

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
Институт естественных наук и математики  
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

Андреев Роман Дмитриевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ  
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ  
 $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  И  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$**

1.4.4. – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Анимица Ирина Евгеньевна

Екатеринбург – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Обзор литературы .....</b>	<b>13</b>
1.1 Образование и особенности структуры перовскита.....	13
1.2 Двойные перовскиты .....	15
1.3 Анион-дефицитные перовскиты.....	17
1.4 Слоистые перовскитоподобные сложные оксиды.....	20
1.5 Перовскитоподобные сложные оксиды со структурой когерентного срастания.....	22
1.6 Протонпроводящие материалы.....	28
1.7 Особенности протонного переноса в оксидах .....	29
1.8 Протонный транспорт в системах с примесным разупорядочением.....	31
1.9 Протонный транспорт в системах со структурным разупорядочением.....	34
1.10 Протонный транспорт в слоистых системах и системах со структурой когерентного срастания.....	37
<b>Постановка цели и задач исследования.....</b>	<b>41</b>
<b>Глава 2. Экспериментальная часть .....</b>	<b>43</b>
2.1 Методика синтеза.....	43
2.2 Подготовка полученных образцов к исследованиям.....	44
2.3 Рентгенографический анализ .....	45
2.4 Исследование морфологии поверхности и катионного состава образцов.....	46
2.5 Исследования химической устойчивости полученных веществ.....	47
2.6 Исследование форм кислородно-водородных группировок .....	47
2.7 Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования .....	48
2.8 Исследование оптических свойств.....	48
2.9 Оценка плотности керамики .....	49
2.10 Исследование транспортных свойств .....	51
<b>Глава 3. Фазовый и элементный состав, химическая устойчивость.....</b>	<b>56</b>
3.1 Фазовый и элементный состав соединений $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фаз на их основе .....	56
3.2 Химическая устойчивость к диоксиду углерода соединений $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фаз на их основе.....	67
<b>Глава 4. Состояние кислородно-водородных групп и термические свойства .....</b>	<b>69</b>

4.1 Состояние кислородно-водородных групп в соединениях $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фазах на их основе .....	69
4.2 Термические свойства .....	72
4.2.1 Соединение $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и фазы на его основе .....	72
4.2.2 Соединение $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фазы на его основе .....	81
<b>Глава 5. Транспортные свойства .....</b>	<b>86</b>
5.1 Результаты импедансной спектроскопии соединений $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фаз на их основе .....	86
5.2 Температурные зависимости электропроводности соединений $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фаз на их основе .....	94
5.3 Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода соединений $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фаз на их основе .....	95
5.4 Кислород-ионный и дырочный транспорт .....	104
5.4.1 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) .....	104
5.4.2 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) .....	112
5.4.3 Твёрдый раствор $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) .....	118
5.5 Протонный транспорт .....	122
5.5.1 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) .....	122
5.5.2 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) .....	130
5.5.3 Твёрдый раствор $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) .....	132
<b>Глава 6. Влияние состава блоков на физико-химические свойства соединений со структурой когерентного срастания. Сравнительный анализ соединений <math>Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}</math> и <math>Ba_7In_6Al_2O_{19}</math> .....</b>	<b>136</b>
6.1 Особенности структуры .....	136
6.2 Термические свойства .....	137
6.3 Транспортные свойства .....	139
6.3.1 Температурные зависимости электропроводности .....	139
6.3.2 Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода ...	140
6.3.3 Кислород-ионный и дырочный транспорт .....	141
6.3.4 Протонный транспорт .....	144
<b>Заключение .....</b>	<b>148</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений .....</b>	<b>150</b>

<b>Список литературы.....</b>	<b>153</b>
<b>Приложение А .....</b>	<b>173</b>
<b>Приложение Б.....</b>	<b>178</b>



## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Текущие мировые тренды, направленные на рациональное использование природных ресурсов и уменьшение загрязнения окружающей среды, определяют тенденции развития энергетики. Вследствие этого ведётся разработка альтернативных методов производства энергии. Одним из наиболее активно развивающихся и перспективных направлений альтернативной энергетики является электрохимический метод прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую. Данные процессы осуществляются в топливных элементах [1]. Большое внимание в настоящее время уделяется водородным топливным элементам, в которых роль топлива выполняет молекулярный водород. Интерес к водороду обусловлен тем, что он является экологически чистым и крайне энергоёмким топливом [2]. Поэтому разработка высокоэффективных и экономически привлекательных методов использования водорода является актуальным направлением.

Твёрдооксидные топливные элементы являются наиболее перспективным типом источников энергии. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с аналогами, функционирующими при комнатных температурах. В частности, твёрдооксидные топливные элементы не требуют использования дорогих катализаторов [3]. На данный момент большинство топливных элементов обладает высокими рабочими температурами – 800–1000 °С, поскольку лишь при высоких температурах электропроводность используемых в настоящее время твёрдых электролитов достигает необходимых значений. В последнее время прослеживается тенденция к снижению рабочих температур топливных элементов до диапазона 500–700 °С [4]. Такой подход значительно снижает деградацию керамических и коррозионное разрушение металлических компонентов, что существенно продлевает срок службы топливных элементов. Как следствие, это позволяет добиться значительного снижения стоимости производимой электроэнергии.

Основной проблемой, сдерживающей широкое внедрение топливных элементов, является разработка твёрдого электролита с высокой ионной проводимостью, устойчивого как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере, а также совместимого с электродами по широкому ряду характеристик [1].

На текущий момент не найдено материалов с полным комплексом необходимых свойств, поэтому поиск и разработка новых материалов с высокой проводимостью при относительно невысоких температурах являются одними из ключевых задач современного материаловедения.

Класс протонных электролитов на данном этапе в основном представлен акцепторно-допированными перовскитами  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  [5]. Данные материалы всесторонне изучены, для них установлены основные закономерности формирования протонной проводимости. Подобные сложноокисные материалы, характеризующиеся высокими значениями протонной проводимости, имеют ряд недостатков, главными из которых являются низкая химическая стабильность по отношению к оксиду углерода (IV) и необходимость использования высоких температур и давлений для получения плотных керамических образцов. В связи с этим ведутся интенсивные поиски иных классов окисных материалов, обладающих необходимыми характеристиками. Большинство материалов иных классов характеризовалось меньшими значениями протонной проводимости, чем акцепторно-допированные цирконаты и цераты [6]. Однако в одной из недавних работ было заявлено об обнаружении нового класса протонных проводников – гексагональных перовскитоподобных оксидов со структурой когерентного срастания, обладавших транспортными характеристиками, сопоставимыми с акцепторно-допированными  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  [7].

На текущий момент количество подобных систем остаётся весьма малочисленным. Остаются непонятными механизмы миграции протонов, закономерности процессов гидратации, факторы, влияющие на транспортные характеристики веществ. Данная работа посвящена исследованию процессов гидратации и транспортных свойств гексагональных перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , а также замещённых фаз на их основе. Набор объектов исследования позволяет изучить влияние на транспортные и сопряжённые им свойства данного класса материалов геометрических характеристик, кислородного дефицита, природы входящих в состав веществ атомов, а также типа блоков, образующих подобные системы. Накопление данных о формировании протонной проводимости в новых структурных типах

позволит понять роль кристаллохимического фактора в процессах инкорпорирования молекул воды, что является важным в понимании механизмов транспорта протонов в новом классе протон-проводящих сложных оксидов. На основе проведённых исследований физико-химических свойств возможно будет установить основные закономерности формирования протонной проводимости и факторы, обеспечивающие значимый уровень транспортных характеристик. Можно заключить, что комплексное изучение физико-химических свойств сложнооксидных материалов со структурой когерентного срастания является актуальной задачей.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой грантов РФФИ № 22-23-20003 и РФФИ № 24-13-20026.

### **Степень разработанности темы исследования**

Количество работ по изучению сложных оксидов со структурой когерентного срастания на данный момент крайне ограничено. В работе [7] исследовались процессы гидратации и протонный транспорт соединений состава  $Ba_5M_2Al_2ZrO_{13}$ , где М – некоторые редкоземельные металлы. Однако в работе не производилось какого-либо анализа влияния химической природы или размера иона редкоземельного металла на изученные характеристики. В конце XX века был опубликован ряд работ, в которых проводилось исследование кристаллической структуры некоторых сложных оксидов со структурой когерентного срастания [8–10], но комплексного изучения физико-химических свойств, в том числе возможности проявления соединениями протонного транспорта не проводилось. Отсутствуют какие-либо сведения о влиянии количества и природы структурных блоков, образующих структуры когерентного срастания, на физико-химические характеристики соединений. Незначительное количество информации о факторах, влияющих на функциональные свойства данных сложнооксидных материалов, является критическим обстоятельством, препятствующим дальнейшему достоверному исследованию подобных систем и перспективе применения устройств на их основе.

### **Цель и задачи работы**

Целью работы являлось установление закономерностей влияния состава и кристаллохимических характеристик на транспортные свойства перовскитоподобных

сложных оксидов со структурой когерентного срастания при изучении физико-химических свойств сложнооксидных материалов  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Для осуществления цели работы были сформулированы следующие задачи:

1. Получение индивидуальных соединений  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ , а также твёрдых растворов  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ),  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ); установление закономерностей изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от природы и концентрации допанта;
2. Изучение химической устойчивости полученных веществ по отношению к действию водяных паров и оксида углерода (IV);
3. Установление влияния природы и концентрации допанта, а также структурных блоков на форму кислородно-водородных групп и концентрацию протонов в сложных оксидах со структурой когерентного срастания;
4. Исследование закономерностей изменения транспортных характеристик (общей и парциальных проводимостей, чисел переноса) сложных оксидов со структурой когерентного срастания от концентрации и природы допанта, а также типа структурных блоков при варьировании температуры, парциальных давлений кислорода и паров воды;
5. Установление корреляции между химическим составом, размерными характеристиками, природой структурных блоков и физико-химическими свойствами исследуемых сложных оксидов.

### **Научная новизна**

1. Впервые были получены твёрдые растворы  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ); впервые было получено соединение  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ , а также твёрдый раствор  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Установлены области гомогенности систем  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ,  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ .
2. Была исследована химическая устойчивость синтезированных веществ. Установлено, что все полученные сложные оксиды характеризовались стабильностью по отношению к парам воды и оксиду углерода (IV).
3. Впервые были изучены процессы гидратации  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Была

доказана способность полученных сложных оксидов к диссоциативному инкорпорированию молекул воды из газовой фазы. Было установлено, что повышение концентрации допанта приводило к росту значений степени гидратации вследствие увеличения основных свойств оксидных материалов, а также вследствие возрастания кислородного разупорядочения в случае гетеровалентного допирования.

4. Была определена форма кислородно-водородных групп, образывавшихся вследствие процесса гидратации, в кристаллической решётке исследованных материалов. Было установлено, что единственной формой существования протонов во всех исследованных веществах являлись энергетически неэквивалентные гидроксильные группы.

5. На основе комплексного изучения транспортных свойств сложных оксидов  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) было выявлено, что при температуре ниже  $500^\circ C$  иттрий-замещённые фазы на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$  являлись преимущественно кислород-ионными проводниками в атмосферах с низкими парциальными давлениями паров воды. В атмосферах с повышенной влажностью при температуре ниже  $500^\circ C$  все вещества характеризовались преобладанием протонного переноса.

6. Были установлены закономерности влияния природы допантов и структурных блоков на транспортные свойства оксидных материалов со структурой когерентного срастания. Улучшению кислород-ионного и протонного транспорта способствует повышение объёма и свободного объёма элементарной ячейки, а также повышение степени ионности связи металл-кислород. Установлено, что транспортные свойства данного класса сложных оксидов в большей степени определяются особенностями кристаллической структуры, тогда как влияние природы и концентрации допантов на них несколько менее значимо.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные в работе результаты о физико-химических свойствах носят справочный характер. Исследованные закономерности влияния химических и кристаллографических факторов, а также природы структурных блоков на физико-химические свойства сложных оксидов со структурой когерентного срастания могут

быть использованы в качестве справочного материала при изучении иных соединений в рамках данного класса сложнооксидных материалов, а также при составлении стратегий оптимизации физико-химических свойств сложных оксидов со структурой когерентного срастания.

Полученные на основе  $Ba_7In_{5,75}Y_{0,25}Al_2O_{19}$  керамические образцы вследствие химической устойчивости к оксиду углерода (IV) и относительно высоких транспортных характеристик могут рассматриваться как перспективные материалы электролитов при разработке твёрдооксидных топливных элементов.

### **Методология и методы исследования**

Синтез всех исследованных веществ производился твердофазным методом. Для изучения физико-химических свойств полученных материалов был использован комплекс современных и достоверных методов исследования. Фазовый состав, структура и морфология были исследованы методами рентгеновской порошковой дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа и инфракрасной спектроскопии. Керамические свойства были аттестованы методом гидростатического взвешивания. Оптические свойства охарактеризованы методом ультрафиолетовой спектроскопии. Термические свойства были изучены методами термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа. Исследование транспортных свойств производилось с использованием импедансной спектроскопии в широком интервале температур, а также парциальных давлений паров воды и кислорода. Определение чисел переноса осуществлялось также методом ЭДС.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Данные о границах областей гомогенности твёрдых растворов  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ,  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ;
2. Результаты исследования химической устойчивости по отношению к оксиду углерода (IV)  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ );
3. Результаты исследования термических свойств  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ );

4. Результаты исследования состояния кислородно-водородных групп  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ );

5. Результаты исследования транспортных свойств  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ );

6. Результаты исследования влияния концентрации и природы допанта, а также природы структурных блоков на физико-химические свойства  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ );

### **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Достоверность результатов определялась использованием современного оборудования, комплексным подходом к получению и анализу результатов, а также апробацией результатов на международных и всероссийских конференциях и публикациями в рецензируемых журналах. Основные результаты работы представлены и обсуждены на следующих конференциях: Российские молодежные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург (2022, 2023 г.); Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург (2023 г.); Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка (2022 г.); Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург (2023 г.).

### **Публикации**

По материалам работы опубликовано 11 работ, среди которых 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, 6 тезисов докладов на конференциях международного и российского уровня, а также 1 патент РФ на изобретение.

### **Личный вклад автора**

Постановка цели и задач исследования, выбор объектов изучения, их синтез, планирование и проведение экспериментов по исследованию их физико-химических свойств, анализ полученных результатов выполнены лично автором или при его

непосредственном участии. Формирование общей концепции работы, обсуждение полученных результатов и их опубликование проводились совместно с научным руководителем д.х.н. Анимицей И.Е.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, включающего 228 библиографических ссылок, и двух приложений. Работа изложена на 183 страницах и включает в себя 81 рисунок и 30 таблиц.



## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Образование и особенности структуры перовскита

Сложные оксиды, характеризующиеся структурой идеального перовскита, описываются в общем случае формулой  $ABO_3$ . В идеальной структуре перовскита А-катионы обычно больше по размерам, чем катионы типа В, и примерно совпадают по размерам с анионами кислорода. Зачастую при изображении в полиэдрическом виде структуры перовскита в качестве структурных единиц рассматриваются октаэдры  $BO_6$ , соединяющиеся между собой всеми своими вершинами, в пустотах между которыми находятся А-катионы (рисунок 1.1) [11, 12].

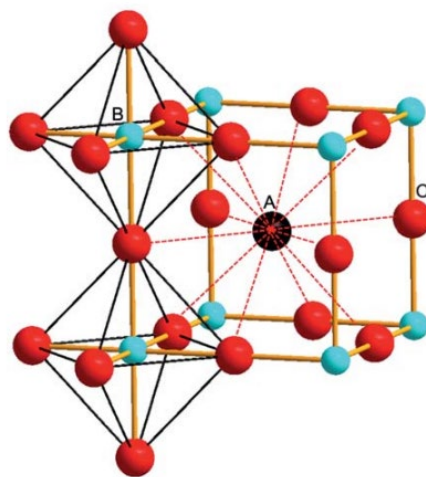


Рисунок 1.1 – Структура идеального перовскита [13]

Возможность образования структуры перовскита и её особенности во многом определяются двумя размерными факторами. Первый из них – октаэдрический фактор  $\mu$  – представляет собой отношение радиуса В-катиона к радиусу аниона кислорода:

$$\mu = \frac{r_B}{r_O}, \quad (1.1)$$

где  $r_B$  и  $r_O$  – радиусы В-катиона и аниона кислорода, соответственно [14]. Октаэдрический фактор определяет стабильность октаэдров  $BO_6$ , составляющих структуру перовскита. Значения октаэдрического фактора должны находиться в интервале от 0,442 до 0,895, чтобы соединение со структурой перовскита было стабильным [15].

Вторым размерным фактором является фактор толерантности Гольдшмидта  $t$ ; его можно выразить следующим уравнением [16]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1.2)$$

где  $r_A$  – ионный радиус А-катиона. В случае структуры идеального перовскита или близкой к таковой  $t \approx 1$ . В интервале значений  $0,80 \leq t \leq 1$  возможно образование структуры кубического перовскита. Если  $t < 0,80$ , катион А оказывается слишком мал для формирования структуры перовскита; в данном случае из-за поворотов октаэдров  $\text{BO}_6$  происходит формирование структур с тетрагональной, орторомбической, ромбоэдрической или моноклинной сингонией [17]. Фактор толерантности принимает значения  $t > 1$ , если А- и В-катионы сильно отличаются друг от друга по размеру; в этом случае образуются гексагональные перовскиты. В гексагональных перовскитах часть октаэдров  $\text{BO}_6$  соединена между собой общими гранями для ослабления напряжений в решётке, вызванных разницей в размерах катионов [18, 19]. Структура подобных гексагональных сложных оксидов, являющихся производными от идеального перовскита, представляет собой плотноупакованные слои  $\text{AO}_3$ , располагающиеся вдоль кристаллографической оси  $c$ , между которыми находятся В-катионы [20]. Упаковка таких слоёв может являться как кубической (с), так и гексагональной (h) (рисунок 1.2).

Для перовскитов и перовскитоподобных соединений в случае недостатка А- и В-катионов или анионов кислорода возможно формирование структур, содержащих дефекты кристаллической решётки. В большинстве случаев происходит образование дефектов, обусловленных дефицитом кислорода, – вакансий кислорода; формирование дефектов, связанных с дефицитом катионов, реализуется реже. При наличии в структуре кислородного дефицита происходит образование фаз, которые можно описать общей формулой  $\text{ABO}_{3-\delta}$ , где величина  $\delta$  является параметром кислородной нестехиометрии сложного оксида и связана с содержанием кислородных вакансий. В случае малых значений параметра  $\delta$  вакансии кислорода распределены в кристаллической решётке статистически, однако по мере увеличения кислородного дефицита между вакансиями возникает взаимодействие, из-за чего в структуре

происходит упорядочение дефектов, что, в свою очередь, приводит к искажению структуры и понижению симметрии [21, 22].

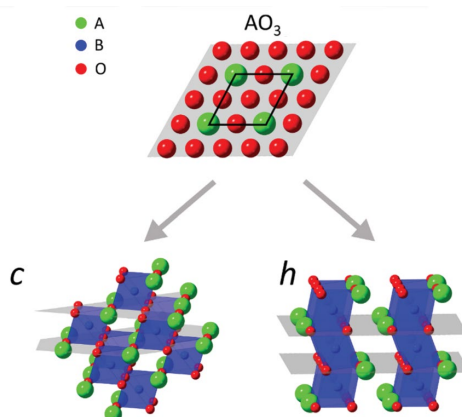


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение слоёв  $AO_3$ , а также кубической (c) и гексагональной (h) упаковок [18]

## 1.2 Двойные перовскиты

В семействе перовскитов выделяют сложные оксиды со структурой двойного перовскита [21, 23, 24]. Данные системы характеризуются упорядочением катионов в А- или В-подрешётках. Упорядочение и разупорядочение катионов значительно влияет на стабильность, кристаллическую структуру и свойства системы.

Простейшим случаем упорядочения катионов в перовскитах является регулярное чередование В- и В'-катионов в соседних октаэдрах  $BO_6$  или чередование А- и А'-катионов в соседних кубооктаэдрах  $AO_{12}$ . Этот тип упорядочения наиболее часто встречается при соотношении катионов 1:1. В кристаллической структуре подобных соединений кислородные полиэдры заняты двумя сортами катионов: А и А' или В и В' [25], вследствие чего появляется возможность упорядочения катионов. Наиболее широко изучены двойные перовскиты, содержащие два сорта В-катионов; в общем виде химическую формулу таких соединений можно записать как  $A_2BB'O_6$  [26]. Большой интерес к сложным оксидам с упорядочением катионов в В-подрешётке обусловлен тем, что многие физико-химические свойства перовскитов определяются природой катионов в шести-координационном окружении.

Для сложных оксидов, содержащих разные сорта А- и В-катионов возможно как статистическое, так и упорядоченное расположение катионов. На степень упорядоченности В-катионов наиболее сильное влияние оказывают следующие факторы: радиусы катионов, различие в зарядах катионов В и В', координационное окружение катионов и соотношение размеров А- и В-катионов [23]. Преимущественно степень упорядоченности В-катионов определяется разницей в значениях заряда В- и В'-катионов. Упорядочение разноразмерных катионов В и В' сопровождается изменением размера октаэдров  $BO_6$  и  $B'O_6$ , но не нарушает их правильной формы (рисунок 1.3). Однако, поскольку области между соседними октаэдрами перестают быть квадратными, может происходить значительная деформация полиэдров  $AO_{12}$ . В случае сохранения правильной формы полиэдров  $BO_6$  и  $B'O_6$  возможно сохранение кубической сингонии соединения; при этом изменяются размеры элементарной ячейки – при упорядочении происходит удваивание параметра  $a$  [27]. То есть при упорядоченном расположении В- и В'-катионов происходит разбиение исходной В-подрешётки на две и формирование сверхструктур перовскита [28–30]. Чаще всего двойные перовскиты характеризуются структурами типа эльпасолита или криолита [31–33].

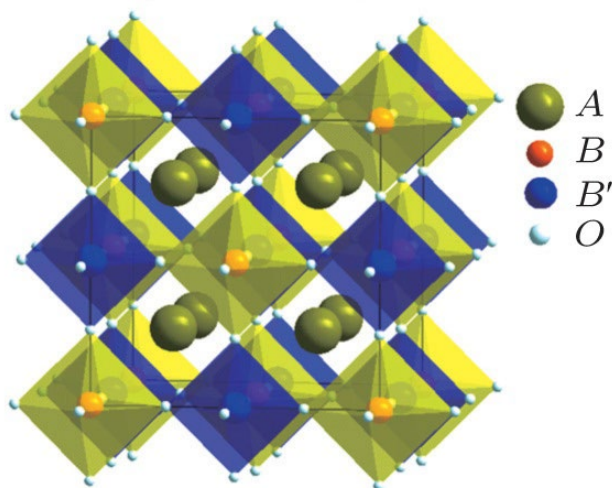


Рисунок 1.3 – Изменения полиэдров при упорядочении В- и В'-катионов в двойных перовскитах  $A_2BB'O_6$  [34].

Возможность упорядочения катионов в А-подрешётке определяется только разностью зарядов катионов. А- и А'-катионы не могут значительно отличаться в размерах, поскольку декаэдры  $AO_{12}$  имеют общую квадратную грань. Как правило,

упорядочение А- и А'-катионов происходит в анион-дефицитных перовскитах, таких как  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [35] или  $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$  [36]. Комплексных по кислороду сложных оксидов, в которых проявлялось бы упорядочение А-катионов, известно немного. Подобные системы образованы сильно различающимися в валентности катионами; примером данного типа сложных оксидов является  $\text{Bi}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{TiO}_3$  [37].

### 1.3 Анион-дефицитные перовскиты

Анион-дефицитными перовскитами называют сложные оксиды с общей формулой  $\text{ABO}_{3-\delta}$  ( $0 < \delta \leq 1$ ). Параметр кислородной нестехиометрии способен принимать весьма широкий ряд значений, поэтому данная группа материалов включает в себя огромное количество различных веществ. Существует два основных способа реализации нестехиометрии анионной подрешётки: изменение типа сочетания октаэдров  $\text{BO}_6$ , например, появление октаэдрических слоёв, соединённых через общие рёбра, в структурах, где октаэдры соединяются общими вершинами, и изменение координационного окружения В-катиона [11]. В большинстве случаев реализация анионного дефицита осуществляется вторым способом. Обычно изменение типа координационных полиэдров связано с изменением средней степени окисления В-катионов. Это достигается замещением катионов одного сорта на катионы другого – с меньшей степенью окисления – или частичным восстановлением катионов [38, 39].

Анион-дефицитные перовскиты и перовскитоподобные соединения по способу задания кислородного дефицита можно разделить на два типа: системы с примесным разупорядочением и системы со структурным разупорядочением. Системы с примесным разупорядочением образуются при введении акцепторных примесей – катионов с меньшей степенью окисления. Так, при введении в кристаллическую решётку перовскита  $\text{ABO}_3$  некоторого допанта  $\text{D}_y\text{O}_z$  (степень окисления элемента D ниже, чем у B) образуется твёрдый раствор с общей формулой  $\text{AB}_{1-x}\text{D}_x\text{O}_{3-\delta}$ , где  $x$  – количество введённого допанта [40–42]. Наиболее классическим примером подобных систем может служить твёрдый раствор на основе цирконата бария  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  [43–45]. Количество введённого допанта  $x$  определяет уровень кислородного дефицита – при введении акцепторной примеси в позиции атома B в кристаллической решётке сложного оксида образуются кислородные вакансии.

В системах со структурным разупорядочением кислородный дефицит достигается за счёт присутствия в кристаллической решётке некоторого количества незаполненных атомами кислорода регулярных позиций (также называемых структурными вакансиями кислорода и обозначаемых по номенклатуре Крёгера-Вика [46]  $V_O^\times$ ); в данных веществах анионных вакансий как таковых нет. Ввиду отсутствия части атомов кислорода в структуре подобных соединений образуются полиэдры  $BO_n$  с координационным числом меньше 6, обычно 4 или 5. Наиболее известным структурным типом, содержащим незаполненные атомами кислорода узлы кристаллической решётки, является тип браунмиллерита  $ABO_{2,5}[V_O^\times]_{0,5}$  ( $A_2B_2O_5[V_O^\times]_1$ ). Структурный тип браунмиллерита можно рассматривать как производный от перовскита с отсутствием в кристаллической решётке 1/6 части атомов кислорода [47]. В структуре браунмиллерита В-катионы находятся в октаэдрическом окружении, а В'-катионы – в тетраэдрическом; данные октаэдры и тетраэдры соединены между собой через вершины (рисунок 1.4). Слои октаэдров (o) и тетраэдров (t) чередуются между собой по типу (otot), в результате чего происходит упорядочение вакансий кислорода [48, 49]. Одним из наиболее широко описанных соединений со структурой браунмиллерита является индат бария  $Ba_2In_2O_5$  [50, 51].

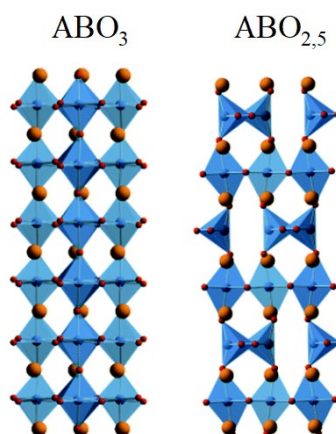


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура перовскита  $ABO_3$  и браунмиллерита  $ABO_{2,5}$  в сравнении [52]

В кристаллической решётке веществ, содержащих структурные вакансии кислорода, октаэдры могут преобразовываться в иные полиэдры помимо тетраэдров. Так, например, в соединениях  $Ca_2Mn_2O_5$  [53] и  $Sr_2Cu_2O_5$  [54] из-за отсутствия части атомов кислорода в регулярных позициях вместо октаэдров образуются квадратные

пирамиды (рисунок 1.5а). В случае никельсодержащих сложных оксидов, например,  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  возможна реализация плоскочватратного окружения В-катионов [55] (рисунок 1.5б).

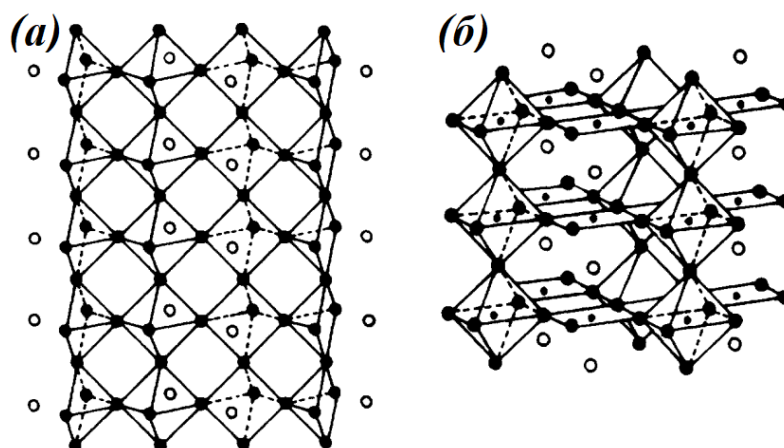


Рисунок 1.5 – Кристаллические структуры перовскитоподобных соединений с квадратными пирамидами (а) и чередованием полиэдров по типу «плоский квадрат-октаэдр» (б) [53, 55]

Параметр  $\delta$ , отражающий содержание в сложном оксиде кислородных вакансий, можно считать одним из главных факторов, характеризующих анион-дефицитные перовскиты. По величине этого параметра среди анион-дефицитных перовскитов выделяют две основные группы: системы со статистически распределёнными кислородными вакансиями ( $\delta \leq 0,1$ ); системы с упорядоченными вакансиями кислорода ( $0,1 < \delta \leq 1$ ).

В веществах, относящихся к первой группе, вакансии кислорода расположены случайным образом, они присутствуют в кристаллической структуре в виде точечных дефектов. Примером системы такого типа может служить  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  [56]. По свойствам структуры данные вещества близки к комплектному перовскиту.

Соединения второй группы вследствие высокой концентрации кислородных вакансий характеризуется, как правило, упорядоченным расположением вакансий. Примером такого типа систем может служить  $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  ( $\text{SrTiO}_{2,5}$ ) со значением параметра кислородного дефицита  $\delta=0,5$  [57]. Нередко при высоких концентрациях вакансий их упорядочение происходит вдоль конкретных кристаллографических направлений, при этом происходит образование слоёв анион-дефицитной фазы,

чередующихся со слоями комплектного по аниону перовскита. Наиболее представительны структуры, содержащие  $[1\ 1\ 0]_c$ - и  $[1\ 0\ 0]_c$ -ряды анионных вакансий [29]. В первом случае примерами могут служить структуры типа браунмиллерита  $A_2B_2O_5$ , например,  $LaSrCuGaO_5$  [58]. В тех случаях, когда кислородные вакансии расположены рядами вдоль направления  $[1\ 0\ 0]_c$ , тип структуры зависит от взаимного расположения таких рядов. Кристаллическая структура может состоять из связанных в каркас пирамид, как в ранее упомянутом  $Ca_2Mn_2O_5$  [53], или из чередующихся октаэдров и плоских квадратов, как в случае  $La_2Ni_2O_5$  [55].

#### 1.4 Слоистые перовскитоподобные сложные оксиды

Следует отдельно выделить слоистые перовскитоподобные сложные оксиды. Структура таких соединений представляет собой последовательность слоёв, отличающихся по структуре [59, 29]. Среди слоистых перовскитоподобных соединений в зависимости от природы слоёв выделяют три наиболее многочисленных семейства: фазы Раддлесдена-Поппера, фазы Ауривиллиуса и фазы Диона-Яacobсона.

Первым синтезированным сложным оксидом из ряда Раддлесдена-Поппера был  $Sr_2TiO_4$  со структурой типа  $K_2NiF_4$  [60]; затем гомологический ряд был продолжен соединениями  $Sr_3Ti_2O_7$  и  $Sr_4Ti_3O_{10}$ . Общую формулу для данного ряда фаз можно представить в виде  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  или  $AO(A'BO_3)_n$ , где  $A$ ,  $A'$  – катионы щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов,  $B$  – катионы переходных металлов. Структура данных фаз представляет собой результат срастания октаэдров  $BO_6$ , в пустотах между которыми расположены катионы  $A'$  ( $KЧ=12$ ), то есть перовскитных блоков, и блоков типа каменной соли ( $NaCl$ ), образованных  $A$ -катионами ( $KЧ=9$ ) (рисунок 1.6) [61]. В перовскитных слоях данных структур может присутствовать несколько перовскитных блоков, обычно их значение не превышает  $n=3$ , однако известны фазы, где количество блоков в перовскитных слоях достигает  $n=10$  [62].

Фазы Диона-Яacobсона по своей структуре схожи с фазами Раддлесдена-Поппера. Данные фазы характеризуются общей формулой  $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ , где, как правило,  $A'$  – катионы щелочных металлов,  $A$  – катионы щелочноземельных или редкоземельных металлов и  $B$  – катионы переходных металлов [64, 65]. Одним из первых полученных соединений с данной структурой являлось  $KCa_2Nb_3O_{10}$  [66].



Кристаллическая структура фаз Диона-Якобсона представляет собой чередование перовскитных блоков и блоков типа CsCl (рисунок 1.7).

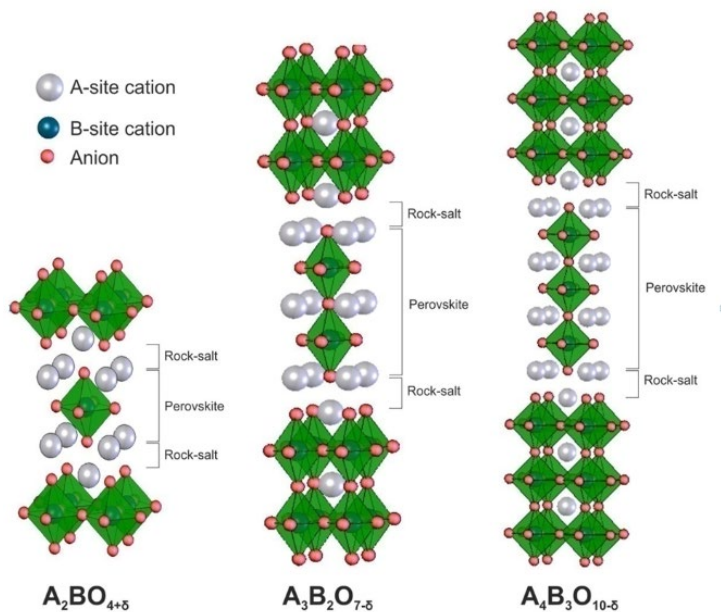


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура фаз Раддлесдена-Поппера [63]

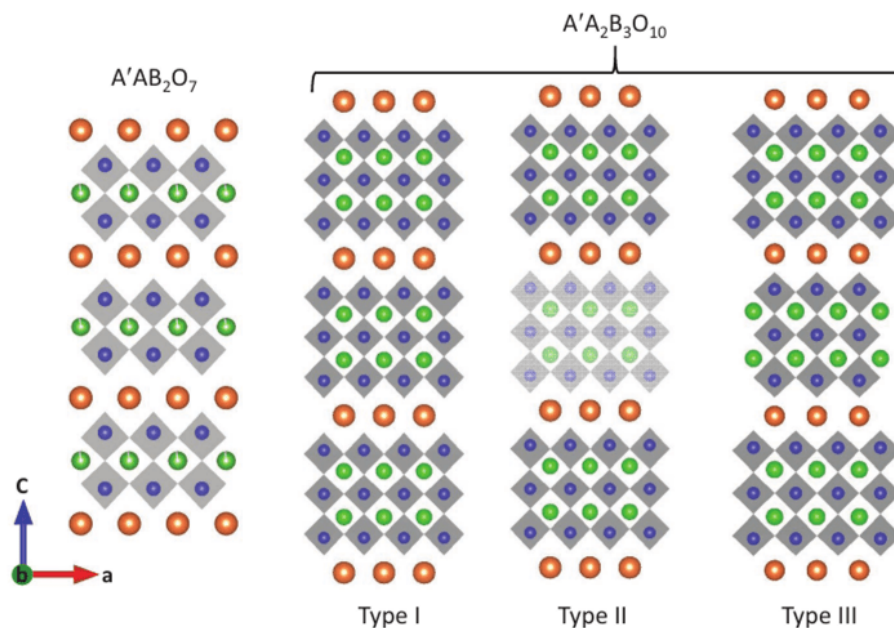


Рисунок 1.7 – Кристаллическая структура фаз Диона-Якобсона [67]

Общая формула для фаз Ауривиллиуса имеет вид  $A_{n-1}Bi_2V_nO_{3n+3}$ , где  $n$  может принимать значения от 1 до 9 [68]. В качестве А-катионов обычно выступают одно-, двух- и трёхвалентные металлы или различные их комбинации; одним из В-катионов всегда является трёхвалентный висмут, в качестве другого В-катиона зачастую

выступают переходные элементы с октаэдрической координацией. В кристаллической структуре фаз Ауривиллиуса происходит чередование перовскитоподобных и флюоритоподобных слоёв; слои  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  состоят из плоскоквадратной сетки анионов кислорода, которые образуют квадратные пирамиды с катионами висмута в вершинах, расположенные ниже и выше плоскости слоёв  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  (рисунок 1.8) [69].

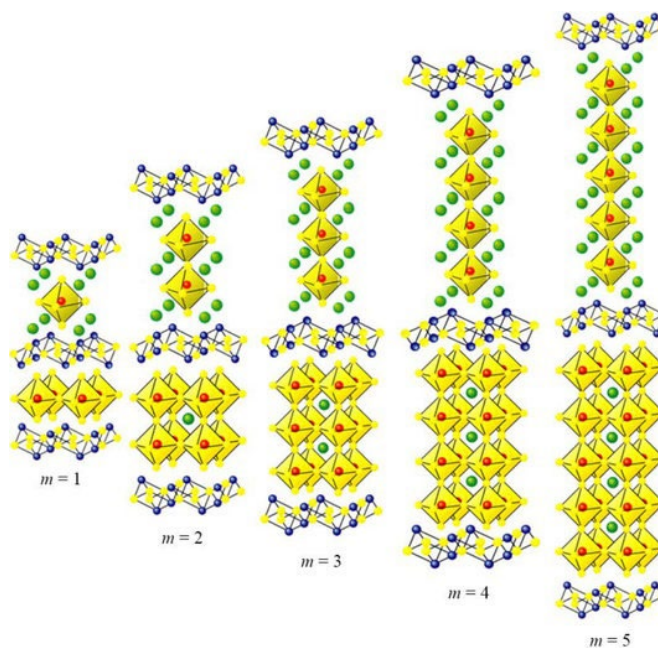


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура фаз Ауривиллиуса [70]

Известны также и иные структурные типы со слоистым строением кристаллической решётки. К слоистым сложным оксидам можно отнести так называемые 223-фазы, в число которых входят купраты состава  $(\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x)_2(\text{R}'_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  ( $\text{R}=\text{R}'=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; x=0,67, y=0,33$ ) [71] и 1222-фазы, примерами которых могут служить  $\text{TlSr}_2(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  [72] и  $(\text{R}_{1,5}\text{Ce}_{0,5})\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_{10}$  ( $\text{R}=\text{Pr}-\text{Eu}$ ) [73, 74]. К слоистым перовскитоподобным оксидам относится ряд ртутисодержащих фаз с общей формулой  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n=1-4$ ) [75, 76].

### 1.5 Перовскитоподобные сложные оксиды со структурой когерентного срастания

Как ранее отмечалось, кристаллическую структуру перовскита можно представить в виде последовательно расположенных плотноупакованных слоёв  $\text{AO}_3$  вдоль кристаллографической оси  $c$ . Смещения части этих слоёв приводят к

образованию иных типов плотных упаковок, в частности слоистых структур, характеризующихся гексагональной сингонией. В структуре данных сложных оксидов можно выделить блоки, чередующиеся в некоторой последовательности и характеризующиеся более простым составом и структурой [77]. Поэтому такие соединения можно рассматривать как структуры когерентного срастания, в которых вдоль кристаллографического направления  $c$  чередуются некоторые блоки. Основным геометрическим критерием возможности образования структур когерентного срастания является близость размерных характеристик исходных фрагментов, то есть сопоставимые размеры блоков в плоскости  $ab$ .

Формированию структур когерентного срастания способствует наличие стабильных структурных фрагментов; образование таких фрагментов в большинстве случаев связано с наличием в их структуре октаэдров с общими гранями, возникающих при смещении части слоёв вектором  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $0$ . При таких условиях кубические (с) слои преобразуются в гексагональные (h). Из-за наличия общих граней у соседствующих октаэдров образуется гексагональный слой, в котором среднее расстояние между находящимися в октаэдрах катионами примерно сопоставимо с толщиной плотноупакованного слоя. Это приводит к значительному электростатическому отталкиванию В-катионов в октаэдрах с общими гранями. Электростатическое отталкивание высокозарядных катионов может быть снижено их частичным замещением катионами иного сорта с меньшими формальными зарядами. Примерами таких соединений являются  $\text{Ba}_4\text{M}_3\text{LiO}_{12}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ; восьмислоевая упаковка  $(\text{hccc})_2$ ) [78, 79] и  $\text{Ba}_5\text{W}_3\text{Li}_2\text{O}_{15}$  (десятислоевая упаковка  $(\text{hcccc})_2$ ) [80].

Если среднее значение формального заряда катионов в В-подрешётке плотноупакованных слоёв  $\text{A}^{2+}\text{O}_3$  выше 4, то, согласно закону электронейтральности, должно происходить образование катионных вакансий. В гексагональных перовскитоподобных сложных оксидах с катионным дефицитом в В-подрешётке вакансии расположены в блоках октаэдров с общими гранями. Если два типа слоёв примыкают друг к другу, образуются группы из трёх октаэдров, имеющих общие грани. В таком случае невозможно образование связи типа металл–металл вследствие сильного электростатического отталкивания между катионами. Как следствие, заполнение средних октаэдров катионами становится энергетически невыгодным, и

данные кристаллографические позиции остаются пустыми. В результате образуются фазы с общей формулой  $A_nB_{n-1}O_{3n}$ , где  $n$  - число плотноупакованных слоёв. Примерами соединений с подобной структурной организацией являются  $Ba_5Ta_4O_{15}$  (пятислойная упаковка hccch) [81, 82] и  $Ba_3Re_2O_9$  (девятислойная упаковка (hch)<sub>3</sub>) [83]. Вследствие стабильности chhc фрагмента возможно образование перовскитоподобных соединений со структурой когерентного срастания, в которых происходит чередование блоков  $Ba_5Ta_4O_{15}$  и  $MZrO_3$  ( $M= Sr, Ba$ ) вдоль оси  $c$ . Одним из таких соединений является  $Ba_5SrTa_4ZrO_{18}$  (восемнадцатислойная упаковка (hccsch)<sub>3</sub>) (рисунок 1.9), в структуре которого из-за статистического распределения катионов бария и стронция по позициям А-подрешётки достигается близость в значениях геометрических параметров блоков  $Ba_5Ta_4O_{15}$  и  $MZrO_3$  ( $M= Sr, Ba$ ) [77].

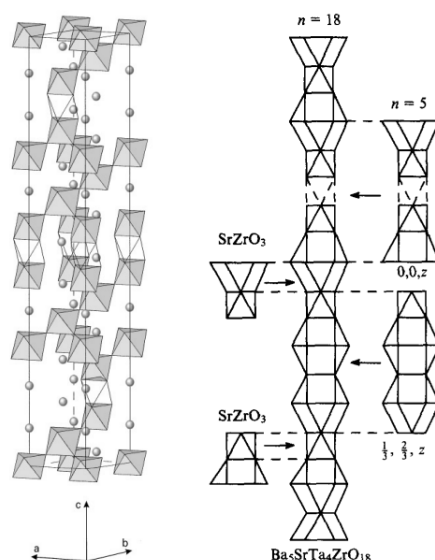


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура соединения  $Ba_5SrTa_4ZrO_{18}$  [84]

При замене катионов  $Zr^{4+}$  на  $Ti^{4+}$  вследствие меньшего радиуса титана образование структур когерентного срастания невозможно, поскольку различия в значениях геометрических параметров блоков  $Ba_5Ta_4O_{15}$  и  $BaTiO_3$  слишком велики. Формирование структур срастания становится возможным при использовании А-катионов меньшего размера, таких как  $Ca^{2+}$  и  $La^{3+}$ . В результате происходит образование ряда соединений, примерами которых являются  $CaLa_4Ti_4O_{15}$  (двенадцатислойная упаковка (hccch)<sub>3</sub>) и  $Ca_2La_4Ti_5O_{18}$  (восемнадцатислойная упаковка (hccsch)<sub>3</sub>) [85]. Структуру данных веществ можно рассматривать как срастание вдоль оси  $c$  блока  $La_4Ti_3O_{12}$ , а также одного или двух блоков  $CaTiO_3$ , соответственно.

Если сумма формальных зарядов А- и В-катионов меньше шести, возможно образование анион-дефицитных гексагональных перовскитоподобных соединений. В данном случае образование стабильных структурных фрагментов обеспечивается локализацией анионных вакансий вблизи В-катионов, координационное число которых становится меньше шести.

Известен ряд перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания, характеризующихся дефицитом анионной подрешётки. Анионный дефицит в таких соединениях возникает вследствие наличия трёхзарядных катионов в В-подрешётке (в частности катионов алюминия). Обычно в структуре данных веществ присутствуют блоки  $Ba_2MAIO_5$  ( $M=Sc, In, La-Lu$ ). Структура  $Ba_2MAIO_5$  представляет собой восьмислоевую плотную упаковку типа  $(hccc)_2$  [86]. Расположение катионов в В-подрешётке полностью упорядочено; позиции в соединённых вершинами октаэдрах заняты катионами металла М. В результате упорядочения В-катионов у катионов алюминия формируется тетраэдрическое окружение, а группы из двух тетраэдров, имеющих общую грань, преобразуются в группы  $Al_2O_7$ , представляющие собой два соединённых через вершину тетраэдра. Упорядочение В-катионов также приводит к изменению координационного окружения катионов бария. Одна четверть катионов бария образует идеальные кубооктаэдры ( $KЧ=12$ ), другая четверть вследствие появления в структуре анионных вакансий формирует усечённые тригональные бипирамиды ( $KЧ=9$ ). Для оставшейся половины катионов бария ввиду отсутствия кислородных анионов в слоях  $BaO[V_O^\times]_2$  происходит образование нестроенных полиэдров, имеющих форму девятиугольника.

При срастании блоков  $Ba_2MAIO_5$  и  $Ba(Sr)ZrO_3$  возможно образование соединений с общей формулой  $Ba_{5-y}Sr_yM_{2-x}Al_2Zr_{1+x}O_{13+x/2}$ , ( $M=Sc, Y, In, Gd-Lu$ ) структура которых представляет собой десятислойную плотную упаковку  $BaO_{3-x}$   $(hcccc)_2$  слоёв вдоль оси  $c$  (рисунок 1.10) [9]. Структура данных сложных оксидов образована двумя блоками  $Ba_2MAIO_5$  и одним блоком  $BaZrO_3$ ; соединение идеального состава можно представить формулой  $Ba_5M_2Al_2ZrO_{13}$ . На возможность образования таких соединений сильное влияние оказывают размеры катионов  $M^{3+}$ . Так, сложные оксиды состава  $Ba_5M_2Al_2ZrO_{13}$  не удалось получить для  $M=La-Eu$ ; радиус катионов

$M^{3+}$  в этих случаях слишком велик, и размещение катионов в октаэдрических пустотах между плотноупакованными слоями  $BaO_{3-x}$  оказывается невозможным.

Ввиду присутствия в кристаллической структуре  $Ba_5M_2Al_2ZrO_{13}$  блоков  $Ba_2MAlO_5$ , соединения со структурой когерентного срастания также характеризуются наличием кислород-дефицитных слоёв ( $h'$ )  $BaO[V_O^x]_2$ , чередующихся с комплектными по кислороду слоями  $BaO_3$  (рисунок 1.11).

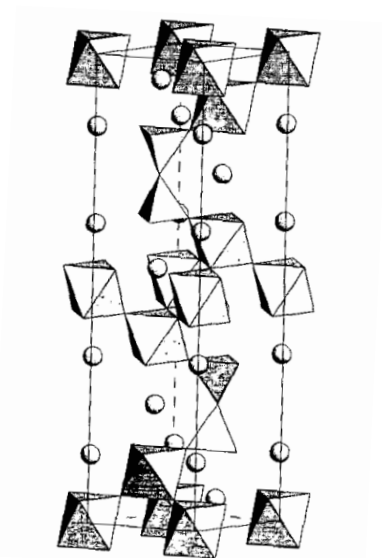


Рисунок 1.10 – Кристаллическая структура  $Ba_{5-y}Sr_yM_{2-x}Al_2Zr_{1+x}O_{13+x/2}$  [9]

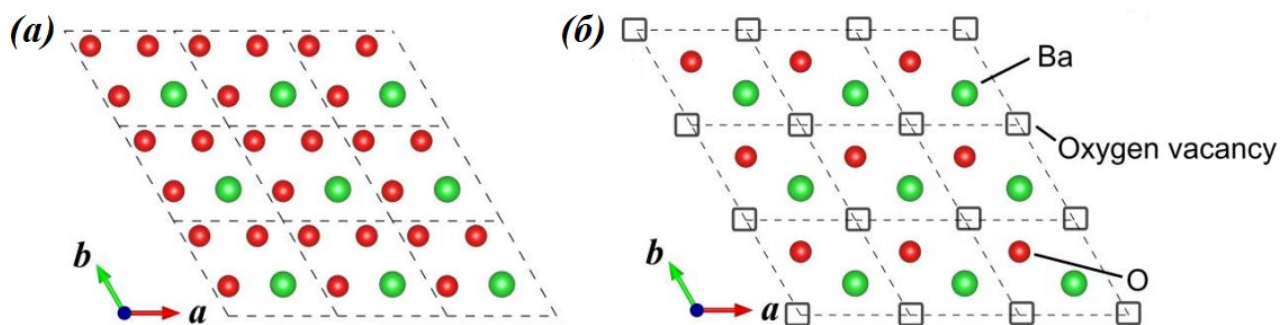


Рисунок 1.11 – Комплектные по кислороду (а) и кислород-дефицитные (б) слои в кристаллической структуре  $Ba_5M_2Al_2ZrO_{13}$  в плоскости  $ab$  [7]

В вышеописанных случаях образование структур когерентного срастания происходило путём внедрения кубических слоёв  $ABO_3$  в многослойную плотноупакованную структуру. Однако существуют также примеры структур

срастания, в которых вдоль кристаллографической оси *c* чередуются структурно изолированные блоки, состоящие из нескольких кубических и гексагональных слоёв.

Подобной кристаллической структурой характеризуются гомологические ряды  $\text{Ba}_{3n+8}\text{Sc}_{4n+4}\text{Al}_4\text{O}_{9n+20}$  и  $\text{Ba}_{2n+3}\text{Sc}_{n+4}\text{Al}_n\text{O}_{5n+9}$  [87, 10]. Структуру сложных оксидов ряда  $\text{Ba}_{3n+8}\text{Sc}_{4n+4}\text{Al}_4\text{O}_{9n+20}$  можно представить как результат срастания *n* блоков  $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$  и двух блоков  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ . В случае второго гомологического ряда кристаллическая структура образована срастанием одного блока  $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$  и *n* блоков  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ ; при *n*=2 соединение можно представить химической формулой  $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (четырнадцатислойная упаковка (сссчссс)<sub>2</sub>), на рисунке 1.12 представлена его кристаллическая структура. Возможность образования данных рядов соединений, характеризующихся структурой когерентного срастания, обусловлена крайне близкими значениями параметра элементарной ячейки *a* соединений  $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$  и  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  [88–90].

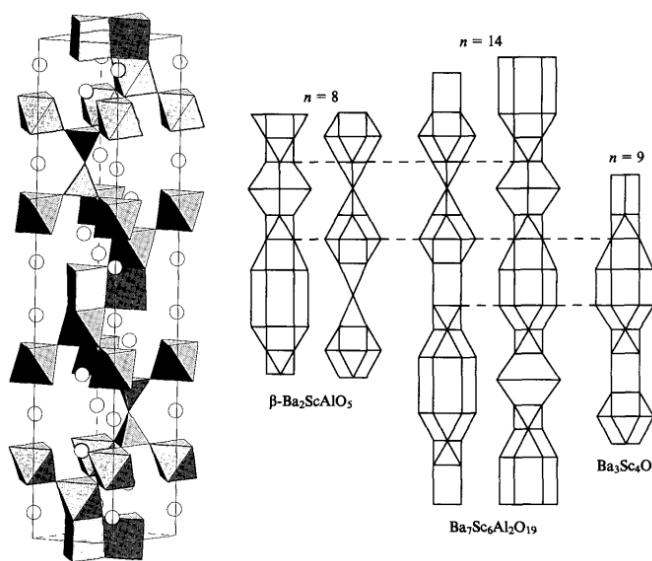


Рисунок 1.12 – Кристаллическая структура  $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  [87]

К гексагональным перовскитам со структурой когерентного срастания также относятся некоторые ферриты бария. Соединения данного ряда образуются при срастании структурных блоков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  с блоками  $\text{Ba}_2\text{M}^{2+}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  или  $\text{M}^{2+}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$  ( $\text{M}^{2+}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}$ ) в различных соотношениях и последовательностях [91, 92]. Первый вид блока именуется М-типом, второй ( $\text{Ba}_2\text{M}^{2+}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  или  $\text{M}^{2+}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ ) – Y-типом.

Состав образующихся сложных оксидов включает в себя два блока М-типа и  $n$  блоков Y-типа, значения  $n$  составляют от 1 до 11.

## 1.6 Протонпроводящие материалы

Высокий интерес к протонным проводникам на основе сложных оксидов обусловлен их уникальными свойствами, связанными с образованием и транспортом протонных дефектов [93]. Направленная миграция протонов обуславливает возникновение протонной проводимости, которая может преобладать при определённых условиях. Согласно наиболее общей классификации, основанной на диапазоне температур, в пределах которого кислородно-водородные группы устойчивы, протонные проводники могут быть разделены на следующие категории: низкотемпературные протонные проводники (рабочие температуры ниже 150 °С); среднетемпературные протонные проводники (интервал рабочих температур 150–350 °С); высокотемпературные протонные проводники (рабочие температуры выше 350 °С) [93].

Выделенные температурные интервалы являются достаточно условными, и они не связаны с рабочими температурами электрохимических устройств, которые разработаны на основе тех или иных материалов. Зачастую электрохимические устройства, в которых используются высокотемпературные протонные проводники, также подразделяют на низкотемпературные (интервал рабочих температур 350–500 °С), среднетемпературные (интервал рабочих температур 500–700 °С) и высокотемпературные (рабочие температуры выше 700 °С).

Низко- и среднетемпературные протонпроводящие материалы являются устойчивыми в диапазоне рабочих температур, но при более высоких температурах претерпевают разложение и, как следствие, теряют способность переноса протонов. К данным категориям проводников относятся кристаллогидраты оксидов [94], основания [95], кислоты [96], соединения с аммонийными группами [97] и органические полимерные соединения [98]. Особенностью высокотемпературных протонных проводников является то, что протоны не являются постоянными компонентами данных веществ. Возникновение в них протонсодержащих групп происходит в результате взаимодействия данных веществ с водородсодержащими компонентами газовой фазы при повышенных температурах [99].



## 1.7 Особенности протонного переноса в оксидах

Впервые предположения о возникновении протонных дефектов и протонной проводимости в оксидных материалах были высказаны в середине XX века. В 50-ых годах XX века было обнаружено, что при нагревании оксида цинка в токе водорода происходило увеличение электропроводности данного оксида [100]; немного позже было доказано образование гидроксильных групп в структуре оксида цинка [101]. Также было установлено, что транспортные свойства оксидов бария и стронция претерпевали изменения в токе водорода [102].

Позже была высказана гипотеза о возможности проявления протонной проводимости в сложных оксидах со структурой перовскита. При исследовании транспортных свойств акцепторно-допированных твёрдых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) наблюдалось появление протонной проводимости [103]. В работе [104] впервые было показано, что на появление протонной проводимости оказывают влияние именно вакансии кислорода; были предложены квазихимические уравнения, которые описывали процесс возникновения протонных дефектов в кристаллической структуре оксидов. При контакте простого или сложного оксида с молекулами воды в газовой фазе образуются дефекты типа межузельного протона, что можно представить следующим квазихимическим уравнением:

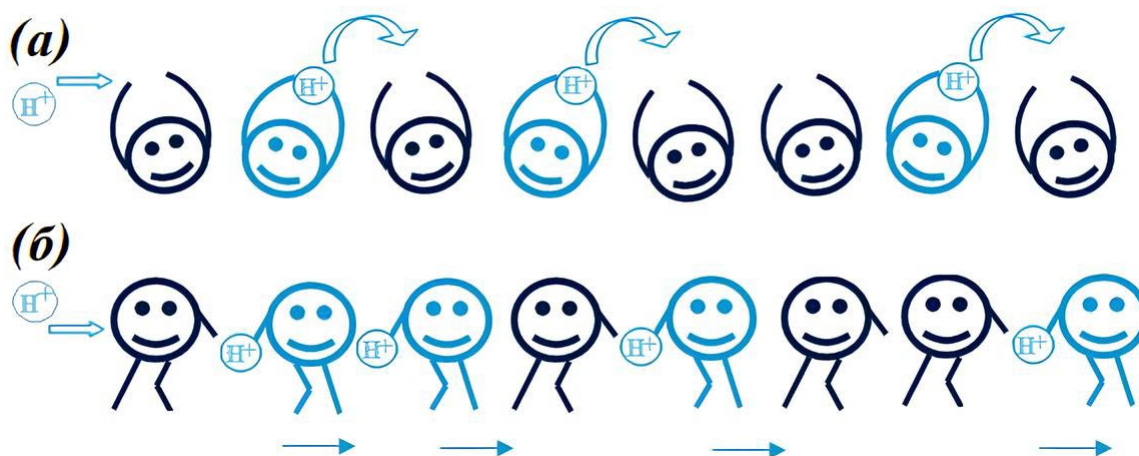


где  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  – вакансия кислорода,  $\text{H}_i^{\bullet}$  – протон в межузельном пространстве,  $\text{O}_\text{O}^{\times}$  – атом кислорода в регулярной позиции. В работе [105] было экспериментально подтверждено, что концентрация протонных дефектов прямо пропорциональна парциальному давлению паров воды  $[\text{H}_i^{\bullet}] \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ . Несколько позже были исследованы транспортные свойства  $\text{BaTiO}_3$  методом концентрационных ячеек; в данной работе было установлено, что при задании различных парциальных давлений водяных паров с разных сторон  $\text{BaTiO}_3$  происходило изменение ЭДС ячейки [106]. Это являлось первым прямым подтверждением существования подвижных протонных носителей заряда в сложных оксидах. Позже в работах [107–110] было показано, что для класса перовскитов  $\text{ABO}_3$  при акцепторном допировании возможно инкорпорирование

весьма значительного числа молекул воды, а также возникновение протонной проводимости как функционального свойства материала.

Ионы  $H^+$ , являясь фактически элементарными частицами, обладают рядом специфических свойств, отличающих их от других ионов. В частности, из-за крайне малого радиуса, отсутствия электронной оболочки, а также наличия целого положительного заряда протоны обладают высоким поляризующим действием [111], вследствие чего их существование в индивидуальном состоянии сколь-либо продолжительное время невозможно [112]. Из-за этого протоны в структуре твёрдых тел ковалентно связаны с какими-либо электроотрицательными атомами – кислородом, азотом, фтором [113]. В оксидах высокоэлектроотрицательными атомами, захватывающими протоны, являются атомы кислорода.

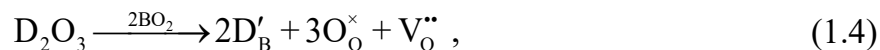
В основном транспорт протонов реализуется с помощью одного из двух механизмов. Во-первых, миграция протонов может осуществляться по прыжковому термоактивационному механизму. Во-вторых, протон может быть эффективно рассредоточен между двумя электроотрицательными атомами, и в этом случае перенос протонов будет осуществляться по туннельному механизму. Схематично данные механизмы представлены на рисунке 1.13. В большинстве случаев для оксидных материалов перенос протонов осуществляется по прыжковому термоактивационному механизму – механизму Гроттгуса, который подразумевает перескоки протона между относительно стационарными атомами кислорода [114].



Образующаяся при захвате атомами кислорода протонов связь О–Н слабее по сравнению со связью в гидроксид-анионе [116]. Из-за того, что связь атомов кислорода с кристаллической решёткой более прочная, миграция протонов осуществляется не в форме анионов  $\text{OH}^-$ , а в виде индивидуальных катионов  $\text{H}^+$ . То есть миграция протонов осуществляется путём термоактивационного перескокового процесса с разрывом связи О–Н. Данный механизм предполагает две стадии: быстрое вращение и переориентация протона в гидроксильной группе и активационный прыжок протона от одного атома кислорода к другому [117, 118]. Лимитирующей стадией является вторая, вращение и переориентация протона происходят, как правило, быстрее. Величина энергии активации процесса переноса по механизму Гроттгуса составляет в среднем 0,5 эВ.

### 1.8 Протонный транспорт в системах с примесным разупорядочением

При акцепторном допировании перовскитов  $\text{ABO}_3$  происходит образование твёрдых растворов с общей формулой  $\text{AB}_{1-x}\text{D}_x\text{O}_{3-\delta}$ . К примеру, процесс допирования перовскита  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  акцепторной примесью  $\text{D}_2\text{O}_3$  можно представить следующим квазихимическим уравнением:



где  $\text{D}'_{\text{B}}$  – примесный атом элемента D в позиции атома B. Наиболее широко исследованы транспортные свойства акцепторно-допированных цирконатов и цератов щелочноземельных металлов [119–123]. При введении акцепторных примесей, согласно принципу зарядовой компенсации, происходит образование вакансий кислорода. Нахождение оксидных материалов с кислородными вакансиями в атмосферах, содержащих пары воды, приводит к образованию в их структуре протонных дефектов, что обуславливает возникновение протонной проводимости [117]. Формирование протонных дефектов вследствие инкорпорирования оксидными материалами водяных паров можно описать квазихимическим уравнением:



где  $(\text{OH})^{\bullet}_{\text{O}}$  – гидроксильная группа в позиции кислорода. Данный процесс является экзотермическим, поэтому при возрастании температуры концентрация протонных дефектов в оксидах снижается.

Влияние на транспортные свойства кислород-дефицитных фаз с примесным разупорядочением оказывает природа допанта, а также его концентрация. Природа допанта может рассматриваться как совокупность геометрических, физических и химических характеристик; поскольку вводимый допант обладает отличающимися от замещаемого им сорта атомов физико-химическими свойствами, он будет неким образом влиять на стабильность образующейся структуры [124, 125], объём элементарной ячейки [125, 126] и иные факторы, способные оказывать влияние на транспортные свойства веществ. Поскольку данные факторы оказывают заметное влияние друг на друга, выявление какой-либо абсолютной взаимосвязи между природой допанта и транспортными свойствами становится затруднительным [127].

Концентрация допанта определяет величину кислородного дефицита системы, и, следовательно, оказывает влияние на концентрацию протонных дефектов. При сравнении ряда фаз, имеющих различную концентрацию допирующего компонента, зачастую можно отметить взаимосвязь между количеством инкорпорируемого веществом воды и содержанием допанта. Для перовскитов и перовскитоподобных соединений в большинстве случаев концентрация введённого допанта не превышает значений 0,15–0,2 (на формульную единицу  $ABO_3$ ) [128, 129], и, как следствие, количество инкорпорируемых молекул воды составляет в среднем 5–15 мольных %.

Зависимость величины электропроводности от концентрации допанта, как правило, имеет нелинейный характер – первоначально значения электропроводности резко увеличиваются с ростом содержания допанта, а затем после достижения некоторого максимального значения начинают снижаться. Оптимальные значения концентрации допирующего компонента, при которых достигаются самые высокие значения электропроводности, для разных систем и допантов неодинаковы; они определяются природой допанта и атомов, образующих кристаллическую решётку матричного соединения. Так, например, для твёрдого раствора состава  $SrZr_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$  оптимальная концентрация допанта составляет  $x=0,1$  (рисунок 1.14а) [130], тогда как в случае системы  $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$  оптимальным значением концентрации является  $x=0,2$  (рисунок 1.14б) [131].

Важной особенностью систем с примесным разупорядочением является возможность захвата протонов ионами акцепторного допанта, которые обладают

эффективным отрицательным зарядом и называются ловушками протонов. Протонные ловушки были обнаружены при анализе данных, полученных с помощью методов спиновой релаксации мюонов [132] и квазиупругого рассеяния нейтронов [112, 133]. Допант в позиции замещённого им атома, имеющий эффективный отрицательный заряд, формирует в кристаллической решётке локальные деформации. Между данным дефектом и протоном вследствие электростатического взаимодействия возникает эффект взаимного притяжения; в результате происходит локализация протона на ближайшем к иону допанта кислородном анионе. Протон, захватываясь ловушкой, на некоторое время в ней остаётся, после чего в результате термических флуктуаций он её покидает, однако через некоторое количество скачков снова захватывается ловушкой [112] (рисунок 1.15).

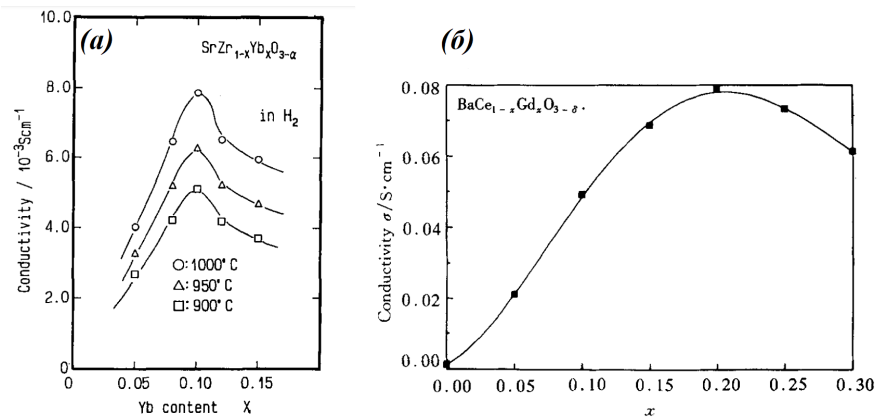


Рисунок 1.14 – Зависимость протонной проводимости от количества допанта  $x$  для фаз состава  $\text{SrZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  [130] (а); зависимость общей электропроводности от количества допанта  $x$  твёрдого раствора состава  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  [131] (б)

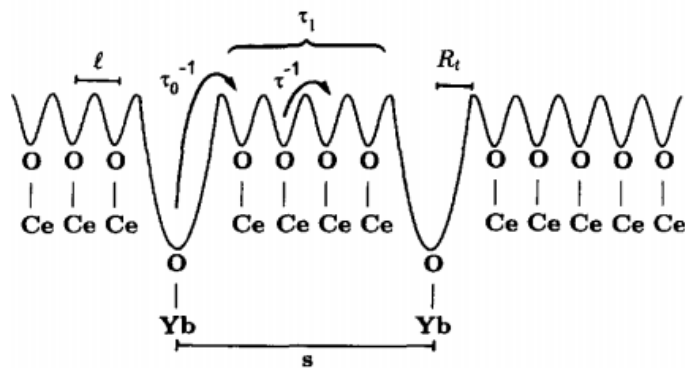
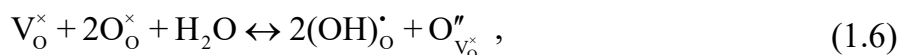


Рисунок 1.15 – Схематичное представление ловушек протонов в акцепторно-допированном сложном оксиде  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{2,975}$  [112]

Присутствие в акцепторно-допированных системах ловушек протонов негативно влияет на транспортные свойства. Поскольку ионы допантов способны создавать потенциальные ямы и барьеры для протонов, они довольно значительно ухудшают диффузионную способность протонов [134].

### 1.9 Протонный транспорт в системах со структурным разупорядочением

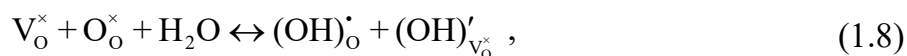
В кристаллической решётке систем со структурным разупорядочением, как отмечалось ранее, отсутствует часть атомов в регулярных позициях. В подобных системах, в отличие от кислород-дефицитных фаз с примесным разупорядочением, механизм инкорпорирования молекул воды однозначно не ясен. На данный момент существует несколько подходов к описанию этого процесса. Наиболее часто для описания используется следующее квазихимическое уравнение [135]:



где  $O_{V_o}^{\prime\prime}$  – атом кислорода в позиции структурной кислородной вакансии. Стоит отметить, что в данном случае предполагается диссоциация инкорпорированных молекул воды на два протона и анион кислорода, что в действительности оказывается маловероятным [136]; в подавляющем большинстве случаев диссоциация молекул воды осуществляется с образованием протона и гидроксид-аниона. В таком случае процессу, который описывается данным квазихимическим уравнением, должен предшествовать дополнительный этап – переход кислородного аниона из регулярной позиции в незанятый узел кристаллической решётки [137, 138]:



В рамках иного возможного механизма инкорпорирования молекул воды рассматривается формирование неэквивалентных протонсодержащих групп. Локализация протона происходит на анионе кислорода в регулярной позиции, а гидроксид-анион встраивается в структурную вакансию кислорода [137]. Данный процесс можно представить с помощью квазихимического уравнения:



где  $(OH)_{V_o}^{\prime}$  – гидроксид-анион в позиции структурной вакансии кислорода.

Для соединений со структурным разупорядочением кислородной подрешётки характерно наличие в структуре координационно ненасыщенных катионов. В случае перовскитоподобных систем это означает существование в кристаллической решётке полиэдров, отличных от октаэдров, – тетраэдров, плоских квадратов или квадратных пирамид. При диссоциативном инкорпорировании молекул воды возможно достраивание подобных полиэдров до октаэдров с участием внедряющихся в кристаллическую структуру гидроксильных групп (рисунок 1.16).

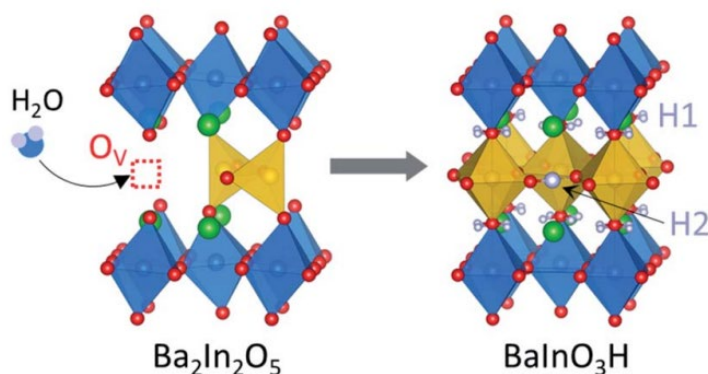


Рисунок 1.16 – Схематичное представление инкорпорирования молекул воды в кристаллическую структуру кислород-дефицитного сложного оксида  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [139]

Исследования, посвящённые изучению протонного транспорта в оксидных материалах со структурным разупорядочением, весьма немногочисленны. Одним из первых соединений со структурным разупорядочением кислородной подрешётки, для которого была исследована возможность протонного переноса, являлся перовскитоподобный сложный оксид  $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $\text{SrSr}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ ). В данном соединении концентрация структурных вакансий кислорода составляет  $[V_{\text{O}}^{\times}] = 0,25$  на формульную единицу  $\text{ABO}_{2,75}$ . Было установлено, что  $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  способно к проявлению протонного транспорта в атмосферах с высокими парциальными давлениями водяных паров [140]. Другими примерами сложных оксидов с таким же содержанием структурных вакансий кислорода являются  $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$ ,  $\text{BaIn}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_{2,75}$  и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ . Данные материалы характеризуются структурой простого или двойного кубического перовскита и способны к проявлению протонной проводимости [141–143].

Наиболее подробно изученным соединением со структурным разупорядочением кислородной подрешётки является индат бария, обладающий структурой браунмиллерита [138, 144–146]. В нём на формульную единицу  $\text{ABO}_{2.5}$  приходится  $[V_{\text{O}}^{\times}] = 0,5$  структурных вакансий кислорода. Было показано, что  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  характеризовался некоторой долей протонного переноса в атмосферах с повышенной влажностью [138]. Большая часть исследований, посвящённых индату бария, направлена на модифицирование исходной матрицы с целью стабилизации более высокопроводящей кубической модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , устойчивой для матричного соединения лишь при высоких температурах [147, 148]. На рисунке 1.17 показаны температурные зависимости электропроводности соединения  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  в атмосфере сухого и влажного воздуха. При температуре около  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  можно наблюдать резкое увеличение электропроводности вследствие фазового перехода, при котором образуется кубическая модификация  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Вклад протонного переноса для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  проявлялся при температуре ниже  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

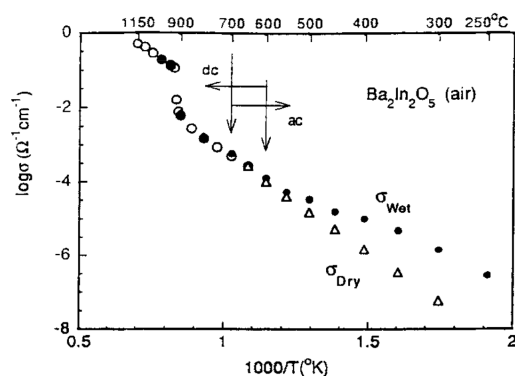


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости электропроводности соединения  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  в атмосфере сухого и влажного воздуха [138]

Большой интерес к индату бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , а также материалам на его основе в том числе связан с координационной лабильностью катиона  $\text{In}^{3+}$ . Трёхвалентный индий способен образовывать устойчивые координационные полиэдры с различными координационными числами. Так, в орторомбической модификации  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  индий (III) характеризуется  $\text{КЧ}=4$ , а в кубической модификации –  $\text{КЧ}=6$  [149]. Октаэдрической координацией индий (III) также обладает в ряде двойных перовскитоподобных сложных оксидов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , например, в  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [150]. В работе было установлено, что данное соединение способно к протонному



переносу (рисунок 1.18). Для соединения наблюдался отклик на смену влажности атмосферы – при температуре ниже 600 °С электропроводность во влажном воздухе была выше, чем в сухом. Однако различия в значениях проводимости относительно невелики – при температуре около 300 °С разница составляла менее одного порядка.

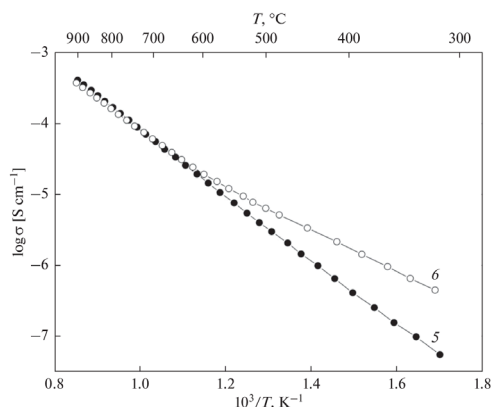
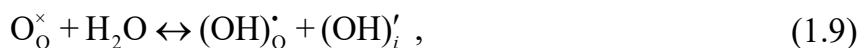


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости электропроводности соединения Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> в атмосфере сухого (5) и влажного (6) воздуха [150]

### 1.10 Протонный транспорт в слоистых системах и системах со структурой когерентного срастания

Среди слоистых перовскитоподобных систем фазы Раддлсдена-Поппера наиболее широко исследованы как протонные проводники. Стоит также отметить, что долгое время фазы Раддлсдена-Поппера изучались как электронные проводники; работы по исследованию протонного переноса в подобных системах появились недавно. Особенностью данных фаз является возможность образования дефектов типа межузельного кислорода [151]. Как следствие, при диссоциативном инкорпорировании молекул воды из газовой фазы происходит формирование протонных дефектов типа межузельных гидроксильных групп, имеющих эффективный отрицательный заряд и находящихся в слоях каменной соли (рисунок 1.19) [152–154]. Протоны при этом локализуются на анионах кислорода в перовскитном слое. Этот процесс можно описать квазихимическим уравнением:



где (OH)<sub>i</sub><sup>'</sup> – гидроксид-анион в межузельном пространстве. Согласно расчётам, в фазах Раддлсдена-Поппера существует два направления миграции протонов:

межслоевой, то есть проходящий через два соседних слоя АО, и внутрислоевой [155]. Межслоевой перенос характеризуется высоким значением энергии активации – более 3,5 эВ – и фактически не оказывает вклада в миграцию протонов. Для протонного переноса внутри слоёв характерна существенно меньшая энергия активации; протекание данного процесса осуществляется по механизму Гроттуса [156].

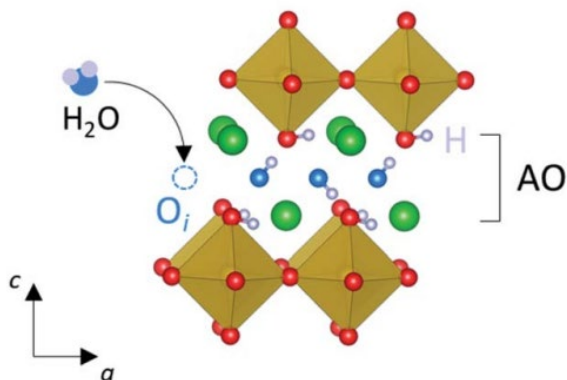


Рисунок 1.19 – Схематичное представление инкорпорирования молекул воды в кристаллическую структуру фаз Раддлесдена-Поппера [139]

Протонный перенос изучался в фазах Раддлесдена-Поппера с различным количеством блоков в перовскитных слоях. Примерами протонпроводящих фаз с  $n=1$  являются твёрдые растворы  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [157] и  $\text{BaNd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_{4x/2}$  ( $M=\text{In}, \text{Sc}$ ) [158, 159]. На рисунке 1.20 в качестве примера представлены температурные зависимости электропроводности фазы  $\text{BaNd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$  в атмосфере сухого и влажного воздуха.

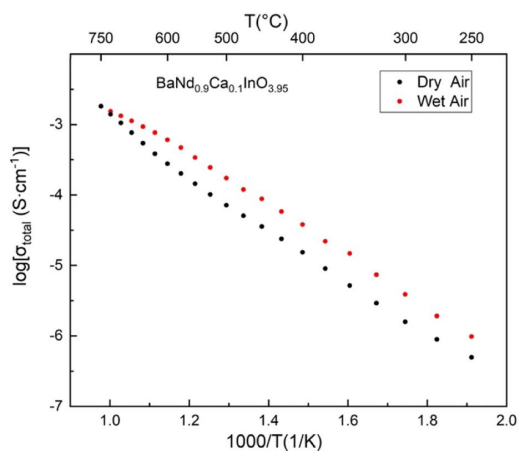


Рисунок 1.20 – Температурные зависимости электропроводности фазы  $\text{BaNd}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$  в атмосфере сухого и влажного воздуха [158]

Фазы Диона-Якобсона, структурно довольно схожие с фазами Раддлесдена-Поппера, были изучены на предмет протонного транспорта, однако количество исследований в настоящее время невелико. В частности, было установлено появление вклада протонной проводимости в атмосферах с повышенной влажностью для фаз состава  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  [160] и  $\text{ACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ) [161]. На текущий момент нет сведений о том, чтобы фазы Ауривиллиуса были способны к протонному переносу. В немногочисленных исследованиях данные фазы изучались только как кислород-ионные проводники [162, 163].

Протонный транспорт в соединениях со структурой когерентного срастания практически не изучен. На момент выполнения работы существовала лишь одна публикация, в которой для соединений состава  $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $M=\text{Dy, Er, Tm, Yb, Lu}$ ) исследовалась возможность протонного переноса [7]. Возможность инкорпорирования молекул воды в подобных сложнооксидных материалах обусловлена наличием в кристаллической структуре кислород-дефицитных слоёв  $\text{BaO}[\text{V}_\text{O}^\times]_2$  (рисунок 1.21).

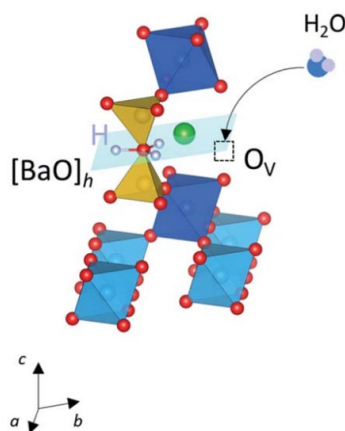


Рисунок 1.21 – Схематичное представление инкорпорирования молекул воды в кристаллическую структуру  $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [139]

Соединения  $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $M=\text{Dy, Er, Tm, Yb, Lu}$ ) характеризуются весьма высокими значениями электропроводности, сопоставимыми с известными на данный момент наиболее высокопроводящими сложнооксидными протонными проводниками – акцепторно-допированными цирконатами и цератами щелочноземельных металлов [7]. При этом остаётся неясной зависимость электропроводности от природы

входящего в состав соединения редкоземельного металла. Так, наиболее высокие значения электропроводности наблюдались для иттербийсодержащего состава  $Ba_5Yb_2Al_2ZrO_{13}$ , а наиболее низкие – для соединения с лютецием, находящимся в периодической системе непосредственно после иттербия; при этом соединения с предшествующими иттербию диспрозием, эрбием и туллийем характеризовались промежуточными значениями проводимости (рисунок 1.22).

Непонятным также пока остаётся механизм миграции протонов и, в частности, низкие значения энергии активации протонного переноса в данных соединениях [164]. Высказывалось предположение, что в данных соединениях транспорт протонов осуществляется преимущественно через кислород-дефицитные слои [7]. Однако в недавнем исследовании, основанном на расчётах методом теории функционала плотности и молекулярно-динамическом моделировании, было показано, что энергетически более предпочтительной является внутрислоевая миграция в перовскитных слоях; межслоевая миграция протонов, в которой задействованы кислород-дефицитные слои, характеризуется более высоким энергетическим барьером [165].

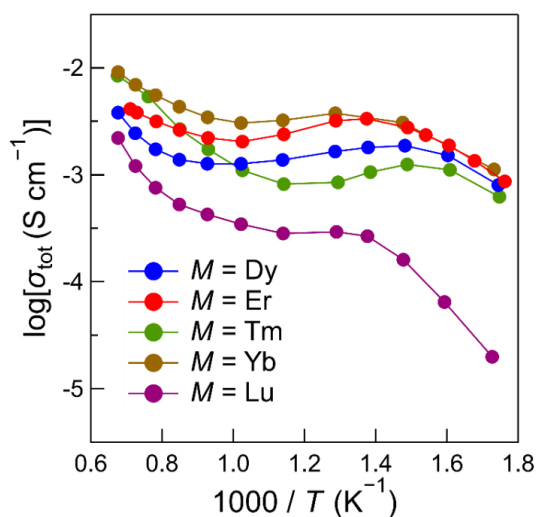


Рисунок 1.22 – Температурные зависимости общей электропроводности соединений состава  $Ba_5M_2Al_2ZrO_{13}$  ( $M=Dy, Er, Tm, Yb, Lu$ ) в атмосфере влажного воздуха ( $p_{H_2O}=0,02$  атм) [7]

## ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сложнооксидные протонные проводники являются весьма широко изучаемыми объектами. Они рассматриваются как перспективные материалы для твёрдых электролитов в водородных топливных элементах. На данный момент не найдено материала, обладающего комплексом необходимых характеристик, и материаловедческая задача, связанная с поиском обладающих необходимым набором свойств материалов, остаётся актуальной. Подобные материалы должны характеризоваться высокими значениями протонной проводимости при относительно невысоких температурах, обладать термодинамической стабильностью, хорошей спекаемостью и рядом иных важных характеристик.

При анализе литературы можно заключить, что основная часть исследований сфокусирована на акцепторно-допированных перовскитах, в частности, цератах и цирконатах щелочноземельных металлов. Однако невысокая химическая стабильность цератов и зачастую низкие керамические характеристики цирконатов оказывают негативное влияние на перспективы коммерциализации устройств, основанных на данных материалах. Иные классы протонных проводников – сложные оксиды со структурным разупорядочением и слоистые системы на текущий момент малоисследованы. По известным в настоящее время результатам, данные вещества характеризуются более низкими транспортными характеристиками, чем акцепторно-допированные перовскиты. Однако ввиду ряда особенностей данных систем они представляют научный интерес, и разработка стратегий модификации подобных соединений является перспективным направлением исследований.

Ещё в меньшей степени исследованы соединения со структурой когерентного срастания. Несмотря на то, что недавно была обнаружена способность данных систем к протонному переносу, а транспортные характеристики оказались сопоставимыми с наиболее высокопроводящими акцепторно-допированными перовскитами, исследования на данную тему не получили какого-либо существенного развития. Соединения со структурой когерентного срастания ввиду высоких электрохимических характеристик являются крайне перспективными объектами исследований. На данный момент остаются неясными закономерности массо- и электропереноса в данных системах, нет данных о факторах, влияющих на различные

физико-химические свойства. Отсутствие соответствующей информации усложняет как поиск новых соединений, обладающих необходимыми свойствами, так и формирование стратегий модификации уже известных веществ.

На основании вышеизложенного была поставлена следующая цель – установление закономерностей влияния состава и кристаллохимических характеристик на транспортные свойства перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания при изучении физико-химических свойств сложнооксидных материалов  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Данные твёрдые растворы были выбраны для изучения влияния химической природы допанта и анионного дефицита на физико-химические свойства. Два индивидуальных соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  были выбраны с целью исследования влияния на физико-химические свойства типов структурных блоков. Для осуществления цели работы были сформулированы задачи:

1. Получение индивидуальных соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , а также твёрдых растворов  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ),  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ); установление закономерностей изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от природы и концентрации допанта;
2. Изучение химической устойчивости полученных веществ по отношению к действию водяных паров и оксида углерода (IV);
3. Установление влияния природы и концентрации допанта, а также структурных блоков на форму кислородно-водородных групп и концентрацию протонов в сложных оксидах со структурой когерентного срастания;
4. Исследование закономерностей изменения транспортных характеристик (общей и парциальных проводимостей, чисел переноса) сложных оксидов со структурой когерентного срастания от концентрации и природы допанта, а также типа структурных блоков при варьировании температуры, парциальных давлений кислорода и паров воды;
5. Установление корреляции между химическим составом, размерными характеристиками, природой структурных блоков и физико-химическими свойствами исследуемых сложных оксидов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Методика синтеза

Синтез всех исследованных образцов проводился классическим твердофазным методом. В качестве исходных соединений были использованы карбонаты и оксиды металлов. Исходные реагенты с целью удаления адсорбированных веществ предварительно прокаливались; режимы их температурной обработки, а также квалификация представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика и режимы предварительной термообработки исходных соединений

Название вещества	Формула вещества	Квалификация	Режим термообработки
Оксид алюминия	$Al_2O_3$	ос.ч. 12-3	900 °С, 4 ч
Оксид иттрия	$Y_2O_3$	ос.ч.	1000 °С, 4 ч
Оксид циркония	$ZrO_2$	ос.ч. 9-2	800 °С, 4 ч
Оксид индия	$In_2O_3$	ос.ч. 12-3	600 °С, 4 ч
Карбонат бария	$BaCO_3$	ос.ч. 7-4	600 °С, 4 ч

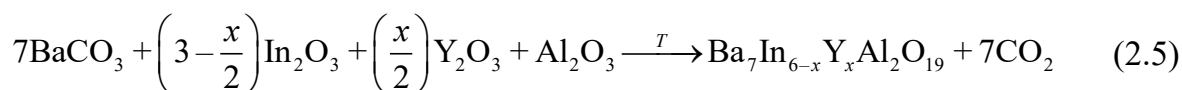
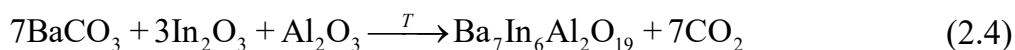
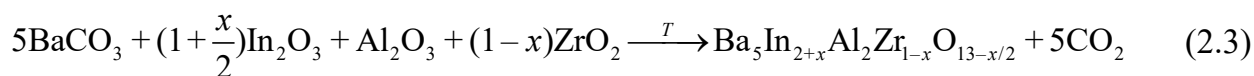
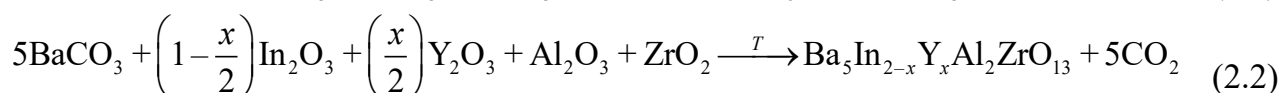
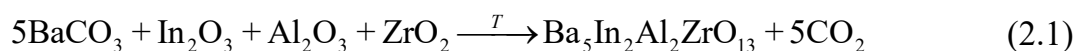
Взятие навесок предварительно осушенных исходных веществ производилось на аналитических весах ALC-210d4 (ACCULAB, Германия) с точностью  $\pm 1 \times 10^{-4}$  г. Ввиду высокой гигроскопичности карбонат бария взвешивался в бюксах известной массы с притёртыми крышками.

Смешанные в стехиометрических соотношениях исходные вещества перетирались в течение 60 минут в среде этилового спирта, после чего подвергались термообработкам. Синтез осуществлялся в атмосфере воздуха при ступенчатом повышении температур. После каждой термообработки образцы подвергались гомогенизации в среде гексана в течение 60 минут; гексан был выбран в качестве среды с целью предотвращения возможного гидролиза образцов. Перед температурными обработками, производимыми при температурах выше 1100 °С, с целью сохранения заданных стехиометрических составов образцы компактировались в брикеты методом холодного изостатического прессования при давлении 3–4 МПа. Режимы синтеза исследованных сложных оксидов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режимы синтеза исследованных веществ

Вещество	Стадия			
	1	2	3	4
$Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1100 °С, 24 часа	1200 °С, 48 часов
$Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ (0,1≤x≤0,6)	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1100 °С, 24 часа	1200 °С, 48 часов
$Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ (0,05≤x≤0,20)	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1100 °С, 24 часа	1200 °С, 48 часов
$Ba_7In_6Al_2O_{19}$	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1100 °С, 72 часа	–
$Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ (0,05≤x≤0,30)	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1100 °С, 72 часа	–

Протекавшие твердофазные реакции можно было представить с помощью следующих уравнений:



## 2.2 Подготовка полученных образцов к исследованиям

Поскольку исследованные вещества рассматривались как потенциальные протонные проводники, важной задачей было получение их осушенных форм, не содержащих в своей структуре инкорпорированных молекул воды, а также гидратированных форм, в которых молекулы воды присутствовали.

Осушенные формы исследованных материалов были получены выдерживанием



образцов в атмосфере воздуха, циркулировавшего через стеклянные трубки, содержавшие оксид фосфора (V)  $P_2O_5$  ( $p_{H_2O}=3,5 \times 10^{-5}$  атм), в течение 12 часов при температуре 1000 °С и последующей закалкой до комнатной температуры. Для предотвращения карбонизации образцов воздух предварительно был очищен от оксида углерода(IV) с помощью циркуляции через склянки Тищенко, наполненные аскаритом – асбестом, пропитанным расплавом гидроксида натрия. Получение гидратированных форм веществ осуществлялось путём выдерживания образцов в атмосфере с высоким значением парциального давления водяных паров; процесс гидратации осуществлялся при охлаждении образцов с температуры 1000 °С до 220 °С со скоростью охлаждения 1 °С/мин и изотермической выдержкой при 220 °С в течение 12 часов. Значение определённого парциального давления паров воды достигалось барботированием воздуха через склянки Дрекслея, содержавшие насыщенный водный раствор бромида калия  $KBr$  ( $p_{H_2O}=1,92 \times 10^{-2}$  атм); для предотвращения процессов карбонизации образцов в системе также присутствовала склянка Дрекслея с 30 % водным раствором гидроксида натрия  $NaOH$ , предшествовавшая сосуду с раствором бромида калия.

Получение керамических образцов исследованных веществ производилось методом холодного изостатического прессования при давлении 8–9 МПа. Перед прессованием порошкообразные вещества смешивались с раствором натурального каучука в бензине, выполнявшего роль пластификатора, в массовом соотношении 9:1. Спрессованные образцы подвергались спеканию при высоких температурах. Спекание  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) проводилось при температуре 1350 °С в течение 48 часов. Термообработка  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) осуществлялась при температуре 1250 °С в течение 48 часов.

### **2.3 Рентгенографический анализ**

Метод порошковой рентгеновской дифракции использовался для контроля фазового состава образцов, а также для исследования их кристаллической структуры. Анализу подвергались как осушенные, так и гидратированные формы изучавшихся сложных оксидов. Исследования проводились с помощью дифрактометра ARL EQUINOX 3000 (Thermo Fisher Scientific, США) при комнатной температуре.

Измерения осуществлялись при использовании  $\text{CuK}\alpha$ -излучения; напряжение на трубке составляло 40 кВ, значение силы тока – 40 мА. Съёмка проводилась в диапазоне углов  $2\theta$  10–90 ° с шагом 0,024 ° и экспозицией 1 секунда на точку.

Анализ фазового состава проводился с использованием программного обеспечения Match! 3 с интегрированной кристаллографической базой данных PDF-2. Нахождение параметров элементарных ячеек исследованных сложных оксидов осуществлялось с помощью программного обеспечения Celref. Уточнение кристаллической структуры производилось методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [166] с использованием программного пакета FullProf. При осуществлении полнопрофильного анализа критериями качества уточнения служили следующие факторы сходимости:

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}}, \quad (2.6)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}}, \quad (2.7)$$

$$R_F = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2}}, \quad (2.8)$$

где  $R_p$  – профильный фактор,  $R_{wp}$  – взвешенный профильный фактор,  $R_{exp}$  – ожидаемый фактор,  $y_{io}$  и  $y_{ic}$  – значения экспериментальной и вычисленной интенсивностей в  $i$ -той точке,  $w_i$  – весовой множитель,  $N$  – количество экспериментальных точек,  $P$  – количество уточняемых параметров. Визуализация кристаллических структур производилась с помощью программного обеспечения VESTA.

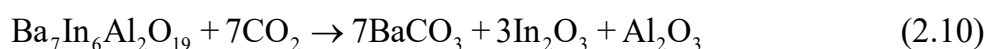
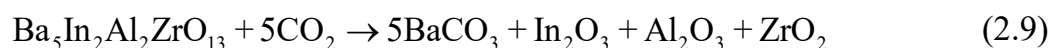
#### 2.4 Исследование морфологии поверхности и катионного состава образцов

Морфология поверхности образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ осуществлялся с использованием предварительно осушенных порошковых образцов сложных оксидов. Исследования производились на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 (Tescan, Чешская Республика). Съёмка осуществлялась при напряжении 20 кВ во вторичных и обратноотражённых электронах; рабочее расстояние составляло 15 мм.

Определение катионного состава производилось на осушенных керамических образцах исследованных веществ с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (ЭДС). Исследования были проведены при использовании анализатора AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Великобритания). Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

## 2.5 Исследования химической устойчивости полученных веществ

Все полученные образцы изучались на предмет устойчивости к процессу карбонизации. Поскольку в состав исследованных сложнооксидных материалов входили простые оксиды, имевшие основной или амфотерный характер, полученные вещества потенциально способны были распадаться под действием находящегося в составе воздуха оксида углерода (IV), обладающего кислотной природой. Так, в случае соединений  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ , соответственно, теоретически возможны следующие реакции взаимодействия с оксидом углерода (IV):



Для исследования химической устойчивости полученных сложных оксидов порошковые образцы выдерживались в токе оксида углерода (IV) ( $p_{CO_2} = 1$  атм) при температуре 600 °С в течение разного времени (суммарно 48 часов). После каждой выдержки в атмосфере оксида углерода (IV) образцы исследовались методом рентгенофазового анализа.

## 2.6 Исследование форм кислородно-водородных группировок

Для определения форм кислородно-водородных групп в гидратированных формах исследованных веществ использовался метод инфракрасной (ИК) спектрометрии. Спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance при температуре 25 °С. Анализ проводился в диапазоне частот 400–4000  $cm^{-1}$  с использованием предварительно гидратированных порошкообразных образцов. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ИЕНиМ УрФУ.

## 2.7 Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования

Термогравиметрический анализ керамических образцов исследованных сложных оксидов производился с целью изучения процессов инкорпорирования данными веществами паров воды из газовой фазы, а также определения концентрации протонных дефектов в гидратированных формах образцов. Исследования проводились в токе влажного аргона на термовесах Pyris 1 TGA (PerkinElmer, США). Контроль значений парциального давления водяных паров осуществлялся с помощью датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США). Анализ производился по следующей методике: сперва образцы нагревались до 1000 °С со скоростью нагрева 1 °С в минуту, затем подвергались выдержке при температуре 1000 °С в течение 12 часов, после чего охлаждались до 25 °С со скоростью охлаждения 1 °С в минуту. С целью устранения влияния на процессы гидратации адсорбционной воды, а также для определения температурных интервалов, соответствовавших исследованным процессам, в расчётах использовались данные, полученные при охлаждении образцов.

Также термогравиметрический анализ предварительно гидратированных образцов проводился на термовесах TG STA 409 PC (Netzsch, Германия), совмещённых с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия). В данном случае одновременно с термогравиметрическими измерениями проводился анализ отходящих газов. Использование метода масс-спектрометрии позволяло определить, какими процессами обуславливалось изменение массы исследованных образцов. Измерения проводились при нагревании в температурном интервале 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С в минуту в атмосфере аргона.

## 2.8 Исследование оптических свойств

Метод спектрометрии диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области спектра использовался для определения значений оптической ширины запрещённой зоны  $E_g$  исследованных образцов. Измерения были проведены для осушенных порошкообразных образцов при температуре 25 °С с использованием спектрофотометра Shimadzu 2450 UV-vis (Shimadzu Corporation, Япония) с интегрирующей сферой ISR-2200; в качестве эталона применялся сульфат бария  $BaSO_4$ . Измерения производились с интервалом 0,5 нм при ширине спектральной щели 2 нм. Полученные спектры диффузного отражения были преобразованы в  $F(R)$ -

функцию, пропорциональную коэффициенту поглощения электромагнитного излучения, с помощью уравнения Кубелки-Мунка [167]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2.11)$$

где  $R$  – коэффициент поглощения электромагнитного излучения.

Для расчёта значений ширины запрещённой зоны использовался метод Тауца [168], который устанавливает соотношение между коэффициентом поглощения  $\alpha$  [в данном случае  $F(R)$ ] и энергией падающих фотонов  $h\nu$ :

$$(\alpha \times h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (2.12)$$

где  $A$  – константа, зависящая от вероятности перехода;  $n$  – величина, характеризующая процесс поглощения излучения и принимающая значения 2 или  $1/2$  для прямых и непрямых разрешённых переходов, соответственно. Ширина запрещённой зоны определялась как участок на оси абсцисс, отсекаемый линией, представлявшей собой аппроксимацию линейного участка полученной зависимости. Исследования были выполнены совместно с к.х.н. Власовым М.И. (ИВТЭ УрО РАН)

## 2.9 Оценка плотности керамики

Для оценки плотности керамических образцов использовалось отношение объёмной плотности к рентгенографической. Значения объёмной плотности были получены методом гидростатического взвешивания. Образцы предварительно подвергались тщательной осушке, после чего определялась их масса. Осушенные образцы помещали на 24 часа в химически инертную для исследованных веществ среду (керосин), после чего проводили гидростатическое взвешивание – определение массы образцов в керосине. Затем после извлечения образцов из керосина и удаления излишек жидкости с поверхности образцов производилось третье определение массы; в данном случае керосином оказывались заполнены открытые поры образцов. Величины объёмной плотности  $\rho_{об}$  рассчитывались из уравнения:

$$\rho_{об} = \rho_{ж} \frac{m_1}{m_3 - m_2}, \quad (2.13)$$

где  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости,  $m_1$  – масса осушенного образца,  $m_2$  – масса образца, погружённого в керосин, и  $m_3$  – масса образца, извлечённого из керосина.

Значения рентгенографической плотности  $\rho_{\text{теор}}$  вычислялись по формуле:

$$\rho_{\text{теор}} = \frac{ZM}{N_A V}, \quad (2.14)$$

где  $Z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке,  $M$  – молярная масса формульной единицы вещества,  $N_A$  – число Авогадро,  $V$  – объём элементарной ячейки. Величины относительной плотности  $\rho_{\text{отн}}$  полученных керамических образцов определялись как отношение объёмной плотности к рентгенографической:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{об}}}{\rho_{\text{теор}}} \times 100\% \quad (2.15)$$

Результаты определения относительной плотности полученных керамических образцов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Значения относительной плотности керамических образцов исследованных сложных оксидов

Вещество	$\rho_{\text{отн}}, \%$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	72,49
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	75,44
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	72,95
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	72,62
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	73,22
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	71,08
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$	74,13
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$	73,57
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$	74,36
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	79,73
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	81,60
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	81,55
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	80,28
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	80,01
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,25}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	81,89

Относительная плотность  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ), а также  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) находилась в диапазоне 70–75 %; какой-

либо чёткой закономерности между содержанием допанта и величиной относительной плотности не прослеживалось. Несколько более высокими значениями относительной плотности характеризовались керамические образцы состава  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$  и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,25$ ) – для них  $\rho_{отн}$  составляла в среднем ~80 %. В целом, величины относительной плотности всех исследованных образцов были довольно близки между собой, ввиду чего пористость образцов не могла оказать влияния на различия в транспортных свойствах веществ; разница в электрических характеристиках определялась только природой исследованных веществ.

## 2.10 Исследование транспортных свойств

Транспортные свойства исследованных сложных оксидов изучались на керамических образцах. Перед проведением измерений торцевые поверхности керамических образцов шлифовались наждачной бумагой и покрывались электродами, представлявшими собой пасту из сплава палладия и серебра и полученными по методике [169]. Вжигание электродов в керамические образцы производилось в атмосфере сухого воздуха при температуре 900 °С в течение 4 часов.

Изучение транспортных свойств проводилось методом импедансной спектроскопии. В основе данного метода лежит измерение полного сопротивления системы на переменном токе – импеданса – в широком диапазоне частот электрического тока. Импеданс системы  $Z^*(\omega)$  включает в себя действительную и мнимую части сопротивления:

$$Z^*(\omega) = ReZ - i \times ImZ, \quad (2.16)$$

где  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ ),  $f$  – частота электрического тока,  $ReZ$  – действительная часть сопротивления,  $ImZ$  – мнимая часть сопротивления,  $i$  – мнимая единица ( $i = \sqrt{-1}$ ) [170]. При последовательном соединении сопротивления и ёмкости значение полного сопротивления определяется следующим выражением:

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = R - \frac{i}{\omega C}, \quad (2.17)$$

где  $R$  – электрическое сопротивление,  $C$  – электрическая ёмкость.

В случае параллельного соединения ёмкости и сопротивления методом сложения обратных величин омического и ёмкостного сопротивлений определяется

адмиттанс  $A^*$  – величина, обратная импедансу, которая также разделяется на действительную и мнимую компоненты. Импеданс в данном случае можно представить следующим выражением:

$$Z^*(\omega) = (A^*)^{-1} = \left( \frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - R \frac{i\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.18)$$

Обычно графическая зависимость  $Z^*(\omega)$  представляется в координатах Найквиста [ $ImZ=f(ReZ)$ ], однако существуют и иные способы представления данных [171, 172]. Графическое представление импеданса в координатах Найквиста называется годографом или спектром импеданса. В самом простом случае при параллельном соединении ёмкости и сопротивления годограф представляет собой окружность с центром, лежащим на оси  $ReZ$ , а при их последовательном соединении – луч, проходящий параллельно оси  $ImZ$ .

При построении годографов импеданса реальных объектов часто оказывается, что наблюдаемые полуокружности смещены вниз. Данное смещение можно смоделировать при помощи замены на схеме электрической ёмкости элементом постоянного сдвига фазы с двумя параметрами  $CPE$  и экспоненциальным фактором  $n$ . В данном случае вводится сопротивление элемента постоянного сдвига фазы  $X_{CPE}$ , которое можно представить выражением:

$$X_{CPE} = \frac{1}{CPE(i\omega)^n} = \frac{\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{CPE\omega^n} - i \frac{\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{CPE\omega^n} \quad (2.19)$$

Одним из широко используемых методов обработки экспериментальных данных, полученных импедансной спектроскопией, является создание структурной модели исследуемого образца и построение соответствующей эквивалентной схемы, которая бы отражала протекающие в системе электрохимические процессы. В данном методе исследуемая система рассматривается как совокупность элементов, находящихся между собой в некоторой взаимосвязи. Входящие в систему элементы (электрическое сопротивление, электрическая ёмкость и т.д.) по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам [173]. В данной работе ввиду изучения поликристаллических образцов обработка экспериментальных данных производилась в предположении «блочной-слоевой» модели исследованных



образцов [174]. В рамках данной модели исследуемые объекты упрощённо рассматриваются как совокупность равномерно расположенных одинаковых по размеру кристаллитов кубической формы, полностью разделённых однородной межзёрненной фазой [175]. Также принимается, что электрические характеристики объёма кристаллических зёрен существенно отличаются от свойств границ зёрен. В таком случае для поликристаллических образцов мнимую и действительную части импеданса можно выразить следующим образом:

$$ReZ = \frac{R_{об}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{об}}\right)^2} + \frac{R_{гз}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{гз}}\right)^2} + \frac{R_{эл}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{эл}}\right)^2}, \quad (2.20)$$

$$ImZ = \frac{R_{об} \left(\frac{\omega}{\omega_{об}}\right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{об}}\right)^2} + \frac{R_{гз} \left(\frac{\omega}{\omega_{гз}}\right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{гз}}\right)^2} + \frac{R_{эл} \left(\frac{\omega}{\omega_{эл}}\right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{эл}}\right)^2}, \quad (2.21)$$

где  $R_{об}$ ,  $R_{гз}$  и  $R_{эл}$  – сопротивления объёма кристаллических зёрен, границ зёрен и электродов, соответственно;  $\omega_{об}$ ,  $\omega_{гз}$ , и  $\omega_{эл}$  – угловые частоты, характеризующие электрохимические процессы, протекающие в объёме зёрен, на границах зёрен и на электродах, соответственно. Эквивалентная схема, соответствующая данной модели, представлена на рисунке 2.1;  $CPE_{об}$ ,  $CPE_{гз}$ , и  $CPE_{эл}$  – элементы постоянного сдвига фазы, характеризующие электрохимические процессы, протекающие в объёме зёрен, на границах зёрен и на электродах, соответственно.

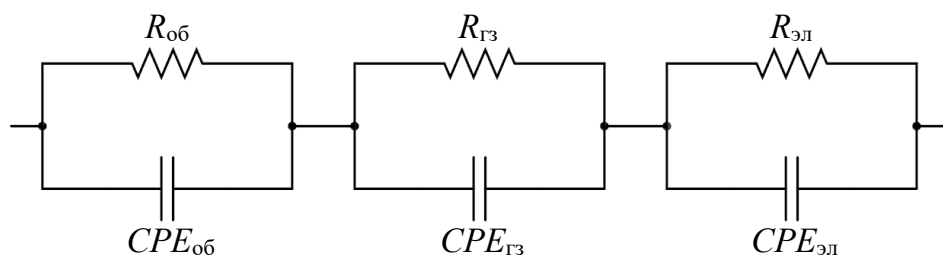


Рисунок 2.1 – Эквивалентная схема, соответствующая рассматриваемой модели

Исследования образцов методом импедансной спектроскопии проводились в двухконтактной ячейке с использованием измерителя импеданса Elins Z-3000X (Элинс, Россия) в диапазоне частот  $10^2$ – $3 \times 10^6$  Гц. Измерения проводились в атмосферах сухого и влажного воздуха. Влажность газов задавалась методами, аналогичными описанным ранее. Значения парциального давления паров воды

контролировались при помощи датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США). Измерения осуществлялись при охлаждении в температурном интервале 260–900 °С со скоростью охлаждения 1 °С в минуту; съёмка спектров проводилась через каждые 20 °С. Температура установки задавалась терморегулятором ТП403 (Варта, Россия), погрешность измерений которого составляла  $\pm 2$  °С. Температура вблизи образца контролировалась с использованием термопары ПП и измерителя-регулятора 2ТРМ1 (ОВЕН, Россия). Обработка первичных данных, полученных методом импедансной спектроскопии, осуществлялась с помощью программного обеспечения ZView 2.

Вычисления значений удельной электропроводности  $\sigma$  образцов выполнялись в соответствии со следующей формулой:

$$\sigma = \frac{l}{SR_{об}}, \quad (2.22)$$

где  $l$  – высота образца,  $S$  – площадь поверхности образца. Значения объёмного сопротивления определялись при обработке результатов импедансной спектроскопии.

Для получения зависимостей проводимости от парциальных давлений кислорода использовались выносной кислородный насос и датчик, изготовленные на основе стабилизированного иттрием оксида циркония (IV). Исследования проводились в диапазоне парциальных давлений кислорода  $10^{-18}$ –0,21 атм в интервале температур 500–800 °С в сухой и влажной атмосферах. Температура установки задавалась терморегулятором «Варта» ТП703 (погрешность измерений не превышает  $\pm 2$  °С), контроль значений парциальных давлений кислорода осуществлялся регулятором Zirconia-M (Исследовательские технологии, Россия).

Протонные числа переноса в том числе определялись с использованием метода ЭДС [176–179]. В рамках данного метода производились измерения ЭДС гальванической ячейки следующего вида:



где в качестве твёрдого электролита использовались керамические образцы исследованных сложных оксидов.

При возникновении градиента парциального давления паров воды значение ЭДС цепи  $\mathcal{E}$  определяется следующим уравнением:

$$\mathcal{E} = -\frac{RT}{2F} \int \bar{t}_{\text{H}^+} d \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (2.24)$$

где  $\bar{t}_{\text{H}^+}$  – среднее значение протонных чисел переноса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $F$  – постоянная Фарадея,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальное давление паров воды. При небольших градиентах парциальных давлений водяных паров, согласно теореме о среднем значении подынтегральной функции, данное уравнение может быть преобразовано к виду:

$$\mathcal{E} = -\bar{t}_{\text{H}^+} \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p''_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (2.25)$$

где  $p'_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $p''_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальные давления паров воды в различных газовых пространствах ячейки. С помощью данного уравнения при известных значениях парциальных давлений можно рассчитать средние протонные числа переноса.

Градиент парциального давления паров воды при измерениях задавался с помощью подачи на разные стороны исследованного образца воздуха, пропущенного через насыщенный раствор бромида калия и хлорида лития LiCl ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0 \times 10^{-3}$  атм). Значения парциального давления паров воды контролировались при помощи датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США). Измерения были проведены в температурном диапазоне 500–800 °С; температура установки задавалась терморегулятором «Варта» ТП403. Разделение электродных пространств производилось тщательной шлифовкой и механическим прижатием керамических образцов; дополнительно осуществлялась герметизация с помощью пасты из смеси оксида алюминия и силикатного клея. Измерения ЭДС производились после установления в ячейке стационарного состояния; значения ЭДС фиксировались с использованием вольтметра В7–38. Для учёта возникавших в ячейке паразитных ЭДС, не зависевших от градиента парциального давления паров воды, предварительно проводили измерения в условиях равенства  $p'_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $p''_{\text{H}_2\text{O}}$ ; полученные таким образом значения ЭДС впоследствии вычитались из значений, полученных при задании градиента  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ .

## ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ, ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

### 3.1 Фазовый и элементный состав соединений $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и фаз на их основе

Методом твердофазного синтеза было получено индивидуальное соединение  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Матричное соединение  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  характеризовалось гексагональной структурой и описывалось пространственной группой  $P6_3/mmc$ . Значения параметров элементарной ячейки полученного образца  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  составили  $a=5,871(2)$  Å и  $c=24,445(7)$  Å, что хорошо согласовалось с полученными ранее данными [8]. Структуру соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  можно рассматривать как результат когерентного срастания двух блоков  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  и одного блока  $\text{BaZrO}_3$  вдоль кристаллографической оси  $c$  [8]. Рентгенограмма соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и его кристаллическая структура представлены на рисунках 3.1а и 3.1б, соответственно.

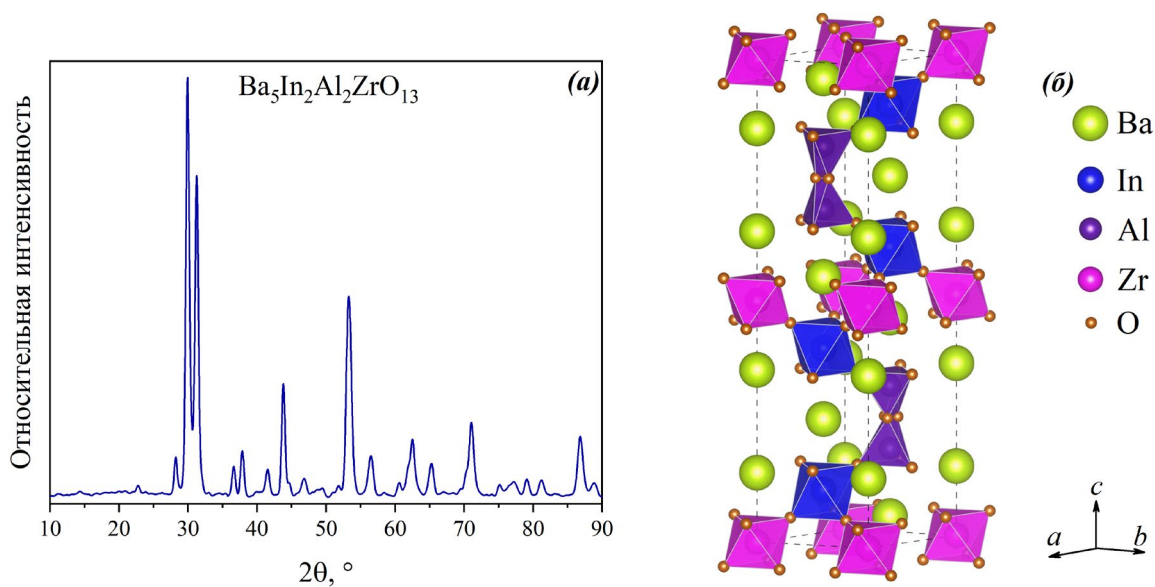


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма образца состава  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (а), кристаллическая структура  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (б)

На основе матричного соединения были получены иттрий-замещённые образцы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ). Методом рентгенографического анализа было установлено, что однофазными являлись образцы, концентрация допанта в которых находилась в интервале  $0,1 \leq x \leq 0,5$ . Также было определено, что полученные иттрий-замещённые фазы были изоструктурны матричному соединению; данные вещества характеризовались гексагональной структурой и описывались пространственной

группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . Процесс замещения индия (III) на иттрий можно представить с помощью следующего квазихимического уравнения:



где  $Y_{In}^{\times}$  – катион  $Y^{3+}$  в позиции трёхвалентного индия. Рентгенограммы осушенных образцов состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) представлены на рисунке 3.2

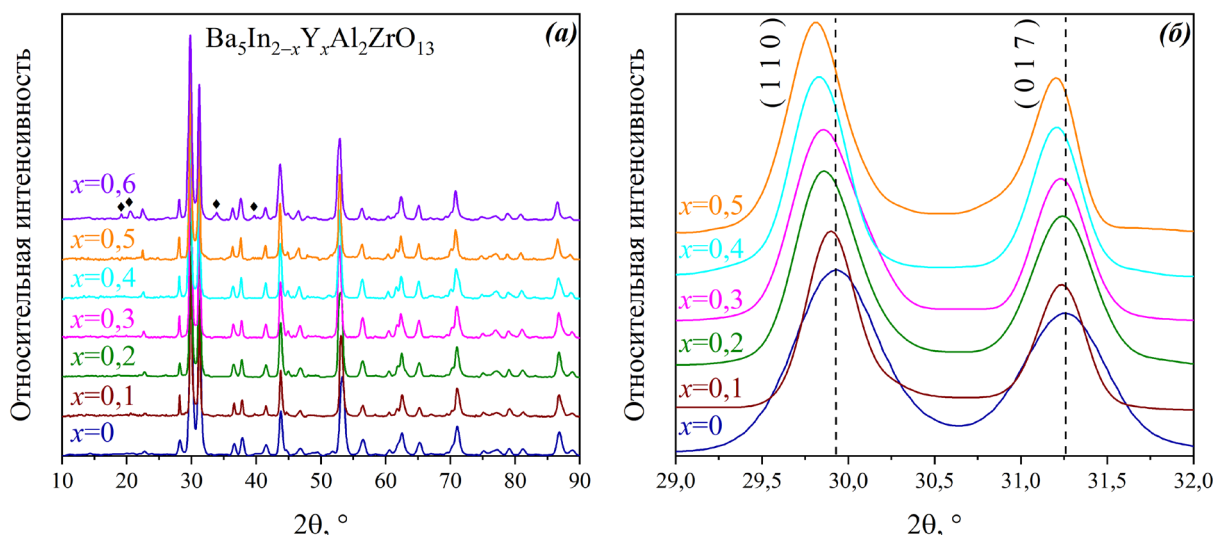


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы образцов состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) (а), при  $x=0,6$  символами отмечены пики, соответствовавшие примесным фазам; фрагменты рентгенограмм  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в интервале углов  $2\theta$  29–32 ° (б)

Как видно из рисунка 3.2а, рентгенограммы всех полученных образцов имели схожий вид. На рентгенограмме образца  $Ba_5In_{1,4}Y_{0,6}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,6$ ) наблюдались пики, соответствовавшие примесным фазам; данные пики сохранялись на рентгенограммах при повышении температур отжига образца. Из этого следует, что граница области гомогенности системы  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) при данном методе синтеза находилась в интервале  $0,5 \leq x < 0,6$ . Рисунок 3.2б содержит рентгенограммы фаз  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в интервале углов  $2\theta$  29–32 °, на которых представлены рефлексы (1 1 0) и (0 1 7). Повышение концентрации иттрия приводило к смещению положения рефлексов в область меньших углов  $2\theta$ , что было обусловлено увеличением параметров элементарной ячейки.

Рентгенограммы осушенной и гидратированной форм в сравнении показаны на рисунке 3.3 на примере фазы  $Ba_5In_{1,8}Y_{0,2}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,2$ ). Рентгенограммы обеих форм

характеризовались схожим видом; процессы гидратации-дегидратации не сопровождались появлением или исчезновением на рентгенограммах каких-либо рефлексов. При гидратации происходило незначительное смещение положений дифракционных пиков в сторону меньших углов  $2\theta$ . Таким образом, инкорпорирование рассматриваемыми веществами молекул воды в кристаллическую решётку приводило к незначительному росту параметров ячейки, изменения структурного типа при этом не осуществлялось.

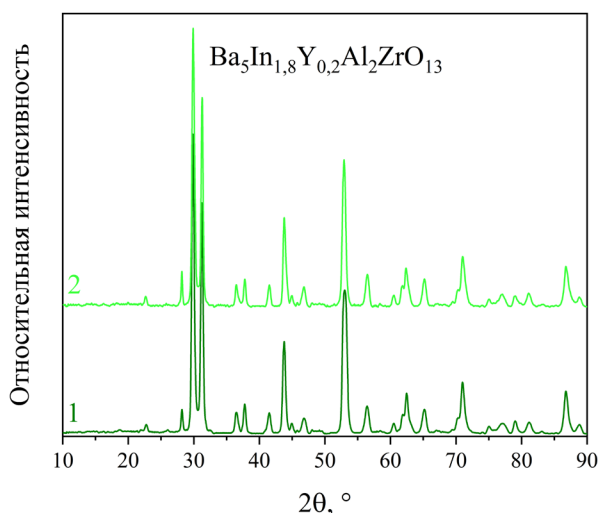


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы осушенной (1) и гидратированной (2) форм  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,2$ )

Таблицы 3.1 и 3.2 содержат значения параметров и объёма элементарных ячеек осушенных и гидратированных форм исследованных веществ, соответственно. Увеличение содержания иттрия сопровождалось монотонным возрастанием параметров, а также объёма элементарных ячеек. Данная зависимость согласовалась с соотношением ионных радиусов иттрия ( $r_{\text{Y}^{3+}}=0,90 \text{ \AA}$ , КЧ=6 [180]) и индия (III) ( $r_{\text{In}^{3+}}=0,80 \text{ \AA}$ , КЧ=6 [180]). Также в таблице 3.1 приведены значения свободного объёма ячейки  $V_{\text{св}}$  – величины, получаемой при вычитании из объёма элементарной ячейки объёма всех ионов, составляющих её; ионы в данном случае принимаются как жёсткие недеформируемые шары. Результат обработки рентгенограммы методом полнопрофильного анализа по Ритвельду на примере осушенного образца состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,3$ ) показан на рисунке 3.4.

Таблица 3.1 – Параметры, значения объёма и свободного объёма элементарных ячеек осушенных форм фаз состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

Вещество	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$V_{св}, \text{Å}^3$
$Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$	5,871(2)	24,445(7)	729,6(2)	252,2(7)
$Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$	5,874(8)	24,450(7)	730,8(0)	253,2(9)
$Ba_5In_{1,8}Y_{0,2}Al_2ZrO_{13}$	5,879(8)	24,458(3)	732,2(8)	254,6(1)
$Ba_5In_{1,7}Y_{0,3}Al_2ZrO_{13}$	5,885(2)	24,466(7)	733,8(5)	256,0(3)
$Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$	5,888(9)	24,475(3)	735,0(5)	257,0(5)
$Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$	5,892(7)	24,480(6)	736,1(6)	257,8(6)

Таблица 3.2 – Параметры и значения объёма элементарных ячеек гидратированных форм фаз состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

Вещество	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$	5,871(3)	24,445(9)	729,6(5)
$Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$	5,874(9)	24,451(2)	730,8(2)
$Ba_5In_{1,8}Y_{0,2}Al_2ZrO_{13}$	5,879(9)	24,458(8)	732,3(0)
$Ba_5In_{1,7}Y_{0,3}Al_2ZrO_{13}$	5,885(2)	24,467(2)	733,8(8)
$Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$	5,888(9)	24,475(8)	735,0(7)
$Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$	5,892(8)	24,481(1)	736,1(9)

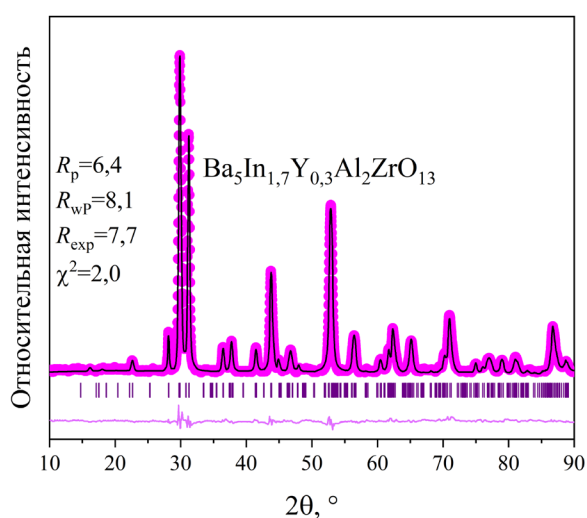
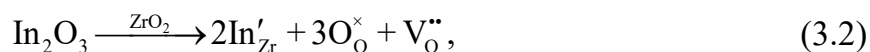


Рисунок 3.4 – Экспериментальная, расчётная и разностная рентгенограммы, а также угловые расположения рефлексов осушенной формы  $Ba_5In_{1,7}Y_{0,3}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,3$ )

Образцы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ) также были получены методом твердофазного синтеза. По данным рентгенографического анализа, однофазными являлись образцы в области концентраций допанта  $0 \leq x \leq 0,15$ . Установлено, что полученные In-замещённые сложные оксиды были изоструктурны соединению  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Реакцию гетеровалентного замещения циркония (IV) на индий (III) можно представить следующим квазихимическим уравнением:



где  $\text{In}'_{\text{Zr}}$  – катион  $\text{In}^{3+}$  в позиции четырёхвалентного циркония. Рентгенограммы осушенных образцов представлены на рисунке 3.5.

Из рисунка 3.5а видно, что рентгенограммы исследованных образцов имели схожий вид. В случае образца состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,2}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{12,9}$  ( $x=0,20$ ) на рентгенограмме наблюдались пики, которые соответствовали исходным веществам и промежуточным фазам. Таким образом, граница области гомогенности исследованной системы при использовании твердофазного метода синтеза находилась в диапазоне  $0,15 \leq x < 0,20$ . На рисунке 3.5б показаны рентгенограммы фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в области углов  $2\theta$  29–32 °, на которых отображены рефлексы (1 1 0) и (0 1 7). При увеличении содержания допанта происходило смещение положения рефлексов в направлении меньших углов  $2\theta$ .

В случае индий-замещённого твёрдого раствора  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  процессы гидратации-дегидратации также в чрезвычайно малой степени влияли на значения параметров элементарной ячейки – наблюдалось незначительное увеличение параметров в случае гидратированных форм, а инкорпорирование в кристаллическую решётку исследованных сложных оксидов молекул воды не приводило к изменению структурного типа.

Значения параметров и объёма элементарных ячеек для осушенных и гидратированных форм  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) представлены в таблицах 3.3 и 3.4, соответственно. В таблице 3.3 также приведены значения свободного объёма ячейки. С повышением содержания индия (III) при его замещении циркония (IV) происходило монотонное увеличение параметров ячеек и, как следствие, объёма



ячеек. Это согласовалось с соотношением ионных радиусов индия (III) ( $r_{\text{In}^{3+}}=0,80 \text{ \AA}$ , КЧ=6 [180]) и циркония (IV) ( $r_{\text{Zr}^{4+}}=0,72 \text{ \AA}$ , КЧ=6 [180]).

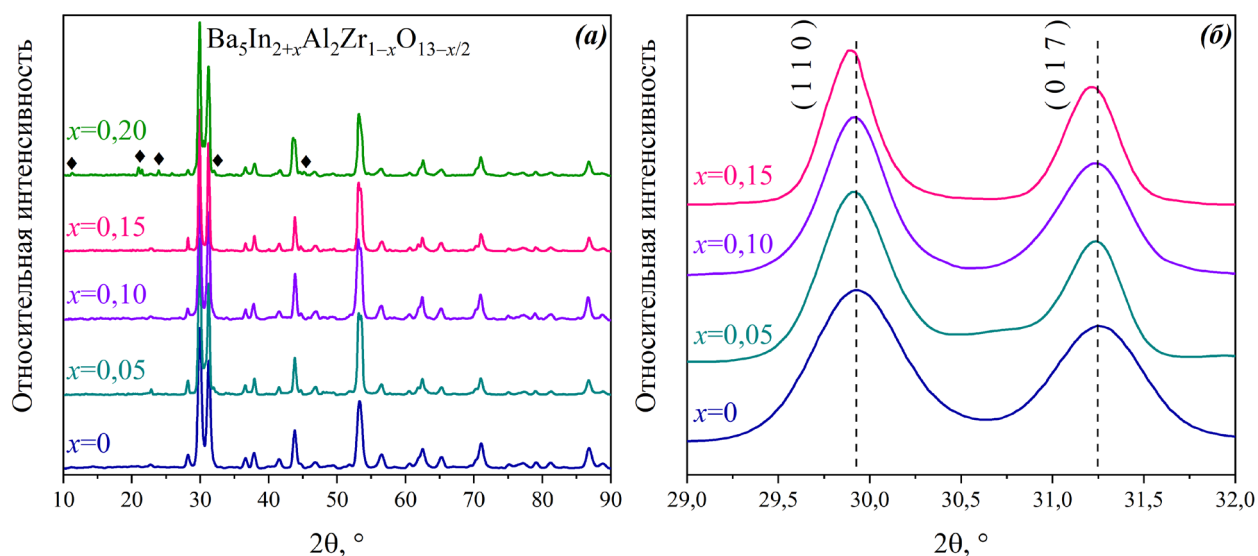


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы образцов  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) (а), при  $x=0,20$  символами показаны пики, соответствовавшие примесным фазам; рентгенограммы  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в интервале углов  $2\theta$  29–32 ° (б)

Таблица 3.3 – Параметры, значения объёма и свободного объёма элементарных ячеек осушенных форм фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ )

Вещество	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$V_{\text{св}}, \text{ \AA}^3$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	5,871(2)	24,445(7)	729,6(2)	252,2(7)
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$	5,872(4)	24,448(2)	730,1(1)	253,2(4)
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$	5,873(6)	24,450(1)	730,4(6)	254,1(2)
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$	5,874(5)	24,451(5)	730,7(5)	254,8(9)

Таблица 3.4 – Параметры и значения объёма элементарных ячеек гидратированных форм фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ )

Вещество	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	5,870(3)	24,445(9)	729,6(5)
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$	5,872(4)	24,448(6)	730,1(4)
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$	5,873(6)	24,450(5)	730,4(9)
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$	5,874(6)	24,452(0)	730,7(8)

Для синтеза  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  был использован твердофазный метод. Было установлено, что полученное соединение изоструктурно описанному ранее сложному оксиду  $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . Соединение  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  имело гексагональную структуру и также могло быть описано пространственной группой  $P6_3/mmc$ ; значения параметров элементарной ячейки составили  $a=5,921(2)$  Å и  $c=37,717(4)$  Å. Структуру исследованного соединения можно было представить как срастание вдоль оси  $c$  двух блоков  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  и одного блока  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ . На рисунках 3.6а и 3.6б показаны рентгенограмма  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  и кристаллическая структура, соответственно.

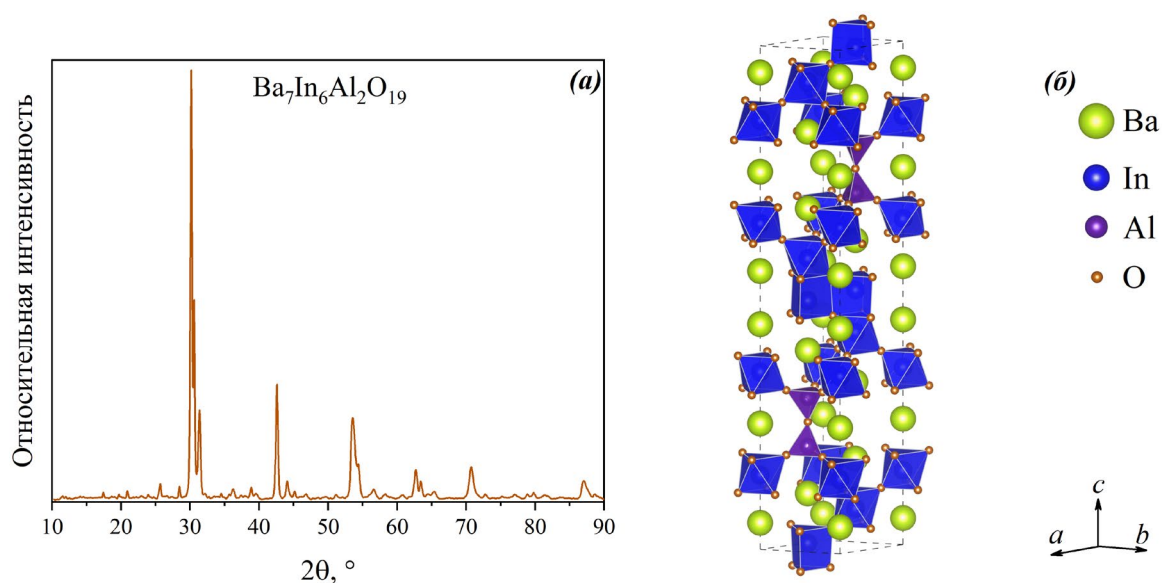


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма образца состава  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (а), кристаллическая структура  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (б)

На основе матричного соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  был получен ряд иттрий-замещённых образцов состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,30$ ). При использовании рентгенографического анализа было определено, что образцы с концентрацией допанта  $0,05 \leq x \leq 0,25$  являлись однофазными. Полученные иттрий-замещённые сложные оксиды были изоструктурны  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . Замещение индия (III) на иттрий можно было представить квазихимическим уравнением 3.1. Рентгенограммы осушенных образцов состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ) приведены на рисунке 3.7а. Для образца  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,7}\text{Y}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,30$ ) на рентгенограмме наблюдались пики, соответствовавшие примесным фазам. При повышении температуры отжига данные рефлексы с рентгенограмм не исчезали. Следовательно, граница области гомогенности рассматриваемого твёрдого раствора при использовании твердофазного

метода синтеза находилась в диапазоне  $0,25 \leq x < 0,30$ . На рисунке 3.76 показаны фрагменты рентгенограмм  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в интервале углов  $2\theta$  29–32 °. При увеличении содержания иттрия происходило смещение положения пиков в область меньших углов  $2\theta$ .

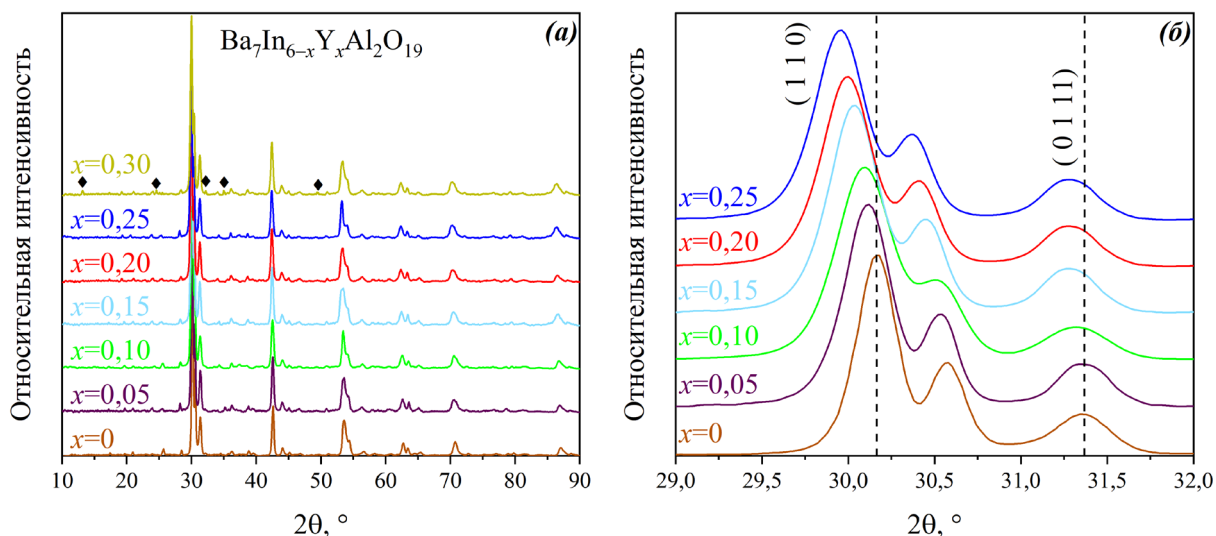


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы образцов  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,30$ ) (а); фрагменты рентгенограмм образцов  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в интервале углов  $2\theta$  29–32 ° (б)

Сравнение рентгенограмм осушенной и гидратированной форм на примере фазы состава  $Ba_7In_{5,85}Y_{0,15}Al_2O_{19}$  ( $x=0,15$ ) приведено на рисунке 3.8. Вид обеих рентгенограмм был весьма схож – процессы гидратации-дегидратации в незначительной мере влияли лишь на положения пиков. Так, положения пиков гидратированной формы были немного смещены в область меньших углов  $2\theta$ . При этом появления каких-либо новых пиков или исчезновения рефлексов не происходило. Следовательно, при инкорпорировании молекул воды исследованными сложными оксидами происходило незначительное увеличение параметров элементарной ячейки при сохранении исходного структурного типа.

В таблицах 3.5 и 3.6, соответственно, приведены значения параметров и объёма элементарных ячеек для осушенных и гидратированных форм  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Таблица 3.5 также содержит значения свободного объёма ячейки. Повышение концентрации иттрия в рассматриваемых сложных оксидах приводило к монотонному увеличению параметров элементарных ячеек и, как следствие, значений

объёма элементарных ячеек в случае и осушенных, и гидратированных форм. Наблюдавшееся поведение хорошо согласовалось с соотношением ионных радиусов иттрия и индия (III). На рисунке 3.9 представлены результаты обработки рентгеновских данных методом полнопрофильного анализа по Ритвельду на примере осушенного образца состава  $Ba_7In_{5,9}Y_{0,1}Al_2O_{19}$  ( $x=0,10$ ). Однофазный характер образцов также был подтверждён методом сканирующей электронной микроскопии при исследовании поверхностей порошковых и керамических образцов.

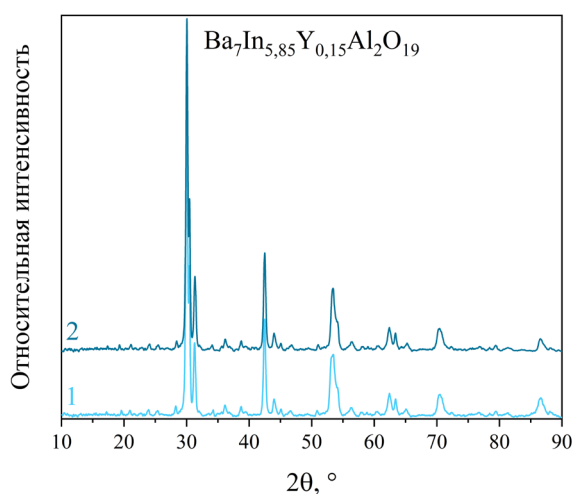


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы осушенной (1) и гидратированной (2) форм  $Ba_7In_{5,85}Y_{0,15}Al_2O_{19}$  ( $x=0,15$ )

Таблица 3.5 – Параметры, значения объёма и свободного объёма элементарных ячеек осушенных форм фаз состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Вещество	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$V_{св}, \text{Å}^3$
$Ba_7In_6Al_2O_{19}$	5,921(2)	37,717(4)	1145,2(3)	481,3(6)
$Ba_7In_{5,95}Y_{0,05}Al_2O_{19}$	5,929(4)	37,729(7)	1148,7(8)	484,8(2)
$Ba_7In_{5,9}Y_{0,1}Al_2O_{19}$	5,935(7)	37,736(8)	1151,4(4)	487,3(9)
$Ba_7In_{5,85}Y_{0,15}Al_2O_{19}$	5,944(8)	37,747(2)	1155,2(9)	491,1(5)
$Ba_7In_{5,8}Y_{0,2}Al_2O_{19}$	5,951(3)	37,756(0)	1158,0(8)	493,8(7)
$Ba_7In_{5,75}Y_{0,25}Al_2O_{19}$	5,959(1)	37,768(1)	1161,4(9)	497,1(7)

Таблица 3.6 – Параметры и значения объёма элементарных ячеек гидратированных форм фаз состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Вещество	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
$Ba_7In_6Al_2O_{19}$	5,921(7)	37,721(2)	1145,5(4)
$Ba_7In_{5,95}Y_{0,05}Al_2O_{19}$	5,929(9)	37,733(5)	1149,0(9)
$Ba_7In_{5,9}Y_{0,1}Al_2O_{19}$	5,936(2)	37,740(6)	1151,7(5)
$Ba_7In_{5,85}Y_{0,15}Al_2O_{19}$	5,945(3)	37,750(1)	1155,6(0)
$Ba_7In_{5,8}Y_{0,2}Al_2O_{19}$	5,951(8)	37,759(8)	1158,4(0)
$Ba_7In_{5,75}Y_{0,25}Al_2O_{19}$	5,959(6)	37,771(9)	1161,8(1)

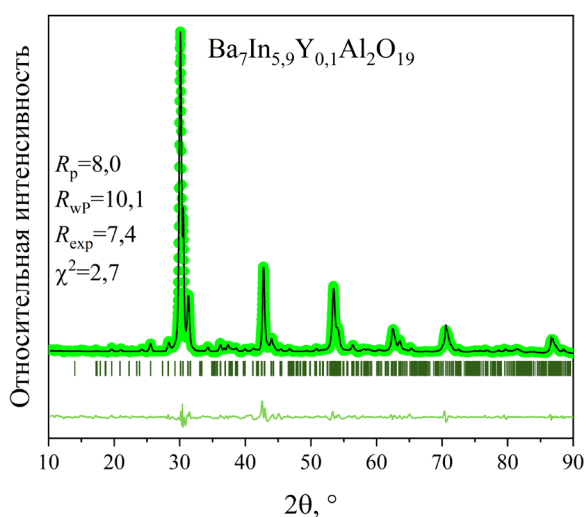


Рисунок 3.9 – Экспериментальная, расчётная и разностная рентгенограммы, а также угловые расположения рефлексов осушенной формы  $Ba_7In_{5,9}Y_{0,1}Al_2O_{19}$  ( $x=0,10$ )

По результатам энергодисперсионного анализа полученных образцов было установлено, что все образцы характеризовались хорошим сохранением катионного состава. Подробно результаты СЭМ и энергодисперсионного анализа представлены в приложении А. В таблицах 3.7–3.9 приведены результаты энергодисперсионного анализа керамических образцов  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ), соответственно. Экспериментально полученные значения согласовались с теоретическими, разница в значениях содержания компонентов не превышала 3 % и для всех образцов составляла в среднем 1,5 %, из чего можно было заключить о хорошем сохранении состава по катионам для всех полученных веществ.

Таблица 3.7 – Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа керамических образцов состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

$x$	ат. % (теоретические)					ат. % (экспериментальные)				
	Ba	In	Y	Al	Zr	Ba	In	Y	Al	Zr
0	50	20	0	20	10	47,4	18,8	0	21,9	11,9
0,1	50	19	1	20	10	48,7	16,9	1,6	21,5	11,3
0,2	50	18	2	20	10	47,2	16,1	2,8	22,3	11,6
0,3	50	17	3	20	10	49,4	14,5	3,6	21,8	10,7
0,4	50	16	4	20	10	48,1	13,2	4,9	21,5	12,3
0,5	50	15	5	20	10	47,2	12,6	5,5	22,3	12,4

Таблица 3.8 – Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа керамических образцов состава  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ )

$x$	ат. % (теоретические)				ат. % (экспериментальные)			
	Ba	In	Al	Zr	Ba	In	Al	Zr
0,05	50	20,5	20	9,5	47,6	19,1	21,5	11,8
0,10	50	21	20	9	48,3	19,3	21,1	11,3
0,15	50	21,5	20	8,5	47,2	20,1	22,3	10,4

Таблица 3.9 – Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа керамических образцов состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

$x$	ат. % (теоретические)				ат. % (экспериментальные)			
	Ba	In	Y	Al	Ba	In	Y	Al
0	46,7	40,0	0,0	13,3	45,8	38,6	0	15,6
0,05	46,7	39,7	0,3	13,3	46,1	38,4	0,5	15,0
0,10	46,7	39,3	0,7	13,3	45,5	38,0	0,7	15,8
0,15	46,7	39,0	1,0	13,3	45,7	37,4	1,2	15,7
0,20	46,7	38,7	1,3	13,3	45,4	37,3	1,6	15,7
0,25	46,7	38,3	1,7	13,3	45,9	37,5	2,1	14,5

### 3.2 Химическая устойчивость к диоксиду углерода соединений $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и фаз на их основе

Для исследования химической устойчивости полученных сложнооксидных материалов порошковые образцы подвергались термической обработке в атмосфере оксида углерода (IV). Определение наличия или отсутствия продуктов карбонизации исследованных фаз осуществлялось методом рентгеновского анализа. В качестве примера на рисунках 3.10а–3.10г представлены рентгенограммы порошковых образцов состава  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,1$ ),  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,1$ ), соответственно, до и после выдержки в атмосфере оксида углерода (IV) в течение 10, 24 и 48 часов при температуре 600 °С.

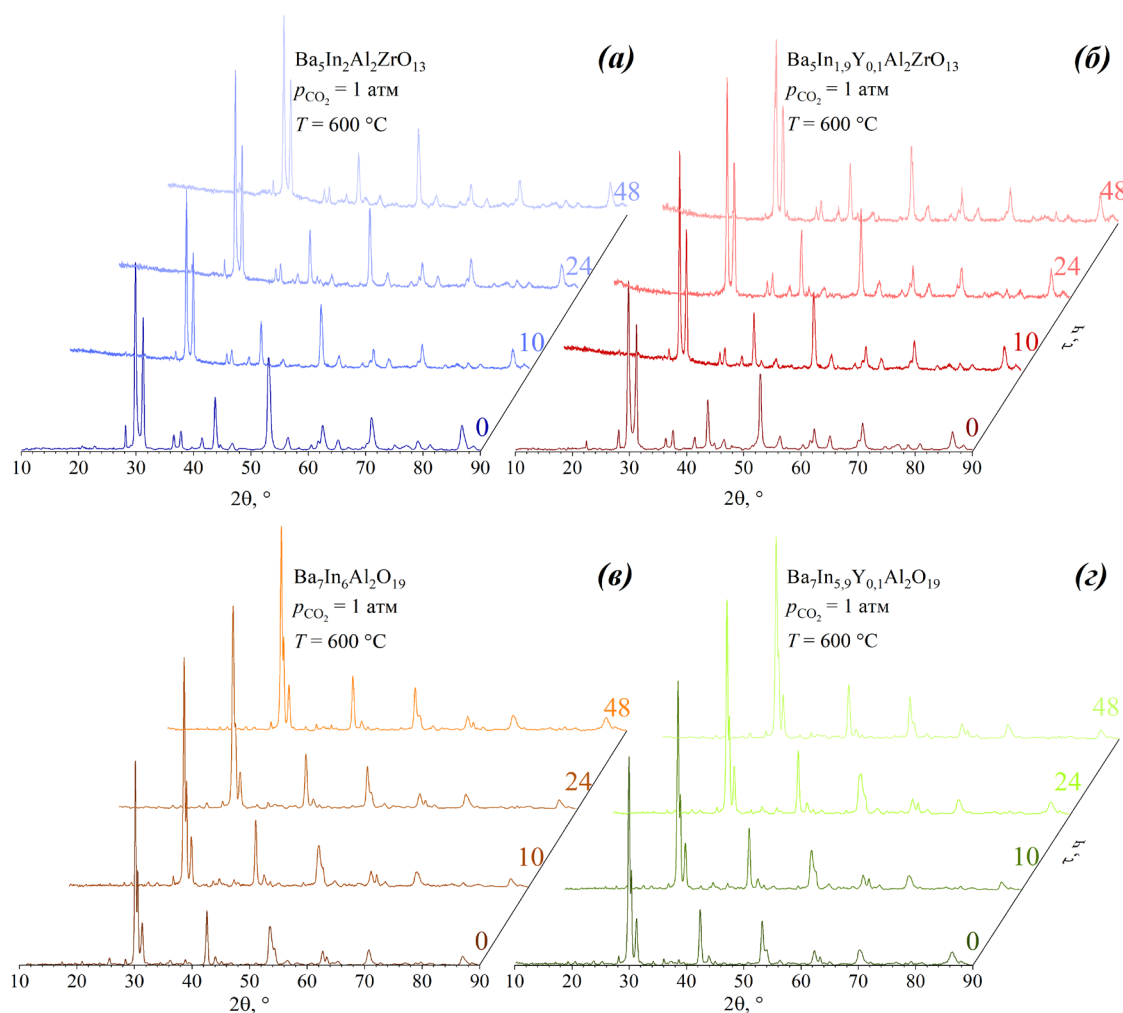


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы порошковых образцов состава  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (а),  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,1$ ) (б),  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (в) и  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,1$ ) (г) после выдержки в атмосфере оксида углерода (IV) ( $p_{\text{CO}_2}=1$  атм) при температуре 600 °С в течение различного времени

При увеличении времени выдержки образцов в токе диоксида углерода не наблюдалось изменений вида рентгенограмм для какого-либо из образцов. Рентгенограммы для каждого из образцов имели идентичный вид и не содержали дополнительных пиков, которые могли бы соответствовать карбонатам или простым оксидам металлов. Из вышеизложенного можно заключить, что при термической обработке исследованных сложных оксидов в токе оксида углерода (IV) не происходило их разложения, то есть вещества характеризовались химической стабильностью по отношению к оксиду углерода (IV) при данных условиях.



## ГЛАВА 4. СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 4.1 Состояние кислородно-водородных групп в соединениях $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и фазах на их основе

Процесс инкорпорирования сложными оксидами молекул воды из газовой фазы способен приводить к образованию кислородно-водородных групп в сложнооксидной матрице. Метод инфракрасной спектроскопии является одним из способов определения вида образующихся кислородно-водородных групп.

Выделяют три формы кислородно-водородных групп, наиболее часто встречающихся в гидратированных формах оксидных материалов: гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  и ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Для гидроксид-ионов характерны колебания, лежащие в интервалах частот 1500–1300  $\text{cm}^{-1}$  (деформационные колебания  $\delta$ ). Деформационные колебания молекул воды характеризуются частотами  $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ . В случае катионов гидроксония деформационным колебаниям группы соответствует диапазон частот 1750–1670  $\text{cm}^{-1}$  [181–183].

На рисунке 4.1 показаны ИК-спектры гидратированных форм твёрдых растворов  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) (а),  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) (б) и  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) (в). Вид спектров во всех системах не претерпевал каких-либо существенных изменений при увеличении содержания допанта, из чего можно заключить, что допирование (как изовалентное, так и гетеровалентное) не оказывало влияния на форму кислородно-водородных групп.

Идентификация природы кислородно-водородных групп обычно осуществляется на основе данных, относящихся к частотному диапазону деформационных колебаний, поскольку в области валентных колебаний однозначное разделение полос является затруднительным. Так, можно отметить, что на спектрах всех образцов в области деформационных колебаний наблюдалась полоса в диапазоне частот  $\sim 1430$  (для  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ),  $\sim 1435$  (для  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ) и  $\sim 1420$  (для  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Введение допантов и повышение их содержания в сложных оксидах приводило к смещению данной полосы в сторону более низких частот. Частотный диапазон, в который попадали данные сигналы, соответствовал

деформационным колебаниям групп М–ОН. Ни на одном из спектров не наблюдалось полос в областях частот  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$  и  $1700\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствовало об отсутствии молекул воды и ионов гидроксония, соответственно, в структуре гидратированных форм исследованных сложных оксидов. Вследствие этого можно заключить, что в гидратированных формах всех исследованных материалов протоны содержались в виде  $\text{OH}^-$ -групп.

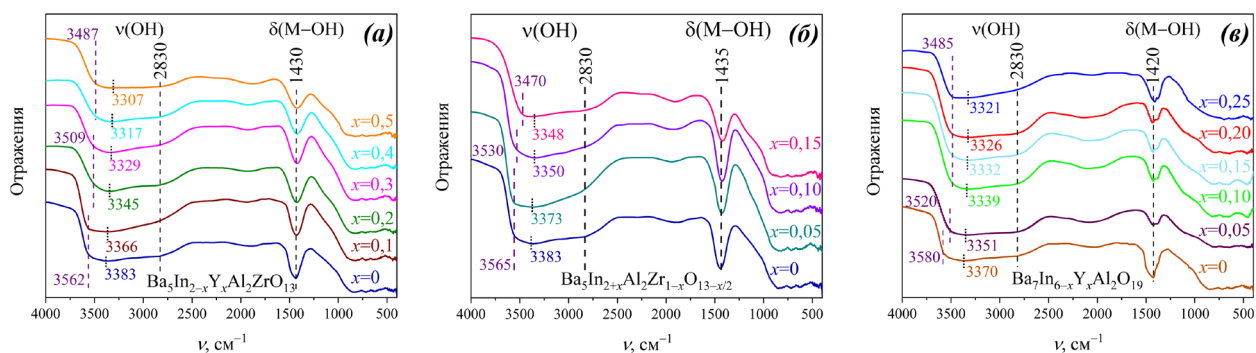


Рисунок 4.1 – ИК-спектры гидратированных форм образцов состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) (а),  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) (б) и  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) (в)

На спектрах всех образцов также можно было выделить широкую полосу в диапазоне частот  $2600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$  для систем на основе  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $2500\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$  для системы на основе  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , которая соответствовала валентным колебаниям кислородно-водородных групп. Наблюдавшиеся полосы характеризовались несимметричной сложной структурой, что являлось результатом наложения нескольких сигналов друг на друга. Данные сигналы относились к неэквивалентным кислородно-водородным группам, однако, поскольку при анализе деформационных колебаний было установлено присутствие в исследованных образцах только гидроксильных групп, можно было заключить, что присутствующие на спектрах широкие полосы относились к валентным колебаниям неравноценных гидроксильных групп.

В области валентных колебаний можно было выделить три компонента. Наличие трёх данных компонент было связано с присутствием в структуре гидратированных форм рассматриваемых веществ различных, неэквивалентных по энергии связи О–Н, гидроксильных групп. Неодинаковые гидроксильные группы

характеризовались различным набором силовых постоянных связи О–Н, что было обусловлено различным кристаллографическим положением групп [181–183]. Как правило, при возникновении водородных связей происходит смещение сигналов валентных колебаний гидроксильных групп в область более низких частот. Смещение тем больше, чем меньше расстояние между образующим водородную связь атомом кислорода и атомом кислорода в гидроксильной группе, и, как следствие, чем меньше силовая постоянная связи О–Н.

Основные сигналы рассматриваемой полосы для  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) наблюдались в области  $3305\text{--}3385\text{ см}^{-1}$ ; в случае  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) интервал частот составлял  $3345\text{--}3385\text{ см}^{-1}$ . Для системы  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) основные сигналы находились в области  $3370\text{--}3321\text{ см}^{-1}$ . Из описанного можно сделать вывод о присутствии в структуре гидратированных образцов гидроксильных групп, участвовавших в образовании слабых водородных связей. Увеличение содержания допанта во всех случаях приводило к смещению сигнала в область более низких частот, что могло быть связано с усилением водородных связей. Усиление водородных связей, происходившее при допировании, могло быть обусловлено повышением модуля эффективного заряда кислорода (подробнее эффективный заряд кислорода будет обсуждаться в разделе 4.2), поскольку известно, что самые сильные водородные связи образуют атомы наиболее электроотрицательных элементов, имеющие самые высокие по модулю эффективные отрицательные заряды [184].

В области более высоких частот ( $3485\text{--}3580\text{ см}^{-1}$ ) можно было выделить плечи, соответствовавшие гидроксильным группам с меньшими значениями длины связи О–Н, принимавшим участие в образовании ещё более слабых водородных связей. Введение допантов и повышение их концентрации также приводило к сдвигу данных сигналов в область низких частот. Кроме того, на спектрах наблюдались плечи с частотой  $\sim 2830\text{ см}^{-1}$ , которые можно было отнести к гидроксильным группам, обладавшим более высокими значениями длины связи О–Н и принимавшим участие в образовании более сильных водородных связей.

На спектрах всех образцов наблюдались полосы в области  $\sim 1900\text{ см}^{-1}$ , соответствовавшие смешанным (деформационным и либрационным) колебаниям, которые не используются для идентификации кислородно-водородных групп.

Можно заключить, что замещение введение допантов во всех системах не оказывало влияния на природу кислородно-водородных групп, присутствовавших в гидратированных формах исследованных сложных оксидов. При введении в исходные матрицы примесных атомов и увеличении их содержания происходило незначительное усиление водородных связей. Инкорпорирование молекул воды исследованными веществами приводило к образованию в структуре энергетически неэквивалентных гидроксильных групп  $\text{OH}^-$ , принимавших участие в образовании различных по силе водородных связей.

## 4.2 Термические свойства

### 4.2.1 Соединение $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и фазы на его основе

Присутствие в сложнооксидных материалах кислородно-водородных групп может быть определено при использовании метода синхронного термического анализа с масс-спектрометрией. По изменению массы вещества при последовательном изменении температуры возможно оценить число молей воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида при условии, что изменение массы определяется внедрением или удалением только молекул воды.

Способность к инкорпорированию кислородно-водородных групп в структуру сложного оксида обеспечивается либо присутствием кислородных вакансий, задаваемых акцепторным допированием (примесное разупорядочение), либо наличием незанятых узлов в кислородной подрешётке, то есть, структурных вакансий кислорода (структурное разупорядочение). В обоих случаях при диссоциативном инкорпорировании молекул воды происходит увеличение координационного числа катионов вследствие участия кислородно-водородных групп в координации. Структуру соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  можно представить, как срастание двух блоков кислородно-дефицитной фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5[\text{V}_\text{O}^\times]_1$ , в которой на одну формульную единицу  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  приходится одна структурная вакансия кислорода, а также одного блока комплектного по кислороду перовскита  $\text{BaZrO}_3$  [8]. Наличие в структуре некомплектных по кислороду блоков приводило к формированию кислород-дефицитных слоёв  $\text{BaO}[\text{V}_\text{O}^\times]_2$  (рисунок 1.116). Процесс внедрения молекул воды в кристаллическую решётку для соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , а также фаз на его основе

может быть представлен квазихимическим уравнением 1.6. Таким образом, ввиду наличия в структуре исследованных веществ кислородно-некомплектных блоков, данные вещества потенциально способны к диссоциативному инкорпорированию молекул воды.

Для твёрдого раствора  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) из-за наличия в структуре дополнительного количества вакансий кислорода, заданного акцепторным допированием, также было возможно протекание процесса, выражаемого квазихимическим уравнением 1.5. Поэтому для данных фаз вследствие более высокой концентрации вакансий кислорода можно было ожидать увеличения максимально возможного количества поглощаемой воды относительно матричного соединения.

Результаты термогравиметрического анализа образцов  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) показаны на рисунках 4.2а и 4.3а, соответственно. Экспериментальные данные представлены в виде температурной зависимости степени гидратации  $x(H_2O)$  – отношения количества моль воды к количеству моль исследованного вещества. Температурные зависимости степени гидратации исследованных сложных оксидов имели схожий вид. Для всех образцов наблюдалось изменение массы в широком интервале температур 130–950 °С. Наиболее существенные изменения массы образцов наблюдались в интервале температур 200–600 °С; при температурах 600–950 °С фиксировавшиеся изменения массы были менее значительными; при температурах выше 950 °С на зависимостях наблюдалась стабилизация массы.

На рисунках 4.2б и 4.3б представлены совмещённые результаты масс-спектрометрического анализа, проведённого при нагревании предварительно гидратированных образцов в атмосфере сухого аргона, и термогравиметрического анализа, произведённого при охлаждении образцов в атмосфере влажного аргона, на примере  $Ba_5In_{1,8}Y_{0,2}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,2$ ) и  $Ba_5In_{2,15}Al_2Zr_{0,85}O_{12,925}$  ( $x=0,15$ ), соответственно. Согласно результатам масс-спектрометрического анализа, изменения массы образцов были обусловлены процессами выделения воды; во всём исследованном диапазоне температур не наблюдалось сигналов, соответствовавших выделению иных возможных веществ (дискислород, диоксид углерода). Таким образом, наблюдавшиеся

изменения массы образцов были обусловлены исключительно процессами гидратации-дегидратации.

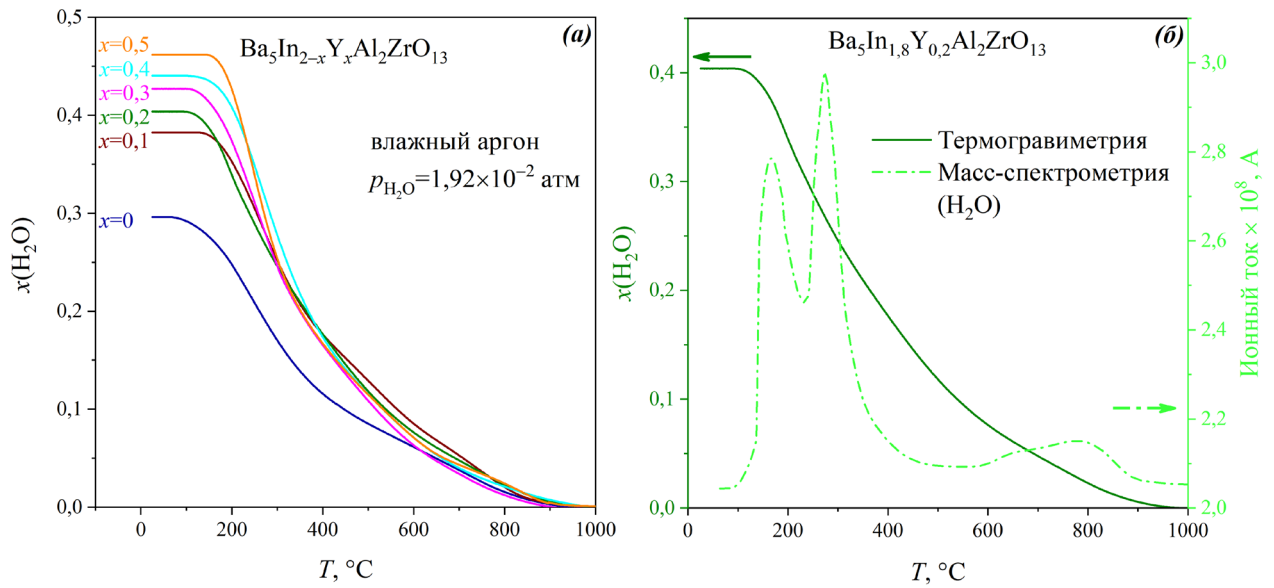


Рисунок 4.2 – Результаты термогравиметрических измерений  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в атмосфере влажного аргона ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм) (а), данные термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,2$ ) (б)

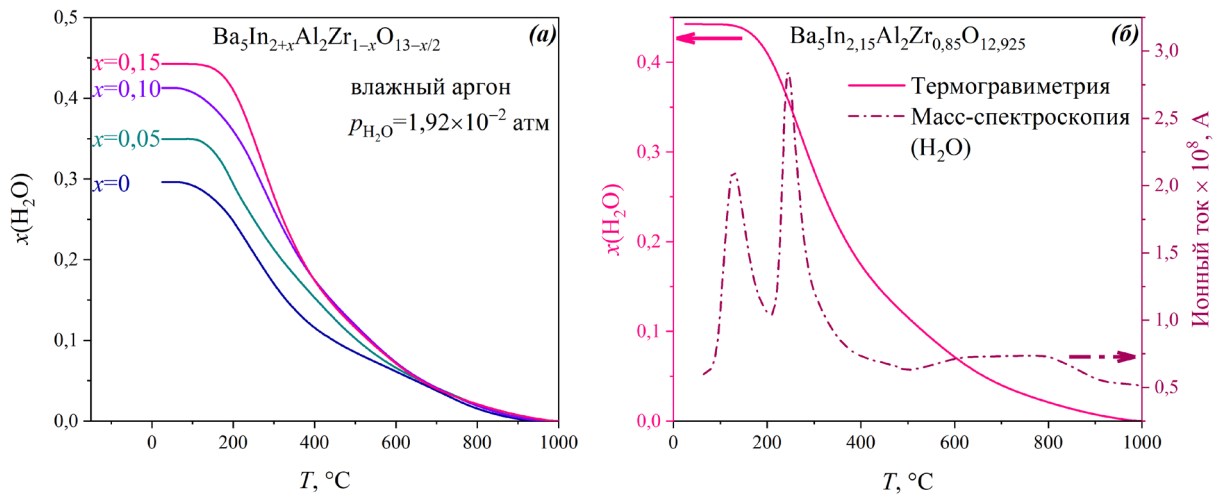


Рисунок 4.3 – Результаты термогравиметрических измерений  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в атмосфере влажного аргона ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм) (а), данные термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$  ( $x=0,15$ ) (б)

На кривых ионного тока ( $\text{H}_2\text{O}$ ) на рисунках 4.2б и 4.3б наблюдалось несколько сигналов, что подтверждало наличие неэквивалентных гидроксильных групп в структуре гидратированных форм исследованных соединений. Можно было выделить два низкотемпературных эффекта и один высокотемпературный. Присутствие  $\text{OH}^-$  групп в структуре исследованных сложных оксидов до столь высоких температур ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) – это общее свойство гексагональных перовскитов, что также ранее отмечалось для гидратированного соединения  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [7]. Таким образом, результаты термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии находились в хорошем согласовании с результатами ИК-спектрометрии.

Зависимости степени гидратации от концентрации допанта в твёрдых растворах  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) показаны на рисунках 4.4а и 4.4б, соответственно.

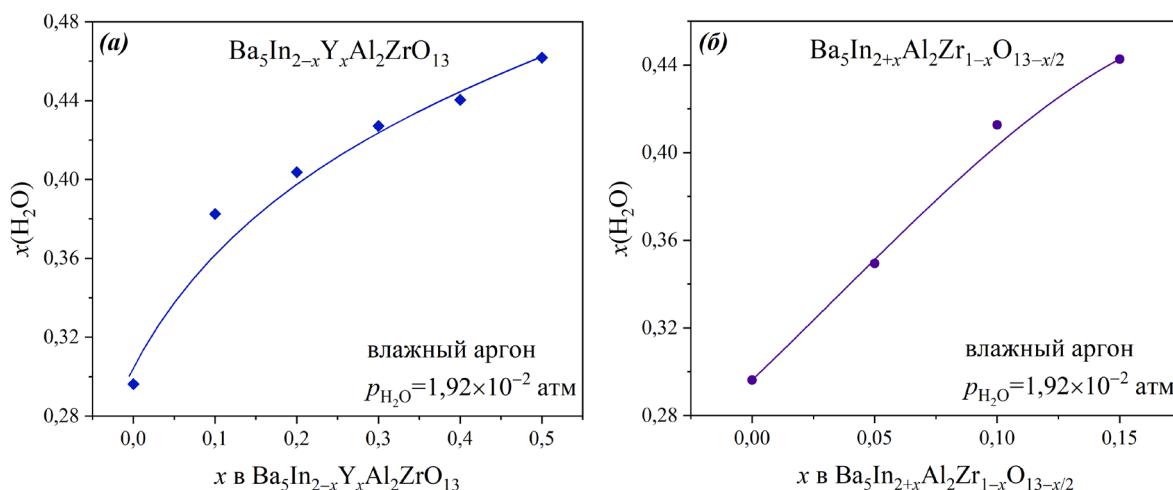


Рисунок 4.4 – Зависимости степени гидратации  $x(\text{H}_2\text{O})$  от содержания допанта в твёрдых растворах  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) (а) и  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) (б) в атмосфере влажного аргона ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

Полученное экспериментально значение степени гидратации для матричного соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  составило  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,30$  моль. Замещение индия (III) на иттрий приводило к монотонному росту значений степени гидратации, и предельно допированная фаза  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  характеризовалась степенью гидратации  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0,46$  моль. В системе  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) при увеличении

содержания допанта значения степени гидратации также монотонно возрастали – для  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$  величина составила  $x(\text{H}_2\text{O})=0,44$  моль.

Для объяснения изменения степени гидратации в сложнооксидных материалах существует несколько подходов. Одним из таковых является кристаллохимический, основанный на изучении энергетики кислородных полиэдров в кристаллической структуре сложных оксидов. Вакансии кислорода в кислород-дефицитных оксидах могут заполняться гидроксильными группами, образуя гидроксильные группы вследствие инкорпорирования молекул воды. При заполнении гидроксильными группами кислородных вакансий происходит преобразование исходных координационных полиэдров. Поэтому степень гидратации зависит от энергетических характеристик исходных и преобразованных вследствие инкорпорирования воды координационных полиэдров, то есть от того, насколько входящим в структуру веществ катионам металлов энергетически выгодно то или иное координационное окружение. Ввиду сложной кристаллической структуры исследуемых веществ, а также отсутствия какой-либо информации об энергетике координационных полиэдров для данного класса сложных оксидов применение этого подхода являлось затруднительным.

Иным подходом является квазихимический, который устанавливает корреляцию между количеством поглощённой воды и концентрацией кислородных вакансий [104]. Согласно уравнениям 1.5, 1.6, 1.8, степень гидратации прямо пропорциональна концентрации вакансий кислорода. Данный подход используется в случаях гетеровалентного допирования, то есть при изменении комплектности кислородной подрешётки.

Наконец, изменение степени гидратации можно объяснить с точки зрения кислотно-основного взаимодействия. Образование гидратированных форм оксидов металлов происходит при диссоциативном поглощении веществами воды. При этом, как отмечалось выше, протоны вследствие диссоциации связи Н–ОН локализуются на атомах с высокой электронной плотностью – на атомах кислорода. Данный процесс можно рассматривать как реакцию кислотно-основного взаимодействия по теории Льюиса [185], причём оксидный материал в данной реакции выполняет функцию основания Льюиса, а вода – функцию кислоты Льюиса. Тогда из определения основания по Льюису, как донора электронной плотности [185], следует, что



основность оксида металла тем выше, чем выше электронная плотность на атоме кислорода в данном веществе. Количественно величину электронной плотности на атоме кислорода можно оценить с использованием такого фактора как эффективный заряд кислорода, связанного в том числе с электроотрицательностью [186]. Эффективным зарядом называют количественную меру полярности ковалентной связи или смещение электронной плотности от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному [184]. Таким образом, при более высоких по модулю значениях эффективного заряда на атоме кислорода вследствие увеличения основных свойств веществ можно ожидать большее сродство оксидных материалов к воде и, как следствие, увеличение способности к гидратации [187–190].

Наблюдавшуюся для образцов  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) зависимость степени гидратации от концентрации допанта возможно было объяснить с использованием эффективного заряда кислорода, поскольку значения электроотрицательности иттрия и индия различались довольно сильно.

Определение значений эффективного заряда кислорода в сложных оксидах является весьма трудной задачей, однако существуют способы, с использованием которых можно оценить значения данного фактора. Если предположить, что суммарный эффективный заряд кислорода не изменяется при образовании сложного оксида из простых, его значения можно оценить при использовании значений эффективных зарядов кислорода для простых оксидов, образующих данный сложный оксид. Среднее значение эффективного заряда кислорода в сложном оксиде можно рассчитать путём усреднения (известного для простых оксидов металлов) суммарного эффективного заряда элементов по всем атомам кислорода [191]. Так, например, для сложного оксида с общей формулой  $A_xB_yO_z$  величину усреднённого эффективного заряда кислорода  $|\bar{Z}_{эфф}(O)|$  можно определить по уравнению:

$$|\bar{Z}_{эфф}(O)| = \frac{x \times Z_{эфф}(A) + y \times Z_{эфф}(B)}{z}, \quad (4.1)$$

где  $x, y, z$  – стехиометрические коэффициенты из формулы сложного оксида;  $Z_{эфф}(A)$  и  $Z_{эфф}(B)$  – эффективные заряды атомов кислорода в простых оксидах металлов А и В, соответственно.

Для расчётов значений эффективного заряда атомов кислорода в исследованных веществах использовались данные для простых оксидов, полученные в работе [191]. Результаты представлены в таблице 4.1. Увеличение концентрации иттрия при уменьшении содержания индия (III) приводило к росту абсолютных значений эффективного заряда кислорода.

Таблица 4.1 – Значения модуля эффективного заряда атомов кислорода фаз состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ )

Вещество	$ \bar{Z}_{\text{эфф}}(O) $
$Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$	0,70(9)
$Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$	0,71(2)
$Ba_5In_{1,8}Y_{0,2}Al_2ZrO_{13}$	0,71(4)
$Ba_5In_{1,7}Y_{0,3}Al_2ZrO_{13}$	0,71(6)
$Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$	0,71(9)
$Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$	0,72(1)
$Ba_5In_{2,05}Al_2Zr_{0,95}O_{12,975}$	0,70(9)
$Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$	0,71(0)
$Ba_5In_{2,15}Al_2Zr_{0,85}O_{12,925}$	0,71(1)

Иттрий вследствие большего атомного радиуса является более электроположительным металлом ( $\chi_Y=1,11$  [192]) по сравнению с индием ( $\chi_{In}=1,49$  [192]). При замещении индия (III) на иттрий происходило формирование связей металл–кислород с большей степенью ионности. Как менее электроотрицательный металл, иттрий в меньшей степени смещал электронную плотность с атома кислорода. В результате иттрий приобретал более высокий эффективный положительный заряд, а кислород – более высокий по модулю эффективный отрицательный заряд. Вследствие повышения абсолютного значения эффективного заряда кислорода возрастало электростатическое притяжение между анионом кислорода сложнооксидной матрицы и протоном в инкорпорируемой молекуле воды. То есть, оксид иттрия ввиду более высокой основности (по теории Льюиса) по сравнению с оксидом индия (III) обуславливал более высокое сродство к воде иттрий-замещённых фаз относительно чистого соединения. Таким образом, увеличение

степени гидратации при замещении индия (III) на иттрий было связано с химической природой допанта, а именно с более высокими основными свойствами.

Необходимо отметить, что вышеизложенные закономерности изменения количества поглощаемой веществом воды от кислотно-основных свойств не определяют предельные значения степени гидратации. Используя взаимосвязь основных свойств оксидов с количеством инкорпорируемой воды, можно объяснить тенденции в изменении  $x(\text{H}_2\text{O})$  при конкретных условиях ( $T, p_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Предельные же значения степени гидратации определяются иными факторами, такими как структурные особенности веществ, валентные возможности образующих данные вещества атомов. Также важно отметить, что электроотрицательность металлов – это не единственный фактор, определяющий кислотно-основные свойства оксидов данных металлов. Кислотно-основные свойства зависят от множества факторов, среди которых размерные характеристики атомов, электронная структура атомов. Также кислотно-основные свойства оксидов металлов определяет формальный заряд металлов в данных веществах – более высоким формальным зарядам соответствует усиление кислотных свойств, более низким – усиление основных [185].

В случае индий-замещённой системы из-за введения акцепторного допанта помимо изменения химической природы катионов также происходит изменение величины кислородного дефицита, а именно образование дополнительного количества вакансий кислорода. Поэтому изменение степени гидратации стоит рассмотреть также в рамках квазихимического подхода. Стоит отметить, что наблюдавшаяся закономерность в изменении  $x(\text{H}_2\text{O})$  была обусловлена появлением в индий-допированных фазах дополнительного количества кислородных вакансий лишь частично. На то, что увеличение концентрации вакансий кислорода только частично оказывало влияние на повышение степени гидратации исследованных фаз, указывало несоответствие концентрации примесных кислородных вакансий числу дополнительно поглощённых (относительно матричного соединения) моль воды. Так, например, концентрация заряженных вакансий кислорода для фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$  ( $x=0,05$ ) была равной  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]=0,025$  моль, тогда как увеличение степени гидратации относительно соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  составляло  $\Delta x(\text{H}_2\text{O})=0,05$  моль. При этом, согласно уравнению 1.5, концентрация примесных

кислородных вакансий и количество поглощённой сложным оксидом воды характеризуются соотношением 1:1. Следовательно, на увеличение степени гидратации с повышением содержания допанта влияние оказывал некий дополнительный фактор.

Рост величины степени гидратации с повышением концентрации допанта также был связан с увеличением модуля эффективного заряда на атоме кислорода. Рассчитанные по данным [191] абсолютные значения эффективного заряда кислорода исследованных фаз приведены в таблице 4.1. Оксид индия (III) характеризовался более высокими основными свойствами, чем оксид циркония (IV) [111], что являлось следствием более высокого по модулю эффективного заряда кислорода. Несмотря на то, что цирконий является, в целом, более электроположительным металлом ( $\chi_{Zr}=1,22$  [192]), чем индий ( $\chi_{In}=1,49$  [192]), основные свойства оксида циркония (IV) ниже относительно оксида индия (III). Это «несоответствие» связано с, во-первых, меньшим значением ионного радиуса циркония (IV) и, во-вторых, с более высокой степенью окисления циркония по сравнению с индием. Таким образом, несмотря на замещение циркония (IV) более электроотрицательным индием (III) ввиду меньшей степени окисления замещающих цирконий (IV) катионов происходило увеличение степени ионности связи металл–кислород и, как следствие, повышение абсолютных значений эффективного заряда кислорода. Поэтому в фазах  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) с ростом содержания индия ввиду увеличения модуля эффективного заряда кислорода происходил рост основных свойств.

Поскольку структура матричного соединения  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  представляет собой срастание одного блока  $BaZrO_3$  и двух кислород-дефицитных блоков  $Ba_2InAlO_5[V_O^\times]_1$ , концентрация структурных кислородных вакансий в которых составляет 1 моль на формульную единицу, то в сумме концентрация структурных вакансий кислорода в  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  составляет 2 моль на формульную единицу вещества. При анализе установленных экспериментально значений степени гидратации данного соединения, а также фаз на его основе можно было заключить, что во всех случаях заполнение молекулами воды структурных вакансий кислорода было частичным. Расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями могли быть связаны с особенностями инкорпорирования молекул воды

фазой  $Ba_2InAlO_5$ , ответственной ввиду наличия кислородного дефицита за способность веществ к гидратации. Известно, что данная фаза характеризовалась низкими значениями степени гидратации – значения не превышали 0,18 моль воды на формульную единицу [193]. Причины подобного поведения не до конца ясны. Предполагалось, что низкая способность к гидратации была обусловлена большей предпочтительностью тетраэдрической координации алюминия в данной системе. Вследствие этого повышение координационного числа алюминия до шести при внедрении гидроксильных групп в структурные вакансии кислорода становилось энергетически невыгодным [193]. Таким образом, предельное значение степени гидратации  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  составляло порядка 0,36 моль на формульную единицу, что довольно близко к полученным экспериментальным значениям.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать вывод, что соединение  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и замещённые фазы на его основе ввиду присутствия в их структуре незанятых узлов кислородной подрешётки (структурных вакансий кислорода), а также примесных кислородных вакансий в случае  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  были способны к диссоциативному инкорпорированию молекул воды из газовой фазы. С увеличением содержания иттрия в системе  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) происходил рост количества поглощаемой воды, что было обусловлено химической природой допанта – более высокими основными свойствами оксида иттрия относительно оксида индия (III). В случае  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) с ростом содержания допанта также увеличивалось максимально возможное количество поглощаемой воды, что было связано с повышением числа кислородных вакансий, возникавших при замещении циркония (IV) индием (III), и с возрастанием основных свойств сложнооксидных материалов.

#### *4.2.2 Соединение $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фазы на его основе*

Соединение  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ , а также иттрий-допированные фазы на его основе являются структурными аналогами соединения  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$ . Кристаллическая структура  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$  описывается как результат срастания двух блоков  $Ba_2ScAlO_5$  и одного блока  $Ba_3Sc_4O_9$  [10, 87]. Оба типа блоков, образующих структуру  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$ , являются кислородно-дефицитными. Формула перовскитоподобного блока  $Ba_2ScAlO_5$  может быть также записана как  $Ba_2ScAlO_5[V_O^\times]_1$ , то есть на

формульную единицу в данном случае приходится одна структурная вакансия кислорода [10, 87]. Блок типа  $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$  также является производным от классического гексагонального перовскита  $\text{ABO}_3$ ; его формулу можно представить как  $\text{Ba}_3[\text{V}_{\text{Ba}}^\times]_1\text{Sc}_4\text{O}_9[\text{V}_{\text{O}}^\times]_3$  ( $\text{V}_{\text{Ba}}^\times$  – структурная вакансия бария), таким образом, формульная единица блока  $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$  содержит три кислородные структурные вакансии [10, 87, 194]. Поэтому рассматриваемые сложные оксиды  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) потенциально способны к диссоциативному инкорпорированию молекул воды. Процесс инкорпорирования воды для данных веществ может быть представлен квазихимическим уравнением 1.6.

На рисунке 4.5а представлены результаты термического анализа фаз состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в виде температурной зависимости степени гидратации  $x(\text{H}_2\text{O})$ . Во всех случаях наблюдался схожий вид термограмм – изменения массы происходили в температурном интервале 170–950 °С, при этом в области температур 200–400 °С изменения массы были самыми существенными; гораздо менее значительные изменения массы фиксировались в диапазоне температур 400–950 °С; более высоким температурам соответствовала стабилизация массы образцов.

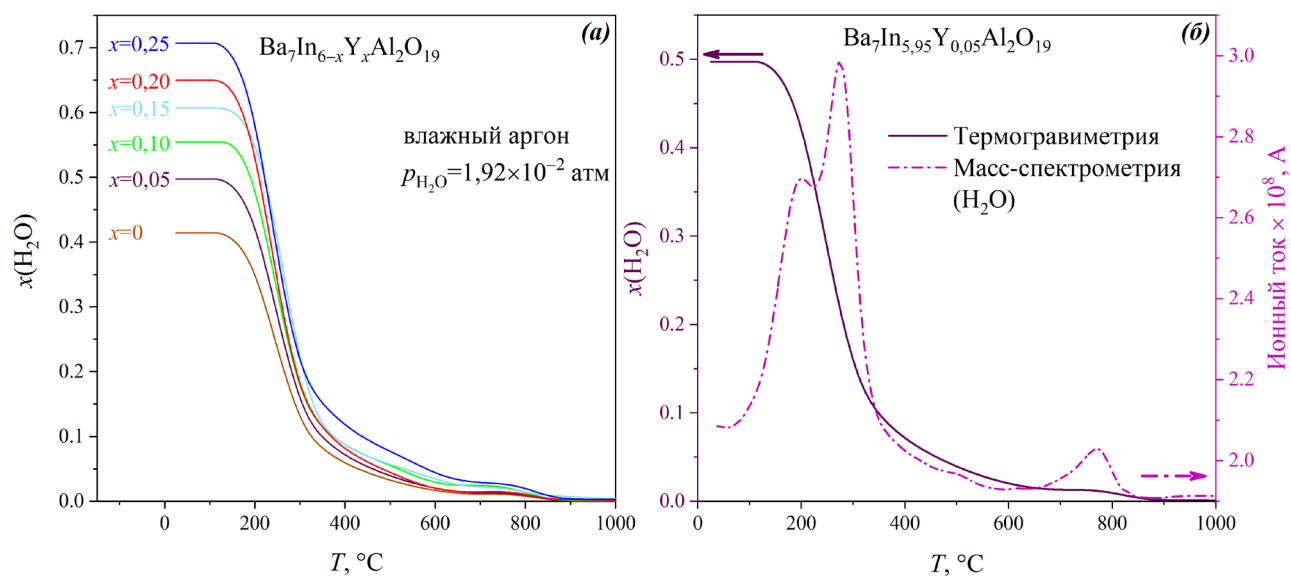


Рисунок 4.5 – Результаты термогравиметрических измерений  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в атмосфере влажного аргона ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм) (а), данные термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа фазы состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,05$ ) (б)

Результаты масс-спектрометрического анализа, совмещённые с термогравиметрической кривой показаны на рисунке 4.5б на примере фазы состава  $Ba_7In_{5,95}Y_{0,05}Al_2O_{19}$  ( $x=0,05$ ). Изменения массы исследованных образцов, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, были обусловлены исключительно процессами гидратации-дегидратации. Представленная на рисунке 4.5б кривая ионного тока ( $H_2O$ ) содержала несколько сигналов: два низкотемпературных и один высокотемпературный, что являлось следствием присутствия в структуре гидратированных форм сложных оксидов  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) энергетически различных гидроксильных групп. Таким образом, полученные результаты находились в хорошем согласовании с результатами ИК-спектрометрии.

На рисунке 4.6 приведена концентрационная зависимость степени гидратации фаз состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Матричное соединение характеризовалось значением степени гидратации  $x(H_2O)=0,41$  моль. При замещении индия (III) на иттрий происходило монотонное повышение значений степени гидратации – до  $x(H_2O)=0,70$  моль для фазы состава  $Ba_7In_{5,75}Y_{0,25}Al_2O_{19}$  ( $x=0,25$ ). И, поскольку введение иттрия, имевшего одинаковый заряд с замещаемым им индием, не приводило к изменению стехиометрии по кислороду в образующихся сложных оксидах, наблюдавшаяся зависимость могла быть обусловлена различием в химической природе оксидов иттрия и индия (III), а именно различием в кислотно-основных свойствах. В таблице 4.2 представлены абсолютные значения эффективного заряда кислорода; данные для расчётов были взяты из работы [191].

В рассматриваемых сложных оксидах происходило замещение более электроотрицательного индия ( $\chi_{In}=1,49$  [192]) на более электроположительный иттрий ( $\chi_Y=1,11$  [192]). Вследствие этого возрастала степень ионности связи металл–кислород, что, в свою очередь приводило, к увеличению абсолютных значений эффективного заряда катионов металла и анионов кислорода. Как видно из таблицы 4.2, с увеличением содержания иттрия в исследованных веществах происходил монотонный рост абсолютных значений эффективного заряда кислорода. Более высокие значения модуля эффективного заряда кислорода обуславливали большее сродство рассматриваемых оксидов (оснований по теории Льюиса) к воде (кислоте по теории Льюиса).

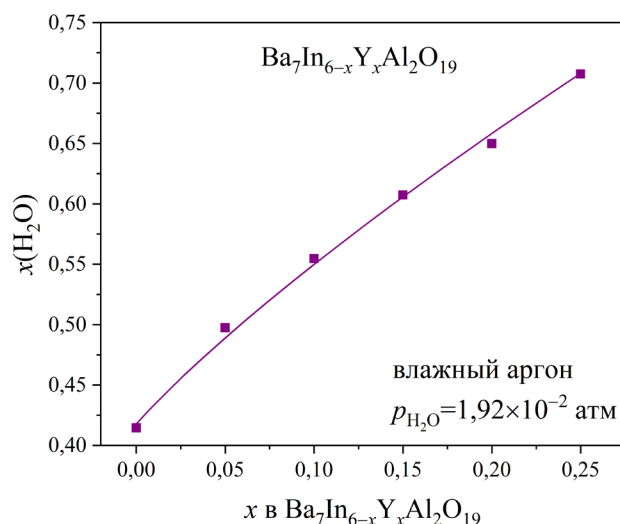


Рисунок 4.6 – Зависимость степени гидратации  $x(\text{H}_2\text{O})$  от содержания допанта в  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в атмосфере влажного аргона ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

Таблица 4.2 – Значения модуля эффективного заряда атомов кислорода и стандартной энтальпии гидратации фаз состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Вещество	$ \bar{Z}_{\text{эфф}}(\text{O}) $
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,71(8)
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,71(9)
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,72(0)
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,72(1)
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,72(2)
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,75}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,72(3)

Как отмечалось, структура матричного соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  может быть представлена как срастание двух кислород-дефицитных блоков  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5[\text{V}_\text{O}^\times]_1$ , а также одного барий- и кислород-дефицитного блока  $\text{Ba}_3[\text{V}_\text{Ba}^\times]_1\text{In}_4\text{O}_9[\text{V}_\text{O}^\times]_3$ , концентрация структурных кислородных вакансий в котором на формульную единицу составляет 3 моль. Таким образом, суммарное содержание структурных вакансий кислорода в соединении  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  равняется 5 моль на формульную единицу. Аналогичным содержанием структурных кислородных вакансий характеризуются иттрий-замещённые фазы. Согласно результатам термического



анализа, для всех образцов не достигалось полного заполнения структурных вакансий кислорода молекулами воды. Наиболее вероятной причиной этого являлся осложнённый процесс гидратации образующих рассматриваемые сложные оксиды блоков. Низкая способность к гидратации блока  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  [193] обсуждалась выше. Процесс гидратации структурного блока  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$  также осложнён. В кристаллической структуре  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$  присутствуют тригональные призмы, обладающие общими гранями с октаэдрами (рисунок 4.7), вследствие чего локализация протонов на части атомов кислорода становится затруднительной.

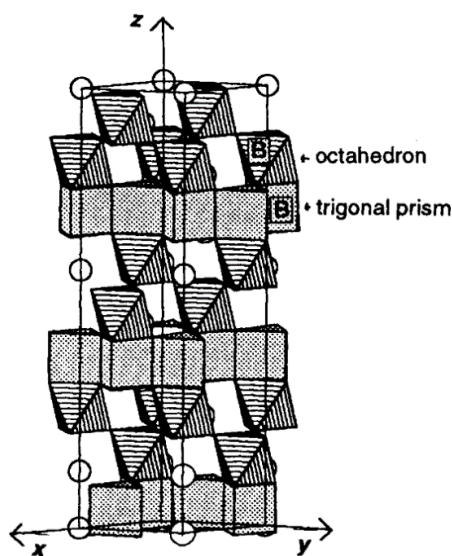


Рисунок 4.7 – Кристаллическая структура  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$  [195]

Таким образом, соединение  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , а также и иттрий-допированные фазы  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) были способны к диссоциативному инкорпорированию молекул воды ввиду наличия структурных вакансий кислорода. Повышение содержания иттрия в исследованных сложных оксидах приводило к увеличению количества инкорпорируемой веществами воды вследствие более высоких основных свойств оксида иттрия по сравнению с оксидом индия (III).

## ГЛАВА 5. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

### 5.1 Результаты импедансной спектроскопии соединений $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фаз на их основе

Как было показано в предыдущем разделе, исследованные вещества ввиду наличия структурных кислородных вакансий были способны к диссоциативному поглощению молекул воды, что обуславливало потенциальную способность реализации в них протонного транспорта. Первичной оценкой возможности осуществления в веществах протонного транспорта является сравнение значений электропроводности, полученных в атмосферах с различным содержанием паров воды. Изменение проводимости при смене влажности среды, как правило, можно рассматривать в качестве доказательства возникновения в структуре протонных носителей заряда. Вследствие вышеобозначенного исследование транспортных свойств осуществлялось в атмосферах с контролируемой влажностью.

Изучение транспортных свойств проводилось методом импедансной спектроскопии, поэтому одной из задач была корректная интерпретация экспериментально полученных данных. С этой целью первичные результаты импедансной спектроскопии представлялись в различных координатах. Также, поскольку исследование транспортных свойств осуществлялось с использованием поликристаллических образцов, важной задачей было определение объёмного вклада электропроводности, однозначно характеризующего транспортные свойства конкретного сложного оксида. Для решения этой задачи проводился анализ значений электрической ёмкости, а также варьирование геометрических параметров образцов.

На рисунке 5.1а показаны типичский годограф импеданса соединения  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ , а также аппроксимация полученных экспериментально данных и использованная при аппроксимации эквивалентная схема. Годограф представлял собой две сильно перекрывавшиеся полуокружности разного размера; бóльшая по размеру полуокружность при этом выходила из начала координат. Можно предположить, что первая полуокружность, выходящая из начала координат, соответствовала объёмному сопротивлению, а вторая – сопротивлению границ зёрен. Относительно точно природу данных вкладов можно было установить по значениям электрической ёмкости, соответствовавшим этим процессам [171]. Оценка значений

электрической ёмкости  $C$  обоих вкладов производилась с использованием следующей формулы:

$$2\pi f_{\max} R_{\max} C = 1, \quad (5.1)$$

где  $f_{\max}$  – частота электрического тока, соответствовавшая максимальному значению  $-ImZ$  данной полуокружности,  $R_{\max}$  – значение  $ReZ$ , соответствовавшее данной частоте. Значения электрической ёмкости для первой полуокружности составляли порядка  $\sim 10^{-11}$  Ф, что характерно для процессов, протекавших в объёме кристаллических зёрен [170]. Значения электрической ёмкости для второй, меньшей, полуокружности были порядка  $\sim 10^{-9}$  Ф, что типично для вклада границ зёрен [170]. Стоит отметить, что для перовскитов с гексагональной структурой иного состава также наблюдались небольшие сопротивления границ зёрен [196, 197]. Также на годографе можно было наблюдать небольшой фрагмент третьей полуокружности или луча. При обработке годографа с использованием эквивалентной схемы  $(R_{об}CPE_{об})-(R_{гз}CPE_{гз})-(R_{эл}CPE_{эл})$  (рисунок 2.1) было установлено, что данный вклад характеризовался значениями электрической ёмкости порядка  $\sim 10^{-6}$  Ф, что соответствует процессам на границе электрод-электролит. Релаксационных процессов иного характера в исследованном диапазоне частот не наблюдалось.

Рисунок 5.1 также содержит иные варианты [171, 172] представления данных импедансной спектроскопии. Данные импедансной спектроскопии в координатах Боде представлены на рисунке 5.1б. На зависимости фазового угла  $\varphi$  от частоты в области  $\sim 10^4$  Гц можно было заметить небольшой вклад второго релаксационного процесса, однако, в общем, использование для данного случая координат Боде не вносило дополнительной ясности в анализ результатов. На рисунке 5.1в показана зависимость действительной части импеданса ( $ReZ$ ) от величины  $-ImZ/f$ . График содержал два линейных участка, каждый из которых соответствовал определённому релаксационному процессу, из чего можно было сделать вывод о наличии двух вкладов. В данных координатах линейные отрезки, соответствовавшие наличествующим процессам, при пересечении с осью ординат определяли характеристическое сопротивление, а тангенс угла наклона этих участков был равен релаксационной частоте процесса [172]. На рисунке 5.1г приведены данные импедансной спектроскопии, представленные как зависимость мнимой части

импеданса от десятичного логарифма частоты электрического тока. В данных координатах явно можно было наблюдать присутствие двух вкладов. Основной максимум (частота  $\sim 10^5$  Гц) соответствовал первому релаксационному процессу, который являлся в данном случае преобладающим; небольшой локальный максимум ( $\sim 10^4$  Гц) относился ко второму релаксационному процессу, вклад которого невелик.

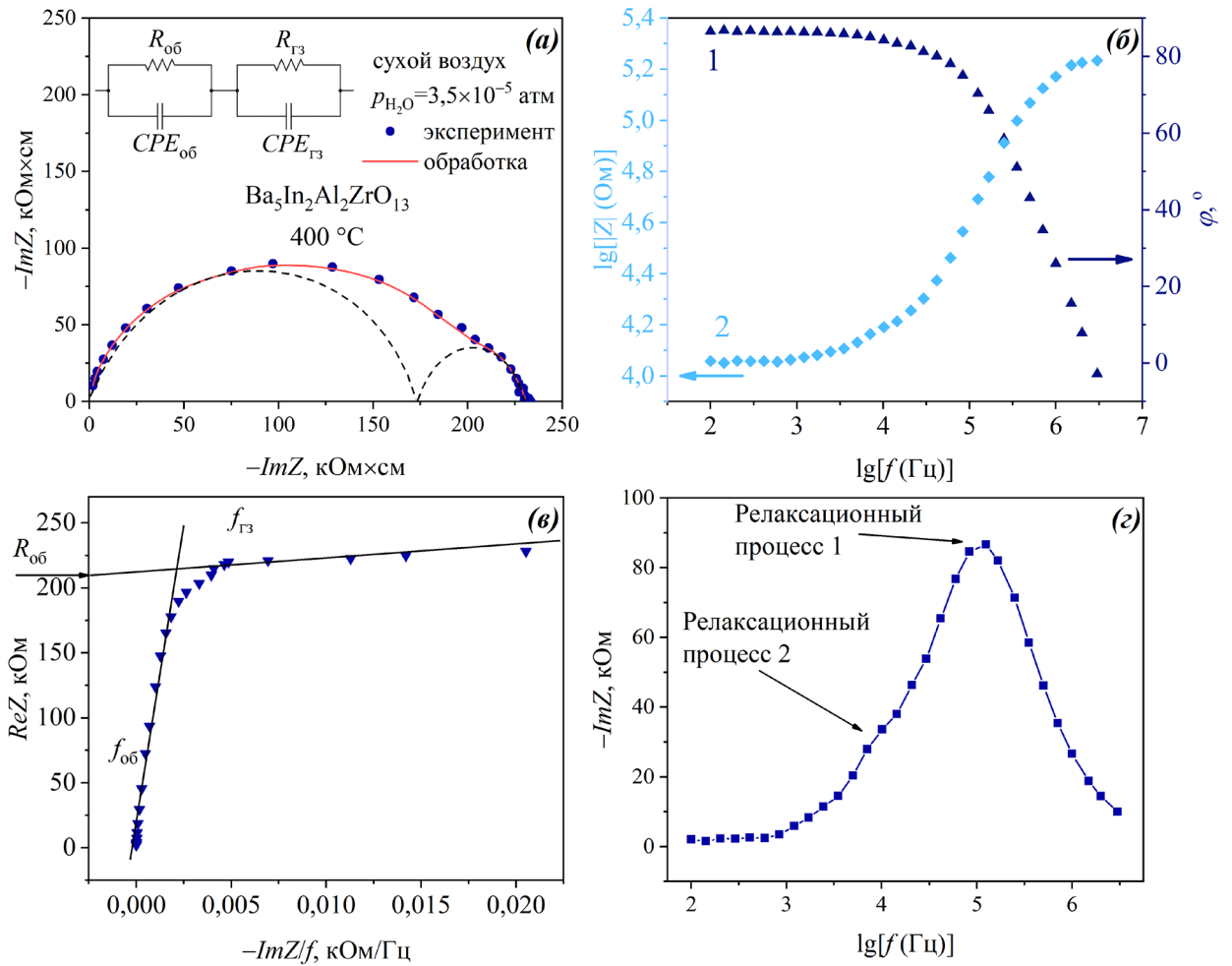


Рисунок 5.1 – Пример обработки годографа импеданса образца  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  [сухой воздух ( $p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$  атм), температура  $400^\circ C$ ] и использованная для этого эквивалентная схема (а); результаты импедансной спектроскопии, представленные как зависимости десятичного логарифма амплитуды (1) и фазового угла (2) от десятичного логарифма частоты электрического тока (б); зависимость действительной части импеданса от отношения мнимой части импеданса к частоте электрического тока (в); зависимость мнимой части импеданса от десятичного логарифма частоты электрического тока (г)

Результаты варьирования геометрических параметров керамических образцов показаны на рисунке 5.2. На рисунке представлены годографы импеданса образцов  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , имевших различную длину и величину площади торцевой поверхности; на рисунке 5.2а показаны удельные сопротивления, на рисунке 5.2б – исходные данные. Образец 1 имел типичные значения длины и площади торцевой поверхности для керамических образцов, использованных в рамках данной работы; образец 2 характеризовался типовой толщиной, но вдвое меньшей площадью торцевой поверхности; образец 3 обладал типовой площадью поверхности торцов, однако вдвое меньшей толщиной. Для всех трёх образцов наблюдалась полностью (образцы 1 и 2) или частично (образец 3) одна несимметричная полуокружность, представлявшая собой две сильно перекрывавшиеся полуокружности. Для всех образцов в случае удельных сопротивлений эта полуокружность пересекала ось абсцисс в одной области, тогда как в случае исходных значений сопротивления точки пересечения полуокружностей с осью абсцисс отстояли друг от друга на значительном расстоянии.

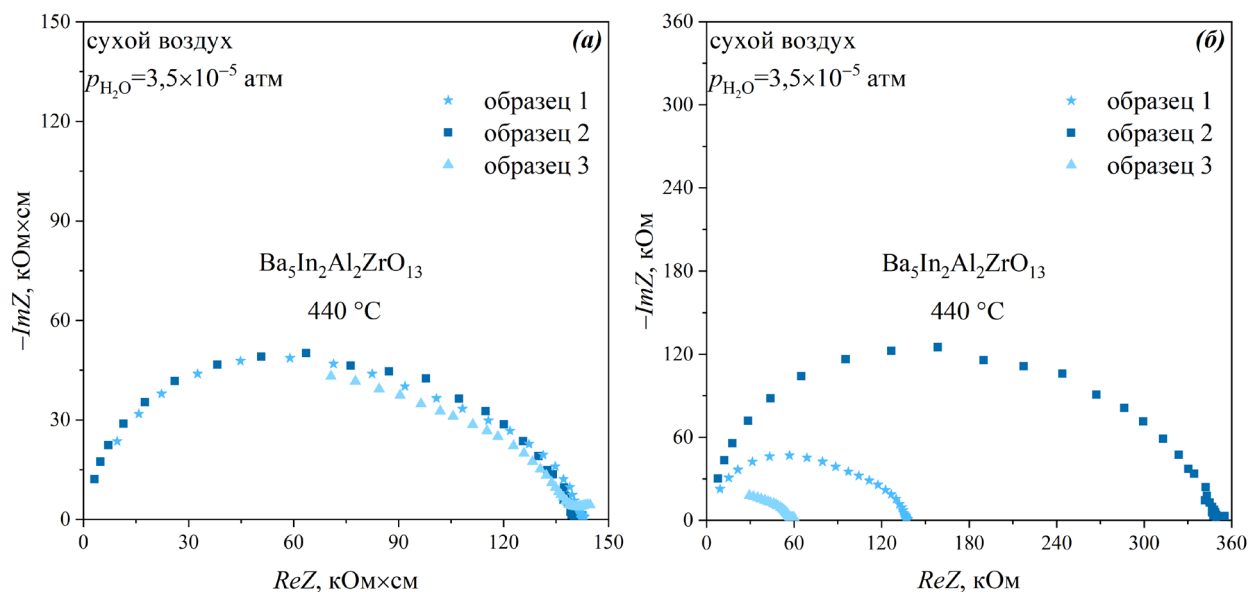


Рисунок 5.2 – Годографы импеданса образцов состава  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  [сухой воздух ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5 \times 10^{-5}$  атм),  $440 \text{ }^\circ\text{C}$ ], обладавших различными геометрическими характеристиками: 1 образец – типические характеристики, 2 образец – уменьшенная площадь поверхности, 3 образец – уменьшенная длина; показаны удельные сопротивления (а) и первичные данные (б)

Известно, что в случае удельных сопротивлений величина вклада электродных процессов проявляет относительно высокую чувствительность к изменению геометрических параметров образцов, тогда как вклады релаксационных процессов, протекающих в объёме и на границах зёрен, от геометрических параметров не зависят [198]. Обработка годографов проводилась с использованием эквивалентной схемы, представленной на рисунке 5.1а. Было установлено, что для величин сопротивлений, соответствовавших первой ( $C \approx 10^{-11}$  Ф) и второй ( $C \approx 10^{-9}$  Ф) полуокружностям, наблюдалась высокая сходимость. Таким образом, наблюдавшиеся «комплексные» полуокружности на годографах импеданса не содержали вкладов, соответствовавших процессам на границе электрод-электролит, а выделяемые на годографах импеданса релаксационные процессы могли быть соотнесены с вкладами, соответствовавшими объёму кристаллитов и границам кристаллических зёрен.

Из вышеизложенного можно заключить, что данные импедансной спектроскопии могли быть корректно интерпретированы как два неравнозначных по вкладу релаксационных процесса и аппроксимированы с использованием эквивалентной схемы, состоявшей из двух параллельных *RCPE* элементов. Основной вклад можно было соотнести с сопротивлением объёма кристаллических зёрен, второй вклад, менее значительный, был обусловлен сопротивлением границ зёрен.

При введении допантов в исходную сложнооксидную матрицу  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  вид годографов принципиально не изменялся. На годографах замещённых фаз также можно было выделить одну несимметричную выходящую из начала координат полуокружность, образованную двумя перекрывающимися полуокружностями, а также крайне малый фрагмент третьей полуокружности. На рисунке 5.3 показаны эволюции годографов импеданса при изменении температуры, влажности атмосферы, а также содержания допанта. На рисунках 5.3а и 5.3б на примере фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$  ( $x=0,10$ ) представлены типичные годографы импеданса в атмосфере сухого и влажного воздуха, соответственно. Годографы при различных температурах и парциальных давлениях паров воды имели весьма схожий вид. На рисунке 5.3в приведены годографы импеданса фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$  ( $x=0,05$ ) в атмосферах сухого и влажного воздуха при температуре 400 °С. При повышении парциального давления водяных паров наблюдалось весьма значительное

уменьшение размеров полуокружности, то есть происходило снижение сопротивления образца при увеличении влажности среды. На рисунке 5.3г представлены годографы импеданса, полученные в атмосфере сухого воздуха при температуре 420 °С, фаз  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ). Из рисунка видно, годографы всех образцов по форме между собой были одинаковы, из чего можно сделать вывод, что введение допанта и увеличение его содержания в исследованных сложных оксидах не оказывало влияния на протекающие релаксационные процессы.

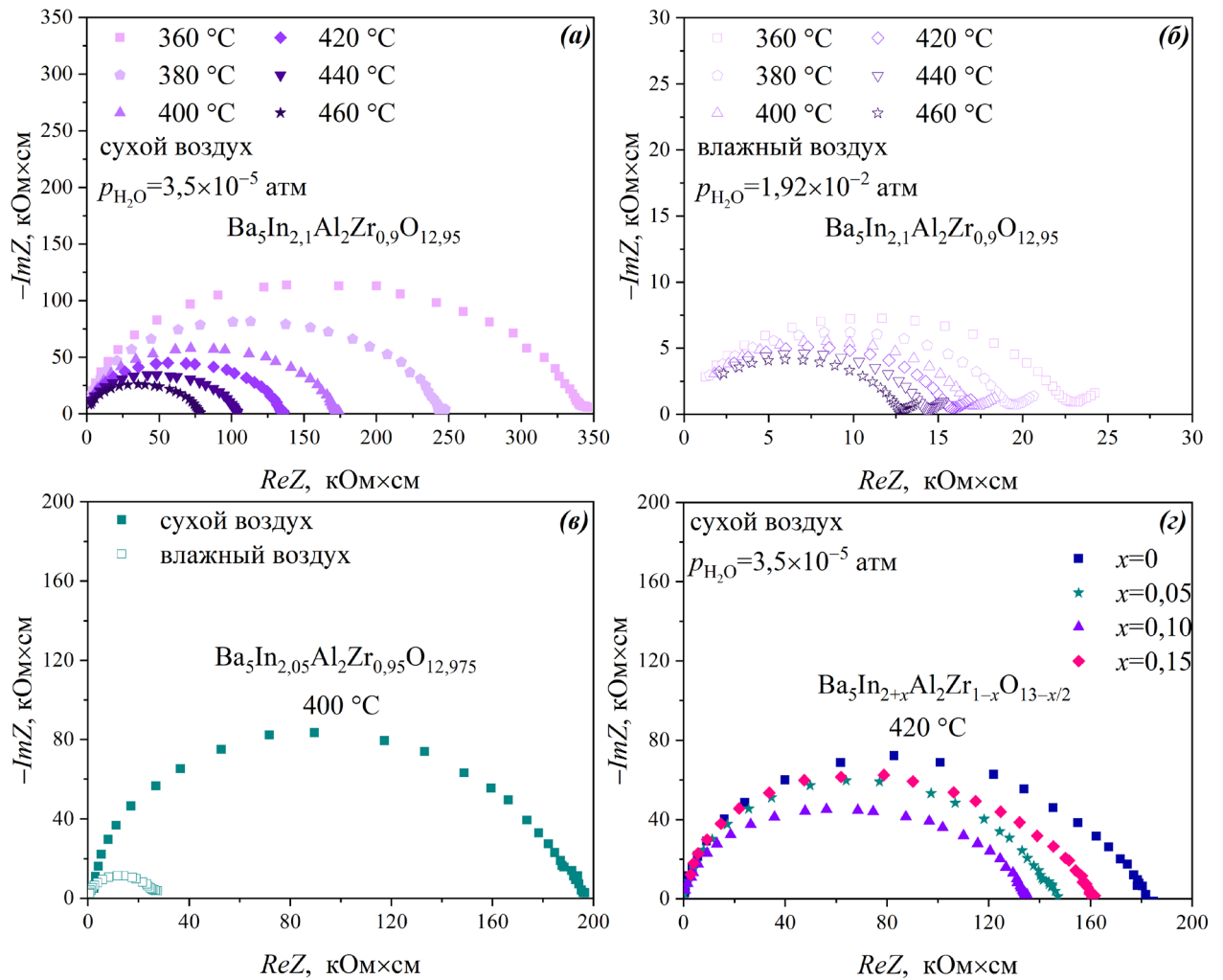


Рисунок 5.3 – Годографы импеданса образца состава  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ) в сухом ( $p_{H_2O}=3,5 \times 10^{-5}$  атм) (а) и влажном ( $p_{H_2O}=1,92 \times 10^{-2}$  атм) (б) воздухе при различных температурах; годографы импеданса фазы  $Ba_5In_{2,05}Al_2Zr_{0,95}O_{12,975}$  ( $x=0,05$ ) в атмосфере сухого и влажного воздуха в сравнении при температуре 400 °С (в); годографы импеданса образцов состава  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе при температуре 420 °С

На годографах импеданса системы  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) также можно было выделить две депрессивные пересекающиеся полуокружности разного размера и небольшой луч. Выходившая из начала координат и бóльшая по размеру полуокружность, согласно результатам анализа значений электрической ёмкости, соответствовала сопротивлению объёма кристаллитов, а меньшая полуокружность – сопротивлению границ зёрен. На рисунке 5.4 представлены годографы импеданса иттрий-замещённых фаз на основе  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ .

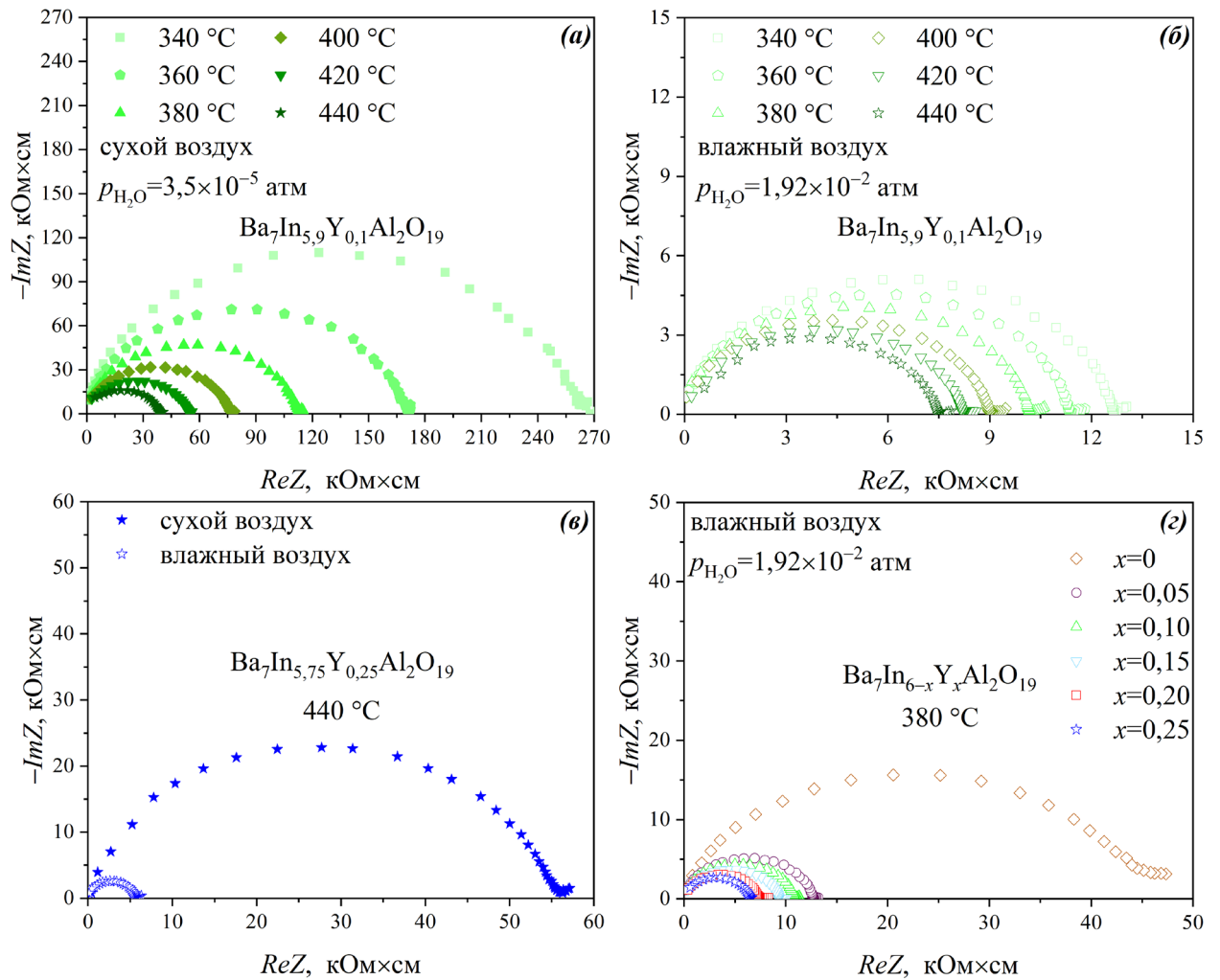


Рисунок 5.4 – Годографы импеданса фазы  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,1$ ) в сухом ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5 \times 10^{-5}$  атм) (а) и влажном ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-2}$  атм) (б) воздухе при различных температурах; годографы импеданса образца состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,75}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,25$ ) в атмосфере сухого и влажного воздуха в сравнении при температуре 440 °С (в); годографы импеданса фаз состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в атмосфере влажного воздуха при температуре 380 °С (г)



Температурные эволюции годографов импеданса на примере фазы состава  $Ba_7In_{5,9}Y_{0,1}Al_2O_{19}$  ( $x=0,1$ ) в сухом и влажном воздухе приведены на рисунках 5.4а и 5.4б, соответственно. В целом, можно отметить, что при изменении температуры и парциального давления паров воды годографы импеданса имели одинаковый вид. На рисунке 5.4в показаны годографы импеданса в атмосфере сухого и влажного воздуха в сравнении для сложного оксида состава  $Ba_7In_{5,75}Y_{0,25}Al_2O_{19}$  ( $x=0,25$ ). Видно, что увеличение влажности атмосферы приводило к уменьшению размера полуокружности на годографе, что соответствовало уменьшению сопротивления образца. Годографы импеданса фаз состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) во влажной атмосфере при температуре 380 °С представлены на рисунке 5.4г; годографы всех образцов характеризовались схожей формой. Таким образом, замещение индия (III) на иттрий в данной системе не оказывало влияния на протекавшие в образцах релаксационные процессы.

Пример обработки годографа импеданса образца  $Ba_7In_{5,95}Y_{0,05}Al_2O_{19}$  ( $x=0,05$ ) и использованная для этого эквивалентная схема приведены на рисунке 5.5; данные были получены в атмосфере влажного воздуха при температуре 360 °С.

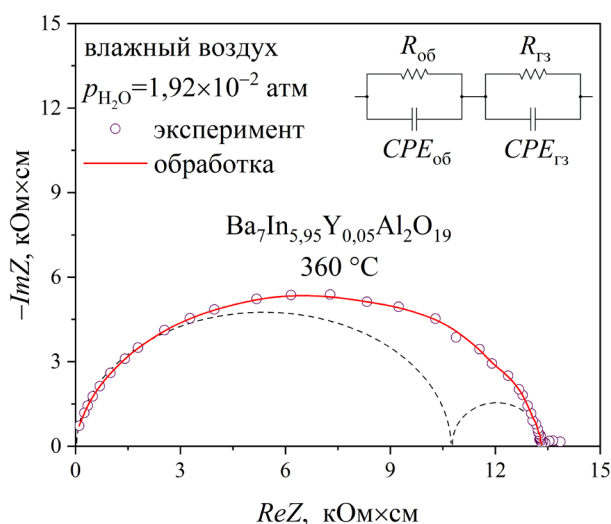


Рисунок 5.5 – Пример обработки годографа импеданса образца  $Ba_7In_{5,95}Y_{0,05}Al_2O_{19}$  ( $x=0,05$ ) [влажный воздух ( $p_{H_2O}=1,92 \times 10^{-2}$  атм), температура 360 °С] и использованная для этого эквивалентная схема

## 5.2 Температурные зависимости электропроводности соединений $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и фаз на их основе

На основании результатов, полученных методом импедансной спектроскопии, были построены температурные зависимости электропроводности; для расчёта значений электропроводности использовались величины объёмного сопротивления. Температурные зависимости электропроводности в атмосферах сухого и влажного воздуха образцов состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) приведены на рисунках 5.6а, 5.6б и 5.6в, соответственно. При одинаковых значениях влажности воздуха все полученные зависимости характеризовались схожим видом. Зависимости, полученные в атмосфере сухого воздуха, характеризовались линейным поведением в исследованном интервале температур при использовании координат Аррениуса. В атмосфере воздуха с повышенной влажностью форма зависимости менялась на криволинейную; при этом вид зависимостей для разных образцов между собой также был весьма схожим. Для всех исследованных веществ значения электропроводности, полученные во влажном воздухе, были выше, чем в сухом, во всём исследованном интервале температур. При уменьшении температуры разница в значениях электропроводности, полученных во влажной и сухой атмосферах, возрастала. Так, если при температуре 800 °С разница составляла около 0,1–0,2 порядка, то при температуре 300 °С значения проводимости могли различаться более чем на 1,5 порядка. Подобное поведение электропроводности в атмосферах повышенной влажности является типичным при появлении протонной проводимости, вклад которой в величину общей электропроводности вследствие гидратации сложных оксидов возрастал с понижением температуры.

В случае твёрдого раствора  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в сухом воздухе значения проводимости допированных фаз были несколько ниже относительно матричного соединения  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ ; при увеличении содержания допанта в иттрий-замещённых фазах значения электропроводности немного возрастали. В атмосфере влажного воздуха значения проводимости фаз состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0,2 \leq x \leq 0,5$ ) превосходили таковые для недопированного образца; при увеличении концентрации допанта наблюдался монотонный рост значений электропроводности.

Для системы  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в атмосфере как сухого, так и влажного воздуха электропроводность замещённых фаз была немного выше относительно соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Значения проводимости с ростом концентрации допанта изменялись немонотонно.

В случае системы  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) электропроводность всех иттрий-замещённых фаз была выше по сравнению с матричным соединением  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . Зависимости проводимости от концентрации допанта как в сухой, так и во влажной атмосфере имели монотонный характер – при повышении содержания иттрия наблюдалось некоторое увеличение значений электропроводности. Также можно отметить, что несколько более явно влияние допанта можно было проследить в случае  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ), особенно во влажной атмосфере.

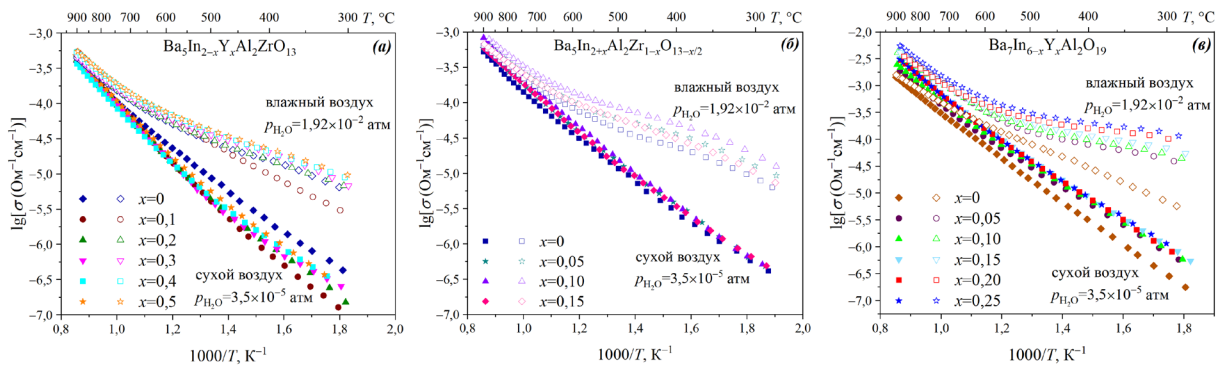


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости электропроводности в атмосфере сухого ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5 \times 10^{-5}$  атм) и влажного ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-2}$  атм) воздуха твёрдых растворов  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) (а),  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) (б) и  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) (в); закрашенные символы – сухой воздух, незакрашенные – влажный

### 5.3 Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода соединений $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и фаз на их основе

Для оценки вкладов парциальных проводимостей транспортные свойства образцов исследовались при варьировании парциальных давлений кислорода.

На рисунке 5.7 приведены зависимости электропроводности системы  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) от  $p_{\text{O}_2}$  при различных значениях температуры и парциального давления водяных паров. Температурные эволюции полученных

зависимостей в сухой и влажной атмосфере на примере фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,2$ ) приведены на рисунках 5.7а и 5.7б, соответственно. В интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-4,5}$ – $0,21$  атм с уменьшением давления можно было наблюдать снижение значений электропроводности как в сухой атмосфере, так и во влажной. Подобное поведение было связано с наличием вклада дырочной проводимости  $\sigma_h$ . Образование дырок происходило вследствие процесса инкорпорирования молекул диоксида из газовой фазы в структурные кислородные вакансии; данный процесс можно было представить следующим уравнением:



где  $h^\cdot$  – дырка. В диапазоне парциальных давлений кислорода  $10^{-18}$ – $10^{-4,5}$  атм наблюдалось плато на зависимостях всех образцов. В этом интервале давлений электропроводность исследованных веществ не зависела от величины парциального давления кислорода. В большинстве случаев для оксидных материалов подобное поведение обусловлено преобладанием ионного транспорта. Поскольку структура исследованных сложных оксидов характеризовалась высокой степенью разупорядоченности кислородной подрешётки, ионный перенос в сухой атмосфере с высокой долей вероятности был обусловлен транспортом кислородных дефектов.

Вид зависимостей при изменении температуры оставался весьма схожим. Можно лишь отметить, что в интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-4,5}$ – $0,21$  атм при понижении температуры для всех образцов наблюдалось уменьшение эффективного угла наклона зависимости, что могло свидетельствовать о повышении вклада ионного переноса. Подобное поведение могло быть обусловлено тем, что для рассматриваемых сложных оксидов исследованный интервал парциальных давлений кислорода являлся областью стехиометрического состава. Характер зависимости электропроводности от парциального давления кислорода определялся в том числе дефектной структурой вещества. Для фаз на основе  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ввиду крайне сложного строения истинную дефектную структуру описать весьма проблематично. Однако для наглядности и описания экспериментально наблюдавшихся зависимостей можно рассмотреть упрощённую модель дефектообразования. В рамках данной модели матричные соединения рассматривались как самостоятельные структурные типы, в которых вакансии

кислорода  $V_O^\times$  являлись частью кристаллической структуры, и, как следствие, не требовали зарядовой компенсации дефектами противоположного заряда. Таким образом, соединения  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}[V_O^\times]_2$  и  $Ba_7[V_{Ba}^\times]_1In_6Al_2O_{19}[V_O^\times]_5$  являлись структурно разупорядоченными и выбирались за основу формирования твёрдых растворов. Дефектную структуру тогда можно было представить следующей системой квазихимических уравнений:

$$\begin{cases} null \leftrightarrow e' + h^* \\ V_O^\times + O_O^\times \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + O_{V_O^\times}'' \\ V_O^\times + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow 2h^* + O_{V_O^\times}'' \\ O_{V_O^\times}'' \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O^\times + 2e' \end{cases}, \quad (5.3)$$

где  $e'$  – электроны. Тогда выражения констант равновесия соответствующих квазихимических процессов имели вид:

$$\begin{cases} K_1 = n \times p \\ K_2 = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] \times [O_{V_O^\times}'']}{[V_O^\times] \times [O_O^\times]} \\ K_3 = \frac{p^2 \times [O_{V_O^\times}'']}{[V_O^\times] \times p_{O_2}^{1/2}} \\ K_4 = \frac{p_{O_2}^{1/2} \times [V_O^\times] \times n^2}{[O_{V_O^\times}'']} \end{cases}, \quad (5.4)$$

где  $n$  – концентрация электронов,  $p$  – концентрация дырок. Уравнение электронейтральности для данной модели дефектообразования можно было записать в следующей форме:

$$n + 2[O_{V_O^\times}''] = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5.5)$$

Для области стехиометрического состава уравнение электронейтральности можно было представить в упрощённом виде вследствие значительного преобладания атомных дефектов над электронными:

$$[O_{V_O^\times}''] = [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5.6)$$

При объединении уравнения 5.6 и системы уравнений 5.4 можно было выразить концентрации атомных и электронных дефектов:

$$\left\{ \begin{array}{l} [O_{V_0}^{\prime\prime}] = [V_0^{\prime\prime}] = \sqrt{K_2 \times [V_0^{\prime}] \times [O_0^{\prime}]} \\ p = \sqrt{\frac{K_3 \times [V_0^{\prime}] \times p_{O_2}^{1/2}}{[O_{V_0}^{\prime\prime}]}} \\ n = \sqrt{\frac{K_4 \times [O_{V_0}^{\prime\prime}]}{[V_0^{\prime}] \times p_{O_2}^{1/2}}} \end{array} \right. \quad (5.7)$$

Из системы уравнений 5.7 следовало, что содержание атомных дефектов не зависит от парциального давления кислорода, а концентрации дырок и электронов пропорциональны  $p_{O_2}$ :  $p \propto p_{O_2}^{1/4}$ ,  $n \propto p_{O_2}^{-1/4}$ .

Известно, что значение проводимости  $\sigma_i$  прямо пропорционально концентрации носителей заряда  $C_i$ :

$$\sigma_i = ZeC_i\mu_i, \quad (5.8)$$

где  $Ze$  – абсолютная величина эффективного заряда носителя,  $\mu_i$  – подвижность носителя заряда. Следовательно, при наличии зависимостей концентрации носителей заряда от парциального давления кислорода возможно ожидать существование некоторой зависимости электропроводности от  $p_{O_2}$ . Для исследованных сложных оксидов, характеризовавшихся наличием вклада дырочной  $\sigma_h$  и ионной  $\sigma_{\text{ион}}$  проводимости, зависимость общей электропроводности  $\sigma_{\text{общ}}$  от парциального давления кислорода можно было выразить соотношением:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_h = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_h^{\circ} \times p_{O_2}^{1/4}, \quad (5.9)$$

где  $\sigma_h^{\circ}$  – дырочная проводимость при единичном парциальном давлении кислорода. Наблюдавшиеся на экспериментально полученных зависимостях электропроводности от парциального давления кислорода эффективные углы наклона характеризовались меньшими значениями, чем  $+1/4$ . Уменьшение значений эффективного угла наклона было связано с наличием довольно значительного вклада ионной проводимости,

зависимость которой от парциального давления кислорода характеризовалась нулевым углом наклона. То есть экспериментально наблюдавшиеся эффективные углы наклона вследствие того, что интервал парциальных давлений кислорода  $10^{-4,5}$ – $0,21$  атм являлся областью стехиометрического состава, определялись двумя вкладками – вкладом кислород-ионной проводимости (угол наклона 0) и вкладом дырочной проводимости (угол наклона  $+1/4$ ).

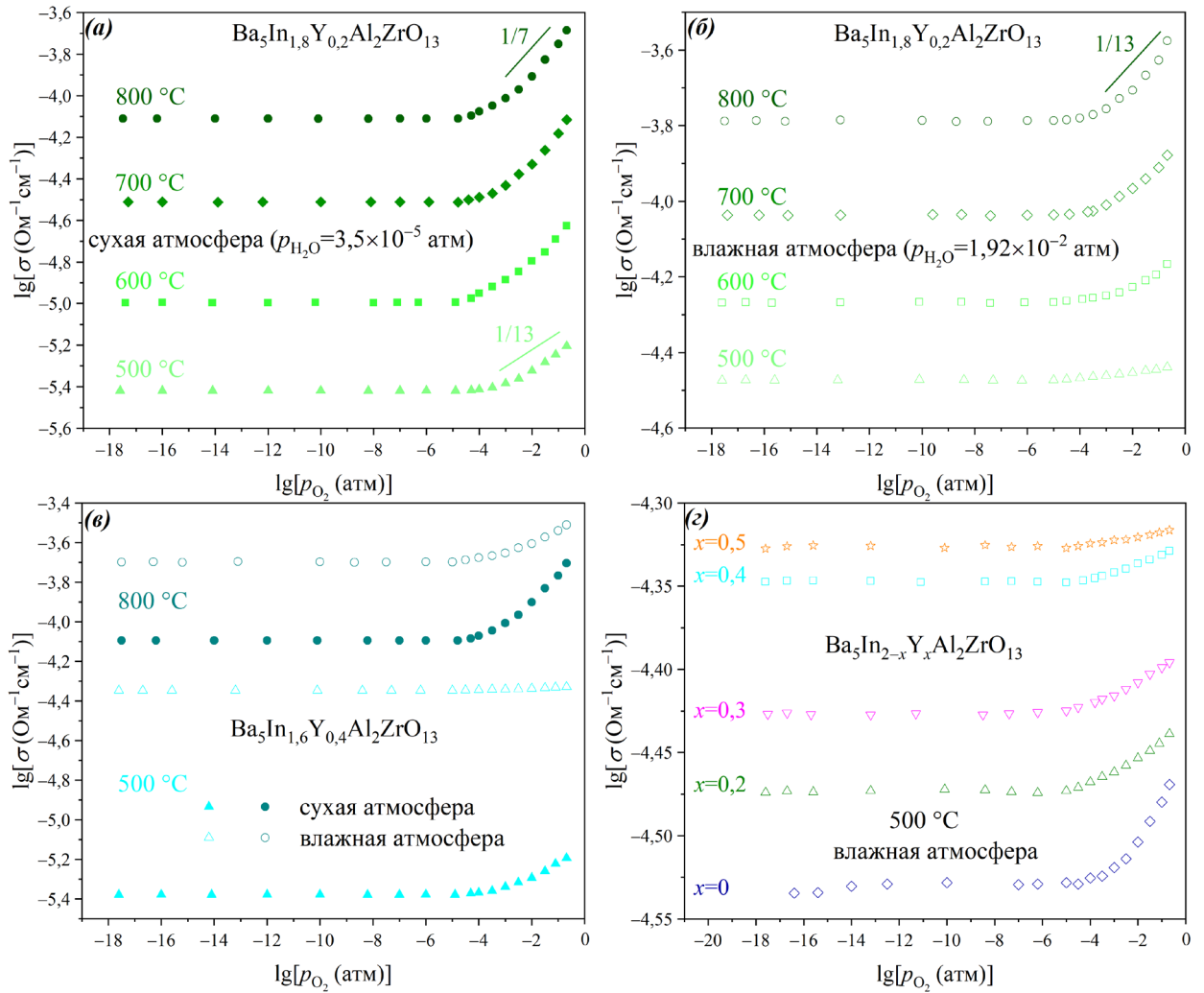


Рисунок 5.7 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,2$ ) при различных температурах в сухой ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5 \times 10^{-5}$  атм) (а) и влажной ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-2}$  атм) (б) атмосфере; зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,4$ ) при различных температурах в сухой и влажной атмосфере в сравнении (в); изотермы электропроводности фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0; 0,2 \leq x \leq 0,5$ ) при температуре 500 °C во влажной атмосфере (г)

На рисунке 5.7в показаны изотермы электропроводности, полученные в сухой и влажной атмосферах, в сравнении для фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,4$ ). Во всём изученном диапазоне парциальных давлений кислорода значения электропроводности во влажной атмосфере были выше, чем в сухой, причём разница в значениях возрастала при понижении давления от 0,21 атм до  $10^{-4,5}$  атм. Таким образом, ввиду того, что наиболее значительное повышение электропроводности с увеличением влажности атмосферы наблюдалось в области преобладания ионного транспорта, можно предположить, что наблюдавшееся поведение было связано с появлением во влажной атмосфере вклада протонной проводимости – дополнительного вклада в ионный транспорт.

На рисунке 5.7г приведены изотермы проводимости фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0; 0,2 \leq x \leq 0,5$ ) при  $500^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере. Зависимости фаз разного состава имели схожий вид; некоторые различия проявлялись в уменьшении эффективного угла наклона зависимости в интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-4,5}$ –0,21 атм при повышении концентрации допанта.

Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода индий-замещённого твёрдого раствора на основе  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  имели вид идентичный системе  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Температурные эволюции зависимостей проводимости от парциального давления кислорода в сухой и во влажной атмосфере на примере фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$  ( $x=0,05$ ) показаны на рисунках 5.8а и 5.8б, соответственно. В интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-4,5}$ –0,21 атм при уменьшении  $p_{\text{O}_2}$  происходило понижение значений электропроводности, что свидетельствовало о наличии вклада дырочной проводимости. В интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-18}$ – $10^{-4,5}$  атм на всех зависимостях наблюдалось плато, соответствовавшее преобладанию ионного переноса. На рисунке 5.8в на примере фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$  ( $x=0,15$ ) показаны изотермы электропроводности, полученные в сухой и влажной атмосфере, в сравнении. Во влажной атмосфере значения проводимости превышали таковые в сухих условиях, наибольшие различия в величинах реализовались в области плато – области значительного преобладания ионного переноса, что было связано с появлением дополнительного вклада в ионный транспорт – вклада протонной проводимости.



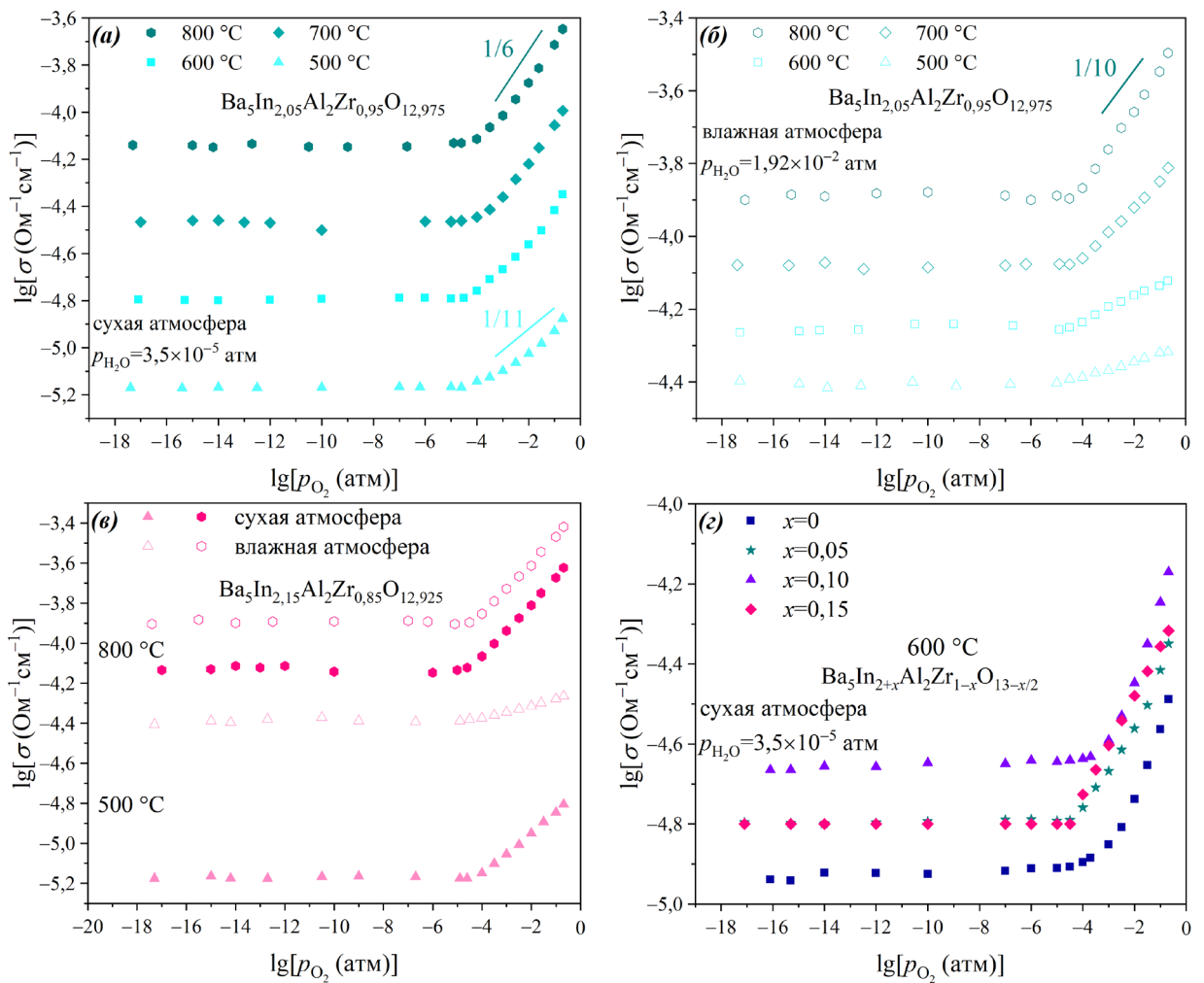


Рисунок 5.8 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$  ( $x=0,05$ ) при различных температурах в сухой ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5\times 10^{-5}$  атм) (а) и влажной ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92\times 10^{-2}$  атм) (б) атмосфере; зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$  ( $x=0,15$ ) при различных температурах в сухой и влажной атмосфере в сравнении (в); изотермы электропроводности фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0\leq x\leq 0,15$ ) при температуре 600 °С в сухой атмосфере (г)

На рисунке 5.8г приведены изотермы электропроводности при 600 °С в сухой атмосфере для фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0\leq x\leq 0,15$ ). Изотермы характеризовались схожим видом; основные различия можно было заметить в интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-4,5}$ –0,21 атм. При возрастании концентрации допанта происходил незначительный рост угла наклона зависимости в данном диапазоне давлений, что могло являться следствием возрастания вклада дырочной проводимости. Индий-замещённые фазы вследствие акцепторного допирования

характеризовались большей степенью разупорядоченности кислородной подрешётки относительно матричного соединения, и в их случае также была возможна реализация следующего процесса:



Таким образом, некоторое увеличение дырочного переноса могло быть связано с инкорпорированием молекул дикислорода в примесные кислородные вакансии.

Изотермы электропроводности твёрдого раствора  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) также были схожи с таковыми для систем на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ . На рисунках 5.9а и 5.9б показаны зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосфере, соответственно, на примере вещества  $Ba_7In_{5,85}Y_{0,15}Al_2O_{19}$  ( $x=0,15$ ). На зависимостях можно было выделить две области. При уменьшении парциального давления кислорода в интервале  $10^{-5}$ – $0,21$  атм и в сухой, и во влажной атмосфере наблюдалось снижение значений проводимости. В интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-18}$ – $10^{-5}$  атм для всех образцов как в сухой, так и во влажной атмосфере на изотермах проводимости наблюдалось плато.

Зависимости электропроводности от  $p_{O_2}$  в сухой и влажной атмосфере в сравнении приведены на рисунке 5.9в на примере фазы состава  $Ba_7In_{5,8}Y_{0,2}Al_2O_{19}$  ( $x=0,20$ ). Во влажной атмосфере как при высоких, так и при средних температурах изотермы электропроводности имели более пологий характер. Также значения электропроводности во влажной атмосфере были выше, чем в сухой, во всём исследованном интервале парциальных давлений кислорода. При понижении парциального давления кислорода с  $0,21$  атм до  $10^{-5}$  атм разница в значениях проводимости, полученных в атмосферах различной влажности, увеличивалась; в области плато (интервал  $p_{O_2}=10^{-18}$ – $10^{-5}$  атм) разница переставала увеличиваться и сохранялась примерно одинаковой. Исходя из вышеизложенного, можно было предположить, что наблюдавшееся поведение было обусловлено возникновением во влажной атмосфере дополнительного вклада в ионный транспорт – вклада протонной проводимости.

Изотермы электропроводности  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) во влажной

атмосфере при температуре 500 °С показаны на рисунке 5.9г. При увеличении концентрации иттрия в диапазоне парциальных давлений кислорода  $10^{-5}$ – $0,21$  атм наблюдалось уменьшение угла наклона зависимости, причём при переходе от матричного соединения  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$  к фазе с наименьшим содержанием иттрия  $Ba_7In_{5,95}Y_{0,05}Al_2O_{19}$  ( $x=0,05$ ) снижение угла наклона было весьма значительным, а при дальнейшем увеличении содержания допанта – менее существенным.

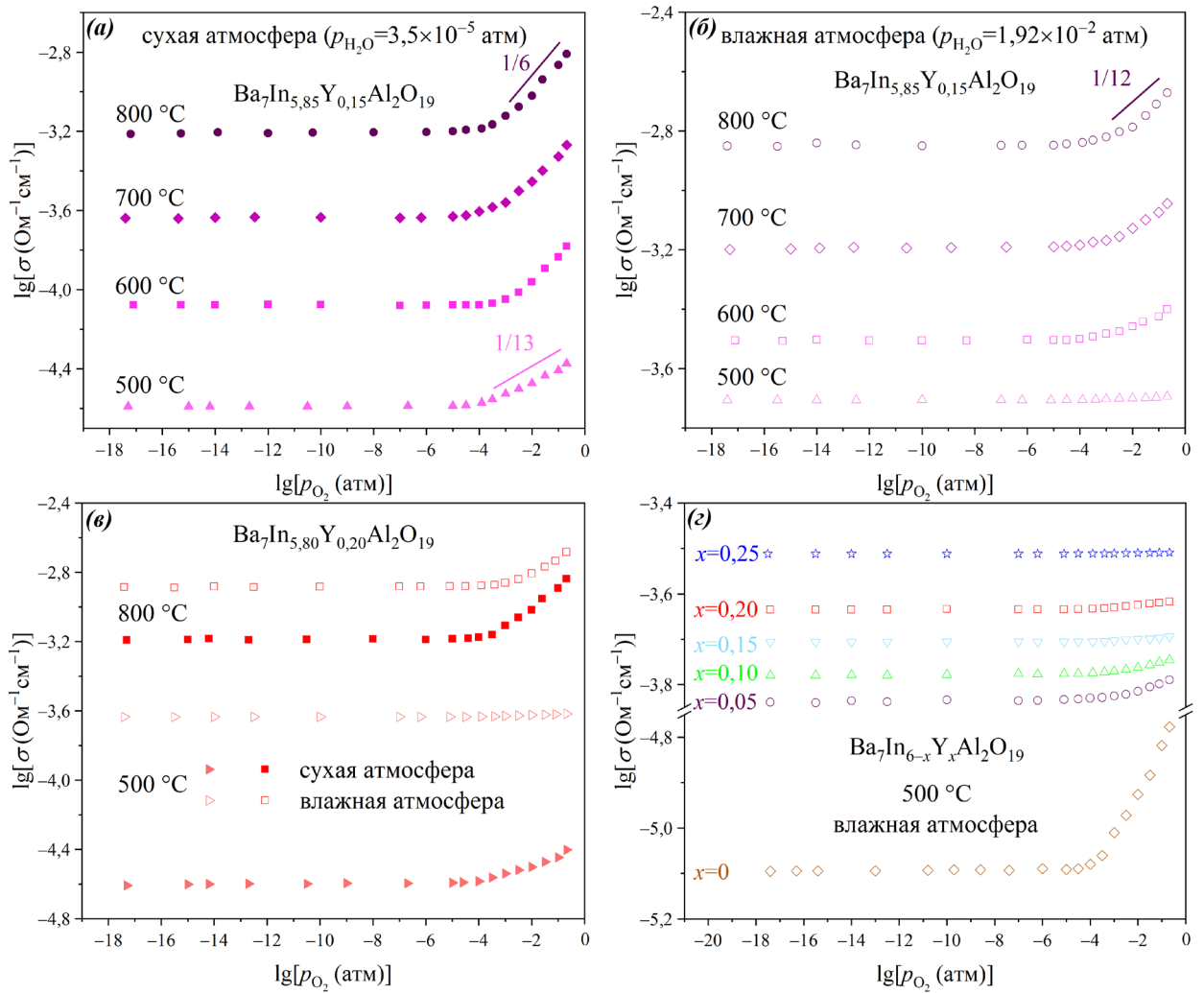


Рисунок 5.9 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы состава  $Ba_7In_{5,85}Y_{0,15}Al_2O_{19}$  ( $x=0,15$ ) при различных температурах в сухой ( $p_{H_2O}=3,5 \times 10^{-5}$  атм) (а) и влажной ( $p_{H_2O}=1,92 \times 10^{-2}$  атм) (б) атмосфере; зависимости электропроводности от парциального давления кислорода фазы состава  $Ba_7In_{5,8}Y_{0,2}Al_2O_{19}$  ( $x=0,20$ ) при различных температурах в сухой и влажной атмосфере в сравнении (в); изотермы электропроводности фаз состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) при температуре 500 °С во влажной атмосфере (г)

## 5.4 Кислород-ионный и дырочный транспорт

### 5.4.1 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

На основании полученных экспериментальных данных были определены значения кислород-ионной проводимости  $\sigma_{O^{2-}}$ . Принималось, что в области плато изотерм проводимости, т.е. в интервале парциальных давлений кислорода  $10^{-18}$ – $10^{-4,5}$  атм, транспортные свойства всех исследованных веществ были обусловлены исключительно кислород-ионным переносом; тогда значение кислород-ионной проводимости можно было определить как усреднённое значение электропроводности на участке плато изотерм проводимости ( $\sigma_{O^{2-}} = \sigma_{\text{плато}}^{\text{сух}}$ ). Также для исследованных сложных оксидов был произведён расчёт кислород-ионных чисел переноса  $t_{O^{2-}}$  по формуле:

$$t_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (5.11)$$

где  $\sigma_{\text{общ}}$  – электропроводность вещества в атмосфере сухого воздуха.

На рисунке 5.10а показана температурная зависимость кислород-ионной проводимости  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в сухом воздухе. В таблице 5.1 содержатся значения энергии активации  $E_a$  кислород-ионной проводимости, а также предэкспоненциального множителя  $A$ , рассчитанные по уравнению:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (5.12)$$

где  $k$  – константа Больцмана. При увеличении содержания иттрия происходило незначительное уменьшение энергии активации кислород-ионного транспорта; также с ростом концентрации иттрия наблюдалось возрастание значений предэкспоненциального множителя.

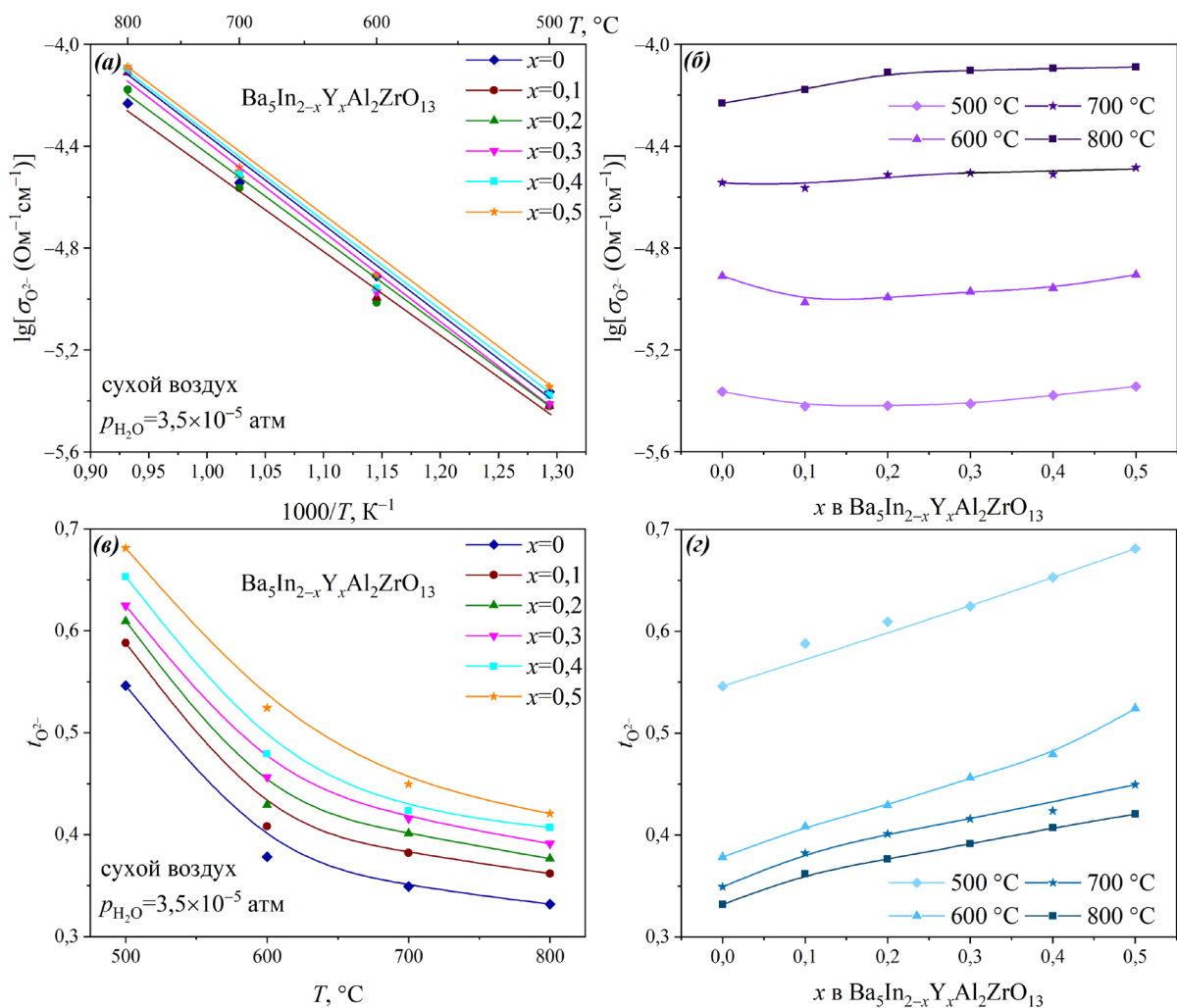


Рисунок 5.10 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости кислород-ионной проводимости, температурные (в) и концентрационные (г) зависимости кислород-ионных чисел переноса фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в сухом воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$  атм)

Таблица 5.1 – Значения энергии активации кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в сухом воздухе

Вещество	$E_a$ , эВ	$A$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,69 \pm 0,01$	$116 \pm 13$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,69 \pm 0,01$	$224 \pm 28$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,69 \pm 0,01$	$305 \pm 37$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,68 \pm 0,01$	$354 \pm 41$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,68 \pm 0,01$	$428 \pm 51$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,67 \pm 0,01$	$478 \pm 59$

На рисунке 5.10б показаны концентрационные зависимости кислород-ионной проводимости  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). Зависимость имела довольно сложный характер, однако, в целом, можно было сказать, что повышение концентрации допанта приводило к незначительному увеличению кислород-ионной проводимости; данная тенденция наиболее хорошо наблюдалась при высоких температурах. Малозначительные изменения кислород-ионной проводимости при изменении содержания допанта были связаны с тем, что в рассматриваемом случае не происходило дополнительного разупорядочения кислородной подрешётки. Незначительный рост величин кислород-ионной проводимости мог быть связан с увеличением свободного объёма ячейки (таблица 3.1). Известно, что более высокие значения свободного объёма ячейки, а также объёма элементарной ячейки обеспечивают облегчённый кислород-ионный транспорт [125, 49, 199–202]. Косвенным доказательством наличия влияния размерных характеристик атомов на величину электропроводности могло служить возрастание значений предэкспоненциального множителя  $A$  при увеличении содержания иттрия. Известно, что предэкспоненциальный множитель прямо пропорционален длине свободного пробега носителей заряда [203–205]:

$$A = C\gamma \frac{(Ze)^2}{k} a_0^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right), \quad (5.13)$$

где  $C$  – концентрация носителей заряда,  $\gamma$  – число доступных для прыжка направлений,  $Ze$  – абсолютная величина эффективного заряда носителя,  $a_0$  – длина свободного пробега носителя заряда,  $v_0$  – частота перескоков носителя заряда,  $\Delta S_m$  – энтропия миграции. Логично предположить, что при расширении элементарной ячейки и увеличении в ней свободного пространства происходило увеличение длины свободного пробега ионов, вследствие чего возрастала электропроводность.

Также увеличению кислород-ионной проводимости мог способствовать рост степени ионности связи металл–кислород в рассматриваемых сложных оксидах. Увеличение степени ионности связи было обусловлено более низким значением электроотрицательности иттрия ( $\chi_Y=1,11$  [192]) относительно замещаемого им индия ( $\chi_{In}=1,49$  [192]). При данном замещении в связи М–О возрастала разница в значениях электроотрицательности образывавших связь атомов, как следствие, происходило

увеличение абсолютных значений эффективных зарядов металла и кислорода. В результате повышения абсолютных значений эффективных зарядов катиона металла и аниона кислорода происходило увеличение степени ионности связи [184]. Увеличение степени ионности связи М–О может приводить к облегчению миграции ионов и, как следствие, к увеличению проводимости [206]. Значения степени ионности связи  $f_i(\text{MO})$ , образованной катионом металла М и анионом кислорода О, можно определить с использованием формулы [207–209]:

$$f_i(\text{MO}) = \frac{Z_M \varepsilon_{\text{мол}} + \varepsilon_{\text{пол}} (Z_O \times \text{КЧ} - Z_M - L)}{Z_O \times \text{КЧ} - L}, \quad (5.14)$$

где  $Z_M$  – условный заряд катиона металла,  $Z_O$  – условный заряд аниона кислорода,  $\varepsilon_{\text{мол}}$  – степень ионности связи в молекуле оксида,  $\varepsilon_{\text{пол}}$  – вклад от деформации электронных оболочек аниона под действием остальных ближайших к нему анионов,  $L$  – количество мостиковых анионов кислорода. Данная формула учитывает образование в твёрдых телах немолекулярного строения кристаллических полиэдров, в которых катионы окружены некоторым количеством анионов; число ближайших анионов в данном случае соотносится с координационным числом катиона. Помимо этого, учитываются возможное различие в степенях окисления катионов и анионов, а также существование мостиковых анионов, входящих в разные координационные полиэдры.

Стоит отметить, что в кристаллической структуре рассматриваемых в данной работе сложных оксидов катионы бария характеризовались неодинаковым координационным окружением: они образовывали кубоктаэдры, половины кубоктаэдров и тригональные призмы. Следовательно, в зависимости от координационного окружения катионы бария характеризовались различной степенью ионности связи. Также в структуре исследованных веществ катионы одного сорта в зависимости от их кристаллографического положения могли характеризоваться различным количеством мостиковых анионов кислорода в своём координационном окружении. Поэтому для наглядности в работе приведены усреднённые значения степени ионности связи металл–кислород, учитывающие вклад того или иного координационного окружения.

Обычно в перовскитных и перовскитоподобных сложных оксидах общей формулы  $\text{ABO}_{3\pm\delta}$  степень ионности связи А–О выше, чем у связи В–О. Степень

ковалентности связи, наоборот, более высокая у В–О. Таким образом, при высокой разнице степени ионности связей А–О и В–О, то есть, при высокой разнице значений электроотрицательности металлов А и В, возможно формирование миграционных барьеров для анионов кислорода. При уменьшении разницы степени ионности связей (уменьшении разницы значений электроотрицательности) А–О и В–О энергия связи А- и В-катионов с ионами кислорода может уравниваться, вследствие чего становится возможным выравнивание миграционных барьеров. Это, в свою очередь, может способствовать повышению подвижностей ионов кислорода [210]. Схематично энергетика связи катионов металлов с анионами кислорода при высоком (а) и низком (б) различии степени ионности связей А–О и В–О представлена на рисунке 5.11.

Исследованные сложнооксидные материалы не являются классическими перовскитами, однако в их кристаллической структуре содержатся перовскитные и перовскитоподобные блоки. Таким образом, катионы бария можно рассматривать как А-катионы, а катионы индия, иттрия, алюминия и циркония – как В-катионы. В таблице 5.2 представлены рассчитанные по данным [192] значения степени ионности связи металл–кислород фаз на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ . Как видно из таблицы, связь Y–O характеризовалась большей степенью ионности по сравнению со связью In–O, что являлось следствием меньшей электроотрицательности иттрия. Таким образом, при замещении индия (III) на иттрий в сложных оксидах  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) ввиду увеличения ионности связи В–О и, как следствие, уменьшения разницы в степени ионности связей А–О и В–О происходило повышение кислород-ионной проводимости. Стоит также отметить, что при низких концентрациях иттрия данный эффект проявлялся слабо, и некоторое весьма незначительное влияние его на кислород-ионный транспорт прослеживалось для исследованных образцов с самым высоким содержанием допанта.

Температурные зависимости кислород-ионных чисел переноса в атмосфере сухого воздуха приведены на рисунке 5.10в. С уменьшением температуры происходило возрастание значений чисел переноса для всех исследованных веществ. При температуре 500 °С доля кислород-ионного переноса для исследованных сложных оксидов составляла от 55 % до 68 %, из чего можно сделать вывод, что как матричное соединение  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ , так и иттрий-допированные фазы на его основе



в атмосфере сухого воздуха являлись смешанными дырочно-кислород-ионными проводниками. На рисунке 5.10г представлены зависимости кислород-ионных чисел переноса от содержания иттрия в исследованных сложных оксидах. При всех исследованных температурах с ростом содержания иттрия наблюдалось монотонное увеличение кислород-ионных чисел переноса. Так, при температуре 500 °С для матричного соединения было получено значение чисел переноса  $t_{O^{2-}}=0,55$ , а для предельно допированной фазы  $Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,5$ ) значение составило  $t_{O^{2-}}=0,68$ ; при этом происходило уменьшение вклада дырочной проводимости. Температурная, а также концентрационная зависимости дырочной проводимости показаны на рисунках 5.12а и 5.12б, соответственно.

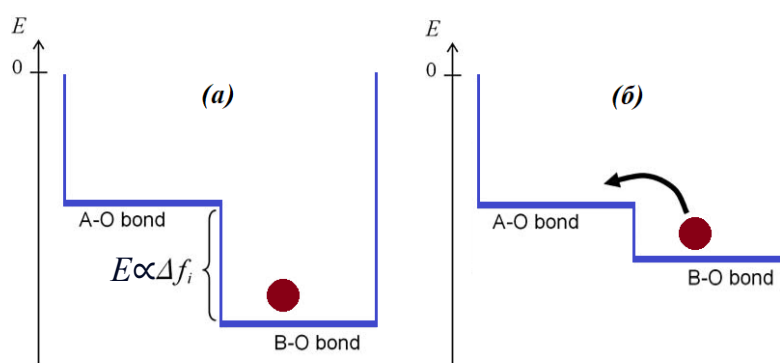


Рисунок 5.11 – Схематичное представление энергии связи катионов металлов с анионами кислорода при высоком (а) и низком (б) различии степени ионности связей А–О и В–О [210]

Таблица 5.2 – Значения степени ионности  $f_i(MO)$  связи М–О в сложнооксидных фазах на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$

Связь	$f_i(MO)$
Ba–O	0,74
In–O	0,59
Y–O	0,63
Al–O	0,50
Zr–O	0,57

Значения энергии активации дырочной проводимости представлены в таблице 5.3. При увеличении содержания иттрия происходило увеличение энергии активации дырочной электропроводности, причём наибольшая разница в значениях наблюдалась при переходе от матричного соединения к фазе состава  $Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,1$ ); при дальнейшем увеличении концентрации иттрия значения энергии активации возрастали менее существенно.

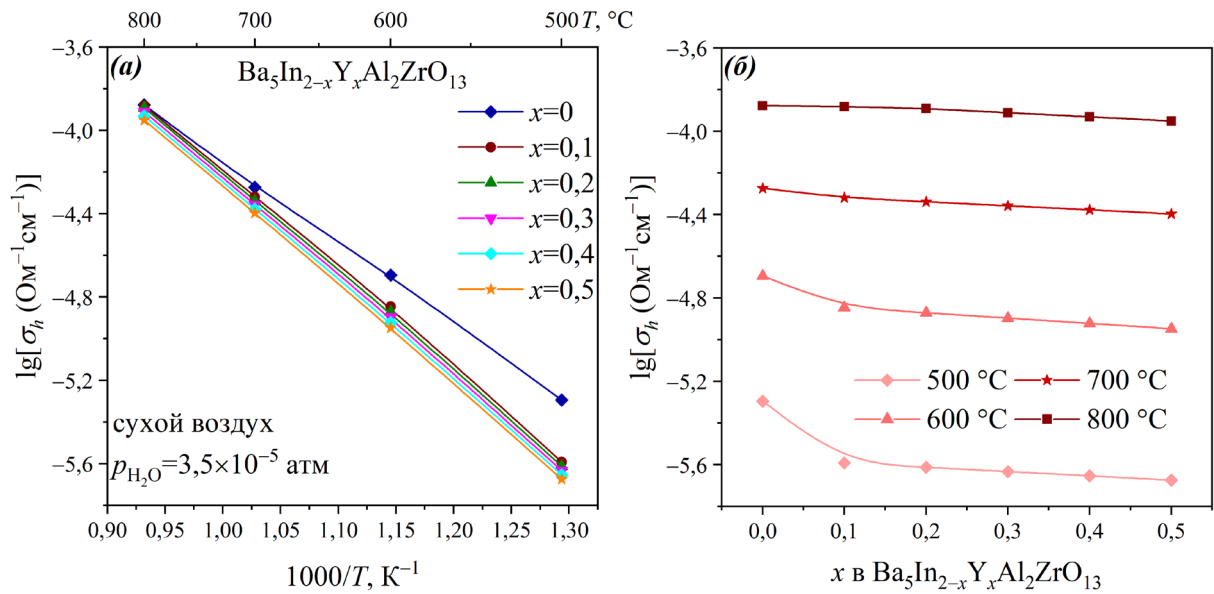


Рисунок 5.12 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости дырочной проводимости  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) в сухом воздухе ( $p_{H_2O} = 3,5 \times 10^{-5}$  атм)

Таблица 5.3 – Значения энергии активации дырочной проводимости в сухом воздухе, а также ширины запрещённой зоны фаз состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

Вещество	$E_a$ , эВ	$E_g$ , эВ
$Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$	$0,77 \pm 0,01$	$3,81 \pm 0,01$
$Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$	$0,92 \pm 0,01$	$3,82 \pm 0,01$
$Ba_5In_{1,8}Y_{0,2}Al_2ZrO_{13}$	$0,93 \pm 0,01$	$3,88 \pm 0,01$
$Ba_5In_{1,7}Y_{0,3}Al_2ZrO_{13}$	$0,93 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$
$Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$	$0,94 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$
$Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$	$0,94 \pm 0,01$	$3,97 \pm 0,01$

Из концентрационной зависимости дырочной проводимости (рисунок 5.12б) видно, что при увеличении концентрации допанта значения дырочной проводимости

монотонно уменьшались, что согласовалось с величинами энергии активации проводимости. Уменьшение  $\sigma_h$  с ростом концентрации иттрия в большей степени проявлялось при невысоких температурах.

Для более точного определения влияния допанта на дырочный транспорт методом спектрометрии диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области спектра были определены значения оптической ширины запрещённой зоны  $E_g$ . На рисунке 5.13а в качестве примера показаны спектры диффузного отражения образцов состава  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,5$ ). Спектры всех образцов характеризовались идентичным видом. На спектрах в интервале 3,5–4,5 эВ происходило резкое снижение коэффициента диффузного отражения, что соответствовало межзонным переходам электронов. В диапазоне более низких энергий 2,5–3,5 эВ на спектрах можно было наблюдать малоинтенсивные пики, присутствие которых, вероятно, было связано с некомплектностью кислородной подрешётки исследованных сложных оксидов.

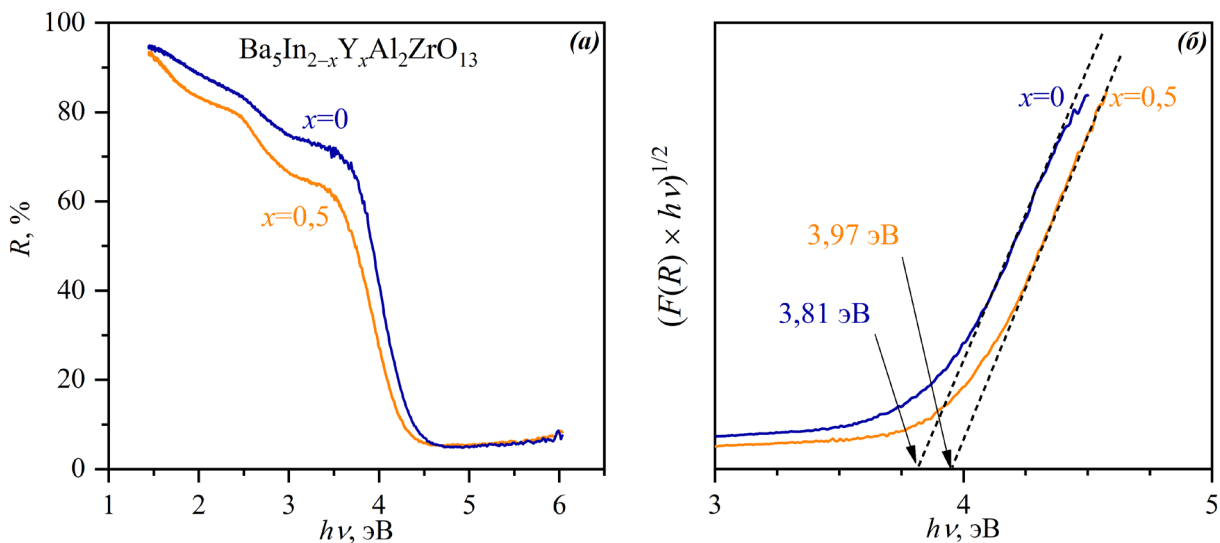


Рисунок 5.13 – Спектры диффузного отражения образцов состава  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,5$ ) (а), графики Тауца для непрямых разрешённых переходов образцов  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_5In_{1,5}Y_{0,5}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,5$ ) (б)

Определение значений ширины запрещённой зоны  $E_g$  было произведено с использованием метода Тауца для непрямых разрешённых переходов. На рисунке 5.13б представлены примеры линейной аппроксимации границ полос поглощения в

координатах Тауца. Определённые таким способом значения ширины запрещённой зоны представлены в таблице 5.3. При замещении индия (III) на иттрий и увеличении концентрации последнего происходил рост значений ширины запрещённой зоны.

Как видно, тенденция изменения энергии активации дырочной проводимости от содержания иттрия (таблица 5.3) совпадала с концентрационной зависимостью значений ширины запрещённой зоны – в обоих случаях рост концентрации допанта сопровождался повышением значений соответствующих величин. Подобное поведение могло быть обусловлено различием в значениях электроотрицательности замещаемого и замещающего сортов атомов. Как отмечалось ранее, в твёрдом растворе состава  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) происходило частичное замещение более электроотрицательных атомов ( $\chi_{In}=1,49$  [192]) на менее электроотрицательные ( $\chi_Y=1,11$  [192]). Известно, что для перовскитов с общей формулой  $ABO_3$  значения ширины запрещённой зоны в большей степени определяются природой связи В–О; обычно значения ширины запрещённой зоны  $E_g$  возрастают с увеличением степени ионности связи металл–кислород [211–214]. Несмотря на то, что соединение  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  нельзя отнести к перовскитам типа  $ABO_3$ , блоки, составляющие его структуру, а именно,  $BaZrO_3$  и  $Ba_2InAlO_5$  являются собой типические перовскитные или перовскитоподобные фазы. Таким образом, можно предположить, что обозначенная корреляция значений ширины запрещённой зоны и доли ионности связи может быть с определённой точностью распространена и на вещества с более сложной структурой, состоящие из типических перовскитных блоков, например, такие как  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ , а также производные от него фазы. В рассматриваемых фазах  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) замещение индия на менее электроотрицательный иттрий приводило к появлению в структуре веществ связей Y–O, характеризовавшихся большей степенью ионности, чем связи типа In–O (таблица 5.2), что обуславливало рост значений ширины запрещённой зоны с увеличением содержания иттрия. Данное явление могло объяснить снижение дырочной проводимости, а также рост значений её энергии активации с увеличением содержания иттрия.

#### 5.4.2 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ( $0 \leq x \leq 0,15$ )

На рисунке 5.14а показана температурная зависимость кислород-ионной проводимости исследованных веществ. В таблице 5.4 приведены значения энергии

активации  $E_a$  кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя  $A$ , рассчитанные по уравнению 5.12. Зависимость величины энергии активации кислородного транспорта от концентрации допанта носила нелинейный характер – сначала при повышении содержания индия она незначительно уменьшалась, а затем увеличивалась. Немонотонное поведение также наблюдалось для величины предэкспоненциального множителя.

Концентрационные зависимости кислород-ионной проводимости фаз  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) показаны на рисунке 5.14б. Наиболее высокими значениями характеризовалась фаза  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ), большее содержание допанта приводило к незначительному уменьшению проводимости. Рост проводимости с увеличением концентрации допанта был связан с возрастанием числа носителей заряда – кислородных вакансий, поскольку электропроводность прямо пропорциональна концентрации частиц, участвующих в процессах переноса. Как видно из уравнения 5.8, проводимость также зависит от значений подвижности носителей заряда. Поэтому наиболее высокие значения кислород-ионной проводимости фазы  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ) также могли быть следствием больших значений подвижности. Снижение электропроводности при концентрации допанта выше  $x=0,10$ , вероятнее всего, было обусловлено снижением подвижности носителей заряда.

Значения подвижности кислородных вакансий были рассчитаны из уравнения 5.8. Температурные и концентрационные зависимости подвижности вакансий кислорода фаз  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе показаны на рисунках 5.15а и 5.15б, соответственно. При линейной аппроксимации полученных зависимостей были получены значения энергии активации подвижности кислородных вакансий, представленные в таблице 5.5. Наименьшим значением энергии активации подвижности вакансий кислорода характеризовалась фаза  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ), а самое высокое значение было получено для  $Ba_5In_{2,15}Al_2Zr_{0,85}O_{12,925}$  ( $x=0,15$ ); наблюдавшаяся тенденция была идентична зависимости энергии активации кислород-ионной проводимости от содержания допанта (таблица 5.4). Также стоит отметить, что значения энергии активации подвижности фаз  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) между собой были очень близки.

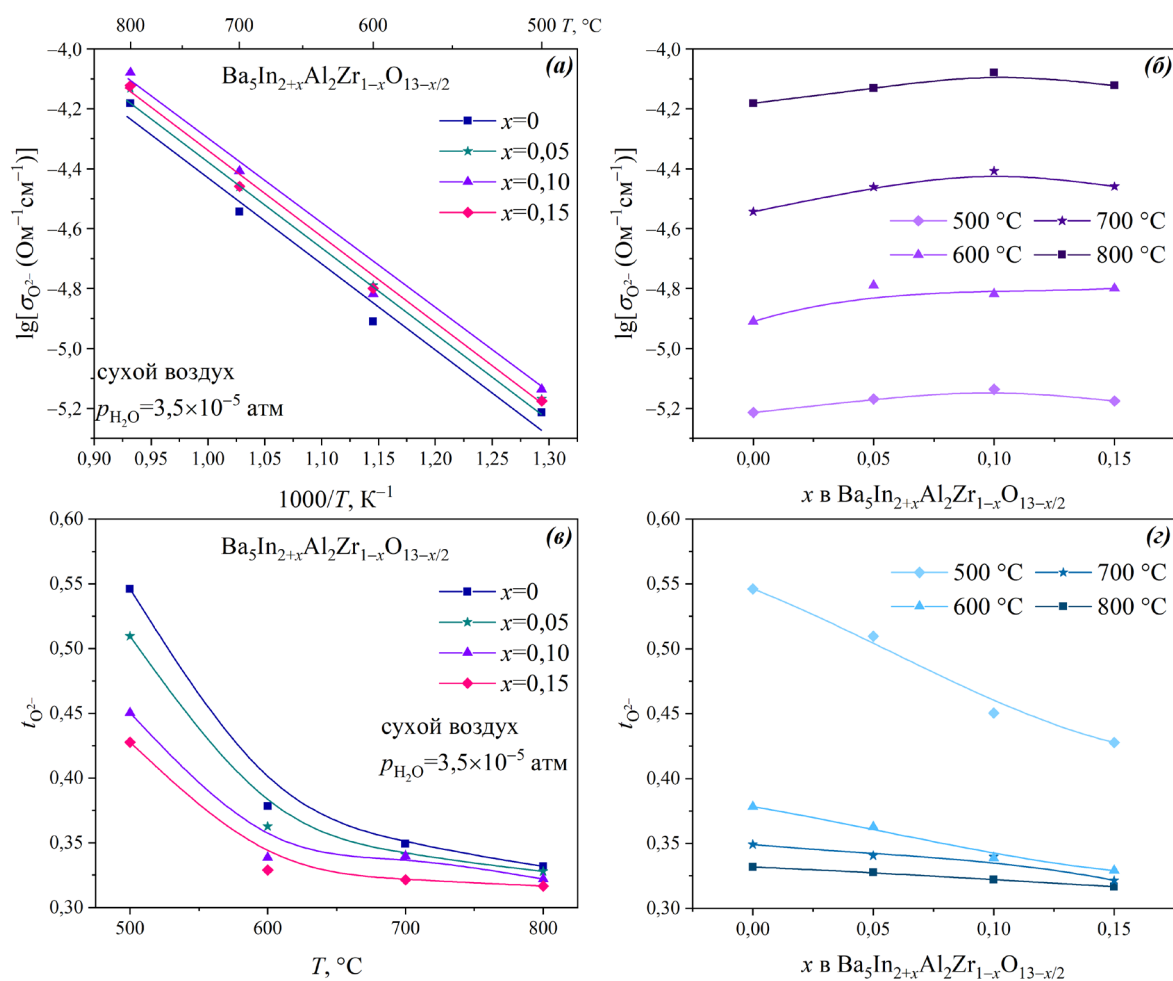


Рисунок 5.14 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости кислород-ионной проводимости, температурные (в) и концентрационные (г) зависимости кислород-ионных чисел переноса фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$  атм)

Таблица 5.4 – Значения энергии активации кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе

Вещество	$E_a$ , эВ	$A$ , $\text{Oм}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,69 \pm 0,01$	$116 \pm 13$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$	$0,68 \pm 0,01$	$182 \pm 22$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$	$0,68 \pm 0,01$	$224 \pm 28$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$	$0,70 \pm 0,01$	$191 \pm 23$

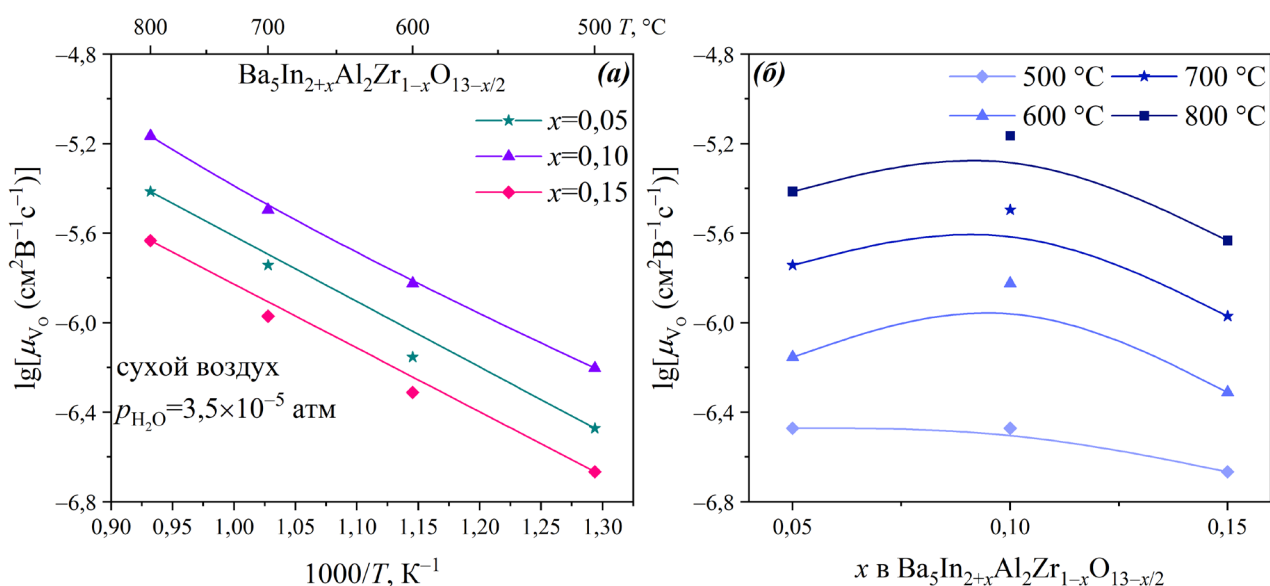


Рисунок 5.15 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости подвижности вакансий кислорода фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ атм}$ )

Наиболее высокие значения подвижности вакансий кислорода также были получены для фазы состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$  ( $x=0,10$ ). Рост значений подвижности при переходе от  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$  ( $x=0,05$ ) к  $\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$  ( $x=0,10$ ) мог быть обусловлен увеличением объема элементарной ячейки, а также свободного объема ячейки (таблица 3.3). Данное предположение подтверждалось ростом значений предэкспоненциального множителя  $A$  (таблица 5.4). Помимо этого, повышение подвижностей вакансий кислорода могло быть связано с некоторым увеличением степени ионности связи металл–кислород при замещении циркония (IV) на индий (III) (таблица 5.2).

Таблица 5.5 – Значения энергии активации подвижности вакансий кислорода фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе

Вещество	$E_a, \text{эВ}$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$	$0,58 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$	$0,56 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$	$0,59 \pm 0,01$

При увеличении концентрации допанта до  $x=0,15$  значения подвижности кислородных вакансий становились ниже. Таким образом, на концентрационной зависимости подвижностей вакансий кислорода можно было наблюдать максимум, соответствовавший фазе состава  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ). Подобный тип зависимости является типичным при гетеровалентном допировании оксидных материалов [128]. Появление максимумов связано с тем, что введение относительно небольших количеств допанта приводит к образованию свободных вакансий кислорода, затем при повышении концентрации допанта до некоторой предельной величины практически прекращается формирование свободных кислородных вакансий, а дальнейшее повышение содержания допанта приводит к образованию в больших количествах ассоциатов дефектов [215, 216] (в случае рассматриваемых систем это могли быть ассоциаты типа  $\{In'_{Zr} - V''_O - In'_{Zr}\}^x$  или  $\{In'_{Zr} - V''_O\}^*$ ). Таким образом, формирование значительных количеств ассоциатов дефектов обуславливало уменьшение концентрации свободных носителей заряда и, как следствие, снижение значений подвижности носителей заряда. В результате происходило понижение электропроводности, а также рост её энергии активации. Также образование значительного количества ассоциатов дефектов подтверждалось снижением предэкспоненциального множителя при переходе от  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ) к  $Ba_5In_{2,15}Al_2Zr_{0,85}O_{12,925}$  ( $x=0,15$ ), поскольку его величина пропорциональна в том числе концентрации свободных носителей заряда [205, 217].

На рисунке 5.14в показаны температурные зависимости кислород-ионных чисел переноса в атмосфере сухого воздуха. При понижении температуры для всех веществ наблюдалось увеличение вклада кислород-ионного транспорта, однако при 500 °С значения кислород-ионных чисел переноса не превышали 0,55, из чего можно заключить, что индий-замещённые фазы в атмосфере сухого воздуха представляли собой смешанные дырочно-кислород-ионные проводники.

Концентрационные зависимости кислород-ионных чисел переноса исследованных веществ приведены на рисунке 5.14г. При увеличении содержания индия наблюдалось уменьшение кислород-ионных чисел переноса. Уменьшение доли кислород-ионной проводимости могло быть обусловлено формированием дырок при заполнении молекулами диоксида кислорода кислородных вакансий, образовывавшихся в



процессе замещения циркония (IV) индием (III) согласно уравнению 5.10, и, как следствие, ростом величины дырочной проводимости.

Температурная и концентрационная зависимости дырочной проводимости представлены на рисунках 5.16а и 5.16б, соответственно. Значения энергии активации дырочной проводимости были рассчитаны по уравнению 5.12 и приведены в таблице 5.6. Рост концентрации допанта приводил к понижению энергии активации дырочной проводимости. При увеличении содержания индия значения  $\sigma_h$  сперва возрастали, а затем уменьшались; данная зависимость согласовалась с величинами энергии активации проводимости. Наблюдаемая тенденция была обусловлена изменением динамики кислородной подрешётки вследствие локализации дырок на анионах кислорода в рассматриваемых сложных оксидах.

Таблица 5.6 – Значения энергии активации дырочной проводимости фаз состава  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе

Вещество	$E_a$ , эВ
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,77 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,05}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,95}\text{O}_{12,975}$	$0,73 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$	$0,70 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$	$0,72 \pm 0,01$

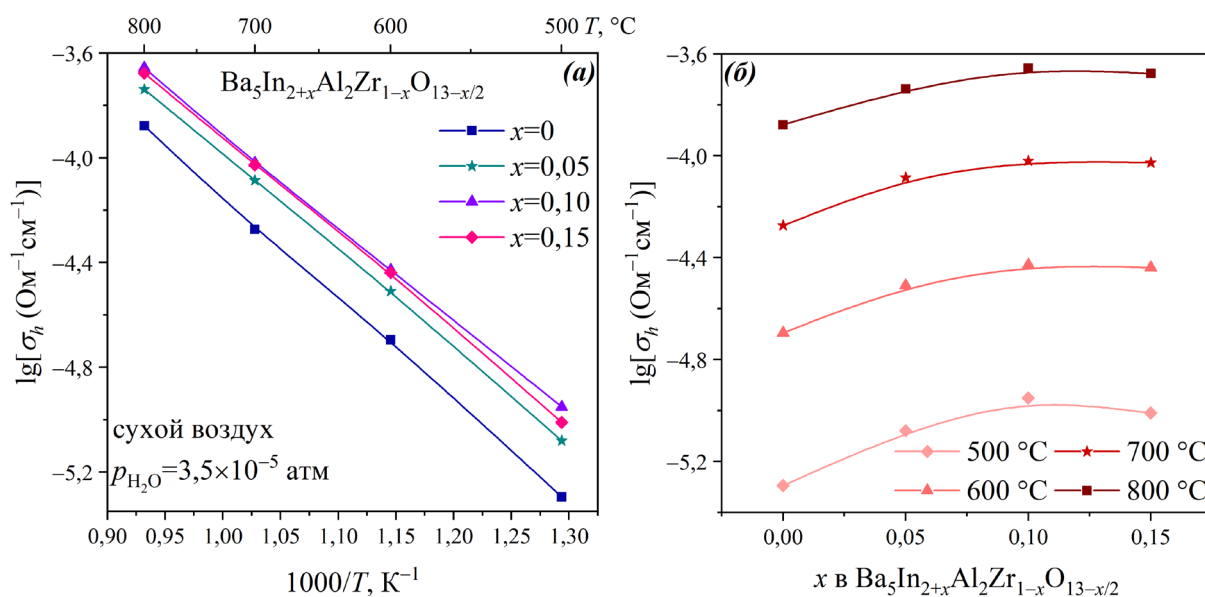


Рисунок 5.16 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости дырочной проводимости  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в сухом воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$  атм)

### 5.4.3 Твёрдый раствор $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

На рисунке 5.17а представлены температурные зависимости кислород-ионной проводимости фаз  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в атмосфере сухого воздуха. Рассчитанные по уравнению 5.12 значения энергии активации  $E_a$  кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя  $A$  приведены в таблице 5.7. Величина энергии активации кислород-ионной проводимости монотонно уменьшалась с ростом содержания иттрия. Значения предэкспоненциального множителя с ростом концентрации иттрия монотонно возрастали.

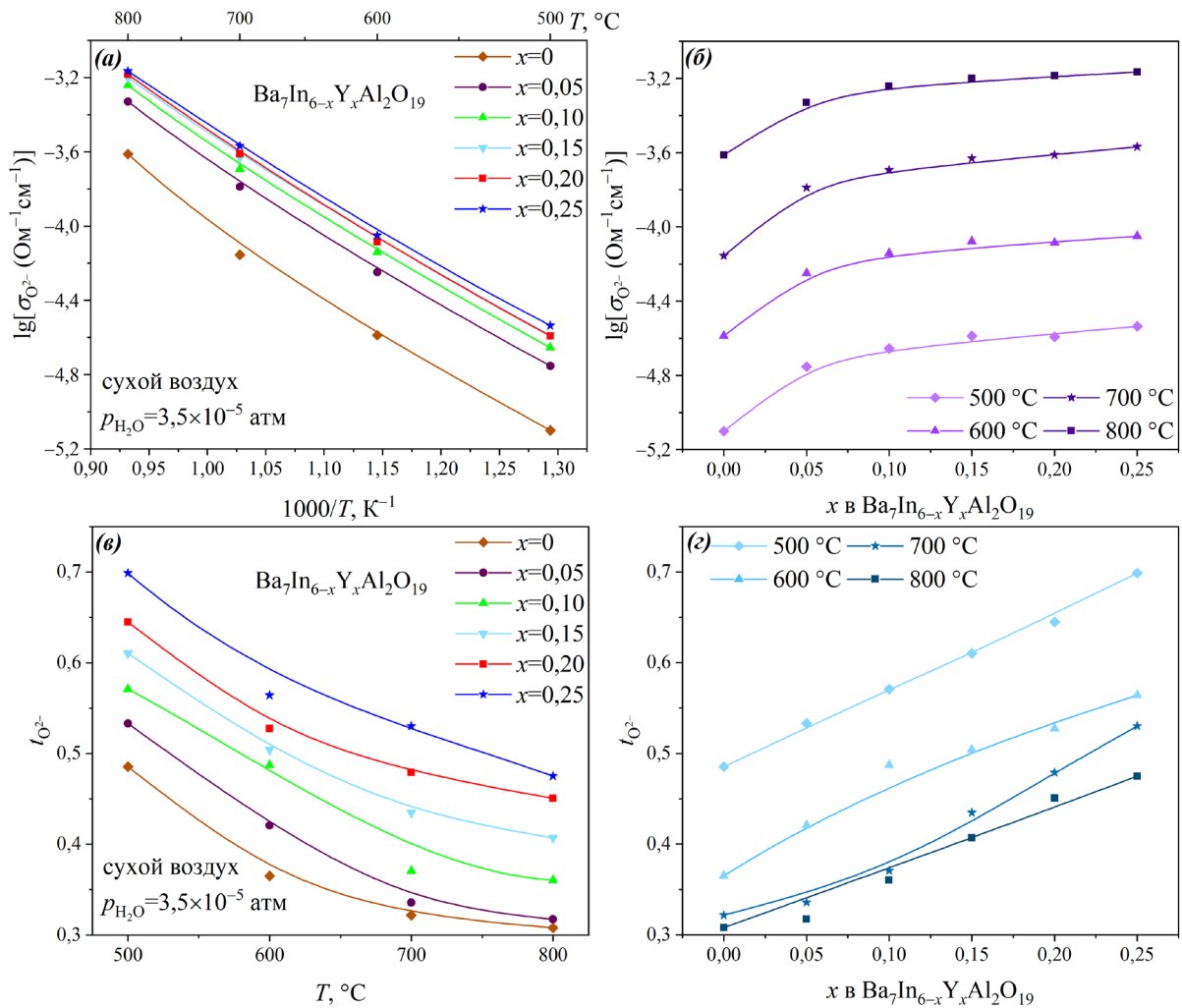


Рисунок 5.17 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости кислород-ионной проводимости, температурные (в) и концентрационные (г) зависимости кислород-ионных чисел переноса фаз состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в сухом воздухе ( $p_{H_2O} = 3,5 \times 10^{-5}$  атм)

На рисунке 5.176 показаны зависимости кислород-ионной проводимости фаз  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) от концентрации допанта. Значения кислород-ионной проводимости рассматриваемых фаз монотонно увеличивались с повышением содержания иттрия. При переходе от матричного соединения к фазе  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,05$ ) кислород-ионная проводимость возростала относительно существенно, при дальнейшем увеличении концентрации допанта рост проводимости был менее значительным. Прежде всего, наблюдаемая тенденция была обусловлена увеличением объёма и свободного объёма элементарной ячейки в результате замещения индия (III) на больший по размеру иттрий (таблица 3.5).

Вторым фактором, определявшим увеличение кислород-ионной проводимости, была природа связи металл–кислород. При замещении более электроположительным иттрием ( $\chi_{\text{Y}}=1,11$  [192]) более электроотрицательного индия ( $\chi_{\text{In}}=1,49$  [192]) увеличивалось различие в значениях электроотрицательности образующих связь атомов. Это способствовало возрастанию абсолютных значений эффективного заряда катионов металла и анионов кислорода и, следовательно, увеличению степени ионности связи металл–кислород в В-подрешётке [184]. Величины степени ионности связей металл–кислород для твёрдого раствора  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.7 – Значения энергии активации кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя фаз состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Вещество	$E_a$ , эВ	$A$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,85 \pm 0,01$	$2711 \pm 321$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,81 \pm 0,01$	$3631 \pm 426$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,79 \pm 0,01$	$4374 \pm 518$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,78 \pm 0,01$	$5018 \pm 595$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,77 \pm 0,01$	$5486 \pm 648$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,75}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,77 \pm 0,01$	$6185 \pm 713$

Таблица 5.8 – Значения степени ионности  $f_i(\text{МО})$  связи М–О в сложнооксидных фазах состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Связь	$f_i(\text{МО})$
Ba–O	0,73
In–O	0,61
Y–O	0,65
Al–O	0,50

На рисунке 5.17в показаны зависимости кислород-ионных чисел переноса от температуры для сложных оксидов состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в атмосфере сухого воздуха. При уменьшении температуры все исследованные вещества демонстрировали рост значений кислород-ионных чисел переноса. Вклад ионного транспорта при температуре 500 °С составлял от 48 % до 70 %. Таким образом, матричное соединение  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , а также иттрий-замещённые фазы, полученные на него основе, можно было рассматривать как смешанные дырочно-кислород-ионные проводники в атмосфере сухого воздуха.

Концентрационные зависимости кислород-ионных чисел переноса в сухом воздухе фаз состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) показаны на рисунке 5.17г. С увеличением концентрации иттрия происходило монотонное увеличение чисел переноса при всех исследованных температурах. Увеличение вклада кислород-ионного переноса было связано с повышением кислород-ионной проводимости и некоторым снижением дырочной.

На рисунке 5.18а представлены температурные зависимости дырочной проводимости  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Таблица 5.9 содержит значения энергии активации дырочной проводимости, полученные с помощью уравнения 5.12. С ростом содержания иттрия наблюдалась тенденция к увеличению энергии активации, что было обусловлено ростом степени ионности связи металл–кислород вследствие замещения индия (III) на более электроположительный иттрий (таблица 5.8).

Концентрационные зависимости дырочной проводимости исследованных сложных оксидов приведены на рисунке 5.18б. Полученные зависимости характеризовались немонотонным поведением – при всех исследованных

температурах на зависимостях наблюдались максимумы. При введении небольших количеств допанта дырочная проводимость сперва увеличивалась, а затем при наиболее высоких концентрациях допанта значения проводимости незначительно уменьшались. Тенденция к уменьшению дырочной проводимости при повышении концентрации допанта была связана с повышением энергии активации проводимости. Увеличение энергии активации дырочной проводимости, вероятнее всего, было обусловлено возрастанием степени ионности связи металл–кислород вследствие замещения индия (III) на иттрий.

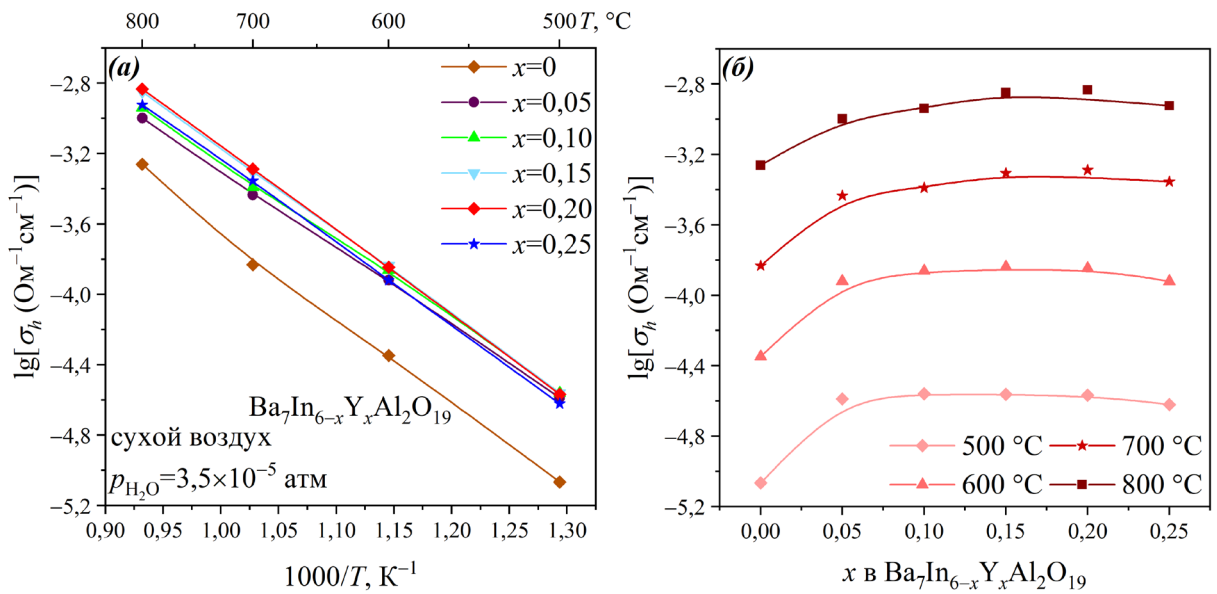


Рисунок 5.18 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости дырочной проводимости  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в сухом воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$  атм)

Таблица 5.9 – Значения энергии активации дырочной проводимости фаз состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в сухом воздухе

Вещество	$E_a$ , эВ
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,99 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,98 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$1,00 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$1,02 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$1,05 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,75}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$1,06 \pm 0,01$

## 5.5 Протонный транспорт

### 5.5.1 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

Для кислород-ионных проводников определение значений протонной проводимости, а также вклада протонного переноса является довольно сложной задачей. В твёрдооксидных протонных проводниках при гидратации протоны локализуются на атомах кислорода; миграция протонов в оксидных материалах также осуществляется по кислородным атомам. Таким образом, существует взаимное влияние кислород-ионного и протонного переноса. Закономерности влияния протонного переноса на кислород-ионный транспорт не до конца понятны. Можно справедливо предположить, что при инкорпорировании воды вследствие образования протонных дефектов кислород-ионная проводимость должна снижаться, поскольку часть атомов кислорода и/или кислородных вакансий становятся неактивными, то есть уменьшается число носителей заряда. Однако, как было показано в работе [218], инкорпорирование молекул воды способно приводить к увеличению кислород-ионной проводимости. Поэтому достоверная оценка значений протонной и кислород-ионной проводимости при одновременном наличии этих двух вкладов является важной экспериментальной задачей.

Существуют различные методы оценки значений протонной проводимости, которые можно разделить на косвенные и прямые. Оба типа методов обладают как преимуществами, так и недостатками. К прямым методам можно отнести измерения в концентрационных ячейках [219], а также моделирование зависимостей протонной проводимости с использованием различных экспериментальных данных [220–222]. Среди косвенных методов оценки можно выделить, в частности, измерения электропроводности как функции парциального давления кислорода в атмосферах с различной влажностью. В данной работе преимущественно использовался косвенный метод оценки протонной проводимости. Однако, как будет показано далее, данный метод позволяет адекватно оценить значения протонной проводимости, и результаты, полученные данным методом, находятся в хорошем согласовании с результатами прямых методов.

Оценка значений протонной проводимости  $\sigma_{\text{H}^+}$  была проведена с использованием данных, полученных при изучении зависимости электропроводности образцов от парциального давления кислорода. Значения протонной проводимости были получены как разность величин электропроводности во влажной и сухой атмосферах в областях плато на зависимостях электропроводности от  $p_{\text{O}_2}$  ( $\sigma_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{плато}}^{\text{влажн}} - \sigma_{\text{плато}}^{\text{сух}}$ ). Принималось, что смена влажности среды не оказывала существенного влияния на кислород-ионный транспорт, и значения кислород-ионной проводимости во влажной атмосфере были примерно равны таковым в сухой. Протонные числа переноса  $t_{\text{H}^+}$  были определены по следующему уравнению:

$$t_{\text{H}^+} = \frac{\sigma_{\text{H}^+}}{\sigma_{\text{общ}}}, \quad (5.15)$$

где  $\sigma_{\text{общ}}$  – электропроводность вещества в атмосфере влажного воздуха.

Температурные зависимости протонной проводимости  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) представлены на рисунке 5.19а. В таблице 5.10 приведены значения предэкспоненциального множителя и эффективной энергии активации протонной проводимости. При увеличении содержания иттрия наблюдался рост значений энергии активации протонного переноса, а также предэкспоненциального множителя. Следует отметить, что значения энергии активации протонной проводимости были довольно малы по сравнению с классическими высокотемпературными проводниками на основе акцепторно-допированных перовскитов. Известно, что в оксидных материалах протонный транспорт осуществляется по перескоковому механизму Гроттгуса, и энергия активации данного процесса приблизительно равна  $\sim 0,5$  эВ [112, 117]. Гексагональные перовскиты  $\text{Ba}_5\text{M}^{3+}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  с иными трёхзарядными катионами также характеризовались меньшими энергиями активации протонного транспорта – порядка 0,30 эВ [7].

На рисунке 5.19б представлены концентрационные зависимости протонной проводимости при различных температурах. Во всём исследованном температурном диапазоне происходило монотонное возрастание протонной проводимости при увеличении концентрации иттрия. При этом с ростом концентрации допанта возрастала и энергия активации протонной проводимости.

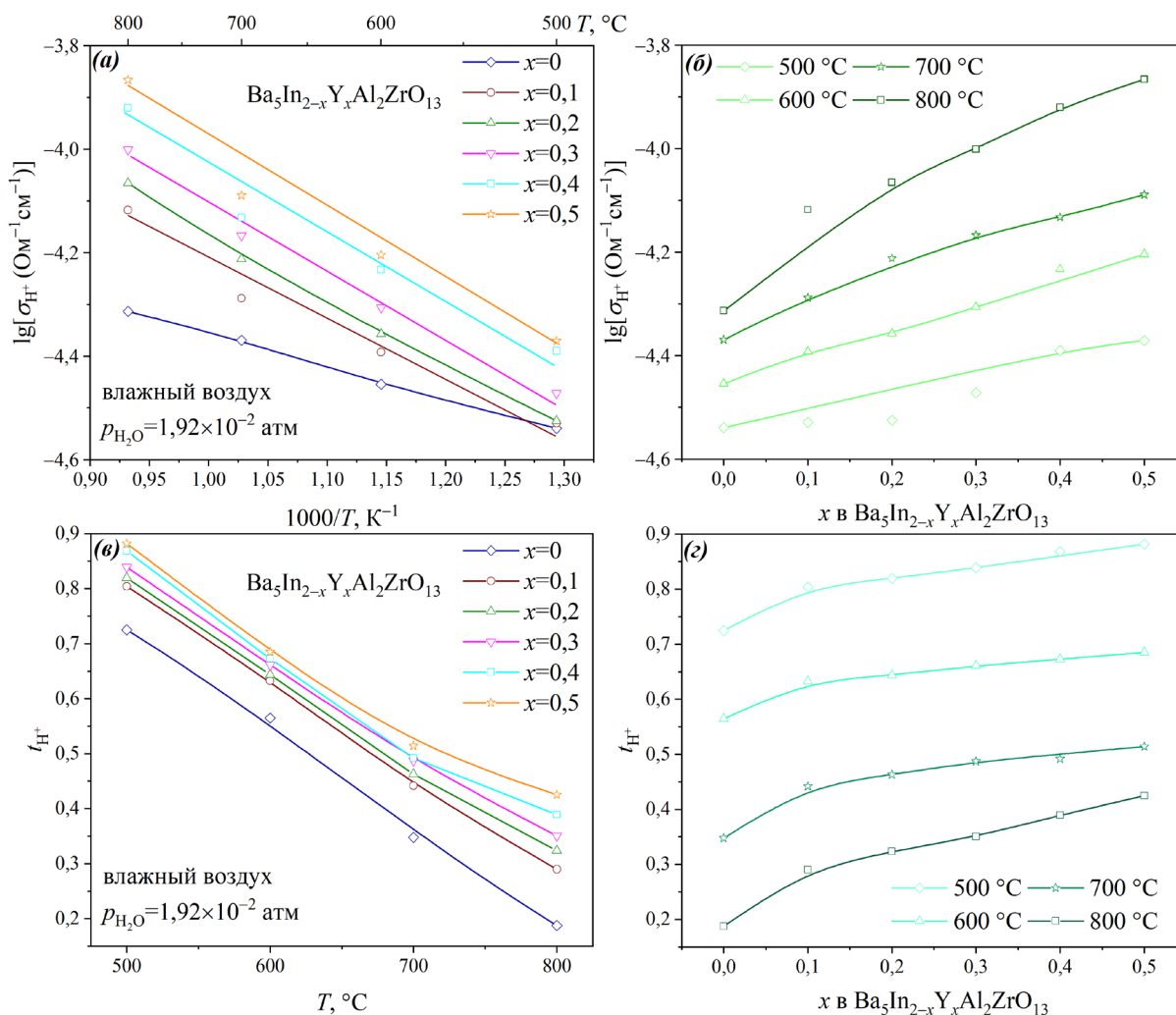


Рисунок 5.19 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости протонной проводимости, температурные (в) и концентрационные (г) зависимости протонных чисел переноса  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) во влажном воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

Прежде всего, рост значений протонной проводимости мог происходить вследствие увеличения концентрации носителей заряда, поскольку увеличение содержания иттрия в рассматриваемых веществах приводило к повышению степени гидратации. Увеличение протонной проводимости также могло быть обусловлено повышением значений подвижности протонов.

С использованием уравнения 5.8 были определены значения протонной подвижности  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). На рисунках 5.20а и 5.20б приведены температурные и концентрационные зависимости подвижности протонов во влажном воздухе, соответственно. С ростом температуры наблюдалось повышение значений подвижности во всех случаях. При использовании линейной аппроксимации в



координатах Аррениуса были рассчитаны значения энергии активации протонной подвижности, представленные в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Значения эффективной энергии активации протонной проводимости, предэкспоненциального множителя, а также энергии активации подвижности протонов  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) во влажном воздухе

Вещество	$E_a(\sigma_{\text{H}^+})$ , эВ	$A(\sigma_{\text{H}^+})$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$	$E_a(\mu_{\text{H}^+})$ , эВ
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,24 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,2$	$0,53 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,33 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,6$	$0,56 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,36 \pm 0,01$	$3,1 \pm 1,1$	$0,57 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,7}\text{Y}_{0,3}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,36 \pm 0,01$	$3,8 \pm 1,2$	$0,59 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,36 \pm 0,01$	$4,1 \pm 1,6$	$0,59 \pm 0,01$
$\text{Ba}_5\text{In}_{1,5}\text{Y}_{0,5}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,37 \pm 0,01$	$5,7 \pm 2,0$	$0,63 \pm 0,01$

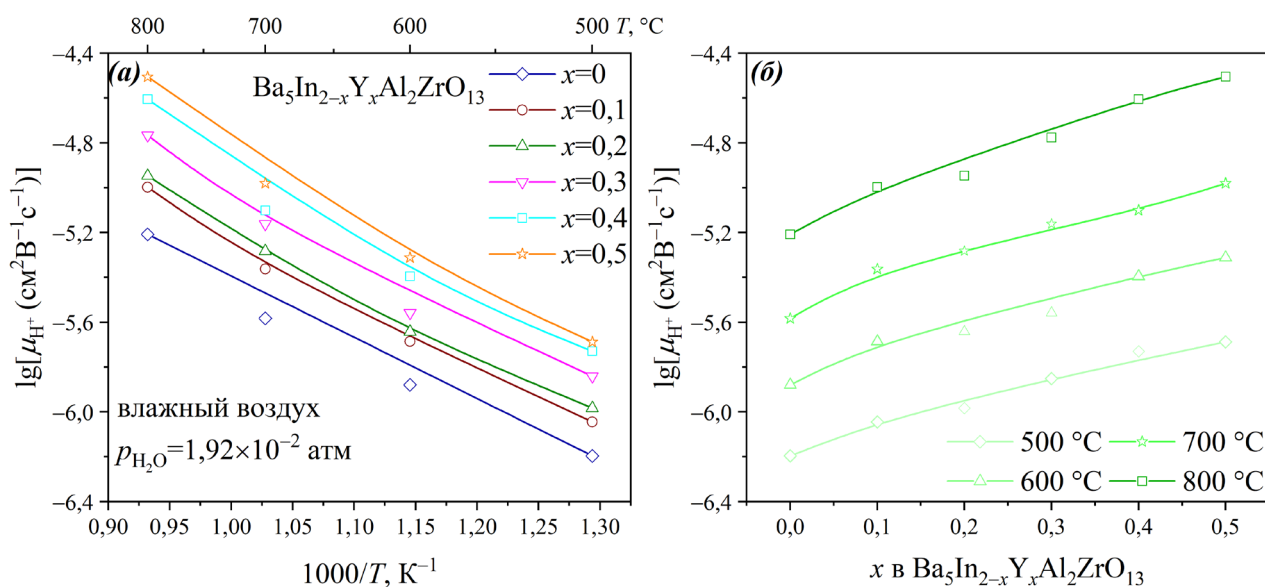


Рисунок 5.20 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости подвижности протонов фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) во влажном воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

На концентрационных зависимостях в исследованном температурном интервале наблюдалось монотонное увеличение подвижности протонов с ростом содержания иттрия. Ввиду миграции протонов в оксидных материалах по атомам кислорода подвижность протонов во многом определяется динамикой кислородной подрешётки [112, 223]. Зачастую наблюдается симбатность между кислород-ионным транспортом и протонным [224]. Как было показано в разделе 5.4.1, значения

кислород-ионной проводимости возрастали с увеличением содержания иттрия. Можно предположить, что наблюдавшаяся тенденция была обусловлена влиянием более электроположительного иттрия (относительно замещаемого им индия) на степень ионности связи металл–кислород. Ранее было отмечено, что введение иттрия способствовало увеличению кислород-ионной проводимости из-за уменьшения разницы в степени ионности связей А–О, более ионной, и В–О, более ковалентной. В результате снижения разницы степени ионности связей А–О и В–О происходило выравнивание миграционных барьеров для анионов кислорода. Аналогично для протонного переноса вследствие уменьшения разницы степени ионности связей А–О и В–О при введении иттрия выравнивались барьеры миграции протонов. Более высокая степень ионности связи М–О вследствие меньшей электроотрицательности металла обуславливает больший по абсолютному значению эффективный заряд кислорода. И, наоборот, в случае более высокой степени ковалентности связи М–О эффективный заряд кислорода по абсолютной величине ниже.

При существовании в сложнооксидных материалах связей металл–кислород, характеризующихся значительными различиями в степени ионности и, как следствие, в значениях эффективного заряда кислорода, возможно образование энергетических барьеров миграции протонов. Данный эффект по своей природе схож с явлением захвата протонов в случае введения в матрицу акцепторных примесей – электростатического притяжения протонов ионами допанта в позиции замещённых ими атомов, имеющими эффективный отрицательный заряд [132]. Разница заключается в том, что в данном случае неким аналогом ловушки является атом кислорода со значительно более высоким по абсолютному значению эффективным зарядом относительно других атомов кислорода, обладающих меньшими по абсолютной величине эффективными зарядами вследствие более ковалентного связывания с катионами иных металлов. При локализации протона на атоме кислорода с высоким по модулю эффективным зарядом возможно возникновение энергетического барьера, препятствующего свободной миграции протонов. Поэтому снижение разницы в значениях степени ионности связей А–О и В–О и, как результат, снижение разницы в величинах эффективного заряда кислорода может способствовать увеличению протонной проводимости. При большей однородности в

значениях эффективного заряда кислорода возможно выравнивание миграционных барьеров протонов, что будет способствовать улучшению протонного транспорта.

При введении иттрия и увеличении его концентрации в сложных оксидах  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) увеличивалась степень ионности связи В–О, как следствие, сокращалась разница в степени ионности связей А–О и В–О (таблица 5.2). При замещении индия (III) на иттрий также происходило увеличение абсолютных значений эффективного заряда у анионов кислорода, связанных с металлами В-подрешётки, в результате чего уменьшались различия в значениях эффективного заряда анионов кислорода в А- и В-подрешётках. Таким образом, происходило выравнивание энергетических барьеров, определявших энергетику связи протонов и анионов кислорода в А- и В-подрешётках, в результате чего значения подвижности протонов возрастали.

На рисунке 5.19в показаны температурные зависимости протонных чисел переноса  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ). При уменьшении температуры для всех образцов наблюдалось повышение протонных чисел переноса. Матричное соединение, а также иттрий-замещённые фазы на его основе являлись преимущественно протонными проводниками в атмосфере влажного воздуха при температурах ниже 500 °С.

Концентрационные зависимости протонных чисел переноса показаны на рисунке 5.19г. Во всём исследованном интервале температур с ростом содержания иттрия наблюдалось монотонное увеличение протонных чисел переноса. Наблюдавшаяся зависимость, вероятнее всего, была связана с возрастанием значений протонной проводимости в рассматриваемых сложных оксидах и уменьшением дырочной проводимости вследствие повышения в веществах степени ионности связи металл–кислород.

На рисунке 5.21 в сравнении представлены температурные зависимости протонных чисел переноса, рассчитанных из результатов исследований электропроводности как функции парциального давления кислорода, а также полученных с использованием метода ЭДС, на примере фаз  $Ba_5In_{1,7}Y_{0,3}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,3$ ) (а) и  $Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,4$ ) (б). Можно отметить, что рассчитанные и экспериментально определённые значения протонных чисел переноса хорошо

согласовались между собой. При использовании обоих методов наблюдались одинаковые тенденции в зависимостях протонных чисел переноса от температуры. Экспериментально определённые методом ЭДС протонные числа переноса были несколько ниже рассчитанных из зависимостей проводимости от  $p_{O_2}$ ; в среднем различия составляли порядка 15 %. Подобное несоответствие результатов является типичским при использовании концентрационных ячеек [225] и обусловлено, во-первых, спецификой метода, а именно возможностью определения только средних значений чисел переноса, во-вторых, возможно, неполным разделением электродных пространств ячейки ввиду невысокой относительной плотности исследованных керамических образцов и, как следствие, некоторым смешением подаваемых газов.

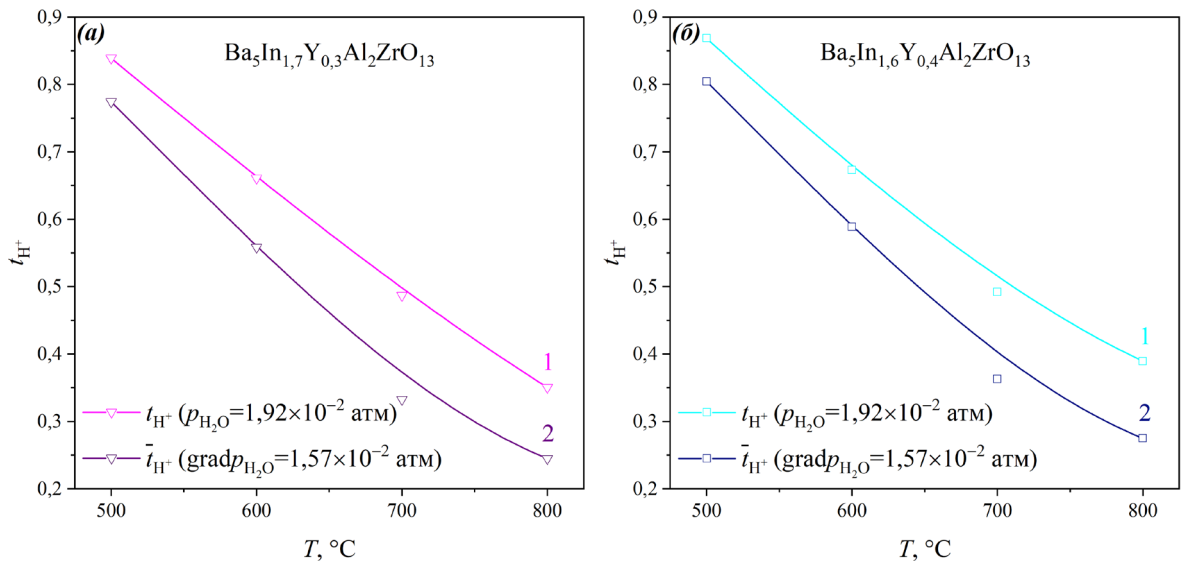


Рисунок 5.21 – Температурные зависимости протонных чисел переноса фаз состава  $Ba_5In_{1,7}Y_{0,3}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,3$ ) (а) и  $Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,4$ ) (б) во влажном воздухе ( $p_{H_2O}=1,92 \times 10^{-2}$  атм) (1) и при градиенте парциальных давлений паров воды ( $grad p_{H_2O}=1,57 \times 10^{-2}$  атм) (2)

Для оценки значений протонной проводимости также использовался метод моделирования значений  $\sigma_{H^+}$ . Данный метод рассмотрен на примере фазы состава  $Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,4$ ). Методика расчёта протонной проводимости представлена в приложении Б. На рисунке 5.22 в сравнении представлены температурные зависимости протонной проводимости фазы  $Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,4$ ), полученные различными методами: расчётами из зависимостей электропроводности от

парциального давления кислорода, моделированием значений проводимости и с использованием результатов метода ЭДС. В последнем случае значения протонной проводимости были получены по следующему уравнению:

$$\sigma_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{общ}}^{\text{влажн}} \times \bar{t}_{\text{H}^+} \quad (5.16)$$

Значение протонной проводимости при температуре 400 °С было получено при экстраполяции зависимости данной величины от температуры.

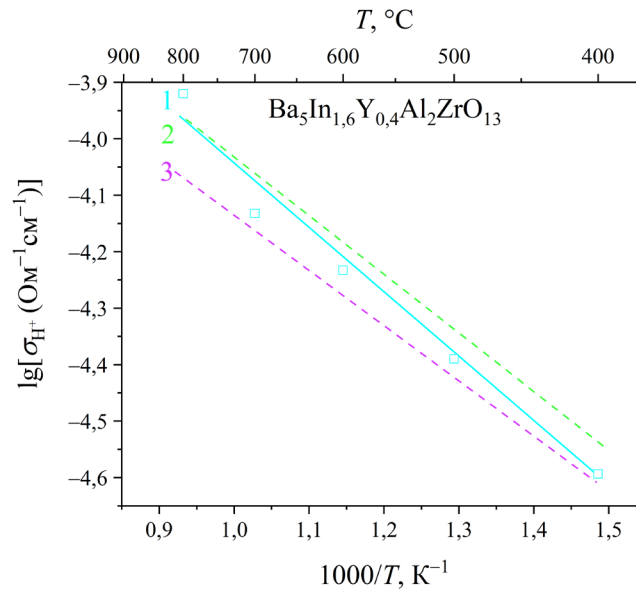


Рисунок 5.22 – Температурные зависимости протонной проводимости фазы состава Ba<sub>5</sub>In<sub>1,6</sub>Y<sub>0,4</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> (x=0,4), полученные расчётами из зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода (1), моделированием значений проводимости (2) и из метода ЭДС (3)

Как видно, значения протонной проводимости, полученные различными методами, были очень близки между собой. Значения, определённые методом моделирования и с использованием зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода, в рассматриваемом температурном диапазоне были практически идентичными. Значения протонной проводимости, полученные методом ЭДС, отличались несколько сильнее. При высоких температурах различия составляли около 0,1 порядка; с понижением температуры разница в значениях уменьшалась и при температуре ниже 500 °С практически отсутствовала. Таким образом, в рассматриваемом температурном диапазоне, используя данные из

зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода, можно было адекватно оценить вклад протонного переноса в исследованных сложных оксидах.

### 5.5.2 Твёрдый раствор $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ( $0 \leq x \leq 0,15$ )

Температурные зависимости протонной проводимости  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) в атмосфере влажного воздуха показаны на рисунке 5.23а; таблица 5.11 содержит значения эффективной энергии активации протонной проводимости, а также предэкспоненциального множителя. Зависимость энергии активации протонной проводимости от содержания допанта проходила через минимум, соответствовавший  $x=0,10$ ; до этого значения концентрации допанта величина энергии активации уменьшалась, а после – несколько увеличивалась.

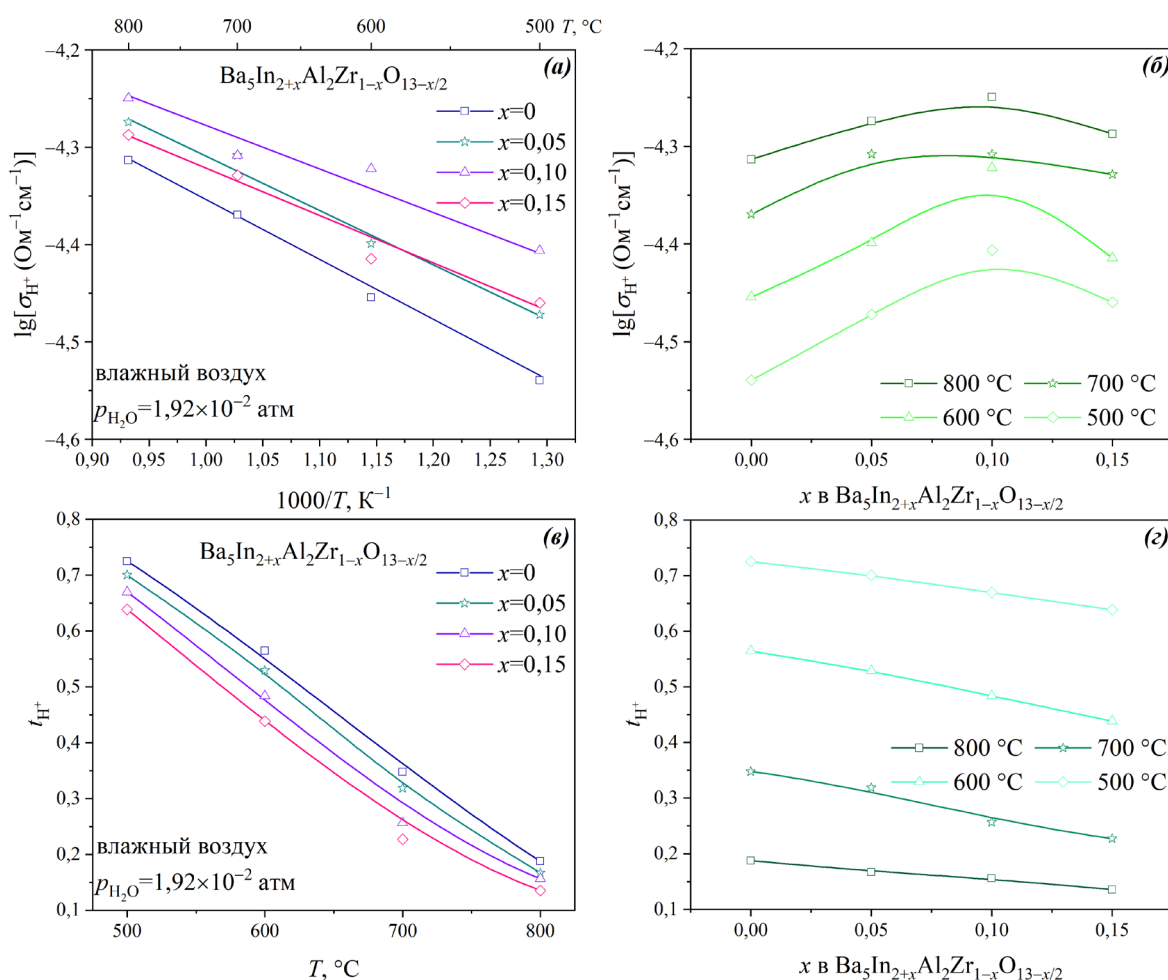


Рисунок 5.23 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости протонной проводимости, температурные (в) и концентрационные (г) зависимости протонных чисел переноса фаз состава  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) во влажном воздухе ( $p_{H_2O} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

Таблица 5.11 – Значения эффективной энергии активации протонной проводимости, предэкспоненциального множителя, а также энергии активации подвижности протонов  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) во влажном воздухе

Вещество	$E_a(\sigma_{H^+}), \text{эВ}$	$A(\sigma_{H^+}), \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$	$E_a(\mu_{H^+}), \text{эВ}$
$Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$	$0,27 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,2$	$0,53 \pm 0,01$
$Ba_5In_{2,05}Al_2Zr_{0,95}O_{12,975}$	$0,24 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,8$	$0,50 \pm 0,01$
$Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$	$0,19 \pm 0,01$	$2,7 \pm 1,0$	$0,49 \pm 0,01$
$Ba_5In_{2,15}Al_2Zr_{0,85}O_{12,925}$	$0,22 \pm 0,01$	$2,4 \pm 1,0$	$0,51 \pm 0,01$

На рисунке 5.23б показаны зависимости протонной проводимости при различных температурах от концентрации допанта в исследованных веществах. Также, как и в случае кислород-ионной проводимости, зависимость проходила через максимум, соответствовавший фазе  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ). Наблюдавшиеся изменения в значениях электропроводности при увеличении содержания допанта, как и в случае иттрий-замещённых фаз, были невелики. Рост значений протонной проводимости при увеличении содержания допанта до  $x=0,10$  был связан с увеличением концентрации протонных дефектов. Помимо этого, зависимость протонной проводимости от содержания допанта могла определяться значениями подвижности протонов.

Температурные и концентрационные зависимости подвижности протонов  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) во влажном воздухе представлены на рисунках 5.24а и 5.24б, соответственно. В таблице 5.11 приведены значения энергии активации подвижности протонов для фаз состава  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ).

В исследованном диапазоне температур максимальные значения подвижности протонов наблюдались для фазы состава  $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$  ( $x=0,10$ ) вследствие повышения динамики кислородной подрешётки. Снижение подвижности протонов при дальнейшем увеличении концентрации допанта, вероятно, могло быть обусловлено образованием значительного количества ассоциатов протонных дефектов (ассоциаты можно представить как  $\{In'_{Zr} - (OH)_O\}^x$ ), что также именуется захватом протонов. Возникновение существенного количества ассоциатов дефектов

подтверждалось увеличением энергии активации подвижности протонов (таблица 5.11).

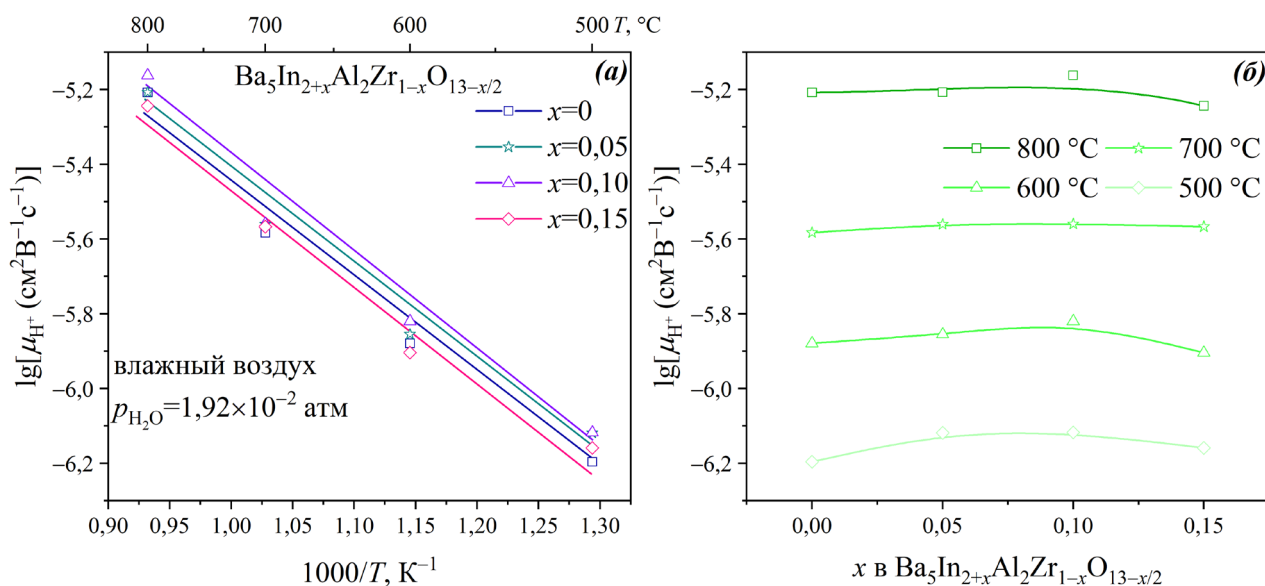


Рисунок 5.24 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости подвижности протонов фаз состава  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) во влажном воздухе ( $p_{H_2O} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

На рисунке 5.23в представлены температурные зависимости протонных чисел переноса  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ). При температурах ниже 500 °C все исследованные фазы являлись преимущественно протонными проводниками. На рисунке 5.23г показаны концентрационные зависимости протонных чисел переноса. Наблюдавшаяся тенденция была аналогична кислород-ионным числам переноса – при увеличении концентрации допанта происходило монотонное уменьшение вклада ионного переноса и возрастание вклада дырочной проводимости.

### 5.5.3 Твёрдый раствор $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

На рисунке 5.25а показаны температурные зависимости протонной проводимости сложных оксидов состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) в атмосфере влажного воздуха. Значения эффективной энергии активации протонной проводимости и значения предэкспоненциального множителя представлены в таблице 5.12. С ростом концентрации допанта значения энергии активации монотонно снижались. Зависимость предэкспоненциального множителя от



содержания иттрия также имела монотонный характер – при увеличении содержания иттрия значения предэкспоненциального множителя возрастали.

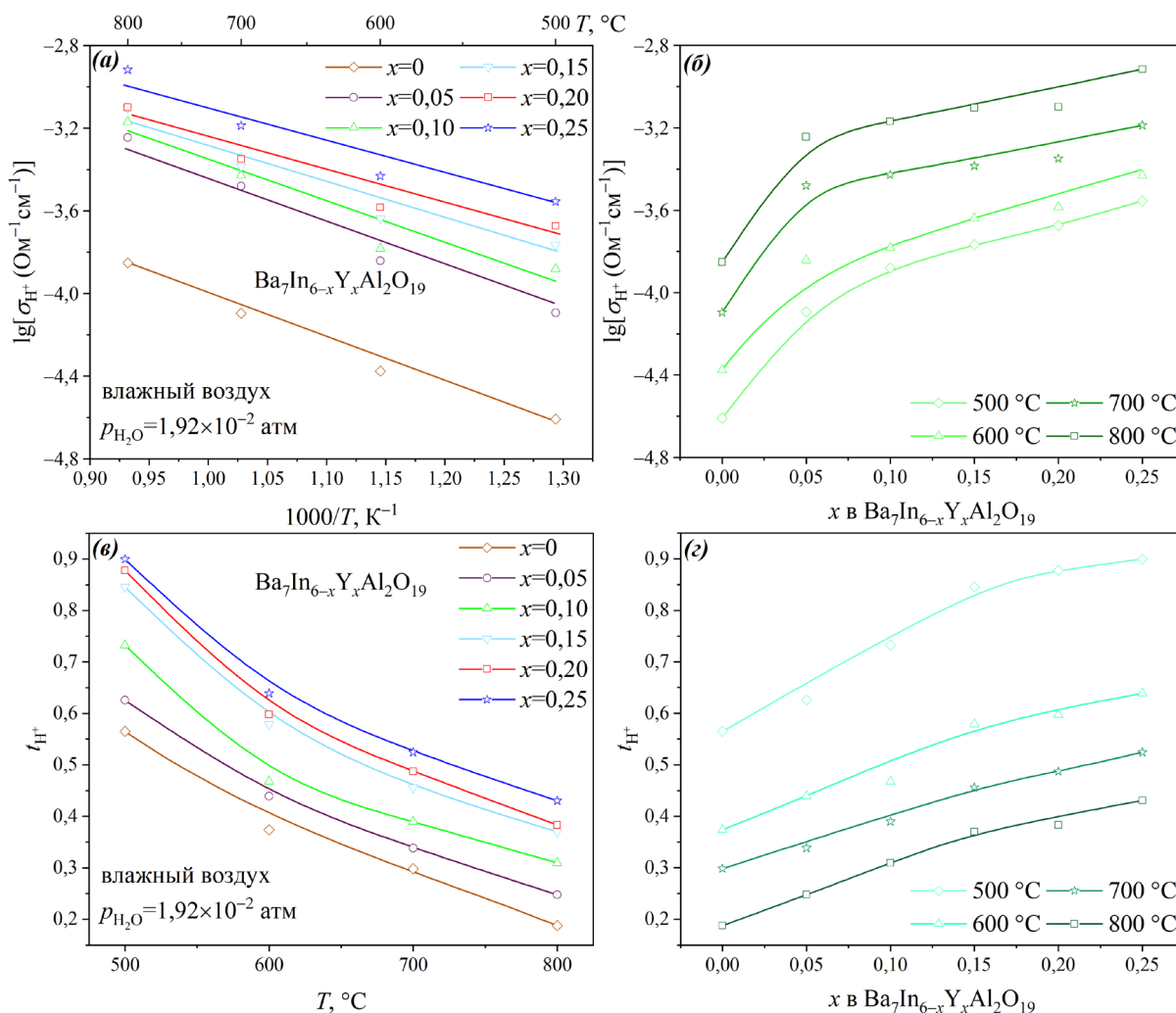


Рисунок 5.25 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости протонной проводимости, температурные (в) и концентрационные (г) зависимости протонных чисел переноса фаз состава  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) во влажном воздухе ( $p_{H_2O} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

Концентрационные зависимости протонной проводимости  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) при различных температурах приведены на рисунке 5.25б. Во всём исследованном температурном диапазоне наблюдалось монотонное возрастание значений проводимости при увеличении содержания иттрия. Наблюдавшиеся зависимости согласовались с представленными в таблице 5.12 значениями эффективной энергии активации проводимости. Увеличение протонной проводимости с ростом концентрации допанта могло быть связано с большими

значениями концентрации протонных носителей заряда в исследованных фазах. Увеличение протонной проводимости при повышении содержания иттрия могло также быть результатом повышения значений подвижностей протонов.

Температурные зависимости подвижности протонов  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ), представлены на рисунке 5.26а. В таблице 5.12 приведены значения энергии активации подвижности протонов.

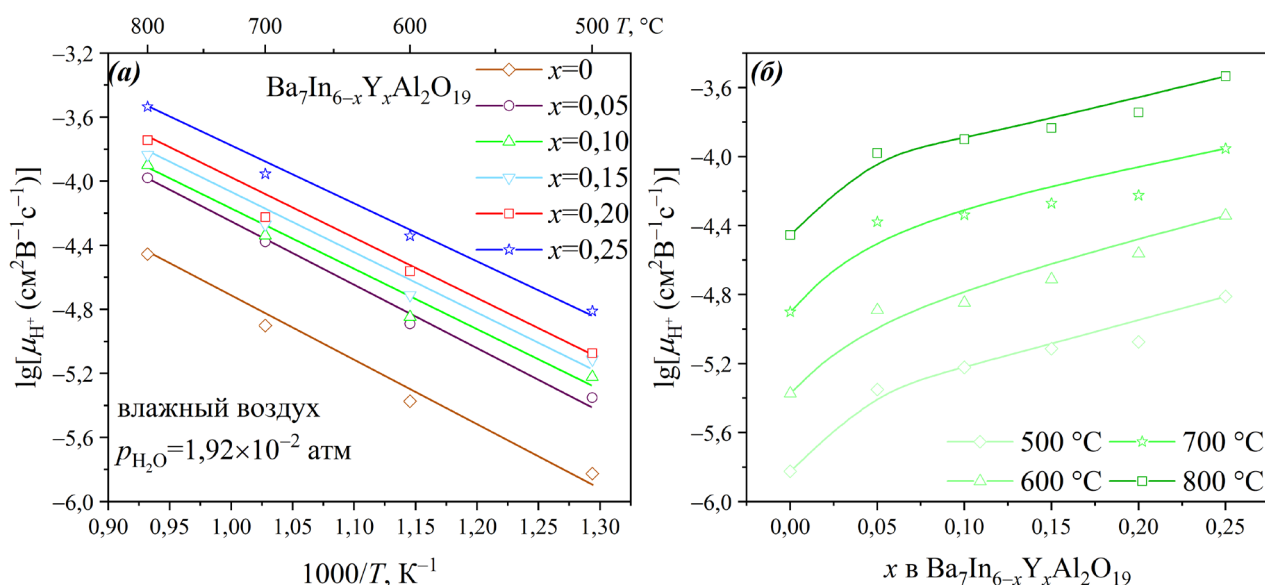


Рисунок 5.26 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости подвижности протонов фаз состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) во влажном воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2} \text{ атм}$ )

Таблица 5.12 – Значения эффективной энергии активации протонной проводимости, предэкспоненциального множителя, а также энергии активации подвижности протонов  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) во влажном воздухе

Вещество	$E_a(\sigma_{\text{H}^+}), \text{эВ}$	$A(\sigma_{\text{H}^+}), \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$	$E_a(\mu_{\text{H}^+}), \text{эВ}$
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,47 \pm 0,01$	$29 \pm 4$	$0,75 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,43 \pm 0,01$	$51 \pm 7$	$0,74 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,41 \pm 0,01$	$83 \pm 10$	$0,72 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,85}\text{Y}_{0,15}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,39 \pm 0,01$	$112 \pm 13$	$0,72 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,34 \pm 0,01$	$161 \pm 18$	$0,70 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_{5,75}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,31 \pm 0,01$	$209 \pm 22$	$0,68 \pm 0,01$

На рисунке 5.26б показаны концентрационные зависимости протонной подвижности  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). На зависимостях при всех исследованных температурах наблюдалось монотонное увеличение подвижности с повышением концентрации допанта. Данная зависимость согласовалась с тенденцией изменения энергии активации подвижности протонов (таблица 5.12). Подобное поведение было обусловлено наличием прямой зависимости между протонным транспортом и динамикой кислородной подрешётки [224].

Температурные зависимости протонных чисел переноса  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) во влажном воздухе показаны на рисунке 5.25в. Для матричного соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  доля протонного переноса составляла немного больше 55 %, иттрий-допированные фазы при содержании допанта  $x=0,05$  и выше характеризовались вкладом протонной проводимости более 60 %. Таким образом, соединение  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в атмосфере влажного воздуха при температуре  $500^\circ\text{C}$  являлось смешанным протонно-дырочно-кислород-ионным проводником; иттрий-замещённые фазы  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,25$ ) в данных условиях можно было считать преимущественно протонными проводниками.

На рисунке 5.25г изображены зависимости протонных чисел переноса от концентрации иттрия в сложных оксидах состава  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). В исследованном температурном диапазоне наблюдалось монотонное возрастание протонных чисел переноса с ростом концентрации допанта. Подобное поведение было обусловлено увеличением протонной проводимости вследствие повышения концентрации и подвижности протонов с ростом содержания в рассматриваемых веществах иттрия, а также некоторым снижением дырочной проводимости в результате повышения степени ионности связи металл–кислород.

**ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БЛОКОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ КОГЕРЕНТНОГО СРАСТАНИЯ.  
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$**

**6.1 Особенности структуры**

Соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  являются гексагональными перовскитами со структурой когерентного срастания. Структуру  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  можно представить как чередование двух блоков  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  и одного блока  $\text{BaZrO}_3$ ; в структуре  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  происходит чередование двух блоков  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  и одного блока  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ . Таким образом, оба рассматриваемых соединения имеют в своей структуре один отличающийся блок и один идентичный. Поэтому интерес представляет сравнение физико-химических свойств соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  с целью определения влияния образующих структуры когерентного срастания блоков на функциональные характеристики материалов.

Оба соединения, характеризовавшись гексагональной сингонией, описывались пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . Параметры элементарной ячейки осушенных форм соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  приведены в таблице 6.1. При довольно близких значениях параметра  $a$  значения параметра  $c$  различались весьма существенно; данное различие было связано с присутствием в структуре отличных друг от друга блоков. Так, если в формировании структуры  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  принимал участие кубический перовскит  $\text{BaZrO}_3$  с параметром ячейки немного превышающим  $4 \text{ \AA}$  [226], то структура  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  была образована ромбоэдрическим блоком  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$  с параметром ячейки  $c$  более  $25 \text{ \AA}$  [194]. Как следствие, сравниваемые соединения характеризовались весьма значительно отличавшимися значениями объёма элементарной ячейки, а также свободного объёма ячейки; их значения представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Параметры и значения объёма элементарных ячеек, а также значения свободного объёма осушенных форм соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$

Вещество	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$V_{\text{св}}, \text{ \AA}^3$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	5,871(2)	24,445(7)	729,6(2)	241,6(9)
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	5,921(2)	37,717(4)	1145,2(3)	481,3(6)

## 6.2 Термические свойства

Способность инкорпорирования оксидными материалами в свою структуру молекул воды в большинстве случаев определяется присутствием в кристаллической решётке кислородных вакансий. Структуру соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  можно представить как чередование двух кислород-дефицитных блоков  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5[\text{V}_\text{O}^\times]_1$  (концентрация структурных кислородных вакансий 1 моль на формульную единицу) и одного комплектного по кислороду перовскитного блока  $\text{BaZrO}_3$  [87]. В структуре  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  чередуется два кислород-дефицитных блока  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5[\text{V}_\text{O}^\times]_1$ , а также один барий- и кислород-дефицитный блок  $\text{Ba}_3[\text{V}_\text{Ba}^\times]_1\text{In}_4\text{O}_9[\text{V}_\text{O}^\times]_3$  (концентрация структурных кислородных вакансий 3 моль на формульную единицу). Таким образом, вследствие значительного различия в разупорядочении блоков  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$  можно было ожидать отличия в поведении веществ  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  при гидратации.

Результаты термического анализа исследованных соединений приведены на рисунке 6.1. Как было показано ранее в Главе 4, для обоих образцов изменения массы были связаны с процессами гидратации-дегидратации. Масс-спектры между собой были весьма схожи – на них наблюдалось три сигнала, соответствовавших различным по энергетике  $\text{OH}^-$ -группам: два низкотемпературных и один высокотемпературный.

Температурные зависимости степени гидратации рассматриваемых веществ характеризовались довольно схожим поведением – изменения массы происходили в широком диапазоне температур, и стабилизация массы для обоих сложных оксидов наблюдалась лишь при температуре выше  $950^\circ\text{C}$ . При этом самым значимым отличием являлось более резкое изменение массы в случае вещества  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  относительно  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Для соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  наиболее существенное изменение массы наблюдалось в температурном интервале  $130\text{--}400^\circ\text{C}$ ; при этом изменение массы составляло порядка 55 %. Для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  температурный диапазон, в котором масса изменялась наиболее существенно, был уже –  $170\text{--}350^\circ\text{C}$ , а изменения массы в этом диапазоне превышали 80 %. При более высоких температурах для  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  наблюдалось относительно равномерное изменение массы, тогда как на термограмме  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в интервале температур

700–800 °С можно было наблюдать практически постоянную массу, а при температуре выше 800 °С масса вновь начинала изменяться.

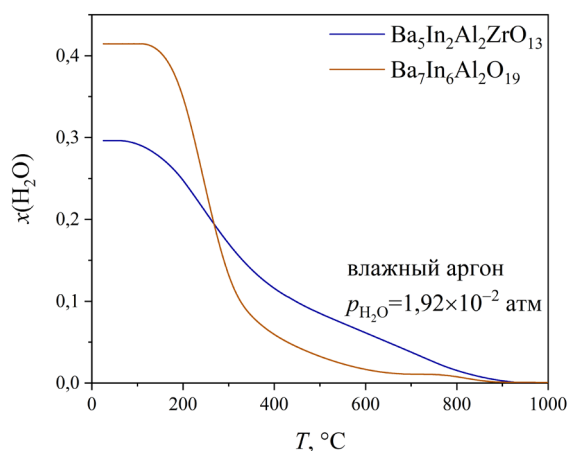


Рисунок 6.1 – Температурные зависимости степени гидратации [влажный аргон ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-2}$  атм)] соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$

У рассматриваемых соединений также различались значения степени гидратации. Для  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  величина степени гидратации составляла  $x(\text{H}_2\text{O})=0,41$  моль, для  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  –  $x(\text{H}_2\text{O})=0,30$  моль. Более высокие значения степени гидратации соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  могли быть обусловлены большей концентрацией структурных вакансий кислорода ввиду присутствия в кристаллической структуре второго кислород-дефицитного блока  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ , а также бóльшим по модулю эффективным зарядом атома кислорода и, как следствие, более высокими основными свойствами и сродством к воде. Если  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  представить как производные от классического перовскита  $\text{ABO}_3$ , то их химические формулы можно записать как  $\text{BaIn}_{0,4}\text{Al}_{0,4}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{2,6}$  и  $\text{Ba}_{0,875}\text{In}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_{2,375}$ , соответственно. Таким образом, на формульную единицу перовскита в случае  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  будет приходиться  $[\text{V}_\text{O}^\times]=0,4$  структурных вакансий кислорода, а в случае  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  –  $[\text{V}_\text{O}^\times]=0,625$ . Значения модуля эффективного заряда кислорода для  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  составили  $|\bar{Z}_{\text{эфф}}(\text{O})|=0,70(9)$  и  $|\bar{Z}_{\text{эфф}}(\text{O})|=0,71(8)$ , соответственно. Стоит также отметить, что оксидный блок  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ , в отличие от блока  $\text{BaZrO}_3$ , входящего в структуру  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , содержал трёхвалентный индий вместо четырёхвалентного циркония. Известно, что оксид индия (III) характеризуется более высокими основными свойствами по сравнению с оксидом циркония (IV)

вследствие меньшей степени окисления металла в оксиде [111].

Суммируя вышеизложенное, изменение комплектногo по кислороду перовскитного блока  $\text{BaZrO}_3$  в  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  на кислород-дефицитный блок  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$  в  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  приводило к увеличению количества поглощаемой воды вследствие повышения концентрации структурных вакансий кислорода, а также возрастания основных свойств.

### 6.3 Транспортные свойства

#### 6.3.1 Температурные зависимости электропроводности

На рисунке 6.2 показаны температурные зависимости электропроводности соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в атмосфере сухого и влажного воздуха в сравнении. Для обоих материалов значения электропроводности во влажном воздухе были выше, чем в сухом, во всём исследованном диапазоне температур. Практически во всём исследованном диапазоне температур значения электропроводности как в сухом воздухе, так и во влажном для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  были выше по сравнению с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ; однако при наиболее низких температурах электропроводность соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  была несколько выше.

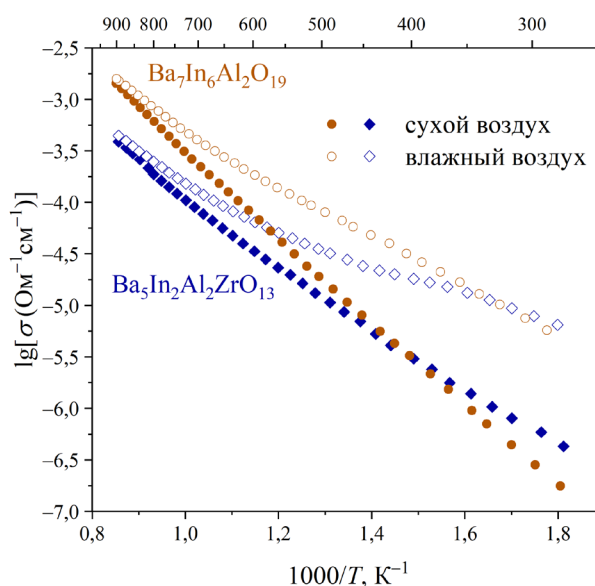


Рисунок 6.2 – Температурные зависимости электропроводности соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в атмосфере сухого ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5\times 10^{-5}$  атм) и влажного ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92\times 10^{-2}$  атм) воздуха в сравнении

### 6.3.2 Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода

Зависимости электропроводности соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосфере при температурах  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  приведены на рисунках 6.3а и 6.3б, соответственно. Полученные для обоих веществ зависимости были весьма схожи между собой. В области парциальных давлений кислорода  $10^{-5}$ – $0,21$  атм наблюдалось уменьшение значений электропроводности при понижении  $p_{\text{O}_2}$ ; в диапазоне парциальных давлений кислорода  $10^{-18}$ – $10^{-4,5}$  атм на зависимостях наблюдалось плато. Можно отметить, что во всём изученном интервале парциальных давлений кислорода при всех исследованных температурах электропроводность соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  была выше по сравнению с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  как в сухой, так и во влажной атмосфере.

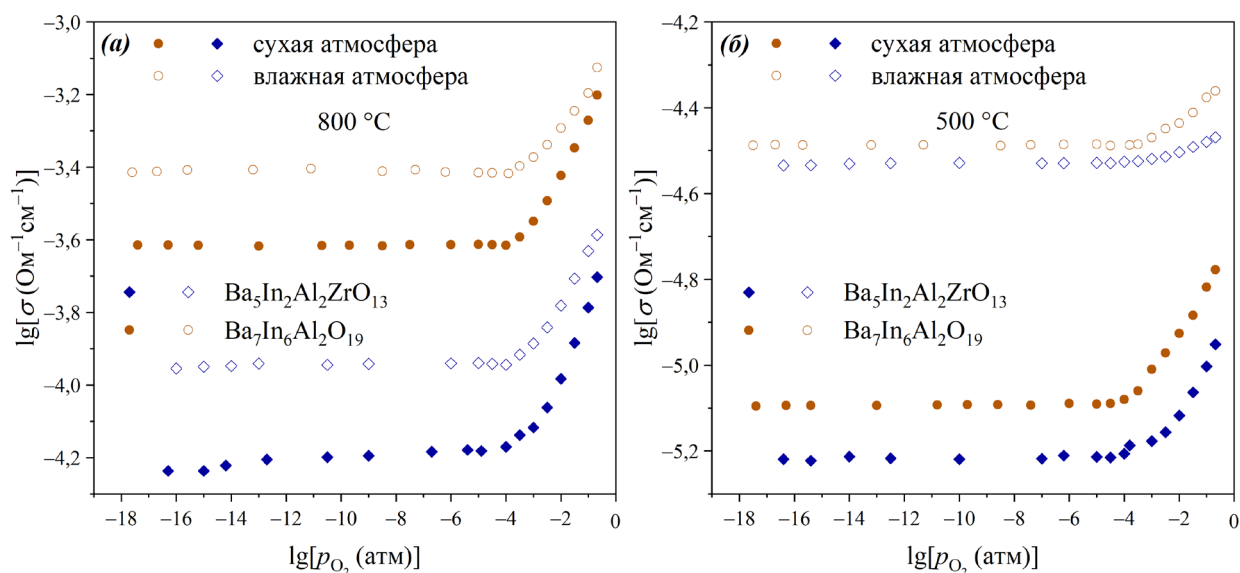


Рисунок 6.3 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  при температурах  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (б) в сухой ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5\times 10^{-5}$  атм) и влажной ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92\times 10^{-2}$  атм) атмосфере в сравнении

Положительный наклон зависимостей электропроводности от парциального давления для оксидных материалов был связан с наличием вклада дырочной проводимости. В целом, для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  наблюдались несколько бóльшие значения угла наклона зависимостей вследствие большего вклада дырочного транспорта.



Электропроводность обоих веществ в исследованном интервале парциальных давлений кислорода была выше в атмосфере с повышенной влажностью. При этом наибольшая разница в значениях проводимости, полученных в сухой и влажной атмосфере, наблюдалась в области плато – области преобладания ионного транспорта. При всех исследованных температурах бóльшие различия в значениях проводимости для сухой и влажной атмосфер в области плато наблюдались для соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , что было связано с более высоким вкладом протонной проводимости у данного соединения относительно  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ .

### 6.3.3 Кислород-ионный и дырочный транспорт

Температурные зависимости кислород-ионной проводимости и кислород-ионных чисел переноса исследованных соединений в атмосфере сухого воздуха представлены на рисунках 6.4а и 6.4б, соответственно.

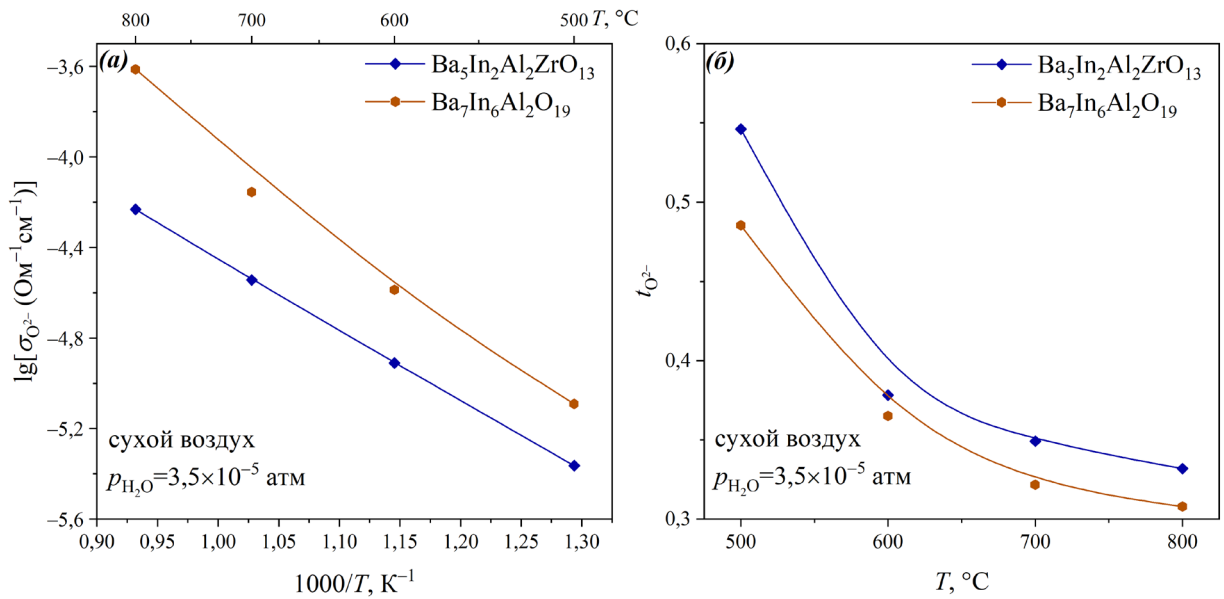


Рисунок 6.4 – Температурные зависимости кислород-ионной проводимости (а) и кислород-ионных чисел переноса (б) соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в атмосфере сухого воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$  атм)

Во всём исследованном температурном интервале значения проводимости соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  были немного выше по сравнению с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . При этом температурная зависимость электропроводности  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  имела больший отрицательный угол наклона, что свидетельствовало о более высоком значении энергии активации кислород-ионного транспорта. Значения энергии активации

кислород-ионной проводимости, а также предэкспоненциального множителя исследованных соединений приведены в таблице 6.2. Энергия активации кислород-ионного переноса для  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  была несколько выше, что могло быть связано с присутствием в структуре данного соединения вакансий бария; несколько более подробно влияние дефицита А-катионов на величину энергетического барьера миграции ионов будет обсуждено в разделе 6.3.4.

Немного более высокие значения проводимости  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  могли быть связаны с величиной объёма и свободного объёма элементарной ячейки. Как было показано в таблице 6.1, соединение  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  характеризовалось значительно бóльшим объёмом и свободным объёмом ячейки ввиду присутствия в структуре ромбоэдрического блока  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ , вследствие чего происходило увеличение длины свободного пробега носителей заряда [203–205]. Доказательством влияния значений геометрических характеристик элементарной ячейки на электропроводность можно было считать существенно большее значение предэкспоненциального множителя в случае соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . Также кислород-ионная проводимость могла возрастать вследствие более высокого разупорядочения кислородной подрешётки в  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . В его структуре в отличие от  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  содержался кислород-дефицитный перовскитоподобный блок  $\text{Ba}_3[\text{V}_{\text{Ba}}^\times]_1\text{In}_4\text{O}_9[\text{V}_{\text{O}}^\times]_3$ , а не комплектный по кислороду  $\text{BaZrO}_3$ . Наконец, на различия в кислород-ионном транспорте рассматриваемых веществ могла влиять степень ионности связи металл–кислород. Вследствие различного кристаллографического строения, обусловленного присутствием разных структурных блоков, соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  характеризовались неодинаковыми значениями степени ионности связей Ва–О и In–О. Для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  различия в степени ионности связей Ва–О (А-катиона и аниона кислорода) и In–О (В-катиона и аниона кислорода) были меньше, чем у  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Помимо этого, в структуре соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  также существовали связи Zr–О (катион циркония – В-катион), обладавшие меньшей степенью ионности, чем связи Ва–О и In–О. Таким образом, из-за уменьшения различий в степени ионности связи металл–кислород более высокой однородностью миграционных барьеров для кислородных дефектов и, следовательно, большей подвижностью данных дефектов [210] обладало соединение  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . Значения

степени ионности связей металл–кислород в соединениях  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.2 – Значения энергии активации кислород-ионной проводимости и предэкспоненциального множителя соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$

Вещество	$E_a$ , эВ	$A$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	0,69±0,01	116±13
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,87±0,01	2711±321

Таблица 6.3 – Значения степени ионности  $f_i(\text{МО})$  связей металл–кислород в соединениях  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$

Связь	$f_i(\text{МО})$	
	$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$
Ва–О	0,74	0,73
In–О	0,59	0,61
Al–О	0,50	0,50
Zr–О	0,57	–

Доля кислород-ионного переноса при температуре 500 °С для исследованных веществ составляла порядка 50 %. Следовательно, как  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , так и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в атмосфере сухого воздуха являлись смешанными дырочно-кислород-ионными проводниками. Кислород-ионные числа переноса для обоих соединений характеризовались, в целом, близкими значениями. Однако соединение  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  характеризовалось несколько более высокими значениями кислород-ионных чисел переноса во всём исследованном интервале температур. Более высокая доля кислород-ионного переноса в случае соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  могла быть связана с меньшими значениями дырочной проводимости и, как следствие, меньшим вкладом дырочного переноса.

Температурные зависимости дырочной проводимости сложных оксидов  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  приведены на рисунке 6.5. Во всём исследованном интервале температур значения дырочной проводимости  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  были выше по сравнению с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . Также стоит отметить, что различия в значениях дырочной проводимости между рассматриваемыми соединениями были несколько

выше, чем различия в значениях кислород-ионной проводимости. Так, например, при температуре 800 °С значения кислород-ионной проводимости отличались примерно на ~0,55 порядка, тогда как значения дырочной проводимости – на ~0,7 порядка.

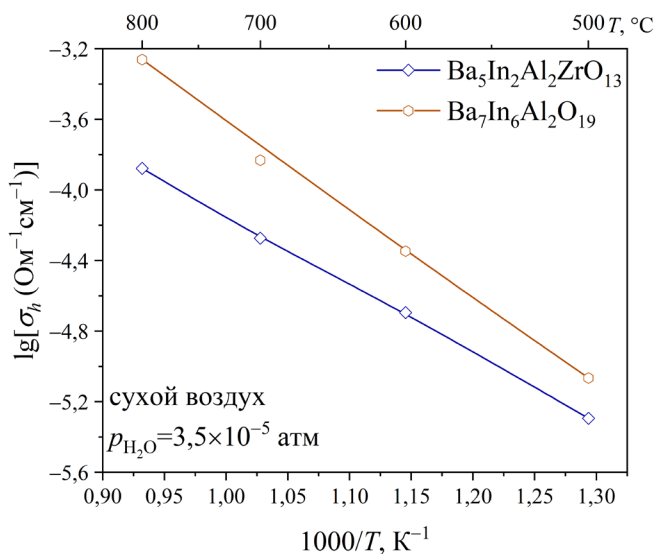


Рисунок 6.5 – Температурные зависимости дырочной проводимости соединений Ba<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> и Ba<sub>7</sub>In<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub> в атмосфере сухого воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5 \times 10^{-5}$  атм)

Более высокая дырочная проводимость Ba<sub>7</sub>In<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub> могла быть связана с более высокой концентрацией носителей заряда. Носители заряда – дырки – в рассматриваемых сложных оксидах могли образовываться в результате собственного электронного разупорядочения, а также вследствие процесса инкорпорирования молекул дикислорода из газовой фазы в структурные кислородные вакансии согласно уравнению 5.2. Вследствие значительно большего содержания структурных вакансий кислорода в соединении Ba<sub>7</sub>In<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub> по сравнению с Ba<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> количество инкорпорированных молекул дикислорода и, следовательно, образовавшихся дырок в случае Ba<sub>7</sub>In<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub> могло быть несколько бóльшим.

#### 6.3.4 Протонный транспорт

На рисунке 6.6а показаны температурные зависимости протонной проводимости в атмосфере влажного воздуха соединений Ba<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> и Ba<sub>7</sub>In<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub>. Значения протонной проводимости рассматриваемых соединений были довольно близки, однако для соединения Ba<sub>7</sub>In<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub> протонная проводимость, в целом, была несколько выше по сравнению с Ba<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub>. Более высокая

проводимость  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  была связана с большими значениями подвижностей протонных носителей заряда. Таблица 6.4 содержит значения эффективной энергии активации протонной проводимости, а также предэкспоненциального множителя соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . Несмотря на более высокие значения проводимости сложный оксид  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  характеризовался большим значением эффективной энергии активации протонного переноса по сравнению с  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ .

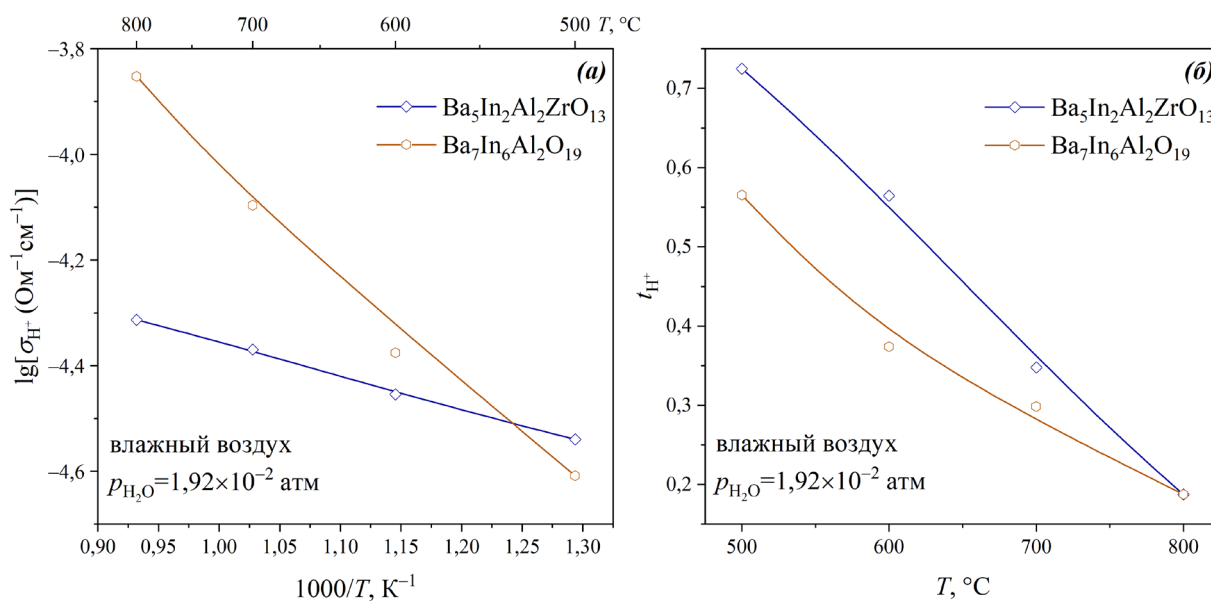


Рисунок 6.6 – Температурные зависимости протонной проводимости (а) и протонных чисел переноса (б) соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в атмосфере влажного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-2}$  атм)

Таблица 6.4 – Значения эффективной энергии активации протонной проводимости, предэкспоненциального множителя, а также энергии активации подвижности протонов соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$

Вещество	$E_a(\sigma_{\text{H}^+}), \text{эВ}$	$A(\sigma_{\text{H}^+}), \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{К}$	$E_a(\mu_{\text{H}^+}), \text{эВ}$
$\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	$0,24 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,2$	$0,53 \pm 0,01$
$\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$	$0,47 \pm 0,01$	$29 \pm 4$	$0,75 \pm 0,01$

На рисунке 6.7 представлены зависимости подвижности протонов  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  от температуры в атмосфере влажного воздуха. Во всём изученном интервале температур для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  наблюдались более высокие значения подвижности протонов, что было обусловлено различной

динамикой кислородной подрешётки рассматриваемых соединений. Данные различия были связаны с разной степенью ионности связи металл–кислород. Соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  обладали различными значениями степени ионности связей Ва–О и In–О, то есть связей А- и В-катионов с анионом кислорода, соответственно (таблица 6.3). Для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  различия в степени ионности данных связей были ниже относительно  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ . В результате  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  характеризовалось более однородными энергетическими барьерами, которые определяли энергетику связи протонов и анионов кислорода в А- и В-подрешётках, и, как следствие, обладало более высокими значениями  $\mu_{\text{H}^+}$ .

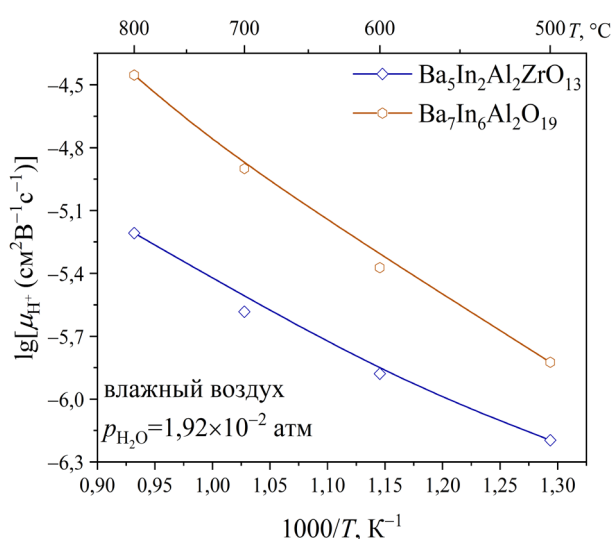


Рисунок 6.7 – Температурные зависимости подвижностей протонов соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  во влажном воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$  атм)

Значения энергии активации подвижности протонов представлены в таблице 6.4. Энергия активации подвижности протонов была выше для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , что могло быть связано с присутствием в структуре данного соединения блока  $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$ , содержавшего вакансии А-катионов, то есть бария. Было установлено, что наличие вакансий А-катионов в кристаллической структуре сложных оксидов способно весьма значительно влиять на процесс миграции ионов [227]. Данная тенденция была установлена для классических перовскитов с общей формулой  $\text{ABO}_3$ , однако, как уже отмечалось, ввиду того, что кристаллические структуры исследованных соединений представляли собой результат срастания перовскитных и/или перовскитоподобных блоков, полученные для классических перовскитов

закономерности можно было с некоторой точностью распространить на рассматриваемые в данной работе сложные оксиды. Возникновение вакансий А-катионов приводит к повышению энергии связи В–О. Следовательно, при наличии дефицита А-катионов может происходить увеличение энергетического барьера миграции анионов кислорода. Вследствие повышения энергии связи В–О также происходит рост энергетического барьера для локальных деформаций кристаллической решётки, в частности, для деформационного движения О–В–О, имеющего важное значение для переориентации и миграции протонов. Присутствие вакансий А-катионов также способствует повышению энергии связи О–Н, что обуславливает увеличение энергетического барьера протонного транспорта. Таким образом, более высокие значения энергии активации как кислород-ионного, так и протонного транспорта для соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  были связаны с наличием в его кристаллической структуре вакансий бария.

Температурные зависимости протонных чисел переноса соединений  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  в атмосфере влажного воздуха приведены на рисунке 6.6б. При температуре ниже 800 °С несколько более высокие значения протонных чисел переноса наблюдались для соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ .

При сравнении влияния на физико-химические свойства введения допантов и изменения структурных блоков можно отметить, что как замещение входящих в состав веществ катионов, так и замена структурных блоков примерно в одинаковой степени оказывали влияние на свойства материалов. В обоих случаях изменения были относительно существенными. При этом изменение структурных блоков несколько более значимо влияло на физико-химические характеристики. Вследствие этого можно заключить, что свойства рассмотренного класса сложных оксидов – гексагональных перовскитов со структурой когерентного срастания – в большей степени определяются особенностями кристаллической структуры, тогда как влияние допантов на физико-химические характеристики несколько менее значительно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы представлены результаты комплексного исследования физико-химических свойств гексагональных перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$  и твёрдых растворов на их основе. На основании полученных результатов можно сформулировать следующие выводы:

1. Впервые на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  были синтезированы твёрдые растворы  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ); впервые было получено соединение  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ , а также твёрдый раствор  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Были установлены границы области гомогенности синтезированных твёрдых растворов и определены параметры элементарной ячейки образцов. Изменение значений параметров элементарной ячейки согласовалось с соотношением ионных радиусов замещаемых и замещающих катионов.

2. Доказана химическая стабильность всех полученных веществ к действию оксида углерода (IV) и водяных паров при повышенных температурах.

3. Для всех веществ была установлена способность к обратимой гидратации. Было выявлено, что для рассматриваемого класса сложнооксидных материалов повышение значений степени гидратации возможно при увеличении основных свойств оксидов вследствие замещения катионов на более электроположительные, а также при увеличении концентрации кислородных вакансий в результате введения акцепторных допантов или изменения структурных блоков.

4. Изменение природы катионов, а также структурных блоков не оказывало влияния на природу кислородно-водородных групп. Гидратированные формы всех исследованных веществ содержали протоны в виде неэквивалентных  $OH^-$ -групп, принимавших участие в образовании различных по силе водородных связей. Увеличение содержания допанта приводило к некоторому усилению водородных связей из-за повышения основных свойств сложных оксидов.

5. Было установлено, что  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,25$ ) при температуре ниже  $500^\circ C$  являлись преимущественно кислород-ионными проводниками. Факторами, улучшающими кислород-ионный транспорт, являлись более высокие значения свободного объёма ячейки, степени ионности связи



металл–кислород и концентрации вакансий кислорода. Все сложные оксиды при температуре 500 °С в атмосфере влажного воздуха характеризовались как преимущественно протонные проводники. Улучшению протонного транспорта способствовало увеличение концентрации протонных дефектов, а также рост значений подвижности протонов вследствие повышения динамики кислородной подрешётки.

6. Было выявлено, что замещение входящих в состав веществ катионов и замена структурных блоков способны оказывать относительно существенное влияние на физико-химические свойства гексагональных перовскитов со структурой когерентного срастания. При этом свойства материалов в большей степени определяются особенностями кристаллической структуры, тогда как влияние допантов на физико-химические характеристики несколько менее значительно.

### **Перспективы, рекомендации дальнейшей разработки темы**

Перспективы дальнейших исследований темы направлены на расширение круга матричных соединений и допантов, использование иных стратегий модификации исходных сложнооксидных матриц, в том числе со-допирования, а также на более глубокое изучение явлений переноса в гексагональных перовскитах со структурой когерентного срастания: установление точного механизма переноса массы и заряда, определение факторов, оказывающих на данные процессы наиболее существенное влияние. Важным аспектом является изучения возможности образования соединений со структурой когерентного срастания структурными блоками разной природы и разного их количества. Интерес представляет зависимость физико-химических свойств данного класса материалов от количества образующих их структурных блоков. Важной с точки зрения материаловедения задачей является выявление закономерностей влияния химического состава на физико-химические свойства веществ. Поэтому важным направлением является изучение сложных оксидов со структурой когерентного срастания, характеризующихся различным катионным составом. Потенциально исследование данной темы может привести к получению твёрдого электролита, обладающего комплексом необходимых свойств: высокими значениями ионной проводимости и долей ионного переноса, механической стойкостью, химической устойчивостью и хорошей спекаемостью, на основании которого возможно будет конструирование различных электрохимических устройств.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\mu$  – октаэдрический фактор;

$r$  – ионный радиус, Å;

$t$  – фактор толерантности Гольдшмидта;

$\delta$  – параметр кислородной нестехиометрии;

$a, c$  – параметры элементарной ячейки, Å;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальное давление паров воды, атм;

$p_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода, атм;

$p_{\text{CO}_2}$  – парциальное давление оксида углерода (IV), атм;

$T$  – температура, °С, К;

$R_p, R_{\text{WP}}, R_F$  – факторы сходимости;

$\chi^2$  – критерий согласия Пирсона;

$E_g$  – ширина оптической запрещённой зоны, эВ;

$\rho_{\text{об}}$  – объёмная плотность, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости, в которой осуществляется гидростатическое взвешивание, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{теор}}$  – теоретическая плотность, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{отн}}$  – относительная плотность, г/см<sup>3</sup>;

$Z^*(\omega)$  – импеданс, Ом;

$\omega$  – угловая частота, град/с;

$f$  – частота переменного тока, Гц;

$ReZ$  – действительная часть импеданса, Ом, Ом×см;

$ImZ$  – мнимая часть импеданса, Ом, Ом×см;

$C$  – электрическая ёмкость, Ф;  
 $A^*$  – адмиттанс, Ом;  
 $CPE$  – элемент постоянного сдвига фазы;  
 $R_{об}, R_{гз}, R_{эл}$  – сопротивления объёма кристаллических зёрен, сопротивление границ зёрен, сопротивление электродов, Ом, Ом×см;  
 $C_{об}, C_{гз}, C_{эл}$  – электрическая ёмкость объёма кристаллических зёрен, электрическая ёмкость зёрен, электрическая ёмкость электродов, Ф;  
 $\sigma$  – удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;  
 $l$  – высота, см;  
 $S$  – площадь поверхности, см<sup>2</sup>;  
 $\mathcal{E}$  – электродвижущая сила, В;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль×К);  
 $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  
 $V$  – объём, Å<sup>3</sup>;  
 $V_{св}$  – свободный объём ячейки, Å<sup>3</sup>;  
 $\nu$  – волновое число, см<sup>-1</sup>;  
 $x(\text{H}_2\text{O})$  – степень гидратации, моль;  
 $\chi$  – электроотрицательность;  
 $\bar{Z}_{эфф}(\text{O})$  – средний эффективный заряд кислорода;  
 $\Delta H_{гидр}^\circ$  – стандартная энтальпия гидратации, кДж/моль;  
 $K_{гидр}$  – константа равновесия процесса гидратации;  
 $\Delta S_{гидр}^\circ$  – стандартная энтропия гидратации, кДж/(моль×К);  
 $\sigma_{общ}$  – общая электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;

$\sigma_h$  – дырочная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;

$\sigma_{O^{2-}}$  – кислород-ионная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;

$\sigma_{H^+}$  – протонная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;

$A$  – предэкспоненциальный множитель, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>К;

$E_a$  – энергия активации, эВ;

$t_{O^{2-}}$  – кислород-ионные числа переноса;

$t_{H^+}$  – протонные числа переноса;

$\bar{t}_{H^+}$  – средние протонные числа переноса;

$C_{H^+}$  – объёмная концентрация протонов, см<sup>-3</sup>;

$\mu_{V_O^{\bullet\bullet}}$  – подвижность вакансий кислорода, см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>;

$\mu_{H^+}$  – подвижность протонов, см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>;

$n$  – концентрация электронов;

$p$  – концентрация дырок;

$f_i$  – степень ионности связи;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия;

электродвижущая сила;

ИК – инфракрасный;

КЧ – координационное число;

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahato, N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2015. – V. 72. – P. 141–337.
2. Hosseini, S.E. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development / S.E. Hosseini, M.A. Wahid // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – V. 57. – P. 850–866.
3. Ishihara, T. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* / T. Ishihara. – Springer New York, 2009. – 302 p.
4. Medvedev, D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells / D. Medvedev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 49. – P. 26711–26740.
5. Haugrud, R. High Temperature Proton Conductors - Fundamentals and Functionalities / R. Haugrud // *Diffusion Foundations*. – 2016. – V. 8. – P. 31–79.
6. Kochetova, N. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications / N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 77. – P. 73222–73268.
7. Murakami, T. High Proton Conductivity in  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ , a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers / T. Murakami, J. R. Hester, M. Yashima // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – V. 142, № 27. – P. 11653–11657.
8. Shpanchenko, R.V. Crystal structure of  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  / R.V. Shpanchenko, A.M. Abakumov, E.V. Antipov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – V. 206, № 2. – P. 185–188.
9. Shpanchenko, R.V. Structural study of the new complex oxides  $\text{Ba}_{5-y}\text{Sr}_y\text{R}_{2-x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1+x}\text{O}_{13+x/2}$  (R= Gd–Lu, Y, Sc) / R.V. Shpanchenko, A.M. Abakumov, E.V. Antipov [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V. 118, № 1. – P. 180–192.
10. Shpanchenko, R.V. High-resolution electron microscopic study of  $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  and related phases / R.V. Shpanchenko, L. Nistor, G. van Tendeloo // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. – V. 113, № 1. – P. 193–204.
11. Peña, M.A. Chemical structures and performances of perovskite oxides / M.A. Peña, J.L.G. Fierro // *Chemical reviews*. – 2001. – V. 101. – P. 1981–2017.

12. Ali, R. Space group and crystal structure of the perovskite  $\text{CaTiO}_3$  from 296 to 1720 K / R. Ali, M. Yashima // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178, № 9. – P. 2867–2872.
13. Mitchell, R.H. Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition / R.H. Mitchell, M.D. Welch, A.R. Chakhmouradian // *Mineralogical Magazine*. – 2017. – V. 81, № 3. – P. 411–461.
14. Wang, Z. Functional and smart materials: structural evolution and structure analysis / Z. Wang, Z.C. Kang. – Springer Science & Business Media, 1998. – 514 p.; Buchanan, R.C. *Materials crystal chemistry* / R.C. Buchanan, T. Park. – CRC Press, 1997. – 472 p.
15. Li, W. Can we predict the formability of perovskite oxynitrides from tolerance and octahedral factors? / W. Li, E. Ionescu, R. Riedel, [et al.] // *Journal of materials chemistry A*. – 2013. – V. 1, № 39. – P. 12239–12245.
16. Goldschmidt, V.M. Die gesetze der krystallochemie / V.M. Goldschmidt // *Naturwissenschaften*. – 1926. – V. 14, № 21. – P. 477–485.
17. Li, C. Formability of  $\text{ABO}_3$  perovskites / C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu // *Journal of alloys and compounds*. – 2004. – V. 372, № 1–2. – P. 40–48.
18. Fop, S. Hexagonal perovskite derivatives: a new direction in the design of oxide ion conducting materials / S. Fop, K.S. McCombie, E.J. Wildman [et al.] // *Chemical Communications*. – 2019. – V. 55, № 15. – P. 2127–2137.
19. Fop, S. High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite / S. Fop, K.S. McCombie, E.J. Wildman [et al.] // *Nature Materials*. – 2020. – V. 19, № 7. – P. 752–757.
20. Katz, L. Structure relations in mixed metal oxides / L. Katz, R. Ward // *Inorganic Chemistry*. – 1964. – V. 3, № 2. – P. 205–211.
21. Anderson, M.T. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites / M.T. Anderson, J.T. Vaughey, K.R. Poeppelmeier // *Chem. Mater.* – 1993. – V. 5. – P. 151–165.
22. Mitchell, R.H. *Perovskites: Modern and Ancient* / R.H. Mitchell. – Ontario: Almaz Press Inc, 2002. – 256 p.
23. Anderson, M.T. B-cation arrangements in double perovskites / M.T. Anderson // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1993. – V. 22, № 3. – P. 197–233.
24. Davies, P.K. Cation ordering in complex oxides / P.K. Davies // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1999. – V. 4, № 5. – P. 467–471.

25. Смоленский, Г.А. Особенности сегнетоэлектрических фазовых переходов в сложных перовскитах / Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, И.П. Пронин // Проблемы кристаллохимии: сб. науч. тр. Москва: Наука. – 1987. – С. 268–280.
26. Roy, R. Multiple ion substitution in the perovskite lattice / R. Roy // Journal of the American Ceramic Society. – 1954. – V. 37, № 12. – P. 581–588.
27. Исупов, В.А. Упорядочение ионов и сегнетоэлектричество в перовскитах  $\text{Pb}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3$  / В.А. Исупов // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 484–487.
28. Gallasso, F. Ordering of the octahedrally coordinated cation position in the perovskite structure / F. Gallasso, W. Darby // The Journal of Physical Chemistry. – 1963. – V. 67. – P. 131–1334.
29. Александров, К.С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов: (обзор) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 5. – С. 785–808.
30. Howard, C.J. Ordered double perovskites – a group-theoretical analysis / C.J. Howard, B.J. Kennedy, P.M. Woodward // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2003. – V. 59. – P. 463–71.
31. Frondel, C. New data on elpasolite and hagemannite / C. Frondel // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1948. – V. 33, № 1–2. – P. 84–87.
32. Moras, L.R. Crystal structure of dipotassium sodium fluoroaluminate (elpasolite) / L.R. Moras // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1974. – V. 36, № 12. – P. 3876–3878.
33. Zhou, Q. High-temperature powder synchrotron diffraction studies of synthetic cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  / Q. Zhou, B.J. Kennedy // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177, № 3. – P. 654–659.
34. Long, Y. A-site ordered quadruple perovskite oxides / Y. Long // Chinese Physics B. – 2016. – V. 25, № 7. – P. 078108.
35. Wu, M.K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure / M.K. Wu // Physical Review Letters. – 1987. – V. 58, № 9. – P. 908–910.

36. Er-Rakho, L. YBaCuFeO<sub>5+δ</sub>: A novel oxygen-deficient perovskite with a layer structure / L. Er-Rakho // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 73, № 2. – P. 531–535.
37. Park, J.H. Synthesis, structure, and dielectric properties of (Bi<sub>1/2</sub>Ag<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> / J.H. Park // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11, № 1. – P. 177–183.
38. Sunarso, J. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review / J. Sunarso, S.S. Hashim, N. Zhu [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – V. 61. – P. 57–77.
39. Zhu, Y. Anionic defect engineering of transition metal oxides for oxygen reduction and evolution reactions / Y. Zhu, X. Liu, S. Jin [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 11. – P. 5875–5897.
40. Bonanos, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties / N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145, № 1–4. – P. 265–274.
41. Anderson, H.U. Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications / H.U. Anderson // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 52, № 1–3. – P. 33–41.
42. Iwahara, H. Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction (H<sup>+</sup>+O<sup>2-</sup>) in BaCeO<sub>3</sub>-based electrolytes / H. Iwahara, T. Yajima, H. Ushida // *Solid State Ionics*. – 1994. – V. 70–71, № 1. – P. 267–271.
43. Yamazaki, Y. Defect Chemistry of Yttrium Doped Barium Zirconate: a Thermodynamic Analysis of Water Uptake / Y. Yamazaki, P. Babilo, S.M. Haile // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 6352–6357.
44. Giannici, F. Dopants and defects: Local structure and dynamics in barium cerates and zirconates / F. Giannici, A. Longo, K.D. Kreuer [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181, № 3–4. – P. 122–125.
45. Lin, Z. Oxygen vacancies altering the trapping in the proton conduction landscape of doped barium zirconate / Z. Lin, S. Lin, Y. Tian [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124, № 51. – P. 27954–27964.
46. Kröger, F.A. The chemistry of imperfect crystals / F.A. Kröger. – Amsterdam, North-Holland Pub. Co.; New York, Interscience Publishers (Wiley), 1964. –1039 p.
47. Colville, A.A. The crystal structure of brownmillerite Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub> / A.A. Colville, S. Geller // *Acta Crystallographica B*. – 1971. – V. 27, № 12. – P. 2311–2315.



48. Hagemuller, P. Nonstoichiometry in oxides: extended defects in perovskite-related phases / P. Hagemuller, M. Pouchard, J.C. Grenier // *Journal of Materials Education*. – 1990. – V. 12. – P. 297–324.
49. Kendall, K.R. Recent developments in perovskite-based ion conductors / K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 82. – P. 215–223.
50. Speakman, S.A. In-situ diffraction study of  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  / S.A. Speakman, J.W. Richardson, B.J. Mitchell [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149. – P. 247–259.
51. Bielecki, J. Short-range structure of the brownmillerite-type oxide  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its hydrated proton-conducting form  $\text{BaInO}_3\text{H}$  / J. Bielecki, S.F. Parker, D. Ekanayake [et al.] // *Journal Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 16915–16924.
52. Arevalo-Lopez, A.M. Crystal and magnetic structures of the brownmillerite  $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  / A.M. Arevalo-Lopez, J.P. Attfield // *Dalton Transactions*. – 2015. – V. 44, № 23. – P. 10661–10664.
53. Poeppelmeier, K.R. Structure Determination of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{CaMnO}_{2.5}$  by X-Ray and Neutron Methods / K.R. Poeppelmeier, M.E. Leonowicz, J.C. Scanlon [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1982. – V. 45, № 1. – P. 71–79.
54. Chen, B.H. Synthesis and structure of a new perovskite  $\text{SrCuO}_{2.5}$  / B.H. Chen, D. Walker, B.A. Scott [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – V. 121, № 2. – P. 498–501.
55. Vidyasagar, K. Oxygen vacancy ordering in superlattices of the two novel oxides,  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  and  $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ , prepared by low temperature reduction of the parent perovskites / K. Vidyasagar, A. Reller, J. Gopalakrishnan [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1985. – № 1. – P. 7–8.
56. Messerschmitt, F. Memristor Kinetics and Diffusion Characteristics for Mixed Anionic-Electronic  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  Bits: The Memristor-Based Cottrell Analysis Connecting Material to Device Performance / F. Messerschmitt, M. Kubicek, S. Schweiger [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24, № 47. – P. 7448–7460.
57. Diao, C.C. Structure and resistivity of vacancy-ordered  $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  films in high-T superconducting heterostructures / C.C. Diao, G. Oya // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – V. 78, № 6. – P. 4291–4293.

58. Vaughey, J.T. Synthesis, structure, and properties of  $\text{LaSrCuGaO}_5$  / J.T. Vaughey, J.B. Wiley, K.R. Poeppelmeier // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie.* – 1991. – V. 598, №1. – P. 327–338.
59. Mitchel, R.H. Perovskites. Modern and ancient / R.H. Mitchel. – Inc. Ontario, Canada, Almaz Press. – 2002. – p. 318.
60. Ruddlesden, S.N. New compounds of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type / S.N. Ruddlesden, P. Popper // *Acta Crystallographica.* – 1957. – V. 10, № 7. – P. 538–539.
61. Yoo, S. Electrical properties, thermodynamic behavior, and defect analysis of  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1+\delta}$  infiltrated into YSZ scaffolds as cathodes for intermediate-temperature SOFCs / S. Yoo, S. Choi, J. Shin [et al.] // *RSC Advances.* – 2012. – V. 2, № 11. – P. 4648–4655.
62. Glasser, L. Systematic thermodynamics of layered perovskites: Ruddlesden–Popper phases / L. Glasser // *Inorganic Chemistry.* – 2017. – V. 56, № 15. – P. 8920–8925.
63. Nikonov, A.V. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode / A.V. Nikonov, K.A. Kuterbekov, K.Z. Bekmyrza [et al.] // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials.* – 2018. – V. 2, № 3. – P. 274–292.
64. Jacobson, A.J. Ion exchange of the layered perovskite  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  by protons / A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski, J.W. Johnson // *Journal of the Less-Common Metals.* – 1986. – V. 116, № 1. – P. 137–145.
65. Jacobson, A.J. Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of  $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$  / A.J. Jacobson, J.W. Johnson, J.T. Lewandowski // *Inorganic chemistry.* – 1985. – V. 24, № 2. – P. 3727–3729.
66. Dion, M. Nouvelles familles de phases  $\text{M}^I\text{M}^{II}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  a feuilletts «perovskites» / M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux // *Materials Research Bulletin.* – 1981. – V. 16, № 11. – P.1429–1435.
67. George, G. Fundamentals of perovskite oxides: synthesis, structure, properties and applications / G. George, S.R. Ede, Z. Luo. – CRC Press, 2020. – 384 p.
68. Aurivillius, B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. Structure Type of  $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_9$  / B. Aurivillius // *Arkiv För Kemi* – 1949. – V. 1, № 54. – P. 463–480.
69. Pirovano, C. Modelling the crystal structures of Aurivillius phases / C. Pirovano, M.S. Islam, R.N. Vannier [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 140, № 1–2. – P. 115–123.
70. Moure, A. Review and perspectives of aurivillius structures as a lead-free piezoelectric system / A. Moure // *Applied Sciences.* – 2018. – V. 8, № 1. – P. 62.

71. Sawa, H. A new family of superconducting copper oxides:  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$  (Ln: Nd, Sm, Eu) / H. Sawa, K. Obara, J. Akimitsu [et al.] // Journal of the Physical Society of Japan. – 1989. – V. 58, № 7. – P. 2252–2255.
72. Liu, R.S.  $\text{TlBa}_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9+\delta}$ , a new member of the double fluorite-type cuprate family: Structure and possible induced superconductivity by oxygen high-pressure annealing / R.S. Liu, M. Hervieu, C. Michel [et al.] // Physica C: Superconductivity. – 1992. – V. 197, № 1–2. – P. 131–135.
73. Li, R. Formation of a new series of 1222 layered cuprates  $\text{MSr}_2(\text{LnR})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  / R. Li, Y. Zhu, C. Xu [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – V. 94, № 1. – P. 206–209.
74. Goodwin, T.J. Superconducting, magnetic, electronic transport, and structural properties of  $(\text{R}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_{10}$ , R= Pr, Nd, Sm, Eu / T.J. Goodwin, H.B. Radousky, R.N. Shelton // Physica C: Superconductivity. – 1992. – V. 204, № 1–2. – P. 212–224.
75. Chmaissem, O. Neutron powder diffraction study of the crystal structures of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  and  $\text{HgBaO}_2$  / O. Chmaissem, Q. Huang, S.N. Putilin [et al.] // Physica C: Superconductivity. – 1993. – V. 212, № 3–4. – P. 259–265.
76. Loureiro, S.M. Synthesis and structural characterization of the 127 K  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6.22}$  superconductor:  $T_c$  variations upon different atmosphere annealings / S.M. Loureiro, E.V. Antipov, J.L. Tholence [et al.] // Physica C: Superconductivity. – 1993. – V. 217, № 3–4. – P. 253–264.
77. Abakumov, A.M. Complex oxides with coherent intergrowth structures / A.M. Abakumov, E.V. Antipov, L.M. Kovba [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 1995. – V. 64, № 8. – P. 719.
78. Negas, T. Crystal chemistry of lithium in octahedrally coordinated structures. I. Synthesis of  $\text{Ba}_8(\text{Me}_6\text{Li}_2)\text{O}_{24}$  (Me= Nb or Ta) and  $\text{Ba}_{10}(\text{W}_6\text{Li}_4)\text{O}_{30}$ . II. The tetragonal bronze phase in the system  $\text{BaO Nb}_2\text{O}_5 \text{Li}_2\text{O}$  / T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1973. – V. 8, № 1. – P. 1–13.
79. Collins, B.M. Preparation of the ordered perovskite-like compounds  $\text{Ba}_4\text{M}_3\text{LiO}_{12}$  (M= Ta, Nb): A powder neutron diffraction determination of the structure of  $\text{Ba}_4\text{Ta}_3\text{LiO}_{12}$  / B.M. Collins, A.J. Jacobson, B.E.F. Fender // Journal of Solid State Chemistry. – 1974. – V. 10, № 1. – P. 29–35.

80. Jacobson, A.J. A powder neutron-diffraction determination of the structure of  $\text{Ba}_5\text{W}_3\text{Li}_2\text{O}_{15}$  / A.J. Jacobson, B.M. Collins, B.E.F. Fender // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1974. – V. 30, № 3. – P. 816–819.
81. Galasso, F. Preparation and structure of  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  and related compounds / F. Galasso, L. Katz // *Acta Crystallographica*. – 1961. – V. 14, № 6. – P. 647–650.
82. Shannon, J. A refinement of the structure of barium tantalum oxide,  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  / J. Shannon, L. Katz // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1970. – V. 26, № 2. – P. 102–105.
83. Calvo, C. Preparation and structure of a ternary oxide of barium and rhenium,  $\text{Ba}_3\text{Re}_{2-x}\text{O}_9$  / C. Calvo, H.N. Ng, B.L. Chamberland // *Inorganic Chemistry*. – 1978. – V. 17, № 3. – P. 699–701.
84. Abakumov, A.M. Synthesis and structural study of hexagonal perovskites in the  $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}\text{--MZrO}_3$  (M= Ba, Sr) system / A.M. Abakumov, R.V. Shpanchenko, E.V. Antipov [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – V. 141, № 2. – P. 492–499.
85. German, M. The structure of the hexagonal phases  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  / M. German, L.M. Kovba // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1985. – V. 30, № 2. – P. 176–180.
86. Shpanchenko, R.V. Crystal-structure of beta- $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  / R.V. Shpanchenko, E.V. Antipov, L.N. Lykova // *Vestnik Moskovskogo Universteta. Seriya 2: Khimiya*. – 1990. – V. 31, № 6. – P. 555–558.
87. Shpanchenko, R.V. Crystal structure of  $\text{Ba}_7\text{Sc}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  / R.V. Shpanchenko, E.V. Antipov, M.V. Paromova [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1991. – V. 36, № 6. – P. 1402–1407.
88. Müller-Buschbaum, H.  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ : Ein weiterer Strukturtyp bei Oxometallaten der Formel  $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_5$  / H. Müller-Buschbaum, M. Abed // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1990. – V. 591, № 1. – P. 174–180.
89. Brauer, G. Über vierwertiges Dysprosium in Sauerstoff-Perowskiten und über Verbindungen des Formeltyps  $\text{Ba}_3\text{SE}_4\text{O}_9$  (SE= Selten-Erd-Element) / G. Brauer, H. Kristen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1980. – V. 462, № 1. – P. 35–41.
90. Krüger, J.  $\text{Ba}_3\text{Lu}_4\text{O}_9$ : synthese und Strukturuntersuchung / J. Krüger, H. Müller-Buschbaum // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1984. – V. 512, № 5. – P. 59–64.

91. Van Landuyt, J. Multiple beam direct lattice imaging of the hexagonal ferrites / J. Van Landuyt, S. Amelinckx, J.A. Kohn [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1974. – V. 9, № 2. – P. 103–119.
92. Van Landuyt, J. High resolution electron microscopy of polytypes / Van Landuyt, J., Van Tendeloo, G., & Amelinckx, S. // *Progress in crystal growth and characterization*. – 1983. – V. 7, № 1–4. – P. 343–378.
93. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications / K.D. Kreuer // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 97, № 1–4. – P. 1–15.
94. Dzimitrowicz, D.J. A.C. proton conduction in hydrous oxides / D.J. Dzimitrowicz, J.B. Goodenough, P.J. Wiseman // *Materials Research Bulletin*. – 1982. – V. 17, № 8. – P. 971–979.
95. Baikov, Y.M. Solid-hydroxide-proton conductors in new electrochemical cells “hydrogenated metal–protonics” / Y.M. Baikov // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181, № 11–12. – P. 545–550.
96. Goñi-Urtiaga, A. Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review / A. Goñi-Urtiaga, D. Presvytes, K. Scott // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37, № 4. – P. 3358–3372.
97. Naffier, N. Protonic conductivity of  $\beta''$  and ion-rich  $\beta$ -alumina. II: Ammonium compounds / N. Naffier, J.C. Badot, Ph. Colomban // *Solid State Ionics*. – 1984. – V. 13, № 3. – P. 233–236.
98. Ito, H. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions / H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, [et al.] // *International Journal Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36, № 17. – P. 10527–10540.
99. Kreuer, K.D. On the complexity of proton conduction phenomena / K.D. Kreuer // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 149–160.
100. Mollwo, E. Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen / E. Mollwo // *Zeitschrift Für Physik*. – 1954. – V. 138. – P. 478–488.
101. Thomas, D.G. Hydrogen as a donor in zinc oxide / D.G. Thomas, J.J. Lander // *The Journal of Chemical Physics*. – 1956. – V. 25, № 6. – P. 1136–1142.
102. Rudolph, J. Der Einfluß von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf auf die elektrische Leitfähigkeit von Bariumoxyd und Barium-Strontiumoxyd / J. Rudolph // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 1958. – V. 13, № 9. – P. 757–767.

103. Forrat, F. Electrolyte solid a base de  $\text{AlLaO}_3$ . Application aux piles a combustible / F. Forrat, M. Christen, G. Dauge [et al.] // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. – 1961. – V. 259, № 17. – P. 2813–2816.
104. Stotz, S. Die Loslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in Festen Oxiden / S. Stotz, C. Wagner // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1967. – V. 70, № 8. – P. 781–788.
105. Wagner, C. Die Loslichkeit von Wasserdampf in  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  Mischkristallen Oxiden / C. Wagner // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1968. – V. 72, № 7. – P. 778–781.
106. Pope, J.M. The use of  $\text{BaTiO}_3$  as a solid-electrolyte to determine water vapor effects upon electrical transport mechanisms / J.M. Pope, G. Simkovich // Materials Research Bulletin. – 1974. – V. 9, № 9. – P. 1111–1117.
107. Iwahara, H. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida [et al.] // Solid State Ionics. – 1981. – V. 3–4. – P. 359–363.
108. Iwahara, H. Proton-conducting ceramics / H. Iwahara // Journal of the Ceramic Society of Japan – 1983. – V. 18, № 10. – P. 855–862.
109. Iwahara, H. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes / H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda // Journal of Power Sources. – 1982. – V. 7, № 3. – P. 293–301.
110. Takahashi, T. Solid state ionics: proton conduction in perovskite type solid solutions / T. Takahashi, H. Iwahara // Revue de Chimie Minerale. – 1980. – V. 17. – P. 243–253.
111. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2 книгах. Кн. 1 / Ю.Д. Третьяков, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Мартыненко [и др.]. – М.: Химия, 2001. – 472 с.
112. Hempelmann, R. Hydrogen diffusion mechanism in proton conducting oxides / R. Hempelmann // Physica B: Condensed Matter. – 1996. – V. 226, №1. – P. 72–77.
113. Colomban, Ph. Proton and protonic species: the hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials? / Ph. Colomban // Fuel Cells. – 2013. – V. 13, № 1. – P. 6–18.

114. de Grotthuss, C.J.T. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique / C.J.T. de Grotthuss // *Annales de Chimie*. – 1806. – V. 58. – P. 54–73.
115. Pourzare, K. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review / K. Pourzare, Y. Mansourpanah, S. Farhadi // *Biofuel Research Journal*. – 2016. – V. 3, № 4. – P. 496–513.
116. Hibino, T. Characterisation of proton in Y-doped SrZrO<sub>3</sub> polycrystal by IR spectroscopy / T. Hibino, K. Mizutani, T. Yajima [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 58, № 1. – P. 85–88.
117. Iwahara, H. High temperature protonic conduction based on perovskite type oxides / H. Iwahara // *ISSI Letters*. – 1992. – V. 2, № 3. – P. 11–13.
118. Islam, M. Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides / M. Islam // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154–155. – P. 75–85.
119. Liu, J.F. The incorporation and migration of protons in Nd-doped BaCeO<sub>3</sub> / J.F. Liu, A.S. Nowick // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 50, № 1–2. – P. 131–138.
120. Kosacki, I. Mixed conductivity in SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> protonic conductors / I. Kosacki, H.L. Tuller // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 80, № 3–4. – P. 223–229.
121. Ma, G. Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.90</sub>Y<sub>0.10</sub>O<sub>3-δ</sub> / G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 110, № 1–2. – P. 103–110.
122. Lim, D.K. Experimental evidence of hydrogen-oxygen decoupled diffusion into BaZr<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.25</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> / D.K. Lim, H.N. Im, S.Y. Jeon [et al.] // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61, № 4. – P. 1274–1283.
123. Kostøl, B.K. On the hydration of grain boundaries and bulk of proton conducting BaZr<sub>0.7</sub>Pr<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / B.K. Kostøl, A. Magrasó, T. Norby // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37, № 9. – P. 7970–7974.
124. Voorhoeve, R.J.H. Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides / R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1976. – V. 272, № 1. – P. 3–21.
125. Sammells, A.F. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells / A.F. Sammells, R.L. Cook, J.H. White [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 52, № 1–3. – P. 111–123.

126. Hagemmuller, P. Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications / P. Hagemmuller, W. Van Gool. – Cambridge: "Academic Press", – 1978. – 570 p.
127. Uchida, H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO<sub>3</sub>-based solid electrolytes under water containing atmospheres at high temperatures / H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1983. – V. 11, № 2. – P. 117–124.
128. Kilner, J.A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides / J.A. Kilner // Solid State Ionics. – 2000. – V. 129, № 1–4. – P. 13–23.
129. Carter, S. Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides / S. Carter, A. Selcuk, R.J. Chater [et al.] // Solid State Ionics. – 1992. – V. 53. – P. 597–605.
130. Yajima, T. Protonic conduction in SrZrO<sub>3</sub>-based oxides / T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo // Solid State Ionics. – 1992. – V. 51, № 1–2. – P. 101–107.
131. Kai, J. Low temperature preparation and fuel cell properties of rare earth doped barium cerate solid electrolytes / J. Kai, H. Zhiqi, M. Jian [et al.] // Science in China Series B: Chemistry. – 1999. – V. 42, № 3. – P. 298–304.
132. Hempelmann, R. Muon diffusion and trapping in proton conducting oxides / R. Hempelmann, M. Soetratmo, O. Hartmann // Solid State Ionics. – 1998. – V. 107, № 3–4. – P. 269–280.
133. Hempelmann, R. Proton diffusion in proton conducting oxides / R. Hempelmann, C. Karmonik // Phase Transitions. – 1996. – V. 58, № 1–3. – P. 175–184.
134. Björketun, M.E. et al. A kinetic Monte Carlo study of proton diffusion in disordered perovskite structured lattices based on first-principles calculations / M.E. Björketun, P.G. Sundell, G. Wahnström // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176, № 39–40. – P. 3035–3040.
135. Norby, T. Concentration and transport of protons in oxides / T. Norby, Y. Larring // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1997. – V. 2, № 5. – P. 593–599.
136. Cherry, M. Computational studies of protons in perovskite-structured oxides / M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – V. 99, № 40. – P. 14614–14618.
137. Fisher, C.A.J. Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / C.A.J. Fisher, M.S. Islam // Solid State Ionics. – 1999. – V. 118, №3–4. – P. 355–363.
138. Zhang, G.B. Protonic conduction in Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / G.B. Zhang, D.M. Smyth // Solid State Ionics. – 1995. – V. 82, №3–4. – P. 153–160.



139. Fop, S. Solid oxide proton conductors beyond perovskites / S. Fop // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9, № 35. – P. 18836–18856.
140. Анимица, И.Е. Электро- и массоперенос в индивидуальных и замещенных ниобатах и танталатах стронция и редкоземельных элементов : дис... канд. хим. наук / И.Е. Анимица. – Свердловск, 1991. – 198 с.
141. Murugaraj, P. High proton conductivity in barium yttrium stannate  $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$  / P. Murugaraj, K.D. Kreuer, T. He [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 98, № 1–2. – P. 1–6.
142. Schober, T. Protonic conduction in  $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$  / T. Schober // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 109, № 1–2. – P. 1–11.
143. Animitsa, I. Proton and oxygen-ion conductivity of  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  / I. Animitsa, A. Neiman, N. Kochetova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162 P. 63–71.
144. Schober, T. Phase transformation in the oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  in humid atmospheres below 300 °C / T. Schober, J. Friedrich, F. Krug // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 99, № 1–2. – P. 9–13.
145. Schober, T. The oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ : Thermogravimetry of proton uptake / T. Schober, J. Friedrich // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 113. – P. 369–375.
146. Hashimoto, T. Absorption and secession of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  on  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and their effects on crystal structure / T. Hashimoto, Y. Inagaki, A. Kishi [et al.] // *Solid State Ionics*. – V. 128, № 1–4. – P. 227–231.
147. Goodenough, J.B. Oxide-ion conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$  (M=Ce, Hf, or Zr) / J.B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 44, № 1–2. – P. 21–31.
148. Fisher, W. Structural transformation of the oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study / W. Fisher, G. Reck, T. Schober // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 116, № 3–4. – P. 211–215.
149. Speakman, S.A. In-situ diffraction study of  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  / S.A. Speakman, J.W. Richardson, B.J. Mitchell [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 149, № 3–4. – P. 247–259.
150. Alyabysheva, I.V. Transport Properties of Complex Oxide  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  / I.V. Alyabysheva, N.A. Kochetova, E.S. Matveev [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2022. – V. 58, № 11. – P. 1033–1040.

151. Yashima, M. Structural disorder and diffusional pathway of oxide ions in a doped  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ -based mixed conductor / M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130, № 9. – P. 2762–2763.
152. Grimaud, A. Hydration and transport properties of the  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  compounds as  $\text{H}^+$ -SOFC cathodes / A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 31. – P. 16017–16025.
153. Li, W. High performing triple-conductive  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  anode for proton-conducting steam solid oxide electrolysis cell / W. Li, B. Guan, L. Ma [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6, № 37. – P. 18057–18066.
154. Troncoso, L. Water insertion and combined interstitial-vacancy oxygen conduction in the layered perovskites  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8-x}\text{Ba}_x\text{InO}_{4+\delta}$  / L. Troncoso, M.D. Arce, M.T. Fernández-Díaz [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 43, № 15. – P. 6087–6094.
155. Zhang, L. Oxygen migration and proton diffusivity in transition-metal (Mn, Fe, Co, and Cu) doped Ruddlesden–Popper oxides / L. Zhang, F. Yao, J. Meng [et al.] // *Journal of materials chemistry A*. – 2019. – V. 7, № 31. – P. 18558–18567.
156. Chen, M. Atomistic insight into the hydration and proton conducting mechanisms of the cobalt doped Ruddlesden–Popper structure  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  / M. Chen, Y. Xuan, F. Zhang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, № 29. – P. 14964–14971.
157. Zhong, P. Protonic Conduction in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (A= Ca, Sr, Ba) Ruddlesden–Popper Type Oxides / P. Zhong, K. Toyoura, L. Jiang [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2022. – V. 12, № 22. – P. 2200392.
158. Zhou, Y. Protonic conduction in the  $\text{BaNdInO}_4$  structure achieved by acceptor doping / Y. Zhou, M. Shiraiwa, M. Nagao [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2021. – V. 33, № 6. – P. 2139–2146.
159. Shiraiwa, M. High-temperature proton conductors based on the (110) layered perovskite  $\text{BaNdScO}_4$  / M. Shiraiwa, T. Kido, K. Fujii [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V. 9, № 13. – P. 8607–8619.
160. Goff, R.J. Leakage and proton conductivity in the predicted ferroelectric  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  / R.J. Goff, D. Keeble, P.A. Thomas [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21, № 7. – P. 1296–1302.
161. Thangadurai, V. Mixed potential protonic–electronic conductivity in the Dion–Jacobson-type layered perovskites in hydrogen-containing atmosphere and their application

- in ammonia sensors / V. Thangadurai, W. Weppner // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 174, № 1–4. – P. 175–183.
162. Zhang, W. Oxide-ion conduction in the Dion–Jacobson phase  $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$  / W. Zhang, K. Fujii, E. Niwa [et al.] // *Nature communications*. – 2020. – V. 11, № 1. – P. 1224.
163. Kendall, K.R. Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases / K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas [et al.] // *Chemistry of materials*. – 1996. – V. 8, № 3. – P. 642–649.
164. Fop, S. Hydration and Ionic Conduction Mechanisms of Hexagonal Perovskite Derivatives / S. Fop, J.A. Dawson, A.D. Fortes [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2021. – V. 33, № 12. – P. 4651–4660.
165. Youn, Y. Anisotropic Proton Migration in Hexagonal Perovskite-Related  $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  Oxide / Y. Youn, B. Hussain, A. Ullah [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2023. – V. 35, № 22. – P. 9493–9504.
166. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
167. Kubelka, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I / P. Kubelka // *Journal of the Optical Society of America*. – 1948. – V. 38, № 5. – P. 448–457.
168. Таус, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si / J. Таус // *Materials research bulletin*. – 1968. – V. 3, № 1. – P. 37–46.
169. Лобовикова, Н.А. Кислородные электроды на основе серебра и палладия в ячейках с твердым электролитом: дис... канд. хим. наук / Н.А. Лобовикова. – Свердловск, 1984. – 174 с.
170. Вест, А.Р. Химия твердого тела. Теория и приложения : В 2 ч. : Пер. с англ. Ч. 2 / А.Р. Вест; Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М. : Мир, 1988. – 336 с.
171. Irvine, J.T.S. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy / J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West // *Advanced materials*. – 1990. – V. 2, № 3. – P. 132–138.
172. Arulraj, A. Synthesis and Characterization of the Anionic Conductor System  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-0.5x}\text{F}_x$  ( $x=0.02-0.30$ ) / A. Arulraj, F. Goutenoire, M. Tabellout [et al.] // *Chemistry of materials*. – 2002. – V. 14, № 6. – P. 2492–2498.
173. Стойнов, З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова [и др.]. – М.: Наука. 1991. 328 с.

174. Boukamp, B.A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems / B.A. Boukamp // *Solid state ionics*. – 1986. – V. 20. № 1. – P. 31–44.
175. Fleig, J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model / J. Fleig, J. Maier // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19, № 6–7. – P. 693–696.
176. Sutija, D.P. Transport number determination by the concentration-cell/open-circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity / D.P. Sutija, T. Norby, P. Björnbom // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 77. – P. 167–174.
177. Norby, T. EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides / T. Norby // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28. – P. 1586–1591.
178. Iwahara, H. Studies on solid electrolyte gas cells with high-temperature-type proton conductor and oxide ion conductor / H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 11, № 2. – P. 109–115.
179. Горелов, В.П. Измерение чисел переноса протонов в оксидах при высоких температурах методом ЭДС / В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, Д.С. Зубанкова // *Электродные реакции в твердых электролитах: Сб. науч. трудов. Свердловск: УрО АН СССР. – Свердловск, 1990. – С. 58–62.*
180. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32, № 5. – P. 751–767.
181. Юхневич, Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г.В. Юхневич. – М.: Наука, 1973. – 205 с.
182. Карякин, А.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. – М.: Наука, 1973. – 176 с.
183. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds / K. Nakamoto. – Wiley, 2008. – 424 p.
184. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Ленинград.: Химия, 1985. – 702 с.
185. Дикерсон, Р. Основные законы химии: В 2-х томах. Пер. с англ. Т. 1 / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. – М.: Мир, 1982. – 652 с.

186. Kreuer, K.D. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications / K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145, № 1–4. – P. 295–306.
187. Portier, J. Acid–base behavior of oxides and their electronic structure / J. Portier // *Solid State Sciences*. – 2003. – V. 5, № 5. – P. 695–699.
188. Merkle, R. Oxides with mixed protonic and electronic conductivity / R. Merkle, M.F. Hoedl, G. Raimondi [et al.] // *Annual Review of Materials Research*. – 2021. – V. 51. – P. 461–493.
189. Папас, М. Triple ionic–electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices / М. Папас, В. Stevanović, А. Zakutayev [et al.] // *Nature Materials*. – 2021. – V. 20, № 3. – P. 301–313.
190. Sahraoui, D.Z. Effect of dopant nature on structures and lattice dynamics of proton-conducting BaZrO<sub>3</sub> / D.Z. Sahraoui, T. Mineva // *Solid State Ionics*. – 2013. – V. 253. – P. 195–200.
191. Корона, Д.В. Транспортные и термические свойства протонных проводников Ba<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11+0,5x</sub>, Ba<sub>4</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11+0,5x</sub>, BaLa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>InO<sub>4-0,5x</sub> и La<sub>28-x</sub>W<sub>4+x</sub>O<sub>54+1,5x</sub> : дис... канд. хим. наук / Д.В. Корона. – Екатеринбург, 2019. – 163 с.
192. Allred, A.L. A scale of electronegativity based on electrostatic force / A.L. Allred, E.G. Rochow // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1958. – V. 5, № 4. – P. 264–268.
193. Spesivtseva, I.V. Solid solutions of Ba<sub>2</sub>(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Structural evolution and hydration processes / I.V. Spesivtseva, N.A. Kochetova, E.M. Gorbunova [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 85. – P. 1689–1694.
194. Müller-Buschbaum, H. Zur kristallstruktur von Ba<sub>3</sub>Ln<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (Ln≡Dy, Er, Y/Yb) / H. Müller-Buschbaum, O. Schrandt // *Journal of alloys and compounds*. – 1993. – V. 191, № 1. – P. 151–154.
195. Darriet, J. Structural relationships between compounds based on the stacking of mixed layers related to hexagonal perovskite-type structures / J. Darriet, M.A. Subramanian // *Journal of materials Chemistry*. – 1995. – V. 5, № 4. – P. 543–552.
196. Huang, W. Proton conductivity and transport number of complex perovskite barium strontium tantalite / W. Huang, Y. Ding, Y. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 2. – P. 2517–2524.

197. Fop, S. Enhanced Oxygen Ion Conductivity and Mechanistic Understanding in  $\text{Ba}_3\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{MoO}_{8.5}$  / S. Fop, K. McCombie, R.I. Smith [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32, № 11. – P. 4724–4733.
198. Lanfredi, S. Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline  $\text{LiNbO}_3$  / S. Lanfredi, A.C.M. Rodrigues // *Journal of applied physics*. – 1999. – V. 86, № 4. – P. 2215–2219.
199. Amsif, M. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conductors / M. Amsif, D. Marrero-Lopez, J.C. Ruiz-Morales [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196, № 7. – P. 3461–3469.
200. Hayashi, H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides / H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 122, № 1–4. – P. 1–15.
201. Nomura, K. Electrical conduction behavior in  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In},$  and  $\text{Lu}$ ) perovskites / K. Nomura, S. Tanase // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 98, № 3–4. – P. 229–236.
202. Galasso, F.S. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Oxides* / F.S. Galasso. – Oxford: "Pergamon Press", 1969. – 220 p.
203. Goodenough, J.B. Fast ionic conduction in solids / J.B. Goodenough // *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences*. – 1984. – V. 393, № 1805. – P. 215–34.
204. Mcgeehin, P. Fast ion conduction materials / P. Mcgeehin, A. Hooper // *Journal of Materials Science*. – 1977. – V. 12, № 1. – P. 1–27.
205. Kilner, J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides / J.A. Kilner, R.J. Brook // *Solid State Ionics*. – 1982. – V. 6, № 3. – P. 237–252.
206. Gu, Z.Y. High-ionicity fluorophosphate lattice via aliovalent substitution as advanced cathode materials in sodium-ion batteries / Z.Y. Gu, J.Z. Guo, X.X. Zhao [et al.] // *InfoMat*. – 2021. – V. 3, № 6. – P. 694–704.
207. Zhuravlev, V.D. Calculation of the bond ionicity in complex oxides / V.D. Zhuravlev // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. – 2007. – V. 71, № 5. – P. 681–685.
208. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond* / L. Pauling. – Cornell University Press, 1960. – 644 p.

209. Бацанов, С.С. Структурная рефрактометрия / С.С. Бацанов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 304 с.
210. Taniguchi, S. Relationship between thermal expansion, ionic conduction and ionicity in perovskite-type oxides / S. Taniguchi, M. Aniya // *Integrated Ferroelectrics*. – 2010. – V. 115, № 1. – P. 18–24.
211. Pan, S.S. Optical properties of nitrogen-doped SnO<sub>2</sub> films: Effect of the electronegativity on refractive index and band gap / S.S. Pan, Y.X. Zhang, X.M. Teng [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 103, № 9. – P. 093103
212. Li, K. Band gap engineering of crystal materials: band gap estimation of semiconductors via electronegativity / K. Li, Y. Li, D. Xue // *Functional Materials Letters*. – 2012. – V. 5, № 02. – P. 1260002.
213. Hartley, P. Experimental and theoretical study of the electronic structures of lanthanide indium perovskites LnInO<sub>3</sub> / P. Hartley, R.G. Egdell, K.H.L. Zhang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 125, № 11. – P. 6387–6400.
214. Zhao, C. Defects engineering with multiple dimensions in thermoelectric materials / C. Zhao, Z. Li, T. Fan [et al.] // *Research*. – 2020. – Article 9652749.
215. Fergus, J.W. Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors / J.W. Fergus // *Journal of materials science*. – 2003. – V. 38. – P. 4259–4270.
216. Merkle, R. Defect association in acceptor-doped SrTiO<sub>3</sub>: case study for Fe'<sub>Ti</sub>V''<sub>O</sub> and Mn''<sub>Ti</sub>V''<sub>O</sub> / R. Merkle, J. Maier // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – V. 5, № 11. – P. 2297–2303.
217. Scherban, T. Bulk protonic conduction in Yb-doped SrCeO<sub>3</sub> / T. Scherban, A.S. Nowick // *Solid State Ionics*. – 1989. – V. 35, № 1–2. – P. 189–194.
218. Строева, А.Ю. Дефектная структура и физико-химические свойства перовскитов на основе LaScO<sub>3</sub>: дис... канд. хим. наук / А.Ю. Строева. – Екатеринбург, 2011. – 163 с.
219. Frade, J.R. Theoretical behaviour of concentration cells based on ABO<sub>3</sub> perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction / J.R. Frade // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 78, № 1–2. – P. 87–97.
220. Glöckner, R. Protons in Sr<sub>3</sub>(Sr<sub>1+x</sub>Nb<sub>2-x</sub>)O<sub>9-3x/2</sub> perovskite / R. Glöckner, A. Neiman, Y. Larring [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 125, № 1–4. – P. 369–376.

221. Baek, H.D. Modeling of electrical conductivity in high-temperature proton-conducting oxides / H.D. Baek // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 110, № 3–4. – P. 255–262.
222. Vigen, C.K. The role of B-site cations on proton conductivity in double perovskite oxides  $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$  and  $\text{La}_2\text{MgZrO}_6$  / C.K. Vigen, T.S. Bjørheim, R. Haugrud // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – V. 37, № 9. – P. 7983–7994.
223. Kreuer, K.D. Proton-Conducting Oxides / K.D. Kreuer // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – V. 33, № 1. – P. 333–359.
224. Norby, T. Hydrogen in oxides / T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2004. – № 19. – P. 3012–3018.
225. Kharton, V.V. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements: I. The emf method / V.V. Kharton, F.M.B. Marques // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 140, № 3–4. – P. 381–394.
226. Megaw, H.D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type / H.D. Megaw // *Proceedings of the Physical Society*. – 1946. – V. 58, № 2. – P. 133.
227. Jing, Y. The role of A-site ion on proton diffusion in perovskite oxides ( $\text{ABO}_3$ ) / Y. Jing, N.R. Aluru // *Journal of Power Sources*. – 2020. – V. 445. – P. 227327.
228. Brouwer, G. A general asymptotic solution of reaction equations common in solid-state chemistry / G. Brouwer // *Philips Research Reports* – 1954. – V. 9, № 5. – P. 366–376.



## ПРИЛОЖЕНИЕ А

На рисунках А.1а и А.1б показаны полученные во вторичных электронах СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов соединения  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и иттрий-допированной фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,4$ ), соответственно. На обоих изображениях можно было наблюдать зёрна неправильной формы размером 10–15 мкм, представлявшие собой агломераты из меньших по размеру кристаллитов; размеры мелких кристаллитов составляли в среднем 2–4 мкм. Кристаллиты всех полученных образцов характеризовались схожей формой и размерами. Во всех случаях на СЭМ-изображениях не наблюдалось кристаллических зёрен, которые имели бы иную форму и могли бы соответствовать примесным фазам. Таким образом, по результатам сканирующей электронной микроскопии, полученные образцы можно было считать однофазными, что согласовалось с результатами рентгеновского дифракционного анализа. Также можно отметить, что замещение индия (III) на иттрий не оказывало влияния на форму кристаллических зёрен и их размер.

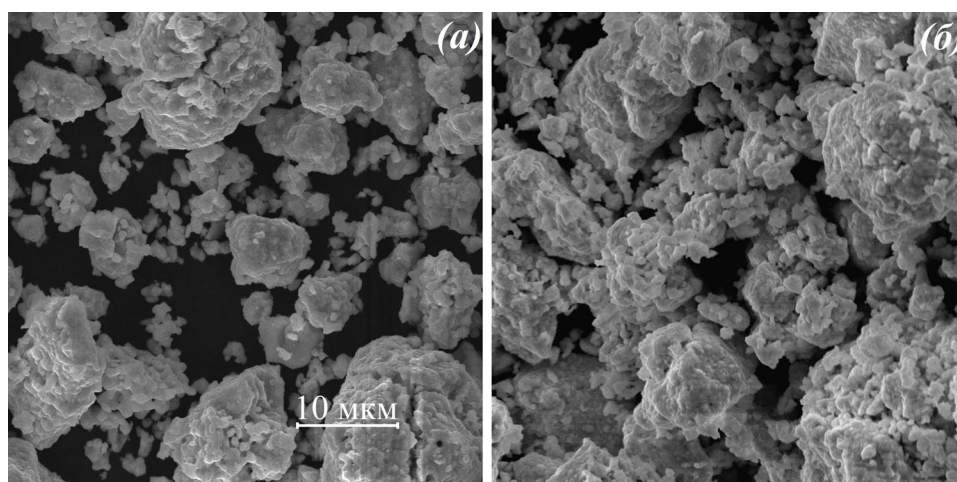


Рисунок А.1 – СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов осушенных форм  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  (а) и  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,4$ ) (б)

На рисунке А.2 на примере керамического образца  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,1$ ) показаны результаты энергодисперсионного анализа; на рисунке А.2а представлено СЭМ-изображение поверхности скола керамического образца, на рисунках А.2б–А.2ж показано распределение входящих в состав исследованного вещества

элементов. Результаты энергодисперсионного анализа демонстрировали, в целом, однородное распределение по всем элементам.

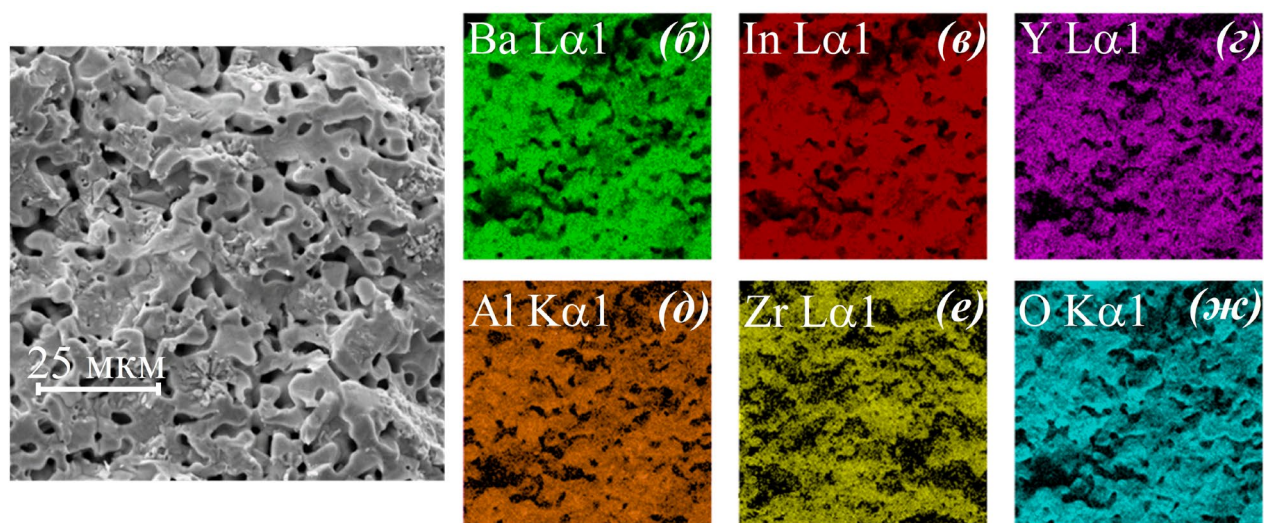


Рисунок А.2 – СЭМ-изображение поверхности скола керамического образца  $Ba_5In_{1,9}Y_{0,1}Al_2ZrO_{13}$  ( $x=0,1$ ) (а) и рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствовавшие сигналам бария (б), индия (в), иттрия (г), алюминия (д), циркония (е) и кислорода (ж)

На рисунке А.3 в качестве примера представлены СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов матричного соединения  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и индий-замещённой фазы  $Ba_5In_{2,15}Al_2Zr_{0,85}O_{12,925}$  ( $x=0,15$ ), полученные во вторичных электронах. В обоих случаях наблюдалась агломерация небольших кристаллитов размером 3–4 мкм в зёрна неправильной формы размером 10–15 мкм. Кристаллиты обоих образцов имели схожий вид, кристаллических зёрен принципиально отличных по форме, которые в том числе могли бы соответствовать примесным фазам, не наблюдалось. Исходя из этого, можно заключить, что исследованные образцы были получены однофазными, а также что замещение циркония (IV) на индий (III) не оказывало влияния на размер и форму кристаллических зёрен.

На рисунке А.4 в качестве примера приведены результаты энергодисперсионного анализа поверхности скола керамического образца  $Ba_5In_{2,15}Al_2Zr_{0,85}O_{12,925}$  ( $x=0,15$ ); на рисунке А.4а показана поверхность керамического образца, на рисунках А.4б–А.4е представлено распределение элементов, входящих в состав фазы. Наблюдалось однородное распределение по всем элементам.



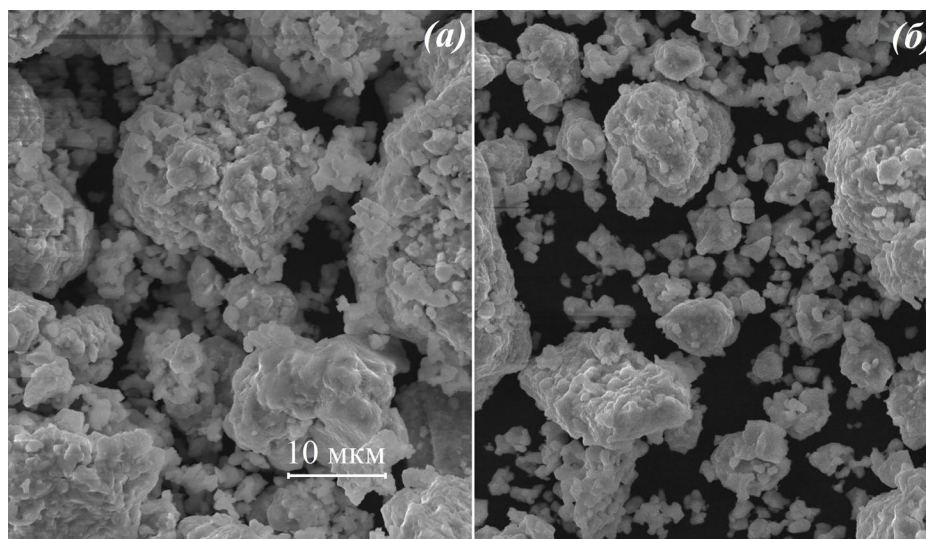


Рисунок А.3 – СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов осушенных форм Ba<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>ZrO<sub>13</sub> (а) и Ba<sub>5</sub>In<sub>2,15</sub>Al<sub>2</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>12,925</sub> (б)

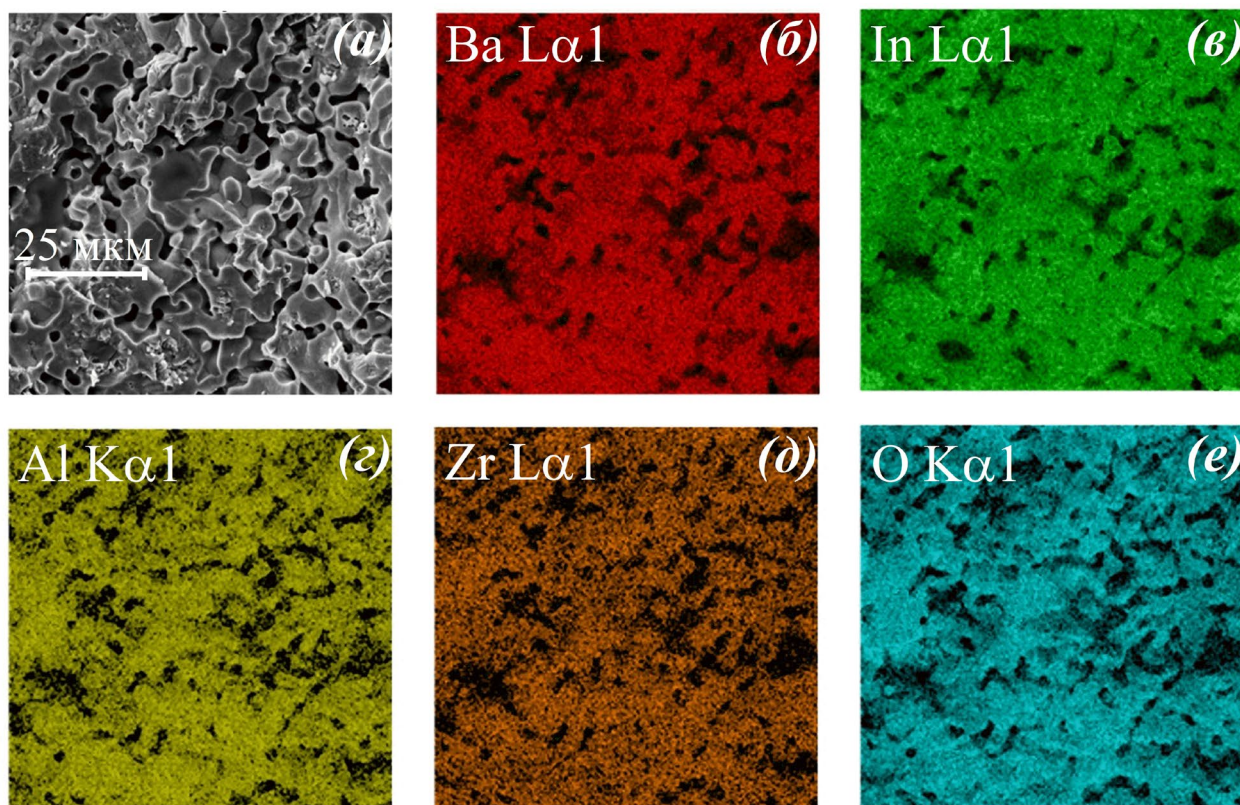


Рисунок А.4 – СЭМ-изображение поверхности скола керамического образца Ba<sub>5</sub>In<sub>2,15</sub>Al<sub>2</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>12,925</sub> ( $x=0,15$ ) (а) и рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствовавшие сигналам бария (б), индия (в), алюминия (г), циркония (д) и кислорода (е)

СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов матричного соединения  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  и фазы  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,75}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,25$ ), полученные во вторичных электронах, представлены на рисунках А.5а и А.5б, соответственно. Для обоих образцов наблюдались небольшие кристаллиты с размерами 2–5 мкм, агломерированные в более крупные зёрна неправильной формы, размеры которых в среднем составляли 10–12 мкм. Кристаллические зёрна как матричного соединения, так и всех исследованных иттрий-замещённых фаз имели примерно одинаковые размеры и схожую форму. Таким образом, введение в исходную матрицу иттрия не влияло на размер и форму кристаллитов. Кристаллических зёрен, соответствовавших каким-либо примесным фазам, на изображениях всех исследованных образцов выявлено не было. Следовательно, все исследованные образцы можно было рассматривать как однофазные.

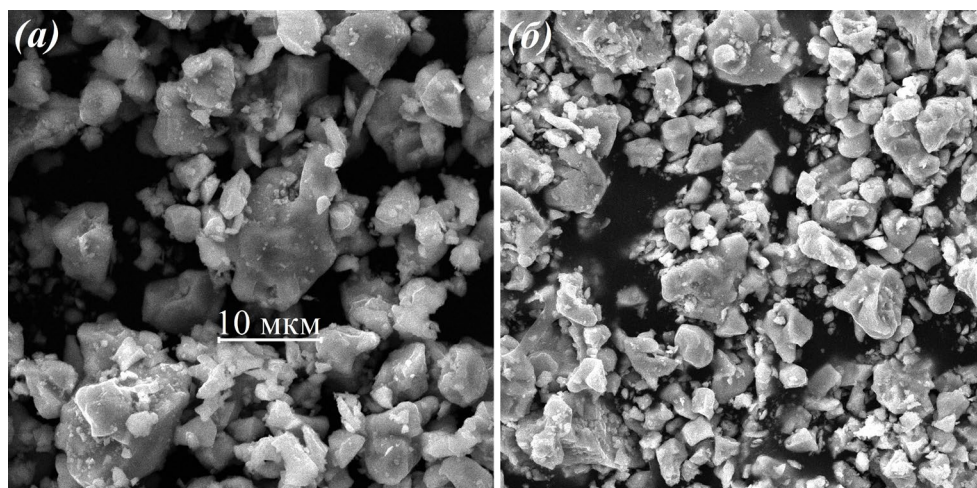


Рисунок А.5 – СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов осушенных форм  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  (а) и  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,75}\text{Y}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,25$ ) (б)

В качестве примера на рисунке А.6 представлены результаты энергодисперсионного анализа поверхности скола керамического образца  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,20$ ). На рисунке А.6а приведено СЭМ-изображение поверхности исследованного образца, на рисунках А.6б–А.6е показано распределение элементов, входящих в состав данного сложного оксида. На изображениях можно было наблюдать, в целом, однородное распределение всех элементов; исследованные образцы с иным содержанием допанта также характеризовались однородным распределением.



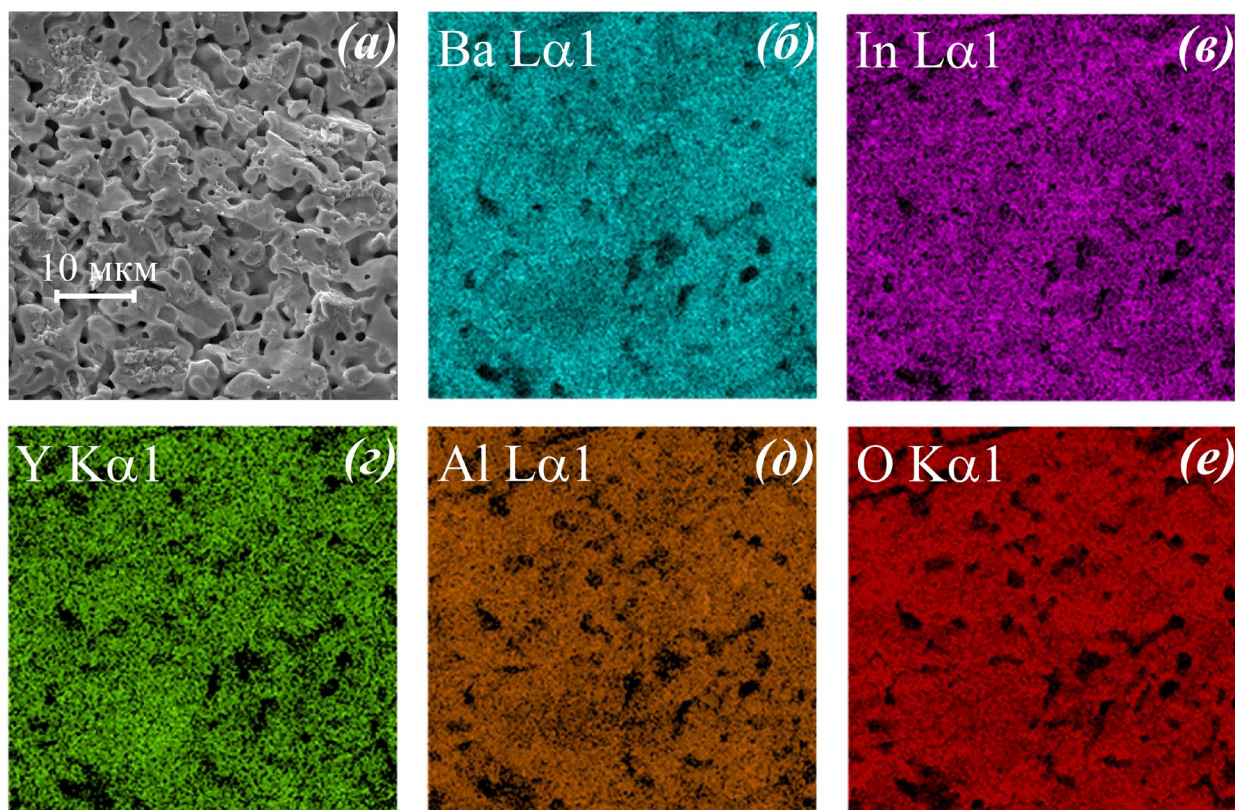


Рисунок А.6 – СЭМ-изображение поверхности скола керамического образца  $\text{Ba}_7\text{In}_{5,8}\text{Y}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $x=0,20$ ) (а) и рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствовавшие сигналам бария (б), индия (в), иттрия (г), алюминия (д) и кислорода (е)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Для моделирования протонной проводимости необходимо, во-первых, построение адекватной дефектной модели исследуемых веществ, во-вторых, знание характеров зависимостей парциальных проводимостей от  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в исследуемой области парциальных давлений паров воды.

В общем случае на зависимости электропроводности от парциального давления паров воды для оксидных протонпроводящих материалов можно выделить три области, каждой из которых соответствует преобладание тех или иных дефектов. Как следствие, для каждой из областей уравнение электронейтральности (упрощённое вследствие преобладания определённых сортов дефектов) имеет разный вид. Для сложных оксидов со структурным разупорядочением уравнения электронейтральности можно представить следующим образом:

а) в области низких парциальных давлений паров воды

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = [O_{V_o}^{\prime\prime}] \quad (\text{Б.1})$$

б) в области средних парциальных давлений паров воды

$$[(\text{OH})_o^{\bullet}] = 2[O_{V_o}^{\prime\prime}] \quad (\text{Б.2})$$

в) в области высоких парциальных давлений паров воды

$$[(\text{OH})_o^{\bullet}] = 2[O_{V_o}^{\prime\prime}] = \text{const} \quad (\text{Б.3})$$

Дефектную модель можно было представить системой уравнений 5.3. На её основе с целью определения теоретических характеров зависимостей  $\sigma_i - p_{\text{H}_2\text{O}}$  была составлена следующая система квазихимических уравнений:

$$\begin{cases} V_o^{\times} + 2O_o^{\times} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2(\text{OH})_o^{\bullet} + O_{V_o}^{\prime\prime} \\ V_o^{\times} + O_o^{\times} \leftrightarrow V_o^{\bullet\bullet} + O_{V_o}^{\prime\prime} \\ V_o^{\times} + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow 2h^{\bullet} + O_{V_o}^{\prime\prime} \end{cases}, \quad (\text{Б.4})$$

константы равновесия для которых выглядели следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[(\text{OH})_o^\bullet]^2 \times [\text{O}_{V_o}^{\prime\prime}]}{[\text{V}_o^\times] \times [\text{O}_o^\times]^2 \times p_{\text{H}_2\text{O}}} \\ K_2 = \frac{[\text{V}_o^{\prime\prime}] \times [\text{O}_{V_o}^{\prime\prime}]}{[\text{V}_o^\times] \times [\text{O}_o^\times]} \\ K_3 = \frac{p^2 \times [\text{O}_{V_o}^{\prime\prime}]}{[\text{V}_o^\times] \times p_{\text{O}_2}^{1/2}} \end{array} \right. \quad (\text{Б.5})$$

Для области низких давлений с учётом соотношения Б.1 зависимости концентрации дефектов от парциального давления паров воды можно было выразить уравнениями:

$$\left\{ \begin{array}{l} [(\text{OH})_o^\bullet] = \sqrt{\frac{K_1 \times [\text{V}_o^\times] \times [\text{O}_o^\times]^2 \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{O}_{V_o}^{\prime\prime}]}} \\ [\text{V}_o^{\prime\prime}] = [\text{O}_{V_o}^{\prime\prime}] = \sqrt{K_2 \times [\text{V}_o^\times] \times [\text{O}_o^\times]} \\ p = \sqrt{\frac{K_3 \times [\text{V}_o^\times] \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_{V_o}^{\prime\prime}]}} \end{array} \right. \quad (\text{Б.6})$$

Таким образом, от парциального давления паров воды зависела только концентрация протонных дефектов ( $[(\text{OH})_o^\bullet] \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ ). Концентрации дырок и кислородных дефектов в данной области постоянны (при постоянном  $p_{\text{O}_2}$ ).

В области средних давлений при использовании уравнения Б.2 зависимости концентрации дефектов от  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  преобразовывались к виду:

$$\left\{ \begin{array}{l} [(\text{OH})_o^\bullet] = \sqrt[3]{2K_1 \times [V_o^\times] \times [O_o^\times]^2 \times p_{\text{H}_2\text{O}}} \\ [O_{V_o^\times}^\bullet] = \sqrt[3]{\frac{K_1 \times [V_o^\times] \times [O_o^\times]^2 \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{4}} \\ [V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{\sqrt[3]{4K_2 \times [V_o^\times] \times [O_o^\times]}}{\sqrt[3]{K_1 \times [V_o^\times] \times [O_o^\times]^2 \times p_{\text{H}_2\text{O}}}} \\ p = \sqrt{\frac{\sqrt[3]{4K_3 \times [V_o^\times] \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}}{\sqrt[3]{K_1 \times [V_o^\times] \times [O_o^\times]^2 \times p_{\text{H}_2\text{O}}}}} \end{array} \right. \quad (\text{Б.7})$$

В данной области концентрации всех дефектов находились в зависимостях от  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$[(\text{OH})_o^\bullet] \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}, [O_{V_o^\times}^\bullet] \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}, [V_o^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/3} \text{ и } p \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/6}.$$

Область высоких давлений характеризовалась сильным преобладанием протонных дефектов. Поэтому предполагалось, что концентрации дефектов  $(\text{OH})_o^\bullet$  и  $O_{V_o^\times}^\bullet$  не зависят от парциального давления паров воды. Как следствие, концентрации дырок и вакансий кислорода также являлись постоянными. Данные зависимости обобщённо можно представить на диаграмме Броуэра [228] (рисунок Б.1).

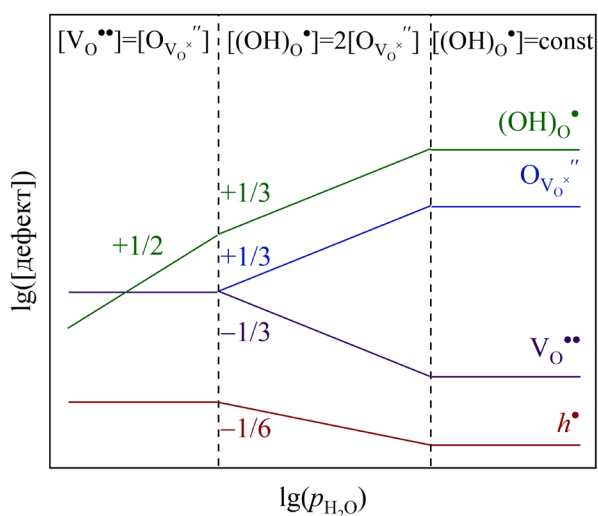


Рисунок Б.1 – Диаграмма зависимостей концентраций точечных дефектов от парциального давления паров воды



Для осуществления моделирования проводимости необходимо было определить к какой из трёх областей  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  относился исследованный диапазон парциальных давлений паров воды. На рисунке Б.2 представлены зависимости электропроводности фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,4$ ) от  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  при различных температурах. Для построения графика использовались данные, полученные в атмосфере сухого и влажного воздуха. Зависимости при температурах ниже  $500\text{ }^\circ\text{C}$  характеризовались эффективным тангенсом угла наклона  $+1/3$ , что соответствовало области средних парциальных давлений паров воды. При более высоких температурах вследствие уменьшения концентрации протонных дефектов значения эффективного тангенса угла наклона снижались, то есть при более высоких температурах исследованный диапазон  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  соответствовал области низких парциальных давлений паров воды.

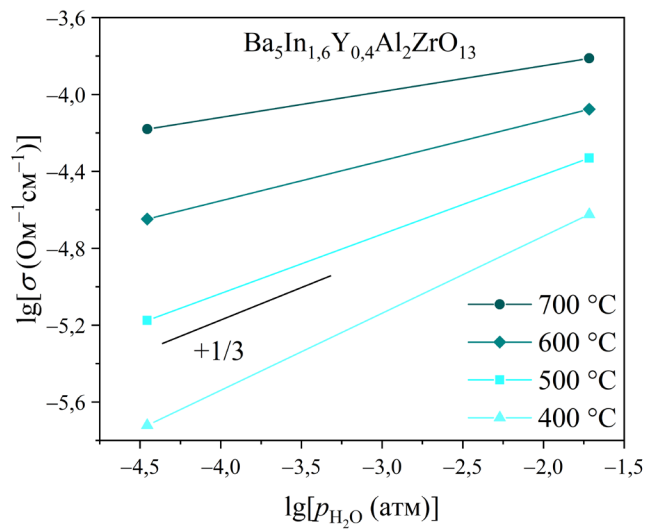


Рисунок Б.2 – Зависимости электропроводности от парциального давления паров воды фазы  $\text{Ba}_5\text{In}_{1,6}\text{Y}_{0,4}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $x=0,4$ ) при различных температурах

Моделирование значений протонной проводимости производилось по следующей методике. В области низких  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  общая электропроводность  $\sigma_{\text{низк}}$  определялась следующим выражением:

$$\sigma_{\text{низк}} = \sigma_{\text{H}^+}^{\circ} \times \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} \right)^{1/2} + \sigma_{\text{O}^{2-}}^{\circ} + \sigma_h^{\circ}, \quad (\text{Б.8})$$

где  $\sigma_i^{\circ}$  – парциальная проводимость в точке перехода между областями при  $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$  – парциальное давление паров воды, соответствующее переходу между областями высоких и низких  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . В области средних  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  выражение общей электропроводности  $\sigma_{\text{средн}}$  имело вид:

$$\sigma_{\text{средн}} = \sigma_{\text{H}^+}^{\circ} \times \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} \right)^{1/3} + \sigma_{\text{O}^{2-}}^{\circ} \times \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} \right)^{-1/3} + \sigma_h^{\circ} \times \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} \right)^{-1/6} \quad (\text{Б.9})$$

При высоких температурах в сухом воздухе значение общей электропроводности  $\sigma_{\text{общ}}^{\text{сух}}$  определялось суммой дырочной и кислород-ионной проводимости. Во влажном воздухе при высоких температурах в значение электропроводности  $\sigma_{\text{общ}}^{\text{влажн}}$  также вносила вклад протонная проводимость. Как было показано ранее, при высоких температурах исследованный интервал  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  находился в области низких парциальных давлений паров воды. В данной области кислород-ионная и дырочная проводимости при постоянной температуре не зависели от парциального давления паров воды. Следовательно, значение протонной проводимости можно было определить по формуле:

$$\sigma_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{общ}}^{\text{влажн}} - \sigma_h - \sigma_{\text{O}^{2-}} = \sigma_{\text{общ}}^{\text{влажн}} - \sigma_{\text{общ}}^{\text{сух}} = 10^{\lg \sigma_{\text{общ}}^{\text{влажн}}} - 10^{\lg \sigma_{\text{общ}}^{\text{сух}}} \quad (\text{Б.10})$$

В области средних парциальных давлений паров воды, то есть при невысоких температурах во влажном воздухе, значения кислород-ионной и дырочной проводимости зависели от величины  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Значение логарифма протонной проводимости (тангенс угла наклона +1/3) в данном случае возрастало на некоторую величину  $\Delta$ , тогда как логарифм кислород-ионной проводимости (тангенс угла наклона -1/3) уменьшался на величину  $\Delta$ . Значение логарифма дырочной проводимости (тангенс угла наклона -1/6) в рассматриваемой области снижалось на величину  $-0,5\Delta$ . Таким образом, парциальные проводимости в области средних давлений можно было выразить с помощью уравнений:

$$\lg \sigma'_{\text{H}^+} = \lg \sigma_{\text{H}^+} + \Delta, \quad (\text{Б.11})$$

$$\lg \sigma'_{\text{O}^{2-}} = \lg \sigma_{\text{O}^{2-}} - \Delta, \quad (\text{Б.12})$$

$$\lg \sigma'_h = \lg \sigma_h - 0,5\Delta, \quad (\text{Б.13})$$

где  $\sigma_i$  – парциальная проводимость в точке перехода между областями низких и средних  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\sigma'_i$  – парциальная проводимость в области средних  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  при некотором парциальном давлении паров воды. Для расчёта протонной проводимости в области средних давлений комбинировались уравнения Б.10 и Б.11–Б.13:

$$\sigma'_{\text{H}^+} = 10^{\lg \sigma'_{\text{H}^+}} = 10^{\lg \sigma'_{\text{общ}}{}^{\text{влажн}}} - 10^{\lg \sigma_{\text{O}^{2-}}{}^{-\Delta}} - 10^{\lg \sigma_h - 0,5\Delta} \quad (\text{Б.14})$$

При комбинировании уравнений Б.11 и Б.14 было получено выражение:

$$10^{\lg \sigma'_{\text{общ}}{}^{\text{влажн}}} = 10^{\lg \sigma_{\text{H}^+} + \Delta} + 10^{\lg \sigma_{\text{O}^{2-}} - \Delta} + 10^{\lg \sigma_h - 0,5\Delta}, \quad (\text{Б.15})$$

которое после преобразования имело вид:

$$\sigma'_{\text{общ}}{}^{\text{влажн}} = \sigma_{\text{H}^+} \times 10^{\Delta} + \sigma_{\text{O}^{2-}} \times 10^{-\Delta} + \sigma_h \times 10^{-0,5\Delta} \quad (\text{Б.16})$$

В полученном уравнении все члены умножались на величину  $10^{\Delta}$ , после чего осуществлялась замена  $10^{\Delta} = y^2$ ; в результате после некоторых преобразований получалось следующее уравнение:

$$\sigma_{\text{H}^+} \times y^4 - \sigma'_{\text{общ}}{}^{\text{влажн}} \times y^2 + \sigma_h \times y + \sigma_{\text{O}^{2-}} = 0 \quad (\text{Б.17})$$

Решение данного уравнения осуществлялось в математическом редакторе. Таким образом устанавливалось значение параметра  $\Delta$ , с использованием которого рассчитывались значения протонной проводимости.