

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2025

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

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент **Анимица Ирина Евгеньевна**

Официальные оппоненты:

Осинкин Денис Алексеевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), заведующий лабораторией кинетики

Пономарева Валентина Георгиевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), ведущий научный сотрудник лаборатории ионики твёрдого тела

Липина Ольга Андреевна, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа

Защита состоится «27» февраля 2025 года в 11:00
на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01
по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data//view.php?d=12&rid=6790>

Автореферат разослан «_____» января 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 BaCeO_3 и BaZrO_3 [5]. Данные материалы всесторонне изучены, для них установлены основные закономерности формирования протонной проводимости. Подобные сложноокисидные материалы, характеризуясь 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 оксидных 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 BaCeO_3 и 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 $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$).

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.

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 молодёжные 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 молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург (2023 г.).

Публикации

По материалам работы опубликовано 13 работ, среди которых 6 статей 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы работы, сформулирована цель и поставлены соответствующие ей задачи, приведена научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость исследования.

В первой главе представлен обзор литературы по теме структурных особенностей, а также протонного транспорта перовскитов и перовскитоподобных сложных оксидов. Рассмотрены основные закономерности образования кристаллической структуры перовскита, а также производных от неё структурных типов. Приведены особенности протонного переноса для различных классов сложнооксидных протонных проводников.

Во второй главе рассмотрены использованные в работе экспериментальные методики. Синтез всех исследованных образцов проводился твердофазным методом. Для контроля фазового состава образцов, а также для исследования их кристаллической структуры использовался метод порошковой рентгеновской дифракции; исследования проводились с помощью дифрактометра ARL EQUINOX 3000 (Thermo Fisher Scientific, США).

Для исследования химической устойчивости порошковые образцы выдерживались в токе оксида углерода (IV) ($p_{\text{CO}_2} = 1$ атм) при температуре 600 °С в течение 10, 24 и 48 часов. После каждой выдержки образцы исследовались методом рентгенофазового анализа.

Морфология поверхности и катионный состав образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе VEGA3 с приставкой для энергодисперсионного анализа AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Великобритания).

ИК-спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance.

Термогравиметрические исследования проводились в токе аргона на термовесах Pyris 1TGA (PerkinElmer, США), а также на термовесах TG STA 409 PC (Netzsch, Германия), совмещённых с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия).

Оптические свойства были изучены при использовании спектрофотометра Shimadzu 2450 UV-vis (Shimadzu Corporation, Япония) с интегрирующей сферой ISR-2200.

Изучение транспортных свойств проводилось методом импедансной спектроскопии с использованием измерителя импеданса Elins Z-3000X (Элинс, Россия) при варьировании температуры, парциального давления паров воды и кислорода. Сухая атмосфера задавалась циркуляцией газов через стеклянные трубки, содержавшие P_2O_5 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$ атм); влажная атмосфера достигалась барботированием газов через склянки Дрекселя, содержавшие насыщенный водный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм). Значения парциального давления паров воды контролировались при помощи датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США). Для получения зависимостей проводимости от парциальных давлений кислорода использовались выносной кислородный насос и датчик, изготовленные на основе стабилизированного иттрием оксида циркония (IV); контроль значений парциальных давлений кислорода осуществлялся регулятором Zirconia-M (Исследовательские технологии, Россия). Протонные числа переноса также были определены с использованием метода ЭДС. Градиент парциального давления паров воды задавался с помощью подачи на разные стороны образца воздуха, пропущенного через насыщенные растворы KBr и LiCl ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0 \times 10^{-3}$ атм). Значения ЭДС фиксировались с использованием вольтметра В7-38.

В третьей главе приведены результаты фазовой аттестации, элементного анализа и исследования химической устойчивости по отношению к оксиду углерода (IV) полученных образцов. Структуру соединения $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ можно рассматривать как результат срастания двух блоков $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и одного блока BaZrO_3 вдоль кристаллографической оси c [7]; его кристаллическая структура представлена на рисунке 1а. Кристаллическую структуру соединения

$Ba_7In_6Al_2O_{19}$ можно было представить как срастание вдоль оси c двух блоков Ba_2InAlO_5 и одного блока $Ba_3In_4O_9$; его кристаллическая структура показана на рисунке 1в.

На основе данных соединений было получено три твёрдых раствора. На основе $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ был синтезирован ряд иттрий-замещённых фаз $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ (в данном случае осуществлялось изовалентное замещение), а также ряд индий-замещённых фаз, в которых осуществлялось гетеровалентное замещение, $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$. На основе соединения $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ при изовалентном замещении индия (III) на иттрий был получен твёрдый раствор $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$. Для всех исследованных систем были определены области гомогенности: $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$).

По результатам рентгеновского дифракционного анализа, полученные замещённые фазы были изоструктурны матричным соединениям $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$; все материалы характеризовались гексагональной структурой и описывались пространственной группой $P6_3/mmc$. Рентгенограммы твёрдых растворов $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) показаны на рисунках 1б и 1г, соответственно. При повышении содержания допанта во всех системах происходило увеличение параметров элементарной ячейки и, как следствие, объёма ячейки из-за большего значения ионного радиуса замещающих катионов по сравнению с замещаемыми. На рисунках 2а, 2б и 2в приведены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c для $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), соответственно.

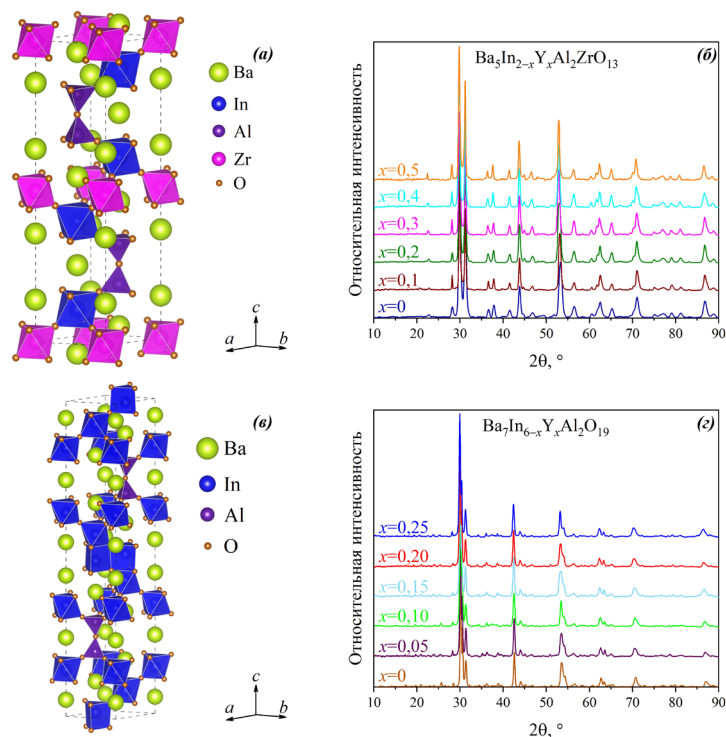


Рисунок 1 – Кристаллическая структура $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ (а); рентгенограммы образцов $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) (б); кристаллическая структура $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ (в); рентгенограммы образцов $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) (г)

По результатам энергодисперсионного анализа полученных образцов было установлено, что все образцы характеризовались хорошим сохранением катионного состава. 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 веществ.

Для исследования химической устойчивости полученных материалов порошковые образцы подвергались термической обработке в атмосфере оксида углерода (IV). Определение наличия или отсутствия продуктов карбонизации исследованных фаз осуществлялось методом рентгеновского анализа. Было установлено, что при термической обработке исследованных образцов в токе оксида углерода (IV) не происходило их разложения, то есть вещества характеризовались химической стабильностью по отношению к оксиду углерода (IV) при данных условиях. В качестве примера на рисунках 3а–3г представлены рентгенограммы порошковых

образцов состава $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, $\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, соответственно, до и после выдержки в атмосфере оксида углерода (IV) в течение 10, 24 и 48 часов при температуре 600 °С.

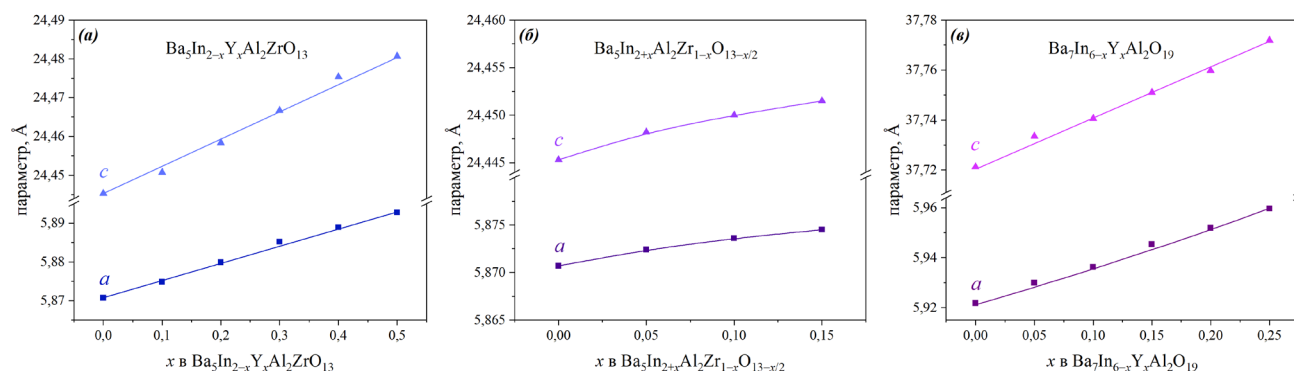


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c образцов $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) (а), $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) (б), $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) (в)

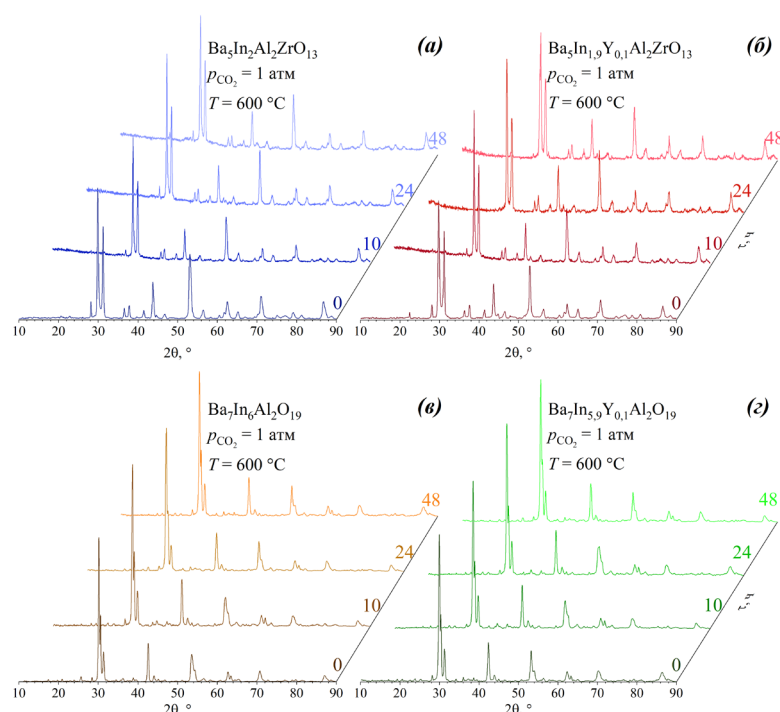


Рисунок 3 – Рентгенограммы порошковых образцов состава $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ (а), $\text{Ba}_5\text{In}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ (б), $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (в) и $\text{Ba}_7\text{In}_{5,9}\text{Y}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (г) до и после выдержки в атмосфере оксида углерода (IV) ($p_{\text{CO}_2} = 1$ атм) при температуре 600 °С в течение 10, 24 и 48 часов

В четвёртой главе представлены результаты исследования кислородно-водородных групп в гидратированных формах изученных сложных оксидов, а также результаты исследования термических свойств.

При использовании метода инфракрасной спектроскопии была установлена природа образующихся вследствие гидратации исследованных веществ кислородно-водородных групп. На рисунке 4 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). Все спектры имели между собой схожий вид; 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. На спектрах всех образцов в области деформационных колебаний наблюдалась единственная полоса в диапазоне частот 1420–1435 cm^{-1} , соответствующая колебаниям групп М–ОН. Таким образом в гидратированных формах всех исследованных материалов протоны содержались в виде OH^- -групп.

На спектрах всех образцов также можно было выделить широкую полосу в диапазоне частот 2600–3700 cm^{-1} для систем на основе $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и 2500–3700 cm^{-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. Для всех веществ в области валентных колебаний можно было выделить три компонента. Наличие трёх компонент было обусловлено присутствием в образцах энергетически неравноценных гидроксильных групп, принимавших участие в образовании различных по силе водородных связей. Неодинаковые гидроксильные группы характеризовались различным набором силовых постоянных связи O–H, что было обусловлено различным кристаллографическим положением групп. При введении в исходные матрицы примесных атомов и увеличении их содержания происходило незначительное усиление водородных связей.

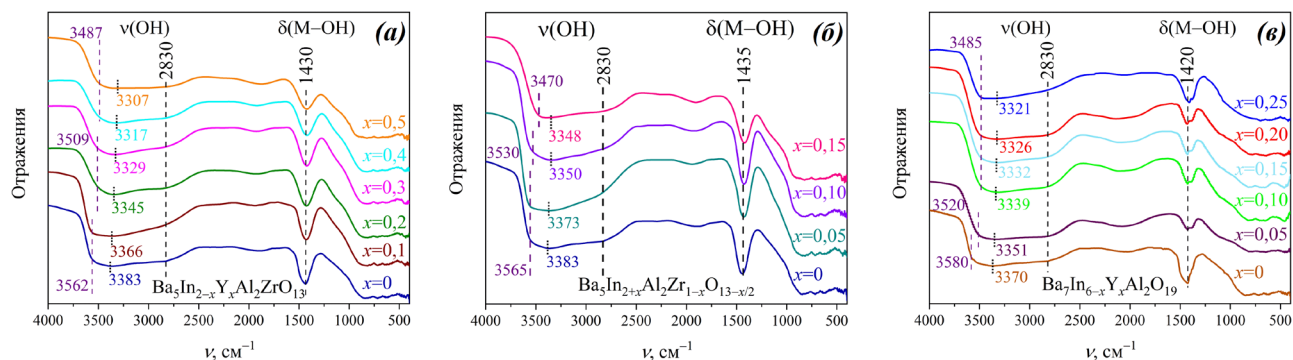
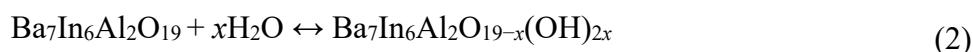
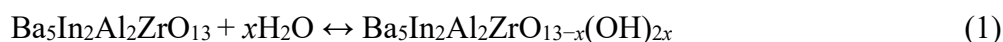


Рисунок 4 – ИК-спектры гидратированных форм образцов состава $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) (а), $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) (б), $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) (в)

Методом термогравиметрического анализа было определено, что исследованные сложные оксиды способны к диссоциативному инкорпорированию молекул воды из газовой фазы; данная способность была обусловлена наличием в веществах структурных вакансий кислорода. В случае систем на основе $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ вакансии кислорода содержались в перовскитоподобных блоках $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5[\text{V}_\text{O}^\times]_1$, образующих кристаллическую структуру данных веществ. Кислородный дефицит в случае твёрдого раствора на основе $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ был обусловлен присутствием в кристаллической структуре двух типов блоков, некомплектных по кислороду: $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5[\text{V}_\text{O}^\times]_1$ и $\text{Ba}_3[\text{V}_\text{Ba}^\times]_1\text{In}_4\text{O}_9[\text{V}_\text{O}^\times]_3$. Процессы гидратации матричных соединений $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ можно представить следующими уравнениями реакций:



На рисунках 5а и 5б в качестве примера показаны результаты термогравиметрического анализа $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), соответственно, в виде температурной зависимости степени гидратации $x(\text{H}_2\text{O})$ – отношения количества моль воды к количеству моль исследованного вещества. Температурные зависимости степени гидратации всех исследованных сложных оксидов имели схожий вид. Для всех образцов наблюдалось изменение массы в широком интервале температур 150–950 °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. Методом масс-спектрометрического анализа было определено, что изменения массы соответствовали процессам гидратации-дегидратации. На рисунках 5в и 5г представлены совмещённые результаты масс-спектрометрического анализа и термогравиметрического анализа на примере $\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$, соответственно. Кривые ионного тока (H_2O) всех образцов были схожи между собой и содержали несколько сигналов: два низкотемпературных и

один высокотемпературный, что являлось следствием присутствия в структуре гидратированных форм исследованных сложных оксидов энергетически различных гидроксильных групп; полученные данные согласовались с результатами ИК-спектрометрии.

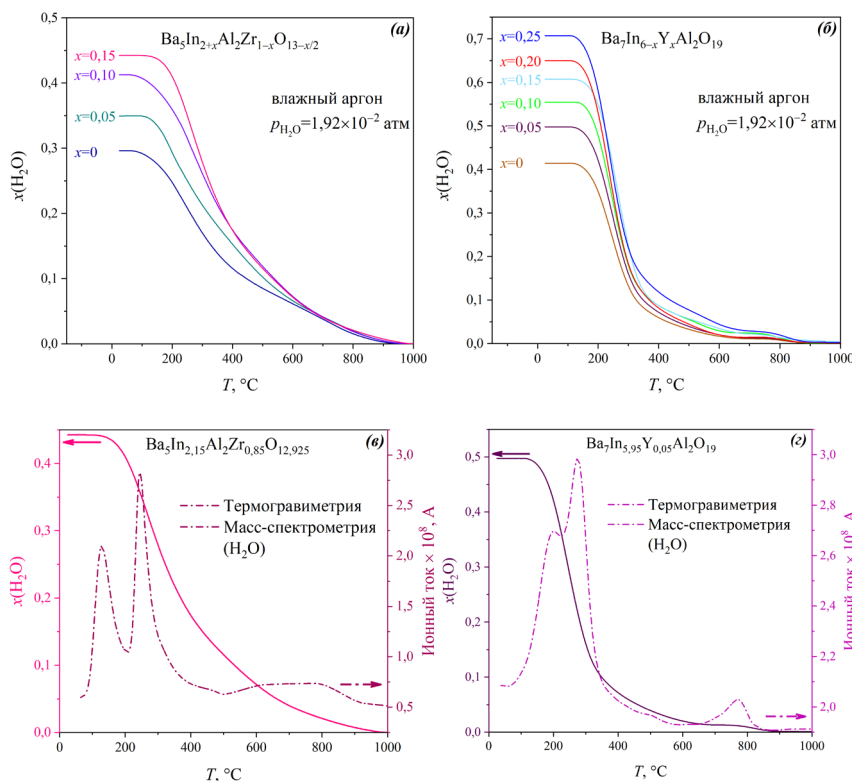


Рисунок 5 – Зависимости степени гидратации от температуры $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) (а) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) (б) в атмосфере влажного аргона ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм); данные масс-спектрометрического и термогравиметрического анализа образцов $\text{Ba}_5\text{In}_{2,15}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{12,925}$ (в) и $\text{Ba}_7\text{In}_{5,95}\text{Y}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (г)

Для всех твёрдых растворов при повышении содержания допанта происходило увеличение количества поглощаемой воды. Зависимости степени гидратации от концентрации допанта в твёрдых растворах $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) показаны на рисунке 6. Повышение значений степени гидратации во всех случаях было обусловлено увеличением основных свойств веществ и, как следствие, ростом их сродства к воде. В качестве характеристики, с помощью которой можно было бы оценить основность оксида, был выбран эффективный заряд кислорода $Z_{\text{эфф}}$ [11], усреднённые абсолютные значения которого представлены в таблице 1. В случае твёрдых растворов $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) увеличение основных свойств было связано с замещением более электроотрицательного индия ($\chi_{\text{In}} = 1,49$ [12]) на менее электроотрицательный иттрий ($\chi_{\text{Y}} = 1,11$ [12]). Замещение приводило к образованию связей металл–кислород с большей степенью ионности, что способствовало повышению эффективного заряда кислорода по абсолютной величине. В случае системы $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) некоторое увеличение основных свойств материалов было связано с замещением катионов Zr^{4+} на катионы In^{3+} с меньшей степенью окисления металла. Помимо этого, 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 концентрации допанта повышалась концентрация вакансий кислорода, что также способствовало повышению количества инкорпорированной воды.

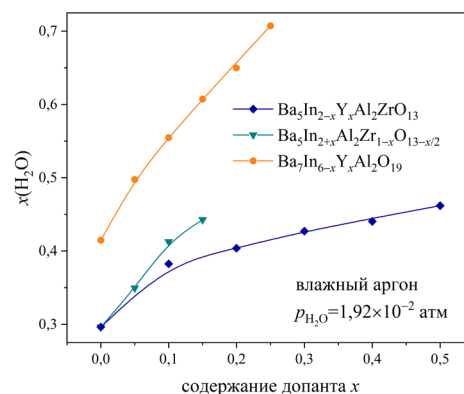


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости степени гидратации $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) в атмосфере влажного аргона ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм)

Для твёрдого раствора $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) были характерны более высокие значения степени гидратации, чем для систем $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Это было связано с более высокими основными свойствами, а также бóльшим количеством кислородных вакансий в $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ и материалах на его основе.

Таблица 1 – Значения модуля усреднённого эффективного заряда кислорода $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

$Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$	$x=0$	$x=0,1$	$x=0,2$	$x=0,3$	$x=0,4$	$x=0,5$
$ \bar{Z}_{эфф}(O) $	0,70(9)	0,71(2)	0,71(4)	0,71(6)	0,71(9)	0,72(1)
$Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$	$x=0$	$x=0,05$	$x=0,10$	$x=0,15$		
$ \bar{Z}_{эфф}(O) $	0,70(9)	0,70(9)	0,71(0)	0,71(1)		
$Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$	$x=0$	$x=0,05$	$x=0,10$	$x=0,15$	$x=0,20$	$x=0,25$
$ \bar{Z}_{эфф}(O) $	0,71(8)	0,71(9)	0,72(0)	0,72(1)	0,72(2)	0,72(3)

В пятой главе приведены результаты исследования транспортных свойств полученных сложнооксидных материалов при варьировании температуры, а также парциальных давлений кислорода и паров воды.

Исследование транспортных свойств проводилось методом импедансной спектроскопии. Годографы всех образцов по форме между собой были весьма схожи. То есть, введение допантов во всех системах не оказывало влияния на протекавшие в образцах релаксационные процессы. На годографах всех исследованных веществ можно было выделить две сильно перекрывававшихся полуокружности разного размера. С использованием анализа значений электрической ёмкости было установлено, что первая полуокружность соответствовала релаксационным процессам, протекавшим в объёме кристаллических зёрен ($C \sim 10^{-11}$ Ф), а вторая полуокружность соответствовала процессам, протекавшим в зернограничной области ($C \sim 10^{-9}$ Ф). На рисунке 7а представлены годографы импеданса, полученные в атмосфере сухого воздуха при температуре 420 °С, фаз $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Годографы импеданса фаз $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) во влажной атмосфере при температуре 380 °С представлены на рисунке 7б.

Температурные зависимости электропроводности в атмосферах сухого и влажного воздуха $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) приведены на рисунках 8а, 8б и 8в, соответственно. При одинаковых значениях влажности воздуха все полученные зависимости характеризовались схожим видом. 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. Подобное поведение электропроводности в атмосферах повышенной влажности является типичным при появлении протонной проводимости, вклад которой в величину общей электропроводности вследствие гидратации материалов возрастал с понижением температуры.

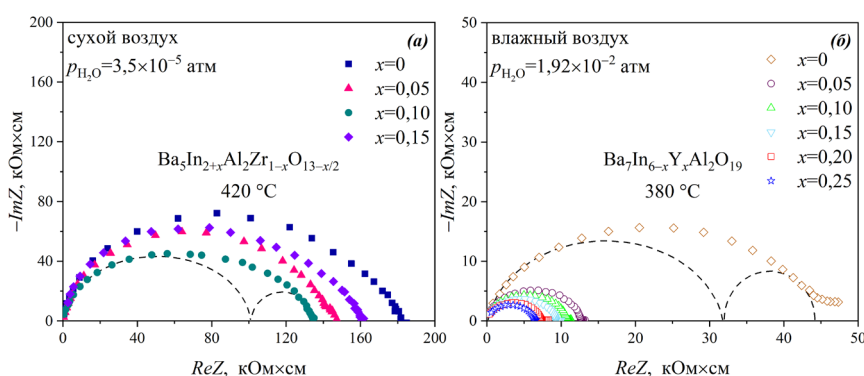


Рисунок 7 – Годографы импеданса $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 3,5 \times 10^{-5}$ атм) при температуре 420 °С (а); годографы импеданса $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм) при температуре 380 °С (б)

В случае системы $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) в сухом воздухе значения проводимости допированных фаз были несколько ниже относительно матричного соединения $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$; при увеличении содержания допанта в иттрий-замещённых фазах значения электропроводности немного возрастали. В атмосфере влажного воздуха значения проводимости $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$) превосходили таковые для недопированного образца; при увеличении концентрации допанта наблюдался монотонный рост значений электропроводности.

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

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. Для твёрдого раствора $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) влияние допанта на величину электропроводности было более значимым.

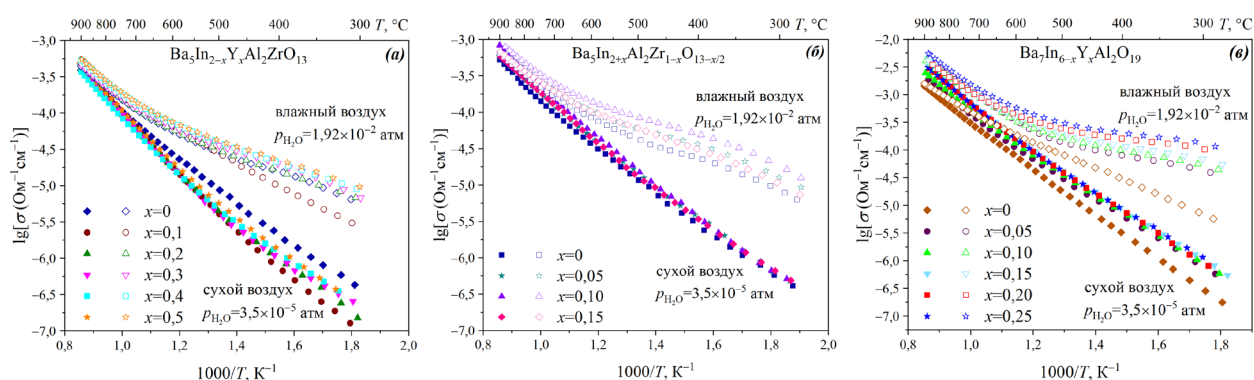


Рисунок 8 – Температурные зависимости электропроводности в атмосфере сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5 \times 10^{-5}$ атм) и влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-2}$ атм) воздуха твёрдых растворов $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) (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

На рисунках 9а, 9б и 9в приведены зависимости электропроводности твёрдых растворов $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), соответственно, от парциального давления кислорода.

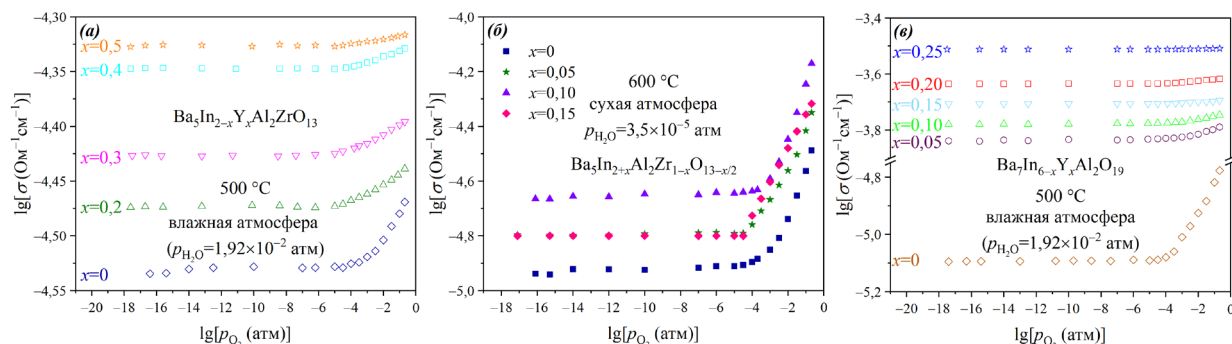


Рисунок 9 – Изотермы электропроводности $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0; 0,2 \leq x \leq 0,5$) при температуре 500 °C во влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-2}$ атм) атмосфере (а); изотермы электропроводности $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) при температуре 600 °C в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3,5 \times 10^{-5}$ атм) атмосфере (б); изотермы электропроводности $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) при температуре 500 °C во влажной атмосфере (в)

Зависимости всех исследованных веществ имели очень схожий вид. 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 σ_h . В диапазоне парциальных давлений кислорода 10^{-18} – $10^{-4,5}$ атм наблюдалось плато. 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.

Значения кислород-ионной проводимости определялись как усреднённые значения электропроводности на участке плато зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода в сухой атмосфере. На рисунках 10а и 11а показаны концентрационные зависимости кислород-ионной проводимости и энергии активации проводимости в сухом воздухе $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), соответственно. Повышение концентрации допанта в обеих системах приводило к незначительному увеличению кислород-ионной проводимости.

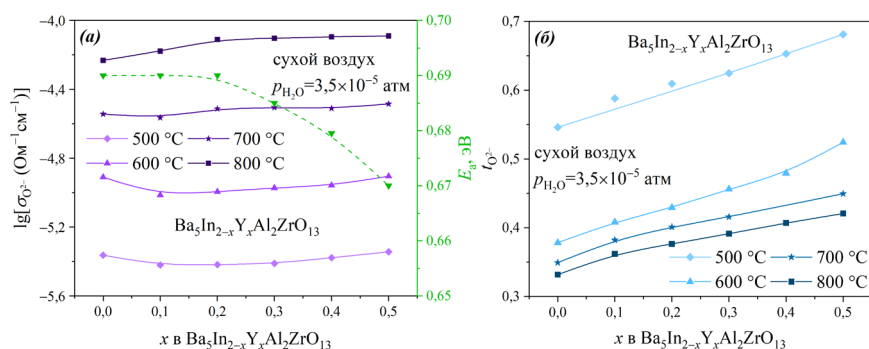


Рисунок 10 –

Концентрационные зависимости кислород-ионной проводимости и энергии активации (а), а также кислород-ионных чисел переноса (б) $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$ атм)

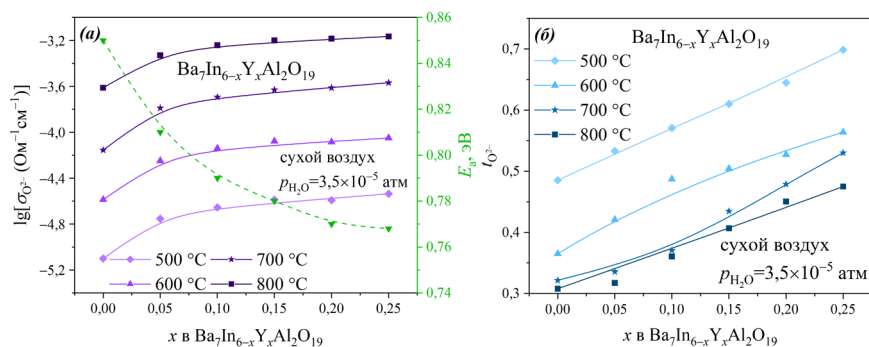


Рисунок 11 –

Концентрационные зависимости кислород-ионной проводимости и энергии активации (а), а также кислород-ионных чисел переноса (б) $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$ атм)

Незначительный рост величин кислород-ионной проводимости мог быть связан с увеличением объёма и свободного объёма элементарной ячейки, а также увеличением степени ионности связи металл–кислород в В-подрешётке вследствие замещения индия (III) на больший по размеру и более электроположительный иттрий. Расширение элементарной ячейки и увеличение в ней свободного пространства способствовало росту длины свободного пробега ионов, что улучшало кислород-ионный транспорт. На рисунках 12 и 13, соответственно, показаны концентрационные зависимости объёма и свободного объёма $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$). При увеличении степени ионности связи в В-подрешётке (В–О) снижалась разница степени ионности связей А–О и В–О. В таблицах 2 и 3, соответственно, приведены значения степени ионности связи металл–кислород фаз на основе $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Таким образом, при уменьшении разницы степени ионности связей А–О и В–О энергия связи А- и В-катионов с ионами кислорода уравнивалась, и происходило выравнивание миграционных барьеров, что способствовало повышению подвижности ионов кислорода.

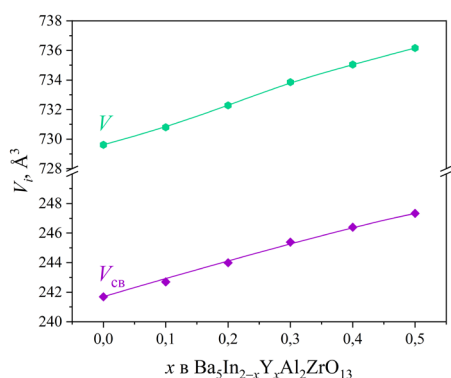


Рисунок 12 – Концентрационные зависимости объёма V и свободного объёма $V_{св}$ ячейки $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

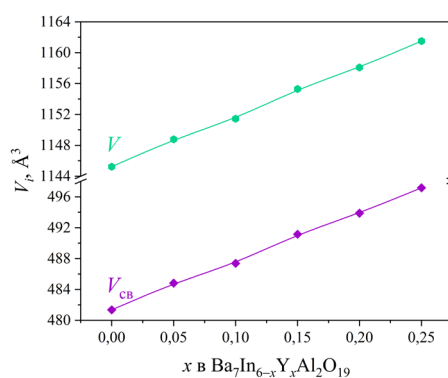


Рисунок 13 – Концентрационные зависимости объёма V и свободного объёма $V_{св}$ ячейки $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

Таблица 2 – Значения степени ионности $f_i(MO)$ связи М–О в сложнооксидных фазах на основе $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$

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

Таблица 3 – Значения степени ионности $f_i(MO)$ связи М–О в сложнооксидных фазах на основе $Ba_7In_6Al_2O_{19}$

Связь	Ba–O	In–O	Y–O	Al–O
$f_i(MO)$	0,73	0,61	0,65	0,50

На рисунках 10б и 11б представлены зависимости кислород-ионных чисел переноса от содержания иттрия в $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), соответственно. При всех исследованных температурах с ростом содержания иттрия наблюдалось монотонное увеличение кислород-ионных чисел переноса; при этом происходило уменьшение вклада дырочной проводимости. Все исследованные материалы можно было считать преимущественно кислород-ионными проводниками при температуре ниже 500 °С.

Концентрационные зависимости дырочной проводимости и энергии активации $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) показаны на рисунках 14 и 15, соответственно. Для системы $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) при увеличении концентрации иттрия монотонно уменьшались значения дырочной проводимости, а также происходил рост её энергии активации. В случае твёрдого раствора $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) полученные зависимости характеризовались немонотонным поведением.

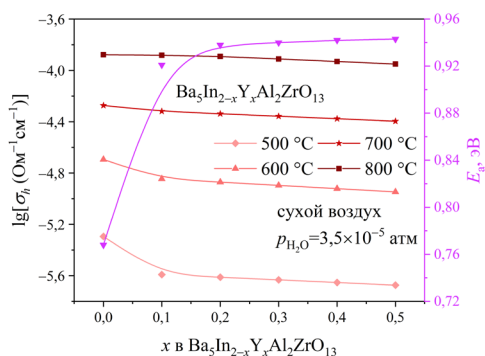


Рисунок 14 – Концентрационные зависимости дырочной проводимости и энергии активации $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

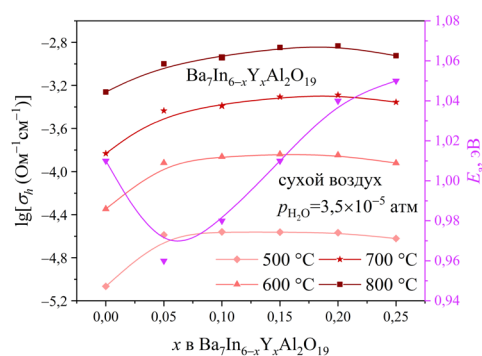


Рисунок 15 – Концентрационные зависимости дырочной проводимости и энергии активации $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

С целью более точного определения влияния допанта на дырочный транспорт методом спектроскопии диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области спектра были

определены значения оптической ширины запрещённой зоны E_g для $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Определение значений ширины запрещённой зоны было произведено с использованием метода Тауца для непрямых разрешённых переходов. Определённые таким способом значения ширины запрещённой зоны представлены в таблице 4. При замещении индия (III) на иттрий и увеличении концентрации последнего происходил рост значений ширины запрещённой зоны. Таким образом, тенденция изменения энергии активации дырочной проводимости от содержания иттрия совпадала с концентрационной зависимостью значений ширины запрещённой зоны. Повышение значений ширины запрещённой зоны было связано с увеличением степени ионности связи В–О вследствие замещения индия (III) на менее электроотрицательный иттрий.

Таблица 4 – Значения оптической ширины запрещённой зоны $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

$Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$	$x=0$	$x=0,1$	$x=0,2$	$x=0,3$	$x=0,4$	$x=0,5$
E_g , эВ	$3,81 \pm 0,01$	$3,82 \pm 0,01$	$3,88 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$	$3,97 \pm 0,01$

В случае $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) тенденция к уменьшению дырочной проводимости при повышении концентрации допанта была связана с ростом энергии активации проводимости. Увеличение энергии активации дырочной проводимости, вероятнее всего, также было обусловлено возрастанием степени ионности связи металл–кислород вследствие замещения индия (III) на иттрий.

Концентрационные зависимости кислород-ионной проводимости и её энергии активации фаз $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) показаны на рисунке 16а. Наиболее высокими значениями проводимости характеризовалась фаза $Ba_5In_{2,1}Al_2Zr_{0,9}O_{12,95}$, большее содержание допанта приводило к незначительному уменьшению проводимости. Увеличение кислород-ионной проводимости было связано с повышением объёма и свободного объёма элементарной ячейки в результате замещения циркония на больший по размеру индий. Концентрационные зависимости объёма и свободного объёма $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) приведены на рисунке 17. Помимо этого, рост проводимости с увеличением концентрации допанта был связан с возрастанием числа носителей заряда – кислородных вакансий. Снижение кислород-ионной проводимости, а также увеличение её энергии активации при наиболее высокой концентрации индия было связано с понижением концентрации свободных носителей заряда и их подвижности вследствие процессов ассоциации заряженных дефектов.

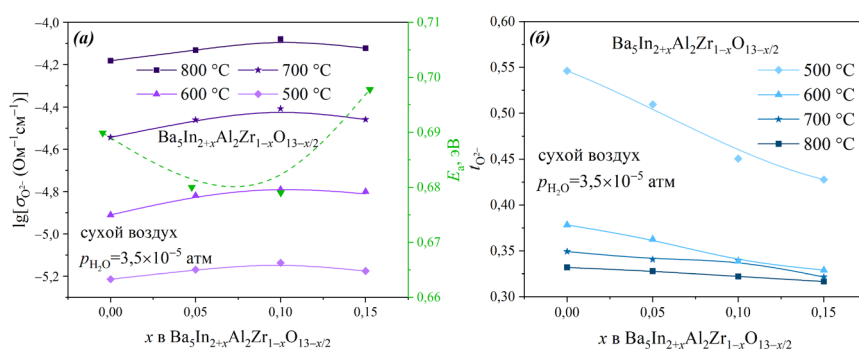


Рисунок 16 – Концентрационные зависимости кислород-ионной проводимости и энергии активации (а), а также кислород-ионных чисел переноса (б) $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 3,5 \times 10^{-5}$ атм)

Концентрационные зависимости кислород-ионных чисел переноса исследованных веществ приведены на рисунке 16б. 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, образывавшихся в процессе замещения циркония (IV) индием (III), и, как следствие, ростом величины дырочной проводимости.

Концентрационные зависимости дырочной проводимости и её энергии активации $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) представлены на рисунке 18. Рост концентрации допанта приводил к понижению энергии активации дырочной проводимости. При увеличении содержания индия значения дырочной проводимости сперва возрастали, а затем уменьшались; данная зависимость согласовалась с величинами энергии активации проводимости.

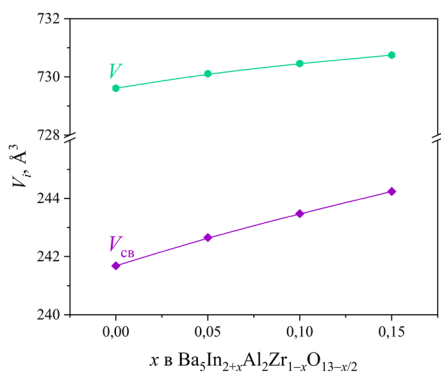


Рисунок 17 – Концентрационные зависимости объёма V и свободного объёма $V_{св}$ ячейки $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$)

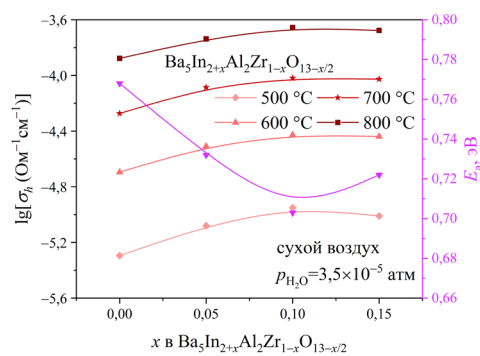


Рисунок 18 – Концентрационные зависимости дырочной проводимости и энергии активации $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$)

Оценка значений протонной проводимости была проведена с использованием данных, полученных при изучении зависимостей электропроводности образцов от парциального давления кислорода. Значения протонной проводимости были получены как разность величин электропроводности во влажной и сухой атмосферах в областях плато на данных зависимостях. 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.

Помимо этого, оценка значений протонной проводимости была проведена при использовании метода ЭДС и метода моделирования значений протонной проводимости. Методом ЭДС были получены средние значения протонных чисел переноса; значения протонной проводимости были рассчитаны как произведение средних протонных чисел переноса и общей электропроводности во влажной атмосфере. При моделировании протонной проводимости предполагалось, что значения кислород-ионной проводимости уменьшаются с появлением протонных носителей заряда.

На рисунке 19 в сравнении представлены температурные зависимости протонной проводимости на примере $Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$, полученные различными методами: расчётами из зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода, моделированием значений проводимости и с использованием результатов метода ЭДС. Значения протонной проводимости, полученные различными методами, были очень близки между собой. 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.

На рисунках 20a и 21a представлены концентрационные зависимости протонной проводимости и энергии активации $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), соответственно. Во всём исследованном температурном диапазоне происходило монотонное возрастание протонной проводимости при увеличении концентрации иттрия. При этом с ростом концентрации допанта для $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) энергия активации протонной проводимости возрастала, а для $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) уменьшалась. Рост значений

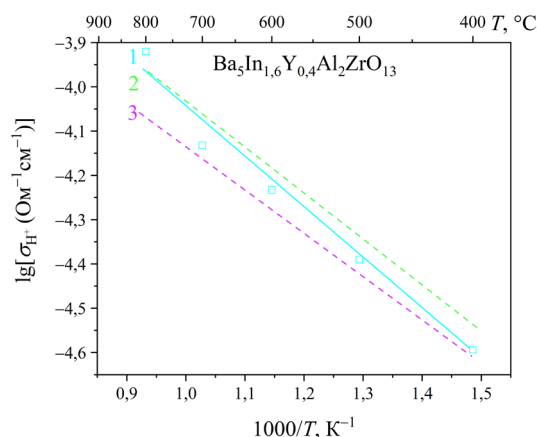


Рисунок 19 – Температурные зависимости протонной проводимости $Ba_5In_{1,6}Y_{0,4}Al_2ZrO_{13}$, полученные расчётами из зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода (1), моделированием значений проводимости (2) и из метода ЭДС (3)

протонной проводимости происходил вследствие увеличения концентрации и подвижности носителей заряда.

На рисунках 20б и 21б приведены концентрационные зависимости подвижности протонов и энергии активации подвижности $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$), соответственно. В исследованном температурном интервале для всех образцов наблюдалось монотонное увеличение подвижности протонов с ростом содержания иттрия. Подобное поведение было обусловлено повышением динамики кислородной подрешётки вследствие увеличения степени ионности связи В–О при замещении индия на иттрий и, как следствие, сокращения разницы в степени ионности связей А–О и В–О (таблицы 2 и 3). В результате происходило выравнивание энергетических барьеров, определявших энергетику связи протонов и анионов кислорода в А- и В-подрешётках.

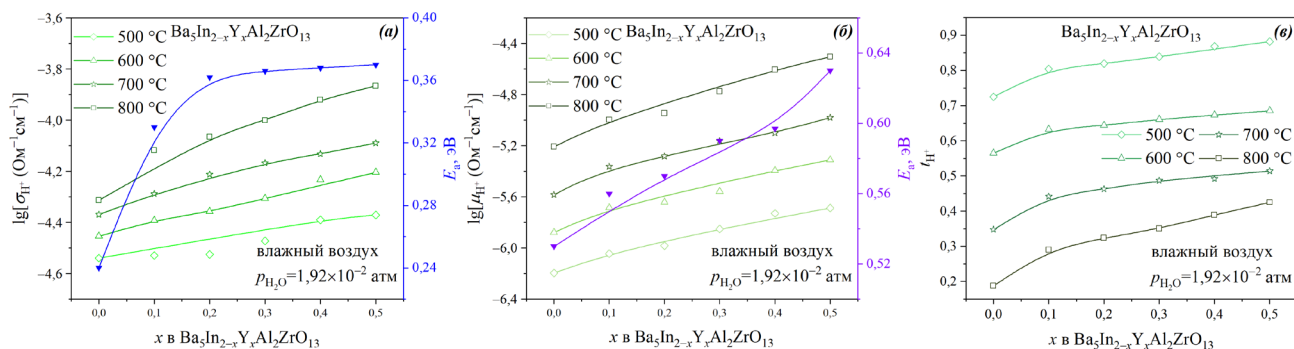


Рисунок 20 – Концентрационные зависимости протонной проводимости и энергии активации (а), подвижности протонов и энергии активации (б), а также протонных чисел переноса (в) $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) во влажном ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм) воздухе

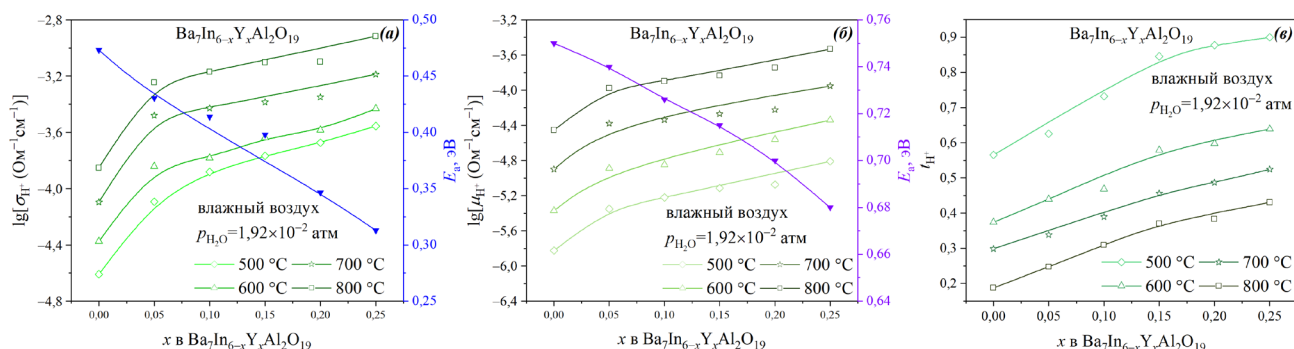


Рисунок 21 – Концентрационные зависимости протонной проводимости и энергии активации (а), подвижности протонов и энергии активации (б), а также протонных чисел переноса (в) $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) во влажном ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм) воздухе

Концентрационные зависимости протонных чисел переноса $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) показаны на рисунках 20в и 21в, соответственно. Во всём исследованном интервале температур с ростом содержания иттрия наблюдалось монотонное увеличение протонных чисел переноса. Наблюдавшаяся зависимость была связана с возрастанием значений протонной проводимости и некоторым уменьшением дырочной.

На рисунке 22а показаны концентрационные зависимости протонной проводимости и энергии активации $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Так же как и в случае кислород-ионной проводимости, зависимости проходили через экстремумы, соответствовавшие фазе $\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$. Наблюдавшиеся изменения в значениях проводимости при увеличении содержания допанта, как и в случае иттрий-замещённых фаз, были невелики. Рост значений протонной проводимости и снижение энергии её активации при увеличении содержания допанта до $x=0,10$ были связаны с увеличением концентрации протонных дефектов и их подвижности.

Концентрационные зависимости подвижности протонов и энергии активации подвижности $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) представлены на рисунке 22б. В исследованном

диапазоне температур максимальные значения подвижности протонов наблюдались для фазы $\text{Ba}_5\text{In}_{2,1}\text{Al}_2\text{Zr}_{0,9}\text{O}_{12,95}$ вследствие повышения динамики кислородной подрешётки. Снижение подвижности протонов при дальнейшем увеличении концентрации допанта было обусловлено процессами ассоциации протонных дефектов, что подтверждалось увеличением энергии активации подвижности протонов.

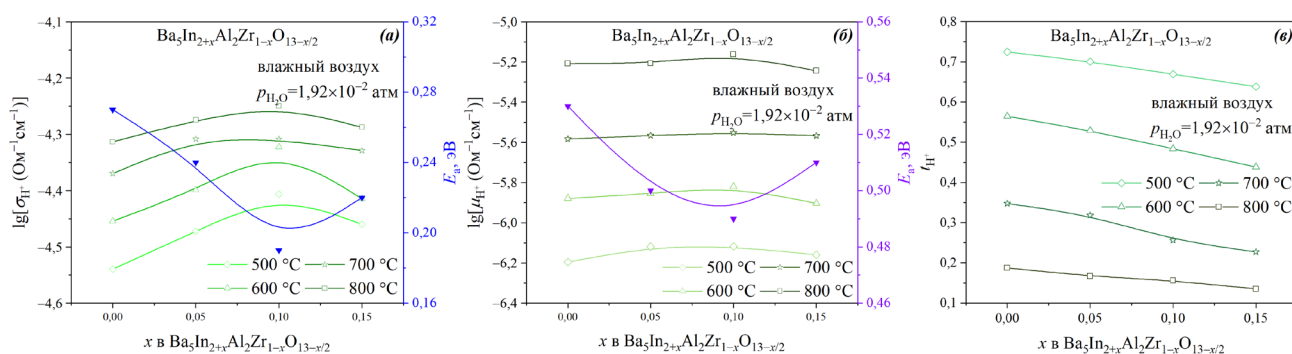


Рисунок 22 – Концентрационные зависимости протонной проводимости и энергии активации (а), подвижности протонов и энергии активации (б), а также протонных чисел переноса (в) $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) во влажном ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм) воздухе

На рисунке 21в показаны концентрационные зависимости протонных чисел переноса $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Наблюдавшаяся тенденция была аналогична кислород-ионным числам переноса – при увеличении концентрации допанта происходило монотонное уменьшение вклада ионного переноса и возрастание вклада дырочной проводимости.

В шестой главе проведено сравнение физико-химических свойств соединений $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$, а также рассмотрено влияние структурных блоков на свойства гексагональных перовскитов со структурой когерентного срастания.

Оба соединения характеризовались гексагональной сингонией и описывались пространственной группой $P6_3/mmc$. 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. Как следствие, сравниваемые соединения характеризовались весьма значительно отличающимися значениями объёма элементарной ячейки, а также свободного объёма ячейки.

Температурные зависимости степени гидратации рассматриваемых веществ характеризовались довольно схожим поведением. При этом самым значимым отличием являлось более резкое изменение массы в случае $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ относительно $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. Результаты термического анализа исследованных соединений приведены на рисунке 23. 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 $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ могли быть обусловлены большей концентрацией структурных вакансий кислорода ввиду присутствия в его кристаллической структуре второго кислород-дефицитного блока $\text{Ba}_3\text{In}_4\text{O}_9$, а также большим по модулю эффективным зарядом атома кислорода и, как следствие, более высокими основными свойствами и сродством к воде (таблица 1).

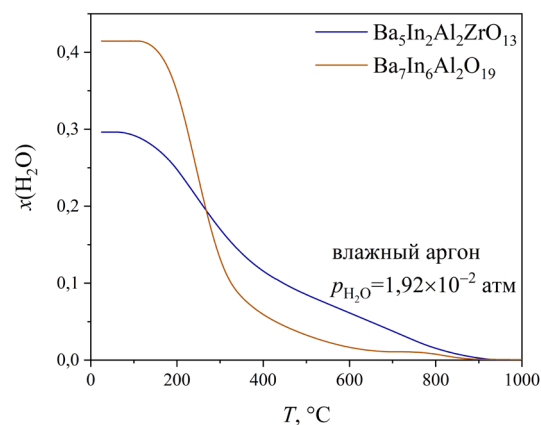


Рисунок 23 – Температурные зависимости степени гидратации [влажный аргон ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм)] соединений $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$

На рисунке 24а 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 температурном интервале значения электропроводности как в сухом воздухе, так и во влажном для $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ были выше по сравнению с $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$.

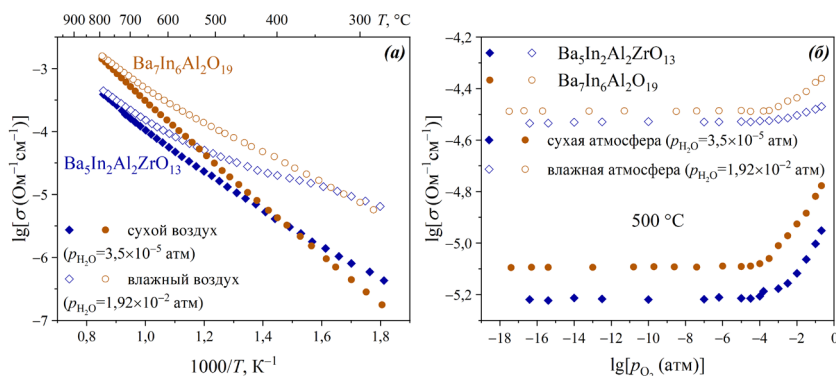


Рисунок 24 – Зависимости электропроводности соединений $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ от температуры (а) и парциального давления кислорода (б) в сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$ атм) и влажной ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,92 \times 10^{-2}$ атм) атмосфере

На рисунке 24б приведены 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 температуре 500°C . Полученные для обоих веществ зависимости были весьма схожи между собой. Можно отметить, что во всём изученном интервале парциальных давлений кислорода 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.

Температурные зависимости кислород-ионной проводимости и кислород-ионных чисел переноса исследованных соединений в атмосфере сухого воздуха представлены на рисунках 25а и 25б, соответственно. Во всём исследованном температурном интервале значения проводимости $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ были немного выше по сравнению с $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$. При этом энергия активации кислород-ионного транспорта также была выше для $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Немного более высокие значения проводимости $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ могли быть связаны с большими значениями объёма и свободного объёма элементарной ячейки, большей концентрацией кислородных вакансий, а также меньшими различиями в степени ионности связей А–О и В–О.

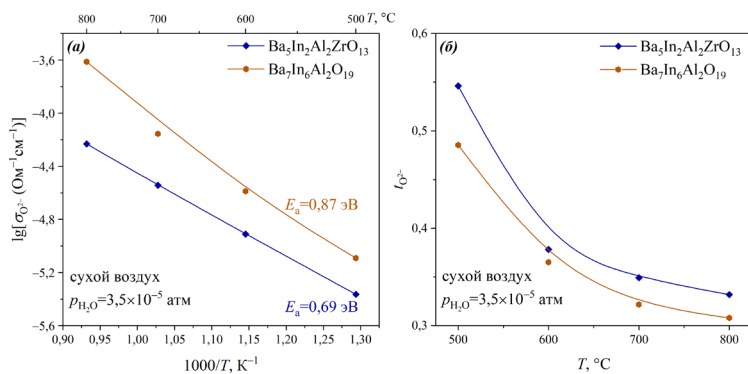


Рисунок 25 – Температурные зависимости кислород-ионной проводимости (а) и кислород-ионных чисел переноса (б) $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ в сухом воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \times 10^{-5}$ атм)

Доля кислород-ионного переноса при температуре 500°C для соединений составляла порядка 50 %. 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.

На рисунке 26а показаны температурные зависимости протонной проводимости в атмосфере влажного воздуха $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$. Значения протонной проводимости рассматриваемых соединений были довольно близки, однако для $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ протонная проводимость, в целом, была несколько выше. Более высокая проводимость $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ была связана с большими значениями подвижностей протонных носителей заряда. Несмотря на более

высокие значения проводимости $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ характеризовалось бóльшим значением эффективной энергии активации протонного переноса по сравнению с $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$.

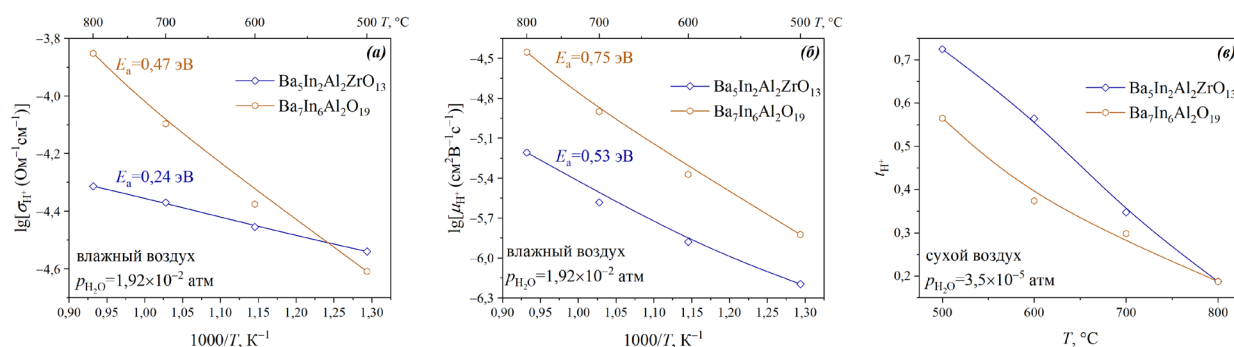


Рисунок 26 – Температурные зависимости протонной проводимости (а), подвижности протонов (б) и протонных чисел переноса (в) $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}}=1,92 \times 10^{-5}$ атм)

На рисунке 26б 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. Для соединения $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ наблюдались более высокие значения подвижности протонов. 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 А- и В-катионов с анионом кислорода. 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. 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.

Температурные зависимости протонных чисел переноса $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ в атмосфере влажного воздуха приведены на рисунке 26в. При температуре ниже 800 °С несколько более высокие значения протонных чисел переноса наблюдались для соединения $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В рамках настоящей работы представлены результаты комплексного исследования физико-химических свойств гексагональных перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ и $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и твёрдых растворов на их основе. На основании полученных результатов можно сформулировать следующие выводы:

1. Впервые на основе $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ были синтезированы твёрдые растворы $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) и $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,15$); впервые было получено соединение $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$, а также твёрдый раствор $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,25$). 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 °С 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 использованной 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. – V. 44. – № 49. – P. 26711–26740.
5. Haugsrud, R. High temperature proton conductors-fundamentals and functionalities / R. Haugsrud // 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. Hester, M. Yashima // Journal of the American Chemical 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. 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.
12. 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

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

1. **Andreev, R.** Proton and oxygen-ion conductivities of hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ / **R. Andreev**, D. Korona, I. Anokhina [et al.] // Materials. – 2022. – V. 15, № 11. – 3944. 1.08 п.л./0.82 п.л. (Scopus, Web of Science)
2. **Andreev, R.D.** Transport properties of In^{3+} -and Y^{3+} -doped hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ / **R.D. Andreev**, D.V. Korona, I.A. Anokhina [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2023. – V. 59, № 3. – 190–203. 1.10 п.л./0.88 п.л. (Scopus, Web of Science)
3. **Andreev, R.** Transport properties of intergrowth structures $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ and $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ / **R. Andreev**, I. Animitsa // Applied Sciences. – 2023. – V. 13, № 6. – 3978. 1.16 п.л./0.83 п.л. (Scopus, Web of Science)
4. **Andreev, R.D.** Protonic transport in the novel complex oxide $\text{Ba}_5\text{Y}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ / **R.D. Andreev**, I.E. Animitsa // Ionics. – 2023. – V. 29, № 11. – 4647–4658. 1.21 п.л./0.80 п.л. (Scopus, Web of Science)
5. **Andreev, R.D.** Protonic ceramics $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ with the perovskite-related hexagonal structure for solid oxide fuel cells: synthesis, optical band gap and transport properties / **R.D. Andreev**, D.V. Korona, M.I. Vlasov [et al.] // Ceramics International. – 2024. – V. 50, № 20. – 40306–40320. 1.51 п.л./1.04 п.л. (Scopus, Web of Science)
6. **Andreev, R.** Novel proton-conducting hexagonal perovskites $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ for solid oxide fuel cells / **R. Andreev**, I. Animitsa // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 1008. – 176582. 1.18 п.л./0.84 п.л. (Scopus, Web of Science)

Патенты:

7. Патент № 2807675 Российская Федерация, МПК H01M 8/1246 (2016.01), C04B 35/01 (2006.01). Твердооксидный электролитный материал с протонной проводимостью на основе алюмо-индата бария : 2023121850 : заявл. 22.08.2023 : опубл. 21.11.2023 / Анимица И. Е., **Андреев Р. Д.**, Корона Д. В., Тарасова Н. А. ; заявитель ФГБУН ИВТЭ УрО РАН. – 11 с.

Другие публикации:

8. **Андреев Р.Д.**, Анимица И.Е. Синтез, структура и транспортные свойства чистого и In-замещённого гексагонального сложного оксида $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ // Тезисы XXXII Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург, 19–22 апреля 2022 г., с. 244. 0.06 п.л./0.05 п.л.

9. **Андреев Р.Д.**, Анохина И.А., Анимица И.Е. Транспортные свойства материалов на основе гексагонального перовскитоподобного сложного оксида $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ // Труды 16-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г. Черноголовка, 27 июня–03 июля 2022 г., с. 139–140. 0.07 п.л./0.06 п.л.

10. **Андреев Р.Д.**, Анимица И.Е. Кислород-ионный и протонный транспорт гексагонального перовскита $Ba_5Y_{0.5}In_{1.5}Al_2ZrO_{13}$ // Тезисы XXXIII Всероссийской молодёжной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург, 24–27 апреля 2023 г., с. 318. 0.06 п.л./0.05 п.л.

11. **Андреев Р.Д.**, Анимица И.Е. Транспортные свойства анион-дефицитных гексагональных перовскитов $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ и $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ // Тезисы X Международной молодёжной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2023», г. Екатеринбург, 15–19 мая 2023 г., с. 600–601. 0.09 п.л./0.08 п.л.

12. **Андреев Р.Д.**, Анимица И.Е. Влияние индия на транспортные свойства гексагонального перовскита $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ // Тезисы докладов первой молодёжной научной конференции «Водородная энергетика сегодня», г. Екатеринбург, 19 мая 2023 г., с. 7–8. 0.07 п.л./0.06 п.л.

13. **Андреев Р.Д.**, Корона Д.В., Анимица И.Е. Влияние природы допанта на кислородно-ионный и протонный транспорт гексагонального перовскита $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ // Сборник материалов XIX российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов», г. Екатеринбург, 17–21 сентября 2023 г., с. 164–165. 0.08 п.л./0.04 п.л.