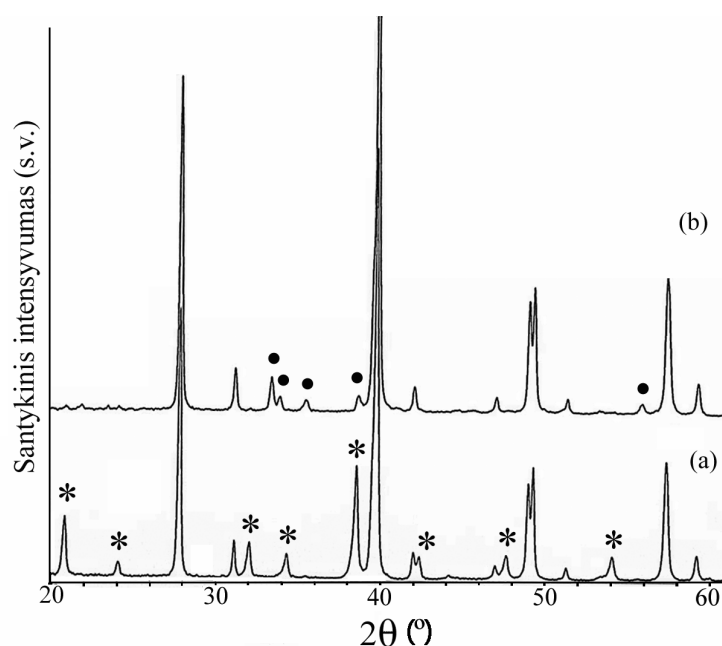
23 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, naudojant skirtingas pradines medžiagas – gadolinio nitrata heksahidrata (apačioje) arba gadolinio oksidą (viršuje), SEM nuotraukos, gautos atgalinės elektronų sklaidos būdu.

Remiantis šioje dalyje pateiktais rezultatais galima teigti, kad pasiūlytas vandeninis zolių-gelių metodas tinka vienfaziam  $GdAlO_3$  gauti. Gautų tyrimų rezultatai parodė, kaip svarbu zolių-gelių procese pasirinkti tinkamas pradines medžiagas. Be to, metodas yra nebrangus, nežalingas aplinkai, taigi tinka ir tokios keramikos pavyzdžių didelės apimties sintezei – pramoninei gamybai.

### 3.1.2. *GdAlO<sub>3</sub> sintezė naudojant skirtingus kompleksus sudarančius reagentus*

Šioje disertacijos dalyje palyginami mokslinių tyrimų rezultatai, gauti gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitrata heksahidrata arba gadolinio oksidą, aliuminio jonų šaltiniu – aliuminio nitrata nonahidrata, ir kompleksus sudarančiu reagentu – natūralią arba sintetinę vyno rūgštį, 1,2-etandiolį, citrinų rūgštį, etanolaminą arba jų mišinius. Sintezėje naudotų reagentų kiekiai pateikti 2 lentelėje (2.3. dalyje).

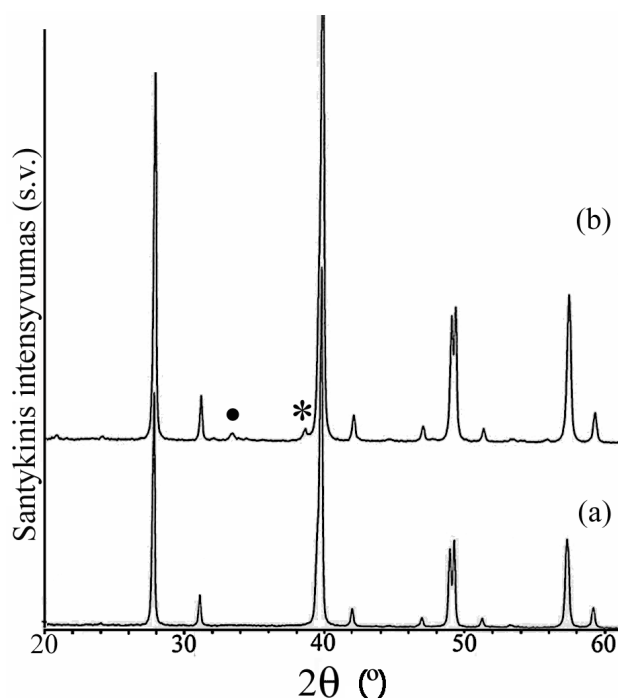
GdAlO<sub>3</sub> keraminių junginių, susintetintų gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitrata heksahidrata, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūralią ar sintetinę vyno rūgštis ir iškaitintų 1000 °C temperatūroje, XRD difraktogramos parodytos 24 paveiksle.



24 pav. GdAlO<sub>3</sub> keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitrata heksahidrata, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūralią (a) arba sintetinę vyno rūgštį (b) ir iškaitintų 1000 °C temperatūroje, XRD difraktogramos. Priemaišinės fazės pažymėtos: \* – Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, • – Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Keramikos, kurios sintezei buvo naudotas gadolinio nitratas heksahidratas ir natūrali vyno rūgštis, difraktograma rodo, kad pagrindinė susidariusi fazė yra  $GdAlO_3$  (24a pav.). Tačiau taip pat matyti ir priemaišinės  $Gd_3Al_5O_{12}$  fazės smailės ( $2\theta \approx 20,9^\circ, 24,1^\circ, 32,0^\circ, 34,3^\circ, 38,5^\circ, 42,3^\circ, 47,6^\circ$  ir  $54,1^\circ$ ). Sintezėje kompleksą sudarančiu reagentu naudojant sintetinę vyno rūgštį, smailės prie  $27,8^\circ, 31,1^\circ, 39,7^\circ, 42,0^\circ, 46,9^\circ, 48,9^\circ, 49,2^\circ, 51,3^\circ, 57,3^\circ$  ir  $59,2^\circ$   $2\theta$  laipsnių, priskiriamos perovskito struktūros  $GdAlO_3$  junginiui (24b pav.). Tačiau ir šiuo atveju matyti pakankamai intensyvios priemaišinės  $Gd_2O_3$  fazės smailės.

25 paveiksle pateiktos  $GdAlO_3$  keramikos, susintetintos gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūralią arba sintetinę vyno rūgštis ir iškaitintos  $1000^\circ C$  temperatūroje, XRD difraktogramos.

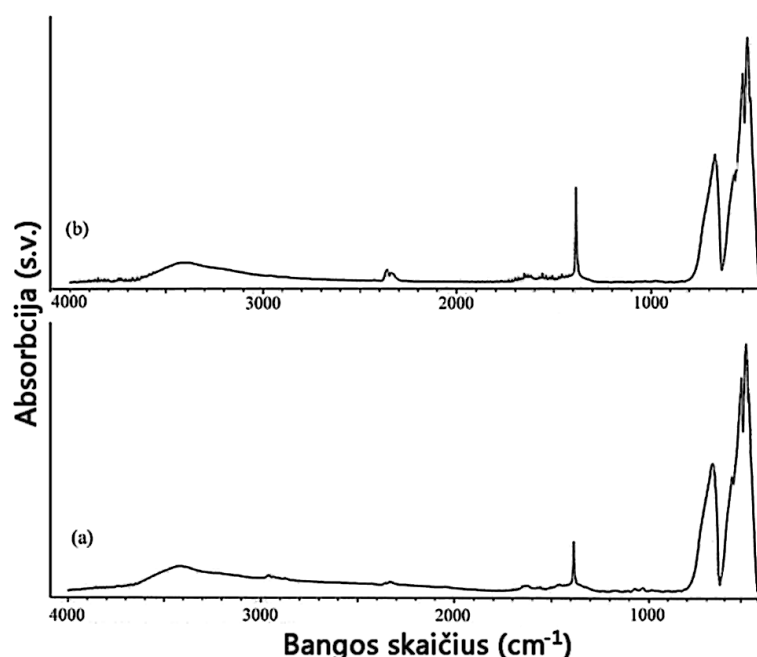


25 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūralią (a) arba sintetinę vyno rūgštį (b) ir iškaitintų  $1000^\circ C$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Priemaišinės fazės pažymėtos: \* –  $Gd_3Al_5O_{12}$ , • –  $Gd_2O_3$ .



Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai rodo, kad gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, kompleksą sudarančiu reagentu – natūralią vyno rūgštį, susidarė vienfazis gadolinio aluminatas (25a pav.). Visos difraktogramos smailės priskiriamos perovskitiniam  $GdAlO_3$  (PDF [46–395]). Tačiau tuomet, kai kompleksą sudarančiu reagentu buvo pasirinkta sintetinė vyno rūgštis (25b pav.), be dominuojančio perovskito struktūros gadolinio aluminato, susidaro nedideli kiekiai ir priemaišinių fazių –  $Gd_2O_3$  (PDF [43–1014]) ir  $Gd_3Al_5O_{12}$  (PDF [32–383]). Gauti rezultatai dar kartą leidžia daryti išvadą, kad gadolinio nitratas nėra tinkamiausias gadolinio jonų šaltinis perovskito struktūros gadolinio aluminato sintezei zolių-gelių metodu.

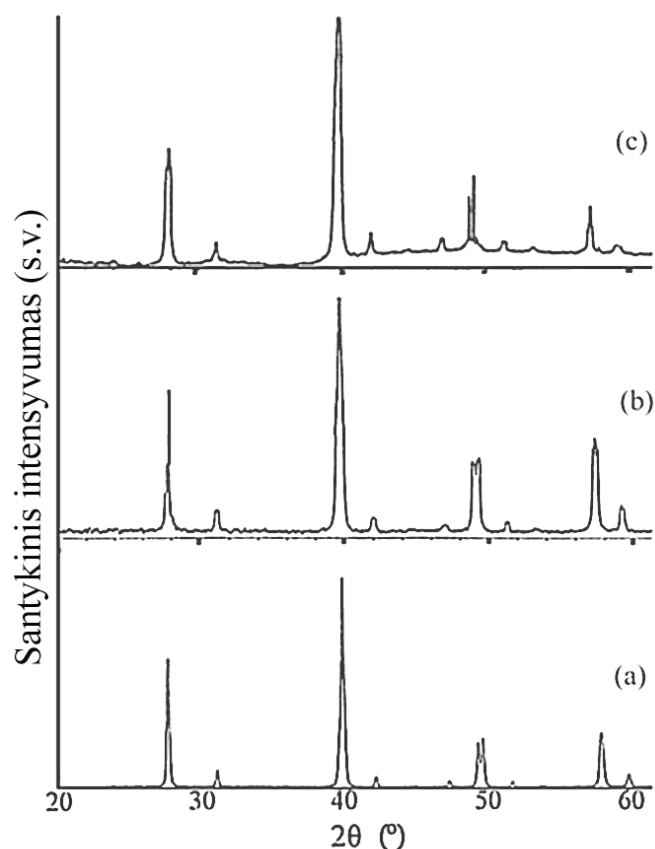
$GdAlO_3$  keramikos pavyzdžių, kuriems sintetinti gadolinio jonų šaltiniu naudotas gadolinio oksidas, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūrali arba sintetinė vyno rūgštis bei iškaitintų 10 h 1000 °C temperatūroje, IR spektrai pateikti 26 paveiksle.



26 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą ir skirtingus kompleksus sudarančius reagentus – natūralią (a) arba sintetinę (b) vyno rūgštį ir iškaitintų 1000 °C temperatūroje, IR spektrai.

Plačios absorbcijos juostos ties  $3428\text{ cm}^{-1}$  ir  $1640\text{ cm}^{-1}$  priskiriamos adsorbuoto vandens H–O–H ryšių virpesiams [228]. Intensyviai smailes ties  $660\text{ cm}^{-1}$  ir  $465\text{ cm}^{-1}$  galime priskirti charakteringiesiems metalas-deguonis M–O perovskito struktūros junginių virpesiams [22, 221, 223]. Abiejuose spektruose matyti smailė ties  $1395\text{ cm}^{-1}$ , nors jos kilmė nėra visiškai aiški. Akivaizdu, kad gauti IR rezultatai neprieštarauja anksčiau pateiktiems XRD rezultatams.

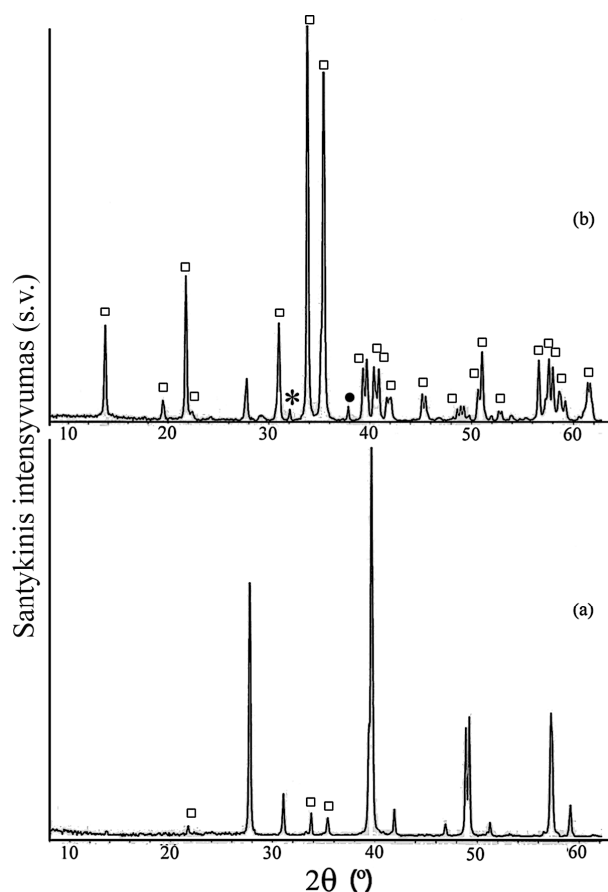
27 paveiksle pateiktos  $\text{GdAlO}_3$  keramikos, susintetintos gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – 1,2-etandiolį, citrinų rūgštį bei citrinų rūgšties ir etanolamino mišinį, ir iškaitintos  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos.



27 pav.  $\text{GdAlO}_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – 1,2-etandiolį (a), citrinų rūgštį (b) arba citrinų rūgšties ir etanolamino mišinį (c) bei iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos.

Remiantis šiame paveiksle pateiktais XRD analizės duomenimis, galima teigti, kad visos trys difraktogramos rodo vienfazio  $GdAlO_3$  susidarymą. Visos difraktogramų smailės buvo priskirtos perovskito struktūros gadolinio aluminatui (PDF [46–395]). Taigi, vienfazis  $GdAlO_3$  gali būti sėkmingai susintetintas sudarančiu reagentu naudojant tiek natūralią vyno rūgštį, tiek 1,2-etandiolį, tiek citrinų rūgštį, tiek citrinų rūgšties ir etanolamino mišinį.

Įdomūs rezultatai gauti, kai zolių-gelių sintezės procese kompleksus sudarančiais reagentais buvo naudoti natūralios vyno rūgšties ir 1,2-etandiolio ar citrinų rūgšties ir 1,2-etandiolio mišiniai (28 pav.).



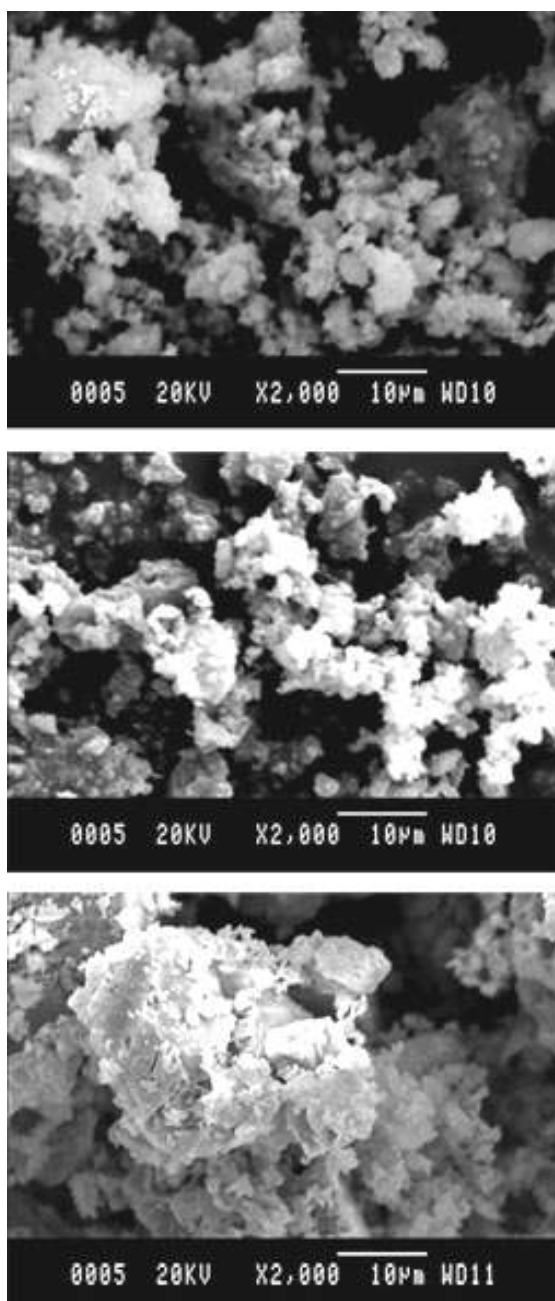
28 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūralios vyno rūgšties ir 1,2-etandiolio (a), citrinų rūgšties ir 1,2-etandiolio (b) mišinius, ir iškaitintų  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje XRD difraktogramos. Priemaišinės fazės pažymėtos: \* –  $Gd_3Al_5O_{12}$ , □ –  $Gd_4Al_2O_9$ , • –  $Gd_2O_3$ .

Zolių-gelių sintezėje naudojant kelių kompleksus sudarančių reagentų mišinius, netikėtai gavome priešingą rezultatą nei naudojant pavienes tas pačias medžiagas. Kai kompleksą sudarančiu reagentu buvo pasirinktas natūralios vyno rūgšties ir 1,2-etandiolio mišinys, difrakcinės smailės ties  $21,8^\circ$ ,  $33,7^\circ$  ir  $35,4^\circ$  buvo priskirtos  $Gd_4Al_2O_9$  fazei (28a pav.), kai citrinų rūgšties ir 1,2-etandiolio mišinys – pagrindinė susidariusi fazė buvo  $Gd_4Al_2O_9$ , tačiau identifikuoti ir kiti oksidai, pavyzdžiui,  $GdAlO_3$ ,  $Gd_2O_3$  ir  $Gd_3Al_5O_{12}$ .

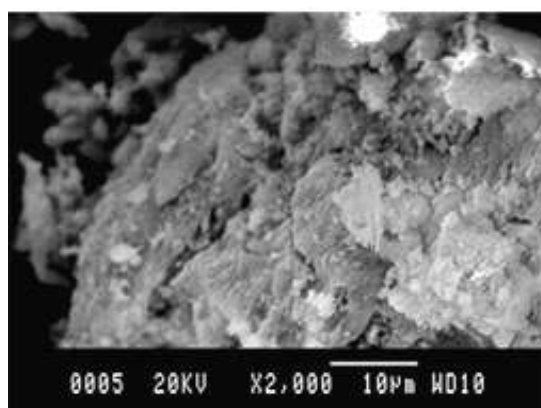
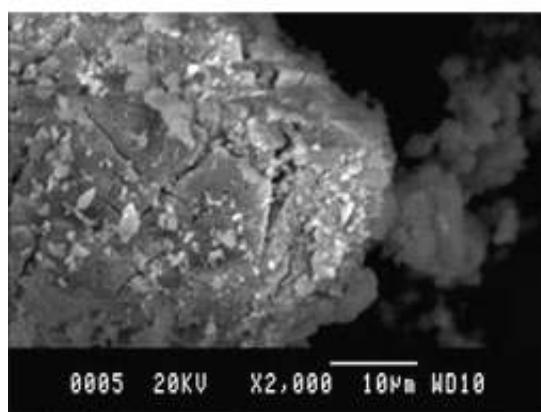
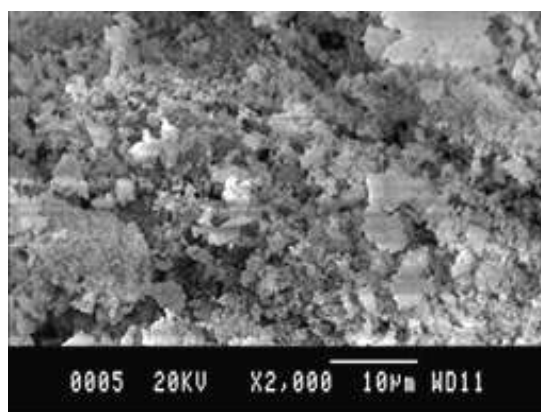
Akivaizdu, kad suminis kompleksus sudarančių reagentų efektas nebuvo veiksmingas. Kodėl pavieniai kompleksus sudarantys reagentai yra tinkami zolių-gelių būdu sintetinant vienfazį  $GdAlO_3$ , o jų mišiniai – ne, neaišku. Toks reiškinys zolių-gelių technologijoje pastebėtas pirmą kartą.

$GdAlO_3$  keramikos morfologiniai ypatumai buvo tiriami skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodu.  $GdAlO_3$  pavyzdžių, sintezėje gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūralią vyno rūgštį, 1,2-etandiolį arba citrinų rūgštį, iškaitintų  $1000^\circ C$  temperatūroje, SEM nuotraukos parodytos 29 paveiksle. Pastebėjome, kad keraminių junginių, kompleksą sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno rūgštį ir 1,2-etandiolį (29 pav., viršuje ir viduryje, atitinkamai), paviršiaus mikrostruktūra buvo beveik identiška. Pavyzdžiuose vyrauja plokščios ir sferinės dalelės: plokšti grūdėliai tarsi persipina su sferinėmis dalelėmis. Be to, matyti, kad atskiros dalelės yra linkusios sudaryti tam tikras sankaupas, aglomeratus. Junginio, kurio sintezei kompleksą sudarančiu reagentu buvo naudota citrinų rūgštis (29 pav., apačioje), mikronuotraukoje vyrauja aglomeratai, sudaryti iš didesnių netaisyklingos formos grūdelių.

$GdAlO_3$  pavyzdžių, sintezei naudojant kelių kompleksus sudarančių reagentų mišinius, SEM nuotraukos parodytos 30 paveiksle.



29 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūralią vyno rūgštį (viršuje), 1,2-etandiolį (viduryje) arba citrinų rūgštį (apačioje), ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos.



30 pav.  $GdAlO_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, o kompleksą sudarančiu reagentu – citrinų rūgšties ir etanolamino (viršuje), citrinų rūgšties ir 1,2-etandiolio (viduryje) arba natūralios vyno rūgšties ir 1,2-etandiolio (apačioje) mišinius, ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos.

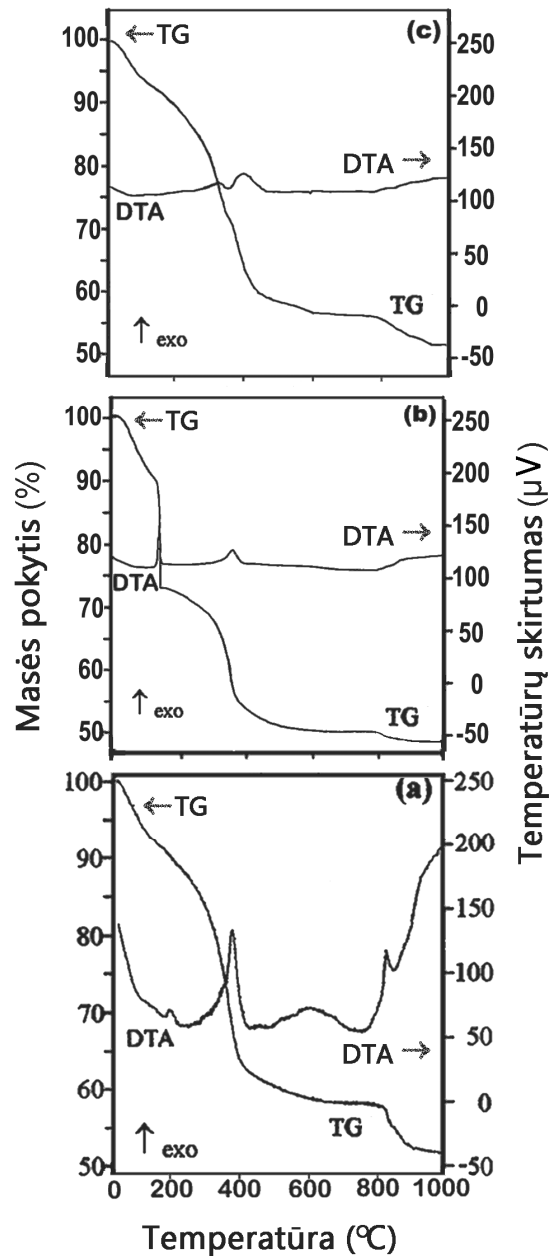
Vienfazio  $GdAlO_3$ , susintetinto kompleksą sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgšties ir etanolamino mišinį, SEM nuotraukoje matyti, kad susidarė maži kristaliukai. Dalelių dydis mažesnis negu 3–5  $\mu m$ . Jos morfologiškai panašios į junginių, gautų kompleksą sudarančiu reagentu panaudojus tik citrinų rūgštį, daleles (29 pav., apačioje). Akivaizdu, kad  $GdAlO_3$  keramikos, sintezėje kompleksą sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgšties ir 1,2-etandiolio (30 pav., viduryje) arba natūralios vyno rūgšties ir 1,2-etandiolio (30 pav., apačioje) mišinį, mikrostuktūra sudaryta iš didelių grūdelių matricos, kurios ertmės yra užpildytos mažesniais grūdeliais. Šių dviejų pavyzdžių SEM nuotraukos rodo, kad susidaro nehomogeniški mišrieji metalų oksidai ir kristalitų besitęsiantis tinklas.

### ***3.1.3. Pradinių medžiagų įtaka $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ produkto grynumui***

Šioje disertacijos dalyje apibendrinami mokslinių tyrimų rezultatai, gauti sintetinant dalinai stronciu pakeistą gadolinio aluminatą  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitratai heksahidratai arba gadolinio oksidai, stroncio jonų šaltiniu – stroncio nitratai, aliuminio jonų šaltiniu – aliuminio nitratai nonahidratai, o kompleksą sudarančiu reagentu – 1,2-etandiolį. Sintezėje naudotų reagentų kiekiai pateikti 2 lentelėje (2.3. dalyje). Taip pat šioje dalyje nagrinėjama temperatūros ir stroncio kiekio įtaka  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  ( $x = 0,00, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75$ ) produkto grynumui.

#### **3.1.3.1. $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ gelių apibūdinimas**

$Gd(Sr)-Al-O$  gelių, susintetintų gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitratai heksahidratai, terminio skilimo ore mechanizmas buvo tirtas termogravimetrine ir diferencine termine analizėmis. Gautų gelių TG/DTA kreivės pavaizduotos 31 paveiksle.



31 pav. Gd–Sr–Al–O gelių (a – 0% Sr, b – 10% Sr, c – 25% Sr), susintetintų gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitratā heksahidratā, TG/DTA kreivės.

Visų tirtų junginių terminio skilimo kreives galima suskirstyti į keturias sritis, kuriose masės pokytis yra didžiausias. Matyti keturi pagrindiniai masės sumažėjimai: ~ 20–175 °C, ~ 175–400 °C, ~ 400–805 °C ir ~ 805–1000 °C temperatūrų intervaluose, be to, visų gelių pavyzdžių jie yra labai panašūs.



Pradinis masės sumažėjimas (~ 5–6%) žemesnėje negu 175 °C temperatūroje (lydimas endotermos DTA kreivėse) susijęs su hidratuotų vandens molekulių ir/arba absorbuotos drėgmės pašalinimu. Kiti du didžiausi masės sumažėjimo temperatūriniai intervalai gali būti priskirti organinių junginių, susidariusių geliacijos procese, pirolizei, oksidacijai ir tarpinių junginių irimui. DTA kreivėse yra gerai išreikšta egzoterma ~ 400–500 °C temperatūroje. Galutinis masės sumažėjimas (~ 3–4%) TG kreivėse buvo pastebėtas ~ 805–1000 °C temperatūros srityje. Jį lydi silpni egzoterminiai efektai DTA kreivėse. Šios smailės vėlgi gali liudyti tarpinių junginių (oksokarbonatų  $Gd_2O_2CO_3$  arba  $Al_2O_2CO_3$ ) skilimą iki oksidų [22, 60, 225].

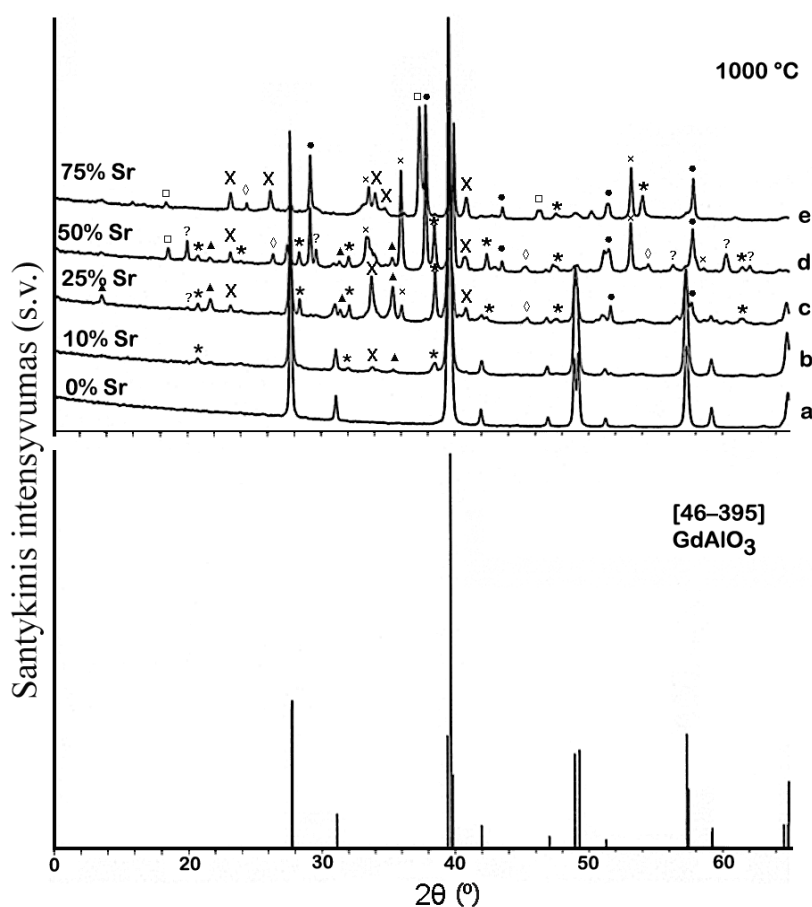
Remiantis terminės analizės duomenimis,  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  keraminių oksidų kristalizacijos temperatūra gali kisti nuo 800 iki 1000 °C, todėl gadolinio aluminatų paruošimui zolių-gelių metodu galutinė sintezės temperatūra buvo pasirinkta 1000 °C.

### 3.1.3.2. $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ keraminių pavyzdžių apibūdinimas

Gd(Sr)–Al–O geliai, kurių sintezei zolių-gelių metodu kaip gadolinio jonų šaltinis panaudotas gadolinio nitratas heksahidratas, buvo iškaitinti 1000 °C temperatūroje.  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$ ,  $Gd_{0,50}Sr_{0,50}AlO_{3-\delta}$  ir  $Gd_{0,25}Sr_{0,75}AlO_{3-\delta}$  keraminių junginių Rentgeno spindulių difraktogramos parodytos 16 paveiksle. Nepakeistas  $GdAlO_3$  buvo sintetintas iš Gd–Al–O gelio, kurio paruošimui gadolinio šaltinis buvo gadolinio oksidas.

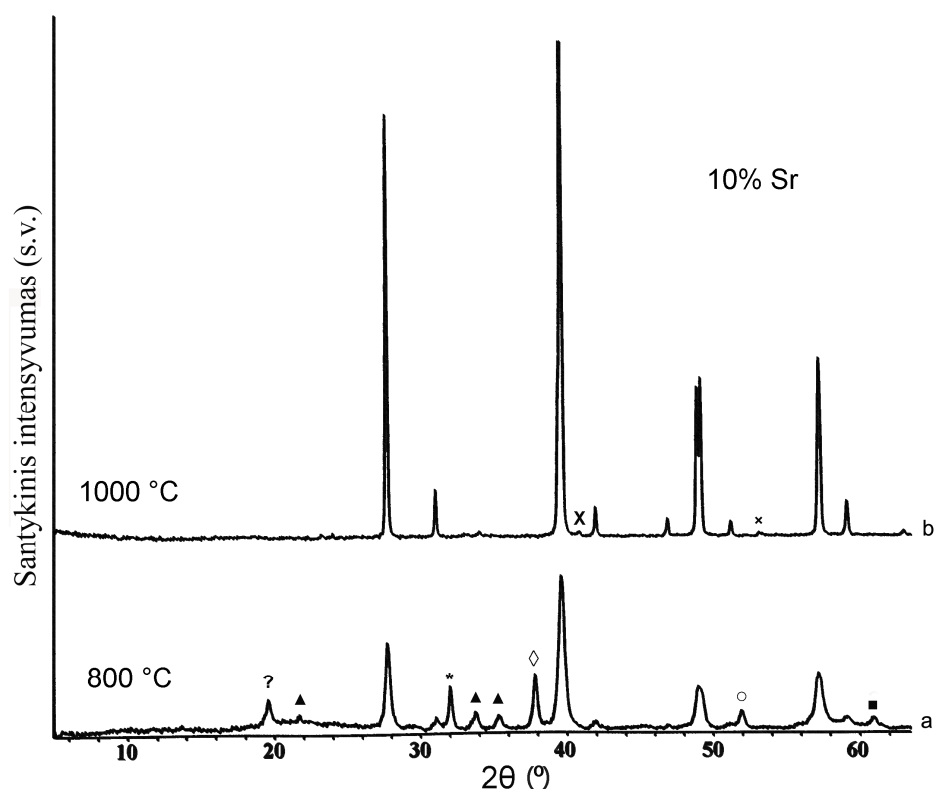
Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai dar kartą parodo, kad susidarė vienfazis gadolinio aluminatas (32a pav.). Visos difraktogramos smailės priskiriamos perovskitiniam  $GdAlO_3$  (PDF [46–395]). Tuo atveju, kai gadolinis pakeistas 10% stroncio (32b pav.), be perovskito struktūros gadolinio aluminato, nustatytos ir priemaišinės  $Gd_3Al_5O_{12}$  ( $2\theta \approx 22,8^\circ$ ,  $32,1^\circ$  ir  $38,6^\circ$ ),  $SrAl_2O_4$  ( $2\theta \approx 33,8^\circ$ ) ir  $Gd_4Al_2O_9$  ( $2\theta \approx 35,5^\circ$ ) fazės. 32c paveiksle pateikta

$Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  keraminės medžiagos difraktograma. Perovskito struktūrai priskiriamos smailės prie  $2\theta \approx 27,5^\circ, 31,1^\circ, 39,2^\circ, 42,1^\circ, 46,9^\circ, 49,0^\circ, 51,3^\circ, 57,4^\circ$  ir  $59,3^\circ$ . Tačiau priemaišinių  $Gd_4Al_2O_9$ ,  $Gd_3Al_5O_{12}$ ,  $Sr_3Al_2O_6$  fazių smailės yra intensyvesnės už anksčiau minėtas. Didėjant stroncio kiekiui, matome vis mažiau perovskitiniui gadolinio aluminatui priklausančių smailių.  $Gd_{0,25}Sr_{0,75}AlO_{3-\delta}$  keramikos difraktogramoje dominuoja  $SrGdAlO_4$  ir  $SrAl_2O_4$  fazės (32e pav.).



32 pav.  $GdAlO_3$  (a),  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  (b),  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  (c),  $Gd_{0,50}Sr_{0,50}AlO_{3-\delta}$  (d) ir  $Gd_{0,25}Sr_{0,75}AlO_{3-\delta}$  (e) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio nitratai heksahidratai (arba gadolinio oksidą  $GdAlO_3$  atveju) ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos.  $GdAlO_3$  kortelė (JCPDS) parodyta apačioje. Priemaišinės fazės pažymėtos: \* –  $Gd_3Al_5O_{12}$ , ▲ –  $Gd_4Al_2O_9$ , X –  $SrAl_2O_4$ , × –  $SrAl_4O_7$ , □ –  $Sr_3Al_2O_6$ , ◇ –  $Sr_4Al_2O_7$ , ● –  $SrGdAlO_4$ , ? – neatpažintos.

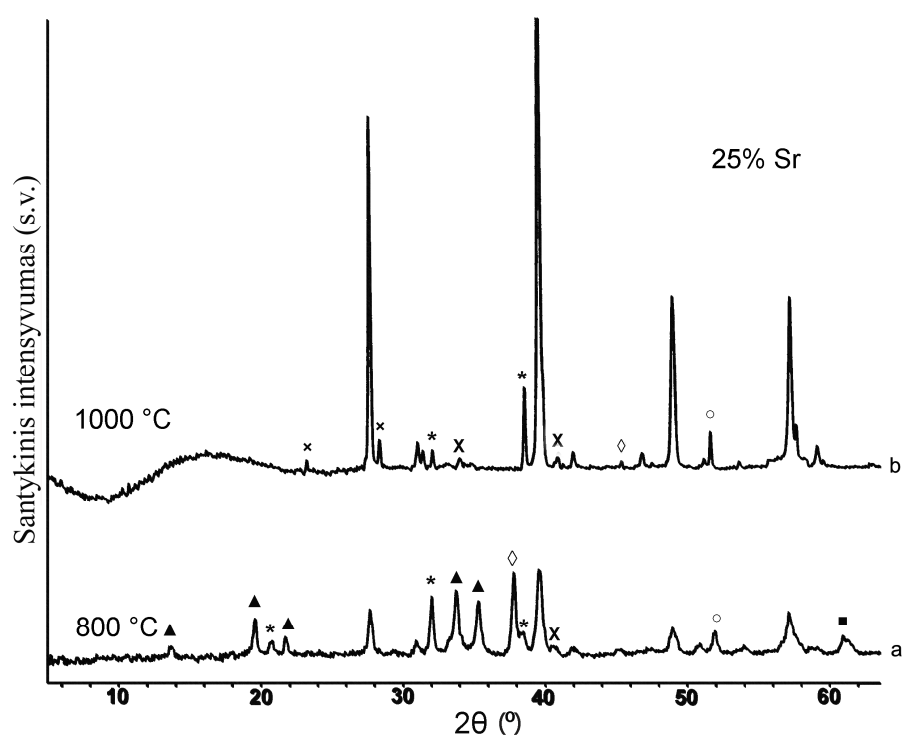
Kaip jau minėjome, ir šioje disertacijos dalyje buvo tiriama skirtingų gadolinio jonų šaltinių įtaka susidariusios keramikos grynumui, taip pat ir iškaitinimo temperatūros įtaka  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  keraminių pavyzdžių kokybei. 33 paveiksle pateiktos  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  keraminių junginių, sintezėje gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą ir iškaitintus skirtingose temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos.



33 pav.  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą ir iškaitintų skirtingose temperatūrose – (a) 800 °C, (b) 1000 °C, XRD difraktogramos. Priemaišinės fazės pažymėtos: \* –  $Gd_3Al_5O_{12}$ , ▲ –  $Gd_4Al_2O_9$ , X –  $SrAl_2O_4$ , × –  $SrAl_4O_7$ , ◇ –  $Sr_4Al_2O_7$ , ○ –  $SrGd_2O_4$ , ■ –  $GdAl_{11}O_{18}$ , ? – neatpažintos.

$Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  pavyzdį iškaitinus  $800\text{ }^{\circ}C$  vyrauja priemaišinės fazės (33a pav.). Ši temperatūra turbūt yra per maža vienfazio gadolinio aluminato susidarymui, kadangi iškaitinus junginį  $1000\text{ }^{\circ}C$  temperatūroje, atsiranda difrakcinės smailės ties  $2\theta \approx 27,5^{\circ}, 31,1^{\circ}, 39,2^{\circ}, 42,1^{\circ}, 46,9^{\circ}, 49,0^{\circ}, 51,3^{\circ}, 57,4^{\circ}$  ir  $59,3^{\circ}$  priskiriamos perovskitiniam pavyzdžiui (33b pav.). Taigi, zolių-gelių procese gadolinio šaltiniu naudojant gadolinio oksidą susidaro grynesnis stronciu pakeistas  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  junginys, nei tuo atveju, kai pradine medžiaga buvo naudotas gadolinio nitratas heksahidratas.

$Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  keraminių junginių, zolių-gelių sintezėje gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą ir iškaitintų skirtingose temperatūrose, difraktogramos pateiktos 34 paveiksle.

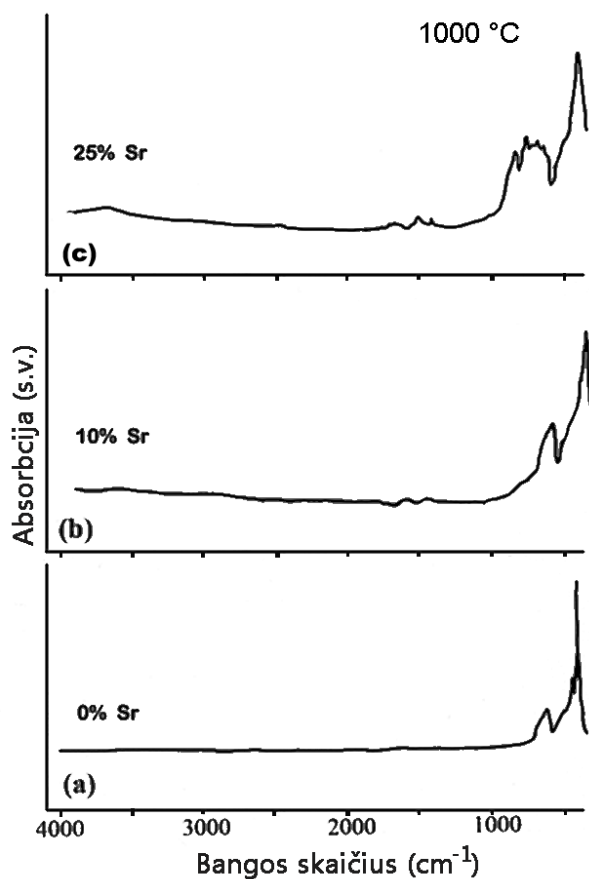


34 pav.  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą ir iškaitintų skirtingose temperatūrose – (a)  $800\text{ }^{\circ}C$ , (b)  $1000\text{ }^{\circ}C$ , XRD difraktogramos. Priemaišinės fazės pažymėtos: \* –  $Gd_3Al_5O_{12}$ , ▲ –  $Gd_4Al_2O_9$ , X –  $SrAl_2O_4$ , × –  $SrAl_4O_7$ , ◇ –  $Sr_4Al_2O_7$ , ○ –  $SrGd_2O_4$ , ■ –  $GdAl_{11}O_{18}$ .

XRD rezultatai vėlgi patvirtina, kad šiam oksidui sintetinti yra reikalinga aukštesnė nei 800 °C iškaitinimo temperatūra. Be to, difraktogramoje užfiksuotos plačios ir mažo intensyvumo smailės rodo, kad susidarė nanokristalinė medžiaga [226]. Didėjant stroncio kiekiui, priemaišinių fazių keraminiuose junginiuose, iškaitintuose 1000 °C temperatūroje, taip pat daugėja (34b pav.). Tačiau akivaizdu, kad junginiuose, zolių-gelių metodu sintezėje gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, susidariusio perovskito struktūros gadolinio aluminato sudėtyje yra mažiau priemaišinių fazių negu naudojant gadolinio nitratai heksahidratai. Taigi perovskitiniui gadolinio aluminatui susidaryti tinkamesnis, be abejo, yra gadolinio oksidas.

Infraraudonosios spektroskopijos tyrimų rezultatai neprieštaravo gautiems XRD pagalba. 35 paveiksle pateikti  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  ( $x = 0,00, 0,10, 0,25$ ) junginių, 10 h kaitintų 1000 °C temperatūroje, IR spektrai. Dviejuose spektruose (35a ir 35b pav.) intensyvios smailės ties  $660\text{ cm}^{-1}$  ir  $465\text{ cm}^{-1}$  priskiriamos charakteringiesiems metalas-deguonis  $M-O$  ( $Al-O$  ir  $Gd-O$ ) perovskito struktūros junginiuose virpesiams [221, 223, 227]. Tačiau  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  pavyzdžio IR spektre intensyvios smailės ties  $660\text{ cm}^{-1}$  ir  $465\text{ cm}^{-1}$  yra išskaidytos į smulkesnius fragmentus. Tai rodo, kad IR analizės šviesos kelyje yra skirtingų  $M-O$  poliedrų, todėl galime spėti, kad susintetintas pavyzdys yra daugiafazis. Taigi IR analizė taip pat parodė, kad susintetintas  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  pavyzdys yra kelių fazių mišinys. Be to, junginių su stronciu IR spektruose  $1660-1390\text{ cm}^{-1}$  intervale matomos naujos smailės, kurių intensyvumas didėja didinant stroncio kiekį. Kam priklauso šios smailės, neaišku. Žinome, kad karbonato jonams yra priskiriami virpesiai  $\sim 1470-1390\text{ cm}^{-1}$  ir  $\sim 880-850\text{ cm}^{-1}$  intervaluose [223]. Galbūt šias juostas galima priskirti tarpiniams junginiams (karbonatams), susidariusiems kaitinant junginius aukštoje temperatūroje. Aliuminio karbonatas ( $Al_2(CO_3)_3$ ), kaip žinome, skyla pakankamai žemoje ( $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatūroje [225]. Todėl karbonato jonų smailės  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  junginių su stronciu IR spektruose

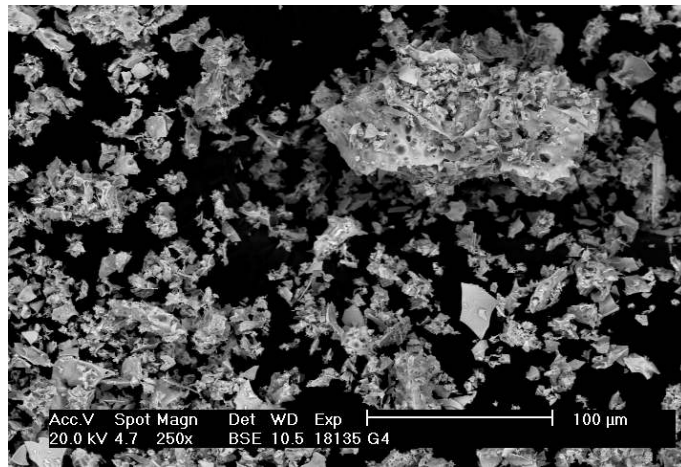
galėtume priskirti stroncio karbonatui ( $\text{SrCO}_3$ ) ir/arba gadolinio oksokarbonatui ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ). Smailė ties  $1460\text{ cm}^{-1}$  yra mažo intensyvumo, todėl manome, kad karbonatų susidarė nedaug. Reikia paminėti, kad  $\text{GdAlO}_3$  pavyzdžio, iškaitinto  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, IR spektre nėra tokių charakteringiesiems karbonato jonų virpesiams būdingų smailių [226, 227].



35 pav.  $\text{GdAlO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{AlO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{AlO}_{3-\delta}$  (c) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, IR spektrai.

$\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{AlO}_{3-\delta}$  keramikos pavyzdžio, sintezėje gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, SEM nuotrauka, gauta atgalinės elektronų sklaidos būdu, parodyta 36 paveiksle. Nuotraukoje daug šviesių ir tamsių sričių.

Kadangi bandinio nuotraukos ryškumas visame matavimo plote yra nevienodas, akivaizdu, kad susidarė kelios fazės.



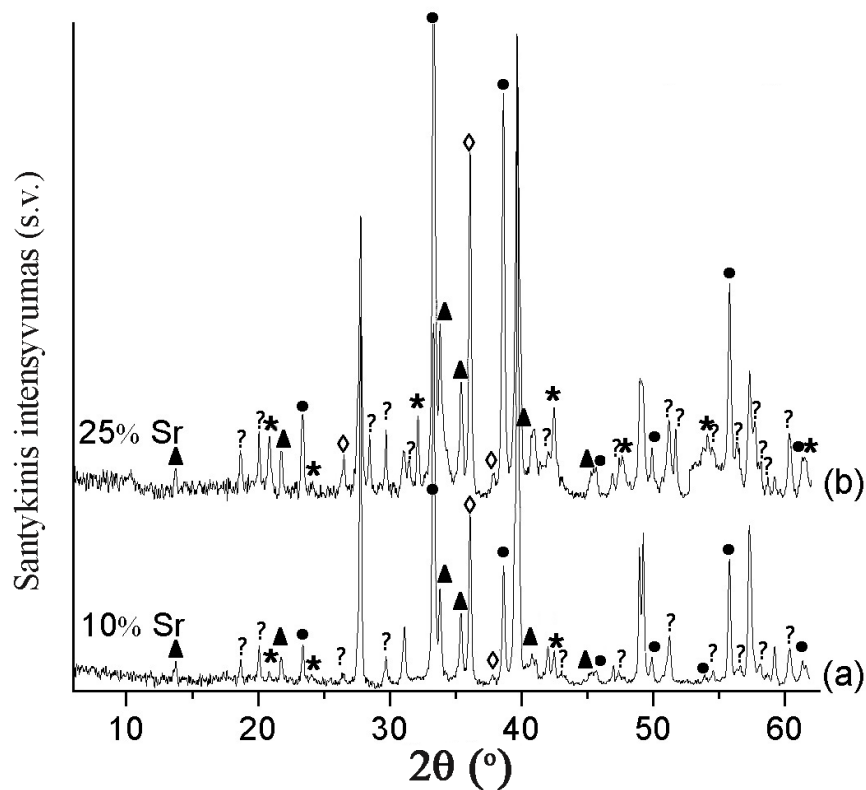
36 pav.  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  keramikos, susintetintos zolių-gelių metodu gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą ir iškaitintos  $1000\text{ }^{\circ}C$  temperatūroje, SEM nuotrauka, gauta atgalinės elektronų sklaidos būdu.

#### ***3.1.4. $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$ sintezė naudojant skirtingus kompleksus sudarančius reagentus***

Šioje disertacijos dalyje apibendrinti mokslinių tyrimų rezultatai, gauti sintetinant  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  ( $x = 0,10, 0,25$ ), kai gadolinio jonų šaltiniu naudotas gadolinio oksidas, stroncio jonų šaltiniu – stroncio nitratas, aliuminio jonų šaltiniu – aliuminio nitratas nonahidratas, o kompleksą sudarančiu reagentu – natūrali vyno rūgštis arba EDTA. Sintezėje naudotų reagentų kiekiai pateikti 2 lentelėje (2.3. dalyje).

$Gd(Sr)-Al-O$  gelių (jų sintezei zolių-gelių metodu kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno rūgštį), iškaitintų  $1000\text{ }^{\circ}C$  temperatūroje, XRD difraktogramos parodytos 37 paveiksle.  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  ir  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  junginių difraktogramose susidaro perovskitinio gadolinio aluminato fazė, kurią identifikuojame pagal smailes ties  $2\theta \approx 27,8^{\circ}, 31,1^{\circ}$ ,

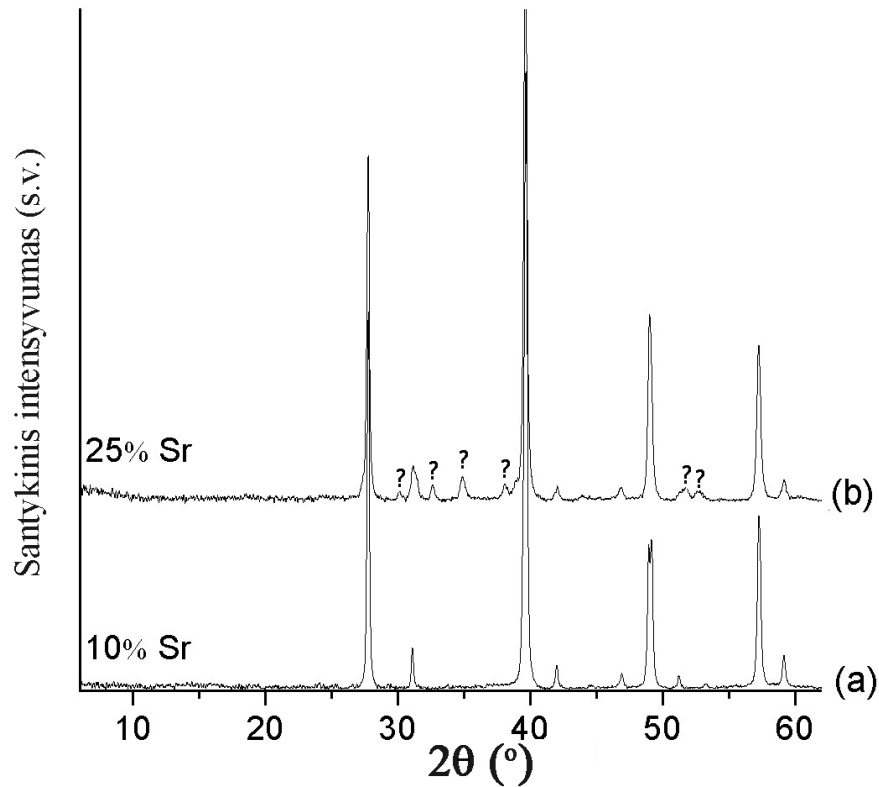
39,7°, 42,0°, 47,0°, 48,9°, 49,3°, 57,3° ir 59,3° (37 pav., nepažymėtosios smailės). Junginio su 10% stroncio Rentgeno spindulių difraktogramoje matyti priemaišinės  $Gd_3Al_5O_{12}$  ( $2\theta \approx 20,8^\circ, 24,1^\circ, 42,5^\circ$ ),  $Gd_4Al_2O_9$  ( $2\theta \approx 13,6^\circ, 21,7^\circ, 33,9^\circ, 35,1^\circ, 40,9^\circ, 45,3^\circ$ ),  $Gd_2O_3$  ( $2\theta \approx 23,4^\circ, 33,3^\circ, 38,6^\circ, 45,7^\circ, 49,9^\circ, 53,9^\circ, 55,8^\circ, 61,3^\circ$ ),  $Sr_4Al_2O_7$  ( $2\theta \approx 36,2^\circ, 38,0^\circ$ ) ir neatpažintos ( $2\theta \approx 18,6^\circ, 20,1^\circ, 26,4^\circ, 29,7^\circ, 43,0^\circ, 47,4^\circ, 51,2^\circ, 54,5^\circ, 56,6^\circ, 58,1^\circ, 60,3^\circ$ ) fazės. 37b difraktogramoje (junginyje yra 25% stroncio) yra dar daugiau priemaišinių fazių smailių negu  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  junginio atveju.



37 pav.  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  (a) ir  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  (b) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, kompleksą sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno rūgštį ir iškaitintų 1000 °C temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $Gd_3Al_5O_{12}$ , ▲ –  $Gd_4Al_2O_9$ , ● –  $Gd_2O_3$ , ◇ –  $Sr_4Al_2O_7$ , ? – neatpažintos.



Gd(Sr)–Al–O geliai (jų sintezei zolių-gelių metodu kompleksus sudarančiu reagentu naudojant EDTA) taip pat buvo iškaitinti 1000 °C temperatūroje. Šios keramikos XRD difraktogramos parodytos 38 paveiksle.



38 pav.  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  (a),  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}AlO_{3-\delta}$  (b) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant EDTA ir iškaitintų 1000 °C temperatūroje, XRD difraktogramos. Neatpažintos priemaišinės fazės pažymėtos ?.

Visos difrakcinės smailės 38a paveiksle priskiriamos perovskito struktūros  $GdAlO_3$  (PDF [46–395]). Junginyje su 10% stroncio ir kompleksą sudarančiu reagentu naudojant EDTA, susidarė vienfazis gadolinio aluminatas. Difraktogramoje, kai junginyje buvo 25% stroncio, matome, kad susidarė  $GdAlO_3$  fazė (38b pav.), bet yra ir neatpažintų priemaišinių fazių smailių ( $2\theta \approx 30,1^\circ, 32,6^\circ, 34,8^\circ, 38,0^\circ, 51,8^\circ, 52,8^\circ$ ).

Taigi akivaizdu, kad junginiuose su nedideliu stroncio kiekiu, zolių-gelių metodu sintezėje kompleksus sudarančiu reagentu naudojant EDTA, perovskito struktūros gadolinio aluminato sudėtyje nėra priemaišinių fazių arba jų yra mažiau negu naudojant natūralią vyno rūgštį.

### **3.2. Perovskitinių $\text{LaCoO}_3$ ir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ sintezė zolių-gelių metodu**

Šioje daktaro disertacijos dalyje pasiūlyta perovskitinių  $\text{LaCoO}_3$  ir  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  sintezė paprastu vandeniniu zolių-gelių metodu. Pirmą kartą išsamiai apibūdinti  $\text{La-Co-O}$  ir  $\text{La(Sr)-Co-O}$  nitratiniai-acetatiniai-glikoliatiniai geliai, be to, tokios sudėties geliai pirmą kartą panaudoti keraminiams  $\text{LaCoO}_3$  ir  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  kobaltatams sintetinti.

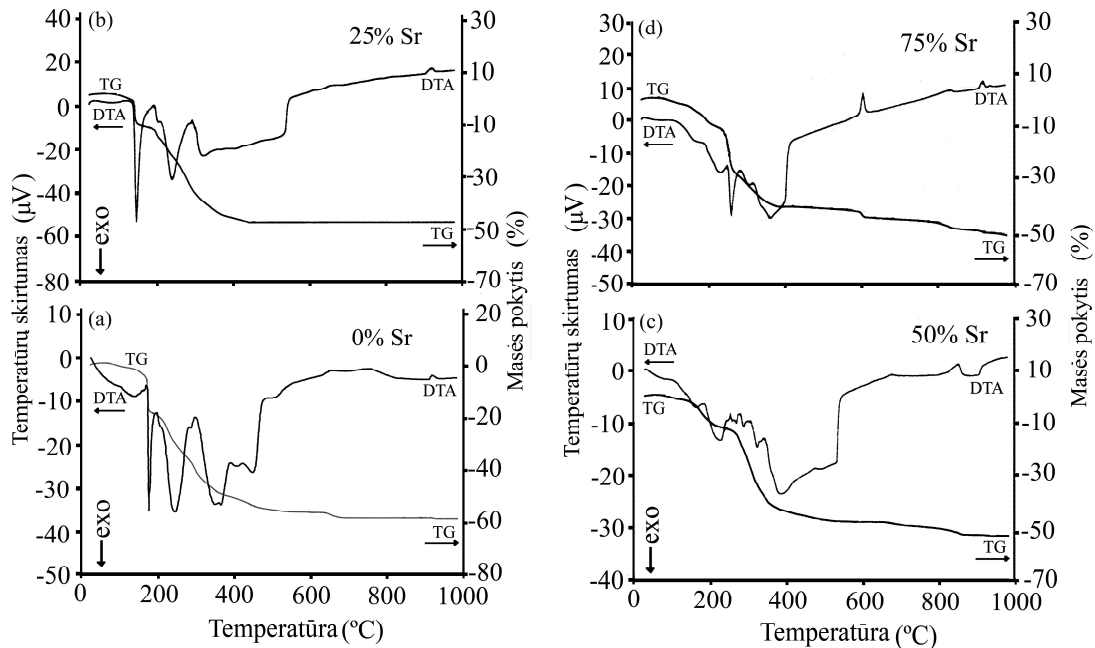
Pateikti mokslinių tyrimų rezultatai lantano jonų šaltiniu naudojant lantano nitrata, stroncio jonų šaltiniu – stroncio nitrata, kobalto jonų šaltiniu – kobalto acetatą tetrahidrata. Kompleksus sudarančiu reagentu buvo pasirinktas 1,2-etandiolis. Sintezėje naudotų reagentų kiekiai pateikti 3 lentelėje (2.3. dalyje).

#### ***3.2.1. $\text{LaCoO}_3$ ir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ gelių apibūdinimas***

Šiame darbe susintetintų  $\text{La-Co-O}$  ir  $\text{La(Sr)-Co-O}$  pradinių gelių terminio skilimo ore mechanizmas buvo taip pat tirtas termogravimetrine ir diferencine termine analizėmis. Gelių TG/DTA kreivės pavaizduotos 39 paveiksle.

Iš TG/DTA analizės rezultatų matyti, kad visais atvejais terminis skilimas vyko panašiai – užfiksuoti du pagrindiniai masės sumažėjimai  $\sim 20\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  ir  $\sim 200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrų intervaluose. Žymesnis gelių terminis skilimas prasideda ties  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , kuomet prarandamas kristalinis vanduo ir/arba vanduo iš metalų kompleksų koordinacinės sferos. Kitas masės sumažėjimas tarp  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ir  $500\text{ }^\circ\text{C}$  yra susijęs su nitrata, acetata bei glikoliata terminiu skilimu. Nedidelis masės sumažėjimas TG kreivėse buvo užfiksuotas

~ 600–900 °C temperatūros srityje. Turbūt jis rodo tarpinių junginių (karbonatų arba oksokarbonatų, susiformavusių metalų organinės dalies pirolizės metu) skilimą. Terminio skilimo pobūdį patvirtina endoterminiai ir egzoterminiai efektai DTA kreivėse.

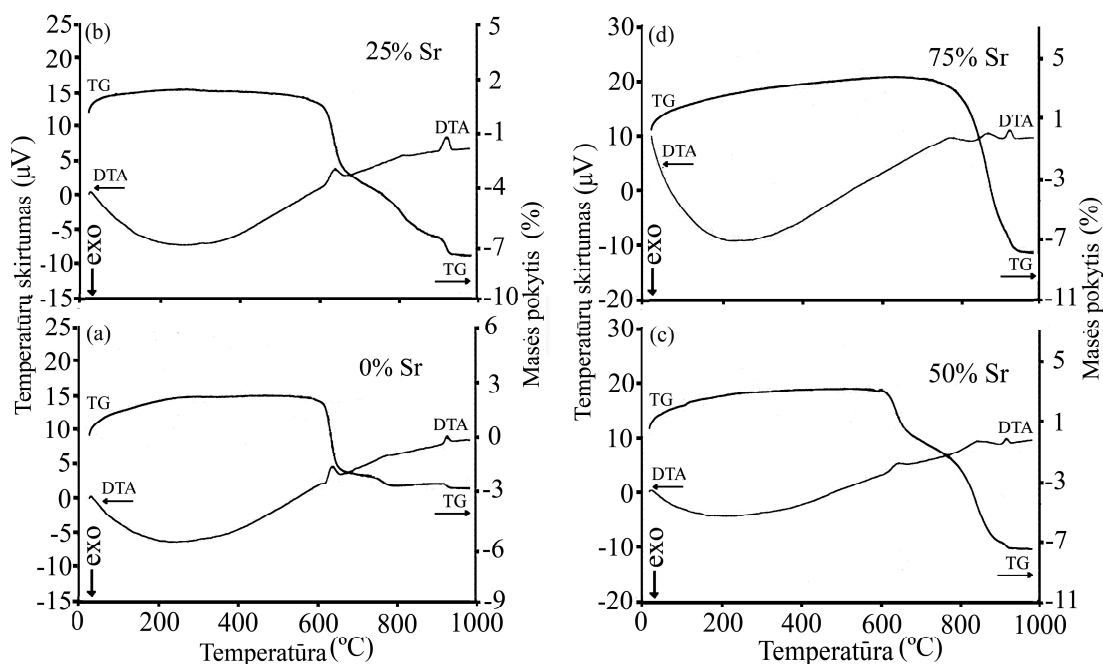


39 pav. Pradinių  $\text{LaCoO}_3$  (a),  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) nitratinių-acetatinių-glikoliatinių gelių TG/DTA kreivės.

100 °C temperatūroje krosnyje išdžiovinti pradinių La–Co–O ir La(Sr)–Co–O gelių milteliai buvo kaitinami ore 5 h 300 °C ir 3 val 500 °C. Iškaitintų gautų tarpinių produktų TG/DTA kreivės parodytos 40 paveiksle.

Spėjama, kad masės sumažėjimas 600–900 °C temperatūrų intervale atsiranda dėl susidariusių karbonatų ir/ar oksokarbonatų skilimo (pradinių La–Co–O ir La(Sr)–Co–O gelių kaitinimo metu susiformuoja kelios karbonatinės fazės, pavyzdžiui,  $\text{SrCO}_3$  ir  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [22]). Šis spėjimas paremtas aiškiai matomomis endoterminėmis smailėmis DTA kreivėse maždaug 600–650 °C temperatūroje. Be to, endoterminės smailės taip pat matyti ties 900–920 °C. Jos turėtų atitikti La–Co–O ir La(Sr)–Co–O

kristalizacijos pradžia. Remiantis terminės analizės duomenimis,  $\text{LaCoO}_3$  ir  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  keraminių oksidų sintezės temperatūra galėtų būti nuo 900 iki 1000 °C. Todėl perovskitinių lantano kobaltatų paruošimui zolių-gelių metodu galutinė sintezės temperatūra buvo pasirinkta 1000 °C.

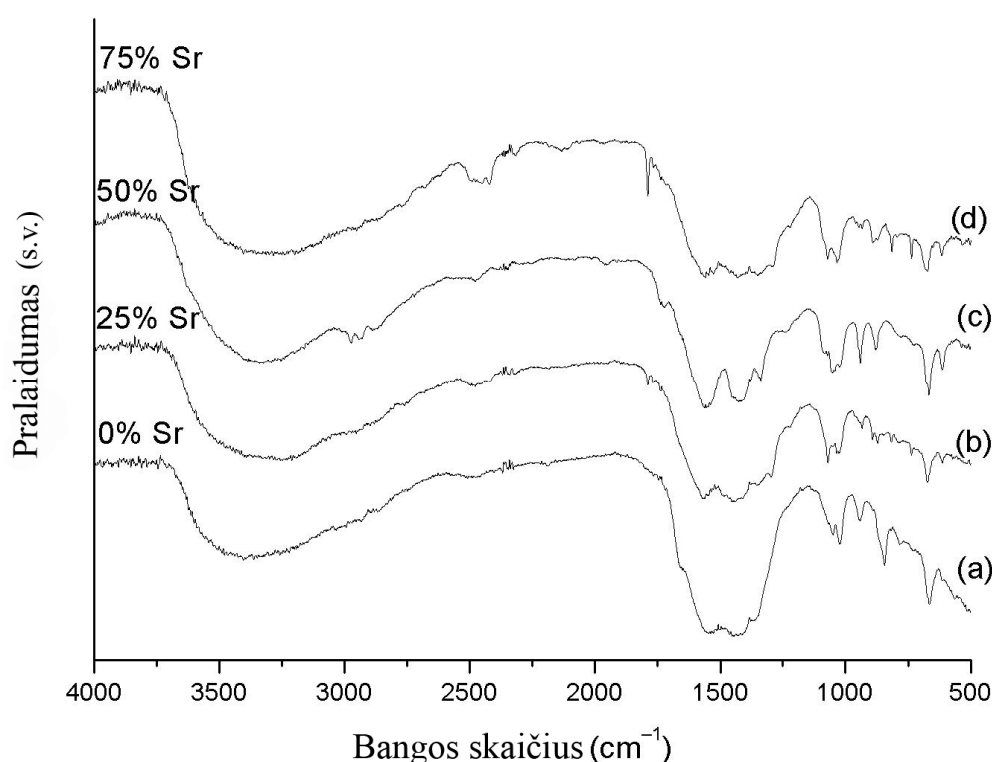


40 pav.  $\text{LaCoO}_3$  (a),  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) gelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 5 h 300 °C ir 3 h 500 °C temperatūrose, TG ir DTA kreivės. Temperatūros kėlimo greitis 5 °C/min.

$\text{La-Co-O}$  ir  $\text{La(Sr)-Co-O}$  pradinių gelių IR spektrai parodyti 41 paveiksle. Kaip matome, nepriklausomai nuo stroncio pakeitimo laipsnio, visi IR spektrai yra beveik identiški. Gelių juostos, matomos IR spektre, schematiškai gali būti padalintos į keturias sritis: 3700–2700, 1800–1300, 1200–900 ir 800–500  $\text{cm}^{-1}$ . Plati adsorbcijos juosta ties 3400  $\text{cm}^{-1}$  yra priskiriama absorbuotam vandeniui.  $-\text{CH}_3$  ir  $>\text{CH}_2$  grupių virpesių juostos yra ties 2900, 2800 ir 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Juostos 3550–3200 ir 1100–1050  $\text{cm}^{-1}$  intervaluose yra priskiriamos  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  grupės virpesiams [222]. Virpesiai bangos skaičių intervaluose 1610–1600 ir 1320–1290  $\text{cm}^{-1}$  priskiriami

–CO–OH grupei. Juostos ties 1700–1650, 1480–1450 ir 950–910  $\text{cm}^{-1}$  priskiriamos nitrato grupei [221, 223]. IR spektro juostos 800–550  $\text{cm}^{-1}$  gali būti priskirtos metalas-deguonis  $M\text{–O}$  (galbūt  $\text{Co–O}$ ,  $\text{Sr–O}$ ,  $\text{La–O}$ ) virpesiams [221, 223].

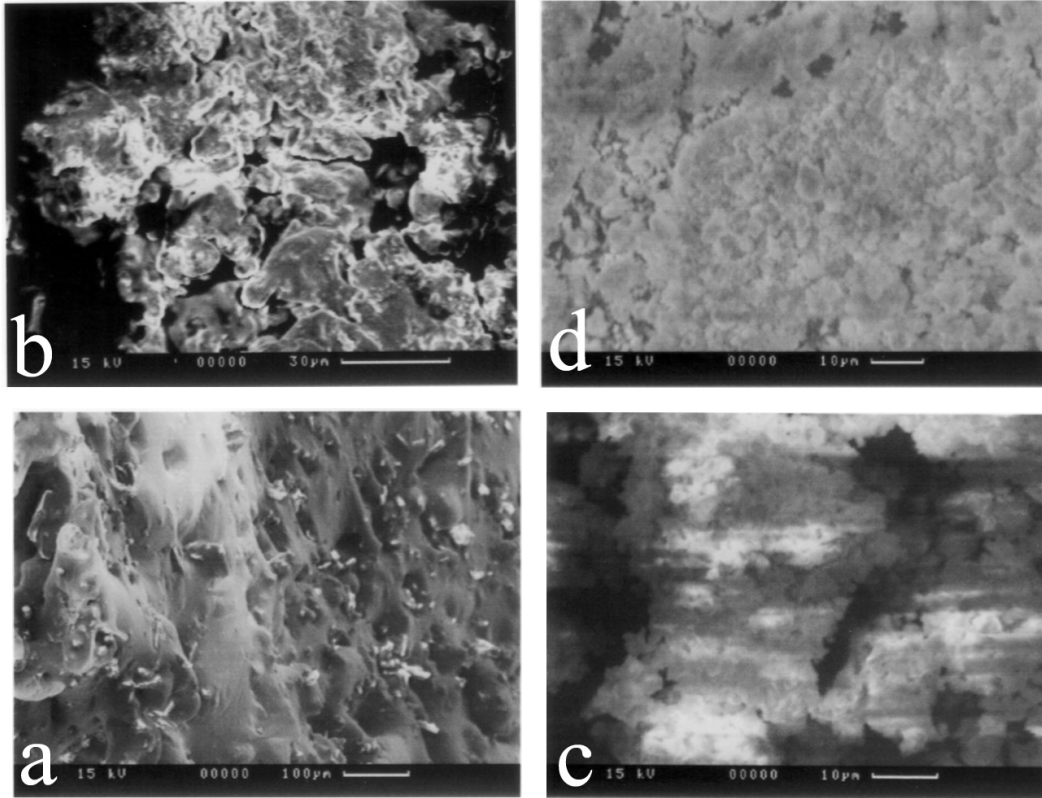
Apibendrinant, panašiai kaip ir aluminatų atveju, IR pradinių  $\text{La–Co–O}$  ir  $\text{La(Sr)–Co–O}$  gelių analizė (papildyta TG analizės duomenimis) rodo, kad susintetintų gelių metalų koordinacinėse sferose yra glikoliato, acetato ir nitrato ligandų.



41 pav. Pradinių  $\text{LaCoO}_3$  (a),  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) gelių IR spektrai.

42 paveiksle parodytos 100 °C temperatūroje išdžiointų  $\text{La–Co–O}$  bei  $\text{La(Sr)–Co–O}$  pradinių gelių skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos. SEM tyrimai atskleidė, kad tik  $\text{La–Co–O}$  junginio atveju susiformavo monolitinis gelis. Gelių, kai lantanas dalinai keičiamas stronciu,

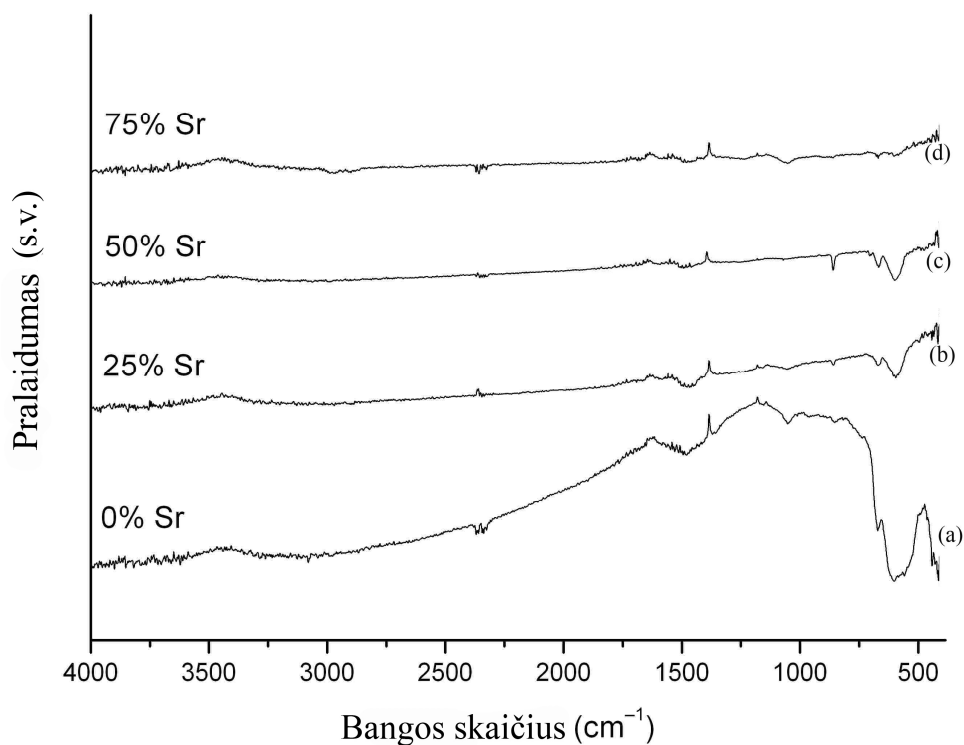
paviršiaus struktūroje matyti atskirų dalelių sancaupos, kurios sudaro tam tikro dydžio saleles.



42 pav. 100 °C temperatūroje džiovintų  $\text{LaCoO}_3$  (a),  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) pradinių gelių SEM nuotraukos.

### 3.2.2. $\text{LaCoO}_3$ ir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ keraminių pavyzdžių apibūdinimas

Pirmiausia  $\text{La-Co-O}$  ir  $\text{La(Sr)-Co-O}$  gelių kaitinimo ore 1000 °C temperatūroje produktus tyrėme IR spektrinės analizės metodu. Gautų  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  pavyzdžių IR spektrai pateikti 43 paveiksle. Kaip matome, visi keturi pateikti IR spektrai yra labai panašūs. Juose nėra jokių juostų, būdingų karbonatams, matyti tik  $M-O$  fragmentui priskiriami virpesiai.

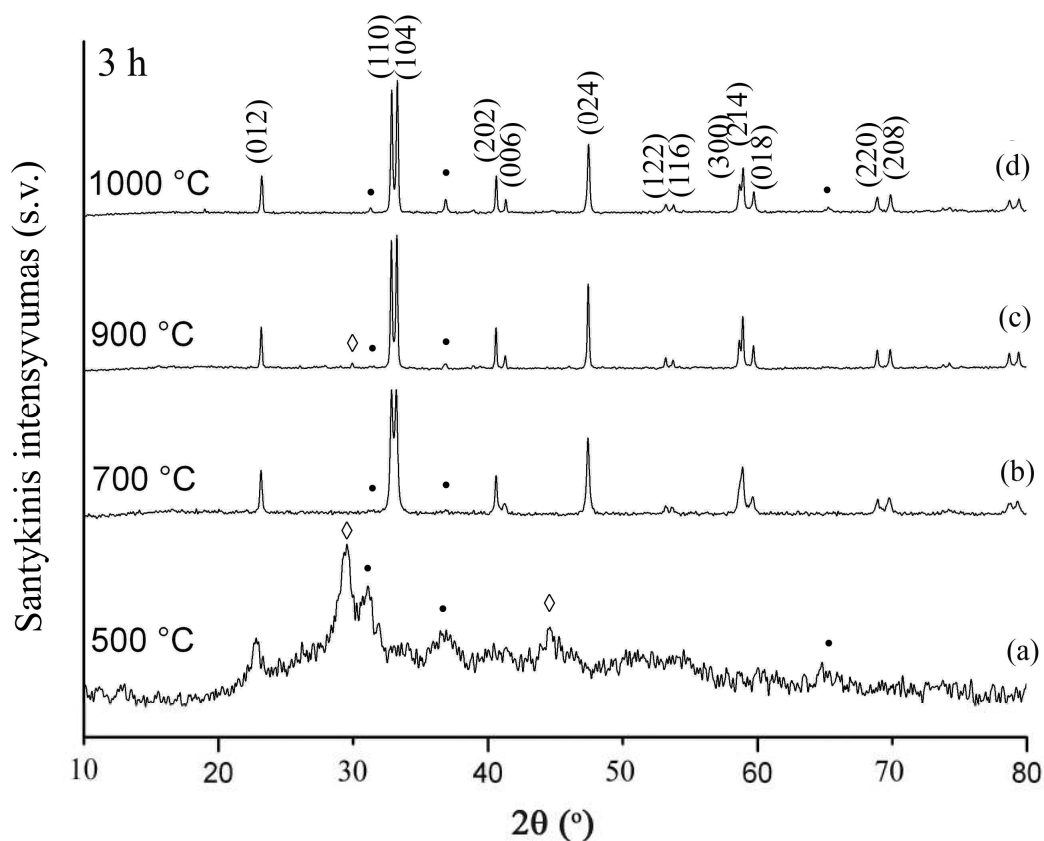


43 pav.  $\text{LaCoO}_3$  (a),  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, IR spektrai.

Susintetintų keramikos pavyzdžių faziniam gryniumi įvertinti buvo panaudotas Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodas. Keramikos pavyzdžių, gautų kaitinant  $\text{La-Co-O}$  gelį  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 3 ir 10 valandų, XRD difraktogramos parodytos atitinkamai 44 ir 45 paveiksluose.

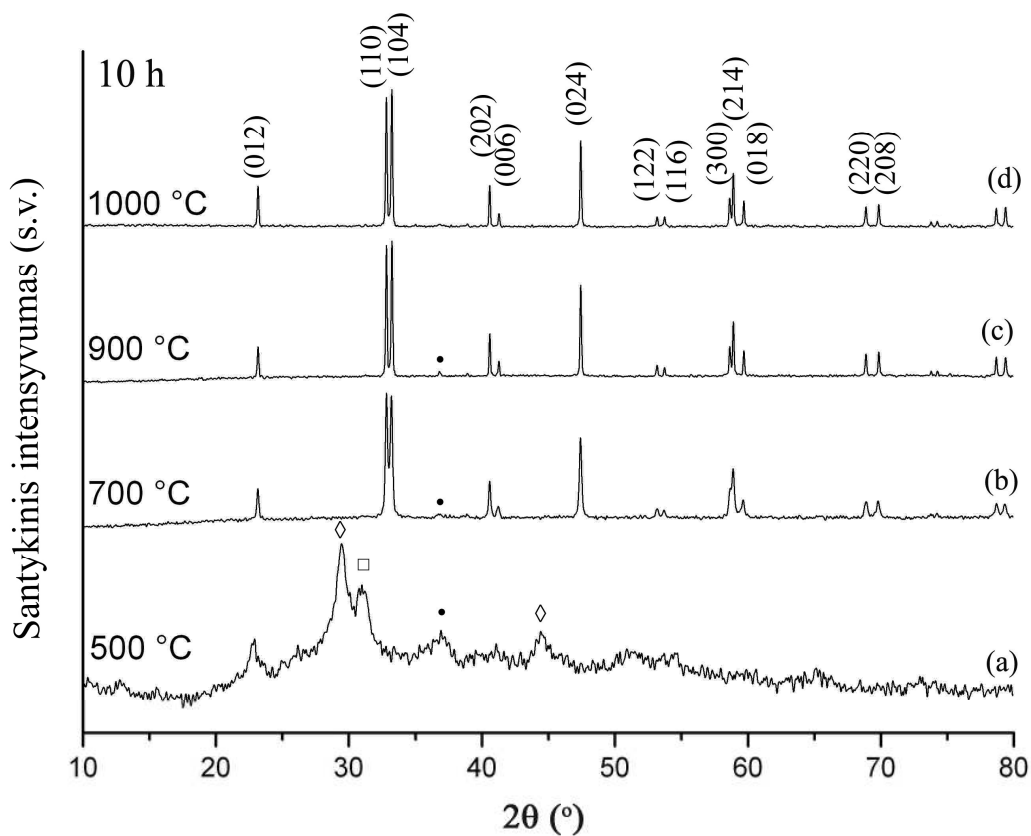
Iš gautų XRD analizės rezultatų galima daryti išvadą, jog 3 h kaitinant medžiagą  $700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje susiformavo visiškai kristalinis, beveik vienfazis perovskito kristalinės struktūros  $\text{LaCoO}_3$  oksidas (44b pav.). Tačiau sintetinant 3 h aukštesnėje temperatūroje tų priemaišų atsikratyti nepavyko (44c ir 44d pav.). Taigi, iškaitinus pavyzdžius aukštesnėje temperatūroje ( $900\text{ }^\circ\text{C}$  ir  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) dar randama priemaišinių fazių  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (difrakcinės linijos  $2\theta \approx 31,272^\circ$ ,  $36,853^\circ$ ,  $65,238^\circ$ ) bei  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $2\theta \approx 29,961^\circ$ ,  $44,635^\circ$ ). Tačiau

kaitinimo trukmę ilginant iki 10 h ir toliau keliant temperatūrą iki 1000 °C, susiformuoja vienfazis lantano kobaltatas (45d pav.).



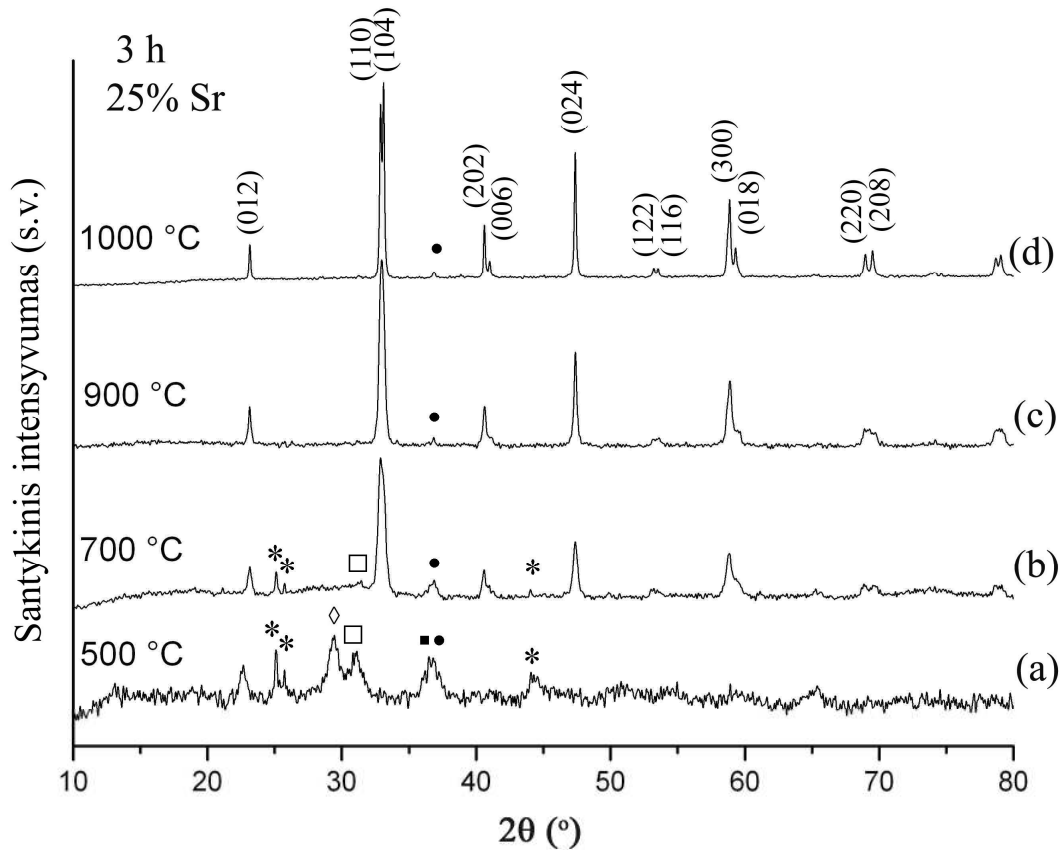
44 pav.  $\text{LaCoO}_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 500 °C (a), 700 °C (b), 900 °C (c) ir 1000 °C (d) temperatūroje 3 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti  $\text{LaCoO}_3$  fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos: • –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ◊ –  $\text{La}_2\text{O}_3$ .





45 pav.  $\text{LaCoO}_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (c) ir  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (d) temperatūroje 10 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti  $\text{LaCoO}_3$  fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos:  $\square$  –  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$  –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\diamond$  –  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

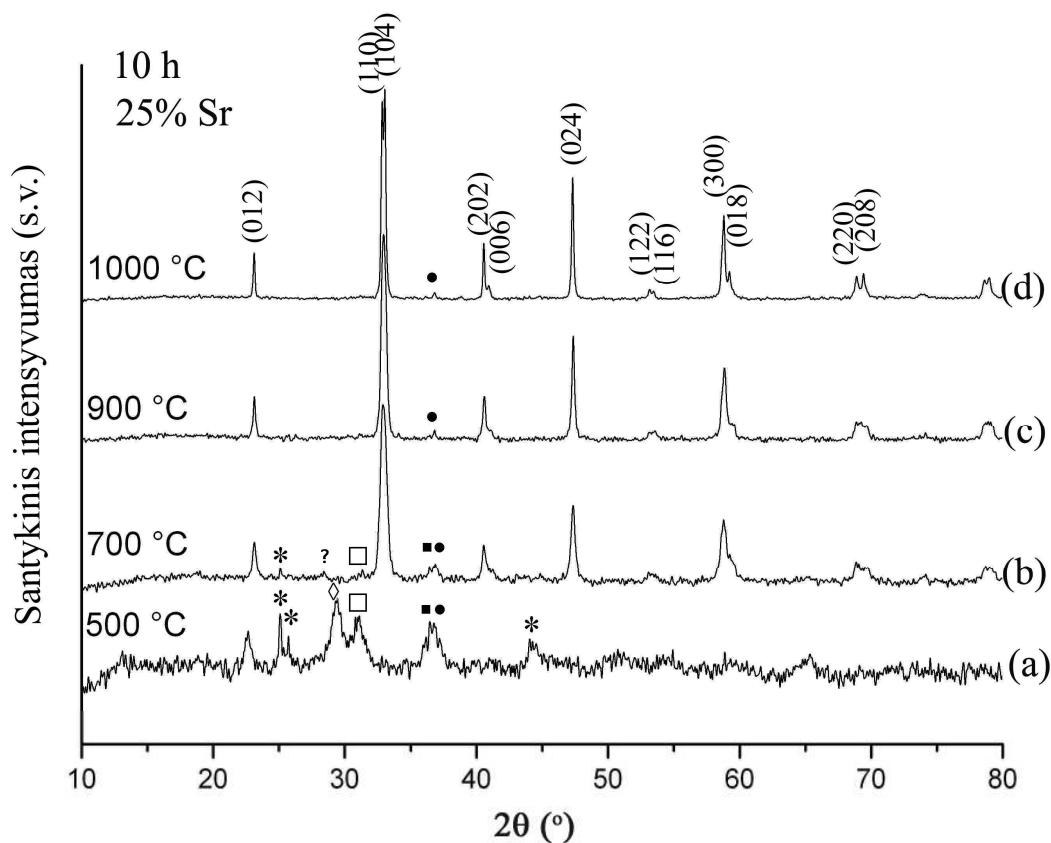
Stronciu pakeistų  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  junginių atitinkamos XRD difraktogramos pavaizduotos 46 ir 47 paveiksluose.



46 pav.  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 500 °C (a), 700 °C (b), 900 °C (c) ir 1000 °C (d) temperatūroje 3 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti  $\text{LaCoO}_3$  fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos: □ –  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , ● –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ■ –  $\text{SrO}$ , \* –  $\text{SrCO}_3$ , ◇ –  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Akivaizdu, kad junginiai, gauti 700 °C temperatūroje, yra daugiafaziai, nors jau yra pradėjusi formuotis perovskitinė fazė. Kaitinimo metu susidaro kelios priemaišinės fazės:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $2\theta \approx 31,138^\circ$ ) ir  $\text{SrCO}_3$  ( $2\theta \approx 25,172^\circ$ ,  $25,803^\circ$ ,  $44,083^\circ$ ). Stronciu pakeistų kobaltatų perovskito struktūra gaunama aukštesnėje (900 °C) temperatūroje. Be to, XRD duomenys

patvirtina, kad, nepriklausomai nuo kaitinimo trukmės (3 h ar 10 h), sintezėje lantaną pakeitus 25% Sr,  $\text{LaCoO}_3$  yra pagrindinis susidaręs junginys.

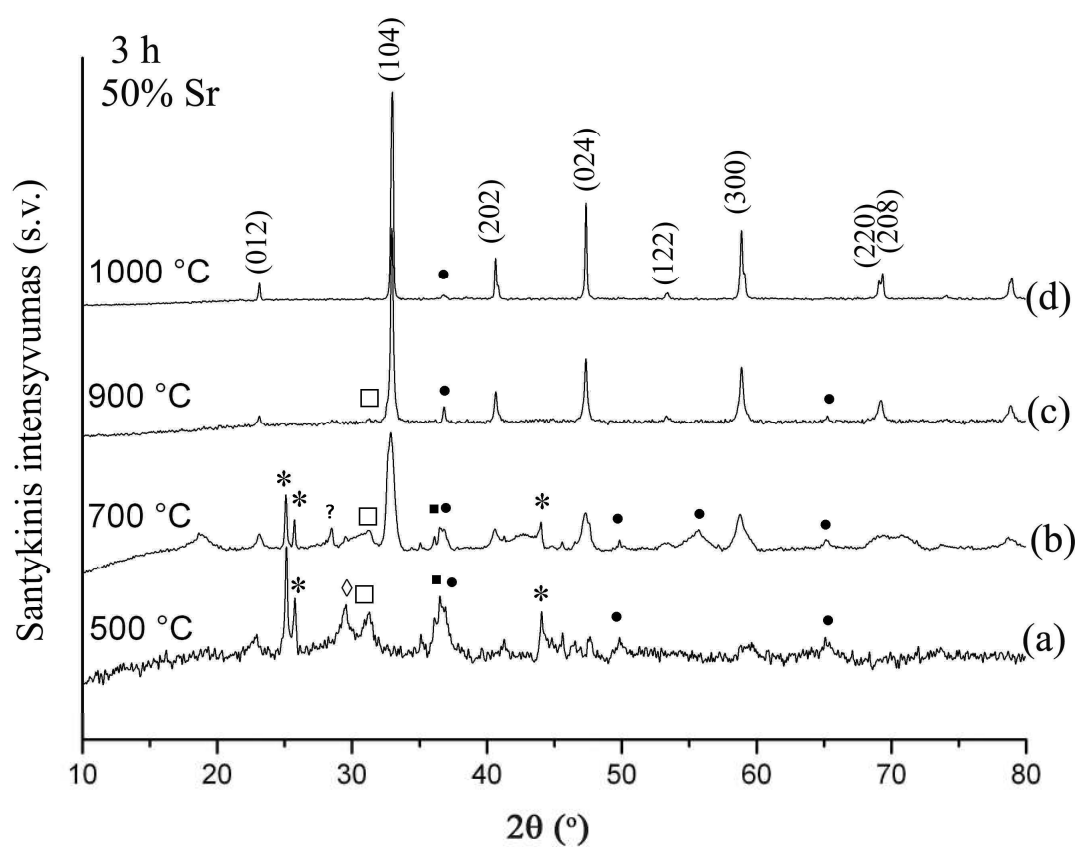


47 pav.  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (c) ir  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (d) temperatūroje 10 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti  $\text{LaCoO}_3$  fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos:  $\square$  –  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$  –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{SrO}$ ,  $*$  –  $\text{SrCO}_3$ ,  $\diamond$  –  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $?$  – neatpažinta.

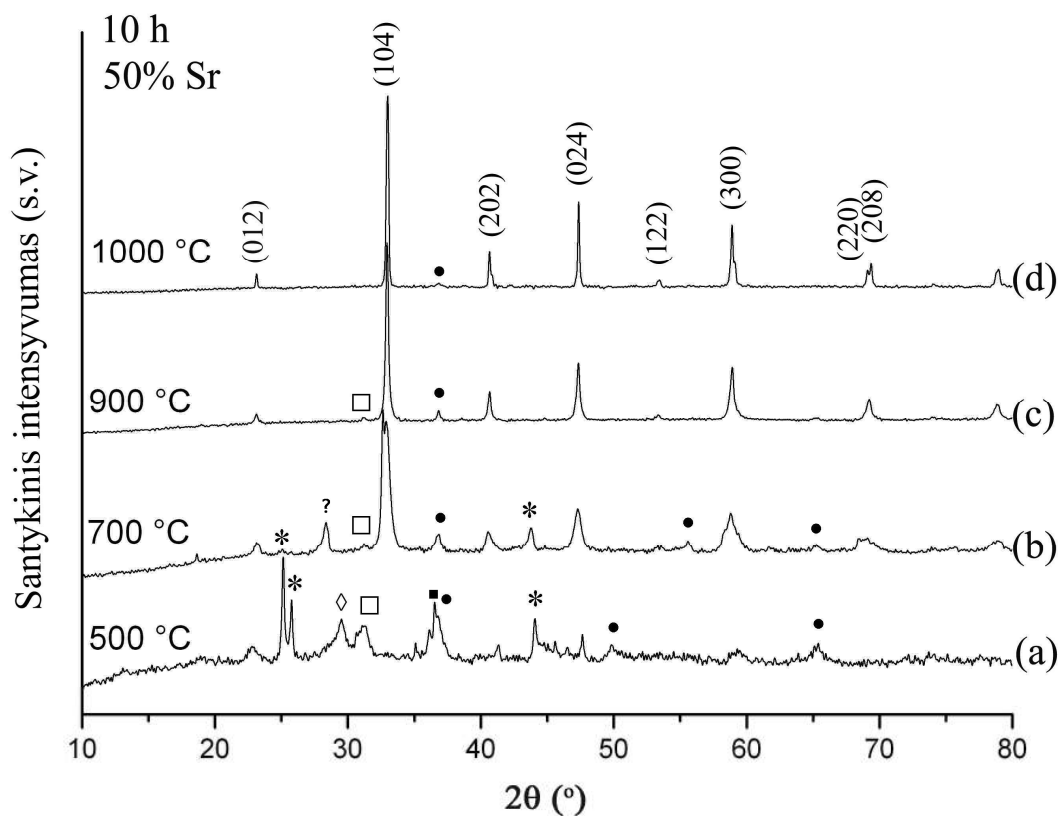
$\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  junginių, kaitintų 3 h ir 10 h, XRD difraktogramos parodytos 48–51 paveiksluose.

Nepaisant didėjančio stroncio pakeitimo laipsnio ir skirtingos kaitinimo trukmės, gauti Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai yra labai panašūs. Žemesnėje ( $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatūroje susiformuoja kelios priemaišų fazės:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ , tačiau aukštesnėje kaip  $900\text{ }^\circ\text{C}$

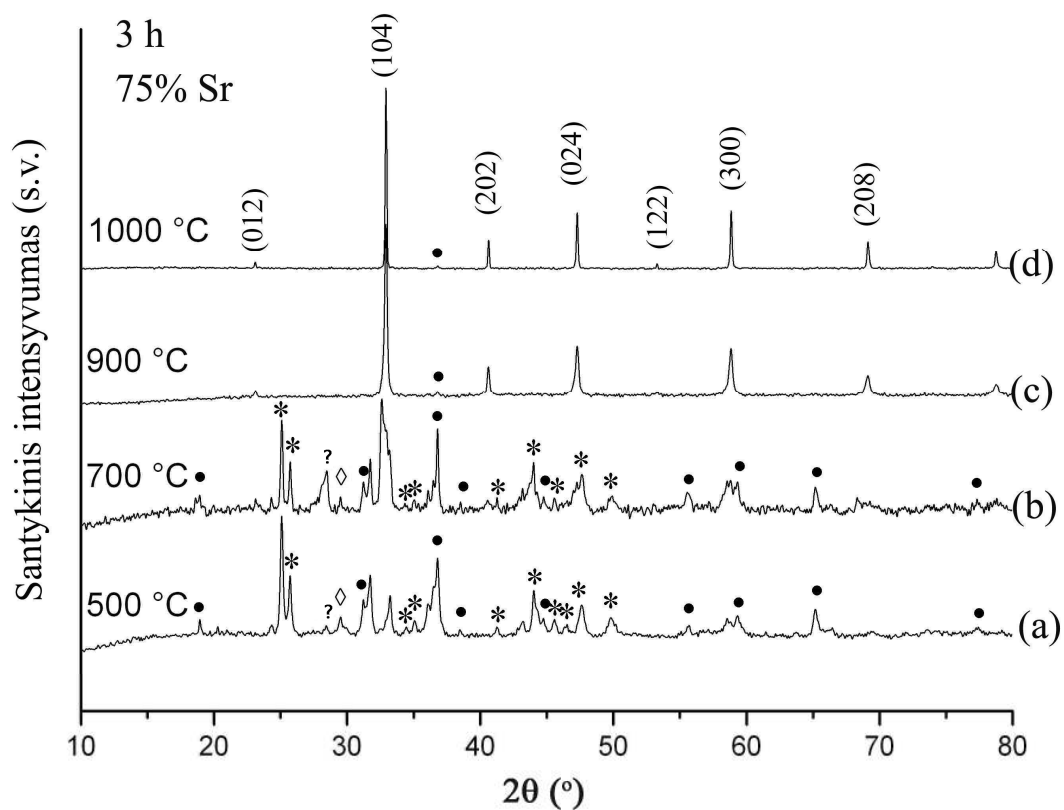
temperatūroje pagrindine faze tampa lantano kobaltatas ( $\text{LaCoO}_3$ ). Šis pastebėjimas yra priešingas rezultatams, gautiems tiriant lantano [22] ir gadolinio perovskitiniuose aluminatuose pakeitimus stronciu – nustatyta, kad kai stroncio yra daugiau kaip 25%, perovskitinių lantano ar gadolinio aluminatų formavimasis yra problematiškas. Įdomu tai, kad kaitinimo trukmė (3 h ir 10 h) neturi jokios įtakos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  oksidų fazės grynumui ir kristališkumui.



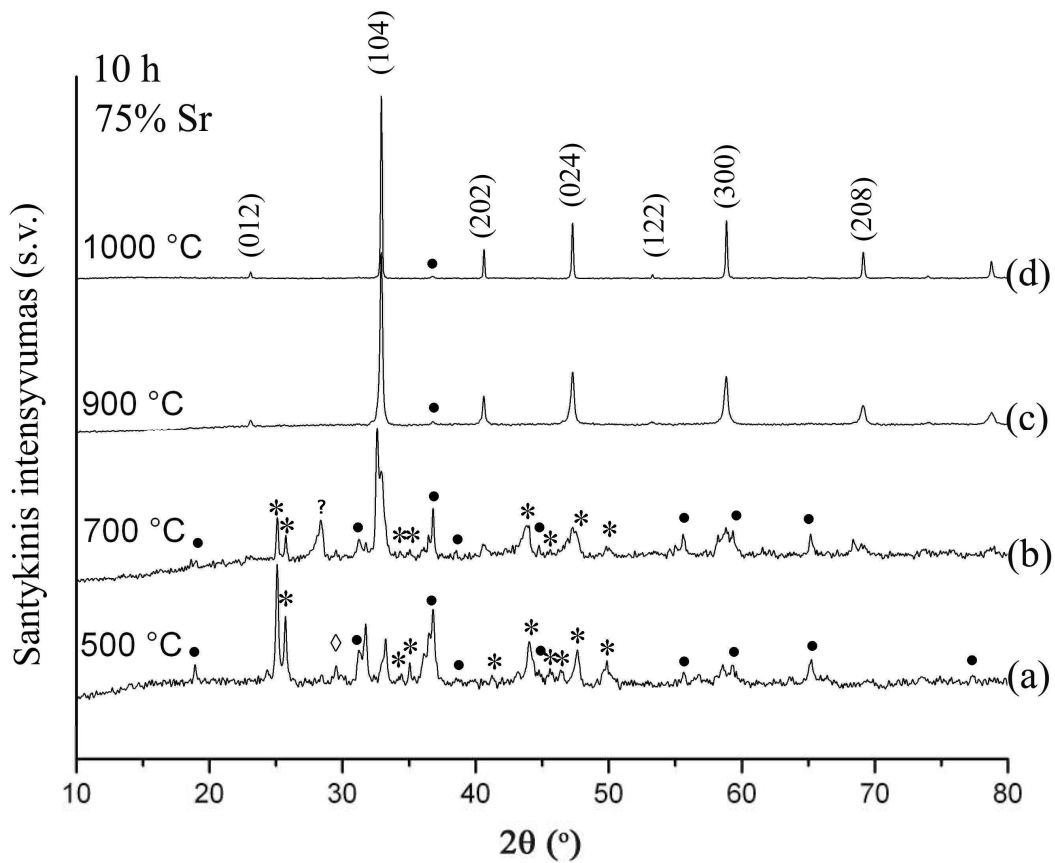
48 pav.  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (c),  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (d) temperatūroje 3 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti  $\text{LaCoO}_3$  fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos:  $\square$  –  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$  –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\blacklozenge$  –  $\text{SrO}$ ,  $*$  –  $\text{SrCO}_3$ ,  $\diamond$  –  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $?$  – neatpažinta.



49 pav. La<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>CoO<sub>3-δ</sub> keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 500 °C (a), 700 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) temperatūroje 10 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti LaCoO<sub>3</sub> fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos: □ – Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ● – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ – SrO, \* – SrCO<sub>3</sub>, ◇ – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ? – neatpažinta.

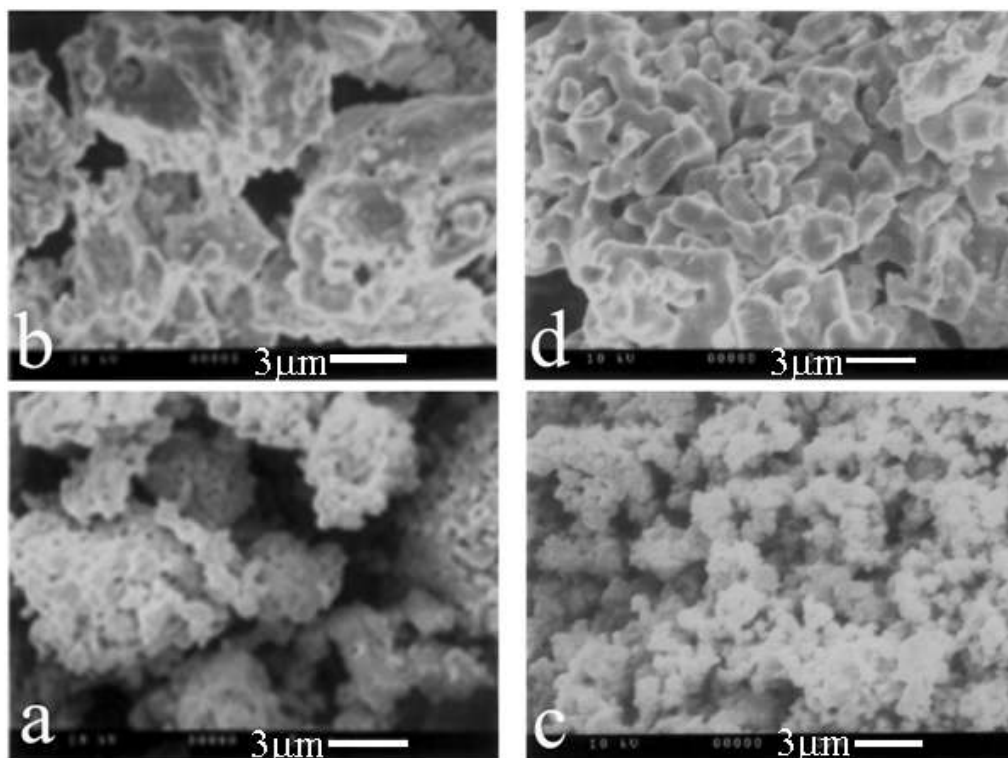


50 pav.  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 500 °C (a), 700 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) temperatūroje 3 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti  $\text{LaCoO}_3$  fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos: ● –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , \* –  $\text{SrCO}_3$ , ◇ –  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ? – neatpažinta.



51 pav.  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 500 °C (a), 700 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) temperatūroje 10 h, XRD difraktogramos. Millerio indeksai nurodyti  $\text{LaCoO}_3$  fazei. Priemaišinės fazės pažymėtos: ● –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , \* –  $\text{SrCO}_3$ , ◇ –  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ? – neatpažinta.

$\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  pavyzdžių, iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos parodytos 52 paveiksle.



52 pav.  $\text{LaCoO}_3$  (a),  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{La}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{La}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) pavyzdžių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos.

Akivaizdu, kad visų keraminių junginių paviršiaus mikrostruktūra yra beveik identiška: vyrauja skirtingų formų ir dydžių gerai sulipusios dalelės. SEM rodo, kad  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  susintetintas zolių-gelių metodu, yra sudarytas iš netaisyklingų granulių, kurių dydis mažesnis nei  $3\text{ }\mu\text{m}$ .

### 3.3. Perovskitinių $\text{GdCoO}_3$ ir $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ sintezė zolių-gelių metodu

Šioje daktaro disertacijos dalyje pasiūlyta perovskitinių  $\text{GdCoO}_3$  ir  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  oksidų sintezė paprastu vandeniniu zolių-gelių metodu. Pirmą

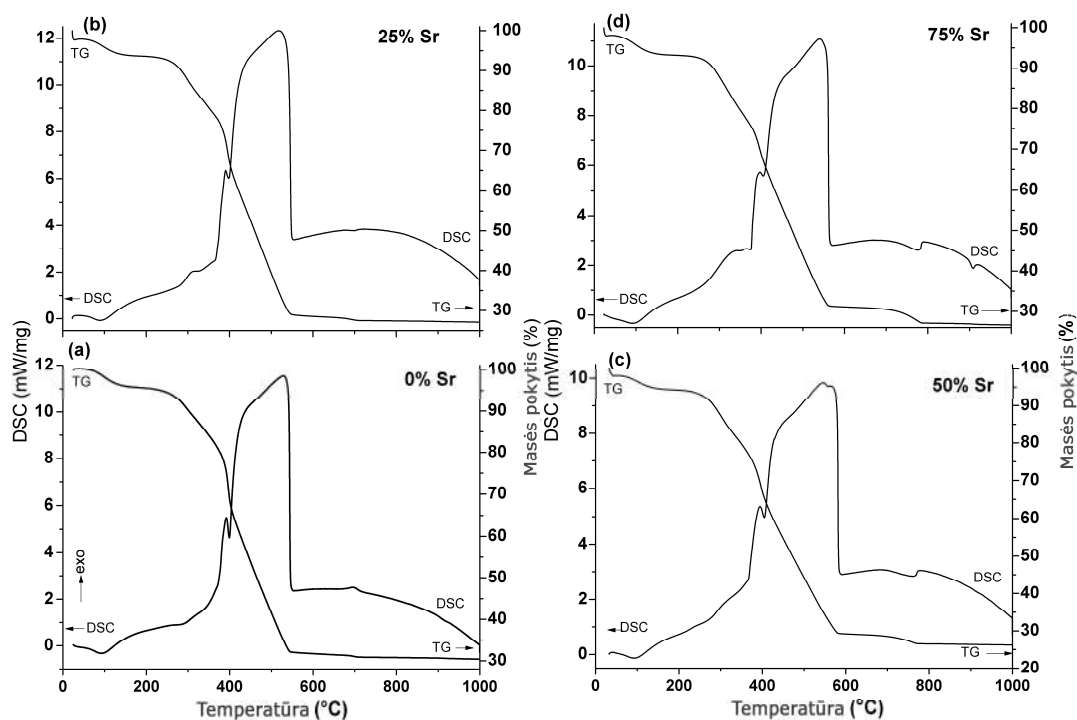


kartą apibendrinti mokslinių tyrimų rezultatai, gauti įvertinus įvairių kompleksus sudarančių reagentų, gadolinį dalinai pakeitusio stroncio kiekio ir temperatūros įtaką  $GdCoO_3$  ir  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  produktų grynumui.

### 3.3.1. $GdCoO_3$ ir $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ sintezė kompleksus sudarančiu reagentu naudojant EDTA

Šiame poskyryje apibendrinti mokslinių tyrimų rezultatai, gauti sintetinant  $GdCoO_3$  ir  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50, 0,75$ ) gadolinio jonų šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, stroncio jonų šaltiniu – stroncio nitrata, kobalto jonų šaltiniu – kobalto acetatą tetrahidrata, kompleksus sudarančiu reagentu – EDTA. Sintezėje naudotų reagentų kiekiai pateikti 3 lentelėje (2.3 dalyje).

Susintetintų Gd–Co–O ir Gd(Sr)–Co–O pradinių gelių terminio skilimo ore mechanizmas tirtas termogravimetrine ir diferencine skenuojančia kalorimetrine analizėmis. Gelių TG/DSC kreivės pavaizduotos 53 paveiksle.

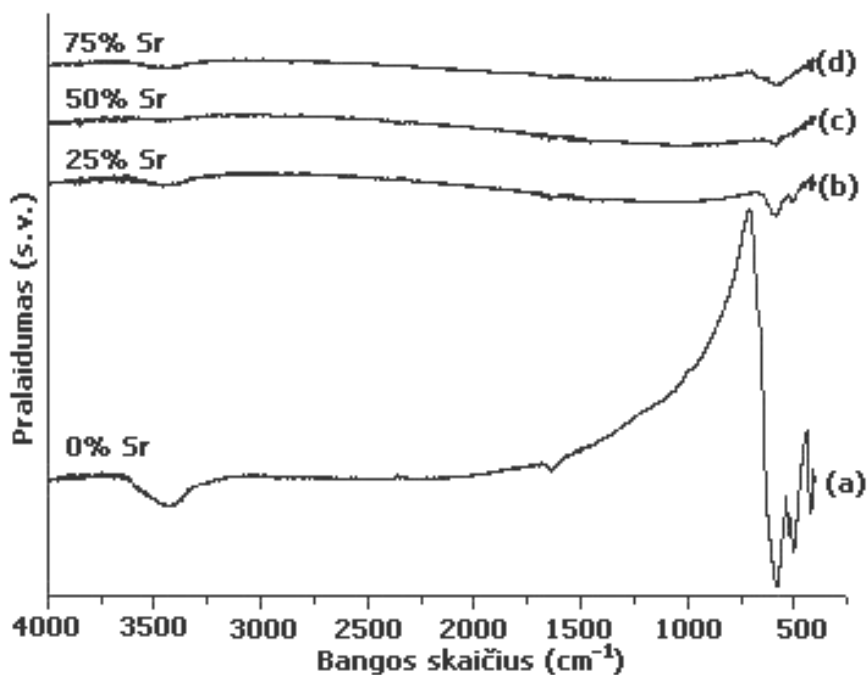


53 pav. Pradinių  $GdCoO_3$  (a),  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}CoO_{3-\delta}$  (b),  $Gd_{0,50}Sr_{0,50}CoO_{3-\delta}$  (c) ir  $Gd_{0,25}Sr_{0,75}CoO_{3-\delta}$  (d) gelių TG/DSC kreivės.

Iš jų matyti, kad visais atvejais terminis skilimas vyko panašiai – termogramose užfiksuoti penki masės sumažėjimai. Gelių terminis skilimas iki 200 °C matyti visose TG kreivėse (~4–7%), kuomet prarandamas kristalizacinis vanduo ir/arba vanduo iš metalų kompleksų koordinacinės sferos. Šį skilimą lydi endoterma DSC kreivėse. Keturi masės sumažėjimai 200–400 °C, 400–560 °C, 560–700 °C ir 700–1000 °C temperatūrų intervaluose yra panašūs visų gelių pavyzdžiams. Pirmi du ir didžiausi masės sumažėjimo temperatūriniai intervalai gali būti priskirti organinių junginių, susidariusių geliacijos procese, pirolizei, oksidacijai ir tarpinių junginių irimui bei susidarymui. DSC kreivėse yra gerai išreikšta egzoterma ~400–500 °C temperatūroje. Galutinis masės sumažėjimas (~2–4%) TG kreivėse buvo pastebėtas ~700–1000 °C temperatūros srityje. Jis siejamas su silpnais egzoterminiais efektais DSC kreivėse. Šios smailės gali rodyti tarpinių junginių (oksokarbonatų  $Gd_2O_2CO_3$  arba  $SrCO_3$ ) skilimą iki oksidų [22, 60, 225]. Terminės analizės duomenys rodo, kad Gd(Sr)–Co–O keraminių oksidų kristalizacijos temperatūra gali būti nuo 700 iki 1000 °C. Todėl  $GdCoO_3$  ir  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50, 0,75$ ) paruošti zolių-gelių metodu galutinė sintezės temperatūra buvo pasirinkta 1000 °C.

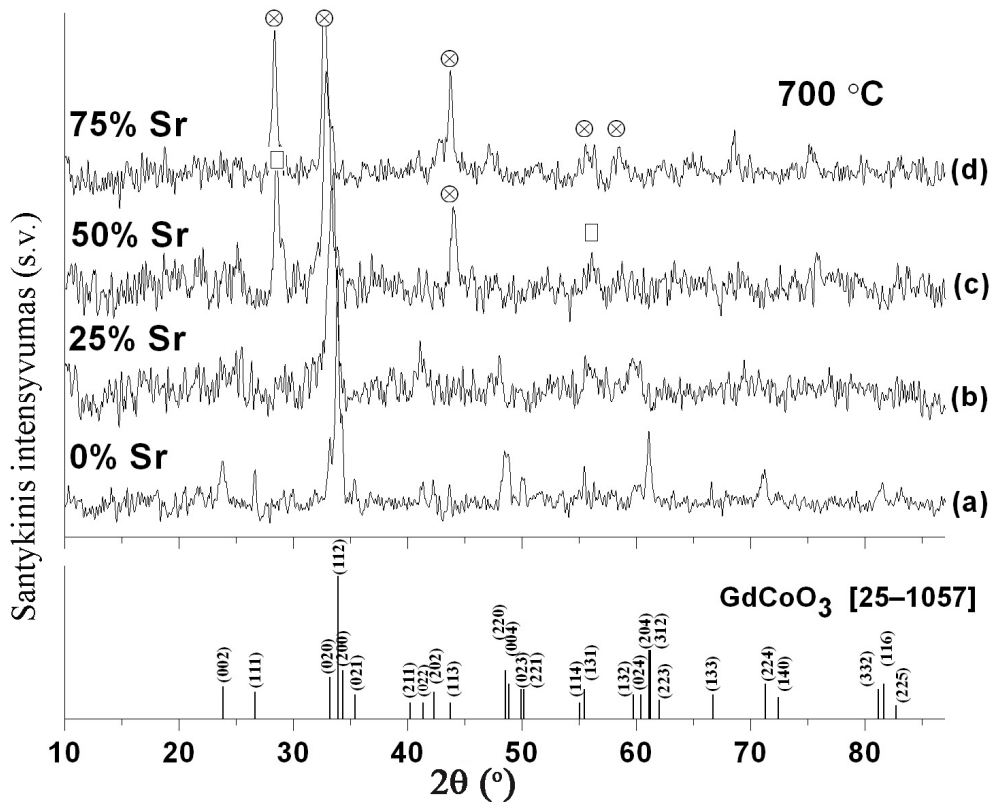
Keraminiai pavyzdžiai, gauti iškaitinus Gd–Co–O ir Gd(Sr)–Co–O gelius, buvo tirti infraraudonosios spektroskopijos metodu. IR spektrai parodyti 54 paveiksle.

Smailės, esančios 800–550  $cm^{-1}$  bangos skaičių intervale, priskiriamos M–O (galbūt Co–O, Sr–O, Gd–O) virpesiams [221, 223]. Pateikti spektrai nerodo juostų, būdingų karbonatams.



54 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_3$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_3$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_3$  (d) keraminių junginių, iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, IR spektrai.

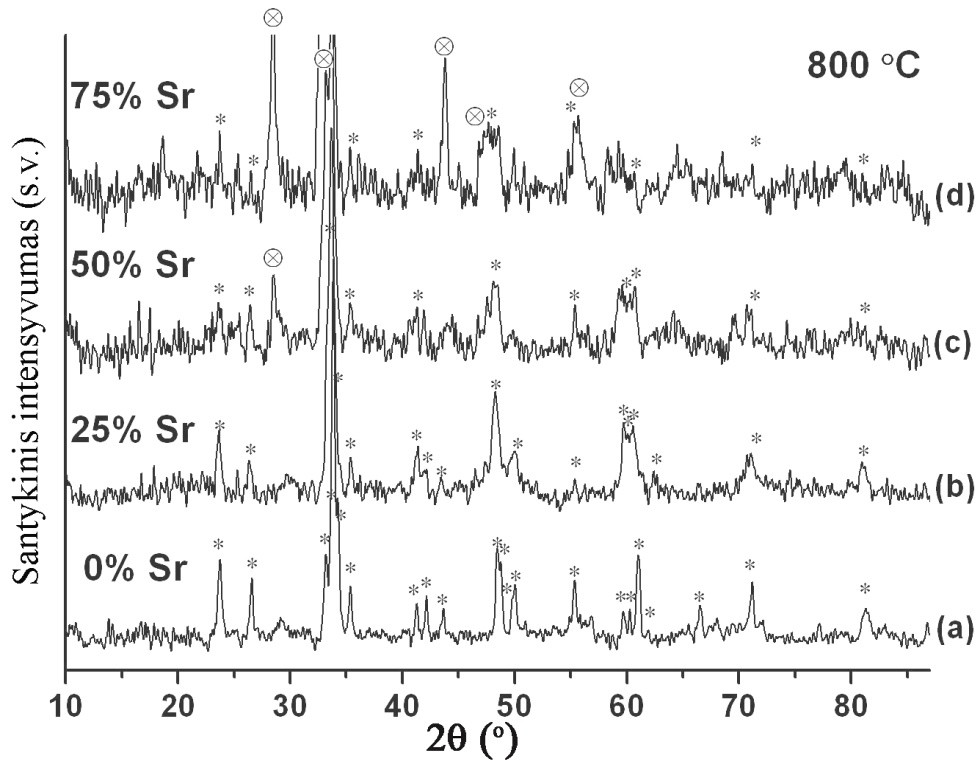
$\text{GdCoO}_3$  ir  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50$  ir  $0,75$ ) keraminių junginių, iškaitintų  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje – XRD difraktogramos atitinkamai parodytos 55, 56, 57, 58, 59 ir 60 paveiksluose. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai rodo, kad perovskitinis gadolinio kobaltatas susidarė jau  $700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje (55 pav.) (PDF [25–1057]). Tačiau matome ir kitų fazių, tai yra,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 28,568^\circ, 53,581^\circ$ ),  $\text{SrCoO}_{2,52}$ , ( $2\theta = 28,531^\circ, 32,619^\circ, 43,872^\circ, 55,770^\circ, 58,195^\circ$ ) ir neatpažintų, kai stroncio yra daugiau kaip 25% (55c ir 55d pav.).  $800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje susidaro vienfazis perovskitinis gadolinio kobaltatas (56a pav.), tačiau esant 50% ir 75% stroncio atsiranda priemaišinės  $\text{SrCoO}_{2,52}$  fazės smailės ( $2\theta = 28,531^\circ, 32,619^\circ, 43,872^\circ, 46,713^\circ, 55,770^\circ$ ).



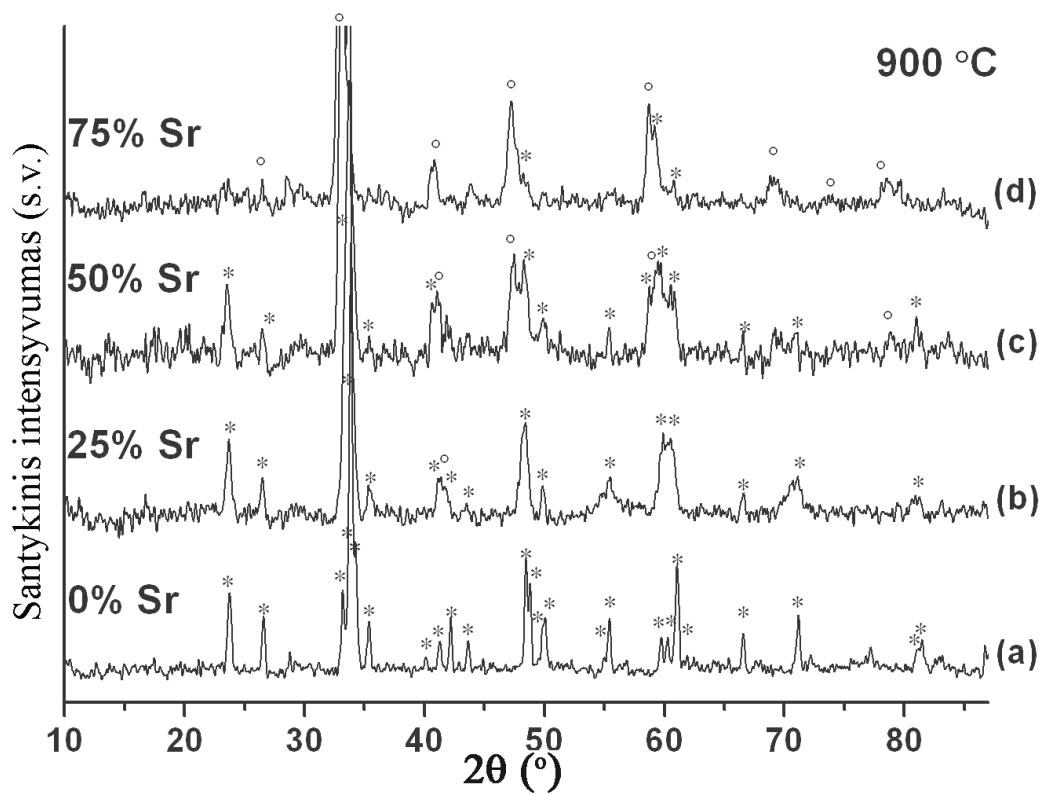
55 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų  $700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos.  $\text{GdCoO}_3$  kortelė (JCPDS) parodyta apačioje. Priemaišinės fazės pažymėtos:  $\otimes$  –  $\text{SrCoO}_{2,52}$ ,  $\square$  –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Be pagrindinės gadolinio kobaltato fazės  $900\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje susidaro  $\text{SrCoO}_3$  fazė (57b ir 57c pav.). Kai stroncio yra 75%, pagrindine faze tampa  $\text{SrCoO}_3$  (57d pav.). Įdomu tai, kad  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  junginyje kylant temperatūrai gardelės parametrai keičiasi, tai yra iš heksagoninės ( $\text{SrCoO}_{2,52}$ ) virsta kubine ( $\text{SrCoO}_3$ ). Iškaitinus  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_3$  junginį  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ir  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje matome, kad  $\text{GdCoO}_3$  nebelieka, pagrindinė fazė yra  $\text{SrCoO}_{2,80}$ , kurios gardelė – tetragoninė (58d ir 59d pav.). Panaši situacija kartojasi, kaitinant junginius aukštesnėje temperatūroje ( $1000\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Galbūt šios temperatūros yra per aukštos norint gauti gerus rezultatus junginių su dideliu

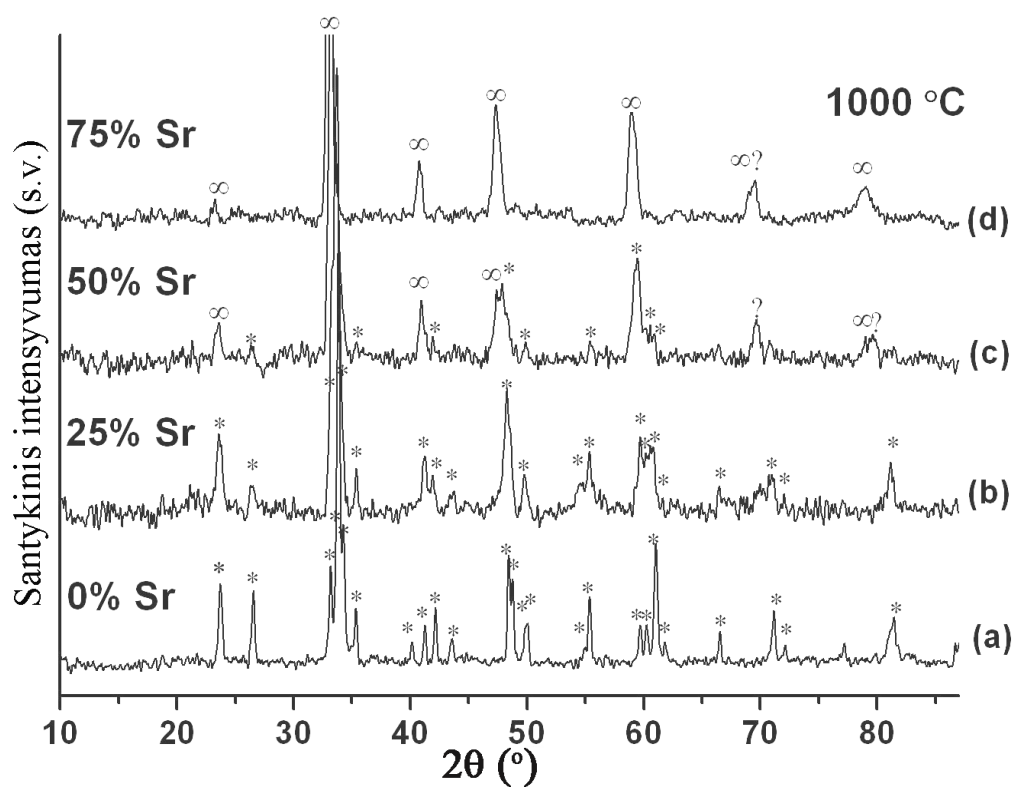
Sr kiekiu (pavyzdžiui, 60c ir 60d pav.). Matyti  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{SrCoO}_3$  ( $2\theta = 22,962^\circ$ ,  $40,759^\circ$ ,  $47,280^\circ$ ,  $53,345^\circ$ ,  $58,930^\circ$ ,  $69,138^\circ$ ),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 31,272^\circ$ ,  $36,853^\circ$ ,  $65,238^\circ$ ) ir neatpažintos fazės ( $2\theta = 31,824^\circ$ ,  $42,368^\circ$ ,  $42,407^\circ$ ,  $47,784^\circ$ ,  $70,145^\circ$ ,  $78,695^\circ$ ,  $79,789^\circ$ ).



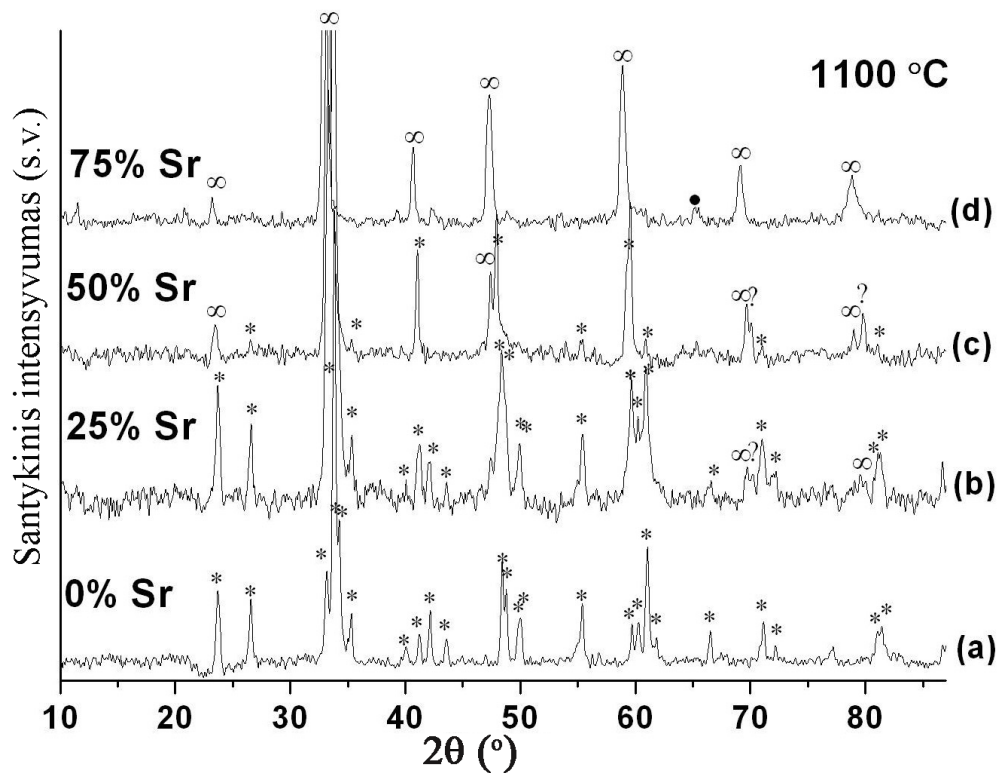
56 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų  $800^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $\text{GdCoO}_3$ , ⊗ –  $\text{SrCoO}_{2,52}$ .



57 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų 900 °C temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $\text{GdCoO}_3$ , o –  $\text{SrCoO}_3$ .

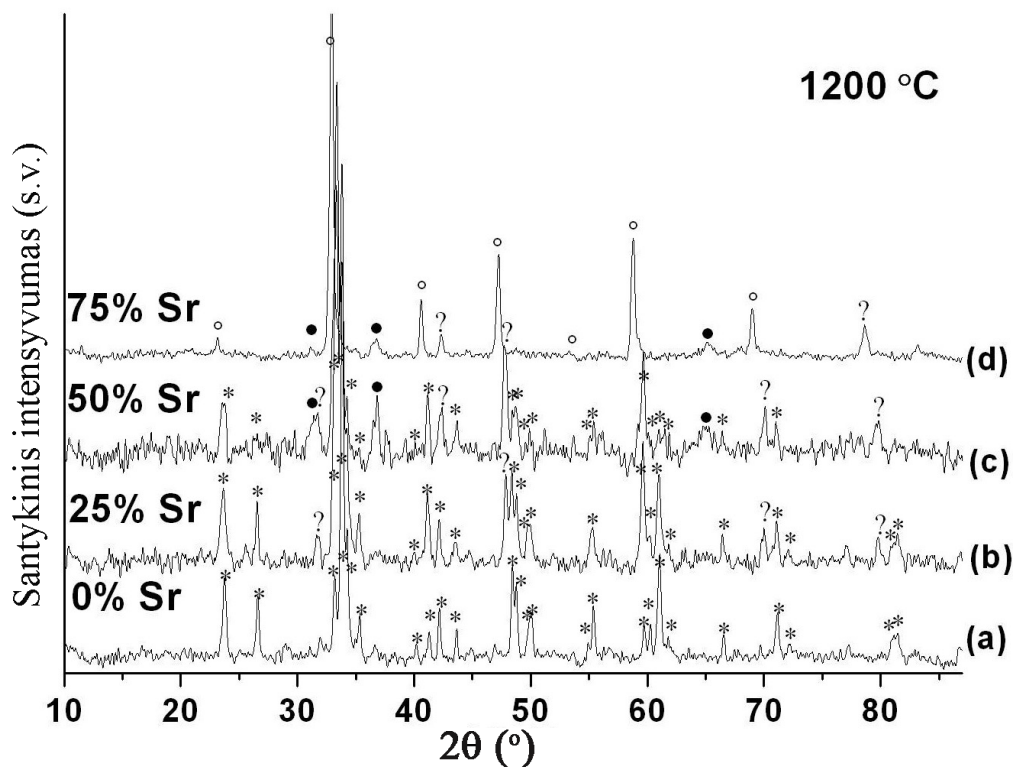


58 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\infty$  –  $\text{SrCoO}_{2,8}$ , ? – neatpažintos.



59 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\infty$  –  $\text{SrCoO}_{2,8}$ , ● –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ? – neatpažintos.



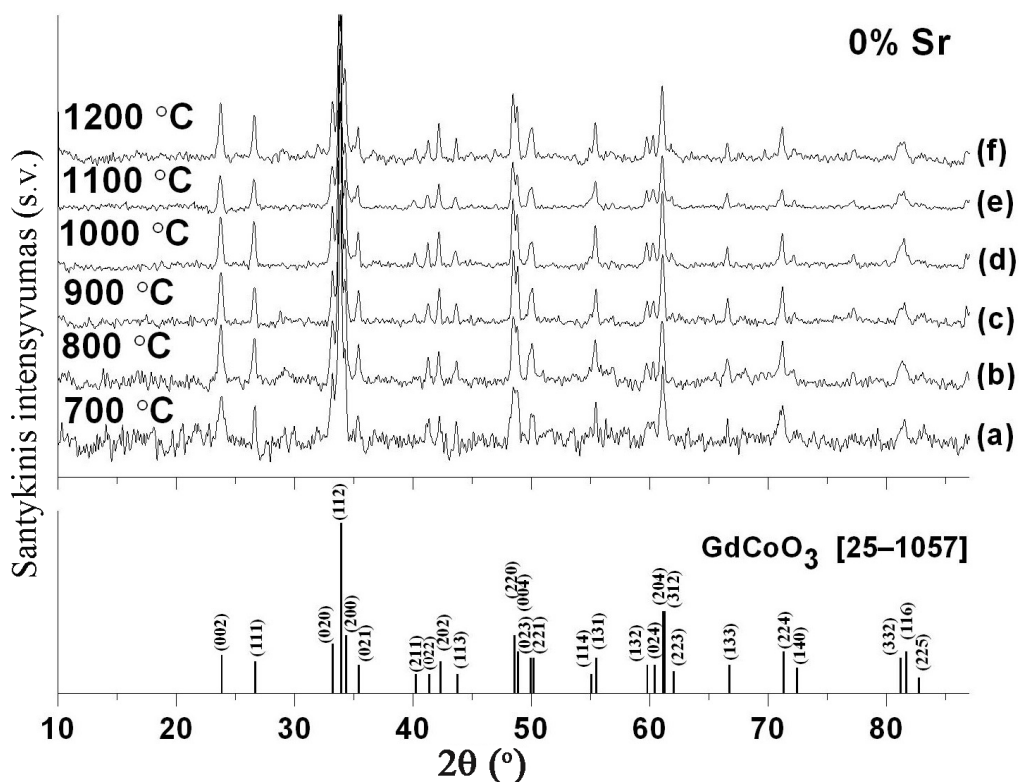


60 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $\text{GdCoO}_3$ , o –  $\text{SrCoO}_3$ , ● –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ? – neatpažintos.

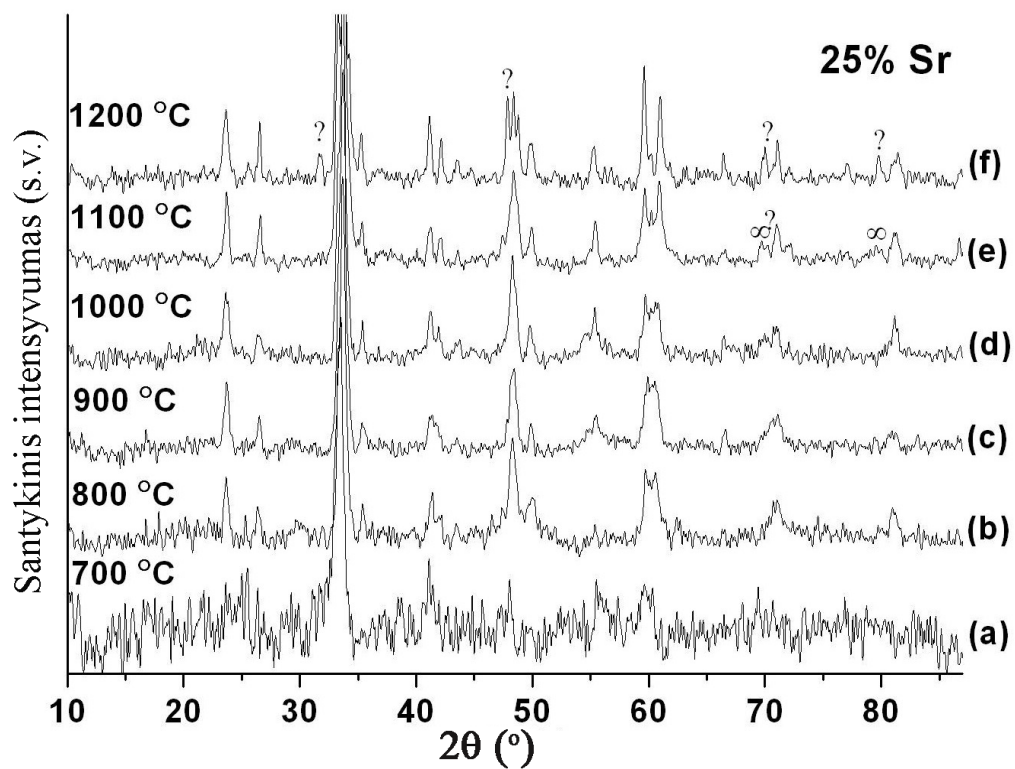
Kad lengviau būtų stebėti, kaip keičiasi fazės sudėtis keliant sintezės temperatūrą, pateikiame 61–64 paveikslus. Prieš tai pateiktuose paveiksluose aiškiai matyti, kaip esant tai pačiai temperatūrai ir vis didesnį gadolinio kiekį pakeičiant stronciu kinta junginių struktūra. Šiuose paveiksluose geriau matyti temperatūros įtaka.

Iš 61 paveikslo aišku, kad vienfazis perovskitinis  $\text{GdCoO}_3$  susidaro esant bet kuriai pasirinktai temperatūrai  $700\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$  intervale. Temperatūros įtaka, 25% gadolinio pakeitus stronciu, junginio fazinei sudėčiai pateikta 62 paveiksle. Vyrauja  $\text{GdCoO}_3$  tipo fazė, tačiau taip pat matyti  $\text{SrCoO}_{2,8}$  ir neatpažintų fazių smailės, kai pavyzdžiai iškaitinti aukštesnėje kaip  $1000\text{ }^\circ\text{C}$

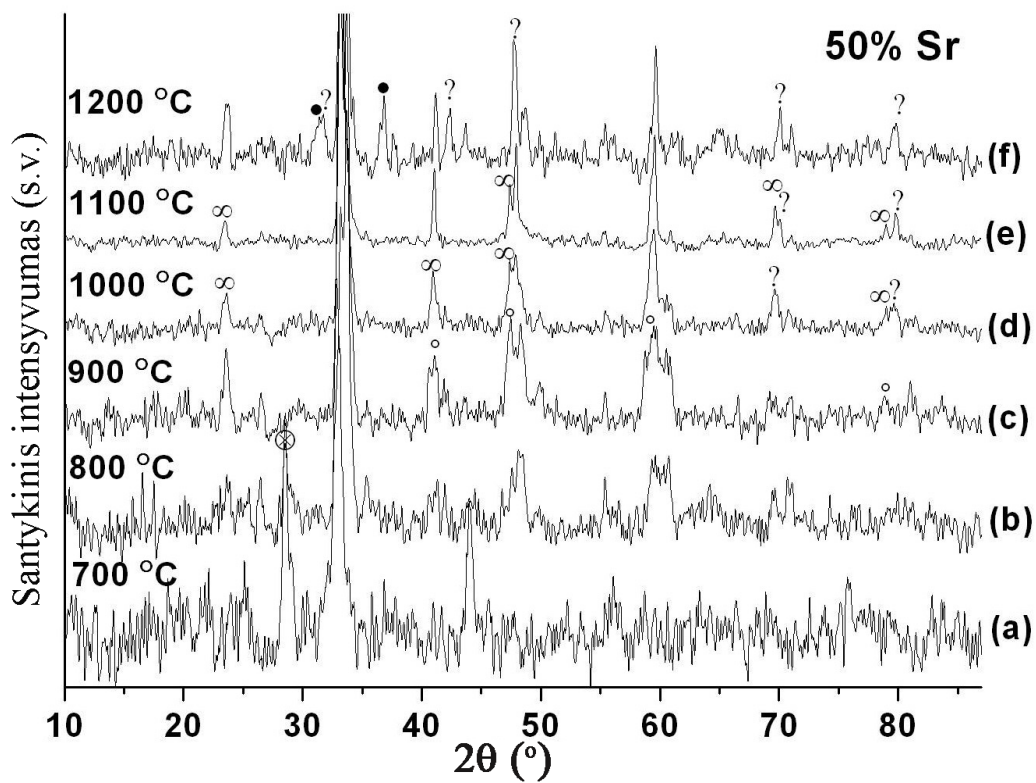
temperatūroje. Kylant temperatūrai priemaišinių fazių daugėja (63 pav.). Galiausiai, esant 75% stroncio, pagrindine faze tampa  $\text{SrCoO}_{2,52}$ ,  $\text{SrCoO}_{2,80}$  arba  $\text{SrCoO}_3$  (64 pav.), taip pat susidaro priemaišinės ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  ir neatpažintos) fazės.



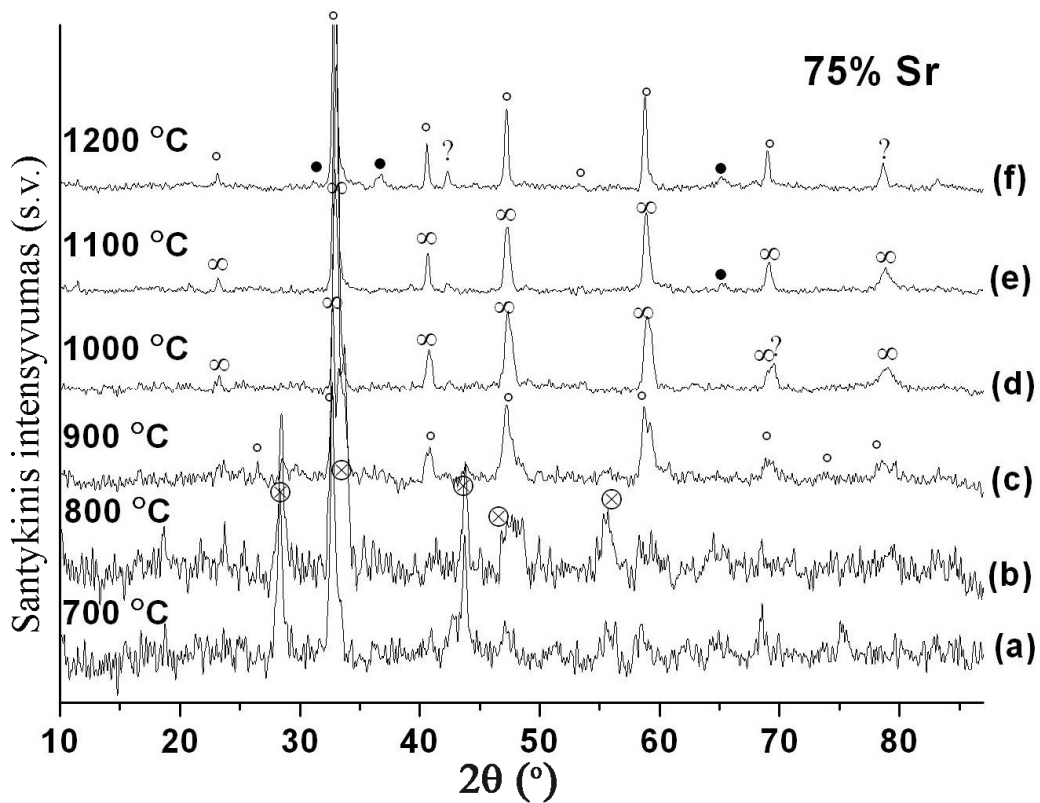
61 pav.  $\text{GdCoO}_3$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d), 1100 °C (e) ir 1200 °C (f) temperatūroje, XRD difraktogramos.  $\text{GdCoO}_3$  kortelė (JCPDS) parodyta apačioje.



62 pav.  $Gd_{0,75}Sr_{0,25}CoO_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d), 1100 °C (e) ir 1200 °C (f) temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės:  $\infty$  –  $SrCoO_{2,8}$ , ? – neatpažintos.



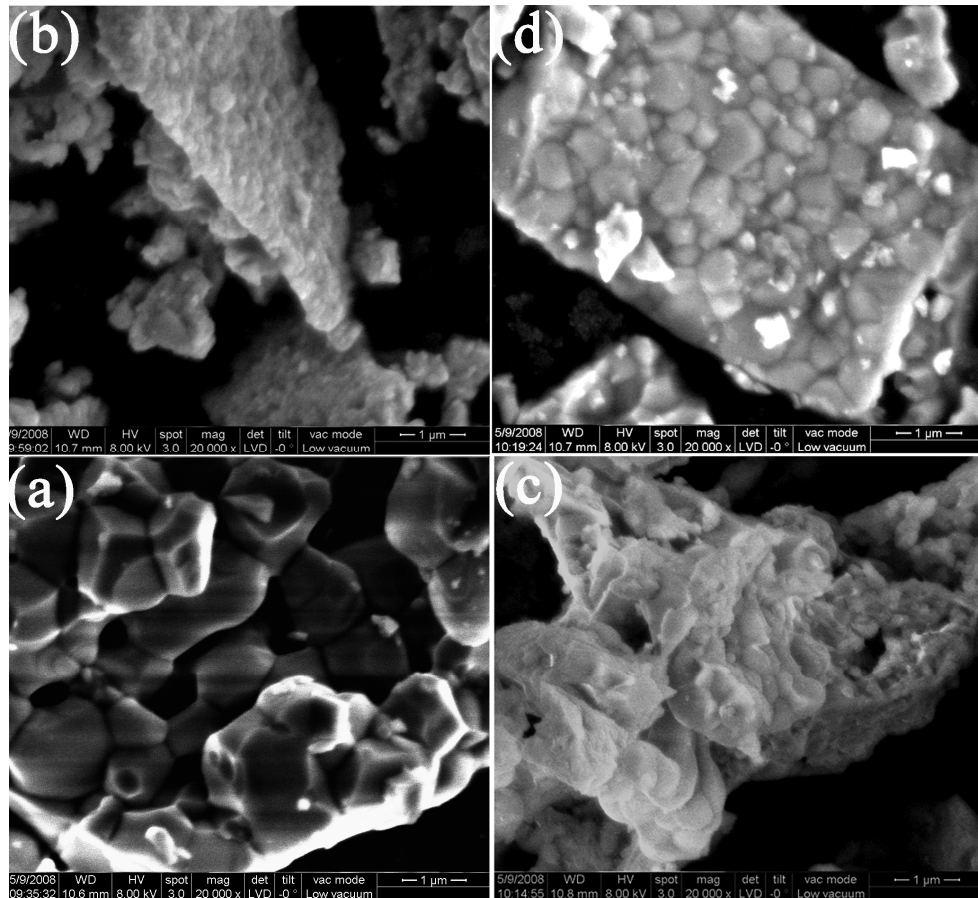
63 pav.  $Gd_{0,50}Sr_{0,50}CoO_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d), 1100 °C (e) ir 1200 °C (f) temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės:  $\otimes$  –  $SrCoO_{2,52}$ ,  $\infty$  –  $SrCoO_{2,8}$ ,  $\circ$  –  $SrCoO_3$ ,  $\bullet$  –  $Co_3O_4$ , ? – neatpažintos.



64 pav.  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu ir iškaitintų  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a),  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b),  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c),  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d),  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (e) ir  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (f) temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės:  $\otimes$  –  $\text{SrCoO}_{2,52}$ ,  $\infty$  –  $\text{SrCoO}_{2,8}$ ,  $\circ$  –  $\text{SrCoO}_3$ ,  $\bullet$  –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ? – neatpažintos.

65 paveiksle pateiktos Gd–Co–O ir Gd(Sr)–Co–O pavyzdžių, iškaitintų  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos. Matome, kad  $\text{GdCoO}_3$  atveju susidaro netaisyklingos formos, nevienodo dydžio (nuo  $1\text{ }\mu\text{m}$  ir mažesnės) tūrinės dalelės (65a pav.). Iš XRD difraktogramų matyti, kad  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  junginys, susintetintas  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, yra taip pat vienfazis, bet jo paviršiaus morfologija yra kitokia negu  $\text{GdCoO}_3$  kristalitų. Susidaro plokštuminiai kristalitai, kurių dydis nuo  $\sim 500\text{ nm}$  iki  $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ . Didesnį gadolinio kiekį pakeitus stronciu (65c ir d pav.), susidaro dar įvairesnės formos ir mažesnės dalelės, tačiau jos sukibusios viena

su kita į stambius vientisus aglomeratus, taip sudarydamos monolitines struktūras.



65 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) pavyzdžių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos.

Be to, ant monolitinių kristalų paviršiaus matyti ir papildomų dalelių. Taigi, akivaizdu, kad susintetintų gadolinio kobaltato ir mišriųjų metalų kobaltatų kristalitų paviršiaus morfologija skiriasi.

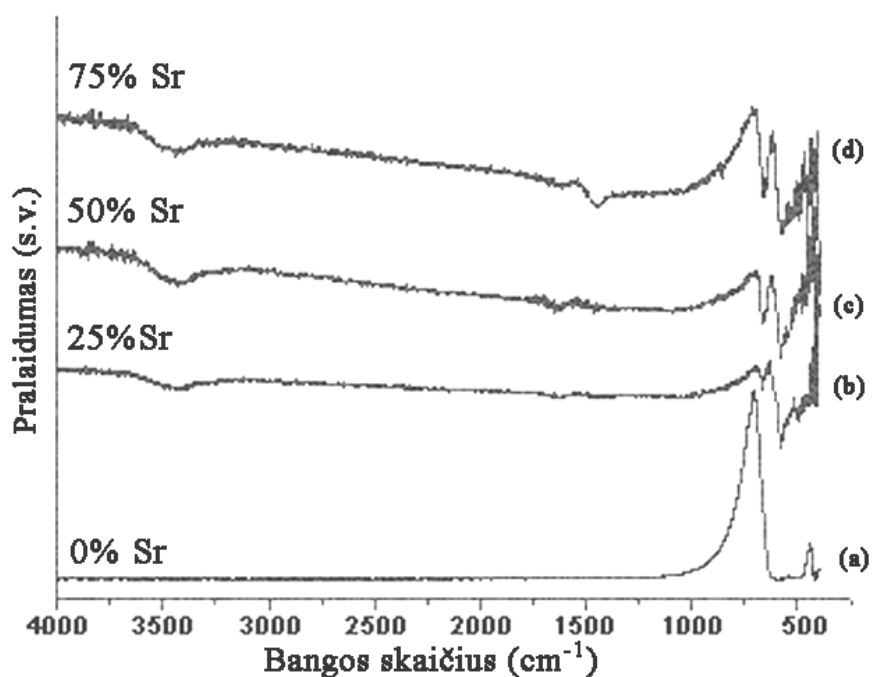
### 3.3.2. $\text{GdCoO}_3$ ir $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ sintezė kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno arba citrinų rūgštį

Šiame poskyryje apibendrinami mokslinių tyrimų rezultatai, gauti sintetinant  $\text{GdCoO}_3$  ir  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50, 0,75$ ) gadolinio jonų

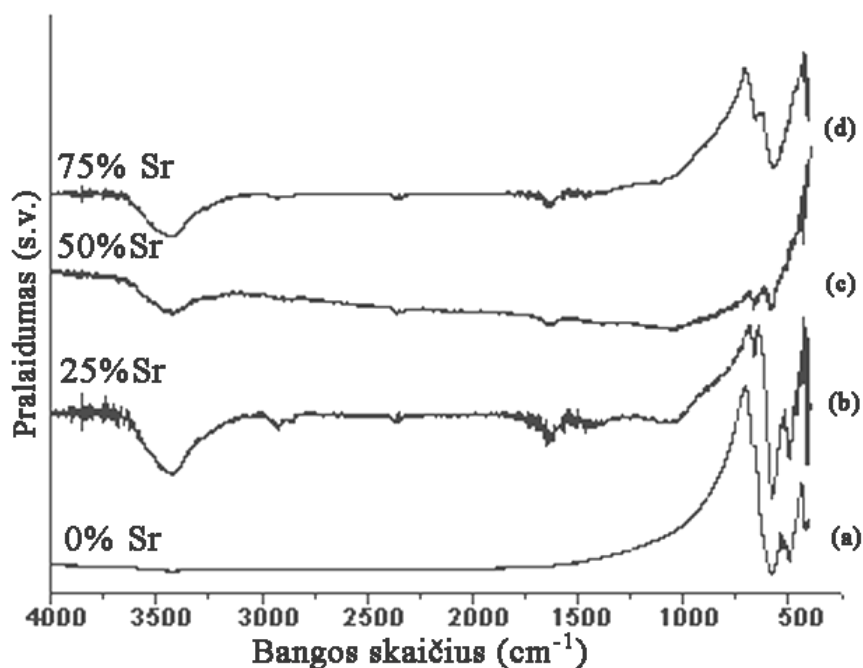
šaltiniu naudojant gadolinio oksidą, stroncio jonų šaltiniu – stroncio nitrata, kobalto jonų šaltiniu – kobalto acetatą tetrahidrata, kompleksus sudarančiu reagentu – natūralią vyno rūgštį arba citrinų rūgštį. Sintezėje naudotų reagentų kiekiai pateikti 3 lentelėje (2.3. dalyje).

Keraminiai pavyzdžiai, gauti iškaitinus  $\text{Gd-Co-O}$  ir  $\text{Gd(Sr)-Co-O}$  gelius  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, buvo tirti infraraudonosios spektroskopijos metodu. IR spektrai parodyti 66 ir 67 paveiksluose.

Smailės, esančios  $800\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičių intervale, priskiriamos  $M\text{-O}$  (turbūt  $\text{Co-O}$ ,  $\text{Sr-O}$ ,  $\text{Gd-O}$ ) virpesiams [221, 223].



66 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno rūgštį, IR spektrai.



67 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį, IR spektrai.

$\text{GdCoO}_3$  ir  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50$  ir  $0,75$ ) keraminių junginių, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno rūgštį arba citrinų rūgštį ir iškaitintų  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos atitinkamai parodytos 68 ir 69 paveiksluose.

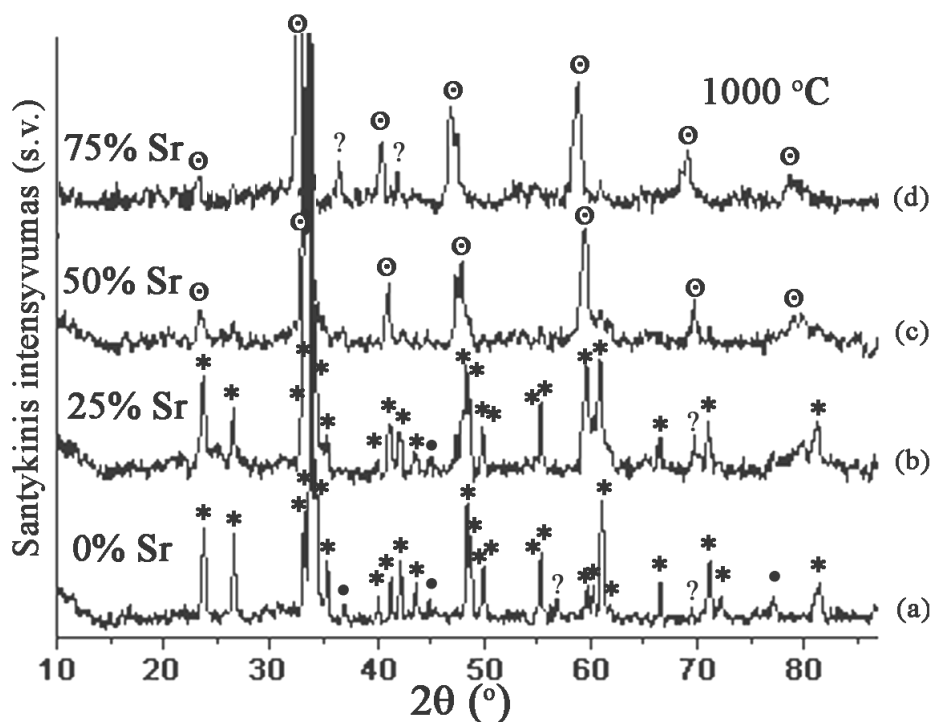
Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai rodo, kad perovskitinis gadolinio kobaltatas susidarė nesant stroncio (68a ir 69a pav.) arba esant 25% Sr (68b ir 69b pav.). Tačiau pavyzdžiai nėra vienfaziai, nes matyti ir kitų ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , neatpažintų) fazių smailių.

Didėjant stroncio kiekiui junginyje, kai kompleksus sudarančiu reagentu buvo naudojama natūrali vyno rūgštis, pagrindine faze tampa stroncio kobaltatas, tai yra  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ . Nors iš pateiktų difraktogramų negalime tiksliai pasakyti, kiek yra deguonies (PDF duomenų bazėje nėra duomenų, skirtų visiems  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  junginyje įmanomiems  $\delta$  dydžiams), manome, kad 50% Sr

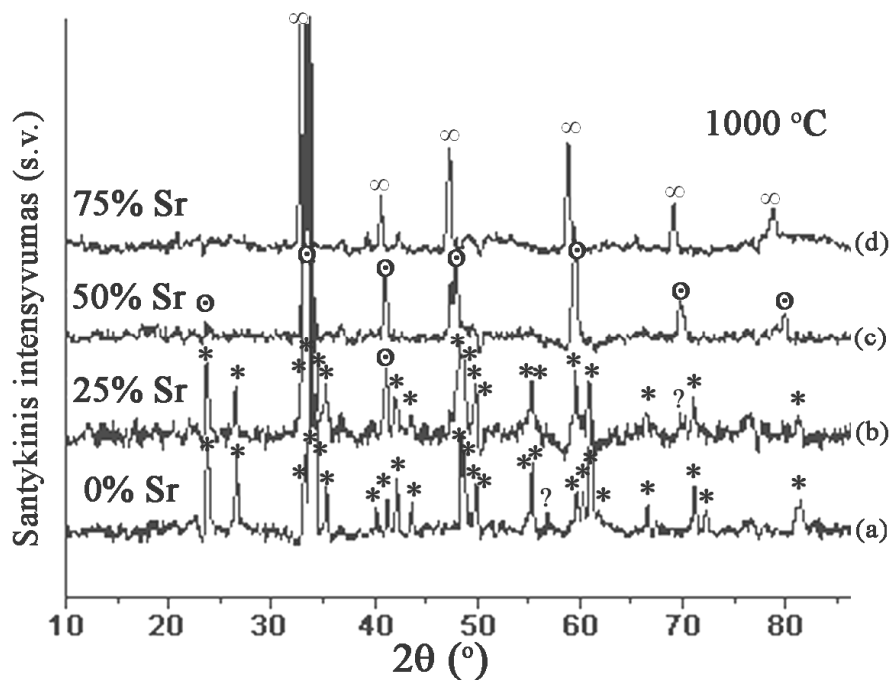


turinčio junginio  $\delta$  yra didesnis nei 75% Sr turinčio junginio ir  $(3-\delta) < 2,8$  (68c ir d pav.).

75% Sr turinčio junginio, susintetinto kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį, difraktogramoje vyrauja  $\text{SrCoO}_{2,8}$  fazė, tačiau esant 50% Sr dominuojančios fazės dėl anksčiau minėtos priežasties negalime tiksliai įvardyti. Didėjant stroncio kiekiui, vietoje gadolinio kobaltato pradeda formuotis stroncio kobaltatai.



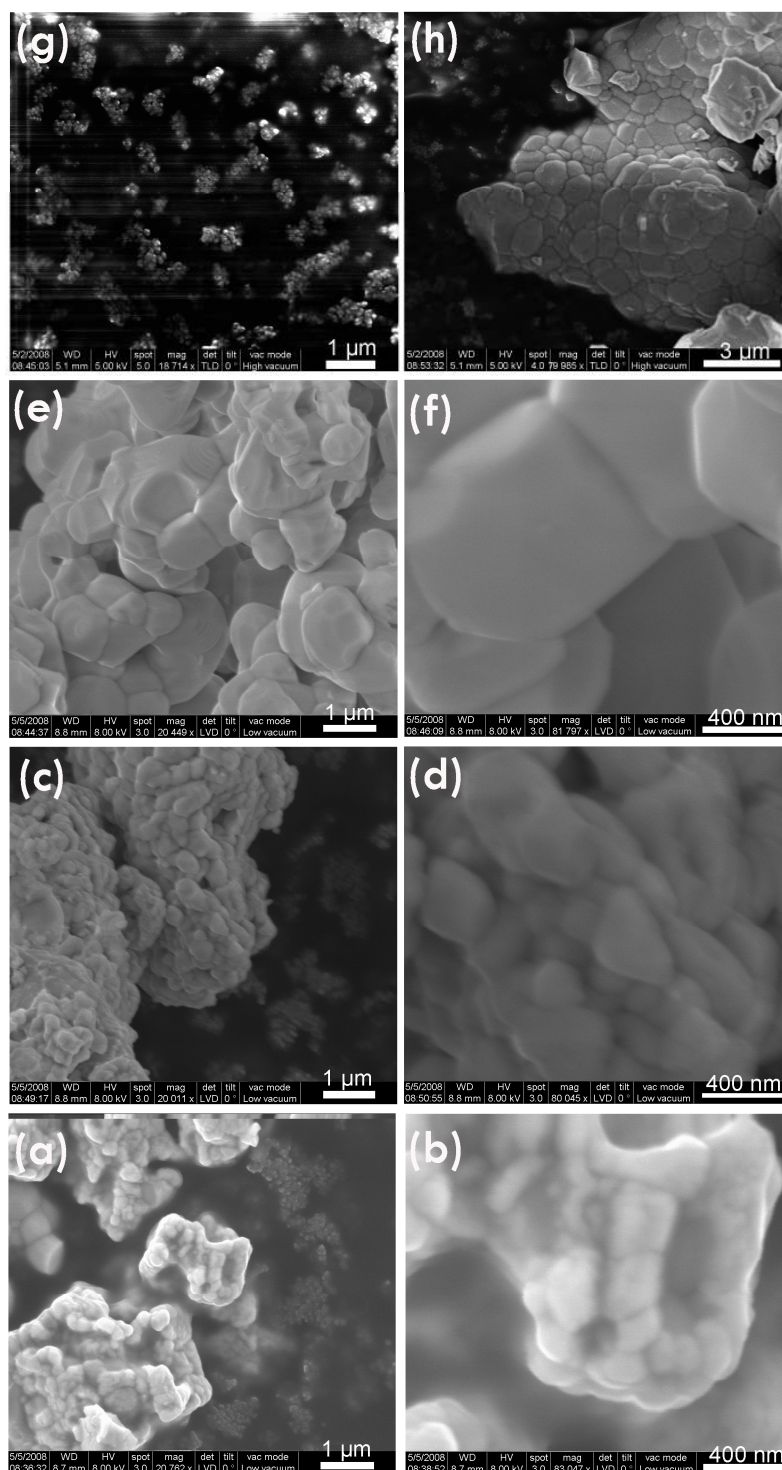
68 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno rūgštį ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $\text{GdCoO}_3$ , ⊕ –  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , • –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ? – neatpažintos.



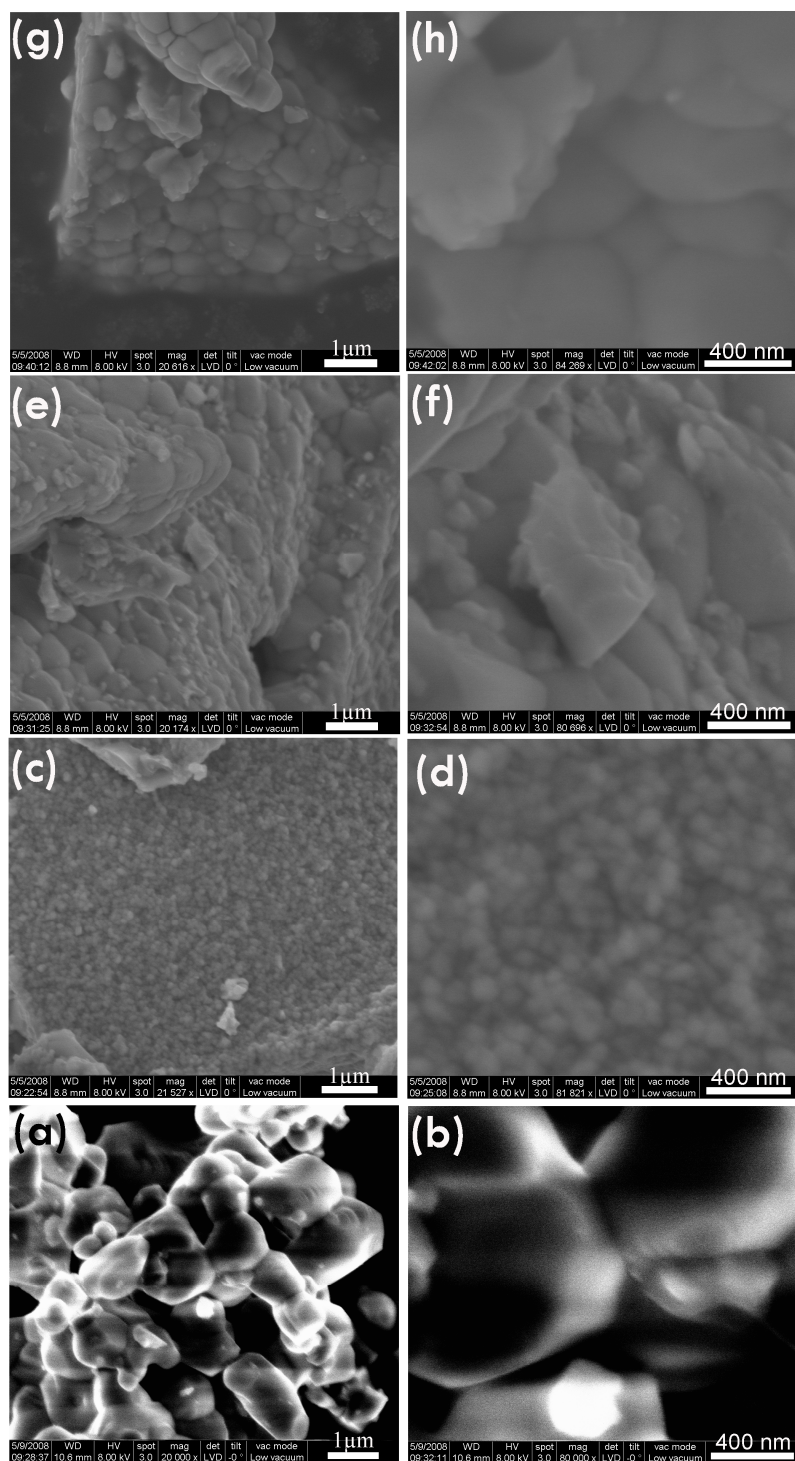
69 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (b),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (d) keraminių junginių, susintetintų zolių-gelių metodu, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Pažymėtos fazės: \* –  $\text{GdCoO}_3$ , ⊕ –  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , ∞ –  $\text{SrCoO}_{2,8}$ , ? – neatpažintos.

70 ir 71 paveiksluose pateiktos Gd–Co–O ir Gd(Sr)–Co–O keraminių pavyzdžių, gautų gelių sintezės būdu kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno arba citrinų rūgštį ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos.

Matyti, kad  $\text{GdCoO}_3$ ,  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  ir  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  junginiai, kai kompleksus sudarančiu reagentu buvo naudota natūrali vyno rūgštis, sudaro netaisyklingos formos tūrinės dalelės (70 pav.). Jei junginiuose nėra stroncio arba pakeitimo laipsnis yra mažiausias, susidaro  $400\text{ nm}$  dydžio ir mažesnės dalelės. Tačiau esant  $50\%$  Sr, jos tampa dvigubai didesnės, o  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  atveju – plokščios, susijungusios į monolitines struktūras ir net  $3\text{ }\mu\text{m}$  dydžio. Tai gali būti susiję su XRD rezultatais, kurie rodo skirtingų fazių susidarymą, keičiant didesnę gadolinio kiekį stronciu.



70 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a ir b),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c ir d),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (e ir f) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (g ir h) pavyzdžių, susintetintų zolių-gelių metodu, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant natūralią vyno rūgštį ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos. Didinimas  $X \sim 20000$  (a, c, e ir g),  $\sim 80000$  (b, d, f ir h).



71 pav.  $\text{GdCoO}_3$  (a ir b),  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  (c ir d),  $\text{Gd}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{CoO}_{3-\delta}$  (e ir f) ir  $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{CoO}_{3-\delta}$  (g ir h) pavyzdžių, susintetintų zolių-gelių metodu, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant citrinų rūgštį ir iškaitintų  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos. Didinimas  $X \sim 20000$  (a, c, e ir g),  $\sim 80000$  (b, d, f ir h).

Visiškai kitokie SEM rezultatai gauti junginių, kai sintezėje kompleksus sudarančiu reagentu buvo naudota citrinų rūgštis (71 pav.).  $GdCoO_3$  atveju susidaro netaisyklingos formos, nevienodo dydžio (500 nm–2  $\mu$ m) tūrinės dalelės (71a ir b pav.). Junginių, turinčių stroncio, SEM nuotraukose matyti, kad susidaro plokštuminiai kristalitai, kurių dydis 10 nm ir didesni (10% Sr, 71c ir d pav.), 100–800 nm (25% Sr, 71e ir f pav.), 400–800 nm (50% Sr, 71g ir h pav.). Tarpusavyje sukibę į stambius vientisus aglomeratus jie sudaro monolitines struktūras, ant kurių paviršiaus matyti ir papildomų dalelių. Akivaizdu, kad susintetintų gadolinio kobaltato ir mišriųjų metalų kobaltatų kristalitų paviršiaus morfologija yra skirtinga.

## IŠVADOS

1. Vienfazis perovskito struktūros gadolinio aluminatas  $GdAlO_3$  susintetintas zolių-gelių metodu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, gadolinio jonų šaltiniu naudojant  $Gd_2O_3$ , kompleksus sudarančiu reagentu – 1,2-etandiolį, natūralią vyno rūgštį, citrinų rūgštį arba citrinų rūgštis ir etanolamino mišinį.
2. Gautų tyrimų rezultatai parodė, kaip yra svarbu zolių-gelių procese pasirinkti tinkamas pradines medžiagas ir kompleksus su metalais sudarančius reagentus: gadolinio jonų šaltiniu naudojant  $Gd_2O_3$  buvo gauti geresni rezultatai nei naudojant  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ; vienfazį  $GdAlO_3$  galima sėkmingai susintetinti gadolinio jonų šaltiniu naudojant  $Gd_2O_3$ , kompleksus sudarančiu reagentu – tiek natūralią vyno rūgštį, tiek 1,2-etandiolį, tiek citrinų rūgštį, tiek citrinų rūgštis ir etanolamino mišinį.
3. Vienfazis perovskito struktūros stronciu pakeistas gadolinio aluminatas  $Gd_{0,90}Sr_{0,10}AlO_{3-\delta}$  susintetintas zolių-gelių metodu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, gadolinio jonų šaltiniu naudojant  $Gd_2O_3$ , stroncio jonų šaltiniu –  $Sr(NO_3)_2$ , kompleksus sudarančiu reagentu – EDTA.
4. Nustatyta, kad sintetinant stronciu pakeistus gadolinio aluminatus  $Gd_{1-x}Sr_xAlO_{3-\delta}$  ( $x = 0,00, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75$ ), tinkamesnis gadolinio jonų šaltinis yra gadolinio oksidas nei gadolinio nitratas heksahidratas, kompleksus sudarantis reagentas – EDTA nei natūrali vyno rūgštis. Pastebėta, kad, didėjant stroncio kiekiui, XRD difraktogramose aptinkama vis mažiau perovskito struktūros gadolinio aluminatui būdingų smailių. Be to,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  kaitinimo temperatūra yra per žema šių junginių sintezei.
5. Pirmą kartą pasiūlytas vandeninis zolių-gelių metodas lantano ir gadolinio kobaltatams sintetinti. Vienfazis perovskito struktūros lantano kobaltatas  $LaCoO_3$  susintetintas  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, lantano jonų

- šaltiniu naudojant  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , stroncio jonų šaltiniu –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , kompleksus sudarančiu reagentu – 1,2-etandiolį.
6. Sintetinant  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50, 0,75$ ) junginius nustatyta, kad, kaitinant gelius 700–1000 °C temperatūrų intervale, pagrindinė  $\text{LaCoO}_3$  fazė susidaro esant ne žemesnei negu 900 °C temperatūrai, nepaisant didėjančio stroncio pakeitimo laipsnio ir skirtingos kaitinimo trukmės (3 h ir 10 h).
  7. Nustatyta, kad vienfazis perovskito struktūros gadolinio kobaltatas gaunamas zolių-gelių metodu sintetinant gadolinio kobaltatą  $\text{GdCoO}_3$  700–1200 °C temperatūrų intervale, stronciu pakeistą gadolinio kobaltatą  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  1000 °C temperatūroje, kai sintezėje gadolinio jonų šaltiniu naudotas  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , stroncio jonų šaltiniu –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , kompleksus sudarančiu reagentu – EDTA.
  8. Parodyta, kad  $\text{GdCoO}_3$  ir  $\text{Gd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CoO}_{3-\delta}$  junginiuose susidarė perovskito struktūros gadolinio kobaltatas (gadolinio jonų šaltinis –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , stroncio jonų šaltinis –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , kompleksus sudarantis reagentas – natūrali vyno rūgštis arba citrinų rūgštis, kaitinimo temperatūra – 1000 °C), bet pavyzdžiai nėra vienfaziai.
  9. Nustatyta, kad didėjant stroncio kiekiui  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,25, 0,50, 0,75$ ) junginiuose, susintetintuose zolių-gelių metodu, vietoje gadolinio kobaltato pradeda formotis stroncio kobaltatai, kurie tampa vyraujančiomis kristalinėmis fazėmis.

# AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS

## *Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose*

1. **S. Cizauskaite**, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, A. Kareiva. A comparative study of  $GdAlO_3$  perovskite prepared with different complexing agents by sol-gel method. *Chemija*, 17 [4] (2006) 40–45.
2. **S. Cizauskaite**, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas and A. Kareiva. Sol-gel preparation and characterization of gadolinium aluminate. *Mater. Chem. Phys.*, 102 (2007) 105–110.
3. **S. Cizauskaite**, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas and A. Kareiva. Sol-gel preparation and characterization of perovskite gadolinium aluminates. *Materials Science (Poland)*, 25 (2007) 755–765.
4. **S. Cizauskaite**, A. Kareiva. Sol-gel preparation and characterization of non-substituted and Sr-substituted lanthanum cobaltates. *Cent. Eur. J. Chem.*, 6 (2008) 456–464.



### *Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės*

1. **S. Cizauskaite**, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas, A. Kareiva. Sol–gel preparation and characterization of gadolinium aluminate. Konferencija “Chemija ir cheminė technologija”, skirta akademiko J. Janickio 100-sioms gimimo metinėms, Kaunas, Lietuva, balandžio 26–27 d. (2006).

2. **S. Cizauskaite**, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas, A. Kareiva. Sol–gel preparation and characterization of gadolinium aluminates. 4<sup>th</sup> International Conference on Sol-Gel Materials, Kliczkow Castle, Poland, 18–22 June (2006).

3. **S. Cizauskaite**, G. Spakauskaite. A comparative study of  $GdAlO_3$  perovskite prepared with different complexing agents by sol–gel method. Vilniaus universiteto jaunųjų chemikų konferencija „Neorganiniai junginiai: sintezė, savybės ir panaudojimas“, Varėnos raj., Burokaraistėlės km., Lietuva, gruodžio 16–17 d. (2006) 10.

4. **S. Cizauskaite**, A. Kareiva. Sol–gel synthesis and characterization of  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ . The 10-th International Conference-School „Advanced materials and technologies“, Palanga, Lithuania, 27–31 August (2008).

## **PADĖKOS**

Nuoširdžiai dėkoju darbo moksliniams vadovams prof. habil. dr. Aivarui Kareivai ir prof. dr. Aldonai Beganskienei.

Už suteiktą finansinę paramą ir galimybę dalinai atlikti mokslinius tyrimus Masaryko Brno universitete Čekijoje ir Orhuso universitete Danijoje dėkoju *Socrates/Erasmus* tarptautinei studijų programai ir Vilniaus universiteto Tarptautinių programų ir ryšių skyriui bei Danijos tarptautinio bendradarbiavimo ir mobilumo švietimo ir mokymo centrui (CIRIUS).

Už dalykinę paramą dėkoju prof. dr. Jiri Pinkas (Masaryko Brno universitetas, Čekija) ir Jens Erik Jørgensen (Orhuso universitetas, Danija).

Nuoširdžiai dėkoju visiems Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedros „zolių–gelių chemijos“ grupės kolegoms už pagalbą, kantrybę ir supratimą.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. National Materials Advisory Board, Materials Science and Engineering for the 1990s: Maintaining Competitiveness in the Age of Materials, National Research Council (US), National Academy Press, Washington, DC (1989).
2. F. S. Galasso, Perovskites and High T<sub>c</sub> Superconductors, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1990).
3. A. J. Zhou, T. J. Zhu, X. B. Zhao, H. Y. Chen, E. Müller, J. All. Comp., 449 (2008) 105.
4. I. Kuzmanovski, S. Dimitrovska-Lazova, S. Aleksovska, Anal. Chim. Acta, 595 (2007) 182.
5. E. P. Vyshatko, V. Kharton, A. L. Shaula, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, J. Mater. Res. Bull., 38 (2003) 185.
6. M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, J. Appl. Catal., A 245 (2003) 231.
7. R. Spinicci, A. Tofanari, A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, J. Mater. Chem. Phys., 78 (2002) 393.
8. D. A. Atwood, B. C. Yearwood. J. Organometall. Chem., 600 (2000) 186.
9. M. Marezio, P. D. Dernier, J. P. Remeika, J. Solid State Chem., 4 (1972) 11.
10. P. Padmini, T. R. N. Kutty, J. Mater. Chem., 4 (1994) 1875.
11. B. J. Kennedy, C. J. Howard, A. K. Prodjosantoso, B. C. Chakoumakos, Appl. Phys. A—Mater. Sci. Process., 74 (2002) S1660.
12. R. Guo, D. Guo, Y. Chen, Z. Yang, Q. Yuan, Ceram. Int., 28 (2002) 699.
13. M. J. Jackson, W. O'Neill, J. Mater. Process. Technol., 142 (2003) 517.
14. B. Jancar, D. Suvorov, M. Valant, G. Drazic, J. Eur. Ceram. Soc., 23 (2003) 1391.
15. W. T. Fu, D. J. W. Ijdo, J. Solid State Chem., 177 (2004) 2973.
16. M. Yada, M. Ohya, M. Machida, T. Kijima, Chem. Commun., 18 (1998) 1941.
17. M. Malinowski, R. Piramidowicz, Z. Frukacz, G. Chadeyron, R. Mahiou, M. F. Joubert, Opt. Mater., 12 (1999) 409.

18. M. Nieminen, T. Sajavaara, E. Rauhala, M. Putkonen, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 2340.
19. J. P. Attfield, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 1147.
20. P. D. Tall, C. Coupeau, J. Rabier, *Scr. Mater.*, 49 (2003) 903.
21. Y. Zhydachevskii, A. Durygin, A. Suchocki, A. Matkovskii, D. Sugak, G. B. Loutts, M. A. Noginov, *J. Lumin.*, 109 (2004) 39.
22. M. Chroma, J. Pinkas, I. Pakutinskiene, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Ceram. Int.*, 31 (2005) 1123.
23. M. Retuerto, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, N. Menendez, J. Tornero, M. Garcia-Hernandez, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 865.
24. R. Lago, G. Bini, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *J. Catalysis*, 167 (1997) 198.
25. I. Zvereva, Y. Smirnov, V. Gusarov, V. Popova, J. Choisnet, *J. Solid State Sci.*, 5 (2003) 343.
26. Y. Liu, C. N. Xu, *J. Phys. Chem., B* 107 (2003) 3991.
27. T. Aitasalo, J. Holsa, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niitykoski, *J. Lumin.*, 94 (2001) 59.
28. D. Wang, Q. R. Yin, Y. X. Li, M. Q. Wang, *J. Lumin.*, 97 (2002) 1.
29. J. Sanchez-Benitez, A. de Andres, M. Marchal, E. Cordoncillo, M. V. Regi, P. Escribano, *J. Solid State Chem.*, 171 (2003) 273.
30. T. Aitasalo, J. Holsa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niitykoski, *J. Radiat. Eff. Def. Solids*, 158 (2003) 89.
31. A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, V. N. Tikhonovich, N. M. Lapchuk, *Solid State Ionics*, 120 (1999) 65.
32. A. Kahoul, A. Hammouche, G. Poillerat, R. W. De Doncker, *Catal. Today*, 89 (2004) 287.
33. S. J. Skinner, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 113.
34. H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 283.
35. R. H. E. van Doorn, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, 128 (2000) 65.
36. S. B. Adler, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 111.

37. A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, V. N. Tikhonovich, E. N. Naumovich, A. A. Tonoyan, O. P. Reut, L. S. Boginsky, *Mater. Sci. Eng.*, B 52 (1998) 105.
38. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, P. F. Kerko, *J. Membrane Sci.*, 163 (1999) 307.
39. G. S. Wang, X. J. Meng, Z. Q. Lai, J. Yu, J. L. Sun, J. G. Cheng, J. Tang, S. L. Guo, J. H. Chu, *Appl. Phys.*, A 73 (2001) 1.
40. S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anikumar, P. A. Joy, *Phys. Rev.*, B 54 (1996) 9367.
41. P. S. Anil Kumar, P. A. Joy, S. K. Date, *J. Phys.: Condens. Matter*, 10 (1998) L487.
42. D. N. H. Nam, K. Jonason, P. Nordblad, N. V. Khiem, N. X. Phuc, *Phys. Rev.*, B 59 (1998) 4189.
43. K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J. M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, K. Kohn, *Phys. Rev.*, B 50 (1994) 3025.
44. M. A. Senaris-Rodriguez, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 118 (1995) 323.
45. R. Caciuffo, D. Rinaldi, G. Barucca, J. Mira, J. Rivas, M. A. Senaris-Rodriguez, P. G. Radaelli, D. Fiorani, J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, B 59 (1999) 1068.
46. J. Mira, J. Rivas, M. Vazquez, J. M. Garcia-Beneytez, J. Arcas, R. D. Sanchez, M. A. Senaris-Rodriguez, *Phys. Rev.*, B 59 (1999) 123.
47. R. Ganguly, I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, *Physica*, B 271 (1999) 116.
48. M. James, D. Cassidy, D. J. Goossens, R. L. Withers, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 1886.
49. T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, 73 (1988) 179.
50. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. *Progr. Solid State Chem.*, 18 (1988) 259.
51. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, London (1990).
52. J. D. Mackenzie. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 1 (1993) 434.

53. G. R. Lee, J. A. Crayston. *Adv. Mater.*, 5 (1993) 434.
54. B. Dunn, G. C. Farrington, B. Katz. *Solid State Ionics*, 70/71 (1994) 3.
55. Z. L. Wang, J. Zhang, *Philosophical Magazine*, A 72 (1995) 1513.
56. A. Kareiva, C. J. Harlan, D. B. MacQueen, R. Cook, A. R. Barron. *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2331.
57. C. J. Harlan, A. Kareiva, D. B. MacQueen, R. Cook, A. R. Barron. *Adv. Mater.*, 9 (1997) 68.
58. C. Sanchez, G. J. D. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso. *C. R. Chimie*, 6 (2003) 1131.
59. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3893.
60. A. Leleckaite, A. Kareiva, H. Bettentrup, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 2987.
61. A. Kareiva. Multicomponent metal oxide systems: sol-gel preparation and characterization. Research report presented for habilitation. Kaunas, Lithuania (1998) 92.
62. M. K. Van Bael, A. Kareiva, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, D. Franco, C. Quaeys, J. Yperman, J. Mullens, L. C. Van Poucke. *Physica C*, 307 (1998) 209.
63. M. K. Van Bael, E. Knaepen, A. Kareiva, I. Schildermans, R. Nouwen, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, C. Quaeys, D. Franco, J. Yperman, J. Mullens, L. C. Van Poucke. *Supercond. Sci. Technol.*, 11 (1998) 82.
64. M. Valldor, I. Bryntse, J. Barkauskas, A. Kareiva. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 9 (1999) 135.
65. M. K. Van Bael, A. Kareiva, G. Vanhoyland, J. Mullens, D. Franco, J. Yperman, L. C. Van Poucke. *Thermochim. Acta*, 340–341 (1999) 407.
66. M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch. *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 3069.
67. A. Kareiva, S. Tautkus, R. Rapalaviciute, J.-E. Jørgensen, B. Lundtoft. *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 4853.

68. M. K. Van Bael, A. Kareiva, R. Nouwen, I. Schildermans, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, D. Franco, J. Mullens, J. Yperman, L. C. Van Poucke. *Intern. J. Inorg. Mater.*, 1 (1999) 259.
69. S. Tautkus, R. Kazlauskas, A. Kareiva. *Talanta*, 52 (2000) 189.
70. A. Kareiva, J. Barkauskas, S. Mathur. *J. Phys. Chem. Solids*, 61 (2000) 789.
71. A. Baranauskas, T. Stukas, D. Jasaitis, A. Kareiva. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 6 (2000) 143.
72. A. Kareiva, J. Barkauskas. *Chemija*, 2 (2000) 62.
73. A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, R. Haberkorn, H. P. Beck. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 399.
74. V. Cauniene, G. Peleckis, D. Jasaitis, S. Tautkus, A. Kareiva. *Chemine Technologija*, 2 (2001) 21.
75. A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva. *Vibr. Spectrosc.*, 28 (2002) 263.
76. S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, M. H. Jilavi, V. Cauniene, J.-E. Jørgensen, A. Kareiva. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 24 (2002) 57.
77. A. Baranauskas, S. Tautkus, D. Jasaitis, R. Kazlauskas, A. Kareiva, J. Reklaitis, E. Norkus. *Chemija*, 13 (2002) 19.
78. A. Kareiva, S. Mathur, J.-E. Jørgensen, S. Tautkus. *Philosophical Magazine*, 83 (2003) 1917.
79. F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun. *Lietuvos matematiku rinkinys*, 43 (2003) 630.
80. H. Ullmann, N. Trofimenko, *Solid State Ionics*, 119 (1999) 1.
81. A. R. West. *Solid state chemistry and its applications*. New York: John Wiley and Sons (1995).
82. L. Smart, E. Moore. *Solid state chemistry: an introduction*. London: Chapman and Hall (1993).
83. H. Zhang, N. Li, K. Li, D. feng Xue, *Acta Crystallographica*, B63 (2007) 812.
84. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley and Sons (2000) 56.
85. A. Worayingyong, P. Kangvansura, S. Ausadasuk, P. Prasertthdam, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 315 (2008) 217.

86. H. Kishimoto, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 1317.
87. L. Borovskikh, G. Mazo, E. Kemnitz, *Solid State Sciences*, 5 (2003) 409.
88. R. E. Vold, R. Biederman, Jr. Rosetti, Jr. A. Sacco, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 2019.
89. W. J. Dawson, S. L. Swartz, 1992, US 5,112,433.
90. M. M. Lencka, A. Anderko, R. E. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(10) (1995) 2609.
91. Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato, *Solid State Ionics*, 9 (1983) 1001.
92. A. Weidenkaff, S. G. Ebbinghaus, T. Lippert, *Chem. Mat.*, 14 (2002) 1797.
93. L. Vasylechko, A. Matkovskii, D. Savytskii, A. Suchocki, F. Wallrafen, *J. All. Comp.*, 291 (1999) 57
94. M. Popa, M. Kakihana, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 251.
95. Edited by J. Li, N. E. Brese, M. G. Kanatzidis, M. Jansen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Materials Research Society, 848 (2005) 1.
96. M. James, T. Tedesco, D. J. Cassidy, R. L. Withers, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 990.
97. D. Berger, C. Matei, F. Papa, G. Voicu, V. Fruth, *Progr. Solid State Chem.*, 35 (2007) 184.
98. J. Canales–Vazquez, J. C. Ruiz–Morales, D. Marrero–Lopez, J. Pena–Martinez, P. Nunez, P. Gomez–Romero, *J. Power Sources*, 171 (2007) 552.
99. A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert, S. Canulescu, *Renewable Energy*, 33 (2008) 342.
100. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl Catal* 26 (1986) 265.
101. T. Seiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 34 (1992) 281.
102. A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, *Mater. Res. Bull.*, 24 (1989) 367.
103. B. G. Tilset, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, A. Slagtern, I. Dahl, *Appl. Catal. A*, 147 (1996) 189.
104. A. Lindstedt, D. Strömberg, M. A. Milh, *Appl. Cat. A*, 116 (1994) 109.
105. L. Wachowski, *Z. Phys. Chemie (Leipzig)*, 269 (1988) 743.



106. J. M. D. Tascón, L. G. Teyuca, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 15 (1980) 85.
107. L. A. Isupova, V. A. Sadykov, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, V. P. Ivanov, A. N. Petrov, O. F. Kononchuk, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 62 (1997) 29.
108. J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2082.
109. A. Mineshige, M. Kobune, S. Fujii, Z. Ogumi, M. Inaba, T. Yao, K. Kikuchi, *J. Solid State Chem.*, 142 (1999) 374.
110. J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 94 (1997) 17.
111. M. L. Post, B. W. Sanders, P. Kennepohl, *Sensors and Actuators B*, 13–14 (1993) 272.
112. U. Balachandran, J. T. Dusek, R. L. Mieville, R. B. Poeppel, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich, A. C. Bose, *Appl. Catal. A*, 133 (1995) 19.
113. V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. V. Nicolaev, *J. Membr. Sci.*, 111 (1996) 149.
114. S. Li, W. Jin, N. Xu, J. Shi, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, 166 (2000) 51.
115. Y. Takeda, K. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, Y. Bando, *J. Solid State Chem.*, 63 (1986) 237.
116. J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, 99 (1992) 166.
117. V. V. Vashuk, L. V. Kokhanovskii, Yushevich, *Inorg. Mater.*, 36 (2000) 79.
118. K. Kleveland, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 185.
119. K. Kleveland, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 3158.
120. K. Kleveland, A. Wereszczak, T. P. Kirkland, M.-A. Einarsrud, T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc. Commun.*, 84 (2001) 1822.
121. K. Kleveland, N. Orlovskaya, T. Grande, A. M. Moe, M.-A. Einarsrud, K. Breder, G. Gogotsi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 2029.

122. N. Orlovskaya, K. Kleveland, T. Grande, M.-A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 51.
123. J. C. Walmsley, A. Bardal, *J. Mater. Sc.*, 35 (2000) 4251.
124. N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563.
125. D. W. Richerson, 2. ed, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992
126. J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, J-P-P Huijsmans, *Solid State Ionics*, 66 (1993) 285.
127. A. Chakraborty, H. S. Maiti, *Ceram. Int.* 25 (1995) 115.
128. J. B. Wachtman, "Mechanical properties of ceramics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
129. J. Drennan, V. Zelizko, D. Hay, F. T. Ciacchi, S. Rajendran, S. P. S. Badwal, *J. Mater. Chem.*, 7 [1] (1997) 79.
130. C. M. D'Souza, N.M. Sammes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 47.
131. Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, Y. Esaki, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 187.
132. E. Wuermann, A. Muan, *J. Inrg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 1455.
133. Y. Takeda, R. Kanno, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 540/541 (1986) 259.
134. W. T. A. Harrison, S. L. Hegwood, A. J. Jacobson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1995) 1953.
135. S. E. Dann, M. T. Weller, *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 499.
136. S. E. Dann, D. B. Currie, M. T. Weller, M. F. Thomas, A. D. Alrawwas, *J. Solis State Chem.*, 109 (1994) 134.
137. S. Geller, E. A. Wood, *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 563.
138. S. Geller, P. M. Raccah, *Phys. Rev.*, B 2 (1970) 1167.
139. A. Fossdal, M. Menon, I. Wenhuis, K. Wiik, M-A. Einarsrud, T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1952.
140. Young Rang Uhm, Jung Chul Sur, Chul Sung Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, 215–216 (2000) 554.
141. A. A. Bosak, S. V. Samoilenkov, O. Yu. Gorbenko, A. N. Botev, A. R. Kaul, *International J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 1097.

142. C. M. Carlson, J. C. Price, P. A. Parilla, D. Niles, R. D. Blaugher, A. Goyal, M. Paranthaman, D. M. Kroeger, D. K. Christen, *Physica, C* 304 (1998) 82.
143. G. Malandrino, I. L. Fragala, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 3765.
144. A. A. Molodyk, I. E. Korsakov, M. A. Novojilov, I. E. Graboy, A. R. Kaul, G. Wahl, *Chem. Vap. Deposition*, 6 (2000) 133.
145. M. Leskelä, H. Mölsä, L. Niinistö, *Supercond. Sci. Technol.*, 6 (1993) 627.
146. S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, W. Schmahl, *Surf. Sci.*, 400 (1998) 345.
147. D. I. Savytskii, A. O. Matkovskii, I. M. Solskii, F. Wallrafen, A. Suchocki, L. O. Vasylechko, S. B. Ubizskii, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 197.
148. T. I. Mah, K. A. Keller, S. Sambasivan, R. J. Kerans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 874.
149. F. Matteucci, C. Lepri Neto, M. Dondi, G. Cruciani, G. Baldi, A. O. Boschi, *Adv. Appl. Ceram.*, 105 (2006) 99.
150. S. Zha, J. Cheng, Y. Liu, X. Liu, G. Meng, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 197.
151. G. Suresh, G. Seenivasan, M. V. Krishnaiah, P. Srirama Murti, *J. Nuclear Mater.*, 249 (1997) 259.
152. D. Lybye, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 229.
153. A. Sinha, B. P. Sharma, P. Gopalan, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1184.
154. P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B* 53 (1997) 44.
155. E. Bucher, W. Sitte, I. Rom, I. Papst, W. Grogger, F. Hofer, *Solid State Ionics*, 152–153 (2002) 417.
156. A. Mineshige, M. Inabu, T. Yao, O. Zempachi, K. Kikuchi, K. Masaya, *Solid State Ionics*, 121 (1996) 423.
157. K. Kleveland, A. M. Mardal Moe, N. Orlovskaya, T. Grande, M.-A. Einarsrud, K. Breder, G. Gogotshi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 84 (2002) 2029.
158. J. C. Walmsley, A. Bardal, *J. Mater. Sc.*, 35 (2000) 4251.

159. A. Minishige, M. Inaba, T. Yao, Z. Ogumi, *J. Solid State Chem.*, 121 (1996) 423.
160. B. Gilbu, H. Fjellvag, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 48 (1994) 37.
161. H. J. M. Bouwmeester, A. J. Burgraaf, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry* (1996).
162. A. Atkinson, T. M. G. M. Ramos, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 259.
163. N. Orlovskaya, G. Gogotshi, M. Reece, B. Cheng, I. Gibson, *Acta Mater.*, 50 (2002) 715.
164. Niu Jianrong, Liu Wei, Dai Hongxing, He Hong, Zi Xuehong, Li Peiheng, *Chinese Sc. Bull.*, 51 (2006) 1673.
165. S. Chaudhary, S. B. Roy, P. Chaddah, *J. All. Comp.*, 326 (2001) 112.
166. R. Robert, L. Bocher, B. Sipos, M. Döbeli, A. Weidenkaff, *Progr. Solid State Chem.*, 35 (2007) 447.
167. J.-W. Moon, Y. Masuda, W.-S. Seo, K. Koumoto, *Mater. Sci. Eng. B* 85 (2001) 70.
168. C. Tealdi, L. Malavasi, F. Gozzo, C. Ritter, M. C. Mozzati, G. Chiodelli, G. Flor, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 4741.
169. P. Zeng, R. Ran, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu, *J. All. Comp.*, 455 (2008) 465.
170. M. James, M. Avdeev, P. Barnes, L. Morales, K. Wallwork, R. Withers, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 2233.
171. A. Maignan, B. Raveau, S. He´ lbert, V. Pralong, V. Caignaert, D. Pelloquin, *J. Phys. Condens. Matter*, 18 (2006) 4305.
172. A. Patil, S. Dash, S. C. Parida, V. Venugopal, *Thermochim. Acta*, 481 (2009) 7.
173. T. F. Kuznetsova, A. I. Rat’ko, E. V. Bolotnikova, E. N. Poddenezhnyi, *Colloid J.*, 68 (2006) 457.
174. G. Malandrino, I. L. Fragalà, *Electrochem. Soc. Proc.*, 97-25 (1997) 844.
175. H. Ichinose, Y. Shiwa, M. Nagano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 5907.
176. E. Sader, *Supercond. Sci. Technol.*, 6 (1993) 547.

177. P. K. Sahu, S. K. Behera, S. K. Pratihari, S. Bhattacharyya, *Ceram. Int.*, 30 (2004) 1231.
178. Z.-Q. Tian, H.-T. Yu, Z.-L. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007) 126.
179. X. Q. Liu, X. M. Chen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1999.
180. C.-L. Kuo, C.-L. Wang, T.-Y. Chen, G.-J. Chen, I.-M. Hung, C.-J. Shih, K.-Z. Fung, *J. All. Comp.*, 440 (2007) 367.
181. D. du Boulay, N. Ishizawa, E. (Ted) N. Maslen, *Acta Cryst.*, C60 (2004) 120.
182. K. K. Sharma, P. N. Kotru, B. M. Wanklyn, *Mater. Chem. Physics*, 66 (2000) 22.
183. S. Chaudhury, S. C. Parida, K. T. Pillai, K. D. Singh Mudher, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 2393.
184. H. Fjellvåg, O. H. Hansteen, B. G. Tilset, A. Olafsen, H. Sakai, H. Seim, *Thermochim. Acta*, 256 (1995) 75.
185. E. Krupicka, A. Reller, A. Weidenkaff, *Crystal Engin.*, 5 (2002) 195.
186. S. Nakayama, M. Okazaki, Y. L. Aung, M. Sakamoto, *Solid State Ionics* 158 (2003) 133.
187. A. Wold, R. Ward, *Notes* 30 (1954) 1029.
188. A. N. Jain, S. K. Tiwari, R. N. Singh, P. Chartier, *J. Chem. Soc.-Faraday Transac.*, 91 (1995) 1871.
189. S. Faaland, T. Grande, M.-A. Einarsrud, P. E. Vullum, R. Holmestad, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 726.
190. M. Wallin, N. Cruise, U. Klement, A. Palmqvist, M. Skoglundh, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 238 (2004) 27.
191. W. Chen, F. Li, J. Yu, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 397.
192. L. Huang, M. Bassir, S. Kaliaguine, *Mater. Chem. Phys.*, 101 (2007) 259.
193. C. R. Dyck, Z. B. Yu, V. D. Krstic, *Solid State Ionics*, 171 (2004) 17.
194. B. Lal, M. K. Raghunandan, M. Gupta, R. N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 723.
195. C. H. Chen, H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, A. J. Burggraaf, *Mater. Sc. Engin.*, B39 (1996) 129.

196. R. N. Singh, B. Lal, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 45.
197. A. Patil, S. Dash, S. C. Parida, V. Venugopal, *J. All. Comp.*, 384 (2004) 274.
198. T. Klemkienė.  $Y_{1-x}M_xBa_2Cu_4O_8$  superlaidininkų sintezė zolių-gelių metodu ir pakaitų efektų juose tyrimas. Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva, (2008) 127 p.
199. A. Baranauskas. Zolių-gelių proceso metalų acetatinėse-tartratinėse sistemose tyrimas. Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva, (2002) 101 p.
200. A. Rousset, *Solid State Ionics*, 84 (1996) 293.
201. M. L. Tobe, J. Burgess, *Inorganic Reaction Mechanisms*. Longman Inc. New York (1999).
202. J. Livage, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1 (1993) 21.
203. J. Blanchard, M. In, B. Schaudel, C. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998) 1115.
204. M. A. Garcia, A. Campero, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13 (1998) 651.
205. D. Grosso, P. A. Sermon, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 359.
206. H. Zhao, S. H. Feng, W. Xu, *Mater. Res. Bull.*, 35 (2000) 2379.
207. W. Zhou, Y. Xin, D. A. Jefferson, *J. Solid State Chem.*, 149 (2000) 327.
208. R. C. Pullar, A. K. Bhattacharya, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 1531.
209. R. J. P. Corriu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 1376.
210. J. H. Harreld, B. Dunn, L. F. Nazar, *J. Inorg. Mater.*, 1 (1999) 135.
211. Y. T. Kim, C. Hwang, H. K. Chae, Y. K. Lee, W. I. Lee, Y. W. Dong, H. Yun, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19 (2000) 301.
212. J. Y. Choe, D. Ravichandran, S. M. Blomquist, D. C. Morton, K. W. Kirchner, M. H. Ervin, U. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 3800.
213. B. J. Ingebrethsen, E. Matijevic, *J. Coll. Interf. Sci.*, 100 (1984) 1.
214. K. Noble, A. B. Seddon, M. L. Turner, P. Chevalier, I. A. Mackinnon, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19 (2000) 807.
215. J. Seneviratne, J. A. Cox, *Talanta*, 52 (2000) 801.
216. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*. Academic Press, London (1978).

217. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Bahonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 65.
218. C. Alqueir, M. T. Vandendorre, M. Henry, *J. Non-Cryst. Solids*, 79 (1986) 383.
219. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, 89 (1987) 206.
220. J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 633.
221. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*, VCH, Weinheim (1995).
222. K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden Day, San Francisco (1977).
223. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York (1986).
224. G. Peleckis, K. Tonsuaadu, T. Baubonyte, A. Kareiva, *J. Non-Cryst. Solids* 311 (2002) 250.
225. A. Leleckaite, A. Kareiva, *Opt. Mater.* 26 (2004) 123.
226. Y. Liu, Z.-F. Zhang, B. King, J. Halloran, R. M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (2) (1996) 385.
227. P. Vaqueiro, M. A. Lopez-Quintela, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 161.
228. G. H. Du, Z. L. Liu, X. Xia, Q. Chu and S. M. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 39 (2006) 285.