

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Бедарькова Анжелика Олеговна

**ИОННЫЙ (O^{2-} , H^+) ТРАНСПОРТ В ДОПИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ
ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-
ПОППЕРА**

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент **Тарасова Наталия Александровна**

Официальные оппоненты:

Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории статической и кинетической процессов

Уваров Николай Фавстович, доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), главный научный сотрудник лаборатории ионной химии твердого тела

Защита состоится «15» февраля 2024 года в 12:00
на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01
по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5588>

Автореферат разослан «___» января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Развитие экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики предполагает создание различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, для работы которых необходимы материалы, обладающие комплексом функциональных свойств. Сложные оксиды с высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости могут быть использованы в качестве электролитного материала для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В то же время использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких, как снижение рабочих температур (до 500 – 700 °С) [1] и повышение эффективности ТОТЭ [2].

Сложные оксиды, характеризующиеся кристаллической структурой перовскита или подобной ей, представляют наибольший интерес в качестве высокотемпературных протонных проводников. На сегодняшний день рекордной величиной протонной проводимости обладают акцепторно-допированные цераты и цирконаты щелочноземельных металлов. Возможность появления протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием в их структуре кислородных вакансий, которые можно создать введением акцепторной примеси. Концентрация протонов в структуре таких сложных оксидов определяется уровнем дефицита кислорода, заданным концентрацией допанта, и не превышает 10 – 15 мол.%. Однако практическое использование материалов на их основе ограничено рядом факторов таких как: 1) уменьшение концентрации способных к миграции «свободных» протонов за счет образования кластеров дефектов [3]; 2) низкая устойчивость к давлению углекислого газа и паров воды вследствие разложения сложного оксида [4]; 3) наличие фазовых превращений, что является неблагоприятным фактором с точки зрения совместимости с компонентами топливных элементов. Соответственно, задача поиска новых высокотемпературных протонпроводящих материалов остается актуальной.

Новым перспективным классом протонных проводников могут стать сложные оксиды, характеризующие структурой Раддлесдена-Поппера. Фундаментальный интерес к таким сложным оксидам в первую очередь связан с особенностями их кристаллической структуры, а именно, наличием слоя со структурой каменной соли, разделяющий перовскитные блоки. На момент начала выполнения данной диссертационной работы литературные сведения о наличии протонной проводимости в таких соединениях практически отсутствовали, что подтверждает актуальность данной работы, посвященной изучению влияния акцепторного и донорного допирования на кислородно-ионный и протонный транспорт в фазах со структурой Раддлесдена-Поппера.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-24.2019.3.

Степень разработанности темы

На сегодняшний день в литературе имеется небольшой цикл статей, посвященных изучению кислородно-ионного транспорта в фазах на основе $BaNdInO_4$ и $SrLaInO_4$. Показано, что акцепторное и донорное допирование катионной подрешетки может приводить к увеличению значений проводимости [5, 6]. Однако остаются нерешенными несколько фундаментальных вопросов. Во-первых, большинство исследованных соединений на основе $BaNdInO_4$ и $SrLaInO_4$ остаются смешанными ионно-электронными проводниками и не могут быть использованы в качестве электролитных материалов

ТОТЭ. Во-вторых, исследования их транспортных свойств проводились без контроля влажности атмосферы. Это означает, что увеличение значений проводимости может происходить не только за счет увеличения концентрации кислородно-ионных носителей заряда, но и за счет появления протонных носителей заряда. В-третьих, исследования транспортных свойств проводились только при малых концентрациях допанта, и остается неясным влияние изменения концентрации кислородных дефектов.

Цель работы

Установить влияние акцепторного и донорного допирования на кислородно-ионный и протонный транспорт в блочно-слоевом сложном оксиде BaLaInO_4 .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение сложных оксидов на основе BaLaInO_4 путем акцепторного допирования (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) подрешетки лантана и донорного допирования (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) подрешетки индия при варьировании концентрации допанта;
2. Аттестация фазового состава полученных сложнооксидных соединений, установление областей гомогенности для твердых растворов, установление влияния природы и концентрации допанта на параметры кристаллической решетки и локальную структуру;
3. Исследование способности полученных соединений к водопоглощению из газовой фазы, установление формы протонных дефектов, образующихся при гидратации, а также анализ влияния природы и концентрации допанта на величину водопоглощения;
4. Определение влияния природы и концентрации допанта на электрические свойства при изменении термодинамических параметров среды: температуры, парциального давления паров воды и кислорода;
5. Установление основных факторов, влияющих на концентрацию и подвижность ионов кислорода и протонов в структуре блочно-слоевых сложных оксидов.

Научная новизна

Впервые синтезированы акцепторно-допированные $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+}), $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и донорно-допированные $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ сложные оксиды. Установлены границы областей гомогенности твердых растворов. С помощью комплекса методов (рентгеновская дифракция, фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света) исследованы особенности структуры, в том числе локальной. Установлено, что оба типа допирования приводят к увеличению расстояния между перовскитными блоками и средней длины связи металл-кислород (Ba/La-O), а также к расширению объема элементарной ячейки.

Показано, что полученные соединения способны к диссоциативному поглощению паров воды без гидролизного разложения. Выявлено, что значения водопоглощения имеют прямую корреляцию с объемом элементарной ячейки. Установлено, что протон-содержащими группами в структуре гидратированных образцов являются энергетически неэквивалентные гидроксогруппы. Показано, что при увеличении размера солевого слоя происходит перераспределение вкладов гидроксогрупп, вовлеченных в разные по силе водородные связи.

Комплексное исследование электрических свойств полученных сложных оксидов позволило установить влияние природы допанта на значения электропроводности.

Установлено, что для обоих типов допирования (акцепторного и донорного) увеличение электропроводности в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм) обусловлено появлением дополнительных носителей заряда (вакансий кислорода и междоузельного кислорода). Доказано, что во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) все составы характеризуются наличием протонной проводимости, преобладающей при $T < 450$ °С. При варьировании концентрации допанта установлено, что наибольшие значения кислородно-ионной и протонной проводимости характерны для области малых концентраций допанта ($x \leq 0.1$).

Выявлено два фактора, определяющих величину кислородно-ионной и протонной проводимости: геометрический (расширение пространства между перовскитными блоками вдоль оси a и увеличение средней длины связи Ba/La–O) и концентрационный (появление дополнительных носителей заряда).

Теоретическая и практическая значимость работы

Данные о структурных и физико-химических характеристиках полученных соединений могут быть использованы в качестве справочного материала.

Полученные результаты расширяют представление о механизмах ионного переноса в блочно-слоевых сложных оксидах и вносят вклад в развитие химии твердого тела.

Предложенный метод исследования может быть использован как потенциальный способ улучшения электротранспортных свойств блочно-слоевых сложных оксидов.

Установленные закономерности могут быть внесены в материал курсов лекций или практических занятий по дисциплине посвященной изучению химии твердого тела для студентов ВУЗов.

Методология и методы исследования:

Для выполнения поставленных целей и задач осуществлялось комплексное исследование сложных оксидов с применением современного научно-технического оборудования. Фазовый и структурный анализ безводных и гидратированных форм соединений проведен с помощью метода рентгеновской дифракции. Морфология безводных образцов охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. Качественный и количественный анализ химического состава образцов проведен с помощью методов энергодисперсионного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучена локальная структура безводных сложных оксидов. Способность к гидратации сложнооксидных соединений исследована методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. С помощью метода инфракрасной спектроскопии определена форма нахождения протонов в структуре гидратированных сложных оксидов. Методом импедансной спектроскопии исследованы электрические свойства при варьировании параметров среды (T , p_{O_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$).

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования морфологии и структурных характеристик акцепторно-допированных $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$), $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($x \leq 0.15$) и донорно-допированных $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($x \leq 0.15$), $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ ($x \leq 0.1$) сложных оксидов.

2. Данные о процессах водопоглощения акцепторно- и донорно-допированных соединений на основе BaLaInO₄.
3. Результаты исследования влияния акцепторного и донорного допирования на транспортные свойства сложного оксида BaLaInO₄ при варьировании температуры (300 – 900 °С), парциального давления кислорода (10^{-20} – 0.21 атм) и паров воды ($3 \cdot 10^{-5}$ – 0.02 атм).
4. Общие закономерности, влияющие на величину кислородно-ионной и протонной проводимости в допированных блочно-слоевых сложных оксидах на основе BaLaInO₄.

Личный вклад автора включает в себя планирование и проведение экспериментов, получение результатов и их последующий анализ и интерпретацию. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии. Обобщение полученных результатов и их оформление для публикации проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность результатов работы подтверждается комплексным подходом к получению и анализу полученных данных, применением современных методов исследования, согласованностью экспериментально полученных результатов и воспроизводимостью данных, апробацией результатов работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых зарубежных научных журналах. Все полученные результаты работы были представлены и обсуждены на 22th International Conference on Solid State Ionics (Pyeong Chang, Korea, 2019); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019); 8th International Conference on Material Science and Engineering Technology (Singapore, 2019); III Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (г. Новосибирск, 2019); VI, VII и VIII Международных молодежных научных конференциях «Физика. Технологии. Инновации.» (г. Екатеринбург, 2019, 2020, 2021); XXIX, XXX и XXXI Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2019, 2020, 2021); 26th International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (г. Москва, 2020); XI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной химии» (г. Плес, 2020); 15-го Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черногоровка, 2020).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science, и 24 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 171 библиографическую ссылку. Текст работы изложен на 140 страницах, включая 26 таблиц и 65 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и соответствующие задачи, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен литературный обзор протонпроводящих сложных оксидов, подробно описаны некоторые структурные типы. Рассмотрена структура типа K_2NiF_4 , впервые описанная С. Н. Раддлесденом и П. Поппером. Приведен краткий обзор имеющихся литературных данных о строении, процессах водопоглощения и возможности реализации ионного транспорта в соединениях на основе $BaNdInO_4$ и $SrLaInO_4$, характеризующихся структурой Раддлесдена-Поппера.

Во второй главе подробно описана методологическая часть исследования. Исследуемые в работе соединения были получены методом твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов соответствующих металлов. Синтез проводили на воздухе в температурном интервале 800 – 1300 °С с шагом в 100° в течение 24 ч и с промежуточными перетираниями. Плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, составляла 89 – 93 %. Исследования морфологии поверхности и состава безводных образцов были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390LV (JEOL, Япония) и энергодисперсионной приставки INCA Energy 450 X-Max 80 (Oxford Instruments, Англия). Также анализ качественного и количественного состава осуществлен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием K-Alpha+ (Thermo Scientific, Великобритания). Рентгеновские исследования безводных и гидратированных форм образцов проводились на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). Фазовый состав образцов был идентифицирован с помощью базы данных ICDD Powder Diffraction File™ (PDF-2). Рентгеноструктурный анализ осуществлен методом Ритвельда с помощью пакета программ FullProf. Безводные образцы получены путем термообработки при 1100 °С в течение 4 ч и последующего охлаждения в сухом аргоне ($p_{H_2O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм). Гидратированные образцы получены при охлаждении от 1100 °С до 150 °С (скорость 1 °С/мин) в атмосфере влажного аргона (чистота 99.999%, $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм). Спектры комбинационного рассеяния света (КР) безводных образцов регистрировали на модульной системе конфокальной рамановской микроскопии WiTec Alpha 300 AR (Германия). Термогравиметрический анализ (ТГ) проводился в сочетании с методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx. Исследование форм протон-содержащих групп в гидратированных образцах было проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 (диапазон частот 400 – 4000 cm^{-1}). Измерения электропроводности методом импедансной спектроскопии проводили в двухконтактной ячейке с использованием измерителя параметров импеданса Elinx Z-1000P (ООО «Элинкс», Россия) при варьировании температуры (300 – 900 °С), парциального давления паров воды ($3 \cdot 10^{-5}$ – 0.02 атм) и кислорода (10^{-20} – 0.21 атм). Контроль p_{H_2O} осуществляли с помощью датчика влажности ННН-4000 (Honeywell, США). Значение p_{O_2} задавали и контролировали электрохимическим методом с помощью кислородного насоса и датчика, изготовленных из твердого электролита ZrO_2 (10 мол% Y_2O_3).

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег. № 2968), поддержанным министерством науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677).

В третьей главе приведены результаты исследования кристаллической структуры, морфологии поверхности и количественного состава образцов.

В работе было осуществлено акцепторное допирование А-подрешетки (La^{3+}) и донорное допирование В-подрешетки (In^{3+}) сложного оксида BaLaInO_4 (рис. 1а и 1в).

С помощью анализа рентгенографических данных установили однофазность полученных соединений и определили области гомогенности твердых растворов: $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$), $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Однофазные образцы обладают ромбической симметрией и изоструктурны базовому составу BaLaInO_4 (пр. гр. $Pbca$) (рис. 1б и 1г).

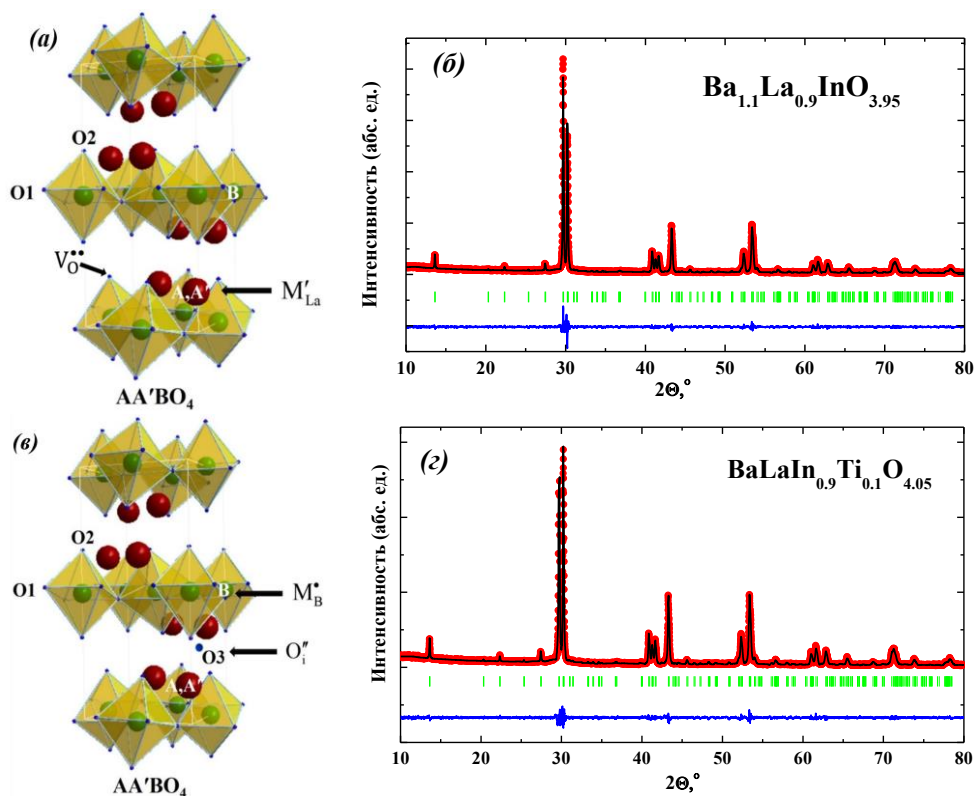


Рисунок 1 – Схематичное изображение механизмов акцепторного (а) и донорного (в) допирования и рентгенограммы образцов $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$ (б) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (г)

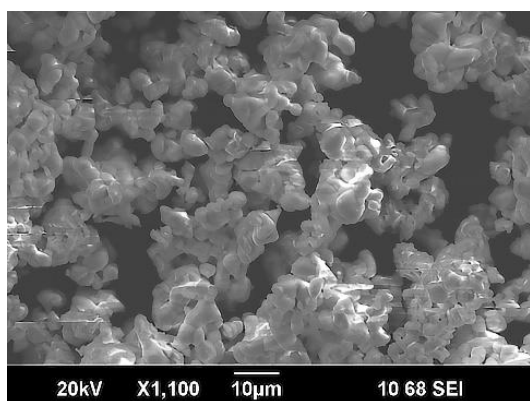


Рисунок 2 – СЭМ изображение поверхности для порошка $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$

находятся в устойчивых степенях окисления. Анализ спектров подтвердил наличие ионов-допантов в структуре, что обусловлено появлением дополнительных сигналов с характерной энергией связи (рис. 3).

Методом сканирующей электронной микроскопии исследовали морфологию поверхности всех порошковых образцов и установили, что зерна имеют неправильную округлую форму размером $\sim 3 - 5$ мкм и образуют агломераты размером $10 - 15$ мкм (рис. 2). Рентгеновский микроанализ, выполненный на сколах керамических образцов, показал хорошее соотношение катионов для полученных составов относительно теоретических значений ± 2 ат. %.

Кроме того, анализ химического состава безводных образцов выполнен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Ионы во всех исследуемых соединениях

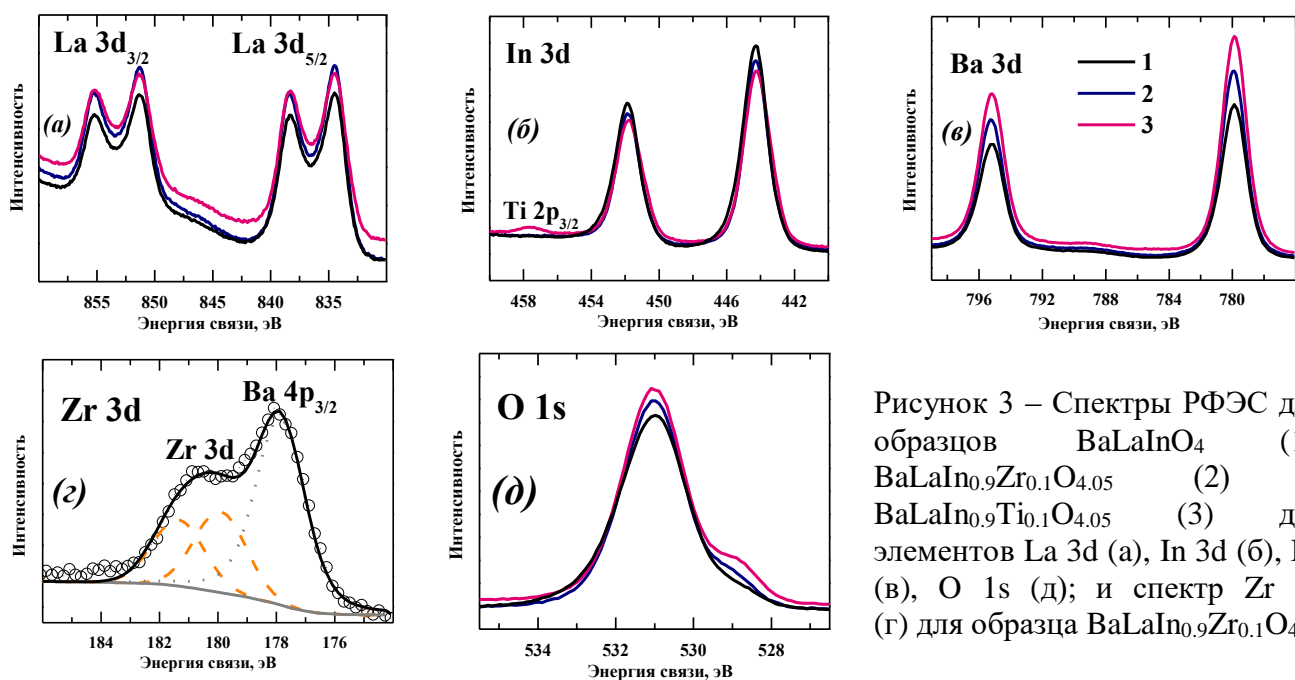


Рисунок 3 – Спектры РФЭС для образцов BaLaInO_4 (1), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (2) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ (3) для элементов La 3d (а), In 3d (б), Ba (в), O 1s (д); и спектр Zr 3d (г) для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$

Анализируя изменения параметров решетки при введении акцепторного допанта одинаковой концентрации установили, что с ростом ионного радиуса допанта в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ ($r_{\text{Ca(IX)}^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr(IX)}^{2+}} = 1.31 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba(IX)}^{2+}} = 1.47 \text{ \AA}$, $r_{\text{La(IX)}^{3+}} = 1.216 \text{ \AA}$ [7]) происходит увеличение параметров и объема ячейки. Для образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$, ввиду меньшего радиуса допанта, происходит уменьшение параметра c . При этом наблюдается некоторое увеличение параметра a , но объемы элементарных ячеек Са-допированного и недопированного образцов при этом относительно близки. Введение донорного допанта (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+}) с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{In(VI)}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr(VI)}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti(VI)}^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$, $r_{\text{Nb(VI)}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$ [7]) приводит к уменьшению параметра c . Однако образующийся междуузельный кислород при допировании расширяет решетку в направлении a и b .

При увеличении концентрации Ba^{2+} в твердом растворе $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ наблюдается увеличение всех параметров ячейки (рис. 4а). Рост концентрации Ti^{4+} в твердом растворе $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ приводит к увеличению параметров a и b , и уменьшению параметра c элементарной ячейки (рис. 4б). При этом объемы элементарных ячеек возрастают для обоих твердых растворов.

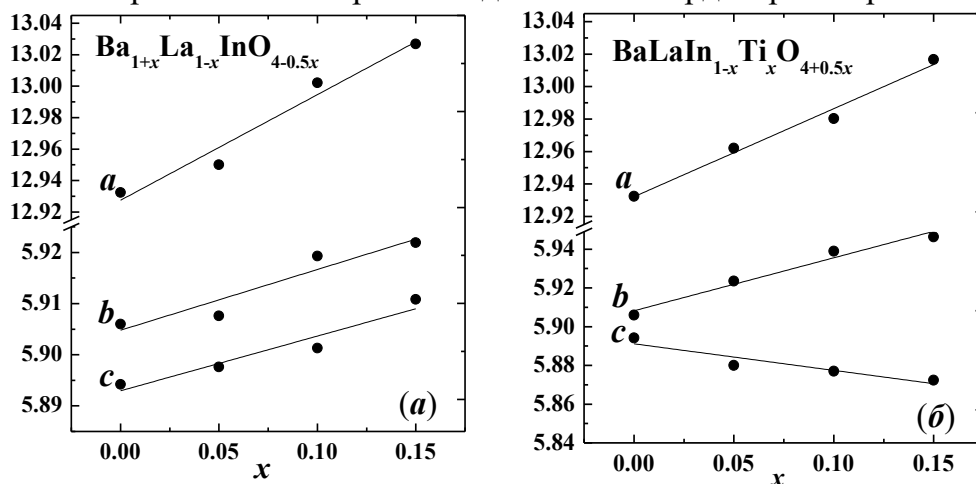


Рисунок 4 – Зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации допанта для составов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ (а) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ (б)

Как при акцепторном, так и при донорном допировании наиболее значительно происходит расширение элементарной ячейки вдоль оси a , которое может указывать на

увеличение размера как перовскитного блока, так и солевого слоя. Для оценки изменения размеров солевого слоя проведено уточнение структурных параметров методом Ритвельда и рассчитаны длины связей. В таблицах 1 и 2 для удобства анализа изменений представлены усредненные значения длин связей на примере акцепторно- и донорно-допированных твердых растворов соответственно.

Таблица 1 – Длины связей (Å) в твердом растворе $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}$

Связь	BaLaInO_4	$\text{Ba}_{1.05}\text{La}_{0.95}\text{InO}_{3.975}$	$\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$	$\text{Ba}_{1.15}\text{La}_{0.85}\text{InO}_{3.925}$
<Ba/La–O1>	2.815(2)	2.817(8)	2.822(9)	2.828(8)
<Ba/La–O2>	2.864(0)	2.863(1)	2.859(6)	2.855(1)
<Ba/La–O>	2.839(6)	2.840(4)	2.841(3)	2.841(9)
<In–O1>	2.141(3)	2.129(8)	2.116(7)	2.113(8)
<In–O2>	2.180(2)	2.177(6)	2.184(9)	2.198(1)
<In–O>	2.162(2)	2.153(7)	2.150(8)	2.155(9)

Таблица 2 – Длины связей (Å) в твердом растворе $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$

Связь	BaLaInO_4	$\text{BaLaIn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{4.025}$	$\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$	$\text{BaLaIn}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{4.075}$
<Ba/La–O1>	2.815(2)	2.835(6)	2.857(9)	2.895(2)
<Ba/La–O2>	2.864(0)	2.877(3)	2.888(7)	2.896(0)
Ba/La–O3	–	2.428(0)	2.382(9)	2.239(0)
<Ba/La–O>	2.839(6)	2.841(9)	2.848(5)	2.853(7)
<In–O1>	2.141(3)	2.127(2)	2.112(1)	2.098(7)
<In–O2>	2.180(2)	2.150(7)	2.124(7)	2.103(6)
<In–O>	2.162(2)	2.138(9)	2.118(4)	2.101(2)

В случае акцепторного допанта наблюдается перераспределение длин связей Ba/La–O1 и Ba/La–O2, при этом средняя длина связи Ba/La–O при допировании увеличивается. В случае донорного допирования длины обеих связей Ba/La–O1 и Ba/La–O2 увеличиваются. Связь металла с «дополнительным» междуузельным кислородом Ba/La–O3 характеризуется наименьшей длиной. Средняя длина связи Ba/La–O также увеличивается при допировании. При акцепторном допировании средняя длина связи In–O практически не изменяется. Напротив, введение донорного допанта в In-подрешетку приводит к уменьшению средней длины связи In–O.

Размер солевого слоя в структуре Раддлесдена-Поппера определяет связь атома Ba/La, находящегося в одном перовскитном блоке с кислородом O2, расположенным в противоположном перовскитном блоке (выделена отдельно в таблице 3).

Таблица 3 – Длина связи Ba/La–O2 (Å), характеризующая размер солевого слоя

Конц-ия допанта	$\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x}$	$\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$
0	2.427(1)	2.427(1)
0.05	2.431(2)	2.476(1)
0.1	2.439(4)	2.512(6)
0.15	2.448(1)	2.547(3)

При гидратации все соединения претерпевают изменении симметрии с ромбической на моноклинную (пр.гр. $P2/m$). Гидролизного разложения при этом не наблюдалось. С ростом

концентрации допанта происходит монотонное увеличение всех параметров элементарной ячейки, что, в свою очередь, приводит к увеличению ее объема.

Изменения локальной структуры твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) (рис. 5). В КР-спектрах обоих твердых растворов можно выделить три области частот, соответствующие фундаментальным колебаниям. Валентные и деформационные колебания Ba,La-содержащих полиэдров (область частот

до $\sim 300 \text{ см}^{-1}$), валентные и деформационные колебания октаэдров $[\text{InO}_6]$ (область частот от 300 до 500 см^{-1}) и деформационные колебания октаэдров $[\text{InO}_6]$ (от 500 до 800 см^{-1}).

Рассмотрим низкочастотную область (до $\sim 300 \text{ см}^{-1}$). В случае акцепторного допирования образование кислородных вакансий приводит к понижению координационного числа металла, что сопровождается уменьшением длины связи Ba/La-O_2 в полиэдрах и смещением сигналов в сторону больших частот. Однако, замещение ионов La^{3+} ионами Ba^{2+} с большим ионным радиусом [7] приводит к увеличению длин связей Ba/La-O_1 и, соответственно, к смещению частоты сигналов в спектрах в сторону меньших частот. В случае донорного допирования также наблюдалось влияние двух факторов на смещение сигналов. С одной стороны, появление «дополнительного» кислорода O_3 приводит к увеличению координационного числа части ионов $\text{Ba}^{2+}/\text{La}^{3+}$. Соответственно наблюдается увеличение длин связей Ba/La-O_1 и Ba/La-O_2 , что сопровождается сдвигом сигналов в сторону меньших частот. С другой стороны, образование новой связи Ba/La-O_3 , длина которой меньше длин связей Ba/La-O_1 и Ba/La-O_2 , приводит к смещению сигналов в спектре в сторону больших частот. Очевидно, наблюдаемое смещение частоты сигналов $125 - 300 \text{ см}^{-1}$ в сторону больших частот для обоих типов допирования является результатом наложения данных процессов друг на друга. Важно отметить, что наблюдаемые закономерности длин связей согласуются с данными, полученными из анализа рентгенограмм, обработанных методом Ритвельда (табл. 1 и табл. 2).

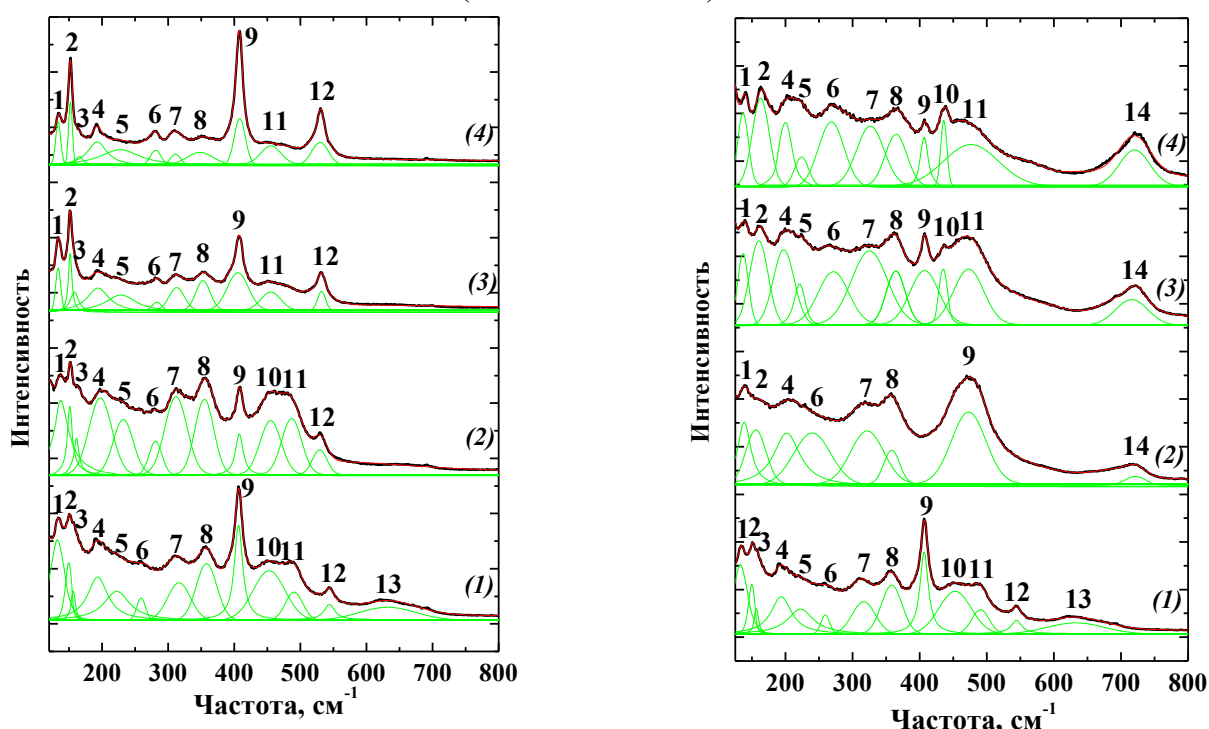


Рисунок 5 – Спектры КР для твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ (а) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ (б): $x = 0$ (1), $x = 0.05$ (2), $x = 0.10$ (3), $x = 0.15$ (4)

В области частот от 300 до 500 см^{-1} , характеризующей изменения положения (т.е. наклона) октаэдров $[\text{InO}_6]$, наибольший интерес представляет перераспределение интенсивности сигналов $450 - 490 \text{ см}^{-1}$ (сигналы 10, 11 на рис. 5). Исчезновение высокочастотного плеча сигнала, сопровождающееся появлением более однородного сигнала 450 см^{-1} (сигнал 11 на рис. 5) для Ва-допированных образцов, и

перераспределение интенсивностей и смещение обоих сигналов 450 и 490 см^{-1} в область меньших частот для Ti-допированных образцов свидетельствует о сходных изменениях. Наблюдаемое в обоих случаях смещение сигналов в область меньших частот обусловлено уменьшением угла наклона октаэдров $[\text{InO}_6]$ вследствие увеличения объема элементарной ячейки при допировании. Другими словами, происходит повышение симметрии структуры и приближение ее к структуре перовскита.

Анализируя область частот от 500 до 800 см^{-1} , показано, что сигнал 545 см^{-1} (сигнал 12 на рис. 5) относится к колебаниям связей In–O в полиэдрах с пониженным координационным числом $[\text{InO}_x]$, где $x < 6$. Смещение данного сигнала в область более низких частот (530 см^{-1}) для Ba-допированных составов свидетельствует о некотором увеличении длин связей In–O₂ в полиэдрах $[\text{InO}_x]$ (табл. 1). При этом исчезновение этого сигнала в КР-спектрах Ti-допированных образцов объясняется появлением междоузельного кислорода O_i'' при допировании, что приводит к трансформации полиэдров с пониженным координационным числом $[\text{InO}_x]$ в октаэдры $[\text{InO}_6]$. Увеличение длин связей Ba/La–O и уменьшение наклона In-содержащих полиэдров при допировании приводит к исчезновению сигнала 630 см^{-1} (сигнал 13 на рис. 5) в спектрах допированных образцов. Появление сигнала с частотой 715 см^{-1} (сигнал 14 на рис. 5) при введении донорного допанта обусловлено появлением валентных колебаний связи Ti–O.

В четвертой главе приводятся результаты исследований термических и спектроскопических свойств гидратированных соединений на основе BaLaInO_4 . По данным термогравиметрии (ТГ), потеря массы для BaLaInO_4 наблюдается в температурном интервале 200 – 800 °С что, согласно результатам масс-спектрометрического (МС) анализа, обусловлено выходом H_2O и сопровождается эндотермическими эффектами (ДСК) (рис. 6). При пересчете на моль сложного оксида количество внедренной воды составляет 0.62 моль, что является достаточно большой величиной, учитывая отсутствие кислородных вакансий в BaLaInO_4 . При введении акцепторного допанта происходит монотонный рост величины водопоглощения до 0.7 – 0.92 – 1.05 моль в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ соответственно (рис. 7). При одинаковой концентрации кислородных вакансий $[\text{V}_\text{O}]_{0.05}$, водопоглощение увеличивалось с ростом ионного радиуса допанта, то есть с ростом объема элементарной ячейки.

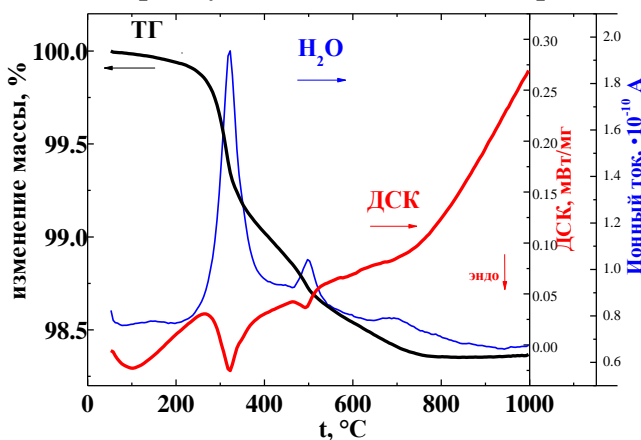


Рисунок 6 – Данные ТГ, ДСК и МС (H_2O) для гидратированного состава BaLaInO_4

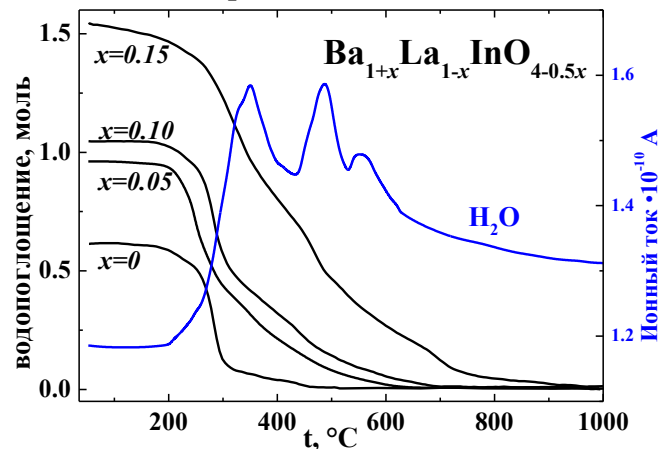


Рисунок 7 – Данные ТГ для гидратированного твердого раствора $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и данные масс-спектрометрии (МС) для $x = 0.1$

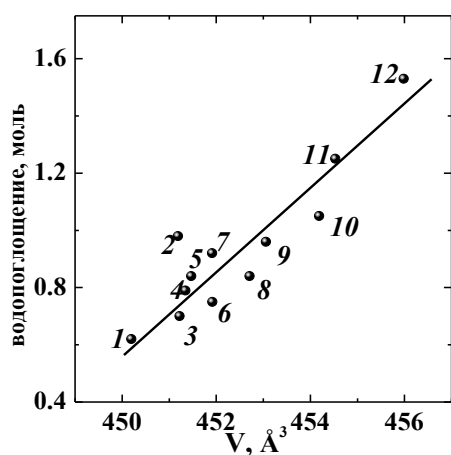


Рисунок 8 – Зависимость водопоглощения от объема элементарной ячейки для образцов BaLaInO_4 (1), « $\text{Ba}_{0.05}$ » (2), « $\text{Ca}_{0.1}$ » (3), « $\text{Ti}_{0.05}$ » (4), « $\text{Nb}_{0.05}$ » (5), « $\text{Zr}_{0.1}$ » (6), « $\text{Sr}_{0.1}$ » (7), « $\text{Nb}_{0.1}$ » (8), « $\text{Ti}_{0.1}$ » (9), « $\text{Ba}_{0.1}$ » (10), « $\text{Ti}_{0.15}$ » (11), « $\text{Ba}_{0.15}$ » (12)

Следовательно, геометрический фактор оказывает значительное влияние на диссоциативное поглощение воды в блочно-слоевых сложных оксидах на основе BaLaInO_4 .

Для всех образцов процесс дегидратации являлся трехстадийным (три пика на кривой МС), что свидетельствует о наличии в структуре гидратированных образцов протон-содержащих групп с различным кристаллографическим положением, и, следовательно, с различной энергией связи О–Н.

Используя метод инфракрасной спектроскопии, установили формы нахождения протонов в структуре гидратированных соединений. Типичные спектры допированных образцов на основе BaLaInO_4 представлены для твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ (рис. 9). Все исследуемые спектры имеют схожий вид и характеризуются одним сигналом 1420 см^{-1} в области деформационных колебаний, и широкой полосой в диапазоне частот $2800 - 3600 \text{ см}^{-1}$.

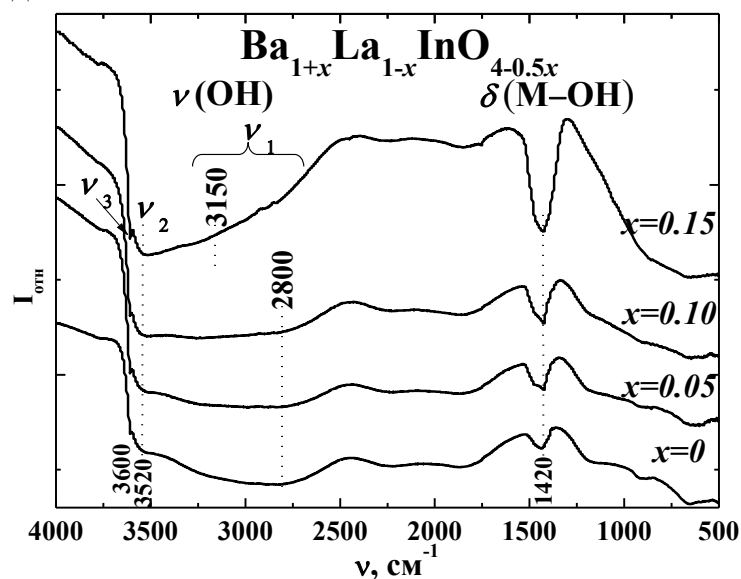


Рисунок 9 – ИК-спектры гидратированных образцов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

доли гидроксогрупп, участвующих в сильных водородных связях, что регистрируется в спектрах как смещение полосы 2800 см^{-1} в сторону более высоких частот. Другими

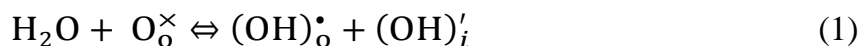
При одинаковой концентрации кислородных вакансий $[\text{Vo}]_{0.05}$, водопоглощение увеличивалось с ростом ионного радиуса допанта, то есть с ростом объема элементарной ячейки. Для Ва- и Тi-допированных твердых растворов на основе BaLaInO_4 происходило аналогичное увеличение значений водопоглощения с ростом концентрации допанта, что объясняется расширением объема кристаллической решетки. Установлена общая закономерность увеличения степени водопоглощения с ростом объема элементарной ячейки (рис. 8).

Единственный регистрирующийся в области деформационных колебаний сигнал 1420 см^{-1} относится к колебаниям М–ОН групп, следовательно, в области валентных колебаний регистрируются колебания только гидроксогрупп. Сложный вид полосы $2800 - 3600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наложении нескольких сигналов, то есть, о наличии ОН⁻-групп, вовлеченных в разные по силе водородные связи.

С увеличением концентрации как донорного, так и акцепторного допанта происходит уменьшение

словами, происходит перераспределение вкладов OH^- -групп, вовлеченных в разные по силе водородные связи. Данное перераспределение можно объяснить увеличением размера солевого слоя вдоль оси a при допировании. Чем больше концентрация допанта, тем больше расстояние между перовскитными блоками. Следовательно, расстояние между протонами в OH^- -группах и соседними атомами кислорода увеличивается, что приводит к уменьшению силы водородных связей (рис. 10).

Таким образом, можно сказать, что единственной формой нахождения протонов в структуре BaLaInO_4 и допированных соединений на его основе являются энергетически неэквивалентные OH^- -группы, образование которых может быть описано следующим квазихимическим уравнением:



где $(\text{OH})_\text{o}^\bullet$ – гидроксильная группа в кислородной подрешетке, $(\text{OH})'_i$ – гидроксильная группа, расположенная в пространстве солевого слоя. Оба типа допирования приводят к перераспределению вкладов гидроксогрупп. Доля гидроксогрупп, участвующих в сильных водородных связях уменьшается, а прирост значений водопоглощения происходит за счет относительно изолированных OH^- -групп и групп, вовлеченных в слабые водородные связи.

В пятой главе приведены исследования транспортных свойств полученных сложных оксидов при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды. На основе экспериментальных данных выполнен расчет подвижностей протонных носителей заряда.

Изучение электрических свойств осуществляли с помощью метода импедансной спектроскопии. Как для недопированного, так и для допированных образцов на основе BaLaInO_4 , годографы импеданса имели схожий вид и характеризовались двумя перекрывающимися полуокружностями.

Рисунок 10 – Зависимость водопоглощения от концентрации допанта для твердого раствора $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

сухого воздуха для образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$.

Первая полуокружность, выходящая из нуля координат, относится к объемной составляющей проводимости ($S \sim 10^{-11}$ Ф), а вторая небольшая полуокружность – к проводимости границ зерен ($S \sim 10^{-8}$ Ф). Значения объемной составляющей проводимости, полученные путем экстраполяции соответствующей полуокружности на ось абсцисс, использовали для дальнейших расчетов величин электропроводности образцов.

Допирование сложного оксида BaLaInO_4 приводит к росту значений электропроводности

На рис. 11 показаны спектры импеданса, полученные при различных температурах в атмосфере

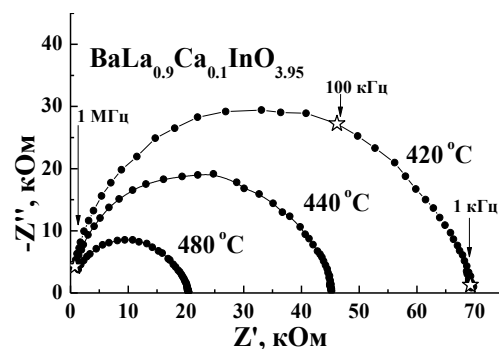


Рисунок 11 – Температурная эволюция годографов импеданса в атмосфере сухого воздуха для образца $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$

в сухой атмосфере вплоть до ~ 2 порядков величины (рис. 12).

Для определения природы проводимости образцов в сухом воздухе было проведено исследование электропроводности при варьировании pO_2 . Типичные изотермы проводимости в зависимости от pO_2 на примере образца $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95}$ представлены на рис. 13. Все допированные образцы, как и недопированный, имеют положительный наклон кривых при высоком парциальном давлении кислорода ($pO_2 \geq 10^{-5}$ атм), что указывает на вклад электронной проводимости (p -типа). Этот процесс для донорно- и акцепторно-допированных составов описывается квазихимическими уравнениями соответственно:

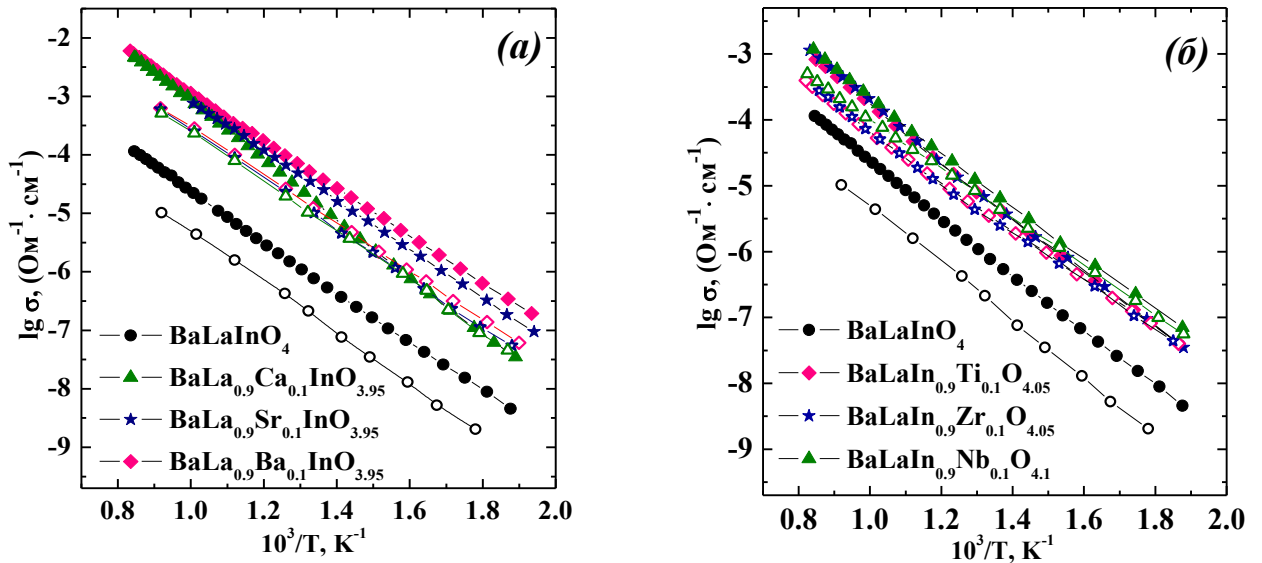
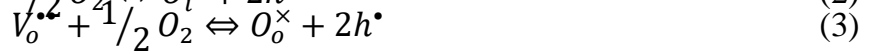


Рисунок 12 – Температурные зависимости электропроводности для акцепторно- (а) и донорно-допированных (б) составов в сухом воздухе (закрытые символы) и в сухом аргоне (открытые символы)

При $pO_2 \leq 10^{-5}$ электропроводность практически не изменяется, что свидетельствует о доминировании кислородно-ионной проводимости. Следовательно, $BaLaInO_4$ и допированные образцы на его основе характеризуются смешанным (ионно-дырочным) характером проводимости в атмосфере сухого воздуха. Важно отметить, что значения электропроводности, полученные из температурных зависимостей в атмосфере аргона, совпадают со значениями, полученными из зависимостей от pO_2 в электролитической области (красные символы на рис. 13). Это позволяет рассматривать значения электропроводности, полученные в атмосфере сухого аргона как кислородно-ионную проводимость. Акцепторное допирование приводит не только к увеличению значений кислородно-ионной проводимости, но и ее доли. Введение допанта позволило увеличить долю кислородно-ионной проводимости с 20 %

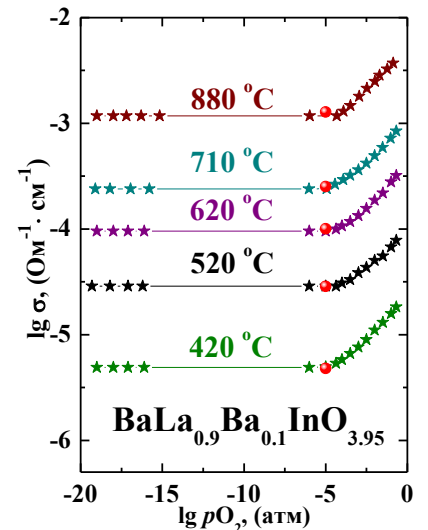


Рисунок 13 – Зависимости электропроводности от pO_2 для $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95}$ в сухом воздухе

для BaLaInO_4 до 40 – 60 % для допированных соединений в интервале температур 500 – 700 °С.

Для обоих типов допирования можно выделить два фактора, влияющих на кислородно-ионную проводимость. Во-первых, оба типа допирования приводят к увеличению концентрации ионных носителей заряда: в виде кислородных вакансий в случае акцепторного и междоузельного кислорода в случае донорного допирования. Во-вторых, введение как акцепторного, так и донорного допанта приводит к увеличению размера солевого слоя и средней длины связи Ba/La-O . Следовательно, чем длиннее связь, тем меньше энергии требуется для ее разрыва, что способствует облегчению кислородно-ионного транспорта.

Как для базового состава BaLaInO_4 , так и для допированных образцов, значения электропроводности *во влажной атмосфере* выше, чем значения электропроводности в сухой атмосфере, что свидетельствует о появлении вклада протонной проводимости в общую проводимость (рис. 14).

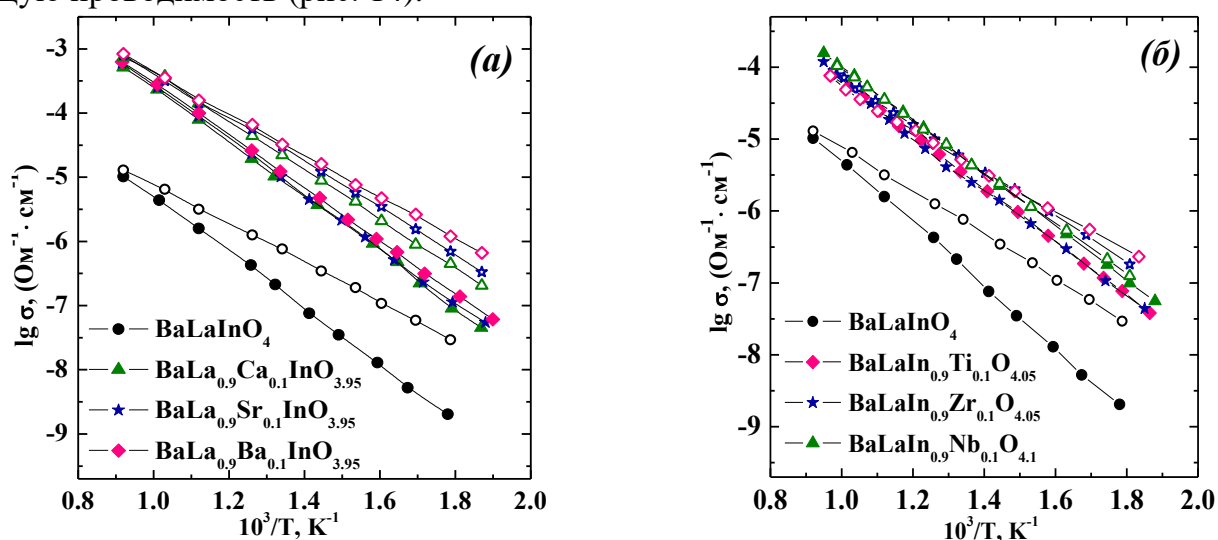


Рисунок 14 – Температурные зависимости электропроводности для акцепторно- (а) и донорно-допированных (б) составов в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) аргоне

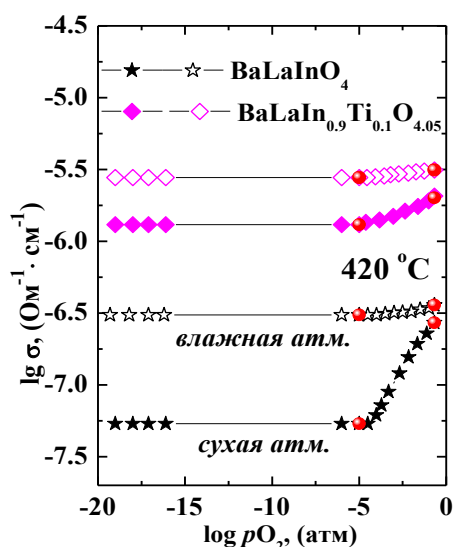


Рисунок 15 – Зависимости электропроводности от $p\text{O}_2$ для образцов BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ во влажной и сухой атмосферах

При этом, для всех соединений во влажной атмосфере электропроводность практически не зависит от $p\text{O}_2$, что указывает на преобладание ионной (кислородно-ионной и протонной) проводимости для исследуемых составов (рис. 15).

Аналогичный вид кривых $\lg \sigma - \lg p\text{O}_2$ имели все допированные составы. Как и в сухой атмосфере, значения электропроводности, полученные в атмосфере влажного аргона близки к значениям, полученным из электролитической области (красные символы на рис. 15). Это позволило рассматривать значения, полученные из политем проводимости

во влажном аргоне, в качестве значений ионной проводимости.

Протонную проводимость, представленную на рис. 16, рассчитывали как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона. В целом, акцепторное допирование А-подрешетки BaLaInO_4 позволяет увеличить протонную проводимость на ~ 1.5 порядка величины. В ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$, то есть с ростом ионного радиуса допанта, протонная проводимость возрастает, что хорошо коррелирует с увеличением концентрации протонных дефектов вследствие расширения решетки при допировании.

Донорное допирование В-подрешетки BaLaInO_4 приводит к росту протонной проводимости примерно на порядок величины. Важно отметить, что при $T < 450^\circ\text{C}$ для всех соединений протонная проводимость является преобладающей (рис. 17).

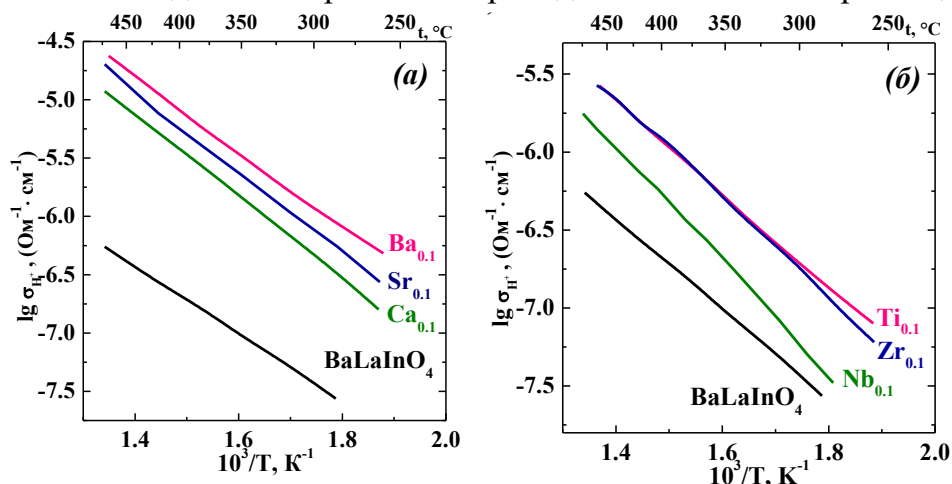


Рисунок 16 – Температурные зависимости протонной проводимости для акцепторно- (а) и донорно-допированных (б) образцов

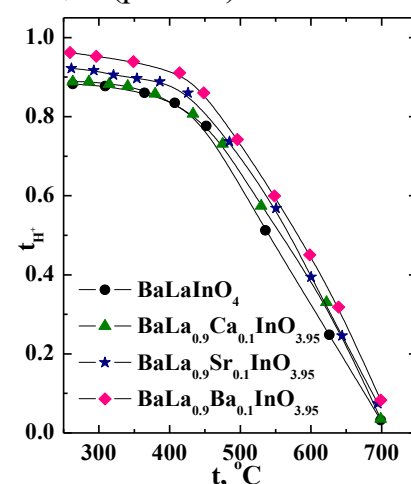
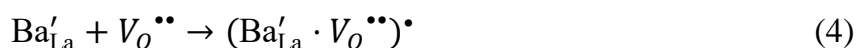


Рисунок 17 – Температурные зависимости протонных чисел переноса для BaLaInO_4 и акцепторно-допированных образцов

Влияние концентрации дефектов на транспортные свойства обсуждено для акцепторно- и донорно-допированных твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости для твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ представлены на рис. 18. В обоих случаях введение допанта приводит к росту значений электропроводности в сухом воздухе. Для всех допированных образцов сохраняется смешанный (кислородно-ионный и дырочный) тип проводимости в сухом воздухе.

Для обоих типов допирования введение допанта приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости, которая немного снижается при концентрации допанта $x > 0.1$. В области малых концентраций допанта увеличению проводимости способствует как увеличение концентрации кислородных носителей заряда (концентрационный фактор), так и увеличение их подвижности, как результат увеличения длины связи $\text{Ba/La}-\text{O}$ и размера солевого слоя (геометрический фактор). При больших концентрациях допанта вероятно более значимое влияние на снижение проводимости оказывает концентрационный фактор. Так, с ростом концентрации допанта увеличивается концентрация кислородных дефектов, что, может приводить к взаимодействию разно заряженных дефектов и образованию кластеров по уравнениям:





Наблюдаемый максимум на концентрационных зависимостях кислородно-ионной проводимости хорошо коррелирует с минимумом на кривой концентрационной зависимости энергии активации E_a (синие символы на рис. 18).

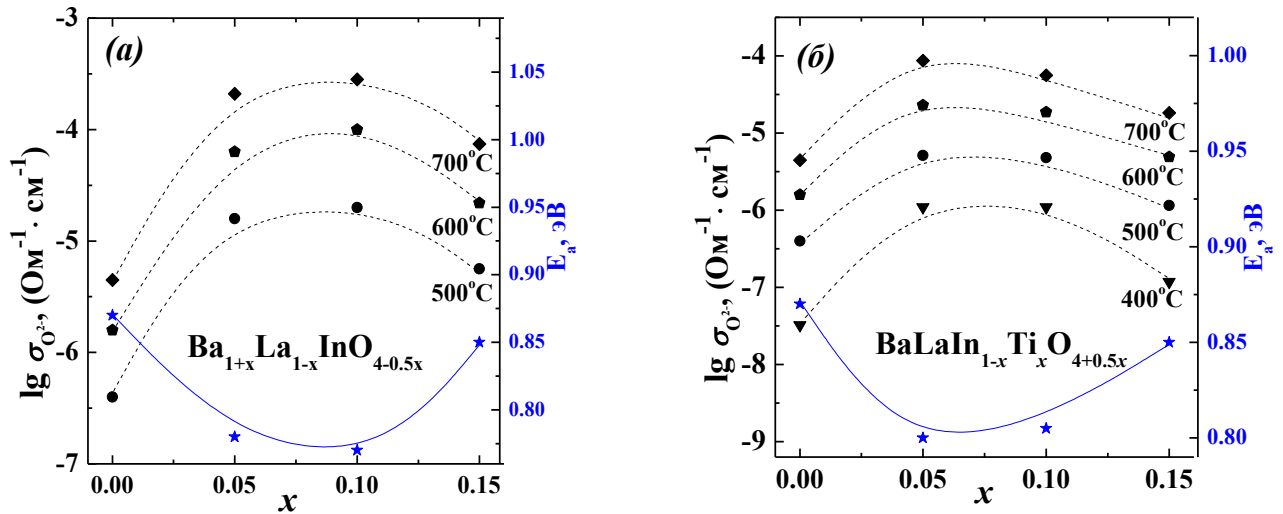


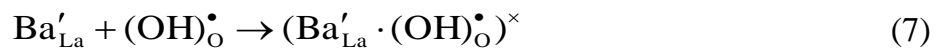
Рисунок 18 – Концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости и энергий активации для твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ (а) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ (б)

Для обоих твердых растворов значения проводимости во влажной атмосфере выше значений проводимости в сухой атмосфере, что указывает на наличие протонного вклада проводимости. Значения протонной проводимости для обоих твердых растворов рассчитаны как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного (где доминирует кислородно-ионная и протонная проводимость) и сухого аргона (где доминирует кислородно-ионная проводимость). Подвижность протонов была рассчитана в соответствии с уравнением:

$$\mu_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{H}^+} / Ze \cdot c_{\text{H}^+} \quad (6)$$

где σ_{H^+} – протонная проводимость, Ze – абсолютная величина заряда, c_{H^+} – концентрация протонов из данных ТГ. На рис. 19 представлены концентрационные зависимости протонной проводимости и подвижности протонов на примере твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$.

Для обоих твердых растворов изменение протонной проводимости происходит симбатно изменению кислородно-ионной проводимости. В области малых концентраций допанта ($x \leq 0.1$) наблюдается значимый рост проводимости, которая снижается при дальнейшем увеличении концентрации допанта. Как известно, величина электропроводности носителей заряда определяется их концентрацией и подвижностью. Согласно данным ТГ, концентрация протонов возрастает с ростом концентрации допанта. Очевидно, что концентрационный фактор не является определяющим в области больших концентраций допанта. Снижение подвижности протонов при концентрации допанта $x > 0.1$ вероятно, обусловлено взаимодействием дефектов согласно уравнениям:



Увеличение подвижности протонов в области малых концентраций допанта наиболее вероятно обусловлено динамикой кислородной подрешетки, поскольку перенос протонов происходит по ионам кислорода.

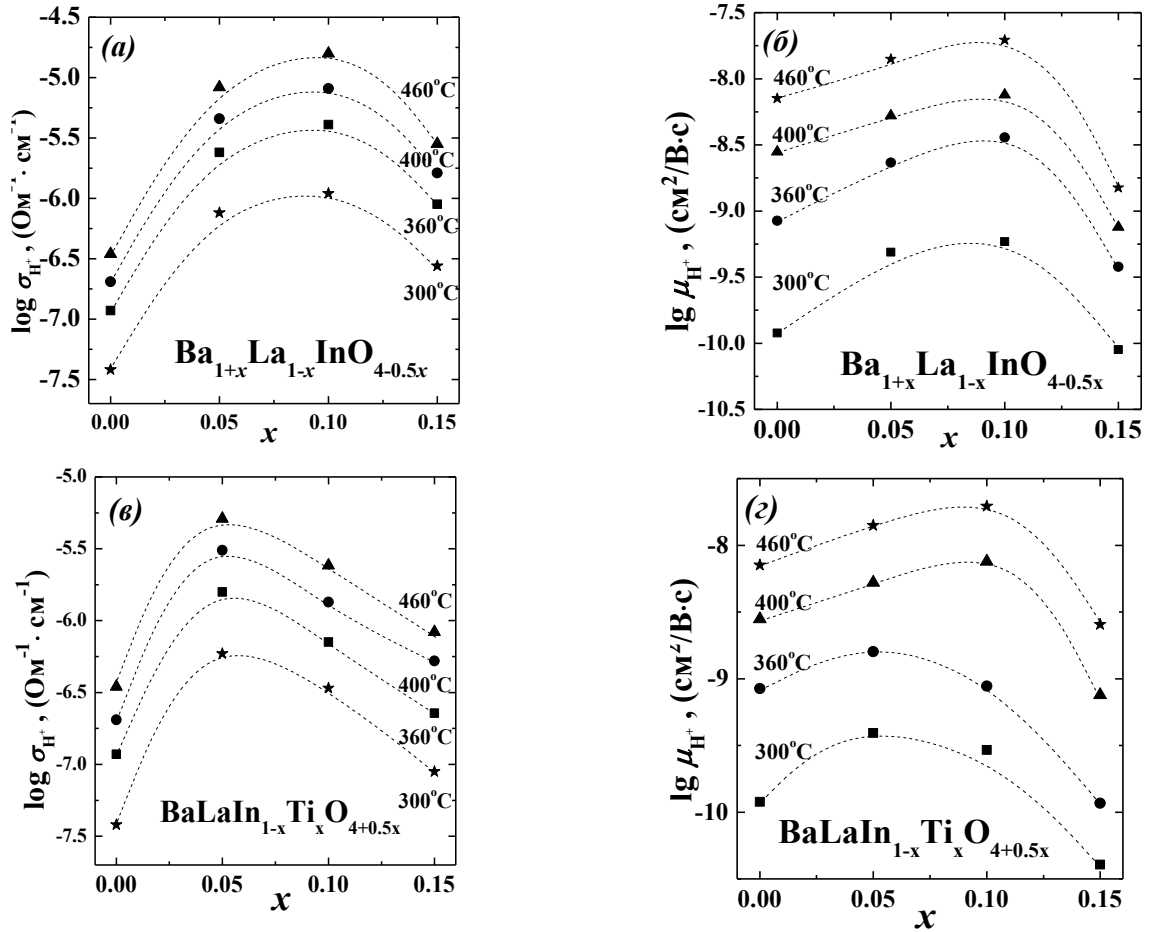


Рисунок 19 – Концентрационные зависимости протонной проводимости и подвижности протонов для твердых растворов $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$ (а, б) и $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4+0.5x}$ (в, г)

В заключении обобщено все вышеизложенное и определено два фактора, влияющих на величину проводимости как при донорном, так и при акцепторном допировании. Во-первых, введение допанта в обоих случаях приводит к увеличению расстояния между перовскитными блоками вдоль оси a , и в целом средней длины связи Ва/Ла–О (геометрический фактор). Во-вторых, введение допанта иного заряда в сложный оксид BaLaInO_4 увеличивает концентрацию носителей заряда, вследствие появления кислородных вакансий в случае акцепторного допирования и междоузельного кислорода в случае донорного допирования (концентрационный фактор).

На рисунке 20 представлены тенденции изменения параметра a элементарной ячейки и кислородно-ионной проводимости в зависимости от кислородной стехиометрии для всех исследуемых в работе образцов.

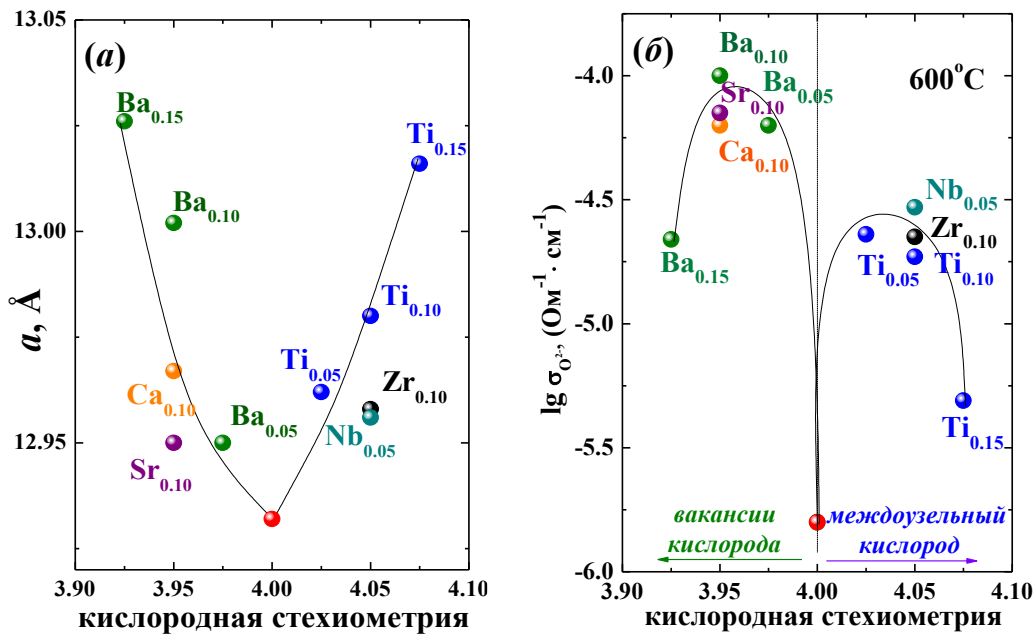


Рисунок 20 – Зависимости параметра a элементарной ячейки (а) и кислородно-ионной проводимости (б) в зависимости от кислородной стехиометрии в допированных образцах на основе BaLaInO₄

Оба типа допирования BaLaInO₄ приводят к увеличению параметра a элементарной ячейки. Для образцов с малой концентрацией допанта наблюдалось расширение элементарной ячейки и рост кислородно-ионной проводимости. Также не менее значимым фактором, влияющим на увеличение значений кислородно-ионной проводимости при введении допанта, являлось появление дополнительных носителей заряда. Однако кривые кислородно-ионной проводимости проходят через максимум. В данном случае, объяснить уменьшение проводимости только за счет изменения геометрического фактора не представляется возможным. Очевидно, при дальнейшем увеличении концентрации допанта наиболее значимым является концентрационный фактор, вероятно приводящий к взаимодействию между разноименно заряженными дефектами элемента-допанта и кислородных вакансий, и к снижению значений кислородно-ионной проводимости.

Анализ зависимостей величин водопоглощения, протонной проводимости и подвижности протонов от кислородной стехиометрии (рис. 21) показал, что величина водопоглощения для всех образцов возрастает пропорционально увеличению объема элементарной ячейки, что, в свою очередь, происходит при увеличении концентрации как акцепторного, так и донорного допанта (рис. 21а). При этом зависимости протонной проводимости, аналогично зависимостям кислородно-ионной проводимости, проходят через максимум (рис. 21б). То есть, для составов с наибольшей концентрацией протонов (Ba_{0.15} и Ti_{0.15}) наблюдалось уменьшение проводимости, что связано со значительным уменьшением подвижности протонов (рис. 21в). Данное явление также может быть объяснено образованием кластеров дефектов, приводящих к затруднению миграции протонов.

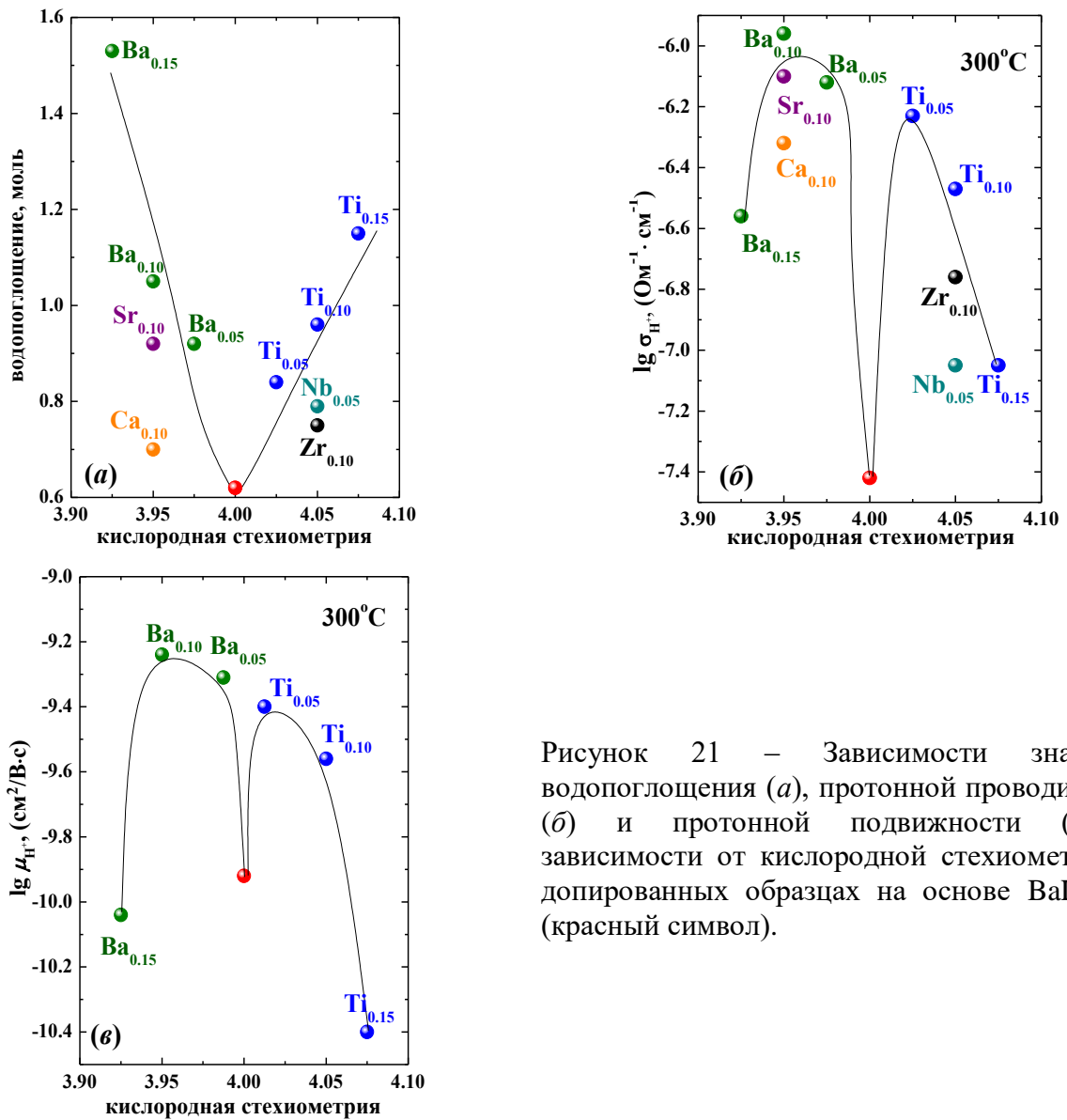


Рисунок 21 – Зависимости значений водопоглощения (а), протонной проводимости (б) и протонной подвижности (в) в зависимости от кислородной стехиометрии в допированных образцах на основе BaLaInO₄ (красный символ).

Важно добавить, что транспорт протонов осуществляется по ионам кислорода в кристаллической решетке. Следовательно, облегчение кислородно-ионного транспорта приводит к росту подвижности протонов. Этот факт объясняет увеличение их подвижности в области малых концентраций допанта.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе было проведено комплексное исследование физико-химических свойств акцепторно- и донорно-допированных сложных оксидов на основе BaLaInO₄. Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие обобщения и выводы.

1. Впервые получены акцепторно-допированные BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95} (M = Ca²⁺, Sr²⁺), Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} (x ≤ 0.15) и донорно-допированные BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05}, BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x} (x ≤ 0.15), BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x} (x ≤ 0.1) сложные оксиды. Для твердых растворов установлены границы областей гомогенности.

2. Анализ структуры образцов показал, что оба типа допирования приводят к увеличению объема элементарной ячейки. Введение как акцепторного, так и донорного допанта приводит к перераспределению длин связей, при этом в обоих случаях

происходит увеличение размера солевого слоя, сопровождающееся увеличением средней длины связи Ba/La–O, и уменьшение наклона In-содержащих полиэдров. Также установлено, что для гидратированных образцов характерно понижение симметрии с ромбической на моноклинную, и увеличение объема решетки при допировании.

3. Доказана возможность поглощения воды из газовой фазы для всех исследуемых образцов. Показано, что существует прямая корреляция между увеличением объема элементарной ячейки и ростом величины водопоглощения.

4. Анализ формы протон-содержащих групп показал, что гидратированный сложный оксид BaLaInO₄ и допированные соединения на его основе характеризуются наличием энергетически неэквивалентных OH⁻-групп. Введение допанта приводит к перераспределению вкладов OH⁻-групп, вовлеченных в разные по силе водородные связи, вследствие увеличения пространства в солевом слое.

5. Применен комплексный подход к изучению транспортных характеристик исследуемых блочно-слоевых сложных оксидов. Все соединения на основе BaLaInO₄ характеризуются смешанной ионно-электронной проводимостью в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$ атм). Допирование позволяет увеличить значения электропроводности вплоть до ~ 2 порядков величины, а также долю кислородно-ионного транспорта с 20 % до 40 – 60 %.

6. Во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм) при температуре ниже 700 °С все исследуемые соединения имеют вклад протонной проводимости. Допирование приводит к росту величины протонной проводимости за счет увеличения как концентрации протонных дефектов, так и их подвижности относительно недопированного образца. При $T < 450$ °С для всех соединений протонная проводимость является преобладающей.

7. Доказано, что рост подвижности ионных носителей заряда обусловлен расширением пространства между перовскитными блоками вдоль оси *a* и увеличением средней длины связи Ba/La–O.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

С точки зрения фундаментальных исследований перспективы дальнейшей разработки темы связаны с изучением влияния изовалентного допирования катионных подрешеток блочно-слоевых сложных оксидов на кристаллическую структуру, процессы водопоглощения и транспортные свойства. Интерес проведения изовалентного допирования заключается том, чтобы установить влияние геометрического фактора на величину кислородно-ионной и протонной проводимости сложных оксидов.

С точки зрения прикладного аспекта перспективы разработки темы заключаются в исследовании наиболее проводящих сложных оксидов, например, образца состава Ba_{1.1}La_{0.9}InO_{3.95}, в качестве электролитного материала единичного топливного элемента. Особый интерес в проведении такого исследования заключается в возможном решении проблемы совместимости материалов электрод/электролит при использовании такого перспективного электродного материала как La₂NiO₄, обладающего блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера.

Список использованной литературы

- 1) Duan, C. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang [et al.] // Science. – 2015. – V. 349. – P. 1321–1326.

- 2) Choi, S. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells / S. Choi, C.J. Kucharczyk, Y. Liang [et al.] // *Nature Energy*. – 2018. – V. 3. – P. 202–210.
- 3) Vignesh, D. Factors Constituting Proton Trapping in BaCeO₃ and BaZrO₃ Perovskite Proton Conductors in Fuel Cell Technology: A Review / D. Vignesh, B.K. Sonu, E. Rout // *Energy Fuels*. – 2022. – V. 36. – P. 7219–7244.
- 4) Ryu, K.H. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃–BaZrO₃ solid solutions / K.H. Ryu, S.M. Haile // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125. – P. 355–367.
- 5) Fujii, K. Discovery and development of BaNdInO₄ —A brief review— / K. Fujii, M. Yashima // *Journal of Ceramic Society of Japan*. – 2018. – V. 126, № 10. – P. 852–859.
- 6) Troncoso, L. Low activation energies for interstitial oxygen conduction in the layered perovskites La_{1+x}Sr_{1-x}InO_{4+δ} / L. Troncoso, J.A. Alonso, A. Aguadero // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3, № 34. – P. 17797–17803.
- 7) Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica A*. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Tarasova, N. Incorporation and conduction of protons in Ca, Sr, Ba-doped BaLaInO₄ with Ruddlesden-Popper structure / N. Tarasova, I. Animitsa, **A. Galisheva (A. Bedarkova)** [et al.] // *Materials*. – 2019. – V. 12, № 10. – 1668. 1.04 п.л./0.26 п.л. (Scopus, Web of Science)
2. Tarasova, N. Protonic transport in the new phases BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_{4.05} (M=Ti, Zr) with Ruddlesden-Popper structure / N. Tarasova, I. Animitsa, **A. Galisheva (A. Bedarkova)** [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2020. – V. 101. – 106121. 0.98 п.л./0.24 п.л. (Scopus, Web of Science)
3. Tarasova, N. Novel proton-conducting oxygen-deficient complex oxides: Synthesis, hydration processes, transport properties / N. Tarasova, I. Animitsa, **A. Galisheva (A. Bedarkova)** // *Materials Science forum*. – 2020. – V. 998. – P. 209–214. 0.28 п.л./0.09 п.л. (Scopus)
4. Tarasova, N. Electrical properties of new protonic conductors Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x} with Ruddlesden-Popper structure / N. Tarasova, I. Animitsa, **A. Galisheva (A. Bedarkova)** // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2020. – V. 24, № 7. – P. 1497–1508. 0.87 п.л./0.29 п.л. (Scopus, Web of Science)
5. Tarasova, N. Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of BaLaInO₄ through Ti doping / N. Tarasova, **A. Galisheva (A. Bedarkova)**, I. Animitsa // *Ionics*. – 2020. – V. 26, № 10. – P. 5075–5088. 1.02 п.л./0.34 п.л. (Scopus, Web of Science)
6. Tarasova, N. Effect of doping on the local structure of new block-layered proton conductors based on BaLaInO₄ / N. Tarasova, I. Animitsa, **A. Galisheva (A. Bedarkova)** // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2020. – V. 51, № 11. – P. 2290–2297. 0.78 п.л./0.26 п.л. (Scopus, Web of Science)
7. Tarasova, N.A. Hydration and the State of Oxygen–Hydrogen Groups in the Complex Oxide BaLaIn_{0.9}Nb_{0.1}O_{4.1} with the Ruddlesden–Popper Structure / N.A. Tarasova, **A.O. Galisheva (A.O. Bedarkova)**, I.E. Animitsa [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – V. 94, № 4. – P. 818–821. 0.36 п.л./0.09 п.л. (Scopus, Web of Science)
8. Tarasova, N. Spectroscopic and transport properties of Ba- and Ti-doped BaLaInO₄ / N. Tarasova, I. Animitsa, **A. Galisheva (A. Bedarkova)** // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2021. – V. 52, № 5. – P. 980–987. 0.6 п.л./0.2 п.л. (Scopus, Web of Science)
9. Tarasova, N. Effect of acceptor and donor doping on the state of protons in block-layered structures based on BaLaInO₄ / N. Tarasova, I. Animitsa, **A. Galisheva (A. Bedarkova)** // *Solid State Communications*. – 2021. – V. 323. – 114093. 0.63 п.л./0.21 п.л. (Scopus, Web of Science)
10. Tarasova, N.A. The Effect of Donor Doping on the Ionic (O²⁻, H⁺) Transport in Novel Complex Oxides BaLaIn_{1-x}Nb_xO_{4+x} with the Ruddlesden–Popper Structure / N.A. Tarasova, **A.O.**

Galisheva (A.O. Bedarkova), I.E. Animitsa [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2021. – V. 57, № 9. – P. 962–969. 0.7 п.л./0.18 п.л. (Scopus, Web of Science)

Другие публикации:

Опубликовано 24 тезиса докладов международных и российских конференций.