

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

**Кремеш Хала**

**НОВЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  СО СТРУКТУРОЙ  
РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА: СТРУКТУРА, ИОННЫЙ ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) ТРАНСПОРТ,  
ГИДРАТАЦИЯ**

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Анимица Ирина Евгеньевна

Екатеринбург – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>                                                                | <b>5</b>  |
| <b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>                                               | <b>12</b> |
| 1.1 Структура перовскита.....                                                        | 12        |
| 1.1.1 Составы оксидов со структурой перовскита $ABO_3$ .....                         | 15        |
| 1.1.2 Сложные оксиды со структурой Раддлсдена-Поппера .....                          | 16        |
| 1.2 Процессы гидратации слоистых структур.....                                       | 18        |
| 1.2.1 Процессы гидратации и структурные изменения .....                              | 18        |
| 1.2.2 Реакционная способность сложных оксидов со структурой Раддлсдена-Поппера ..... | 22        |
| 1.3 Механизмы ионного транспорта в РП-структурах .....                               | 23        |
| 1.3.1 Кислород- ионные проводники на основе соединений с РП-структурой .....         | 24        |
| 1.3.2 Механизмы миграции кислорода в РП-структурах .....                             | 26        |
| 1.3.3 Протонные проводники на основе РП-структур.....                                | 29        |
| <b>ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>                                          | <b>35</b> |
| <b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ.....</b>                                        | <b>37</b> |
| 2.1 Твердофазный метод получения сложных оксидов.....                                | 37        |
| 2.2 Подготовка образцов для исследований .....                                       | 39        |
| 2.2.1 Получение обезвоженных образцов.....                                           | 39        |
| 2.2.2 Получение гидратированных образцов .....                                       | 39        |
| 2.2.3 Задание и контроль влажности газов .....                                       | 39        |
| 2.2.4 Получение керамических образцов.....                                           | 40        |
| 2.3 Метод порошковой рентгеновской дифракции .....                                   | 40        |
| 2.4 Метод инфракрасной спектроскопии.....                                            | 40        |
| 2.5 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) .....                            | 41        |
| 2.6 Метод термогравиметрического анализа (ТГА).....                                  | 41        |
| 2.7 Измерение электропроводности образцов .....                                      | 42        |
| 2.7.1 Измерение электропроводности при варьировании температуры.....                 | 42        |

|                                                                                                                                                                                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.7.2 Измерение электропроводности при варьировании парциального давления кислорода в газовой фазе .....                                                                                                                                             | 42        |
| 2.8 Измерение чисел переноса методом ЭДС .....                                                                                                                                                                                                       | 43        |
| <b>ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОПИРОВАННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ <math>\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7</math>.....</b>                                                                                                                           | <b>45</b> |
| 3.1 Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов.....                                                                                                                                                                                             | 45        |
| 3.1.1 Влияние изовалентного замещения на структурные характеристики .....                                                                                                                                                                            | 45        |
| 3.1.2 Влияние акцепторного допирования на структурные характеристики .....                                                                                                                                                                           | 52        |
| 3.1.3 Влияние совместного допирования на структурные характеристики .....                                                                                                                                                                            | 58        |
| 3.2 Морфология поверхности исследуемых образцов .....                                                                                                                                                                                                | 61        |
| <b>ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ПРИРОДА КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В ФАЗАХ НА ОСНОВЕ <math>\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7</math>.....</b>                                                                                                     | <b>62</b> |
| 4.1 Термогравиметрические исследования .....                                                                                                                                                                                                         | 62        |
| 4.2 Формы кислородно-водородных групп в гидратированных фазах.....                                                                                                                                                                                   | 68        |
| <b>ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ НА ОСНОВЕ <math>\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7</math> .....</b>                                                                                                                                           | <b>71</b> |
| 5.1 Проводимость изовалентно-допированных фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) .....                                                        | 71        |
| 5.1.1 Сухая атмосфера .....                                                                                                                                                                                                                          | 71        |
| 5.1.1.1 Анализ спектров импеданса $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) .....                                                                    | 71        |
| 5.1.1.2 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса.....      | 72        |
| 5.1.1.3 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от температуры.....                                                 | 76        |
| 5.1.2 Влажная атмосфера.....                                                                                                                                                                                                                         | 79        |
| 5.1.2.1 Анализ спектров импеданса $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) .....                                                                    | 79        |
| 5.1.2.2 Зависимость электропроводности фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса ..... | 79        |
| 5.1.2.3 Зависимость электропроводности фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от температуры.....                                             | 82        |

|                                                                                                                                                                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2 Проводимость твердых растворов $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$ .....                                                                                                                               | 86         |
| 5.2.1 Сухая атмосфера .....                                                                                                                                                                                                       | 86         |
| 5.2.2 Влажная атмосфера.....                                                                                                                                                                                                      | 88         |
| 5.3 Проводимость акцепторно-допированных фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ).....                                                     | 90         |
| 5.3.1 Сухая атмосфера .....                                                                                                                                                                                                       | 90         |
| 5.3.1.1 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса..... | 90         |
| 5.3.1.2 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) от температуры.....                                            | 92         |
| 5.3.2 Влажная атмосфера.....                                                                                                                                                                                                      | 94         |
| 5.3.2.1 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса..... | 94         |
| 5.3.2.2 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) от температуры.....                                            | 95         |
| 5.4 Проводимость содопированных фаз.....                                                                                                                                                                                          | 99         |
| 5.4.1 Сухая атмосфера .....                                                                                                                                                                                                       | 99         |
| 5.4.1.1 Зависимость электропроводности содопированных фаз от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса .....                                                                                                         | 99         |
| 5.4.1.2 Зависимость электропроводности содопированных фаз от температуры ...                                                                                                                                                      | 100        |
| 5.4.2 Влажная атмосфера.....                                                                                                                                                                                                      | 101        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>                                                                                                                                                                                                           | <b>104</b> |
| <b>СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....</b>                                                                                                                                                                             | <b>110</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>                                                                                                                                                                                                     | <b>111</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В последние годы материалы со структурой Раддлесдена-Поппера (РП)  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  привлекают значительное внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам, например, таким как высокая ионная проводимость, способность к гидратации и химическая устойчивость к  $\text{CO}_2$  [1]. Эти свойства делают материалы на основе РП-структур перспективными кандидатами для использования в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), работающих в средних температурах (500–700 °C). Конкурентоспособность среднетемпературных ТОТЭ обеспечивается тем, что энергоустановки на их основе характеризуются повышением эффективности, надежности и длительности бесперебойного электроснабжения. Кроме того, такие материалы могут найти применение в других электрохимических приложениях, например, в качестве сенсоров, катализаторов и систем хранения энергии [2].

Ранее фазам семейства Раддлесдена-Поппера с  $n = 1$  как протон-проводящим системам было уделено значительное внимание исследователей. Поскольку РП-структуры толерантны к введению различных примесных атомов, то удалось выполнить системные исследования по влиянию различных методов допирования на процессы гидратации и протонный транспорт [3]. Показано, что при допировании удастся значимо (на порядки) увеличить как кислород-ионную, так и протонную проводимость, кроме того, меняя размеры блока каменной соли, можно варьировать концентрацию протонов в значительных пределах. Однако фазы с более сложной слоистой структурой, например, с двуслойной ( $n = 2$ ), изучены с точки зрения ионной проводимости слабо. К моменту проведения настоящей работы существовали единичные работы о высокотемпературной кислород-ионной проводимости в семействе РП-структур с  $n = 2$ , а систематические исследования протонного транспорта не проводились.

В связи с этим, изучение транспортных свойств материалов на основе РП-структур  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ , где  $n = 2$ , приобретает особую важность. В настоящей работе основное внимание уделяется исследованию сложных оксидов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  со слоистой структурой, состоящей из двух перовскитных блоков, разделенных слоями структуры типа каменной соли. Для более глубокого понимания влияния дефектности на структуру и транспортные характеристики были исследованы системы с изовалентным замещением  $\text{La}^{3+}$  на

редкоземельные элементы, на акцепторные примеси  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , а также при совместном допировании катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в подрешетке лантана и индия. Установлено, что такое модифицирование оказывает значительное влияние на проводимость данных материалов, а также на их способность к гидратации, что является ключевым аспектом в понимании путей оптимизации их электролитических свойств. Изучение транспортных свойств позволяет глубже понять механизмы ионного транспорта в сложных оксидах и открывает новые перспективы для разработки высокоэффективных и долговечных материалов для энергетических и электрохимических приложений.

### **Степень разработанности темы**

Исследования кислород-ионного транспорта фаз с РП-структурой начали развиваться с конца XX века, но широкого внимания исследователей эти фазы не получили из-за невысоких величин проводимости. Однако, в 2014 г. для допированной фазы  $\text{BaNdInO}_4$  были реализованы достаточно высокие значения кислород-ионной проводимости. Позже в 2018 г. для  $\text{La}^{3+}$ -содержащей фазы  $\text{BaLaInO}_4$  была обнаружена возможность реализации протонного транспорта без введения акцепторного допанта. Различными методами допирования удалось значительно увеличить как кислород-ионную, так и протонную проводимость [3].

До сих пор основное внимание уделяется описанию ионного транспорта в однослойных РП-структурах ( $n = 1$ ), но существуют отдельные исследования соединений с двуслойной структурой ( $n = 2$ ). В частности, для фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  показано, что ее структура состоит из слоев каменной соли, разделенных двумя перовскитными блоками [4], что создает условия для эффективного транспорта ионов кислорода и протонов. Поэтому важным направлением исследований является установление факторов, ответственных за возможность инкорпорирования протонов и реализацию протонной проводимости в этих материалах. Пока остаются невыясненными вопросы относительно роли дефектной структуры и концентрации допантов в повышении проводимости, а также относительно механизма протонного транспорта в РП-структурах. Таким образом, существует необходимость в более глубоких исследованиях, направленных на оптимизацию структуры и улучшение ионной (протонной) проводимости многослойных сложных оксидов со структурой Раддлсдена-Поппера.

**Целью данной работы** являлось установление взаимосвязи между составом, структурой и физико-химическими свойствами допированного соединения  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  со структурой Раддлсдена-Поппера.

В рамках достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез допированных фаз на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  с использованием различных стратегий:
  - изовалентное замещение  $\text{La}^{3+}$  на редкоземельные элементы;
  - акцепторное допирование двухвалентными катионами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ );
  - варьирование концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в твердом растворе  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$ ;
  - совместное допирование катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в подрешетке лантана и индия;
2. Исследование влияния природы и концентрации допантов на параметры кристаллической решетки;
3. Изучение способности синтезированных фаз к гидратации, идентификация природы кислородно-водородных групп;
4. Исследование электрических свойств (общей, кислород-ионной и протонной проводимостей) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода и паров воды.
5. Установление основных факторов, ответственных за реализацию высоких концентраций протонов и значений ионных ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) проводимостей.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые проведено комплексное исследование влияния изовалентного ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ), акцепторного ( $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) и совместного допирования ( $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ ) на структурные, термические и транспортные свойства сложных оксидов на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  с двуслойной структурой Раддлсдена-Поппера.
2. Установлено, что при допировании элементами меньшего ионного радиуса, по сравнению с  $\text{La}^{3+}$ , происходит нарушение упорядоченного расположения полиэдров  $\text{LaO}_9$  и  $\text{BaO}_{12}$ , по мере уменьшения радиуса катиона-допанта увеличивается заселенность полиэдров  $\text{AO}_9$  большими катионами бария.

Установлена взаимосвязь между природой, концентрацией допанта, параметрами кристаллической решётки и способностью фаз к гидратации. Показано, что увеличению степени гидратации способствует увеличение объема элементарной ячейки и уменьшение размеров акцепторного допанта. Установлена основная роль размера блока каменной соли двухслойной РП-структуры в процессах гидратации.

3. Впервые идентифицированы кислородно-водородные группы, формирующиеся при гидратации допированных фаз. Установлено, что при гидратации образуются энергетически неэквивалентные ОН-группы, участвующие в разных по силе водородных связях; с увеличением степени гидратации увеличивается вклад ОН-групп, участвующих в более сильных водородных связях.
4. На основе изучения температурных,  $p_{O_2}$  и  $p_{H_2O}$  зависимостей электропроводности синтезированных фаз произведена дифференциация общей проводимости на кислород-ионную и протонную составляющие. Доказано, что исследуемые фазы в атмосфере сухого воздуха ( $p_{H_2O}=3 \cdot 10^{-5}$  атм) проявляют смешанный характер проводимости, а во влажной атмосфере ( $p_{H_2O}=0.02$  атм) ниже 450 °С проявляют доминирующий протонный транспорт.
5. Показано, что величина кислород-ионной проводимости для изовалентно-допированных фаз определяется соотношением объема и свободного объема элементарной ячейки и значимо увеличивается при акцепторном допировании, что демонстрирует основную роль перовскитного блока в ионном транспорте двухслойных РП-структур. Протонная проводимость при допировании характеризовалась симбатным поведением с величиной кислородной проводимости, что подтверждает роль динамики кислородной подрешетки в процессах транспорта протонов.
6. На основе анализа полученных экспериментальных результатов и литературных данных показано, что двухслойные РП-структуры проявляют закономерности физико-химических свойств, свойственные как однослойным РП-структурам, так и классическим допированным перовскитам.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные в работе результаты расширяют фундаментальные представления о влиянии допирования на ионно-транспортные свойства слоистых оксидов с РП-структурой. Установленные зависимости между природой допанта, изменениями структурных характеристик и механизмами переноса протонов могут быть использованы



для целенаправленного прогнозирования новых электролитических материалов с заданными характеристиками. Практическая значимость работы заключается в выявлении допантов, способствующих увеличению степени гидратации и повышению протонной проводимости, что представляет интерес для создания более эффективных электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих при средних температурах. Полученные данные также могут быть использованы при разработке сенсорных и электрохимических устройств, чувствительных к влажности, где стабильная и регулируемая ионная проводимость имеет ключевое значение.

### **Методология и методы исследования**

В рамках настоящей работы использован комплекс экспериментальных методов для синтеза, структурной аттестации и исследования функциональных свойств допированных фаз на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ . Сложные оксиды синтезированы твердофазным методом из предварительно прокалённых оксидов и карбонатов соответствующих металлов. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки определялись методом рентгеновской порошковой дифракции с последующим полнопрофильным анализом по методу Ритвельда (программный пакет FullProf). Для исследования способности фаз к гидратации использовались методы термогравиметрического анализа (ТГА) в контролируемых влажных атмосферах, а также ИК-спектроскопия в режиме диффузного отражения для идентификации кислородно-водородных групп. Измерения электрических свойств проводились методом импедансной спектроскопии при варьировании температуры и при различном парциальном давлении кислорода и водяного пара. Для оценки ионных вкладов проводимости использовались специальные условия подготовки газовой атмосферы с помощью химических осушителей при контроле влажности. Полученные данные обрабатывались с учётом экспериментальных погрешностей с использованием специализированного лицензионного программного обеспечения.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты рентгенофазового анализа изовалентно- (редкоземельные элементы), акцепторно- ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) и совместно- ( $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Ga}^{3+}$ ) допированных сложных оксидов на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , а также твёрдого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), подтверждающие образование целевых фаз.

2. Данные о способности полученных соединений к гидратации из газовой фазы, установление природы кислородно-водородных групп и особенностей формирования протонных дефектов в зависимости от типа и концентрации допанта.
3. Результаты исследования влияния различных типов допирования (изовалентного, акцепторного и совместного) на ионно-транспортные свойства сложного оксида  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  при варьировании температуры (300–900 °C), парциального давления кислорода ( $10^{-18}$  – 0.21 атм) и водяного пара ( $3 \cdot 10^{-5}$ , 0.02 атм).
4. Общие закономерности, определяющие кислородно-ионную и протонную проводимость в допированных соединениях со структурой Раддлсдена-Поппера ( $n = 2$ ); роль кристаллохимических факторов в формировании эффективных путей ионного транспорта.

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

Достоверность результатов работы подтверждена применением современного научного оборудования, использованием сертифицированных методик, а также соответствием полученных экспериментальных данных фундаментальным научным положениям в данной области и их воспроизводимостью. Результаты исследования были представлены на научных конференциях и симпозиумах различного уровня в форме устных докладов и стендовых презентаций. Надежность результатов обеспечивалась комплексным подходом к выбору методов исследования, тщательным анализом теоретических и экспериментальных данных, а также апробацией работы на международных и российских конференциях и публикацией в рецензируемых научных журналах. Основные результаты исследования были представлены на следующих мероприятиях: XXXI, XXXIV Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021, 2024); VII Международной молодежной научной конференции: «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021); IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2022); Второй всероссийской молодежной научной конференции: «Водородная энергетика сегодня» (Екатеринбург, 2024); 17-ом Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2024).

### **Публикации**

По материалам работы опубликовано 10 научных работ, среди которых 3 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**

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, планировании, проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных, анализе полученных результатов, а также подготовке публикаций. Формирование общей научной концепции работы, обсуждение результатов и их опубликование проводились совместно с научным руководителем д.х.н. И.Е. Анимицей.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 143 библиографические ссылки. Работа изложена на 123 страницах и включает в себя 70 рисунков и 19 таблиц.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Структура перовскита

Фазы на основе структуры перовскита привлекают все большее внимание как перспективные материалы для широкого спектра применений, таких как электроника, накопление и генерация энергии, катализаторы для фотокаталитического разложения воды и производства  $H_2$ . Они также интенсивно исследуются благодаря регулируемой ширине запрещенной зоны и хорошей химической стабильности [5–8], как перспективная и широкая группа новых наноструктурированных материалов [9,10].

Сложный оксид состава  $CaTiO_3$  был впервые обнаружен на Урале в 1839 году Густавом Розе [11,12] и назван перовскитом в честь русского минеролога Л. А. Перовского. Идеальные перовскиты с общей формулой  $ABO_3$  относятся к простой кубической структуре, в которой А-позиции заняты лантаноидом, ионом щелочноземельного или щелочного металла, имеющих большие радиусы, а в позиции В, как правило, присутствует ион переходного металла (с зарядом +3, +4 или +5, соответственно)[12]. В этой структуре ионы В и О образуют 6-координационный полиэдр, то есть, октаэдр  $BO_6$ , в то время как восемь октаэдров  $BO_6$  соединены по восьми вершинам куба общими ионами О, а ионы А с координацией кислорода 12 находятся в центре куба (см. рисунок 1.1). Различные ионы металлов могут образовывать соединения типа  $ABO_3$  со стабильной структурой и гибким составом. Перовскиты  $ABO_3$  широко используются в качестве сегнетоэлектриков / пьезоэлектриков (например,  $BaTiO_3$ ) [13], а также в качестве эффективных и недорогих катализаторов (например,  $LaMnO_3$ ) [14]. Кроме того, эта уникальная структура может проявлять некоторые другие интересные характеристики для новых приложений, таких как ферромагнитные / антиферромагнитные проводники (например,  $BaFeO_3$  /  $SrFeO_3$ ) [15,16] и адсорбенты электромагнитных волн (например,  $LaNiO_3$ )[17]. Были получены соединения со структурой перовскита с различными комбинациями заряженных катионов в А и В-позициях, например (1 + 5), (2 + 4) и (3 + 3) [18–20]. Наблюдаются даже более сложные комбинации, такие как  $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ , где  $B' = Sc, Fe$  и  $B'' = Nb, Ta$  или  $La(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ , где  $B' = Ni, Mg$  и т. д. и  $B'' = Ru(IV)$  или  $Ir(IV)$  [21]. Кроме того, многие соединения  $ABO_3$  кристаллизуются в полиморфные структуры, которые демонстрируют лишь небольшое искажение по сравнению с наиболее симметричной формой структуры перовскита.

Такое многообразие элементов, образующих структуру перовскита, приводит к тому, что немногие соединения имеют идеальную кубическую структуру, а, в основном, имеют слегка искаженные варианты с более низкой симметрией (например, гексагональной или ромбической). В большинстве случаев возникают различные искажения структуры перовскита. Первоначально считалось, что встречающееся в природе соединение  $\text{CaTiO}_3$  имеет кубическую сингонию, но позже было показано, что его истинная симметрия является ромбической [22]. Несколько примеров сложных оксидов и галогенидов типа перовскита перечислены в таблице 1.1, где видно, что большое количество перовскитных оксидов имеет ромбоэдрическую решетку. Различные типы искажений в структуре перовскита в значительной степени зависят от свойств материала, в частности от его ферромагнетизма или сегнетоэлектричества [23]. Кроме того, во многих соединениях наблюдается значительный дефицит кислорода или катионов, но их классифицируются также как перовскитные оксиды.

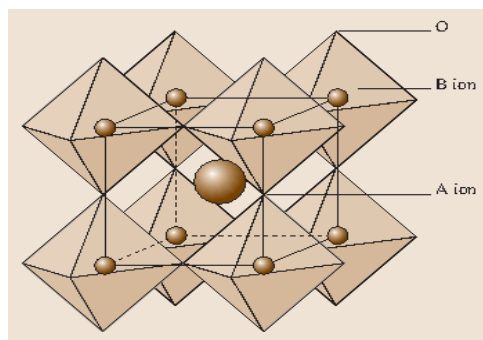


Рисунок 1.1 – Идеальная кубическая структура перовскита [23]

Таблица 1.1 – Типичное соединение перовскита [23]

| Соединение           | Параметр решетки (Å) |   |   |
|----------------------|----------------------|---|---|
|                      | a                    | b | c |
| Кубическая структура |                      |   |   |
| KTaO <sub>3</sub>    | 3.989                | - | - |
| NaTaO <sub>3</sub>   | 3.929                | - | - |
| NaNbO <sub>3</sub>   | 3.949                | - | - |
| BaMnO <sub>3</sub>   | 4.04                 | - | - |
| BaZrO <sub>3</sub>   | 4.193                | - | - |
| SrTiO <sub>3</sub>   | 3.904                | - | - |
| KMnF <sub>3</sub>    | 4.189                | - | - |
| KFeF <sub>3</sub>    | 4.121                | - | - |

Продолжение таблицы 1.1– Типичное соединение перовскита [23]

| Соединение               | Параметр решетки (Å)          |          |          |
|--------------------------|-------------------------------|----------|----------|
|                          | <i>a</i>                      | <i>b</i> | <i>c</i> |
| Тетрагональная структура |                               |          |          |
| BiAlO <sub>3</sub>       | 7.61                          | -        | 7.94     |
| PbSnO <sub>3</sub>       | 7.86                          | -        | 8.13     |
| BaTiO <sub>3</sub>       | 3.994                         | -        | 4.038    |
| PdTiO <sub>3</sub>       | 3.899                         | -        | 4.153    |
| TiMnCl <sub>3</sub>      | 5.02                          | -        | 5.04     |
| Тип LaAlO <sub>3</sub>   |                               |          |          |
| LaAlO <sub>3</sub>       | 5.357 $\alpha = 60^\circ 06'$ | -        | -        |
| LaNiO <sub>3</sub>       | 5.461 $\alpha = 60^\circ 05'$ | -        | -        |
| BiFeO <sub>3</sub>       | 5.632 $\alpha = 60^\circ 06'$ | -        | -        |
| KNbO <sub>3</sub>        | 4.016 $\alpha = 60^\circ 06'$ | -        | -        |
| Тип GdFeO <sub>3</sub>   |                               |          |          |
| GdFeO <sub>3</sub>       | 5.346                         | 5.616    | 7.668    |
| YFeO <sub>3</sub>        | 5.283                         | 5.592    | 7.603    |
| NdGaO <sub>3</sub>       | 5.426                         | 5.502    | 7.706    |
| CaTiO <sub>3</sub>       | 5.381                         | 5.443    | 7.645    |
| NaMgF <sub>3</sub>       | 5.363                         | 5.503    | 7.676    |

Стабильность структуры перовскита часто определяется с помощью фактора толерантности  $t$  [24], который был введен Гольдшмидтом в 1920-х годах в соответствии с формулой (1.1):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

где  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_O$  представляют собой ионные радиусы катиона в позиции А, катиона в позиции В и аниона - кислорода, соответственно. В соединениях типа перовскита значение  $t$  составляет примерно от 0.80 до 1.0 [24]. Кубический перовскит имеет значение около 1. Если атомы в положениях А и В заменены другими элементами в большой

### 1.1.1 Составы оксидов со структурой перовскита $ABO_3$

На рисунке 1.2 показаны химические элементы, которые занимают позиции А, В и / или Х во многих соединениях, экспериментально охарактеризованных как перовскит. Очевидно, что почти все элементы, за исключением благородных газов, могут занимать позиции решетки А или В в структуре перовскита, включая легирующие примеси.

The periodic table is color-coded by groups. The colors are: light blue for Groups 1, 2, 3-10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18; light green for Groups 1, 2, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18. The lanthanide and actinide series are shown at the bottom, with colors alternating between light green and light blue.

Как было показано выше, стабильность структуры перовскита определяется соотношением ионных радиусов катионов А и В. В действительности структура зависит не только от размеров, но и от природы атомов А и В. Например, соединения  $AMnO_3$  кристаллизуются в структуре перовскита, когда катион А представляет собой La или Ce –

Dу, тогда как новая гексагональная структура с 5- и 7-координацией Mn и A, соответственно, образуется, когда A = Ho – Lu или Y [33]. Также следует обратить внимание на природу атома B, где природа связи сильно ковалентна, и поэтому реализуется координационное число 6.

Типичным примером структуры этого типа является BaGeO<sub>3</sub>. Несмотря на то, что значение  $t$  близко к ( $t = 1$ ), т.е. идеальное сочетание размеров ионов, BaGeO<sub>3</sub> кристаллизуется не в структуре перовскита, а в структуре силиката. Это связано с тем, что предпочтительное координационное число Ge равно 4. Тем не менее, позже сообщалось о синтезе оксидов перовскита на основе Ge, благодаря прогрессу в технологии высокого давления [34].

Таким образом, значение  $t$ , которое определяется размером ионов, является важным показателем стабильности перовскитных структур, однако необходимо учитывать вклад химической природы, например, координационные предпочтения составляющих элементов.

### 1.1.2 Сложные оксиды со структурой Раддлсдена-Поппера

Кроме перовскитов ABO<sub>3</sub>, к перовскитоподобным относят другие оксиды, такие как слоистые перовскиты – фазы Раддлсдена-Поппера (РП), с практически важными физическими свойствами, такими как сверхпроводимость [35], магнитосопротивление [36,37] и смешанная ионная и электронная проводимость [38,39]. Общая формула РП-фаз может быть записана как (A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>); ( $n \geq 1$ ) [40]. Фазы РП состоят из  $n$  последовательных слоев перовскита (ABO<sub>3</sub>), чередующихся со слоями каменной соли (АО) в направлении кристаллографической оси  $c$ .

Их формула может быть представлена как (АО)·(ABO<sub>3</sub>) <sub>$n$</sub> , где  $n$  представляет количество связанных слоев октаэдров BO<sub>6</sub> с общими вершинами [41]. На рисунке 1.3 представлены идеальные тетрагональные элементарные ячейки для  $n = 1, 2$  и  $3$ , которые соответствуют стехиометрическим соединениям с той же пространственной группой I4/mmm. При  $n > 1$  дополнительные блоки ABO<sub>3</sub> вводятся между двумя слоями каменной соли АО. Эти фазы состоят из А-катионов – редкоземельных или щелочноземельных металлов и переходных металлов в В-позиции, образуя обширный ряд составов. Катионы А-позиции имеют координационное число 9, располагаясь на границе между двумя типами слоев, в то время как катионы В-позиции расположены в центре октаэдра, образованного шестью атомами кислорода. Благодаря согласованию двух различных



структурных единиц, то есть  $ABO_3$  и  $AO$ , внутри решетки, структура  $A_2BO_4$  проявляет сильные анизотропные особенности. Как описано выше, катионы В-позиции координируются шестью атомами кислорода, но длины связей В-О различаются, например, из-за эффекта Яна-Теллера, вызванного валентным состоянием катионов в В-позиции [42]. Это приводит к появлению двух типов кислорода в октаэдрах  $BO_6$ , которые называются «апикальным» и «экваториальным» кислородом.

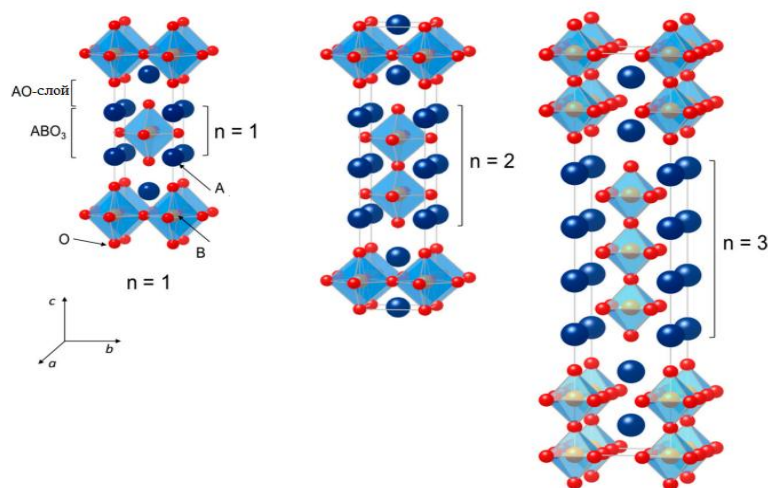


Рисунок 1.3 – Схематические кристаллические структуры  $n = 1, 2$  и  $3$  членов гомологического ряда фаз Раддлсдена-Поппера [43].

РП-фазы демонстрируют довольно высокую структурную гибкость относительно кислородной стехиометрии. Оксиды  $A_2BO_4$  могут адаптировать избыток кислорода, как межузельный кислородный дефект, расположенный в слое  $AO$ . Кроме того, кислородные вакансии также могут быть образованы при соответствующем допировании. Поэтому, на транспортные свойства кислорода в оксидах  $A_2BO_4$  могут сильно влиять либо межузельные атомы кислорода, либо кислородные вакансии. Кроме того, различные типы кислородных дефектов влияют на степени окисления катионов переходных металлов оксидов  $A_2BO_4$  в результате изменения стехиометрии кислорода. Важно отметить, что система  $A_2BO_4$  ( $n = 1$ ) представляет особый интерес в плане применения в электрохимической энергетике, например для ТОТЭ, поскольку кинетика поверхностного обмена кислорода и диффузия кислорода выше, чем у оксидов  $ABO_3$  [38–42,44]. Поэтому фундаментальное понимание процессов миграции кислорода в оксидах  $A_2BO_4$  представляет особый интерес исследователей, и понимания стратегии оптимизации кислород-ионного транспорта для разработки электрохимических приложений, например, в энергетических устройствах, химических сенсорах, мембранах и т.д.

## 1.2 Процессы гидратации слоистых структур

В ходе поиска интересных свойств оксидов переходных металлов было обнаружено, что некоторые типы слоистых оксидов переходных металлов, такие как соединения Раддлсдена-Поппера, интеркалируют воду в их кристаллическую структуру в виде отдельных слоев гидроксид-ионов или воды, что приводит к значительному расширению элементарной ячейки. Известно, что интеркаляция воды (или гидратация) влияет на физическо-химические свойства соединений, например, на появление сверхпроводимости [45], фотокаталитическую активность по разложению воды на водород и кислород [46–49] и т.д.

### 1.2.1 Процессы гидратации и структурные изменения

Эффекты внедрения воды в блоки каменной соли РП-структур различаются для разных соединений. Интеркаляция воды всегда приводит к расширению структуры в направлении укладки слоев, обычно оси  $c$ , из-за размещения молекул воды (ОН-групп) в блоке каменной соли. Помимо расширения оси  $c$ , иногда нарушается симметрия структуры, в некоторых случаях сохраняется объемно-центрированная симметрия исходной фазы (см. рисунок 1.4 – а) с шахматной конфигурацией блоков перовскита (см. рисунок 1.4 – б). Тогда как в других фазах происходит изменение симметрии решетки от объемноцентрированной к примитивной решетке, вызванное смещением блоков перовскита на половину элементарной ячейки в направлении  $[110]$  (см. рисунок 1.4 – в).

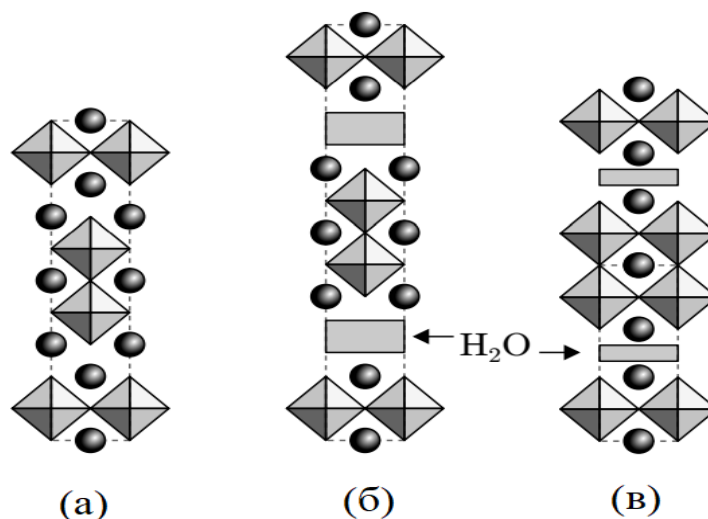


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение кристаллических структур  $n = 2$ . а) Соединение РП и его гидратация; б) I-типа и; в) Р-типа фазы [50]

Таким образом, РП-фазы можно разделить на два типа, показанных в таблицах 1.2 и 1.3, в соответствии с конфигурацией перовскитных блоков [51]. Производные фазы

I-типа с шахматной конфигурацией блоков перовскита обладают той же симметрией, что и исходная РП-фаза. Производные фазы Р-типа с заслоненной конфигурацией блоков перовскита имеют только один слой воды в блоке каменной соли.

Таблица 1.2 – Соединения Раддлесдена-Поппера, образующие водосодержащие производные фазы I-типа  $A_{n+1}B_nO_{3n+1-\delta} \cdot yH_2O$ . В таблице  $\Delta c_w$  – толщина водного слоя, т.е. расширение параметра  $c$  на водяной блок. Значения, отмеченные \*, являются приблизительными

| Соединение                                | n   | $\Delta c_w$ | y     | Литературы |
|-------------------------------------------|-----|--------------|-------|------------|
| $Ba_2ZrO_4$                               | 1   | 2.0          | 2.15  | [52]       |
| $Sr_3Zr_2O_7$                             | 1   | 2.0          | 2     | [53]       |
| $Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$                | 2–4 | 2.7–2.9      | 2.5–3 | [54–56]    |
| $Sr_2Ca_2Cu_3O_8$                         | 3   | 3.0          | 2*    | [57]       |
| $Sr_{n+1}Fe_nO_{3n+1-\delta}$             | 1–3 | 3.9          | 2*    | [58]       |
| $Sr_3FeMO_{7-\delta}$ (M = Ni, Mn, Ti)    | 2   | 3.9–4.0      | 2*    | [51]       |
| $Sr_{3-\delta}Co_{1.9}Nb_{0.1}O_{6.65}$   | 2   | 4.2          | 1.9   | [59]       |
| $Sr_{n+1}(Co, Ti)_nO_{3n}$                | 2,3 | 4.2          | 2     | [60]       |
| $Sr_{2.5}La_{0.5}Co_{1.3}Ni_{0.7}O_{6.4}$ | 2   | 4.3          | 2*    | [61]       |
| $Sr_3NdFe_3O_{8.5}$                       | 3   | 3.4          | 2     | [62]       |
| $Sr_3PrCo_{1.5}Fe_{1.5}O_{10-\delta}$     | 3   | 3.8          | 2     | [63]       |

Таблица 1.3 – Соединения Раддлесдена-Поппера, образующие водосодержащие производные фазы Р-типа  $A_{n+1}B_nO_{3n+1-\delta} \cdot yH_2O$ . В таблице  $\Delta c_w$  – толщина водного слоя

| Соединение                 | n | $\Delta c_w$ | y       | Литературы |
|----------------------------|---|--------------|---------|------------|
| $Ba_2In_{0.5}Bi_{0.5}O_4$  | 1 | 2.2          | 3       | [64]       |
| $Ba_3InBiO_7$              | 2 | 2.1          | 1.7     | [64]       |
| $La_{2-x}Ba_xSrCu_2O_6$    | 2 | 2.3          | -       | [65]       |
| $La_{2-x}Sr_{x+1}Cu_2O_6$  | 2 | 2.3          | -       | [66]       |
| $Na(Eu, La)TiO_4$          | 1 | 2.0          | 0.5–0.1 | [67,68]    |
| $A_2SrTa_2O_7$ (A = K, Rb) | 2 | 1.9          | 0.9–3.6 | [69]       |
| $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$       | 2 | 1.9          | 2       | [70]       |
| $K_2La_{3/2}Ta_3O_{10}$    | 3 | 1.9          | 1       | [71]       |

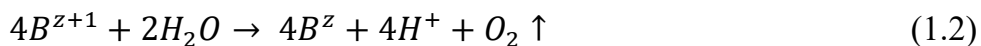
Производные фазы I-типа с шахматной конфигурацией блоков перовскита имеют ту же симметрию, что и исходная РП-фаза, и для их структуры часто характерно интеркалирование 2 моля воды на формульную единицу (в блоке каменной соли два слоя воды). Также сообщалось об интеркаляции до 3 моля воды на формульную единицу [55,56]. Производные фазы Р-типа с заслоненной конфигурацией блоков перовскита имеют только один слой воды в блоке каменной соли, который иногда содержит различные количества интеркалированных молей воды от менее 1 [67,68] до 15 на формульную единицу [72]. Большое количество молекул воды в некоторых производных фазах Р-типа объясняется образованием гидратов частиц и увеличением беспорядка между блоками перовскита [73]. В большинстве случаев можно прогнозировать изменение симметрии при фазовых переходах при интеркаляции воды, так как это определяется химическим составом исходной фазы. Если катион в блоке каменной соли представляет собой щелочноземельный металл, например Sr, симметрия исходной фазы сохраняется, и соединение может быть отнесено к I-типу, тогда как если блок каменной соли состоит из щелочных металлов, например Na, K, Rb или Cs, симметрия изменяется, что приводит к появлению фазы Р-типа. Производные фазы с большим щелочноземельным металлом Ba в блоке каменной соли являются пограничными случаями и могут демонстрировать любой тип симметрии.

Степень расширения по оси *c* отличается между производными фазами I- и Р-типа, причем фазы I-типа имеют, в основном, большее расширение. Расширение по оси *c* соединений с Ba в блоке каменной соли является пограничным случаем так же, как и в случае изменения симметрии. Производные РП-фазы, образующиеся при интеркалировании воды, термически не очень стабильны. При нагревании выше комнатной температуры интеркалированные молекулы воды легко деинтеркалируются, и происходят структурные изменения. Производные фазы I-типа часто деинтеркалируют воду в две отдельные стадии, первая из которых обычно имеет температуру около 50–100 °С, а вторая 200–300 °С; обычно на каждом этапе удаляется половина интеркалированной воды. После первого этапа деинтеркаляции воды фаза имеет структуру Р-типа с примитивной симметрией [60–62]: с блоками перовскита в заслоненной конфигурации по сравнению с шахматной конфигурацией как в исходной фазе, так и в производной фазе I-типа.

Вода в фазах Р-типа может деинтеркалироваться за одну стадию [71,74] или за две отдельные стадии [67,70,75] в зависимости от количества интеркалированных молекул воды и кристаллической структуры. Плохая термическая стабильность производных фаз ограничивает использование этих материалов в приложениях, где используются повышенные температуры, тем не менее, специальные низкотемпературные применения возможны. Также есть сообщения, что керамика на основе РП-фазы превращается в порошок после 12 часов выдержки на воздухе [60,62], что делает еще менее пригодными эти фазы для многих приложений.

Вопрос о природе кислородно-водородных групп, образующихся при интеркаливании воды, является спорным, так как определение позиций легких элементов, особенно водорода, достаточно сложное. Адекватная модель положения атомов кислорода, как в производной, так и в промежуточной фазах была описана в работах [65, 67]. Модель предполагает существование двойного слоя воды с октаэдрами переходных металлов, примыкающих к блоку каменной соли. Модель для промежуточной фазы практически такая же, но только с одним слоем воды в блоке каменной соли. Ни в одной из этих моделей не сообщается положение атомов водорода.

Для РП-соединений на основе железа [51,58], меди [56], кобальта и никеля [61]. наблюдается восстановление степеней окисления атомов переходных металлов. Поскольку переходный металл восстанавливается, некоторые элементы должны окисляться. Наиболее вероятными реакциями являются окисление оксид-ионов до элементарного кислорода (Реакция 1.2) или образование пероксидных связей (Реакция 1.3). В первой из этих реакций образующиеся протоны образуют гидроксид (Реакция 1.4) или оксониевые ионы (Реакция 1.5). Остается не ясным вопрос, происходит ли окисление  $O^{2-}$ -ионов из интеркалированной воды или из исходной решетки.



## 1.2.2 Реакционная способность сложных оксидов со структурой Раддлсдена-Поппера

Не все соединения Раддлсдена-Поппера вступают в реакцию с водой в условиях влажной окружающей среды и даже после погружения в воду на продолжительное время, тогда как некоторые реагируют сразу после воздействия окружающего воздуха. Фактически предполагается, что большинство РП-соединений стабильны в условиях окружающей среды. Хотя возможно, что в некоторых случаях, если реакция идет достаточно медленно и образующаяся фаза нестабильна, невозможно наблюдать эту фазу, так как ее количество будет ниже пределов обнаружения обычных методов анализа, таких как рентгеновские, тогда как термогравиметрия, например, более подходит для обнаружения воды.

Элементный состав РП-соединений оказывает значительное влияние на стабильность, и наибольшее влияние оказывают катионы, присутствующие в блоке каменной соли. Если большинство катионов в блоке каменной соли представляют собой катионы большого размера, например Ba, K, Rb или Cs, то соединения имеют более высокую тенденцию к интеркаливанию воды. При нормальной координации катион в блоке каменной соли имеет 9 соседних атомов кислорода. Поэтому предпочтительная координационная сфера атомов играет главную роль в определении реакционной способности соединения с более крупными катионами, которые обычно предпочитают более высокие координационные числа. Несмотря на наличие соответствующих катионов в блоке каменной соли, не все такие соединения вступают в реакцию с водой даже после длительного воздействия влажных условий или погружения в воду. Замена А-катиона на более мелкие щелочные или щелочноземельные металлы, такие как Na [78,79] или Ca, может ингибировать реакцию с водой. При замене А-катионов на маленький щелочной металл Li структура блока, разделяющего блоки перовскита, перестает быть каменной солью, а вместо этого образуется один слой тетраэдрически координированного LiO<sub>4</sub>. Несмотря на то, что шахматная конфигурация соседних блоков перовскита сохраняется, но из-за очень небольшого межслоевого расстояния в этих соединениях, они не образуют гидратированных фаз [26,74]. Также было обнаружено, что редкоземельные элементы в блоке каменной соли увеличивают стабильность исходной РП-фазы. Например, в фазах Р-типа блоки каменной соли, содержащие только редкоземельные элементы, не вступают в реакцию с водой, что сообщается для РП-соединений при  $n = 1$  [67,68,72].

С другой стороны, фазы I-типа с некоторым количеством редкоземельных элементов, замещающих щелочноземельные металлы, реагируют с водой [61,62,80]. Также сообщалось, что замещение Ti в B-позициях на Zr может стабилизировать даже K-содержащие соединения [46].

Введение кислородных вакансий, образованных в блоке перовскита, в РП-структуру вызывает смещение атомов кислорода блока каменной соли в сторону блока перовскита, и поэтому содержание кислорода в РП-соединении также является основным фактором, влияющим на реакционную способность [80]. Введение большего количества кислородных вакансий значительно увеличивает скорость превращения в фазу I-типа уже после часа воздействия окружающего воздуха, тогда как то же соединение с более высоким содержанием кислорода не обнаруживает признаков образования гидратированной фазы после нескольких часов воздействия воздуха [51,58]. Однако влияние содержания кислорода не так однозначно, так, например, сообщалось, что слишком низкое содержание кислорода также может предотвратить внедрение воды в структуру [63].

Использование РП-соединений в практических применениях обычно требует стабильности в окружающем воздухе, если не во время фактической эксплуатации, то предпочтительно, по крайней мере, во время производства, хранения и возможного обслуживания. Это создает проблемы для РП-соединений, чувствительных к интеркаляции воды, в плане их непригодности для многих применений. Однако, как представлено выше в анализе литературы, путем тщательного выбора заместителей можно избежать нестабильности этих соединений, кроме того, можно регулировать степень гидратации в необходимых пределах.

### **1.3 Механизмы ионного транспорта в РП-структурах**

Хорошо известно, что для ТОТЭ, работающих в диапазоне низких и средних температур, миграция ионов и коэффициент диффузии являются важными факторами, определяющими эффективность работы топливных элементов [81]. В последнее время были предприняты значительные усилия, как в теоретических исследованиях, так и в экспериментальных работах, чтобы понять механизм миграции ионов в РП-фазах. В последние несколько десятилетий было продемонстрировано, что многие легированные РП-фазы проявляют свойство быстрого кислородного поверхностного обмена и эффективную общую миграцию кислорода [82–84]. Из-за того, что кристаллическая

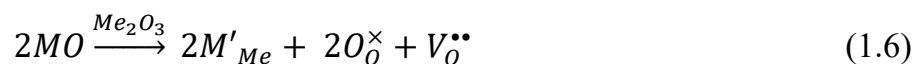
структура перовскитов РП-типа отличается от традиционных перовскитов, их ионно-транспортные характеристики и механизм отличаются. Поскольку РП-фазы используются в качестве катодов для  $O^{2-}$ -ТОТЭ и  $H^{+}$ -ТОТЭ, понимание механизма переноса кислорода и протонов в РП-фазах может дать полезную информацию для оптимизации состава.

По сравнению с обычными перовскитами с кислорода-ионной проводимостью, оксиды с РП-структурой содержат кислородные вакансии и межузельные атомы кислорода из-за наличия слоев каменной соли (АО) в РП-структуре. Механизм переноса кислорода меняется в зависимости от условий эксплуатации и из-за изменения нестехиометрии.[43,85–87].

### 1.3.1 Кислород- ионные проводники на основе соединений с РП-структурой

Кислород-ионные проводники – важные функциональные материалы, используемые в различных устройствах, таких как твердооксидные топливные элементы, кислород-проницаемые мембраны и т. д. [88,89]. Поэтому существует большой интерес в разработке новых кислород-ионных проводников. До сих пор, в качестве кислород-ионных проводников широко используются оксиды со структурой флюорита, в частности,  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Y_2O_3$ , [90]. С другой стороны, перовскиты также привлекают большое внимание как  $O^{2-}$  проводники, например, допированный  $LaGaO_3$  считается наиболее перспективным  $O^{2-}$  проводником среди перовскитов [91].

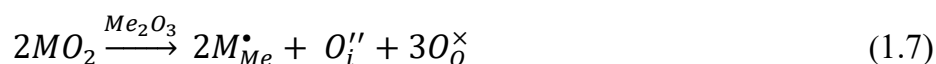
Недавно был обнаружен новый класс кислородно-ионных проводников с РП-структурой, например, оксиды на основе  $BaNdInO_4$  [92,93] и  $BaLaInO_4$  [94]. Соответствующая стратегия допирования этих типов соединений приводит к увеличению  $O^{2-}$ -ионной проводимости. В общем, существует два типа катионного допирования для фаз типа  $AA'BO_4$  с РП-структурой. Катионы с более низкой степенью окисления ( $M^{2+}$ , т.е. акцепторная легирующая примесь) встраиваются в  $A'$ - или  $B$ - подрешетку вместо катиона  $Me^{3+}$  с образованием кислородных вакансий как дефектов, компенсирующих их заряд. Этот процесс допирования можно представить в виде следующей реакции дефектообразования:



где  $M'_{Me}$  – катион  $M^{2+}$  в позиции  $Me^{3+}$ ,  $O^{\times}_O$  – атом кислорода в регулярном положении,  $V^{\bullet\bullet}_O$  – кислородная вакансия.



Допирование катионами с более высокой степенью окисления (донорная легирующая примесь  $M^{4+}$ ) приводит к образованию межузельных атомов кислорода в блоке каменной соли как показано в квазихимической реакции:



где  $M_{Me}^{\bullet}$  – катион  $M^{4+}$  в позиции  $Me^{3+}$ ,  $O_i''$  – атом кислорода, находящиеся в междоузельных позициях,  $O_O^{\times}$  – атом кислорода в регулярном положении.

Было показано, что акцепторное допирование Ca, Sr и Ba приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости  $BaLaInO_4$  [94].

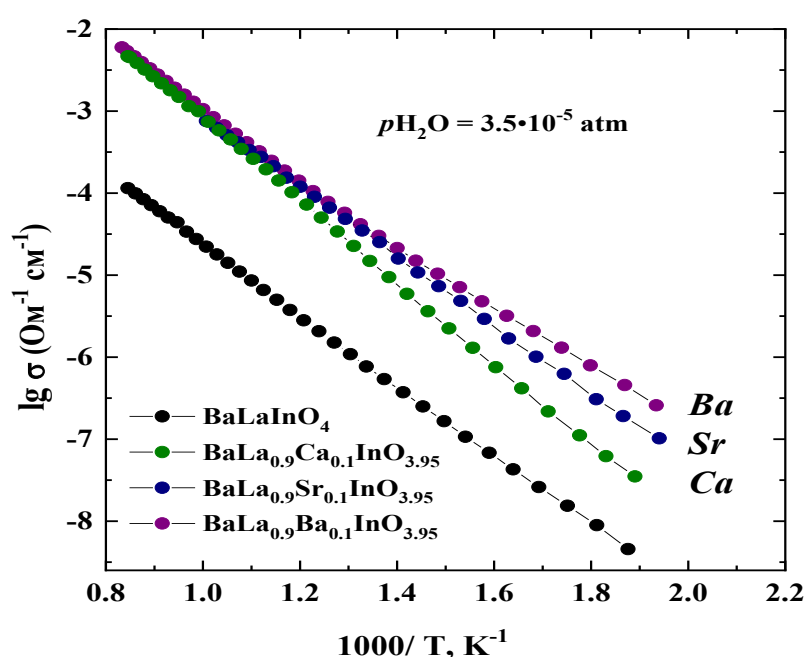


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости общей проводимости ( $pO_2 = 0.21$  атм)  $BaLaInO_4$  и  $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$  ( $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , и  $Ba^{2+}$ ) в сухом воздухе [94]

Как показано на рисунке 1.5 проводимости допированных образцов  $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$  выше, чем матричного состава  $BaLaInO_4$  на  $\sim 1.5$  порядка величины. Кислородно-ионная проводимость возрастает в ряду  $BaLa_{0.9}Ca_{0.1}InO_{3.95}$  -  $BaLa_{0.9}Sr_{0.1}InO_{3.95}$  -  $BaLa_{0.9}Ba_{0.1}InO_{3.95}$ , т.е. в порядке увеличения ионного радиуса допирующих примесей. Увеличение объема решетки и параметров решетки ослабляет связь металл-кислород и, как следствие, увеличивает подвижность кислорода, следовательно, увеличивает кислородно-ионную проводимость [94]. Увеличение кислород-ионной проводимости было описано при замещении  $Nd^{3+}$  на  $Ca^{2+}$  /  $Sr^{2+}$  /  $Ba^{2+}$  в  $BaNdInO_4$  (см. рисунок 1.6) [95].

Для данной системы оптимальным допантом являлся  $\text{Ca}^{2+}$ . Это объяснено наименьшими различиями в размерах ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ .

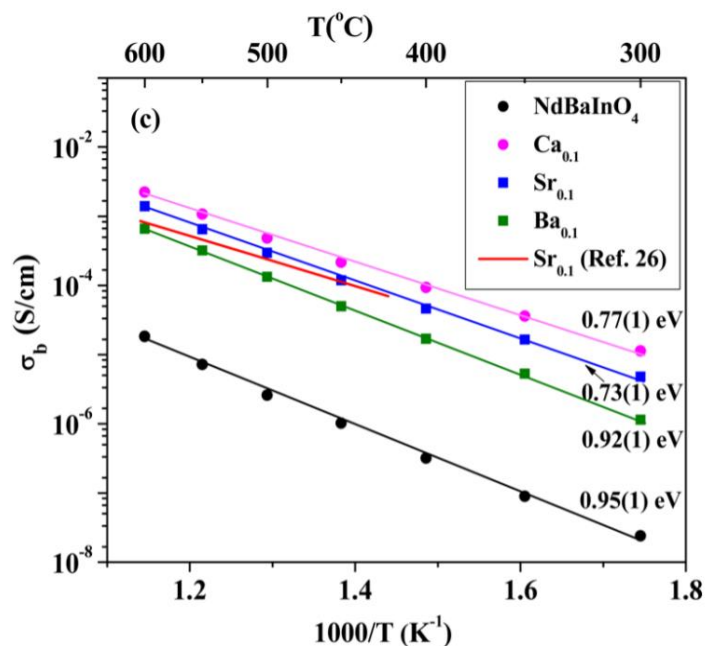


Рисунок 1.6 – Сравнение объемных проводимостей в воздухе образцов  $\text{BaNdInO}_4$ ,  $\text{BaNd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$  (Ca 0.1),  $\text{BaNd}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$  (Ba 0.1) и  $\text{BaNd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$  (Sr 0.1) при 300-600 °C [95]. Сплошная красная линия представляет данные по проводимости на постоянном токе таблетки  $\text{BaNd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$  [92].

Более того, было обнаружено, что допирование  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в узлах  $\text{In}^{3+}$  также эффективно для увеличения кислородно-ионной проводимости  $\text{BaNdInO}_4$  [96]. Донорное легирование слоистых структур  $\text{SrLaInO}_4$  также привело к увеличению кислородно-ионной проводимости [97].

Таким образом, как донорное, так и акцепторное легирование может увеличивать кислородно-ионную проводимость, поскольку фазы с РП-структурой могут реализовывать механизмы как межузельной, так и вакансионной проводимости.

### 1.3.2 Механизмы миграции кислорода в РП-структурах

В настоящее время существует три признанных механизма диффузии ионов кислорода: прямой межузельный механизм, непрямой межузельный механизм и вакансионный механизм диффузии [98]. Прямой межузельный механизм предполагает миграцию межузельных ионов в соседнюю межузельную позицию без какого-либо смещения других ионов [98]. Механизм прямой межузельной диффузии в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  был изучен путем изучения электронной структуры с использованием теории функционала

плотности (ТФП) [85], при этом, рассматривался только межузельный кислород между соседними пустотами в слое  $\text{La}_2\text{O}_{2.25}$ . Был сделан вывод о том, что механизм прямой диффузии, по-видимому, определяется релаксацией решетки и поляризуемостью кислорода. В отличие от прямого межузельного механизма, непрямой межузельный механизм может включать последовательный перенос межузельных ионов [86]. Например, использовалось молекулярно-динамическое моделирование для прогнозирования процесса диффузии кислорода в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , [87]. Как показано на рисунке 1.7, межузельный кислород замещает верхний ион кислорода из октаэдра  $\text{NiO}_6$ , и ион кислорода переходит в соседнее межузельное положение.

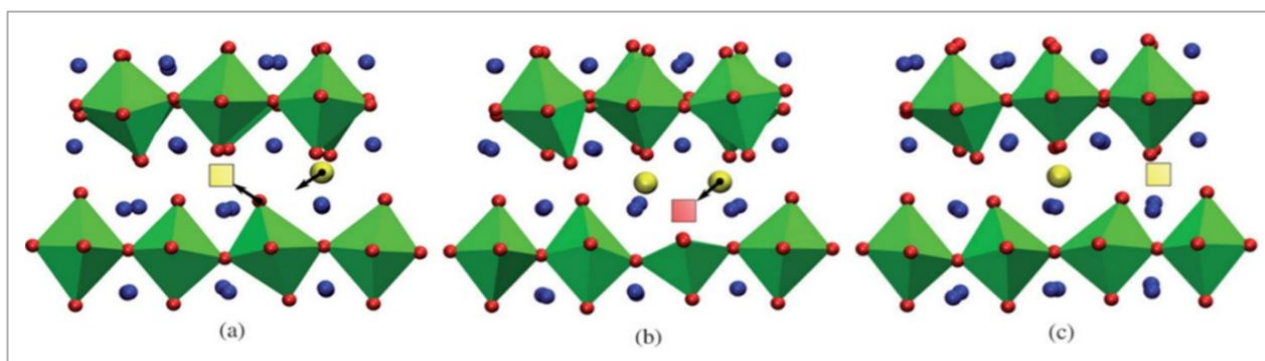


Рисунок 1.7 – Характерные снимки последовательности межузельной диффузии во время молекулярно-динамического моделирования  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.09}$  при  $T = 900$  К. Межузельные ионы кислорода и вакансии представлены желтыми сферами и квадратами соответственно [87]

Минервини и др. [99] предложили «тяги-толкай»-механизм для описания диффузии кислорода с помощью расчетов атомного моделирования и предположили, что генерация анионных дефектов Френкеля (кислородные вакансии и межузельный кислород) приводит к увеличению дополнительного содержания кислорода.

Диффузия кислорода в классических перовскитах может быть проиллюстрирована также вакансионным механизмом диффузии, где ион кислорода диффундирует, перескакивая в соседнюю вакансию [88]. Однако диффузия вакансий в РП-структурах отличается от обычных перовскита. Например, Парфитт и др. [100] изучили перенос кислорода в  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  с помощью молекулярно-динамических расчетов и обнаружили, что диффузия кислорода в  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  сильно анизотропна, происходит почти исключительно посредством щелевого механизма в плоскости  $(ab)$ , в то время как механизм переноса вакансий вдоль оси  $c$  затруднен.

Для дальнейшего понимания механизма диффузии кислорода необходимо учитывать виды миграции кислорода и пути миграции [101]. Миграция кислорода по междоузельному механизму «тяги-толкай» может реализоваться, когда междоузельный кислород проходит через интермедиатное состояние пероксид-иона [102]. Как эксперимент по рассеянию нейтронов [103], так и расчет методом молекулярной динамики [87], доказали, что ионы кислорода в перовските  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ) в основном движутся вдоль плоскости ( $ab$ ) посредством междоузельного механизма. Перенос кислорода в РП-структурах в основном осуществляется посредством междоузельных механизмов диффузии, в то время как вакансии играют меньшую роль в диффузии, даже для материалов с более низкой стехиометрией [43,104]. Например, Хуан и др. [105] дополнительно изучили активность реакции восстановления кислорода в РП-материалах и обнаружили, что именно концентрация междоузельных ионов кислорода определяет подвижность междоузельных ионов кислорода и решеточного кислорода, и, соответственно, высокую активность реакция восстановления, а не кислородные вакансии. Минервини и др. с помощью расчетных методов [99] предсказали для  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , что в междоузельной миграции участвуют ионы одновалентного и двухвалентного кислорода. Баттери и др. [106] подтвердили междоузельную миграцию кислорода в  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$ , включая миграцию видов  $\text{O}_2^{-2}$ . Ху и др. [107] с помощью (ТФП) тоже обнаружили два механизма междоузельной диффузии кислорода в материалах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ . В дополнение к предложенному непрямому междоузельному механизму также были обнаружены состояния оксид- и пероксид- ионов. На рисунке 1.8 показан механизм диффузии оксид – оксид, оксид – пероксид.

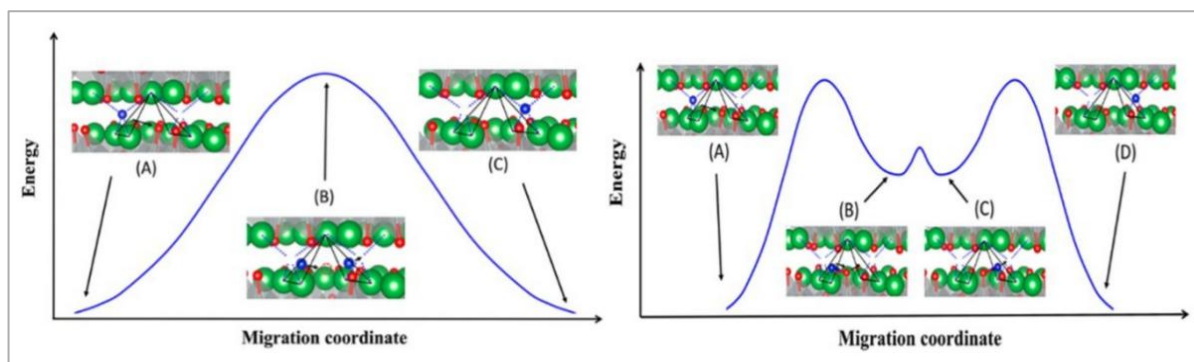


Рисунок 1.8 – Путь диффузии и энергетическая диаграмма механизма диффузии, опосредованной оксидно-оксидным междоузельным переходом (слева). Путь диффузии и распределение энергии в механизме диффузии оксида и пероксида (справа)[107]

В переходном состоянии оксидно-оксидного механизма, межузельный атом кислорода ( $O^{-2}$ ) «выталкивает» кислород наверху связи с атомом Ni, что приводит к временному образованию вакансии. Однако межузельный пероксид ( $O^{-1}$ ) связывается с верхним атомом кислорода в слое каменной соли, образуя гантель  $O_2^{-2}$ , не создавая кислородных вакансий.

Более того, транспорт кислорода имеет высокую степень анизотропии, где диффузия кислородных щелей в плоскости ( $ab$ ) обычно выше, чем в направлении  $c$ , по крайней мере, на порядок [108,109]. Например, Хуан [110] использовал метод (ТФП) для исследования двух типичных путей миграции ионов кислорода в  $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$  и рассчитал энергетические барьеры для различных направлений миграции ионов кислорода, обнаружив, что энергетический барьер для миграции ионов кислорода в направлении  $[010]$  ниже, чем в направлении  $[001]$ , что подтверждает, что миграция ионов кислорода происходит в основном в плоскости ( $ab$ ). Как показано на рисунке 1.9, максимальный энергетический барьер миграции для кислорода по пути I составляет 1.40 эВ, то есть вдоль направления  $[001]$ :  $T1 \rightarrow 2$ ,  $T2 \rightarrow 3$ ,  $T3 \rightarrow 4$  и  $T4 \rightarrow 3$ , в то время как меньшая величина энергетического барьера 0.90 эВ реализуется для диффузии кислорода по пути II ( $T1 \rightarrow 2$  и  $T2 \rightarrow 5$ ) и пути III ( $T6 \rightarrow 7$  и  $T7 \rightarrow 8$ ) в направлении  $[010]$ .

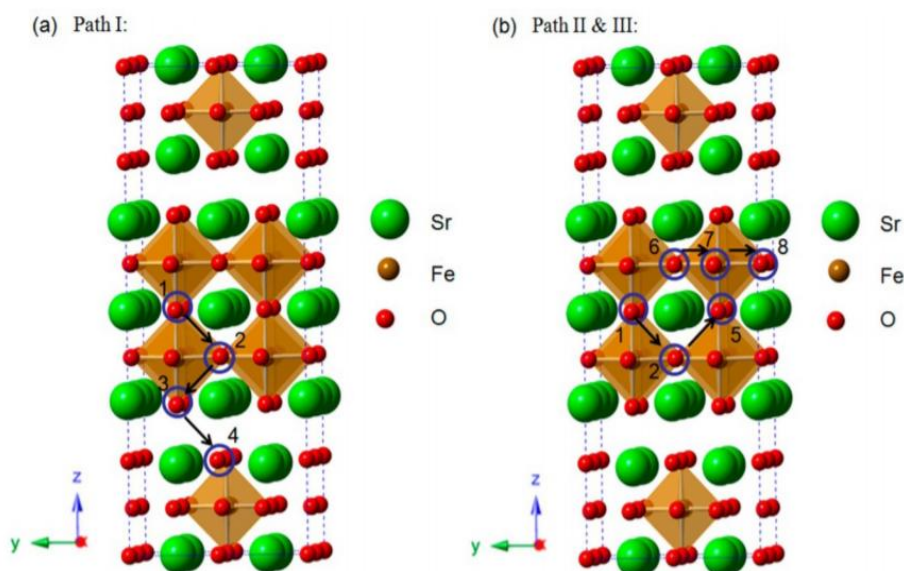


Рисунок 1.9 – Различные пути миграции ионов кислорода вдоль а)  $[001]$  и б)  $[010]$  соответственно  $[110]$

### 1.3.3 Протонные проводники на основе РП-структур

Протонные проводники находят широкое применение, как мембраны электролизеров, топливных элементов и др. [111,112].

Важно отметить, что применение протон-проводящих сложных оксидов по сравнению с кислородно-ионными проводниками, имеет ряд преимуществ. По сравнению с ТОТЭ с кислородпроводящим электролитом ( $O^{2-}$ -ТОТЭ), ТОТЭ с протон-проводящим электролитом ( $H^+$ -ТОТЭ) демонстрирует более высокую скорость преобразования топлива. Кроме того, бóльшая конкурентоспособность  $H^+$ -ТОТЭ обеспечивается возможностью работы в средних и низких температурах [113,114]. Важно также отметить, что водяной пар в  $H^+$ -ТОТЭ образуется на электроде со стороны воздуха (на стороне катода), и это позволяет избежать разбавления топлива паром [115], следовательно, увеличивает эффективность преобразования энергии [114]. В настоящее время исследования катодов для  $H^+$ -ТОТЭ в основном сосредоточены на оксидах перовскитного типа, включая простые перовскиты типа  $ABO_3$  и РП-структуры типа  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , которые также используются в качестве катода для  $O^{2-}$  ТОТЭ [116,117].

Процесс появления протонных дефектов в структуре оксида при его контакте с парами воды приводит к возникновению дефектов типа межузельного протона, что описывается следующей реакцией [118]:



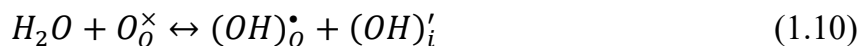
где  $H_i$  – атом водорода, находящиеся в междоузельных позициях.

В виду некоторых специфических свойств протона, таких как крайне малый радиус и масса, отсутствие электронной оболочки, низкое координационное число относительно других ионов, а также мощное притяжение к электронным оболочкам атомов, его транспорт имеет определённые особенности: протон ковалентно связан с каким-либо электроотрицательным атомом, в этом случае реализуется термоактивационный механизм транспорта. Поэтому, более корректно процесс образования протонных дефектов можно описать реакцией:



где  $(OH)_O^{\bullet}$  – гидроксильная группа в подрешётке кислорода с эффективным положительным зарядом. То есть, сложные оксиды, содержащие вакансии кислорода, могут поглощать пары воды или водорода, приобретая возможность появления протонного транспорта. Вообще обнаружение высокотемпературной протонной проводимости неразрывно связано с исследованиями кислородно-ионных проводников. Установлено, что вакансии кислорода обеспечивают кислородно-ионную проводимость в

сухой атмосфере и протонную – во влажной [119]. Для РП-структур процесс образования протонных дефектов описывается иначе [120]. Так как эти структуры изначально не содержат вакансии кислорода, диссоциативное внедрение воды (как ОН-группы) реализуется в блок каменной соли, второй протон, пришедший от молекулы воды локализуется на решеточном кислороде:



где  $(OH)_O^{\bullet}$  – гидроксильная группа в подрешётке кислорода с эффективным положительным зарядом,  $(OH)_i'$  – гидроксильная группа в блоке каменной соли с эффективным отрицательным зарядом.

Хотя, возможность инкорпорирования воды слоистыми РП-структурами была описана достаточно давно (см. пункт 1.2), но обнаружение протонной проводимости в этих структурах было сделано сравнительно недавно. Впервые протонный транспорт был описан для системы  $Pr_{1-x}M_{1+x}InO_4$  ( $M = Ba^{2+}, Sr^{2+}; x = 0, 0.1$ ) [1]. Однако, системные исследования протонного транспорта были проведены позже для соединения  $BaLaInO_4$ . Первая публикация по протонному транспорту в  $BaLaInO_4$  появилась в 2018 г. [121]. Далее в работах [94,122–124] было исследовано влияние различных типов замещений на протонный транспорт. Установлено, что такие фазы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы. В таких системах степень гидратации определяется не концентрацией вакансий кислорода, как в допированных перовскитах, а размером солевого блока, и может достигать значимых величин. Важно, что при наличии высокой концентрации протонов, такие системы демонстрируют хорошую химическую устойчивость к  $CO_2$ . Было показано, что акцепторное допирование Ca, Sr и Ba приводит к увеличению не только кислородной, но и протонной проводимости  $BaLaInO_4$  (см. рисунок 1.10) [94].

Как видно из рисунка 1.10, протонная проводимость допированных образцов выше, чем у матричного состава  $BaLaInO_4$ , и увеличивается в ряду  $Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$ . Можно предположить, что эти различия связаны с увеличением концентрации протонов в том же порядке. Также показано, что донорное легирование может увеличивать протонную проводимость образцов с РП-структурой, например, протонная проводимость образцов  $BaLaIn_{0.9}Ti_{0.1}O_{4.05}$  и  $BaLaIn_{0.9}Zr_{0.1}O_{4.05}$ , на  $\sim 0.8$  порядка выше, чем у состава  $BaLaInO_4$  [123].



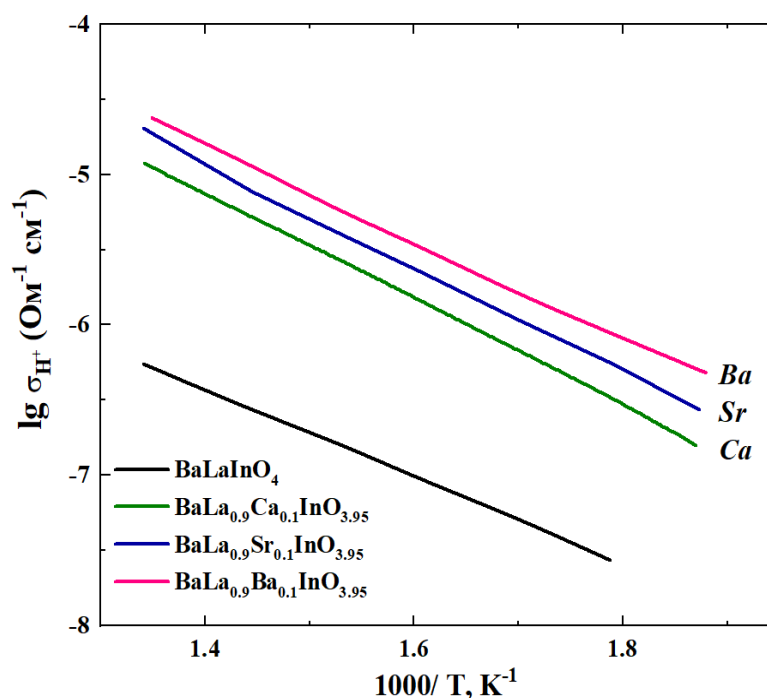


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости протонной проводимости BaLaInO<sub>4</sub> и BaLa<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>InO<sub>3.95</sub> (M = Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, и Ba<sup>2+</sup>) [94]

Протонная проводимость увеличивается в ряду BaLaInO<sub>4</sub>, BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4.10</sub>, BaLaIn<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>4.05</sub> и BaLaIn<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>4.05</sub>, из-за увеличения водопоглощения в том же порядке (см. рисунок 1.11), но σ<sub>H</sub> для BaLaIn<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>4.05</sub> немного выше, чем у BaLaIn<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>4.05</sub>. Таким образом, катионное легирование BaLaInO<sub>4</sub> позволяет значительно увеличить протонную проводимость РП-фаз. В общем, наблюдалась тенденция, что значения протонной проводимости фаз, допированных акцепторными примесями, были выше, чем проводимость образцов, допированных донорами, с той же концентрацией допирующей примеси.

В последующие годы круг протон-проводящих фаз со структурой Раддлесдена-Поппера продолжал расширяться. Так, для твердых растворов BaNd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>InO<sub>4-0.5x</sub> [125] и BaNd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>ScO<sub>4-0.5x</sub> (x = 0.1; 0.2)[126] показано, что допирование приводит к увеличению значений протонной проводимости по сравнению с недопированными образцами, причем наибольшую протонную проводимость демонстрируют составы с x = 0.2. Однако систематические исследования влияния природы и концентрации допанта на протонную проводимость для этих слоистых перовскитов не проводились.



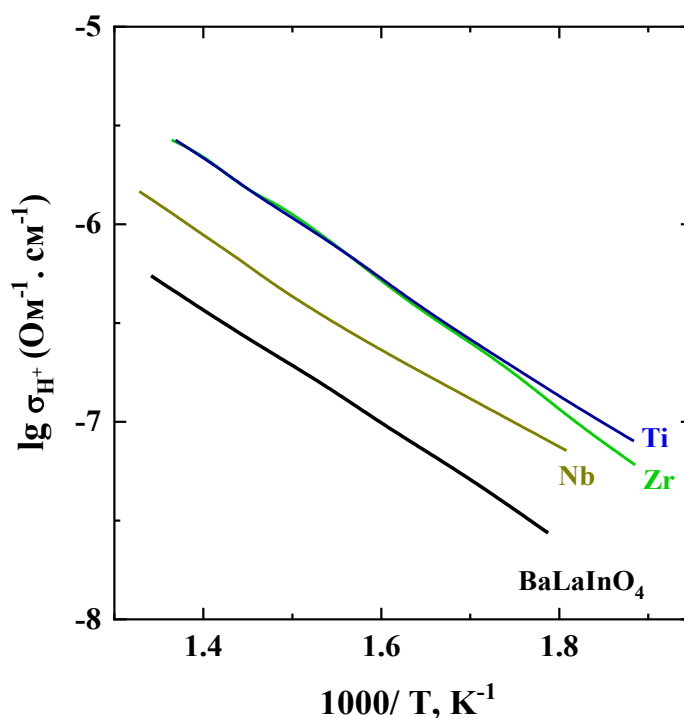


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости протонной проводимости BaLaInO<sub>4</sub>, BaLaIn<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>4.05</sub>, BaLaIn<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>4.05</sub>, BaLaIn<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>4.10</sub> [123]

Сравнение протонных проводимостей La- и Nd-содержащих индатов (BaLaInO<sub>4</sub> и BaNdInO<sub>4</sub>), допированных акцепторной примесью, показано на рисунке 1.12.

Как видно, фаза BaNd<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>InO<sub>3.95</sub> имеет более высокие значения проводимости по сравнению со значениями для более проводящего состава BaLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>InO<sub>3.95</sub>. Однако числа переноса протонов для BaNd<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>InO<sub>3.95</sub> не превышают 0.57 при низких температурах (250–475 °C). В то же время фаза BaLa<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>InO<sub>3.95</sub> характеризовалась практически полностью протонным переносом (95–98 % ниже 400 °C), несмотря на несколько более низкие значения протонной проводимости.

Таким образом, наиболее исследованными материалами с общей формулой A<sup>III</sup>LnInO<sub>4</sub> являются фазы состава BaNdInO<sub>4</sub> и BaLaInO<sub>4</sub>, которые демонстрируют смешанный дырочно-ионный характер проводимости в сухом воздухе. Акцепторное и донорное допирование приводит к существенному увеличению (до ~1.5 порядков) проводимости. Взаимодействие этих материалов с парами воды приводит к диссоциативному растворению молекул воды и локализации гидроксильных групп в слоях каменной соли и перовскитного блока. Количество поглощаемой воды увеличивается с увеличением объема элементарной ячейки и не определяется концентрацией кислородных дефектов в структуре.

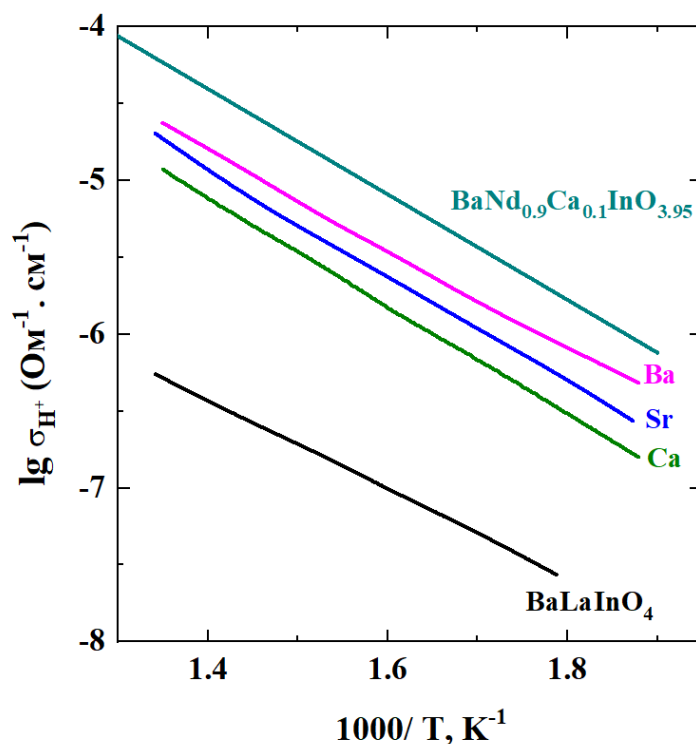


Рисунок 1.12 – Температурные зависимости протонной проводимости BaLaInO<sub>4</sub>, в сравнении с акцеторно-допированными фазами BaLa<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>InO<sub>3.95</sub> (M = Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, и Ba<sup>2+</sup>) [94] и BaNd<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>InO<sub>3.95</sub> [95]

Поглощение воды для допированных составов на основе BaLaInO<sub>4</sub> достигает 1.5 моль H<sub>2</sub>O на формульную единицу, что значительно больше, чем для известных материалов на основе перовскита. Однако концентрация протонов в структуре не является основным фактором, определяющим высокую протонную проводимость. Для слоистых перовскитов на основе BaLaInO<sub>4</sub> показано, что наличие «большого» количества легирующей примеси (> 0,1 моль) приводит к снижению подвижности протонов за счёт появления кластеров с меньшей подвижностью. Следовательно, задача создания новых высокопроводящих протонных электролитов требует комплексного подхода, включающего подбор природы и соотношения катиона-допанта в структуре.

В целом, можно заключить, что разработка протон-проводящих систем со структурой Раддлсдена-Поппера еще находится на стадии накопления экспериментального материала и фундаментальные закономерности переноса протонов для этих систем еще не установлены.

Что касается сведений о реализации протонной проводимости в РП-структурах более высокого порядка, то на момент выполнения данной работы в литературе таких данных не было.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из обзора литературных данных следует, что исследования в области материаловедения протон-проводящих сложных оксидов, являются важным аспектом для удовлетворения растущего спроса на инновационные материалы в сфере возобновляемой энергетики. Углубленное изучение связи между структурными особенностями и транспортными свойствами способствует лучшему пониманию проблемы быстрого протонного транспорта в сложных оксидах и открывает возможности для применения новых материалов, включая инновационные типы структур, которые обладают высокой ионной проводимостью, химической стабильностью и потенциальной практической применимостью.

Фазы Раддлсдена-Поппера ( $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ ) рассматриваются как перспективные кандидаты для использования в качестве протон-опроводящих материалов, благодаря их уникальной структуре, сочетающей чередующиеся перовскитные блоки и слои каменной соли. Наличие достаточно большого пространства в слоях каменной соли способствует появлению протонных дефектов с возможностью увеличения координационного числа катиона. Эти фазы также характеризуются контролируемым химическим составом (от избытка кислорода до дефицита кислорода) и способностью к быстрому ионному транспорту (как кислорода, так и протонов). Транспорт кислорода в этих материалах может осуществляться через междоузельные атомы кислорода, кислородные вакансии или по обоим механизмам одновременно.

Ранее фазам семейства Раддлсдена-Поппера с  $n=1$  как протон-проводящим системам было уделено значительное внимание исследователей. Однако фазы с более сложной слоистой структурой, например  $BaLa_2In_2O_7$  ( $n=2$ ) на момент выполнения настоящей работы не изучались с точки зрения их протонной проводимости.

В данном исследовании объектом изучения была выбрана фаза  $BaLa_2In_2O_7$ , имеющая структуру Раддлсдена-Поппера, для анализа возможности реализации кислород-ионного и протонного транспорта. Для изучения влияния дефектности на структуру и транспортные свойства  $BaLa_2In_2O_7$  было проведено исследование изовалентного замещения  $La^{3+}$  на редкоземельные элементы, а также допирование двухвалентными катионами  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . Кроме того, была изучена возможность совместного допирования катионами ( $Ca^{2+}$  и  $Ga^{3+}$ ), а также ( $Ca^{2+}$  и  $Gd^{3+}$ ) в подрешетке

лантана и индия. Для более глубокого понимания взаимосвязей между составом, структурой и свойствами была исследована зависимость структуры и транспортных характеристик  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  от концентрации допанта  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Целью данной работы** являлось установление взаимосвязи между составом, структурой и физико-химическими свойствами допированного соединения  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  со структурой Раддлсдена-Поппера.

В рамках достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез допированных фаз на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  с использованием различных стратегий:
  - изовалентное замещение  $\text{La}^{3+}$  на редкоземельные элементы;
  - акцепторное допирование двухвалентными катионами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ );
  - варьирование концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в твердом растворе  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$ ;
  - совместное допирование катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в подрешетке лантана и индия.
2. Исследование влияния природы и концентрации допантов на параметры кристаллической решетки.
3. Изучение способности синтезированных фаз к гидратации, идентификация природы кислородно-водородных групп.
4. Исследование электрических свойств (общей, кислород-ионной и протонной проводимостей) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода и паров воды.
5. Установление основных факторов, ответственных за реализацию высоких концентраций протонов и значений ионных ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) проводимостей.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

### 2.1 Твердофазный метод получения сложных оксидов

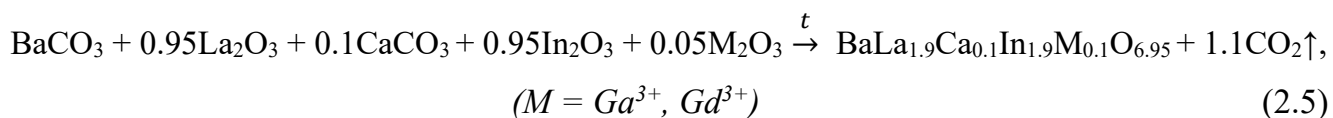
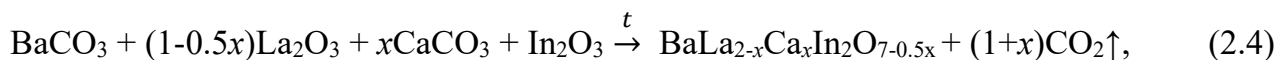
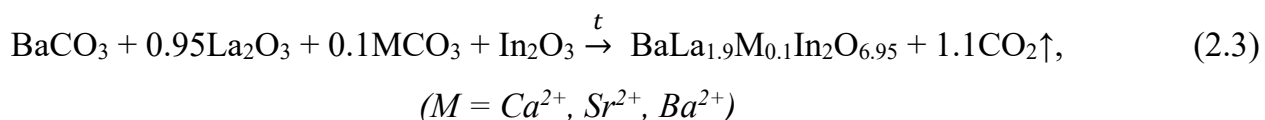
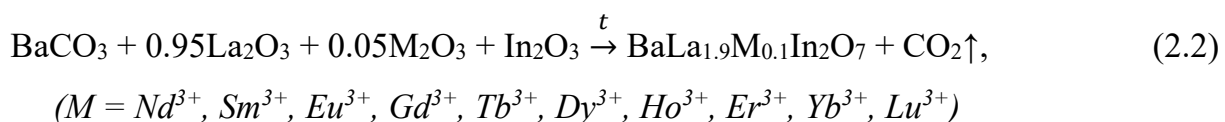
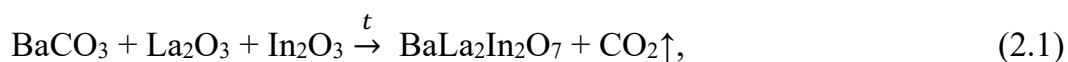
Образцы, изученные в данной работе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ),  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ), были получены твердофазным методом из предварительно прокаленных карбонатов и оксидов соответствующих металлов. Исходные соединения перед взвешиванием подвергались термообработке с целью удаления адсорбционной воды. Условия предварительной подготовки исходных компонентов представлены в таблице 2.1. Оксиды РЗЭ предварительно прокаливались для полного удаления сорбированной воды и углекислого газа.

Таблица 2.1 – Сведения о квалификации и режимах предварительной термообработки исходных веществ

| Название реактива | Химическая формула      | Квалификация реактива | Режим термообработки |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|
| Оксид лантана     | $\text{La}_2\text{O}_3$ | ЛаО-Д                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид неодима     | $\text{Nd}_2\text{O}_3$ | НО-Е                  | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид самария     | $\text{Sm}_2\text{O}_3$ | СмО-Ж                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид европия     | $\text{Eu}_2\text{O}_3$ | ЕвО-Ж                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид гадолиния   | $\text{Gd}_2\text{O}_3$ | ГдО-Д                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид тербия      | $\text{Tb}_2\text{O}_3$ | ТбО-Ж                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид диспрозия   | $\text{Dy}_2\text{O}_3$ | ДиО-И                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид гольмия     | $\text{Ho}_2\text{O}_3$ | ГоО-И                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид эрбия       | $\text{Er}_2\text{O}_3$ | ЭрО-И                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид иттербия    | $\text{Yb}_2\text{O}_3$ | ИбО-И                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид лютеция     | $\text{Lu}_2\text{O}_3$ | ЛюО-И                 | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид галлия      | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ | ос.ч. 15-2            | 1100 °С, 6 часов     |
| Оксид индия (III) | $\text{In}_2\text{O}_3$ | ос.ч. 12-3            | 600 °С, 3 часа       |
| Карбонат кальция  | $\text{CaCO}_3$         | ос.ч. 7-3             | 300 °С, 3 часа       |
| Карбонат стронция | $\text{SrCO}_3$         | ос.ч. 7-4             | 500 °С, 3 часа       |
| Карбонат бария    | $\text{BaCO}_3$         | ос.ч. 7-4             | 600 °С, 3 часа       |

После прокаливания горячий оксид лантана помещали в бюксы с притертой крышкой заранее известной массы, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Массы навесок остальных исходных веществ пересчитывали в соответствии с заданной стехиометрией относительно массы навески  $\text{La}_2\text{O}_3$ , взятой в первую очередь. Все навески брали на электронных аналитических весах ACCULAB ALC-210d4 (Германия) с точностью  $\pm 0.0001$  г. Смеси оксидов подвергали ступенчатой термообработке на воздухе с изотермическими выдержками на каждой температуре. Между стадиями термообработок производилось механическое перетирание в агатовой ступке в среде этилового спирта в течение 40 минут. Термообработку образцов проводилась на воздухе с постепенным увеличением температуры. Для всех исследуемых образцов процесс термообработки включал следующие температурные этапы: 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C и 1300 °C (для ряда образцов, что будет указано в соответствующих разделах). На каждом этапе образцы выдерживались в течение 24 часов. Минимальная температура термообработки была выбрана с учетом начала взаимодействия карбонатов согласно данным ТГ для оптимального связывания элементов. Максимальная температура термообработки была установлена на основании получения однофазного соединения, что подтверждалось рентгенофазовым анализом.

Протекающие твердофазные реакции обобщенно можно записать следующим образом:



## **2.2 Подготовка образцов для исследований**

### **2.2.1 Получение обезвоженных образцов**

Перовскитоподобные соединения могут поглощать пары воды, образуя гидратированные формы, что может влиять на результаты физико-химических исследований. Для получения дегидратированных форм образцы предварительно подвергались термообработке при контролируемом низком парциальном давлении водяного пара ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм) в соответствии со схемой: нагрев до 1000 °С с выдержкой 3 ч., охлаждение с печью. Далее образцы помещались в герметичные контейнеры и хранились в эксикаторе. Образцы использовались для проведения рентгеновских исследований.

### **2.2.2 Получение гидратированных образцов**

Для установления природы кислородно-водородных групп и проведения термогравиметрических исследований образцы предварительно гидратировали в соответствии со следующей схемой: нагрев до 1000 °С и выдержка в течение часа с последующим медленным охлаждением до 150 °С (со скоростью 1°С в минуту) в атмосфере с высоким парциальным давлением водяного пара ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм). Нижняя температура термообработки обеспечивала условия, исключающие появление адсорбционной влаги, что важно для идентификации кислородно-водородных групп, отвечающих за появление протонной проводимости, как объемного свойства фазы.

### **2.2.3 Задание и контроль влажности газов**

Исследования электропроводности проводили в атмосферах с заданной влажностью. Влажная атмосфера задавалась барботированием газа последовательно через склянки Дрекселя с 30 % раствором щелочи NaOH (для удаления углекислого газа  $\text{CO}_2$ ) и через насыщенный раствор бромид калия KBr. Парциальное давление паров воды  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в системе составляло около  $2 \cdot 10^{-2}$  атм. Сухая атмосфера задавалась пропусканием газа последовательно через реактив АСКАРИТ (для удаления  $\text{CO}_2$ ), через хлорид кальция, цеолиты и порошок оксида фосфора (V)  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Парциальное давление паров воды  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в системе поддерживалось на уровне  $\sim 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм. При измерениях проводимости в зависимости от  $p_{\text{O}_2}$  осуществляли циркуляцию газов через насыщенный раствор бромид

калия KBr или порошок оксида фосфора (V)  $P_2O_5$ . Влажность в экспериментальной установке контролировалась датчиком влажности газа HIH-4000 (Honeywell, США).

#### **2.2.4 Получение керамических образцов**

Порошковые образцы прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2-3 мм при давлении 10 МПа с использованием связующего – раствора НК в гексане, далее образцы спекали при 1200 °С в течение 24 часов. Для проведения электрических измерений торцевые поверхности таблеток шлифовали и покрывали серебряно-палладиевой пастой для создания электродов, которые припекали при 950 °С в течение 1.5 ч. Электроды представляли собой сплав 70%Ag-30%Pd и изготавливали по методике, описанной в [127].

Расчет относительной плотности керамических образцов проводили по данным плотности образцов, определенной методом гидростатического взвешивания, отнесенной к рентгенографической плотности. Для всех полученных образцов значения относительной плотности находились в пределах 80–85 %.

#### **2.3 Метод порошковой рентгеновской дифракции**

Контроль фазового состава и определение параметров элементарных ячеек осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance. Съемка дифрактограмм производилась при комнатной температуре в  $CuK_{\alpha}$ -излучении (ток 40 мА, напряжение на трубке 40 кВ) в интервале углов  $2\theta = 10^{\circ} - 90^{\circ}$  с шагом съемки  $2\theta = 0.02^{\circ}$ . Уточнение структурных параметров образцов по методу Ритвельда проводилось с помощью программного обеспечения WinPlotr (пакет программ FullProf-2019). Рентгенографические исследования были выполнены в центре коллективного пользования (ЦКП) ИЕНиМ УрФУ.

#### **2.4 Метод инфракрасной спектроскопии**

Установление наличия и природы кислородно-водородных групп в гидратированных образцах (см. пункт 2.2.2) проводили с использованием метода инфракрасной спектроскопии. Для анализа использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США), оснащённый приставкой для исследования методом диффузного отражения. ИК-спектры снимались в диапазоне 400 – 4000  $cm^{-1}$  с разрешением 0.4  $cm^{-1}$  методом диффузного отражения. Эксперименты проводились в



Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ.

## **2.5 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)**

С помощью метода СЭМ был определен химического состава, однородность распределения элементов и размеры кристаллитов образцов в сочетании с микронзондовым элементным анализом. Съемку проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma VP (Германия) с системой микроанализа Inca Energy 450 XMax 80 (Oxford Instruments), с автоэмиссионным источником электронов, в диапазоне ускоряющих напряжений от 100 В до 30 кВ, на детекторах InLens (полупровниковый детектор, характеризуется низкими энергиями детектируемых отраженных электронов <50 эВ, эффективная регистрация 3-5 эВ) и SE2 (классический детектор Эверхарта-Торнли, детектирует вторичные электроны с энергиями <500 эВ). В качестве подложки для образцов использовали углеродный скотч «Agar scientific. Adhesive carbon tape».

## **2.6 Метод термогравиметрического анализа (ТГА)**

Термогравиметрический анализ (ТГА) был использован для изучения термической стабильности фаз, а также для оценки степени гидратации. Для термогравиметрических исследований использовались термовесы Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer). Эксперименты проводились в диапазоне температур от 30 до 1000 °С в потоке влажного аргона (100 мл/мин,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) по следующему режиму:

- Быстрый нагрев со скоростью 5 °С/мин до 1000 °С;
- Выдержка в течение 1 часа;
- Медленное охлаждение (1 °С в минуту) с периодическими остановками каждые 25 °С для достижения термического равновесия.

Также ТГ анализ проводился на предварительно гидратированных образцах на термовесах TG STA 409 PC (Netzsch, Германия). Исследования проводились при нагревании в температурном интервале 25–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона.

## 2.7 Измерение электропроводности образцов

Электрические свойства образцов изучались методом импедансной спектроскопии с использованием измерителя импеданса Elins Z-1000P (ООО “Элинс”, РФ). Спектры импеданса измерялись двухконтактным методом в диапазоне частот от 100 до  $10^6$  Гц.

### 2.7.1 Измерение электропроводности при варьировании температуры

Измерения электропроводности выполнялись в режиме охлаждения образца со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$  при температурах от  $1000^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$  с шагом  $20^\circ\text{C}$ . Время выдержки при каждой температуре составляло 1 ч. Температуру вблизи образца контролировали при помощи термопары ПП, подключенной к двухканальному измерителю «Овен» ТРМ200. Электропроводность измерялась в сухом и влажном воздухе, сухом и влажном аргоне (задание и контроль влажности газов описаны в пункте 2.2.3). Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{h}{S}\right) \quad (2.6)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ );  $h$  – высота керамического образца (см);  $S$  – площадь поперечного сечения образца ( $\text{см}^2$ );  $R$  – сопротивление образца (Ом).

### 2.7.2 Измерение электропроводности при варьировании парциального давления кислорода в газовой фазе

Для изучения электрических свойств образцов при изменении парциального давления кислорода ( $p\text{O}_2$ ) использовалась изолированная система, состоящая из измерительной ячейки и блока управления  $p\text{O}_2$ . Система герметизировалась с помощью вакуумных резиновых трубок и герметичных соединений. Газ заданной влажности циркулировал по замкнутому контуру со скоростью 0.6 л/мин, которая поддерживалась ротаметром РМ-А-0.063 ГУЗ. Влажная атмосфера задавалась циркуляцией газа через насыщенный раствор бромида калия KBr ( $p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$  атм). Сухая атмосфера задавалась циркуляцией газа через порошок пентаоксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $p\text{H}_2\text{O}=3.5 \cdot 10^{-5}$  атм).

Блок задания и контроля  $p\text{O}_2$  включал электрохимический насос и датчик на основе стабилизированного диоксида циркония, а также автоматический регулятор Zirconia-M для программного управления насосом и печью на основе показаний термопары и датчика. Насос и датчик находились внутри трубчатой печи, которая разогревалась до  $600\text{--}620^\circ\text{C}$ . Регулятор Zirconia-M позволял изменять и поддерживать значения  $p\text{O}_2$  в

диапазоне от  $10^{-20}$  до 0.21 атм с точностью до 3% в пределах  $pO_2 = 0.21-10^{-5}$  атм и с менее точно определенными значениями в диапазоне  $pO_2 = 10^{-17}-10^{-20}$  атм.

Для измерений использовались условия постоянных температур и давлений кислорода с выдержкой от 2 до 4 часов в зависимости от температуры и уровня  $pO_2$ . Постоянство значений сопротивления образца свидетельствовала о достижении равновесного состояния. Эксперименты проводились в температурном диапазоне 500–900 °С с шагом ~100 °С. Управление температурой осуществлялось программируемым терморегулятором «Варта» ТП703 с точностью  $\pm 1$  °С, контроль температуры непосредственно у образца – с помощью термопары ПП, подключенной к прибору «Овен» ТРМ200. Все данные автоматически регистрировались и сохранялись в электронном виде.

## 2.8 Измерение чисел переноса методом ЭДС

Определение ионных и протонных чисел переноса проводилось методом ЭДС. Данный метод основан на измерении электродвижущей силы гальванической ячейки, в которой в качестве электролита используется образец исследуемого вещества (см. рисунок 2.1).

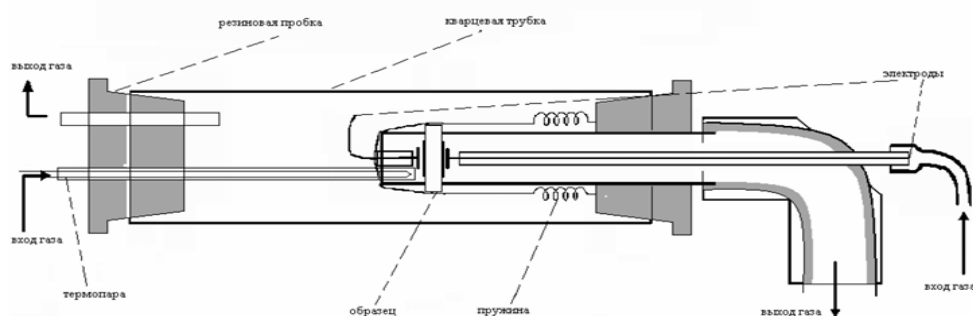


Рисунок 2.1 – Ячейка для измерения чисел переноса методом ЭДС

ЭДС электрохимической ячейки при градиенте  $pO_2$  может быть представлена как:

$$E_{\text{изм}} - E_0 = t_{\text{ион}} \cdot RT/4F \cdot \ln(pO_2''/pO_2') \quad (2.7)$$

где  $E_{\text{изм}}$  – измеренная ЭДС при градиенте  $pO_2$ ,  $E_0$  – поляризационная ЭДС без градиента  $pO_2$ ,  $t_{\text{ион}}$  – среднее по интервалу  $pO_2' - pO_2''$  суммарное число переноса ионов. Градиент  $pO_2$  задавался воздухом ( $pO_2' = 0.21$  атм) и кислородом ( $pO_2'' = 1$  атм) высокой чистоты из баллона. Регулировка потоков газов производилась с использованием ротаметров.

Если на электролит наложен градиент  $pH_2O$ , ЭДС между электродами концентрационной ячейки составляет:

$$E_{\text{изм}} - E_0 = t(\text{H}) \cdot RT/2F \cdot \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}''/P_{\text{H}_2\text{O}}') \quad (2.8)$$

Градиент  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  задавали с помощью воздуха, пропущенного через насыщенный раствор бромида калия ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$  атм) и хлорида лития LiCl ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-3}$  атм).

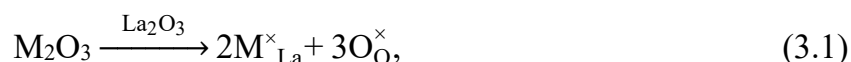
Значения парциального давления паров воды контролировали при помощи датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США). Разделение электродных пространств производилось при герметизации с помощью пасты из смеси оксида алюминия и силикатного клея.

## ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОПИРОВАННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

### 3.1 Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов

#### 3.1.1 Влияние изовалентного замещения на структурные характеристики

В настоящей работе был проведен синтез образцов номинальных составов BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и BaLa<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>). В обобщенном виде квазихимическое уравнение изовалентного допирования можно представить следующим образом:



где  $M^{\times}_{La}$  – атом металла-допанта (Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>) в кристаллографической позиции лантана,  $O^{\times}_O$  – атом кислорода в позиции кислорода. Оба катиона La<sup>3+</sup> и M<sup>3+</sup> имеют одинаковую степень окисления, поэтому замещение напрямую не вносит изменение в кислородную стехиометрию. Рисунок 3.1а демонстрирует схему изовалентного допирования с обозначением кристаллографических позиций атомов.

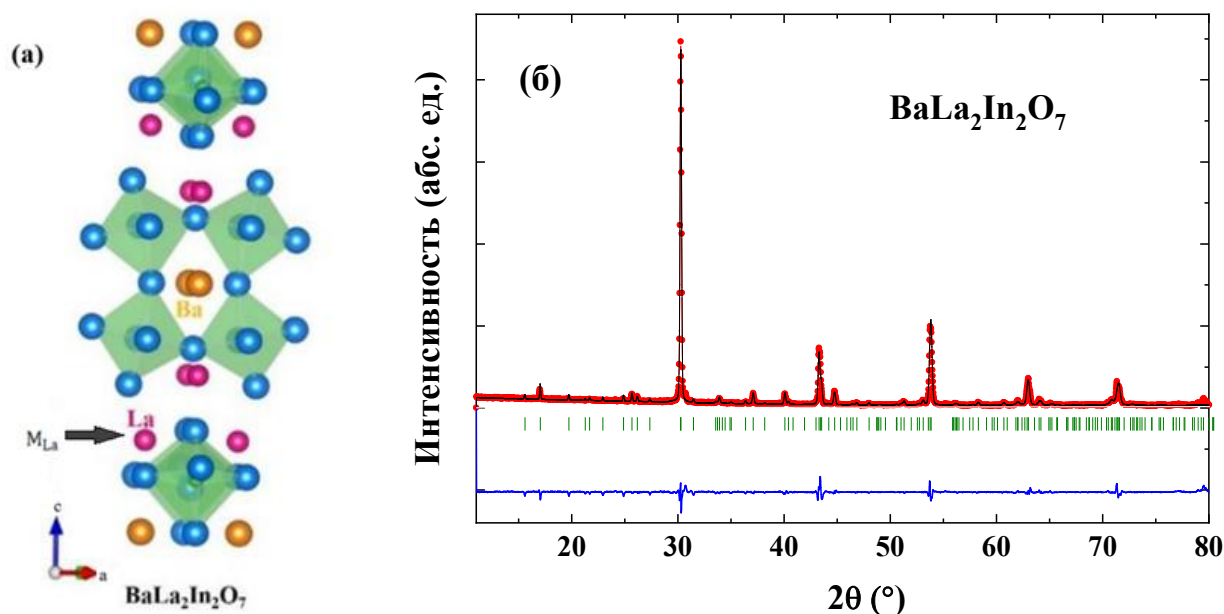


Рисунок 3.1 – Схема изовалентного допирования в структуре BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с обозначением кристаллографических позиций атомов (а); рентгенограмма образца BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (б), показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Структура недопированного образца  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  характеризуется тетрагональной сингонией с пространственной группой  $P4_2/mnm$ , параметры элементарной ячейки  $a, b = 5.914(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.846(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  имели хорошее согласие с данными, представленными в литературе [128, 129].

Образцы, допированные  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  были получены однофазными, характеризовались тетрагональной симметрией, как и недопированная фаза. Анализ рентгенограмм остальных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ , где  $\text{M} = \text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  показал наличие примесей. Даже после дополнительной термообработки при  $1300^\circ\text{C}$  образцы содержали примеси. Примеры рентгенограмм, обработанных структурным методом, представлены на рисунке 3.2.

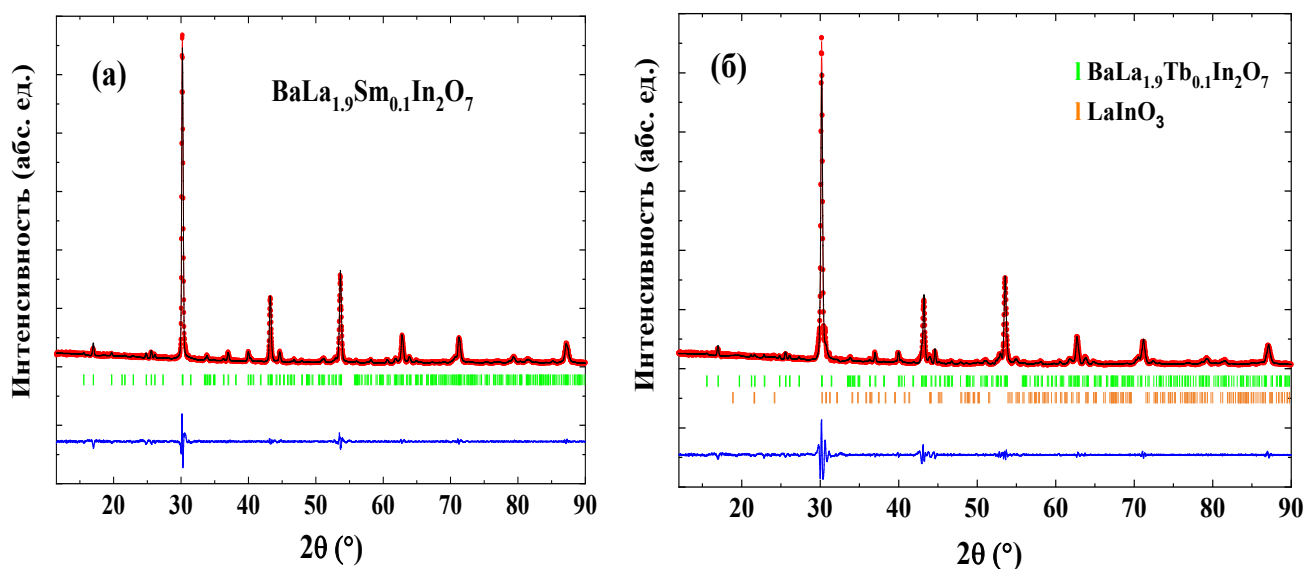


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (б). Полнопрофильный анализ с примесной фазой  $\text{LaInO}_3$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Таким образом, образцы с допантами меньшего размера, такими как  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  не являются однофазными, их фазовый состав представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Фазовый состав образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ,  $\text{M} = \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$ .

| $M$              | Фазовый состав                                                                            |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Tb}^{3+}$ | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7, \text{LaInO}_3$                                      |
| $\text{Dy}^{3+}$ | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7, \text{LaInO}_3, \text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ |
| $\text{Ho}^{3+}$ | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7, \text{LaInO}_3$                                      |
| $\text{Er}^{3+}$ | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7, \text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$                 |
| $\text{Yb}^{3+}$ | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7, \text{LaInO}_3, \text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ |
| $\text{Lu}^{3+}$ | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7, \text{LaInO}_3, \text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ |

Полученные в ходе анализа рентгеновских данных значения параметров элементарных ячеек однофазных образцов представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.3.

Таблица 3.2 – Параметры и объемы элементарных ячеек образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ )

| Образец                                                 | $a, b$ (Å) | $c$ (Å)   | $\chi^2$ | $V$ (Å <sup>3</sup> ) |
|---------------------------------------------------------|------------|-----------|----------|-----------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$                    | 5.914(9)   | 20.846(5) | 3.15     | 729.336(5)            |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ | 5.912(4)   | 20.861(8) | 2.39     | 729.255(0)            |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ | 5.917(4)   | 20.885(4) | 1.97     | 731.315(3)            |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ | 5.919(4)   | 20.870(1) | 2.19     | 731.273(6)            |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ | 5.912(6)   | 20.847(5) | 2.30     | 728.802(9)            |

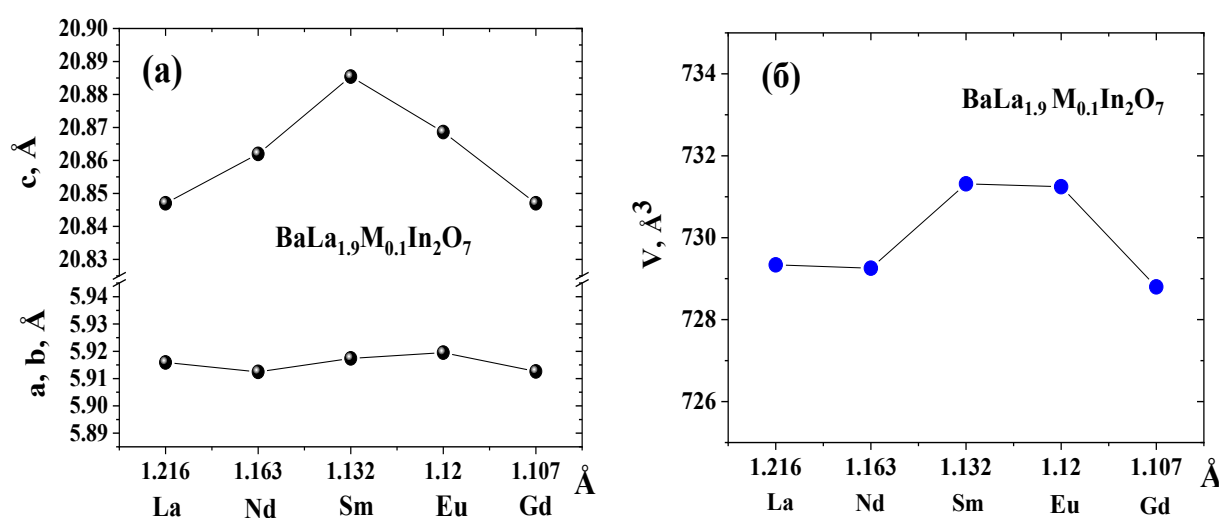


Рисунок 3.3 – Зависимости параметров (а) и объема (б) элементарной ячейки от радиуса допанта для фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ )

Как видно, замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  на ионы  $\text{M}^{3+}$  приводит к изменению параметров элементарной ячейки. С уменьшением ионного радиуса допанта (в ряду  $\text{Nd}^{3+} - \text{Sm}^{3+} - \text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ ), ( $r \text{La}^{3+} = 1.216 \text{ \AA}$ ,  $r \text{Nd}^{3+} = 1.163 \text{ \AA}$ ,  $r \text{Sm}^{3+} = 1.132 \text{ \AA}$ ,  $r \text{Eu}^{3+} = 1.120 \text{ \AA}$ ,  $r \text{Gd}^{3+} = 1.107 \text{ \AA}$ , координационное число IX [130]) параметр  $a$  практически не меняется, в то время как параметр  $c$  меняется немонотонно: увеличивается от  $\text{La}^{3+}$  к  $\text{Sm}^{3+}$  и далее уменьшается. В случае допирования  $\text{Nd}^{3+}$ , который имеет радиус, близкий к радиусу атома La, объем элементарной ячейки близок к значению для недопированной фазы, но при введении допантов с наибольшей разницей в значениях ионных радиусов различия объемов элементарной ячейки увеличиваются. В этой тенденции проявляется свойство двуслойных РП-структур, как невозможность значимого уменьшения размеров блока каменной соли.

В структуре соединения  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  заселяют две позиции  $4f$  и  $8j$ , то есть, центры кислородных полиэдров с координационным числом 12 (кубооктаэдры  $\text{AO}_{12}$ ) и 9 (тетрагональные искаженные антипризмы  $\text{AO}_9$ ). Характер распределения атомов бария и лантана между кристаллографическими позициями  $4f$  и  $8j$  изучался в [128]. Было установлено упорядоченное распределение атомов бария и лантана в  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  с локализацией атомов бария только в кубооктаэдрических пустотах перовскитного блока, а атомов лантана только в полиэдрах  $\text{LaO}_9$  в блоке каменной соли. То есть, такая тенденция обусловлена стремлением относительно меньших атомов лантана заселять меньшие по размерам полиэдры  $\text{AO}_9$ . Отметим, что из девяти атомов кислорода полиэдра  $\text{LaO}_9$  два атома кислорода расположены на значительно больших расстояниях от атома лантана, чем остальное, поэтому координационное число атомов лантана можно рассматривать как  $7 + 2$  [128]. Полученные структурные параметры для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  приведены в таблице 3.3

Таблица 3.3 – Структурные параметры для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  ( $R_p = 4.31$ ,  $\chi^2 = 1.73$ ).

| Атом | Позиция | Коэффициент заполнения | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ |           |           |
|------|---------|------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|
|      |         |                        | $x$                                  | $y$       | $z$       |
| Ba   | $4f$    | 1                      | 0.2483(1)                            | 0.2483(1) | 0         |
| La   | $8j$    | 1                      | 0.2687(4)                            | 0.2687(4) | 0.1851(3) |
| In   | $8j$    | 1                      | 0.2590(0)                            | 0.2590(0) | 0.4002(2) |
| O1   | $4g$    | 1                      | 0.806(1)                             | 0.193(3)  | 0         |
| O2   | $8j$    | 1                      | 0.183(4)                             | 0.183(4)  | 0.291(1)  |
| O3   | $8h$    | 1                      | 0                                    | 0.5       | 0.095(2)  |
| O4   | $4e$    | 1                      | 0                                    | 0         | 0.126(1)  |
| O5   | $4e$    | 1                      | 0                                    | 0         | 0.382(1)  |



Ранее было показано, что при уменьшении размеров катионов  $\text{Ln}^{3+}$ , например, в соединениях  $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ) наблюдается переход от упорядоченного к статистическому расположению катионов в полиэдрах  $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$  и  $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_{12}$  [131]. Таким образом, изменение в геометрических характеристиках катионов приводит к различному расположению катионов между полиэдрами  $\text{AO}_9$  и  $\text{AO}_{12}$ . К сожалению, проблемы, связанные с выявлением зависимости степени упорядочения катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  от природы атома-допанта не нашли должного отражения в научной литературе. Наиболее системные исследования позиционного упорядочения катионов выполнены для фаз состава  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ), где были выявлены аналогичные тенденции [132].

Таким образом, в  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  при допировании может происходить перераспределение катионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  между блоками перовскита и каменной соли, что приводит к изменению степени упорядочения и локальной структуры, и влечет немонотонное изменение параметров. То есть, при замещении  $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+}$  увеличивается концентрация бария в блоке каменной соли, и происходит увеличение размера ячейки. При увеличении различий в размерах  $\text{M}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  уже сказывается тенденция общего уменьшения межплоскостных расстояний и параметр  $c$  (и, соответственно, объем элементарной ячейки) несколько уменьшается.

Пример результатов расчета структурных параметров для  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ , с учетом возможного перераспределения катионов, представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Структурные параметры для  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $R_p = 4.96$ ,  $\chi^2 = 3.90$ ).

| Атом      | Позиция | Коэффициент заполнения | $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ |           |           |
|-----------|---------|------------------------|---------------------------------------------------------|-----------|-----------|
|           |         |                        | $x$                                                     | $y$       | $z$       |
| Ba (1)    | $4f$    | 0.75                   | 0.2571(8)                                               | 0.2571(8) | 0         |
| La/Sm (1) | $4f$    | 0.25                   | 0.2571(8)                                               | 0.2571(8) | 0         |
| Ba (2)    | $8j$    | 0.25                   | 0.2725(7)                                               | 0.2725(7) | 0.1852(0) |
| La/Sm (2) | $8j$    | 0.75                   | 0.2725(7)                                               | 0.2725(7) | 0.1852(0) |
| In        | $8j$    | 1                      | 0.2581(6)                                               | 0.2581(6) | 0.3996(8) |
| O(1)      | $4g$    | 1                      | 0.78200                                                 | -0.78200  | 0         |
| O(2)      | $8j$    | 1                      | 0.1925(0)                                               | 0.1925(0) | 0.2917(0) |
| O(3)      | $8h$    | 1                      | 0                                                       | 0.5       | 0.1157(0) |
| O(4)      | $4e$    | 1                      | 0                                                       | 0         | 0.1304(0) |
| O(5)      | $4e$    | 1                      | 0                                                       | 0         | 0.41400   |

3D визуализация кристаллической структуры полученной фазы представлена на рисунке 3.4 с использованием программного обеспечения VESTA [133]. Как видно (см. рисунок 3.4), происходит перераспределение катионов  $Ba^{2+}$  и  $La^{3+}$  между позициями  $4f$  и  $8j$ , то есть, между перовскитными блоками и слоями каменной соли.

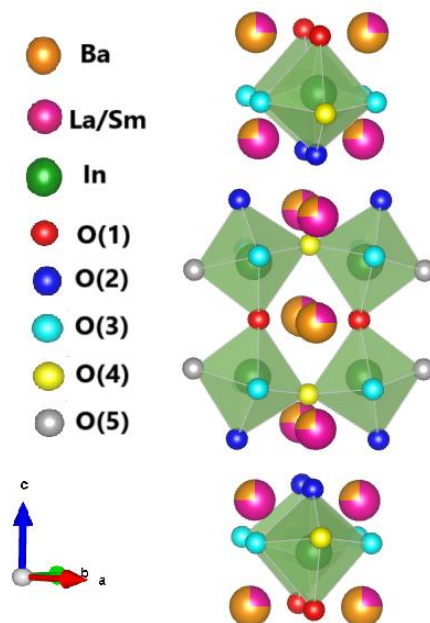


Рисунок 3.4 – Кристаллическая структура  $BaLa_{1.9}Sm_{0.1}In_2O_7$  с обозначением кристаллографических позиций атомов

На основе полученных данных были рассчитаны длины связей М–О образцов  $BaLa_2In_2O_7$  и  $BaLa_{1.9}Sm_{0.1}In_2O_7$  (см. таблицу 3.5).

Таблица 3.5 – Длины связей для образцов  $BaLa_2In_2O_7$  и  $BaLa_{1.9}Sm_{0.1}In_2O_7$

| Связь                 | $BaLa_2In_2O_7$ (d, Å) | $BaLa_{1.9}Sm_{0.1}In_2O_7$ (d, Å) |
|-----------------------|------------------------|------------------------------------|
| Антипризма $AO_9$     |                        |                                    |
| Ba /La–1 O(2)         | 2.32(2)                | 2.32(2)                            |
| Ba /La –2 O(2)        | 2.51(8)                | 2.54(0)                            |
| Ba /La –1 O(4)        | 2.56(3)                | 2.55(2)                            |
| Ba /La –2 O(3)        | 2.81(3)                | 2.55(3)                            |
| Ba /La –1 O(5)        | 2.38(9)                | 2.81(2)                            |
| Ba /La –2 O(2)        | 3.50(9)                | 3.47(3)                            |
| Кубооктаэдр $AO_{12}$ |                        |                                    |
| Ba /La –2 O(1)        | 2.63(5)                | 2.82(2)                            |

| Продолжение таблицы 3.5 – Длины связей для образцов $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ и $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ |         |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|
| Ba /La –4 O(3)                                                                                                                                     | 2.88(3) | 3.19(6) |
| Ba /La –2 O(5)                                                                                                                                     | 3.23(6) | 2.71(1) |
| Ba /La –2 O(1)                                                                                                                                     | 3.31(5) | 3.11(5) |
| Ba /La –2 O(4)                                                                                                                                     | 3.35(0) | 3.46(9) |
| Октаэдр $\text{InO}_6$                                                                                                                             |         |         |
| In–1 O(4)                                                                                                                                          | 2.08(9) | 2.11(9) |
| In–2 O(3)                                                                                                                                          | 2.09(5) | 2.11(7) |
| In–1 O(1)                                                                                                                                          | 2.11(7) | 2.10(2) |
| In–1 O(5)                                                                                                                                          | 2.19(9) | 2.18(1) |
| In–1 O(2)                                                                                                                                          | 2.36(1) | 2.32(0) |

Для выявления возможных структурных изменений, вызванных взаимодействием исследуемых образцов с молекулами воды (то есть, при гидратации), были проведены рентгеновские исследования гидратированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ . Рентгенофазовый анализ всех изученных образцов показал отсутствие гидролизного разложения как для матричного соединения  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , так и для допированных фаз, и сохранение типа кристаллической структуры, как для обезвоженных форм образцов. На рисунке 3.5 представлен пример обработки рентгенограммы для фазы  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Параметры элементарных ячеек для гидратированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ) представлены в таблице 3.6. Анализ полученных данных показывает, что для всех гидратированных фаз наблюдается отчётливая тенденция к увеличению параметров решётки и, соответственно, объёма элементарной ячейки по сравнению с обезвоженными формами. Такое поведение связано с внедрением молекул воды в структуру сложного оксида.

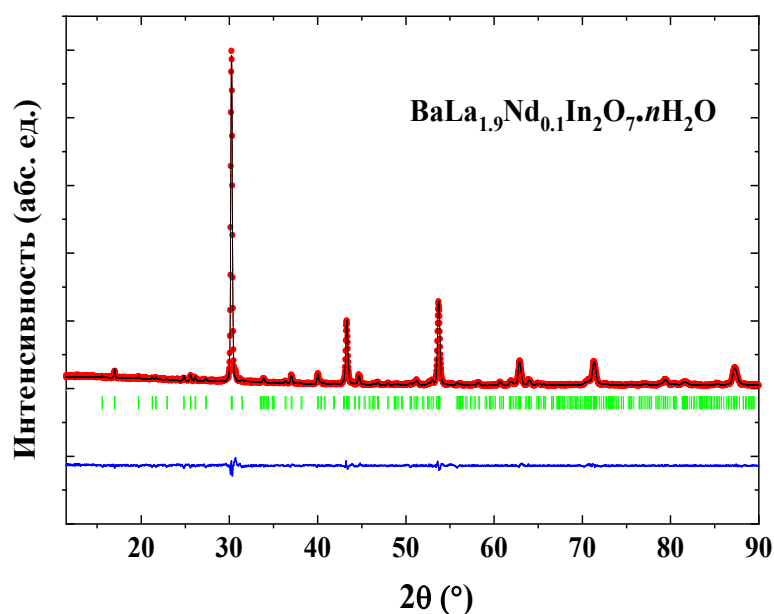


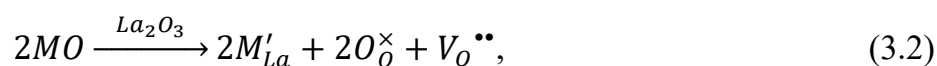
Рисунок 3.5 – Рентгенограмма гидратированного образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Таблица 3.6 – Параметры и объемы элементарных ячеек гидратированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

| Образец                                                                           | $a, b$ (Å) | $c$ , (Å) | $\chi^2$ | Объем ячейки, (Å <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|----------|---------------------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                    | 5.919334   | 20.879417 | 3.33     | 731.574(8)                      |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.912(9)   | 20.871(5) | 2.01     | 729.717(4)                      |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.922(0)   | 20.890(5) | 3.01     | 732.634(1)                      |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.922(6)   | 20.880(1) | 2.34     | 732.415(2)                      |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.914(8)   | 20.850(8) | 2.04     | 729.467(2)                      |

### 3.1.2 Влияние акцепторного допирования на структурные характеристики

Кроме изовалентного допирования, в работе было проведено акцепторное допирование в подрешетке лантана ионами щелочноземельных металлов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ), а также в широком концентрационном интервале  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ). В обобщённой форме квазихимическое уравнение, описывающее механизм акцепторного допирования, выражается следующим образом:



где  $M'_{La}$  – атом металла-допанта ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) в кристаллографической позиции лантана,  $O_O^\times$  – атом кислорода в позиции кислорода,  $V_O^{\bullet\bullet}$  – кислородная вакансия.

Рисунок 3.6 демонстрирует схему акцепторного допирования с обозначением кристаллографических позиций атомов и вероятным местоположением образующейся кислородной вакансии.

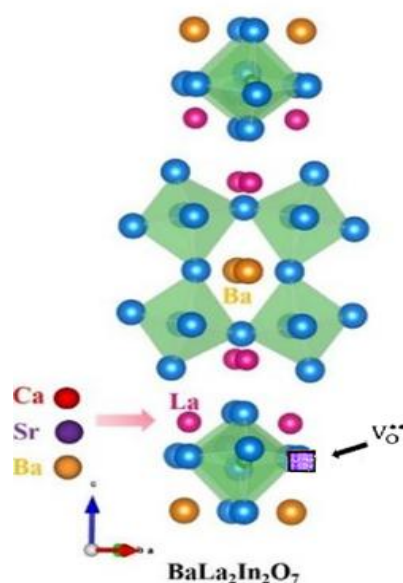


Рисунок 3.6 – Схема акцепторного замещения в структуре  $BaLa_2In_2O_7$  с обозначением кристаллографических позиций атомов

По данным РФА, исследуемые сложные оксиды  $BaLa_{1.9}M_{0.1}In_2O_{6.95}$  ( $M = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) получены однофазными и характеризуются тетрагональной сингонией кристаллографической группы  $P4_2/mnm$ , аналогично недопированному образцу. На рисунке 3.7 в качестве примера представлены результаты обработки рентгенограммы для образца состава  $BaLa_{1.9}Ba_{0.1}In_2O_{6.95}$ .

Также был проведен рентгенофазовый анализ для образцов  $BaLa_{2-x}Ca_xIn_2O_{7-0.5x}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ). Результаты анализа показали, что образцы  $x \leq 0.10$  являются однофазными. Их структура может быть охарактеризована той же группой симметрии, что и для недопированного состава. Образцы составов  $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40$  и  $0.50$  содержали примеси даже после дополнительной термообработки при  $1300^\circ C$ . Их фазовый состав приведен в таблице 3.7. Таким образом, область гомогенности твердого раствора  $BaLa_{2-x}Ca_xIn_2O_{7-0.5x}$  ограничена составом  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_2O_{6.95}$ . В качестве примера на рисунках 3.8 показаны рентгенограммы с уточнением по методу Ритвельда для образцов составов  $x = 0.05$  и  $0.30$ .

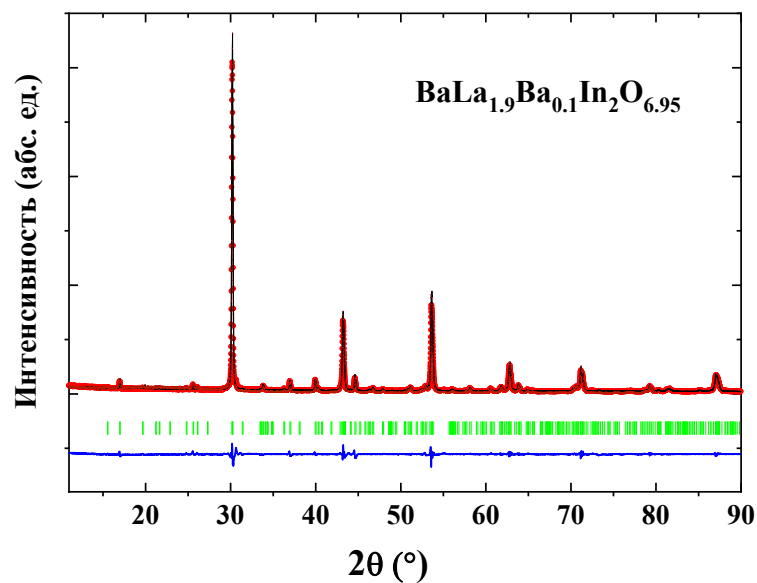


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Таблица 3.7 – Фазовый состав образцов  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.5$ )

| $x$                    | Фазовый состав                                                                 |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 0.15                   | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , $\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$ |
| 0.20                   | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , $\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$ |
| $0.25 \leq x \leq 0.5$ | $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , $\text{CaO}$                            |

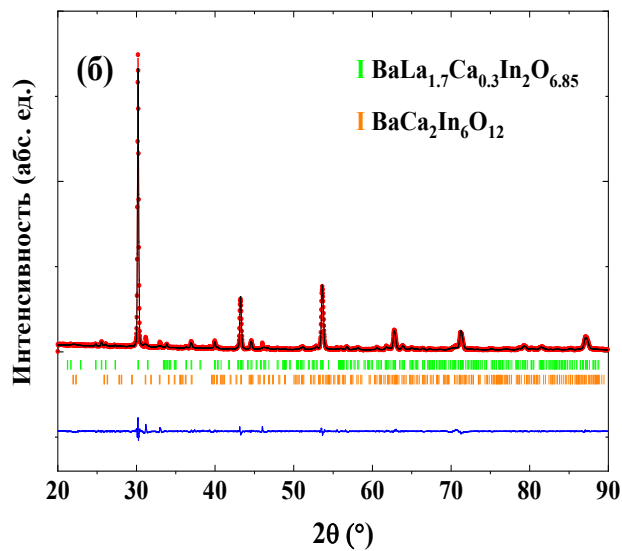
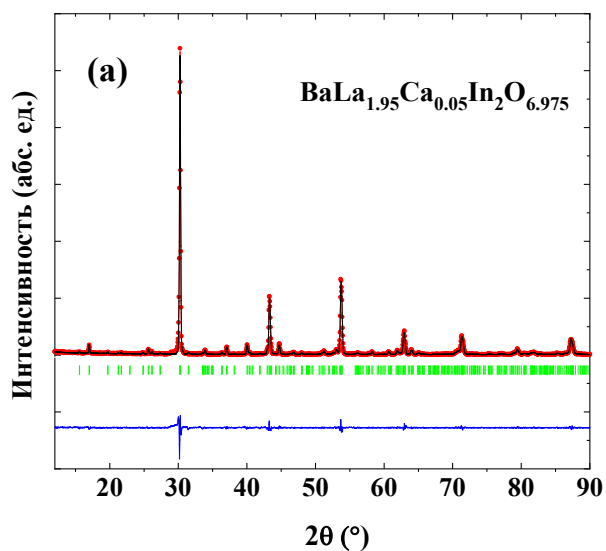


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы образцов  $\text{BaLa}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{In}_2\text{O}_{6.975}$  (а) и  $\text{BaLa}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{In}_2\text{O}_{6.85}$  (б). Полнопрофильный анализ с примесной фазой  $\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$ .

Значения параметров элементарных ячеек, полученные на основе анализа рентгеновских данных для образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ), приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Параметры и объемы элементарных ячеек образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$

| Образец                                                      | $a, b$ (Å) | $c$ (Å)   | $\chi^2$ | Объем ячейки, (Å <sup>3</sup> ) |
|--------------------------------------------------------------|------------|-----------|----------|---------------------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$                         | 5.914(9)   | 20.846(5) | 3.15     | 729.336(5)                      |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ | 5.910(6)   | 20.858(7) | 3.10     | 728.702(7)                      |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ | 5.916(3)   | 20.870(4) | 2.26     | 730.518(3)                      |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ | 5.921(0)   | 20.881(3) | 2.30     | 732.051(1)                      |

Как видно, замещение ионов  $\text{La}^{3+}$  на ионы  $\text{M}^{2+}$  приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки при замещении на щелочноземельный элемент большего размера по сравнению с  $\text{La}^{3+}$  в ряду  $\text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$  ( $r\text{Ca}^{2+} = 1.18$  Å,  $r\text{Sr}^{2+} = 1.31$  Å,  $r\text{Ba}^{2+} = 1.47$  Å,  $r\text{La}^{3+} = 1.216$  Å, кч IX [130]). Соответственно, для состава  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  наблюдается заметное увеличение параметров решетки, что обусловлено значительной разницей в ионных радиусах  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . С кристаллографической точки зрения, кальций по размеру меньше, но ближе к лантану, и для  $\text{Ca}^{2+}$ -допированного образца наряду с увеличением параметра  $c$  наблюдалось некоторое уменьшение параметра  $a$ , объемы элементарных ячеек при этом остаются относительно близкими. Наблюдаемое уменьшение параметра  $a$  можно объяснить, с одной стороны, появлением в структуре вакансий кислорода (уравнение 3.2), характеризующихся меньшим размером относительно ионов кислорода [134], с другой стороны, меньшим радиусом  $\text{Ca}^{2+}$ . Напротив, параметр  $c$  увеличился по сравнению с недопированной фазой, что указывает на расширение элементарной ячейки вдоль направления  $c$  (см. рисунок 3.6). Следует отметить, что аналогичное явление, связанное с расширением расстояний при легировании кальцием, было ранее получено для допированных фаз на основе соединения  $\text{BaLaInO}_4$  с РП-структурой, содержащей один перовскитный блок [94]. Хотя в данной статье не было дано объяснение полученным данным, но мы предполагаем, что, как и в случае допирования ионами  $\text{M}^{3+}$  при допировании ионом меньшего размера наблюдается инверсия катионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ .

Анализ рентгеновских данных, полученных для твердого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$ , показал, что с увеличением  $x$  происходит уменьшение параметра  $a$  и увеличение параметра  $c$  (см. таблицу 3.9).

Таблица 3.9 – Параметры элементарных ячеек, уточненные методом Ритвельда, для фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ )

| Образец                                                         | $a, b$ (Å) | $c$ (Å)   | $\chi^2$ | Объем элементарной ячейки (Å <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------------------------------------|------------|-----------|----------|---------------------------------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$                            | 5.914(9)   | 20.846(5) | 3.15     | 729.336(5)                                  |
| $\text{BaLa}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{In}_2\text{O}_{6.975}$ | 5.911(7)   | 20.851(7) | 2.90     | 728.729(3)                                  |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$    | 5.910(6)   | 20.858(7) | 3.10     | 728.702(7)                                  |

Анализ результатов рентгенографического анализа гидратированных фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) подтвердил отсутствие гидролизного разложения и сохранение типа кристаллической структуры. Пример обработки рентгенограмм приведен для состава  $\text{BaLa}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{In}_2\text{O}_{6.975} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (см. рисунок 3.9).

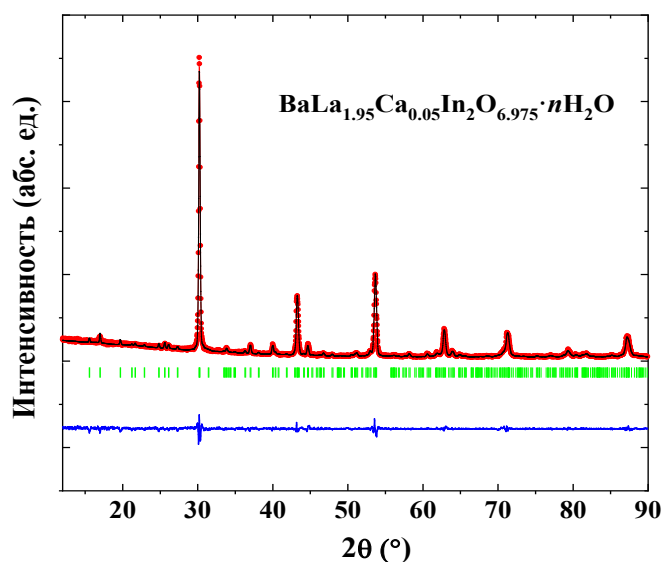


Рисунок 3.9 – Рентгенограмма гидратированного образца  $\text{BaLa}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{In}_2\text{O}_{6.975} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Параметры элементарных ячеек для гидратированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) и  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) представлены в таблице 3.10 и на рисунке 3.10, соответственно. Для гидратированных фаз наблюдалось увеличение параметров  $a$  и  $c$ , и увеличению объема элементарной ячейки при гидратации (то есть, по сравнению с осушенными образцами). С ростом концентрации допанта ( $x$ ) наблюдалась тенденция уменьшения параметров решетки.



Таблица 3.10 – Уточненные методом Ритвельда параметры элементарных ячеек для гидратированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{6.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )

| Образец                                                                               | $a, b$ (Å) | $c$ (Å)   | $\chi^2$ | Объем элементарной ячейки (Å <sup>3</sup> ) |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|----------|---------------------------------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7\cdot n\text{H}_2\text{O}$                         | 5.919334   | 20.879417 | 3.33     | 731.574(8)                                  |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.917(6)   | 20.874(1) | 2.59     | 730.970(0)                                  |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.919(8)   | 20.878(7) | 1.20     | 731.674(9)                                  |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.919(2)   | 20.908(7) | 1.35     | 732.56530                                   |

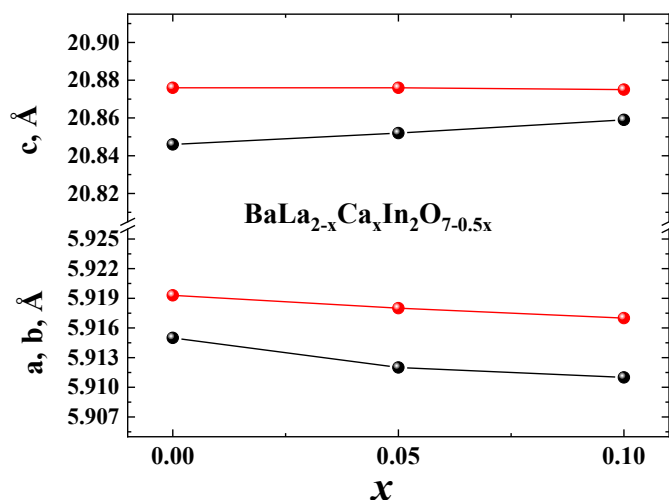


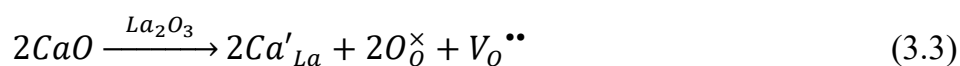
Рисунок 3.10 – Зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  от концентрации допанта для сухих (черные линии) и гидратированных образцов (красные линии)

На основании представленных данных можно сделать вывод, что допирование ионами металлов меньшего размера по сравнению с лантаном приводит к нарушению упорядоченного расположения  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Если в матричной структуре  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  наблюдалась предпочтительная заселенность полиэдров  $\text{AO}_{12}$  большими по размеру катионами бария, а полиэдров  $\text{AO}_9$  – лантаном, то при введении в  $\text{La}^{3+}$ -подрешетку допанта, по мере уменьшения радиуса редкоземельного катиона-допанта увеличивается заселенность полиэдров  $\text{AO}_9$  большими катионами бария. В результате действия нескольких факторов – уменьшения радиуса редкоземельного катиона-допанта и увеличения заселенности барием блока каменной соли, параметры элементарной ячейки меняются немонотонно в зависимости от размеров редкоземельного катиона-допанта.

### 3.1.3 Влияние совместного допирования на структурные характеристики

В предыдущих разделах работы мы обсуждали влияние на структуру  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  изовалентных и акцепторных примесей в А-подрешетке. Для более глубокого понимания взаимосвязей между составом и структурой, было проведено совместное допирование катионами изовалентных примесей в подрешетке индия ( $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{Gd}^{+3}$ ) и акцепторной ( $\text{Ca}^{2+}$ ) в подрешетке лантана  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{Gd}^{+3}$ ).

В обобщенном виде квазихимические уравнения, описывающие механизм допирования, записываются следующим образом:



где  $\text{M}_{\text{In}}^\times$  – атом металла-допанта (Ga, Gd) в кристаллографической позиции индия,  $\text{O}_\text{O}^\times$  – атом кислорода в позиции кислорода,  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  – кислородная вакансия.

Рисунок 3.11 демонстрирует схему совместного допирования с обозначением кристаллографических позиций атомов и вероятным местоположением образующейся кислородной вакансии.

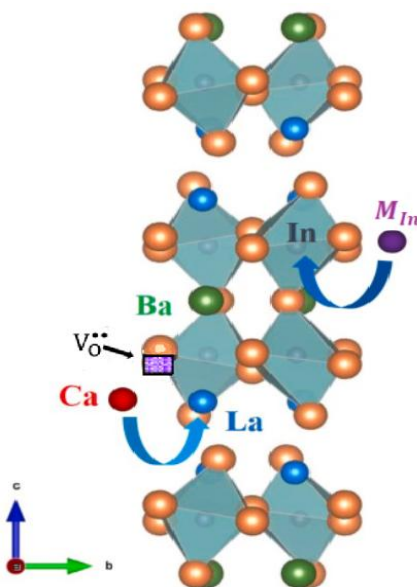


Рисунок 3.11 – Схема совместного допирования замещения в структуре  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  с обозначением кристаллографических позиций атомов

Методом твердофазного синтеза получены фазы состава  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ). Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы являются

однофазными, характеризуются тетрагональной симметрией с пространственной группой  $P4_2/mnm$ , аналогично недопированному  $BaLa_2In_2O_7$ . На рисунке 3.12 в качестве примера представлены результаты обработки рентгеновских данных для образца состава  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}Ga_{0.1}O_{6.95}$ .

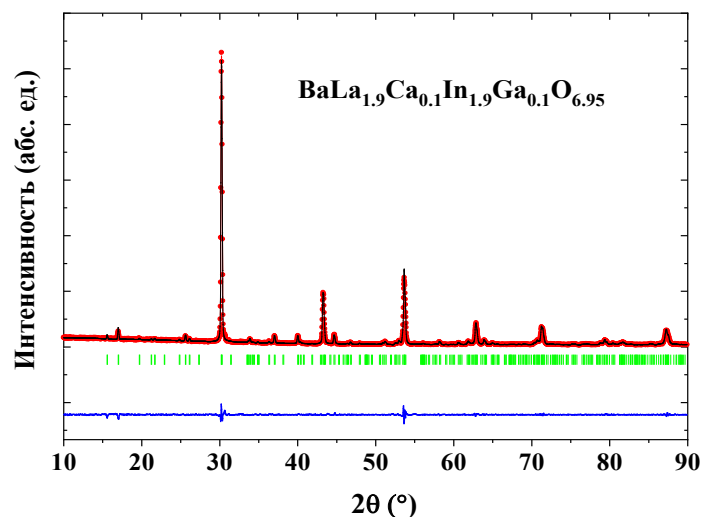


Рисунок 3.12 – Рентгенограмма образца  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}Ga_{0.1}O_{6.95}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Полученные в ходе анализа рентгеновских данных значения параметров элементарных ячеек для образцов  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}M_{0.1}O_{6.95}$  ( $M = Ga^{3+}, Gd^{3+}$ ) представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Уточненные методом Ритвельда параметры элементарных ячеек для допированных фаз  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}M_{0.1}O_{6.95}$  ( $M = Ga^{3+}, Gd^{3+}$ ) в сравнении с  $BaLa_2In_2O_7$

| Образец                                      | $a, b$ (Å) | $c$ (Å)   | $\chi^2$ | Объем элементарной ячейки (Å <sup>3</sup> ) |
|----------------------------------------------|------------|-----------|----------|---------------------------------------------|
| $BaLa_2In_2O_7$                              | 5.914(9)   | 20.846(5) | 3.15     | 729.336(5)                                  |
| $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}Ga_{0.1}O_{6.95}$ | 5.908(4)   | 20.859(3) | 3.02     | 728.181(3)                                  |
| $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}Gd_{0.1}O_{6.95}$ | 5.922(4)   | 20.859(6) | 1.90     | 730.365(3)                                  |

Как видно, замещение ионов  $In^{3+}$  на ионы  $M^{3+}$  с разными ионными радиусами ( $r Ga^{3+} = 0.62$  Å,  $r Gd^{3+} = 0.94$  Å,  $r In^{3+} = 0.80$  Å [130], координационное число VI) приводит к изменению параметров элементарной ячейки. При введении допантов  $Ca^{2+}$ - $Ga^{3+}$

происходит уменьшение параметра  $a$ , параметр  $c$  незначительно увеличивается, в итоге, это приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. При введении ионов-допантов  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Gd}^{3+}$  оба параметра увеличиваются.

Анализ результатов рентгенографического анализа предварительно гидратированных образцов подтвердил отсутствие гидролизного разложения и сохранение типа кристаллической структуры. На рисунке 3.13 приведен пример обработки рентгенограммы для состава  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

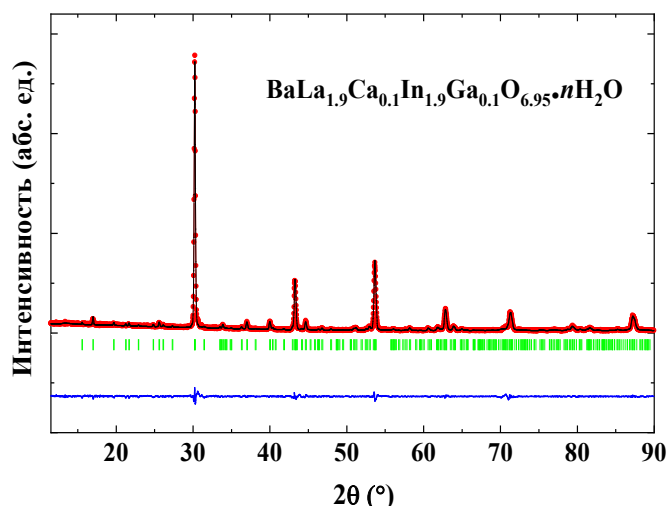


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма гидратированного образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)

Параметры элементарных ячеек для гидратированных образцов представлены в таблице 3.12. Для гидратированных фаз наблюдается тенденция увеличения всех параметров и, соответственно, объема элементарной ячейки для всех допированных образцов относительно осушенных форм образцов.

Таблица 3.12 – Параметры и объемы элементарных ячеек гидратированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ )

| Образец                                                                                                   | $a, b$ (Å) | $c$ (Å)   | $\chi^2$ | Объем элементарной ячейки (Å <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|----------|---------------------------------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                                            | 5.919334   | 20.879417 | 3.33     | 731.574(8)                                  |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.914(6)   | 20.875(4) | 2.56     | 730.273(5)                                  |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 5.923(4)   | 20.8690   | 1.61     | 732.223(7)                                  |

### 3.2 Морфология поверхности исследуемых образцов

Исследование морфологии поверхности керамических образцов проводилось с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 3.14 представлены типичные СЭМ-изображения поверхности сколов керамических образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ . Видно, что зерна представляли собой частицы неправильной формы с хорошо различимыми гранями, размер зерен в среднем составил 1–3 мкм, границы зерен чистые, эффекты аморфизации не наблюдались. Согласно данным энергодисперсионного микроанализа, катионный состав синтезированных фаз хорошо сохранялся: La (40 ат.%), Ba (19 ат.%), In (41 ат.%) ( $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ). Для остальных исследованных фаз введение допантов не приводило к существенному изменению дисперсности образцов, сегрегации допантов в виде примесных фаз не наблюдалось.

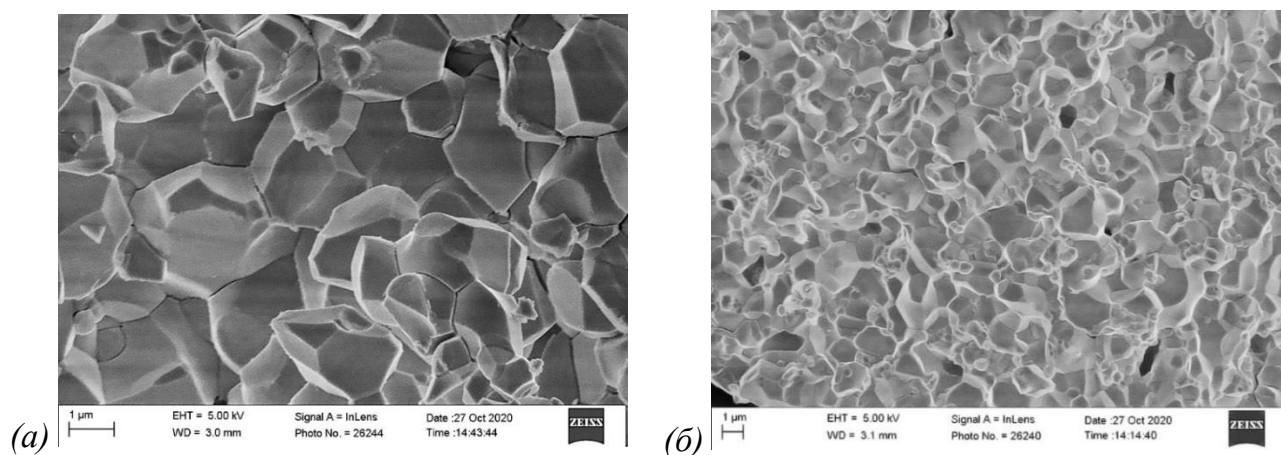


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения поверхности скола керамических образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (б)

## ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ПРИРОДА КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В ФАЗАХ НА ОСНОВЕ $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$

### 4.1 Термогравиметрические исследования

С целью получения информации о наличии кислородно-водородных групп в структуре исследуемых соединений и изучения термической стабильности исследуемых образцов были проведены термогравиметрические исследования. По уменьшению массы вещества при его нагревании можно определить количество молей воды, приходящейся на моль исследуемого соединения, при условии отсутствия выделения других летучих компонентов. Удаление воды из гидратированной фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  происходило в широком температурном диапазоне от 200 до 600 °С (см. рисунок 4.1), степень гидратации представлена как моли воды на формульную единицу. Дегидратация проходила ступенчато: наибольшее изменение массы наблюдалось при 500–600 °С, дополнительно небольшие 2 эффекта – при 200 и 300 °С. Процессы гидратации-дегидратации обратимы. Общий уровень гидратации  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  составил около 0.16 моль  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7 \cdot 0.16\text{H}_2\text{O}$ ). Это означает, что матричная фаза  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , не имеющая допантов, способна к гидратации, подобно первому представителю гомологической серии слоистых перовскитов состава  $\text{BaLaInO}_4$  [135].

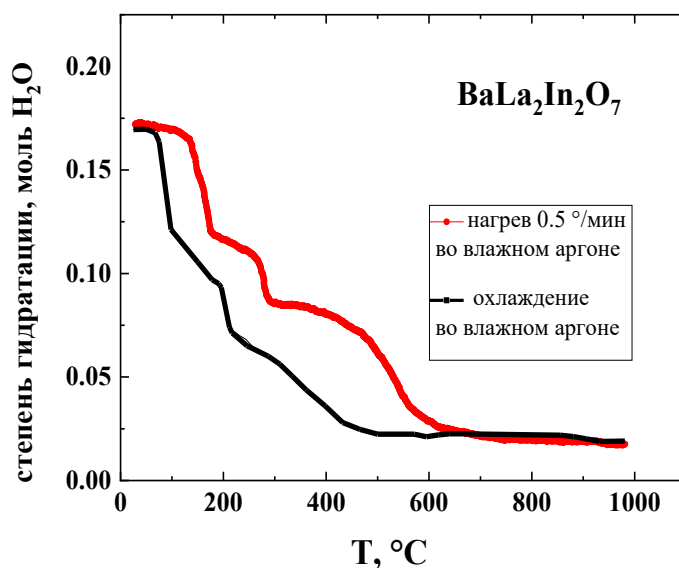
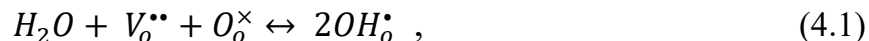


Рисунок 4.1 – Температурные зависимости изменения массы (как моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) на формульную единицу  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$

Стоит отметить, что в гомологическом ряду фаз  $\text{BaLa}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$  по мере увеличения значения  $n$  наблюдается уменьшение степени гидратации: для  $\text{BaLaInO}_4$  она составляет

0.60 моль  $H_2O$  [135], а для  $BaLa_2In_2O_7$  – 0.16 моль  $H_2O$ . Это можно объяснить увеличением доли перовскитоподобного слоя в структуре и уменьшением вклада солеподобного слоя, в который происходит диссоциативное внедрение молекул воды из газовой фазы. Кроме того, длины связей в полиэдре  $AO_9$  двуслойной РП-фазы  $BaLa_2In_2O_7$  значительно меньше (2.77 Å, см. таблицу 3.5), чем в однослойном  $BaLaInO_4$  (2.84 Å [136]), соответственно, размер солевого блока в фазе  $BaLa_2In_2O_7$  также значительно меньше, чем в  $BaLaInO_4$ . Поэтому, в блоке каменной соли в  $BaLa_2In_2O_7$  меньше свободного пространства для возможного размещения  $OH$ -групп, участвующих в координации катиона. Это позволяет понять причины меньших степеней гидратации двуслойной фазы  $BaLa_2In_2O_7$ , по сравнению с однослойной  $BaLaInO_4$ , и роли размерного фактора в процессах гидратации, о чем речь будет идти далее.

Способность к поглощению воды структурами перовскита и родственными слоистыми структурами определяется различными факторами. В классических перовскитах, допированных акцепторами, вакансии кислорода ответственны за появление протонных дефектов, и при заполнении вакансии кислорода кислородом из молекул воды, достигается предел гидратации, это может быть описано следующим образом:



где  $OH_o^{\bullet}$  – гидроксильная группа в подрешётке кислорода с эффективным положительным зарядом,  $V_o^{\bullet\bullet}$  – вакансии кислорода, образующаяся при акцепторном допировании.

У слоистых перовскитов со структурой Раддлсдена-Поппера отсутствуют кислородные вакансии. Для блочно-слоевых структур способность к гидратации определяется размером блока каменной соли и наличием ионов металлов, способных увеличивать координационные числа за счет включения гидроксильных групп в солевой слой  $[La-O]$  согласно квазихимическому уравнению:



где  $(OH)_o^{\bullet}$  – гидроксильная группа в подрешётке кислорода с эффективным положительным зарядом,  $(OH)_i'$  – гидроксильная группа в блоке каменной соли с эффективным отрицательным зарядом. Очевидно, что чем больше свободного пространства в блоке каменной соли, тем выше степень гидратации, которую можно ожидать.

В классическом перовските  $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  (см. рисунок 4.2 а), допированном акцепторами, или в структурах, родственных перовскиту, например, браунмиллерит  $A_2B_2O_5$  (см. рисунок 4.2 б), имеются полиэдры с координационным числом меньше шести. Максимальное координационное число ионов в В-подрешетке равно 6, и если оно меньше 6, то при гидратации катион В может увеличить его с 4 или 5 до 6. Слоистые перовскиты  $AA'_2B_2O_7$  (см. рисунок 4.2 в) имеют координационно ненасыщенные полиэдры  $A'O_9$ , и  $A'$ -катионы теоретически могут увеличить координационное число с 9 до 12. Другими словами, слоистые перовскиты содержат ионы, способные значительно увеличивать координационное число в блоке каменной соли.

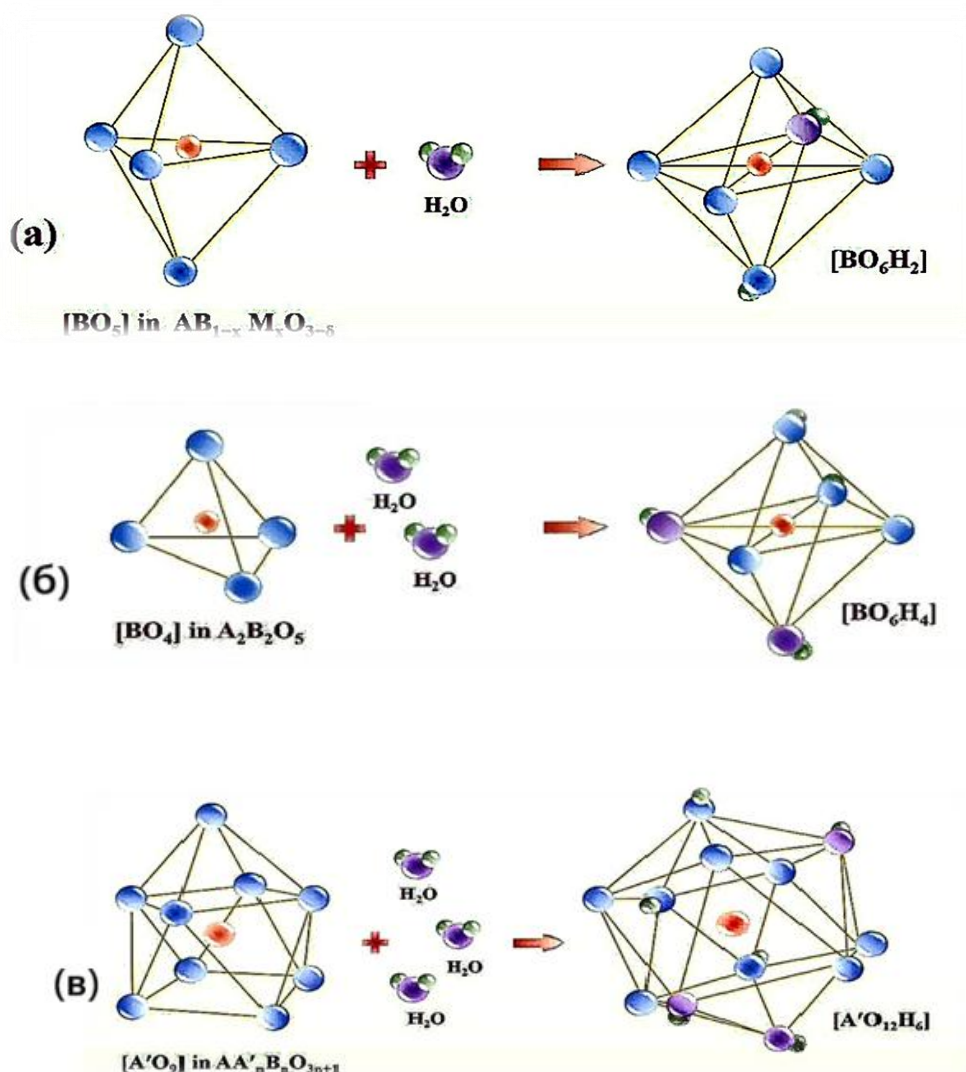


Рисунок 4.2. Схема гидратации при трансформации координационно-ненасыщенных полиэдров акцепторно-допированного перовскита  $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  (а), браунмиллерита  $A_2B_2O_5$  (б) и слоистого перовскита  $AA'_nB_nO_{3n+1}$  (в) [137]



Как было показано ранее [3], поглощение воды для образцов на основе монослойных фаз  $\text{BaLaInO}_4$  составляло до 2 моль на формульную единицу и зависело от расстояния между слоями перовскита. Таким образом, теоретически возможное поглощение 3 молей воды на формульную единицу  $[\text{A}'\text{O}_9] + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{A}'\text{O}_{12}\text{H}_6]$  не было достигнуто из-за недостаточного пространства для локализации гидроксильных групп. Иными словами, геометрический фактор играет значительную роль в процессе гидратации слоистых перовскитов.

На рисунке 4.3 представлены результаты термогравиметрических исследований для изовалентно-допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ).

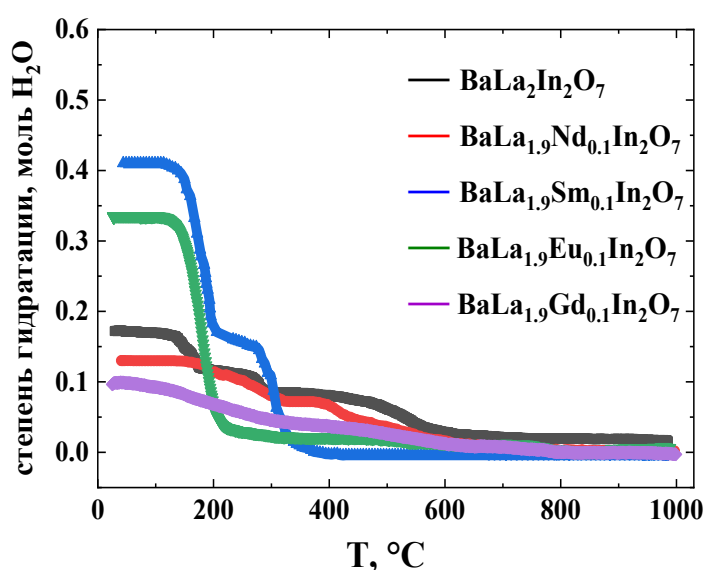


Рисунок 4.3 – Данные термогравиметрии для гидратированных изовалентно-допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ) в сравнении с  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Как видно, наблюдаются различия в значениях степеней гидратации. Важно отметить, что при изовалентном допировании кислородные вакансии не возникают. Если провести аналогию с фазами на основе однослойного перовскита  $\text{BaLaInO}_4$ , то можно сказать, что и для допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  наблюдается аналогичная тенденция: с увеличением объема элементарной ячейки (см. таблицу 3.3) при допировании, соответственно, с увеличением размеров блока каменной соли, ответственного за процесс интеркаляции воды в фазы с РП-структурой, наблюдается увеличение степени гидратации.

Рисунок 4.4 показывает зависимость степени гидратации от объема элементарной ячейки для исследуемых соединений (точки 1, 2, 3, 4, 5). Как видно, наблюдается общая

закономерность увеличения значений степени гидратации с ростом объема элементарной ячейки (черная линия на рисунке 4.4, данные также представлены для образцов, которые будут обсуждаться ниже).

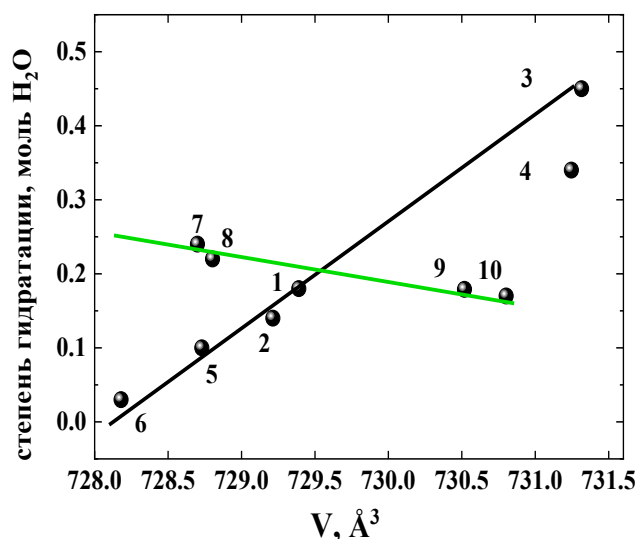


Рисунок 4.4 – Зависимость степени гидратации от объема элементарной ячейки для образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (1),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (2),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (3),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (4),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (5),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  (6),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (7),  $\text{BaLa}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{In}_2\text{O}_{6.975}$  (8),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{6.95}$  (9),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{InO}_{6.95}$  (10)

Монослойные  $\text{AO}(\text{A}'\text{BO}_3)$  и двухслойные  $\text{AO}(\text{A}'\text{BO}_3)_2$  РП-структуры характеризуются соотношением 1:1 и 1:2 солевых и перовскитных блоков в структуре, соответственно. При увеличении числа перовскитных блоков в РП-структурах, с одной стороны, уменьшается размер блока каменной соли, а с другой стороны, из-за меньшей структурной гибкости двуслойных фаз, становится сложно изменять размеры блока каменной соли при допировании. Поэтому для однослойных замещенных перовскитов реализуются большие степени гидратации, при этом, различными методами допирования удастся значимо изменять объем элементарной ячейки (соответственно, размеры блока каменной соли). Так, в однослойных РП-структурах при различных типах допирования (при одинаковых концентрациях допантов  $\text{M}_{0.1}$ ) удастся осуществить изменения объема элементарной ячейки примерно на  $\sim 1\%$  [3], а в двуслойных только на  $\sim 0.5\%$ . Поэтому, водопоглощение для двухслойных РП-структур  $\text{AO}(\text{A}'\text{BO}_3)_2$  должно быть ниже, чем для однослойных.

Таким образом, двухслойная РП-структура  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  имеет свои особенности в отношении гидратации.

Данные термогравиметрии для акцепторно-допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) и твердого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) приведены на рисунке 4.5.

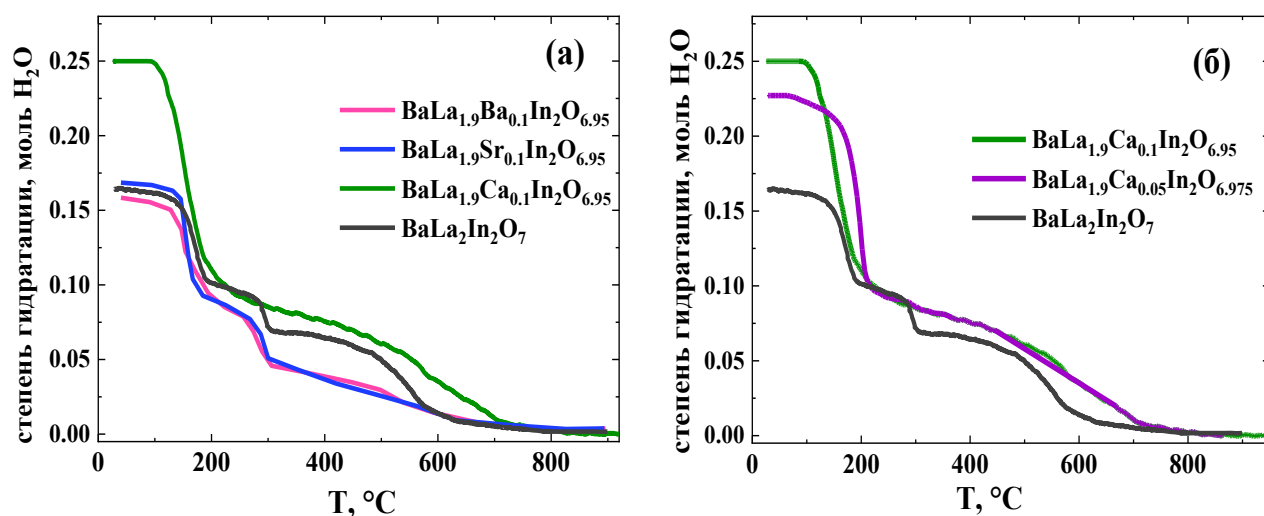


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости степени гидратации  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  акцепторно-допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) (а) и твердого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  (б)

При замещении  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  поглощение воды максимально для  $\text{Ca}^{2+}$ -допанта и минимально для  $\text{Ba}^{2+}$ . То есть несмотря на то, что при допировании реализуется одинаковая концентрация примесных вакансий кислорода ( $[\text{V}_\text{o}]_{0.05}$ ), степень гидратации обратно пропорциональна ионному радиусу заместителя:  $\text{Ca}^{2+}$  (1.18 Å) >  $\text{Sr}^{2+}$  (1.31 Å) >  $\text{Ba}^{2+}$  (1.47 Å) (рис 4.4, зелёная линия). Степень гидратации увеличивалась по сравнению с недопированной фазой только при допировании  $\text{Ca}^{2+}$  (и немного увеличивалась с увеличением концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ ) (см. рисунок 4.5б). Таким образом, в двухслойных РП-структурах, кроме увеличения межслоевого расстояния (параметра  $c$ ), на степень гидратации оказывает влияние присутствие заряженного акцепторного дефекта. При увеличении размера отрицательного акцепторного допанта, замещающего лантан, реализуется эффект «исключенного объема», что препятствует появлению отрицательных дефектов  $(\text{OH})'_i$  в блоке каменной соли (вследствие кулоновского отталкивания между дефектами).

Таким образом, в отличие от однослойных РП-структур гидратация в  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  определяется не только размерами блока каменной соли, но и эффектом «исключенного

объема», который увеличивается с увеличением ионного радиуса акцепторного допанта (зеленая линия на рисунке 4.4).

Данные термогравиметрии для со-допированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) приведены на рисунке 4.6.

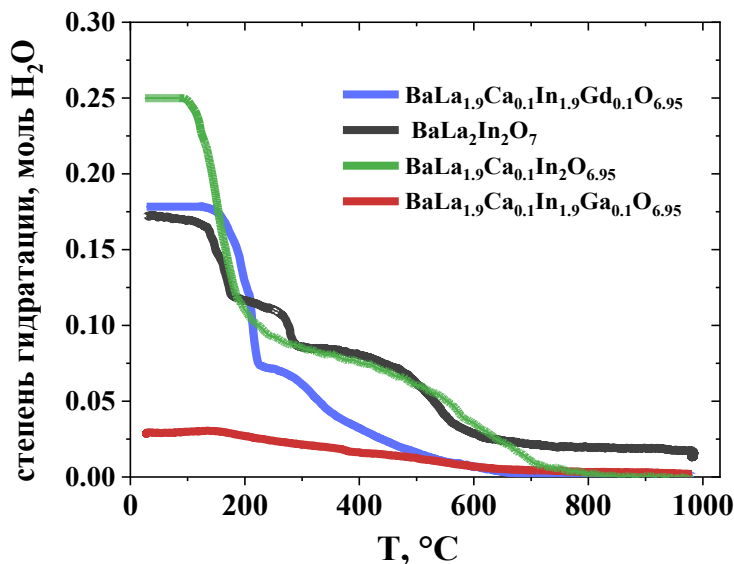


Рисунок 4.6 — Данные термогравиметрии для гидратированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ )

Как видно, наблюдается изменение значений степени гидратации согласно размерам элементарной ячейки (см. таблицу 3.9). Для всех типов допирования сохраняется ступенчатый характер выделения воды от 200 °C до 800 °C.

Таким образом, можно сделать вывод, что гидратация в слоистых сложных оксидах на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  происходит за счет диссоциативного поглощения воды, что приводит к образованию протонных дефектов.

## 4.2 Формы кислородно-водородных групп в гидратированных фазах

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет определить форму кислородно-водородных групп, присутствующих в структуре гидратированных образцов. В сложнооксидных соединениях вода может находиться в виде гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ , ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  или в форме молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$ .

Наличие молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$  определяется по сигналам на частотах 1595  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\delta$ ), 3654  $\text{см}^{-1}$  (симметричные валентные колебания  $\nu_s$ ) и 3756  $\text{см}^{-1}$  (асимметричные валентные колебания  $\nu_{as}$ ). В диапазоне 2100 – 2300  $\text{см}^{-1}$  может наблюдаться слабый сигнал, являющийся наложением валентных и деформационных

колебаний молекул воды. Ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  характеризуется узкой интенсивной полосой в области деформационных колебаний на частотах  $1670 - 1750 \text{ см}^{-1}$ , а широкие полосы валентных колебаний находятся в диапазоне  $3400 - 2700 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  регистрируются в области  $3700 - 3650 \text{ см}^{-1}$ , а деформационные – ниже  $1500 \text{ см}^{-1}$  [120,138].

ИК-спектры гидратированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) приведены на рисунке 4.7. В области деформационных колебаний, можно отметить, что для всех фаз присутствует полоса  $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует деформационным колебаниям групп  $\text{M-OH}$ . Отсутствие сигналов в диапазоне около  $1600 \text{ см}^{-1}$  и  $1700 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что в структуре всех исследуемых соединений отсутствуют молекулы воды и ионы гидроксония. Таким образом, широкую полосу в области валентных колебаний можно связать с колебаниями одного типа кислородно-водородных групп, а именно,  $\text{OH}^-$ -групп. Сложный профиль этой полосы обусловлен наложением сигналов с различными частотами, что связано с присутствием гидроксо-групп, находящихся в разных кристаллографических положениях и, соответственно, их различной степенью участия в водородных связях [120].

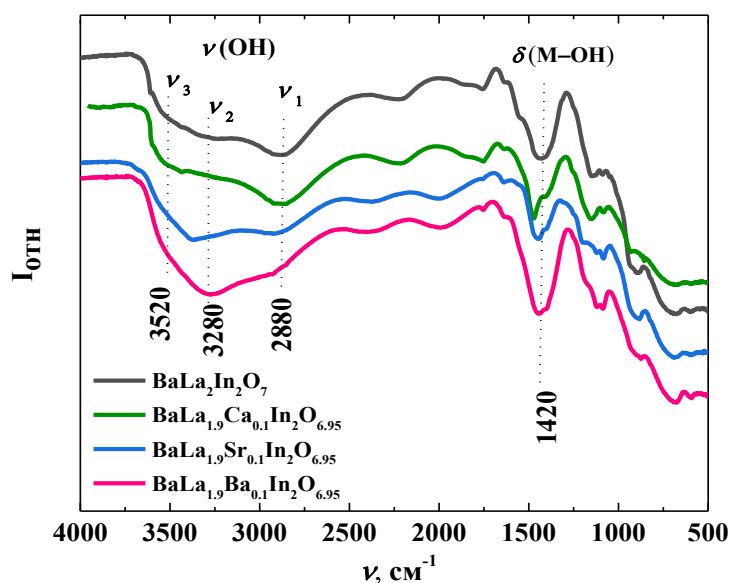


Рисунок 4.7 – ИК-спектры гидратированных образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )

В области валентных колебаний выделяются три характерных максимума:

1. Широкая полоса с максимумом в области  $2880 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) указывает на наличие гидроксильных групп, участвующих в сильных водородных связях ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ). Такие

взаимодействия возникают из-за близкого расположения соседнего атома кислорода, не связанного напрямую с протоном ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ).

2. Сигнал около  $3520\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) соответствует колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп, слабо вовлечённым в водородные связи, или относительно изолированных  $\text{OH}^-$ -групп.
3. Максимум около  $3280\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) подтверждает существование промежуточных состояний  $\text{OH}^-$ -групп.

В случае  $\text{Ca}^{2+}$ -допанта наблюдается наибольшая интенсивность полосы валентных колебаний  $\nu_1$ , что свидетельствует о наибольшем вкладе  $\text{OH}^-$ -групп, вовлеченных в сильные водородные связи. При замещении на  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  интенсивность этой полосы несколько уменьшается, и основной вклад дают  $\text{OH}^-$ -группы, вовлеченные в промежуточные по силе водородные связи ( $\nu_2$ ). Таким образом, данные ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с результатами ТГА. Допирование оказывает влияние на состояние  $\text{OH}^-$ -групп, с увеличением степени гидратации увеличивается вклад  $\text{OH}^-$ -групп, участвующих более сильных водородных связях.

Для остальных исследуемых образцов ИК спектры имеют схожий вид. То есть, присутствие допанта не повлияло на природу кислородно-водородных групп, единственной формой нахождения которых являются  $\text{OH}^-$ -группы.

## ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ НА ОСНОВЕ $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$

В данной главе представлены результаты исследования электрической проводимости в зависимости от температуры и парциального давления кислорода для синтезированных образцов на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ .

### 5.1 Проводимость изовалентно-допированных фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$

( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ )

#### 5.1.1 Сухая атмосфера

##### 5.1.1.1 Анализ спектров импеданса $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ )

Исследование электропроводности полученных образцов проводилось методом импедансной спектроскопии. На рисунке 5.1 показана температурная эволюция годографов импеданса в атмосфере сухого воздуха для недопированного образца  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ , как типичные примеры. Следует отметить, что спектры для других допированных сложных оксидов имеют аналогичный вид.

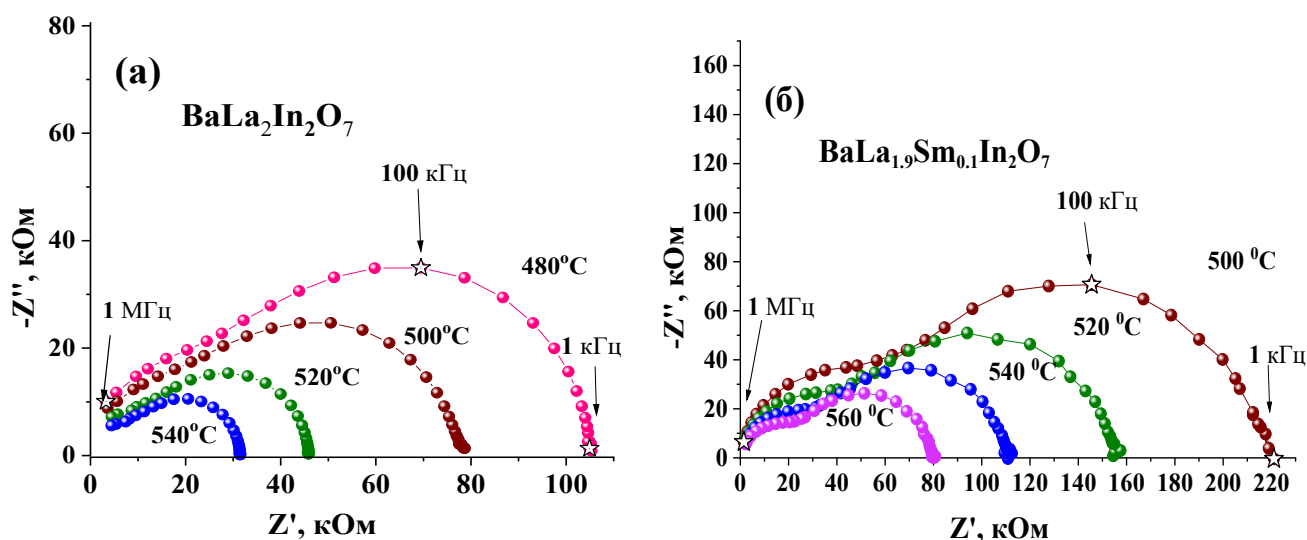


Рисунок 5.1 – Эволюция годографов импеданса с температурой в атмосфере сухого воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) для образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (б)

Как видно, спектр импеданса состоит из двух перекрывающихся полуокружностей, соответствующих вкладу объема и границ зерен. Емкость высокочастотного процесса оценивается примерно  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  Ф, что типично для объемного отклика, а для второго -  $\text{C} \sim 10^{-10}$ - $10^{-9}$  Ф, который отнесен к границам зерен. В области низких частот наблюдался третий незначительный релаксационный отклик, который отражает электродный процесс.

Пример обработки годографа импеданса для образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  в атмосфере сухого воздуха показан на рисунке 5.2.

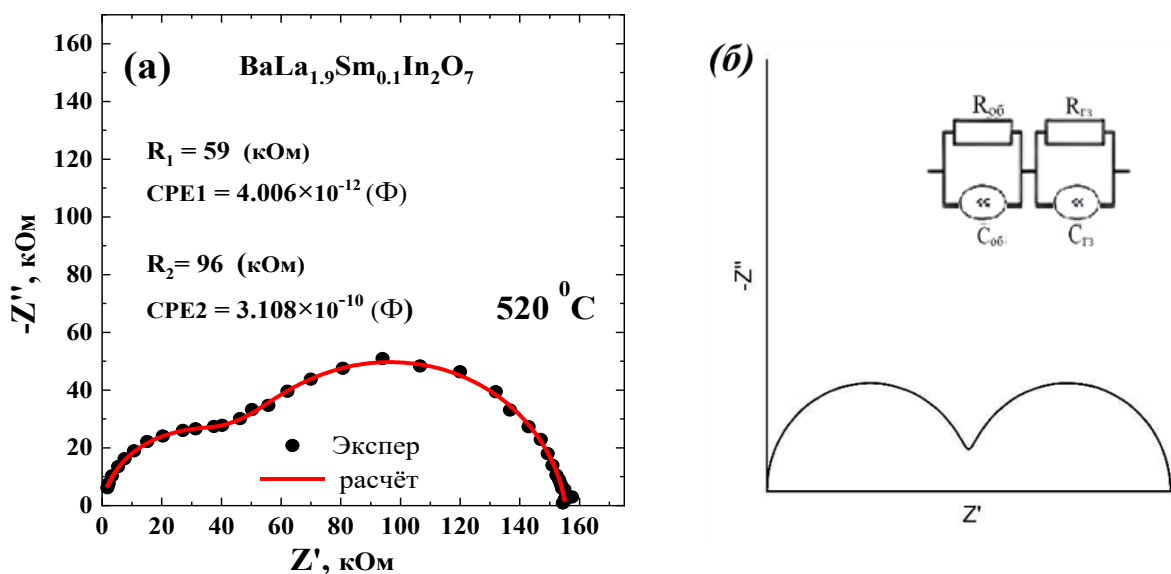


Рисунок 5.2 – Обработка годографа импеданса для образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  в атмосфере сухого воздуха (а) и эквивалентная электрическая схема, используемая для анализа спектров импеданса (б)

Обработка спектров импеданса, представленных в координатах Найквиста, была выполнена с использованием программного обеспечения ZView. Согласно обработке спектров (красная линия) с использованием эквивалентной схемы, представленной на рисунке 5.2б, можно определить сопротивления обоих электрохимических процессов. В общем, можно сделать вывод, что вклады объемного и зернограничного сопротивлений сопоставимы. С увеличением температуры вклад границ зерен уменьшался. Для последующего анализа и обсуждения были использованы значения объемных величин электропроводности.

#### 5.1.1.2 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса

Для установления природы доминирующего типа носителя тока была изучена электрическая проводимость в зависимости от парциального давления кислорода для всех фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ), что позволило определить вклад ионной составляющей проводимости и величину ионных чисел переноса. На рисунке 5.3 показано сравнение изотерм проводимостей образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и некоторых допированных фаз в качестве примера. Как видно, все изотермы имеют схожий вид.



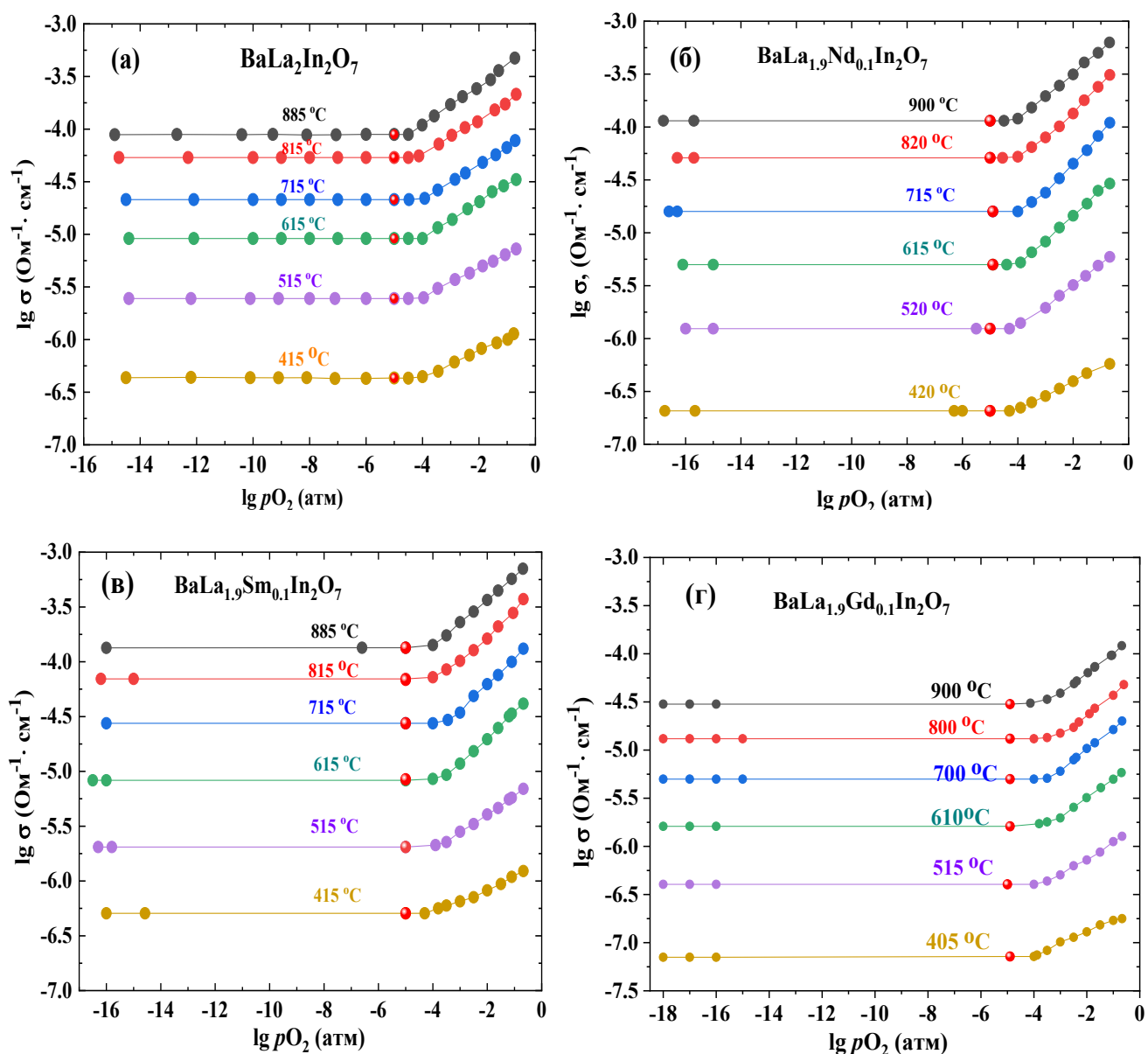


Рисунок 5.3 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для  $BaLa_2In_2O_7$  (а),  $BaLa_{1.9}Nd_{0.1}In_2O_7$ , (б)  $BaLa_{1.9}Sm_{0.1}In_2O_7$  (в) и  $BaLa_{1.9}Gd_{0.1}In_2O_7$  (г) в сухой атмосфере ( $p_{H_2O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм), значения электропроводности в аргоне показаны красными символами

При высоком парциальном давлении кислорода ( $pO_2 \geq 10^{-5}$  атм) кривые имеют положительный наклон, что указывает на смешанный ионно-электронный (дырочный) характер проводимости. В соответствии с квазихимической реакцией, образование дырок описывается следующим образом:



или



где  $h^\bullet$  – дырка,  $V_O^\times$  – структурная вакансия кислорода,  $O_i''$  или  $O_{V_O^\times}''$  – ион кислорода в структурной вакансии кислорода. Реакция (5.2) используется, как альтернатива для (5.1), но с учетом того, что в блоке каменной соли находятся координационно-ненасыщенные полиэдры, соответственно, можно рассмотреть незанятые атомами кислорода узлы кристаллической решётки, как структурный дефект, такая структурная вакансия кислорода рассматривается как нейтральный дефект, то есть, тождественна свободному междоузлию, поэтому внедренный в такую позицию дополнительный ион кислорода имеет такой же эффективный заряд, что и межузельный ион кислорода  $O_i''$ .

С понижением температуры на изотермах проводимости наблюдается снижение эффективных положительных наклонов, что свидетельствует об уменьшении доли проводимости, обусловленной дырочными носителями. В интервале значений ( $pO_2 = 10^{-18}$ – $10^{-5}$  атм) для как допированного, так и недопированных образцов наблюдалась независимость значений проводимости от  $pO_2$ . Таким образом, в этом диапазоне доминирует кислород-ионная проводимость. Для слоистых структур кислород-ионный транспорт обычно описывается в рамках анти-Френкелевского разупорядочения, то есть, как обмен местами решеточного кислорода и структурной вакансии кислорода (незанятая кристаллографическая позиция кислорода):



Возможность образования межузельного кислорода обеспечивается наличием блока каменной соли и возможностью увеличения координационного числа катиона, расположенного в этом блоке, о чем также говорилось выше. Соответственно, образование кислородных вакансий происходит в перовскитном блоке; катион, окружённый кислородом октаэдрически, снижает своё координационное число. Таким образом, наличие перовскитных блоков с дефицитом кислорода играет важную роль в формировании кислород-ионного транспорта.

Числа переноса ионных носителей заряда рассчитывали по уравнению 5.4:

$$t_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{\text{ион}}}{\sigma_{\text{общ}}} \quad (5.4)$$

где  $\sigma_{\text{ион}}$  – ионная проводимость из плато зависимости  $\sigma$ - $pO_2$  между  $10^{-16}$ – $10^{-5}$  атм,  $\sigma_{\text{общ}}$  – общая проводимость при данном  $pO_2$ . В соответствии с расчетом, ионные числа переноса

на воздухе для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  составили 20 – 40 % в интервале температур 400 – 900 °С. Допированные составы обладали сопоставимыми значениями ионных чисел переноса 20 – 50 % в том же температурном интервале. Таким образом, изовалентное допирование значительно не влияет на долю кислородно-ионной проводимости.

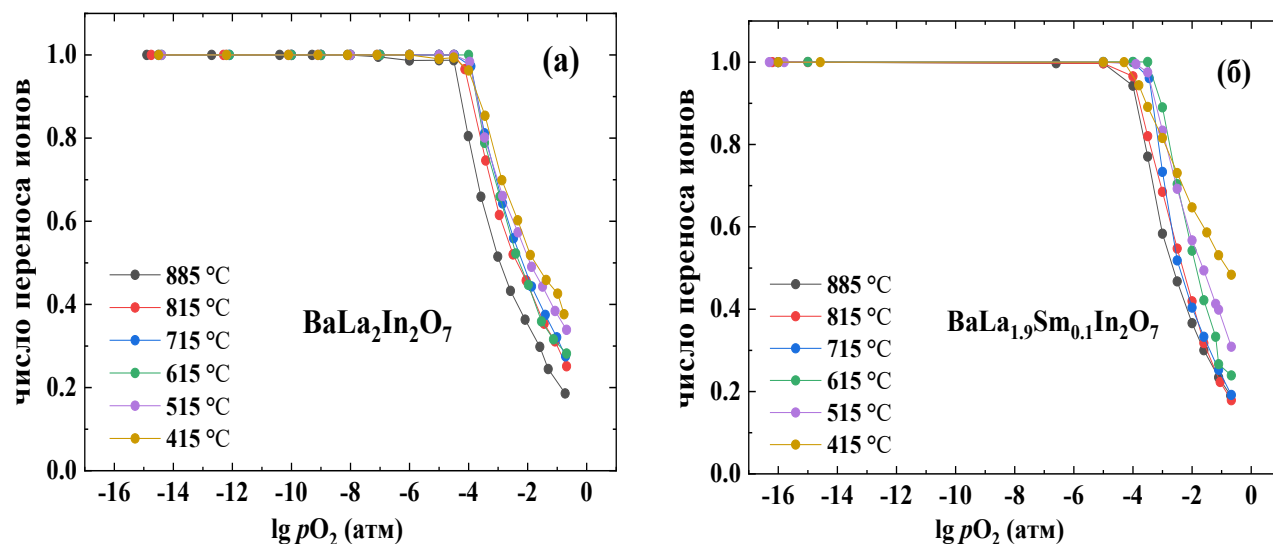


Рисунок 5.4 –Зависимость ионных чисел переноса от парциального давления кислорода  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (б) в сухой атмосфере ( $p\text{H}_2\text{O}=3.5 \cdot 10^{-5}$  атм)

На рис. 5.5 для матричной фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  также показаны ионные числа переноса, определенные методом ЭДС. Как видно, наблюдается хорошее согласие расчетных данных из зависимостей  $\sigma$ - $p\text{O}_2$  и экспериментальных значений из метода ЭДС.

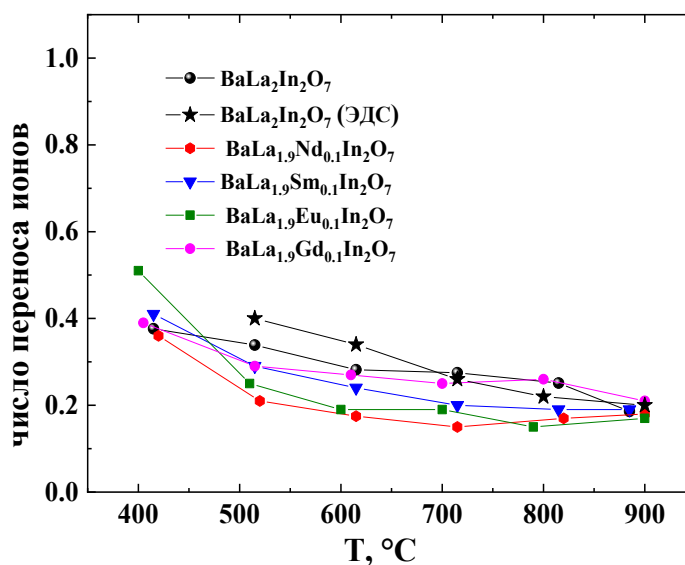


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость ионных чисел переноса для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ) в сухом воздухе ( $p\text{H}_2\text{O}=3.5 \cdot 10^{-5}$  атм), ★- ионные числа переноса для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , определенные методом ЭДС

### 5.1.1.3 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от температуры

Температурные зависимости объемной проводимости для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и изовалентно-допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) были измерены в сухом воздухе и сухом аргоне ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) (см. рисунок 5.6). Важно отметить, что значения электропроводности, измеренные при изменении температуры в атмосфере аргона, соответствуют тем, которые были получены при варьировании парциального давления кислорода в электролитической области (красные символы на рисунке 5.3). Это позволяет рассматривать проводимость, измеренную в условиях сухого аргона, как величину кислородно-ионной проводимости. В атмосфере аргона возможно измерить температурную зависимость кислородно-ионной проводимости в широком температурном диапазоне в отличие от исследований проводимости при варьировании  $p_{\text{O}_2}$ .

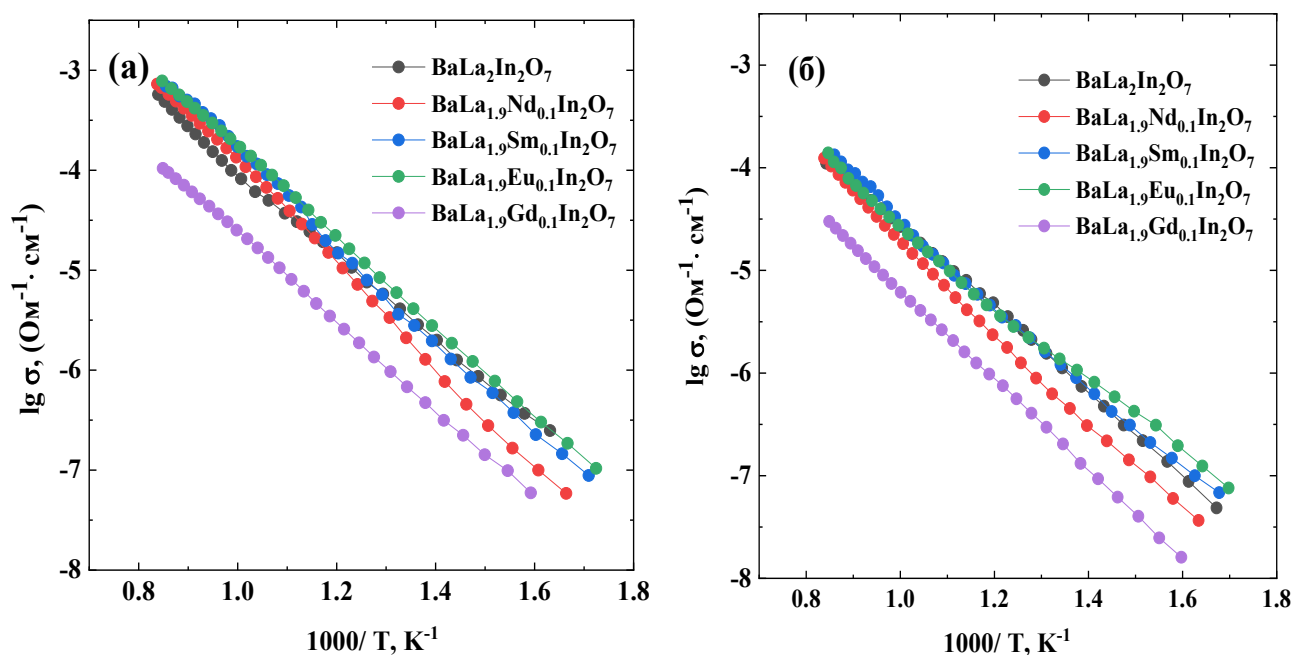


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости проводимости  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) в сухом воздухе (а) и в сухом аргоне (б) ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм)

Из рисунка 5.6 видно, что электропроводность в атмосфере аргона ниже, чем проводимость, измеренная на воздухе, это свидетельствует о смешанном характере проводимости из-за образования дырок на воздухе, как уже было показано квазихимическими реакциями (5.1) и (5.2).

Как можем видеть, значения ионной проводимости для  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ –допированных фаз были несколько выше по сравнению с  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ –допированные образцы имели более низкие значения проводимости. Для общей проводимости, в целом, сохранялись эти же тенденции.

Исследования, описывающие взаимосвязь ионного транспорта с типом допанта для структуры Раддлсдена-Поппера, в литературе представлены ограниченно. Тем не менее, для перовскитов  $\text{ABO}_3$  влияние природы катионов А- и В-подрешеток, а также допантов на кислородно-ионную проводимость изучено достаточно подробно. Как известно, на кислород-ионную проводимость влияет множество факторов. Для соединений с одинаковой структурой и концентрацией допанта важную роль играет геометрический фактор.

Известно, что соотношение размеров катионов в А- и В-подрешетках существенно влияет на величину ионной проводимости. В работе [139] была исследована взаимосвязь между структурными параметрами и кислородно-ионным транспортом. Автор вывел зависимость энергии активации ( $E_a$ ) от объема элементарной ячейки ( $V$ ) для ряда ионных проводников и установил простую взаимосвязь, описываемую уравнением  $E_a = A_v/V^{2/3}$ , где  $A_v$  – константа. Это соотношение показывает, что энергия активации уменьшается с увеличением объема элементарной ячейки. Другой параметр – свободный объем элементарной ячейки [140], то есть, не занятый атомами объем, позволяет оценить свободное пространство для миграции атома, и его увеличение также является благоприятным фактором для увеличения ионной проводимости.

Возвращаясь к анализу экспериментальных данных (см. рисунок 5.6), можно сделать предположение о причине повышения кислородно-ионной проводимости в ряду  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  –  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  –  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  –  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  при увеличение свободного объема и объема элементарной ячейки в том же ряду (таблица 5.1). Следует отметить, что энергия активации кислородно-ионной проводимости (в сухом аргоне) уменьшалась в ряду  $\text{Gd}^{3+}$  (0.90 эВ) –  $\text{Nd}^{3+}$  (0.89 эВ) –  $\text{Sm}^{3+}$  (0.80 эВ) –  $\text{Eu}^{3+}$  (0.74 эВ), в то время как энергия активации для недопированного образца составляет 0.81 эВ. Таким образом,  $\text{Gd}^{3+}$ –допированный образец имел наименьшее значение объема и свободного объема элементарной ячейки среди допированных образцов и, соответственно, характеризовался наименьшими значениями ионной проводимости. Образцы, содержащие  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ –допанты характеризовались наибольшими значениями

объема и свободного объема элементарных ячеек, соответственно, имели наибольшие значения кислород-ионной проводимости (см. рисунок 5.7) и наименьшие значения ее энергии активации. Но, в целом, эффекты увеличения ионной проводимости при изовалентном допировании не очень значительные.

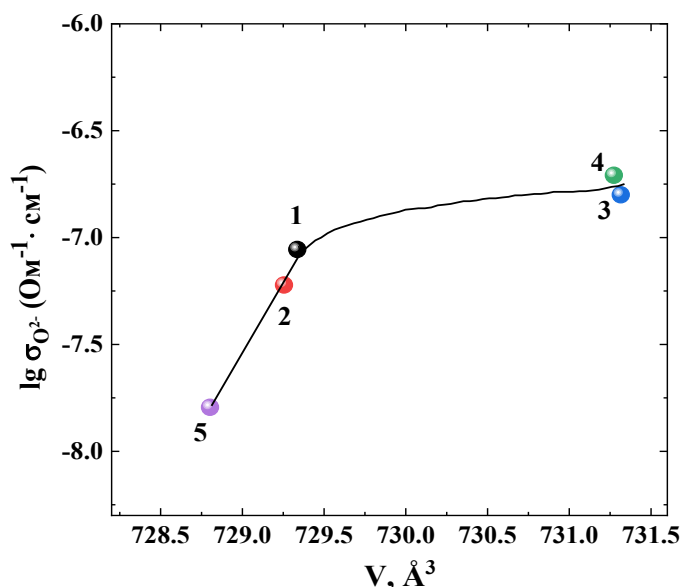


Рисунок 5.7 – Зависимость кислород-ионной проводимости от объема элементарной ячейки для образцов BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1), BaLa<sub>1.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (2), BaLa<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3), BaLa<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (4), BaLa<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (5) при температуре 350 °C

Таблица 5.1– Сравнение значений объема элементарной ячейки, свободного объема и энергии активации кислород-ионной проводимости образцов BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и BaLa<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>)

| Образец                                                              | Объем элементарной ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) | Свободный объем элементарной ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) | Энергии активации (эВ) |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|
| BaLa <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                     | 729.336(5)                                   | 260.169(0)                                             | 0.81                   |
| BaLa <sub>1.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 729.255(0)                                   | 260.464(5)                                             | 0.89                   |
| BaLa <sub>1.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 731.315(3)                                   | 262.729(9)                                             | 0.80                   |
| BaLa <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 731.273(6)                                   | 262.765(2)                                             | 0.74                   |
| BaLa <sub>1.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> In <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 728.802(9)                                   | 260.375(1)                                             | 0.90                   |

## 5.1.2 Влажная атмосфера

### 5.1.2.1 Анализ спектров импеданса $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ )

Чтобы оценить вклад протонной проводимости, были проведены измерения электропроводности в условиях высокой влажности ( $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм). На рисунке 5.8 в качестве типичного примера приведены спектры импеданса для образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  в атмосфере влажного воздуха.

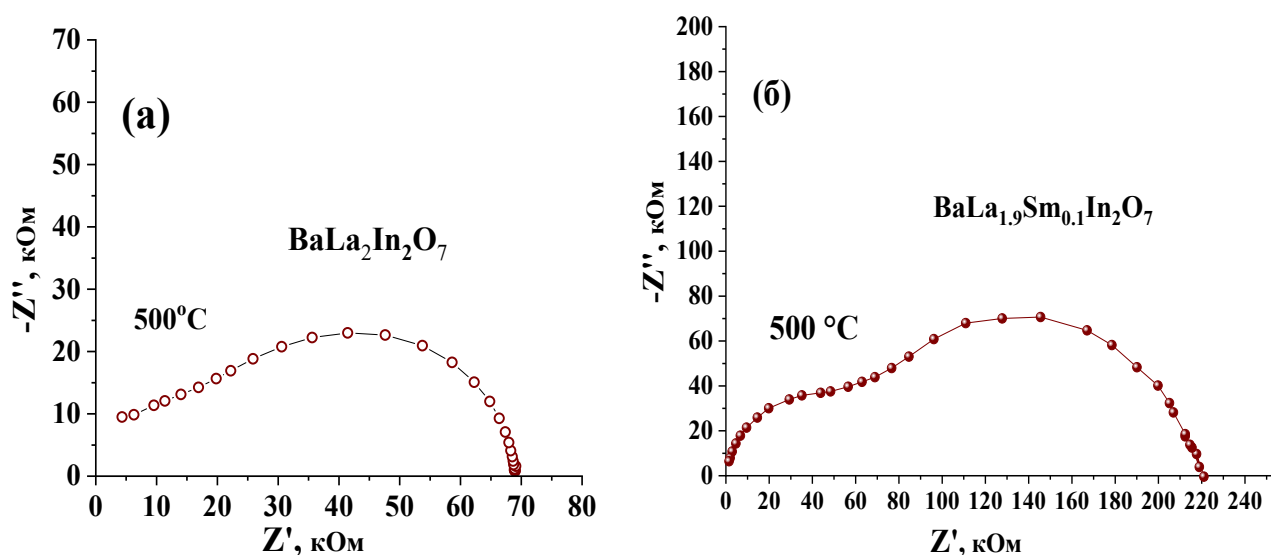


Рисунок 5.8 – Годографы импеданса  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (б) при 500 °С во влажном воздухе ( $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм)

Спектры импеданса во влажном воздухе  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  имеют такой же вид, как и для сухого, и представлены двумя полуокружностями: первая высокочастотная – выходит из нуля координат ( $C = 10^{-12}$  Ф·см $^{-1}$ ) и соответствуют объемному вкладу и вторая, низкочастотная ( $C = 10^{-9}$  Ф·см $^{-1}$ ), соответствует зернограничному вкладу. Для дальнейшего обсуждения использовали значения объемной составляющей, вычисленной при экстраполяции соответствующей полуокружности на ось абсцисс (обработка ZView).

### 5.1.2.2 Зависимость электропроводности фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса

В работе также изучена зависимость электропроводности от парциального давления кислорода  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) не только в сухой атмосфере, но и во влажной ( $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм).

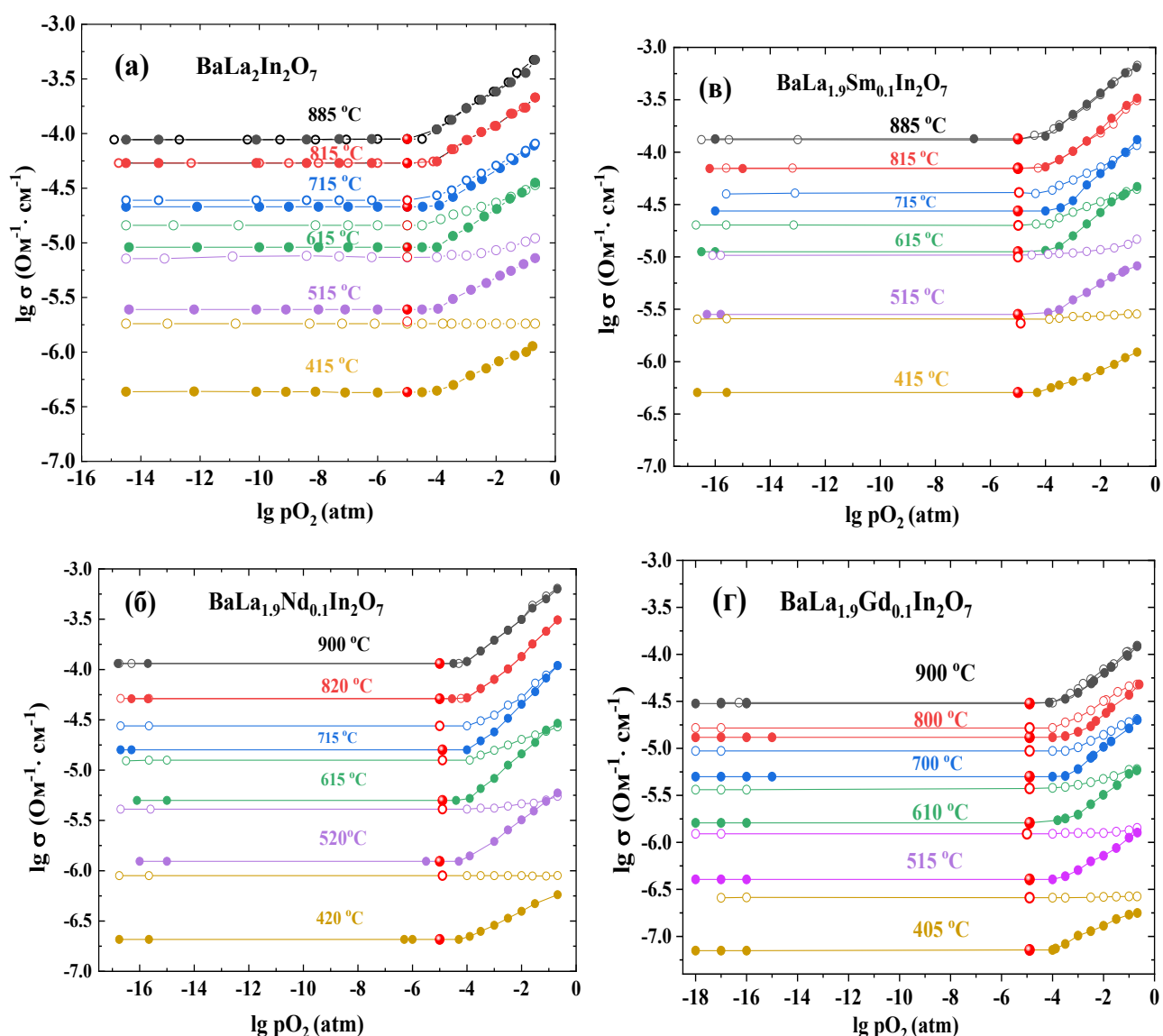


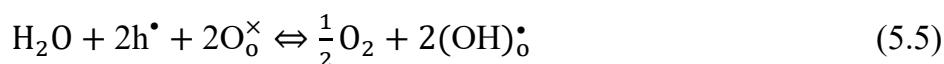
Рисунок 5.9 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (а),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (б),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (в) и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  (г) во влажной (открытые знаки) ( $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) и сухой (закрытые знаки) ( $p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) атмосферах; значения электропроводности в аргоне показаны красными символами

В интервале значений  $p\text{O}_2$  от  $10^{-5}$  до  $10^{-16}$  атм проводимость значительно возрастает во влажной атмосфере вследствие появления протонного вклада за счет инкорпорирования паров воды в структуру сложного оксида и появления вклада протонной проводимости. Для классических допированных перовскитов молекулы воды могут растворяться в перовскитных слоях с дефицитом кислорода, что приводит к образованию протонных носителей (в соответствии с реакцией (4.1)). Для слоистых структур, содержащих блоки каменной соли, возможен механизм диссоциативного растворения молекул воды по реакции (4.2). Этот процесс сопровождается увеличением



координационного числа атомов, расположенных в блоке каменной соли. То есть, фазы Раддлсдена-Поппера, в отличие от классических перовскитов, способны инкорпорировать молекулы воды без акцепторного допанта.

Рост проводимости во влажной атмосфере по сравнению с сухой уменьшается с повышением температуры, как результат уменьшения концентрации протонов. Различия в проводимости в сухой и влажной атмосфере при высоких значениях  $pO_2 > 10^{-5}$  атм не столь значительны по сравнению с областью плато (рисунок 5.9 а). Это связано с наличием дырок, концентрация которых уменьшается во влажной атмосфере:



Соответственно, этот процесс сопровождается уменьшением дырочной проводимости и увеличением протонной проводимости. Поэтому значимого увеличения проводимости во влажном воздухе относительно сухого воздуха не происходит по сравнению с областью плато. Видно, что во влажной атмосфере при низких температурах (ниже  $\sim 500$  °С) электропроводность практически не зависит от  $pO_2$ , что указывает на доминирование ионной проводимости. Используя полученные данные электропроводности от парциального давления кислорода, были рассчитаны ионные числа переноса. Сравнение  $pO_2$ -зависимостей ионных чисел переноса во влажной атмосфере представлено на рисунке 5.10. Для всех изученных образцов наблюдались общие тенденции – с уменьшением температуры на воздухе ( $pO_2=0.21$  атм) происходил значительный рост ионных чисел переноса. При температуре 415 °С ионный перенос  $\sim 100$  % реализовался во всем исследованном интервале  $pO_2$ . Данная зависимость объясняется ростом протонной проводимости при увеличении концентрации протонов.

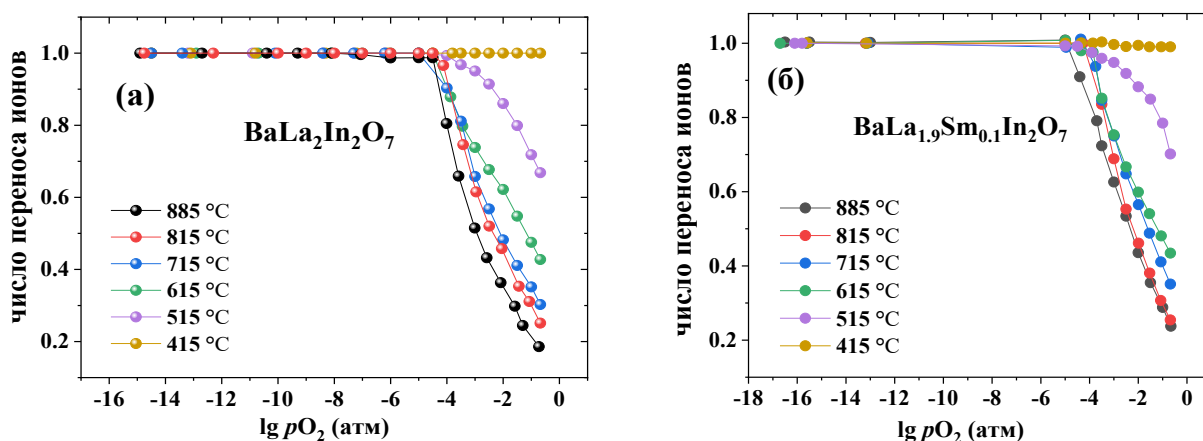


Рисунок 5.10 – Зависимость ионных чисел переноса от парциального давления кислорода  $BaLa_2In_2O_7$  (а) и  $BaLa_{1.9}Sm_{0.1}In_2O_7$  (б) во влажной атмосфере ( $pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$  атм)

### 5.1.2.3 Зависимость электропроводности фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ и $\text{Gd}^{3+}$ ) от температуры

Температурные зависимости электропроводности для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) во влажных атмосферах представлены на рисунке 5.11. Во влажной атмосфере при  $T < 500$  °C наблюдается увеличение значений электропроводности для замещенных образцов относительно недопированного в ряду  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 - \text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 - \text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 - \text{BaLa}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ .

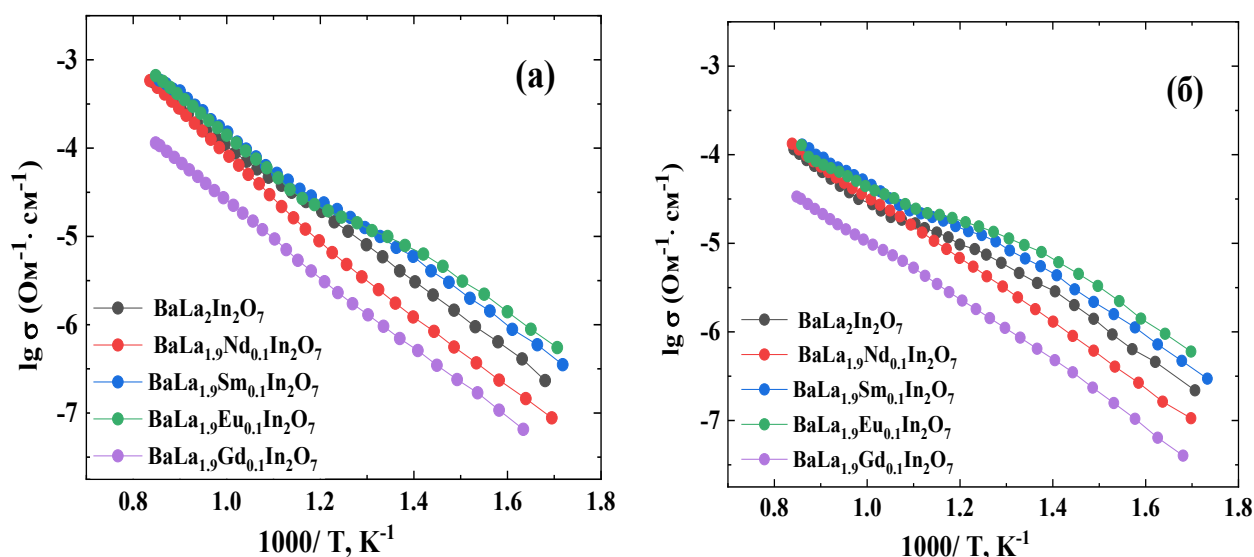


Рисунок 5.11 – Температурные зависимости проводимости  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ) во влажном воздухе (а) и во влажном аргоне (б) ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм)

Сравнение температурных зависимостей электропроводностей, полученных в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды, представлено на рисунке 5.12 на примере образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ .

Можно выделить основные тенденции:

- проводимость, измеренная в аргоне, ниже, чем измеренная в воздухе; увеличение проводимости в воздухе можно объяснить появлением вклада электронной проводимости дырочного типа, как описано квазихимическими реакциями (5.1) и (5.2);
- по мере понижения температуры различия между различными атмосферами уменьшаются, что указывает на увеличение вклада ионного транспорта;
- в атмосфере аргона проводимость увеличивается с увеличением влажности, что связано с появлением протонной проводимости;

- значения проводимости при низких температурах ( $T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), полученные во влажном воздухе и влажном аргоне, совпадают, что указывает на доминирование ионной проводимости в этом температурном диапазоне.

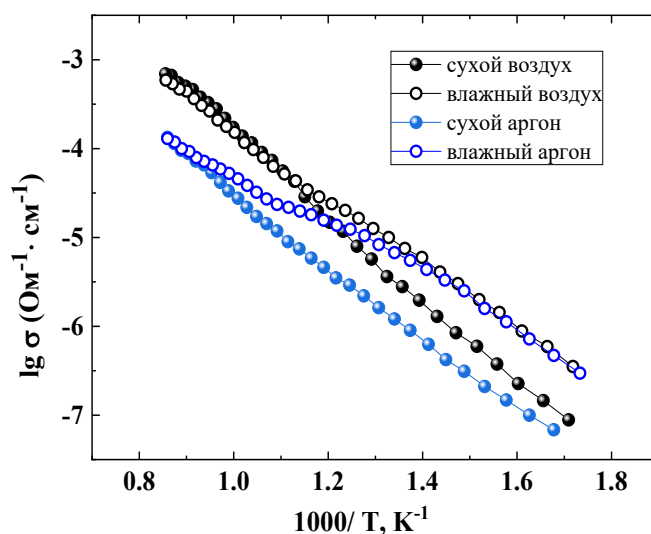


Рисунок 5.12 – Температурные зависимости электропроводности  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  в сухой и влажной атмосферах (аргон и воздух)

Таким образом, характер проводимости меняется от смешанного ионно-дырочного (сухой воздух) к преимущественно ионному (влажный воздух,  $T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что подтверждается независимостью электрической проводимости от  $p\text{O}_2$  на рисунке 5.9в. Это также характерно и для недопированного образца  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ .

Протонная проводимость была рассчитана как разность между значениями электропроводности, полученными в атмосферах влажного и сухого аргона

$$\sigma_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{влажный Ar}} - \sigma_{\text{сухой Ar}} \quad (5.6)$$

Расчеты сделаны в предположении, что кислород-ионная проводимость не зависит от  $p\text{H}_2\text{O}$ . Температурные зависимости протонной проводимости для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и изовалентно-допированных составов представлены на рисунке 5.13. Как видно, значения протонной проводимости  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ -допированных образцов больше, чем для недопированной фазы и проводимость увеличивается в ряду  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 - \text{BaLa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 - \text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7 - \text{BaLa}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$ . Энергия активации протонной проводимости уменьшаются в том же ряду  $\text{Gd}^{3+}$  (0.72 эВ) –  $\text{Nd}^{3+}$  (0.71 эВ) –  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (0.64 эВ) –  $\text{Sm}^{3+}$  (0.63 эВ) –  $\text{Eu}^{3+}$  (0.61 эВ).

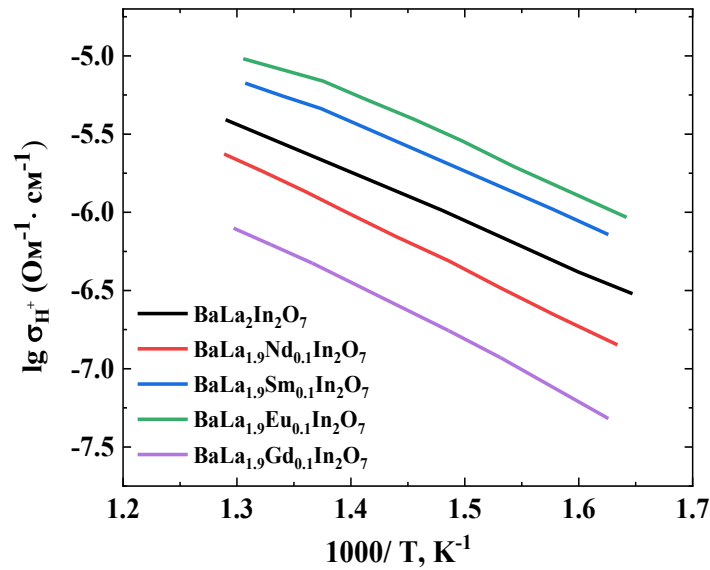


Рисунок 5.13 – Температурные зависимости протонной проводимости для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ )

Величина протонной проводимости зависит от двух факторов: концентрации носителей заряда и их подвижности. Из данных термогравиметрии (Глава 4) было установлено, что увеличение концентрации протонов (то есть, степени гидратации) происходит в ряду допантов  $\text{Gd}^{3+} - \text{Nd}^{3+} - \text{Sm}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ . Подвижность протонов была рассчитана в соответствии с уравнением:

$$\mu_{\text{H}^+} = \sigma_{\text{H}^+} / Ze \cdot c_{\text{H}^+} \quad (5.7)$$

где  $\sigma_{\text{H}^+}$  – протонная проводимость,  $Ze$  – абсолютная величина заряда,  $c_{\text{H}^+}$  – концентрация протонов. Концентрация протонов рассчитывалась как:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{2 \cdot n \cdot Z}{V_{\text{яч}}} \quad (5.8)$$

где  $n$  – количество поглощенной воды в расчете на формульную единицу (из данных термогравиметрии),  $2 \cdot n$  – количество атомов водорода на формульную единицу,  $V_{\text{яч}}$  – объем элементарной ячейки ( $\text{см}^3$ ),  $Z$  – число формульных единиц на элементарную ячейку, равное 4.

Температурные зависимости подвижности протонов для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ) показаны на рисунке 5.14. Для  $\text{Sm}^{3+}$ – и  $\text{Eu}^{3+}$ – допированных фаз по сравнению с недопированной фазой  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  характерны более высокие значения протонной проводимости и подвижности, что свидетельствует о

благоприятном влиянии изменения геометрических размеров ячейки при допировании на процессы переноса протонов.

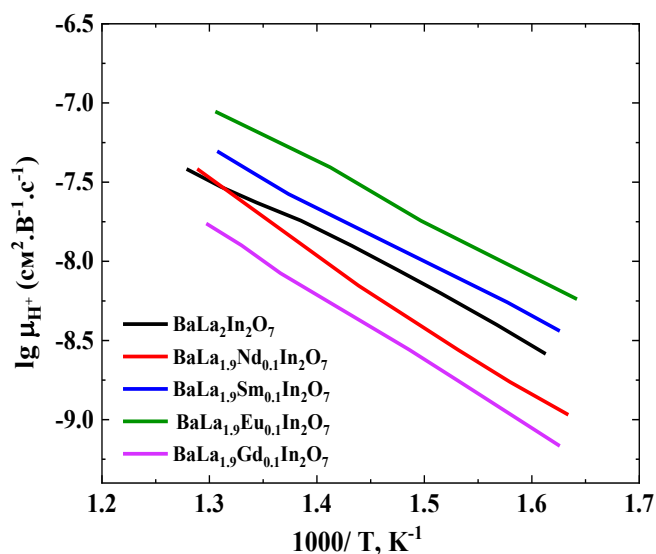


Рисунок 5.14 – Температурные зависимости подвижности протонов для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ )

Сравнение протонных проводимостей, а также расчетные протонные числа переноса показаны на рисунке 5.15. Для фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  также показаны (см. рисунок 5.15б) протонные числа переноса, измеренные методом ЭДС.

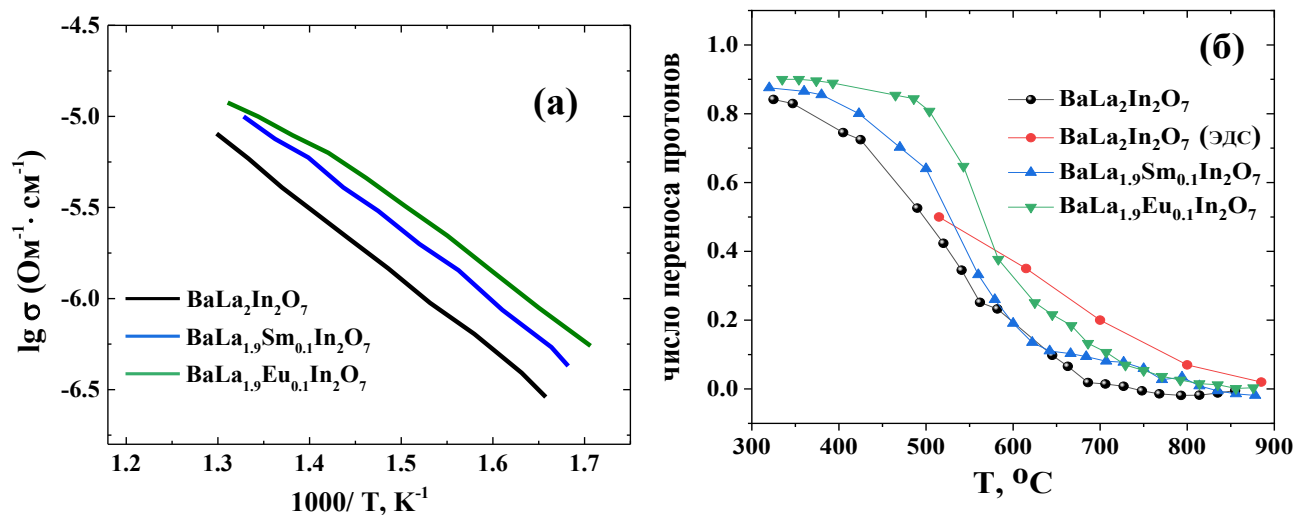


Рисунок 5.15 – Температурные зависимости протонной проводимости во влажном воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) (а); протонные числа переноса для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ), протонные числа переноса, измеренные методом ЭДС, для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  показаны красными символами (б)

Как видно, для недопированного образца  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  доминирование протонного переноса ( $>50\%$ ) реализуется ниже  $400^\circ\text{C}$ , для допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  и

$\text{BaLa}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_7$  характерен переход к преимущественно протонной проводимости при температурах ниже  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Значения расчетных протонных чисел переноса хорошо согласуются с экспериментальными значениями из метода ЭДС, что подтверждает адекватность расчетов. В целом, для  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ –допированных образцов характерны более высокие протонные числа переноса (как и сами величины протонной проводимости).

## 5.2 Проводимость твердых растворов $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$

### 5.2.1 Сухая атмосфера

Для того, чтобы определить влияние концентрации кислородных вакансий на транспортные свойства были проведены исследования твердых растворов  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ). На рисунке 5.16 показана зависимость проводимости от парциального давления кислорода при различных температурах в сухой атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) для фаз  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ).

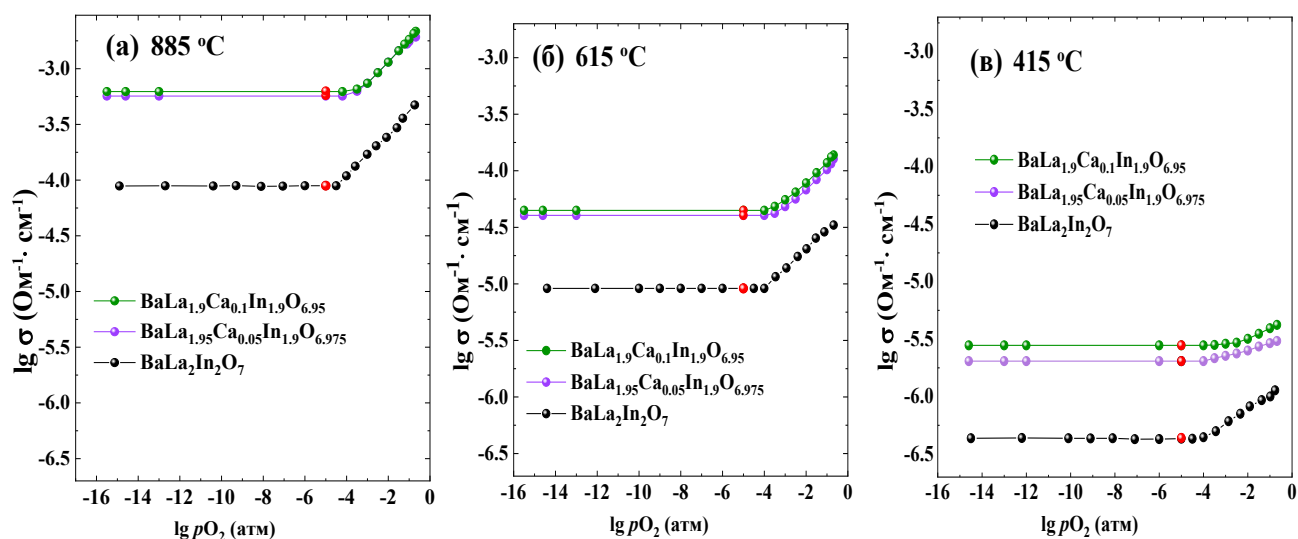


Рисунок 5.16 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  при  $885^\circ\text{C}$  (а),  $615^\circ\text{C}$  (б) и  $415^\circ\text{C}$  (в), значениями электропроводности в сухом аргоне ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм) показаны красными символами

Общая проводимость не зависит от  $p_{\text{O}_2}$  в широком интервале  $10^{-16}$ – $10^{-5}$  атм. Это указывает на то, что при данных условиях преобладает транспорт ионов кислорода. Дырочная проводимость  $\sigma_h$ , согласно квазихимическим уравнениям (5.1) и (5.2), должна

зависеть от  $pO_2$  как  $pO_2^{1/4}$ . Таким образом, на воздухе общая проводимость может быть представлена следующим выражением:

$$\sigma = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_h = \sigma_o + KpO_2^{1/4} \quad (5.9)$$

где  $K$  –дырочная проводимость при  $pO_2 = 1$  атм. При понижении температуры наклон зависимости  $\lg\sigma - \lg pO_2$  становится менее крутым, что свидетельствует о снижении вклада дырочной проводимости и увеличении вклада кислород-ионной проводимости. Аппроксимация уравнения (5.9) позволяет разделить общую проводимость на ионную и электронную составляющие. Парциальные вклады проводимостей будут обсуждены ниже.

Зависимости проводимостей от температуры для исследуемых твердых растворов  $BaLa_{2-x}Ca_xIn_2O_{7-0.5x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ), полученные в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона, представлены на рисунке 5.17.

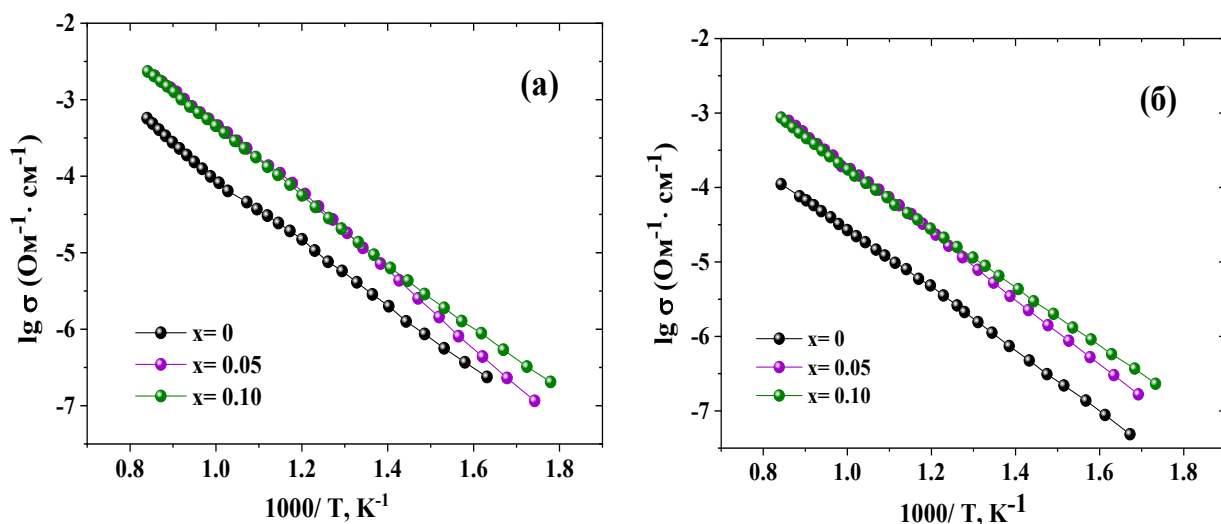


Рисунок 5.17 – Температурные зависимости общей электропроводности для твердого раствора  $BaLa_{2-x}Ca_xIn_2O_{7-0.5x}$  в сухом воздухе (а) и в сухом аргоне (б),  $pH_2O = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм

Как видно, допирование привело к увеличению электропроводности примерно на 1 порядок величины по сравнению с недопированным соединением, что демонстрирует роль кислородных вакансий в транспорте ионов  $O^{2-}$ . Значения электропроводности, полученные в атмосфере аргона, находятся в области плато, что позволяет заключить, что измеренные в сухом аргоне проводимости являются кислород-ионными.

Концентрационные зависимости общей проводимости (на воздухе) и кислородно-ионной проводимости (в аргоне) для твёрдого раствора  $BaLa_{2-x}Ca_xIn_2O_{7-0.5x}$  представлены

на рисунке 5.18. Как видно, в пределах области гомогенности ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) проводимость увеличивается с ростом  $x$ . Такое поведение можно объяснить увеличением числа кислородных вакансий в результате акцепторного допирования. Образец  $\text{BaLa}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{In}_2\text{O}_{6.925}$  продемонстрировал наименьшую проводимость из-за наличия примесей.

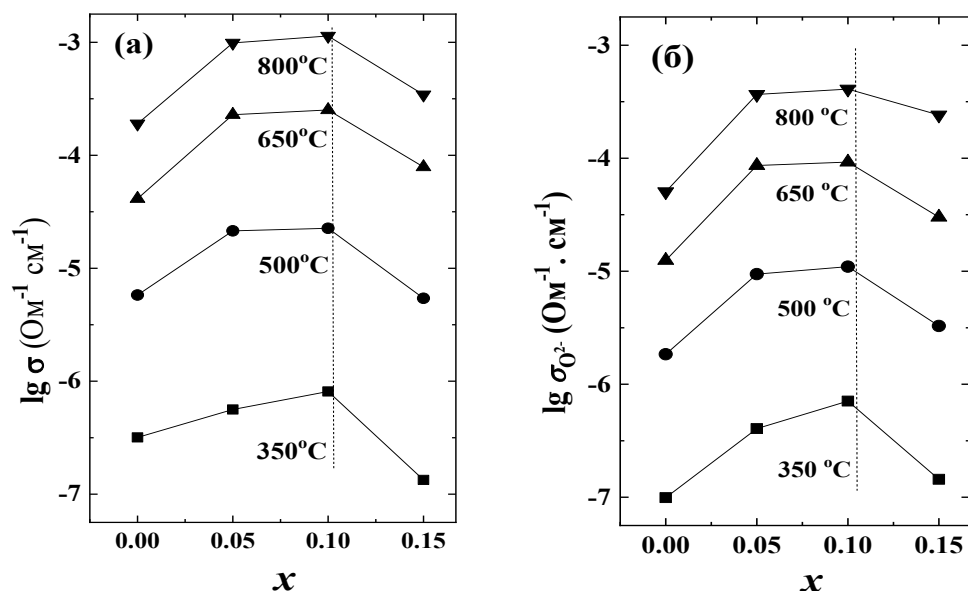


Рисунок 5.18 – Электропроводность твёрдого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  в зависимости от концентрации допанта в сухом воздухе (а) и сухом аргоне (б),  $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.5 \cdot 10^{-5}$  атм

### 5.2.2 Влажная атмосфера

С целью изучения влияния концентрации допанта на уровень протонной проводимости были проведены измерения электропроводности твёрдого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  в условиях влажной газовой среды ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$  атм). Результаты показали, что в атмосфере аргона допированные образцы обладают более высокой электропроводностью по сравнению с недопированным соединением (см. рисунок 5.19). При этом, для всех допированных образцов наблюдалось увеличение проводимости при увлажнении газа по сравнению с сухим аргонem. Такое поведение можно объяснить вкладом протонной компоненты в суммарную проводимость, что подтверждается данными, полученными ранее в рамках данной работы.

Анализ зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода (см. рисунок 5.19б) указывает на то, что как у допированных, так и у матричного состава, значения проводимости в условиях повышенной влажности превышают таковые в сухой среде. Примечательно, что во влажной атмосфере при  $T=415$  °C исчезает положительный



наклон графиков, характерный для сухих условий, свидетельствующий о наличии электронной проводимости. Это, в свою очередь, говорит о доминировании ионного типа переноса заряда во влажной среде, поскольку значения электропроводности практически не зависят от  $pO_2$ .

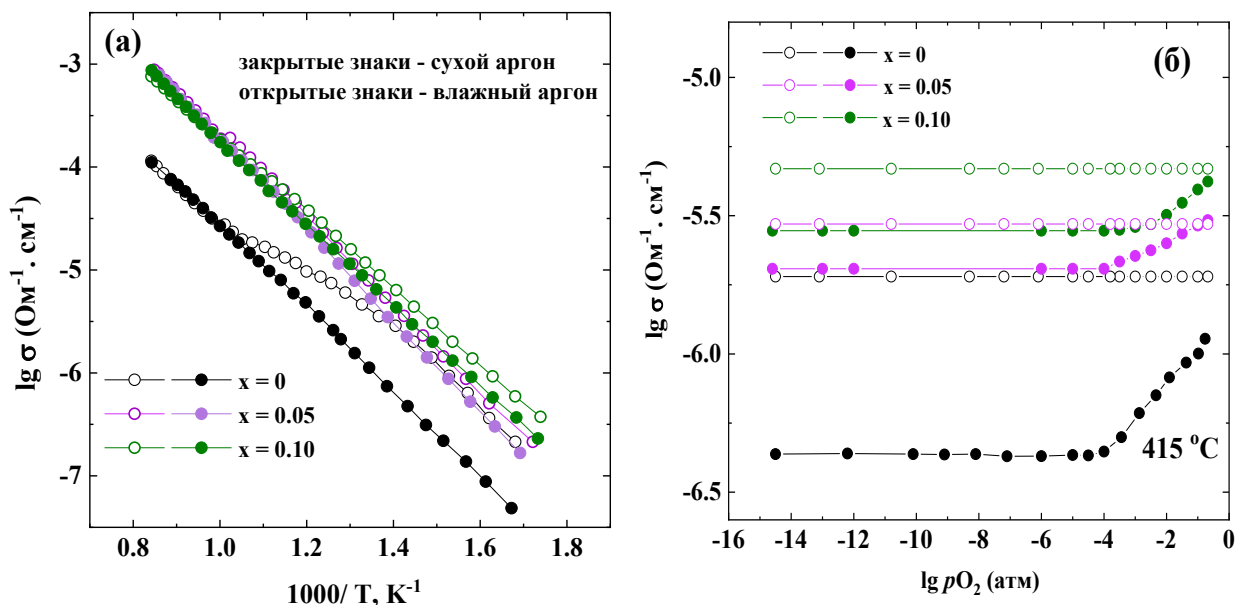


Рисунок 5.19 – Температурные зависимости электропроводности для твердого раствора  $BaLa_{2-x}Ca_xIn_2O_{7-0.5x}$  в сухом ( $pH_2O = 3 \cdot 10^{-5}$  атм) и влажном аргоне ( $pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) (а) и зависимости электропроводности от парциального давления кислорода (б) для образцов  $BaLa_2In_2O_7$ ,  $BaLa_{1.95}Ca_{0.05}In_2O_{6.975}$  и  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_2O_{6.95}$  при  $415\text{ }^{\circ}\text{C}$

Величина протонной проводимости для исследуемого твёрдого раствора была рассчитана как разность между электропроводностями, измеренными в условиях влажного и сухого аргона (уравнение (5.6)). В пределах узкой области гомогенности  $BaLa_{2-x}Ca_xIn_2O_{7-0.5x}$  увеличение протонной проводимости незначительное (см. рисунок 5.20). Различия достигают 0.25 порядка величины при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом энергия активации увеличивается при допировании  $BaLa_{1.95}Ca_{0.05}In_2O_{6.975}$  (0.71 эВ) и  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_2O_{6.95}$  (0.73 эВ) по сравнению с недопированной фазой  $BaLa_2In_2O_7 \sim 0.64$  эВ. Такое поведение, вероятно, обусловлено, с одной стороны, близкими степенями гидратации с матричной фазой, а, с другой стороны, можно предположить, что акцепторный дефект играет роль ловушки протонов, снижая их подвижность. «Захват» протона акцепторным примесным центром, обладающим отрицательным зарядом, возможен, например, за счёт образования комплексов дефектов типа  $(Ca'_{La} \cdot OH^{\bullet}_O)^{\times}$ . Эти эффекты хорошо изучены на примере акцепторно-допированных перовскитов состава  $ABO_3$  [141].

Подвижность протонов для твердого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  была рассчитана с помощью уравнений (5.7) и (5.8), и на рисунке 5.20б представлены температурные зависимости. Как видно, значимого увеличения подвижности протонов для такого типа допирования не реализовалось.

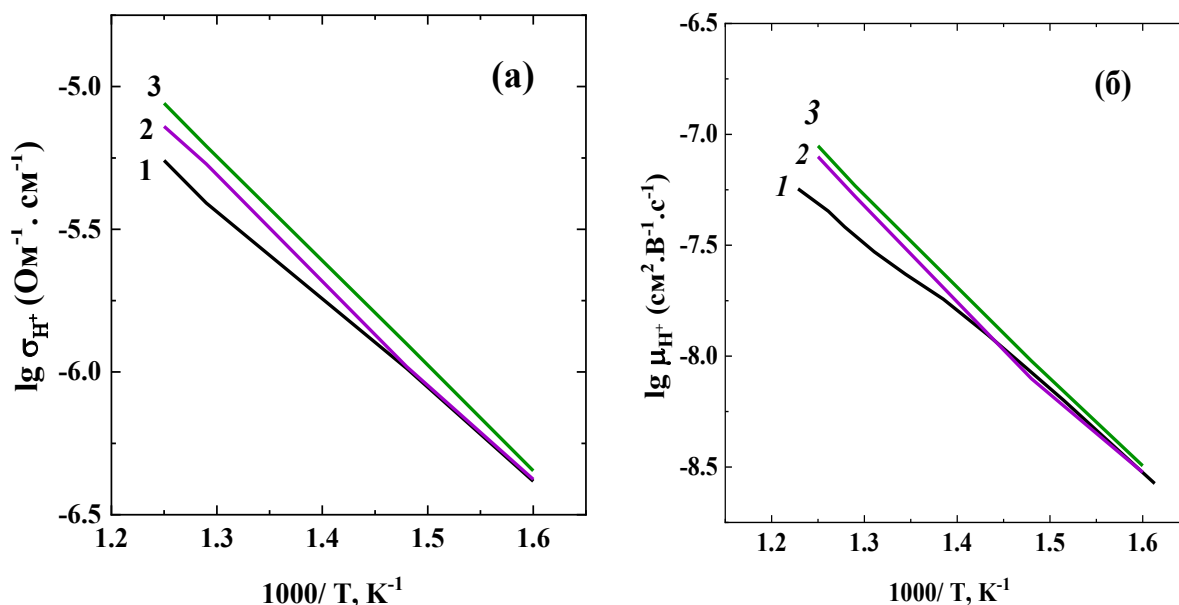


Рисунок 5.20 – Температурные зависимости протонной проводимости (а) и подвижности протонов (б) для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (1),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.05}\text{In}_2\text{O}_{6.975}$  (2),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (3)

Таким образом, двухслойные фазы типа Раддлсдена-Поппера сочетают в себе свойства как слоистых, так и 3D структур. В целом можно заключить, что увеличение числа перовскитных блоков в ряду фаз  $(\text{AO})(\text{ABO}_3)_n$  усиливает их роль в ионном транспорте.

### 5.3 Проводимость акцепторно-допированных фаз $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )

#### 5.3.1 Сухая атмосфера

##### 5.3.1.1 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса

Сравнение изотерм проводимости для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и акцепторно-допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) приведено на рисунке 5.21 в зависимости от парциального давления кислорода в сухой атмосфере. Как и в случае с недопированным образцом, наличие положительных наклонов на графике в области высоких значений парциального давления кислорода ( $p\text{O}_2 > 10^{-5}$  атм) для допированных составов указывает

на вклад дырочной проводимости (р-тип). При снижении парциального давления кислорода до  $pO_2 \leq 10^{-5}$  электропроводность становится независимой от  $pO_2$ , что свидетельствует о преобладании кислородно-ионной проводимости.

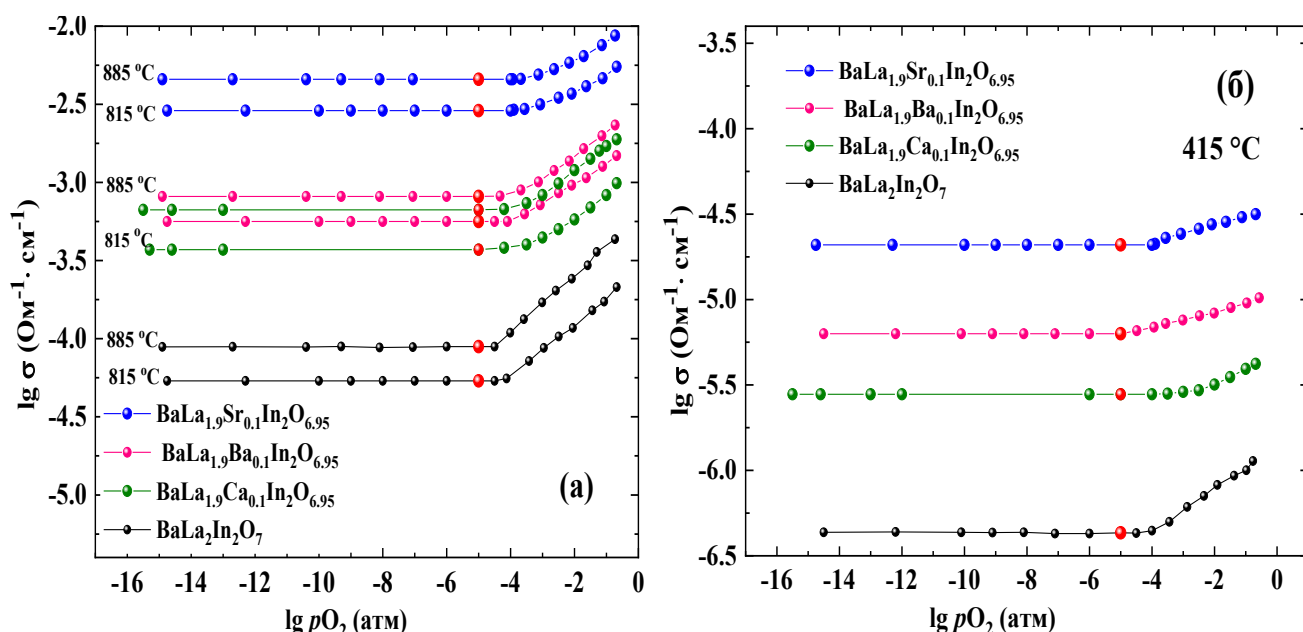


Рисунок 5.21 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для  $BaLa_2In_2O_7$  и  $BaLa_{1.9}M_{0.1}In_2O_{6.95}$  ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ) при высоких температурах (885 °C и 815 °C) (а), и при температуре 415 °C (б) в сухом воздухе в сравнении со значениями электропроводности в сухом аргоне (красные символы),  $pH_2O = 3 \cdot 10^{-5}$  атм

На основании полученных данных были рассчитаны ионные числа переноса с использованием уравнения (5.4). Зависимость ионных чисел переноса от парциального давления кислорода образца  $BaLa_{1.9}Ba_{0.1}In_2O_{6.95}$ , как пример, показана на рисунке 5.22.

В акцепторно-допированных фазах доля кислородно-ионной проводимости больше по сравнению с матричной фазой. Таким образом, допирование увеличивает не только уровень кислородно-ионной проводимости, но и её долю. Сравнение проводимостей допированных фаз будет представлено ниже.

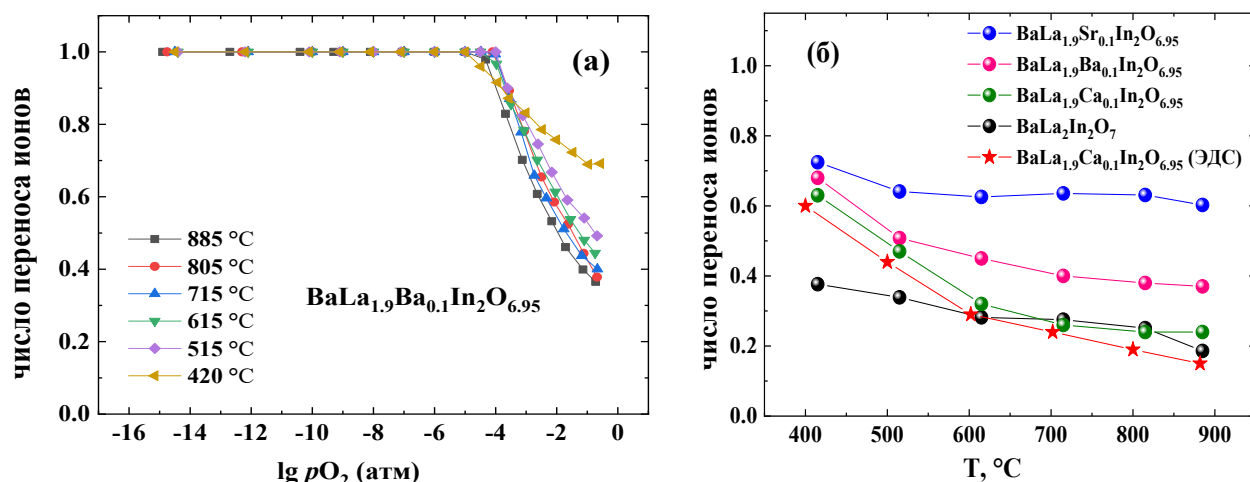


Рисунок 5.22 – Зависимость ионных чисел переноса от парциального давления кислорода для  $BaLa_{1.9}Ba_{0.1}In_2O_{6.95}$  (а) и сравнение температурных зависимостей ионных чисел переноса в  $BaLa_2In_2O_7$  и  $BaLa_{1.9}M_{0.1}In_2O_{6.95}$  ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ) в сухом воздухе (б),  $pH_2O = 3 \cdot 10^{-5}$  атм

### 5.3.1.2 Зависимость электропроводности $BaLa_{1.9}M_{0.1}In_2O_{6.95}$ ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ) от температуры

Температурные зависимости общей электропроводности для акцепторно-допированных образцов, полученные в условиях сухого воздуха, в сравнении с недопированным  $BaLa_2In_2O_7$  представлены на рисунке 5.23. Допирование приводит к увеличению значений проводимости в атмосфере сухого воздуха для всех составов  $BaLa_{1.9}M_{0.1}In_2O_{6.95}$  ( $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ) вплоть до  $\sim 1.5$  порядка величины.

Электропроводность, измеренная в среде сухого аргона, то есть, при пониженном парциальном давлении кислорода, также увеличивается при допировании. При этом для всех акцепторно-допированных образцов значения электропроводности в атмосфере аргона ниже, чем в условиях воздуха. Следует отметить, что значения электропроводности, определённые на основе температурных зависимостей в атмосфере аргона, совпадают с данными, полученными из зависимостей от парциального давления кислорода в электролитической области (обозначены красными символами на рисунке 5.21). Это позволяет интерпретировать электропроводность, измеренную в среде сухого аргона, как характеристику кислородно-ионной проводимости.

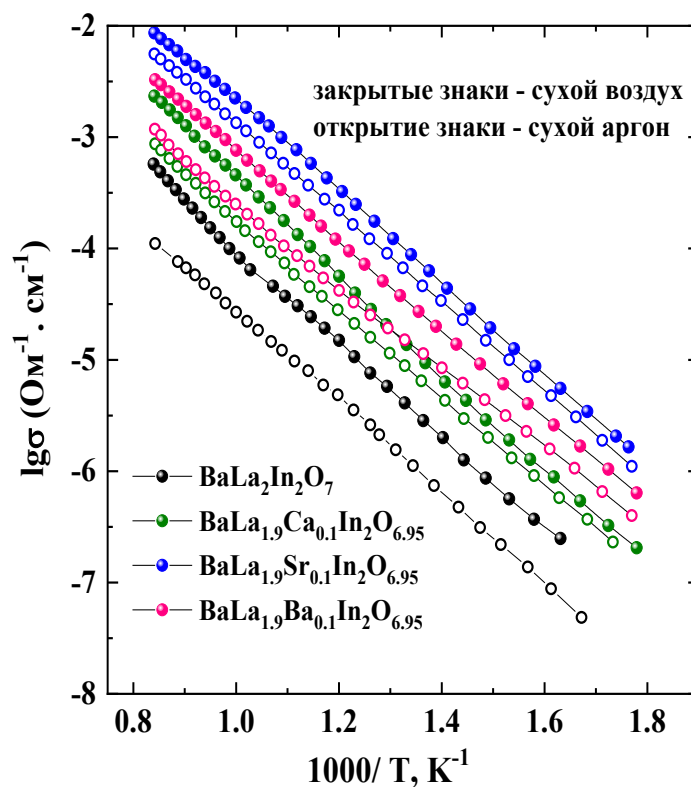


Рисунок 5.23 – Температурные зависимости общей электропроводности для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) в сухом воздухе и сухом аргоне,  $p\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм

Значения электропроводности увеличивались в последовательности  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  –  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  –  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ , то есть, состав, допированный стронцием, является наиболее проводящим. Как было показано ранее [94], значения электропроводности монослойных РП-фаз  $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) возрастают с увеличением радиуса допанта и с увеличением расстояния между перовскитными блоками. Соответственно, двухслойные и монослойные перовскиты характеризуются разными закономерностями. Тогда как для классических перовскитов – допированных индатов  $\text{La}_{0.9}\text{Me}_{0.1}\text{InO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), проводимость возрастает в ряду  $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$  [142], то есть, стронций является более эффективным допантом для увеличения кислородно-ионной проводимости перовскита [142].

Представляет интерес сравнить кислородно-ионный транспорт изоструктурных  $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ -допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (при одинаковой концентрации кислородных вакансий) с точки зрения влияния геометрического фактора на ионный транспорт. Как было показано выше, ионная проводимость возрастает в ряду допантов  $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ , но эта тенденция не коррелирует с увеличением объема элементарной

ячейки для  $\text{Ca}^{2+}$  –  $\text{Sr}^{2+}$  –  $\text{Ba}^{2+}$  (см. таблицу 5.2). Как известно, увеличение параметра решетки (и объема ячейки) способствует повышению подвижности ионов за счет уменьшения средней энергии связи металл-кислород [140]. С другой стороны, еще одним параметром, связанным с ионным транспортом, является кристаллографический свободный объем миграции (определяемый как разница между объемом элементарной ячейки и суммарным объемом всех атомов). В табл. 5.2 представлены также значения свободного объема для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  – допированных фаз. Наибольшие значения свободного объема реализуется у  $\text{Sr}^{2+}$  – допированной фазы. Соответственно, энергия активации кислородно-ионной проводимости уменьшалась в ряду  $\text{Ca}^{2+}$  (0.81 эВ) –  $\text{Ba}^{2+}$  (0.80 эВ) –  $\text{Sr}^{2+}$  (0.73 эВ).

Таким образом, можно сказать, что двухслойные РП-структуры  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  проявляют закономерности ионного транспорта, характерные как и для классических перовскитов  $\text{ABO}_3$ .

Таблица 5.2 – Сравнение значений объёма элементарной ячейки и свободного объёма для образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ )

| Образец                                                      | Объем элементарной ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) | Свободный объем элементарной ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$                         | 729.336(5)                                   | 260.169(0)                                             |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ | 728.702(7)                                   | 262.093(8)                                             |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ | 730.518(3)                                   | 262.895(5)                                             |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ | 732.051(1)                                   | 261.339(9)                                             |

### 5.3.2 Влажная атмосфера

#### 5.3.2.1 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ ) от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса

Природа проводимости во влажной атмосфере установлена из зависимостей электропроводности от парциального давления кислорода для акцепторно-допированных фаз (см. рисунок 5.24). Можно заметить, что при низких температурах (415 °С), по сравнению с сухой атмосферой, электропроводность во влажной атмосфере практически не зависит от парциального давления кислорода во всем интервале  $p\text{O}_2$ . Это позволяет утверждать, что проводимость во влажной атмосфере является преимущественно ионной.

Во влажных условиях на воздухе ( $p_{O_2}=0.21$  атм) образцы проявляют доминирующую ионную проводимость при температуре 415 °С за счёт вклада протонов.

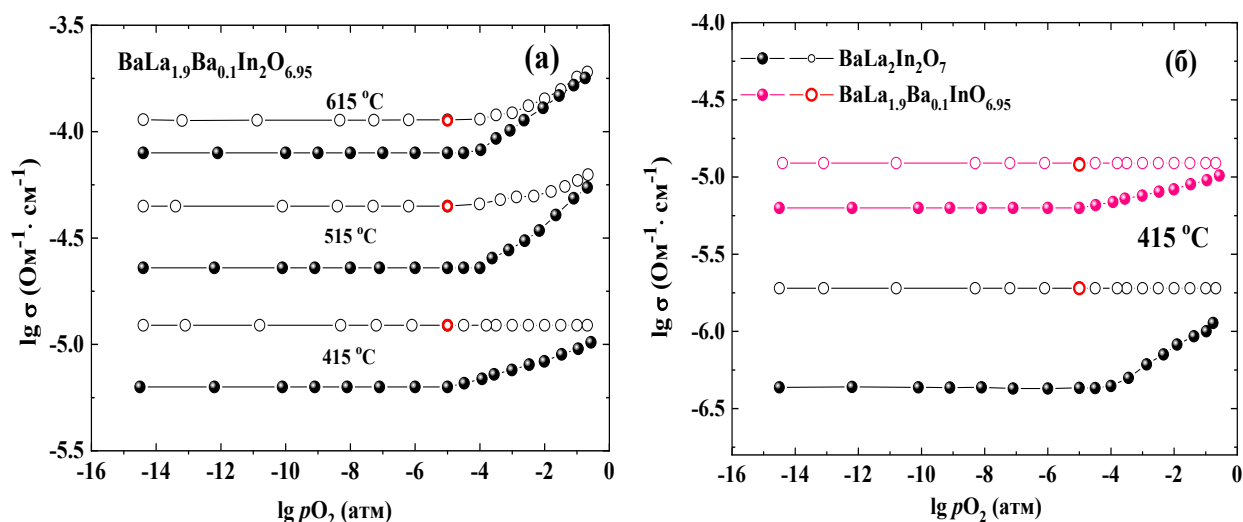


Рисунок 5.24 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (а) и сравнение с  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  при 415 °С во влажной (открытые знаки) ( $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) и сухой (закрытые знаки) ( $p_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм) атмосферах (б). Значения проводимости во влажном аргоне показаны красными символами.

### 5.3.2.2 Зависимость электропроводности $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) от температуры

Температурные зависимости проводимости, полученные во влажных условиях ( $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм), представлены на рисунке 5.25. Наблюдаемые значения электропроводности во влажной атмосфере аргона при температурах ниже 450 °С совпадают с измеренными значениями во влажном воздухе для всех образцов, что указывает на доминирование ионного транспорта. Увеличение концентрации протонов при снижении температуры приводит к уменьшению дырочной проводимости в соответствии с уравнением (5.5). Как результат, доминирование ионного транспорта происходит при температурах ниже примерно 450 °С, что подтверждается независимостью электрической проводимости от  $p_{O_2}$ . Следует отметить хорошую сопоставимость значений проводимости, полученных во влажном аргоне, с показателями, полученными из зависимостей  $\sigma$ – $p_{O_2}$  при  $p_{O_2} = 10^{-5}$  атм (показано красными символами на рисунке 5.24 а).

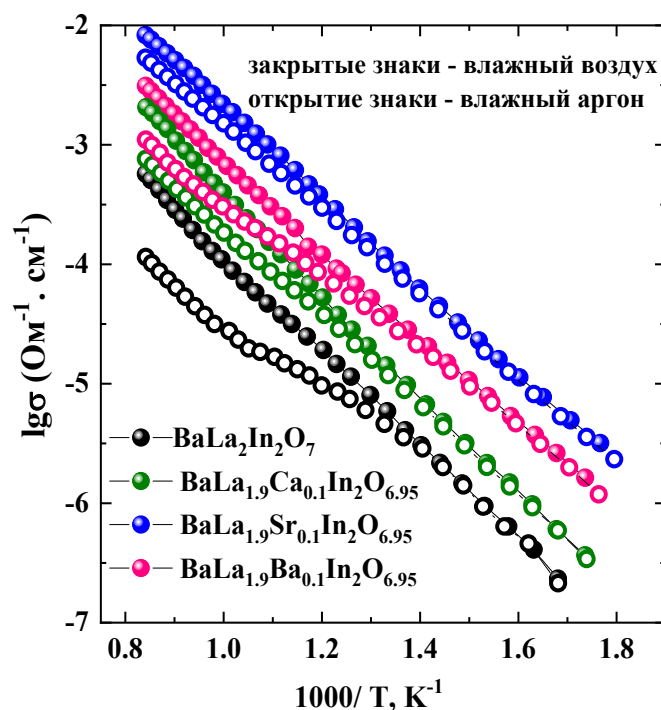


Рисунок 5.25 – Температурные зависимости общей электропроводности для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) во влажном воздухе и влажном аргоне ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм)

Сравнение проводимостей, измеренных в различных атмосферах, представлено на рис. 5.26.

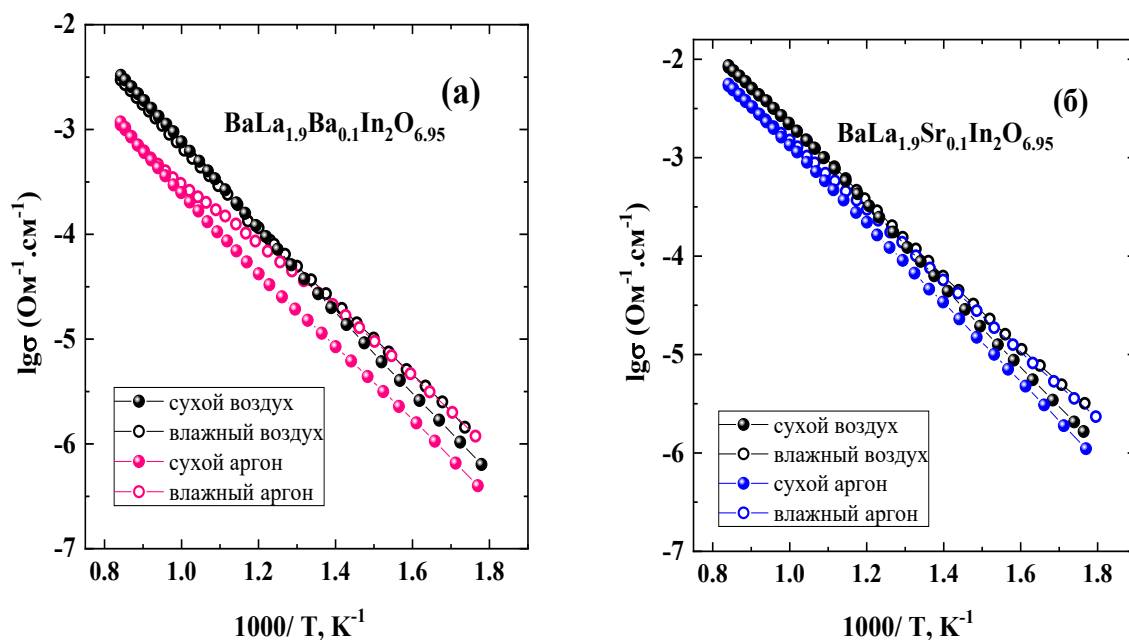


Рисунок 5.26 – Температурные зависимости электропроводности  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (а) и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (б) в сухой ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм) и влажной атмосферах ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) (аргон и воздух)



Можно заметить, что значения электропроводности во влажной атмосфере превышают значения, полученные в сухой атмосфере для всех образцов, что объясняется появлением вклада протонной проводимости. При этом с понижением температуры разница в значениях электропроводности увеличивается. Это закономерно, поскольку при снижении температуры возрастает степень гидратации.

Протонная проводимость была рассчитана как разница между значениями проводимости во влажном и сухом аргоне с помощью уравнения (5.6), и её температурные зависимости для исследуемых составов представлены на рисунке 5.27. Как видно, допирование приводит к увеличению значений протонной проводимости, и наиболее высокопроводящим является состав, допированный стронцием. Таким образом, закономерности, выявленные для кислородно-ионной проводимости, сохраняются и для протонной проводимости. Можно предположить, что протонный транспорт для двухслойной РП-структуры осуществляется путём прыжков между атомами кислорода, как это происходит в классических перовскитах, и увеличение подвижности кислорода также приводит к увеличению подвижности протонов. Энергия активации протонов закономерно уменьшается в ряду  $\text{Ca}^{2+}$  (0.73 эВ) –  $\text{Ba}^{2+}$  (0.60 эВ) –  $\text{Sr}^{2+}$  (0.58 эВ).

Природа допанта также оказывает влияние на эффекты «захвата» протонов [141]. Очевидно, что с уменьшением радиуса катиона щелочноземельного металла данный эффект усиливается. Для фаз, содержащих  $\text{Ba}^{2+}$ , влияние «захвата» протонов выражено в меньшей степени.

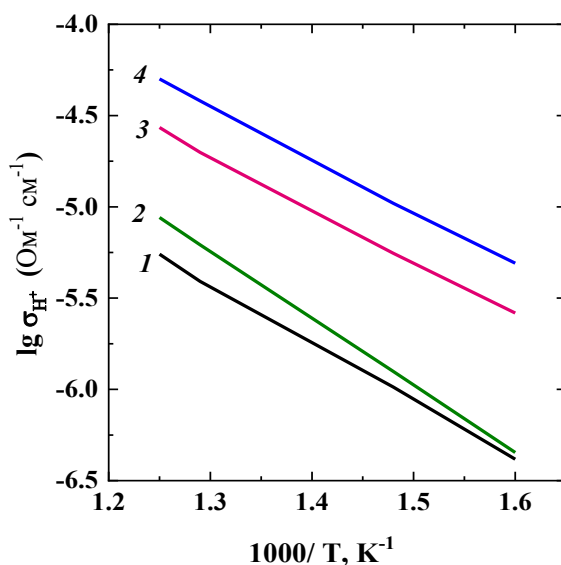


Рисунок 5.27 – Температурные зависимости протонной проводимости для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (1),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (2),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (3),  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (4)

Температурные зависимости подвижности протонов для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) показаны на рисунке 5.28.

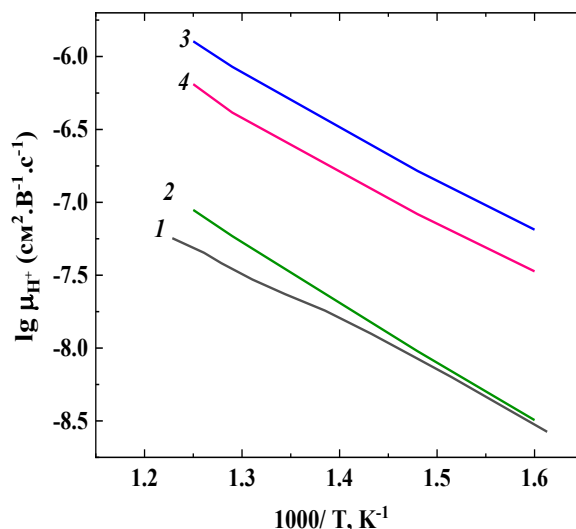


Рисунок 5.28 – Температурные зависимости подвижности протонов для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )

Как видно, подвижность протонов возрастает при введении акцепторного допанта в ряду  $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ . Поскольку перенос протонов происходит по ионам кислорода, можно предполагать наличие корреляции между величинами подвижности ионов кислорода и протонов, по аналогии с классическими перовскитами, то есть, наблюдается влияние динамики кислородной подрешетки на подвижность протонов.

Таким образом, исследования показали, что введение акцепторных примесей в  $\text{La}^{3+}$ -позиции фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  существенно увеличивают кислородно-ионную проводимость, повышая ее примерно на 1.5 порядка. Этот эффект обусловлен двумя факторами: формированием вакансий в кислородной подрешетке при допировании и изменениями в параметрах элементарной ячейки. При сравнении образцов состава  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}^{2+}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  установлено возрастание кислородно-ионной проводимости в ряду  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95} - \text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95} - \text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ , что коррелирует с увеличением свободного объема в кристаллической решетке. Примечательно, что повышение значения  $n$  в общей формуле  $\text{BaLa}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$  ограничивает структурную гибкость фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и возможности модификации слоя каменной соли при допировании.

Во влажной атмосфере изученные материалы демонстрируют протонную проводимость, возникающую в результате поглощения молекул воды с образованием

протонных носителей заряда. Среди допированных составов протонная проводимость и подвижность возрастают в ряду  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  –  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  –  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ . В той же последовательности наблюдается снижение энергии активации протонной проводимости. Такое поведение обусловлено влиянием нескольких факторов. С одной стороны, повышением концентрации протонов в ряду допантов  $\text{Ba}^{2+}$ – $\text{Sr}^{2+}$ – $\text{Ca}^{2+}$ , а с другой стороны, увеличением свободного объема элементарной ячейки в противоположном ряду  $\text{Ca}^{2+}$ – $\text{Ba}^{2+}$ – $\text{Sr}^{2+}$ . Таким образом, среди изученных фаз максимальную протонную проводимость демонстрирует образец состава  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ .

## 5.4 Проводимость содопированных фаз

### 5.4.1 Сухая атмосфера

#### 5.4.1.1 Зависимость электропроводности содопированных фаз от парциального давления кислорода. Ионные числа переноса

Сравнение изотерм проводимости для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и содопированных фаз, приведено на рисунке 5.29 в зависимости от парциального давления кислорода в сухой атмосфере.

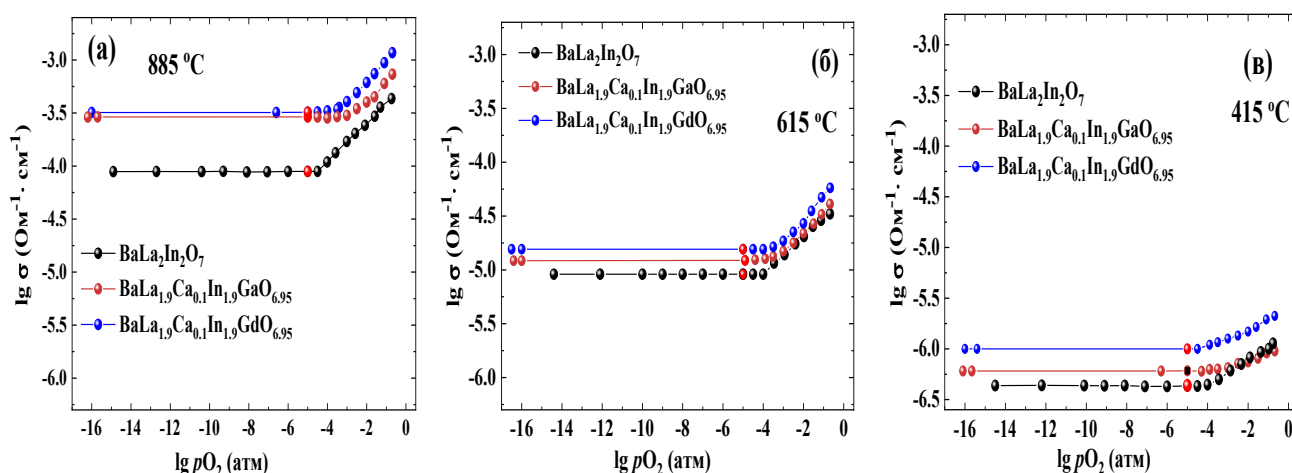


Рисунок 5.29 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) при 885 °C (а), 615 °C (б) и 415 °C (в) ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм). Значения электропроводности в сухом аргоне показаны красными символами.

Все полученные зависимости демонстрируют схожую форму и напоминают поведение, как для недопированного соединения  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ . Как было отмечено ранее, в

области высоких значений парциального давления кислорода ( $p_{O_2} \geq 10^{-5}$  атм) наблюдается положительный наклон изотерм проводимости, что указывает на вклад дырочной электронной проводимости. При понижении  $p_{O_2}$  ниже  $10^{-5}$  атм значения проводимости остаются практически неизменными, что свидетельствует о доминировании ионного механизма переноса заряда. Таким образом, можно заключить, что исследуемые фазы проявляют смешанный характер проводимости – ионный и электронный, в условиях сухой окислительной атмосферы.

#### 5.4.1.2 Зависимость электропроводности содопированных фаз от температуры

Температурные зависимости общей электропроводности для  $BaLa_2In_2O_7$  и допированных составов  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}M_{0.1}O_{6.95}$  ( $M = Ga^{3+}, Gd^{3+}$ ), полученных в атмосферах сухого воздуха и сухого аргона, представлены на рисунке 5.30. Сравнивая кислородно-ионную проводимость содопированных образцов, можно отметить, что допирование привело к увеличению проводимости по сравнению с недопированным образцом. Тенденцию ее увеличения наблюдается в ряду  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}Ga_{0.1}O_{6.95} - BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}Gd_{0.1}O_{6.95}$  ( $r_{Ga^{3+}} = 0.62 \text{ \AA}$ ,  $r_{Gd^{3+}} = 0.94 \text{ \AA}$ ,  $r_{In^{3+}} = 0.80$ ) [130].

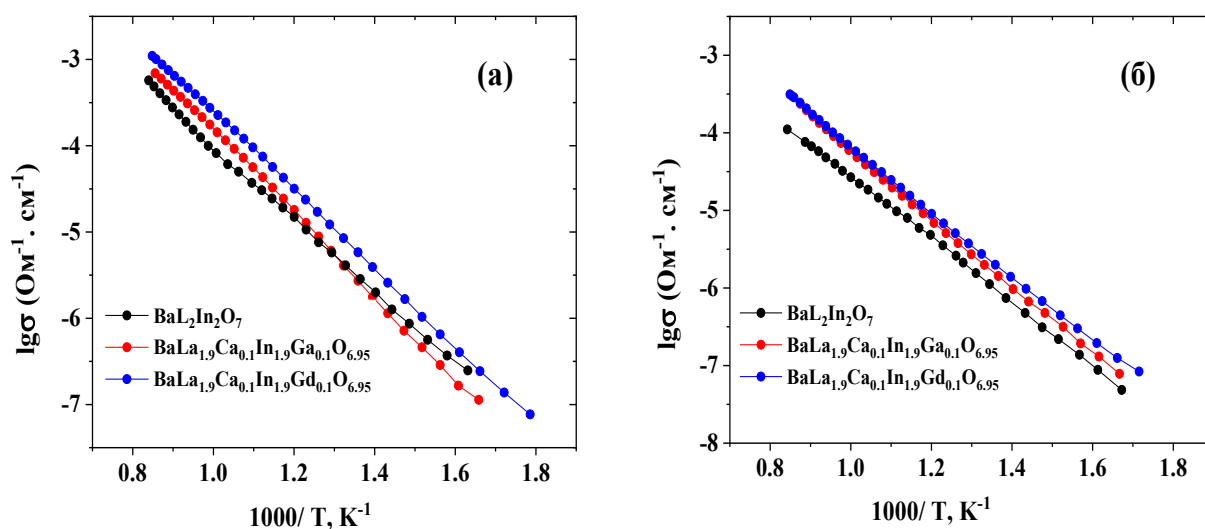


Рисунок 5.30 – Температурные зависимости общей электропроводности  $BaLa_2In_2O_7$  и  $BaLa_{1.9}Ca_{0.1}In_{1.9}M_{0.1}O_{6.95}$  ( $M = Ga^{3+}, Gd^{3+}$ ) в сухом воздухе (а) и в сухом аргоне (б) ( $p_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм)

Сравнивая проводимость Ca-Gd – содопированной фазы и Ca- (см. рисунок 5.17) и Gd- (см. рисунок 5.6) допированных фаз, можно сделать вывод, что величина проводимости содопированной фазы имеет промежуточное значение. То есть,

проводимость допированных фаз на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  определяется как наличием вакансий кислорода, так и геометрическим фактором.

Сравнивая между собой  $\text{Ca}^{2+}\text{-Gd}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}\text{-Ga}^{3+}$  содопированные фазы, для которых концентрация кислородных вакансий одинакова  $[\text{V}_\text{o}]_{0.05}$ , то можно также предположить, что различия в значениях электропроводности можно объяснить влиянием геометрического фактора. Объем элементарной ячейки и свободный объем для сравниваемых образцов представлены в таблице 5.3. Образец с допантами  $\text{Ca}^{2+}\text{-Gd}^{3+}$  демонстрирует более высокую проводимость по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}\text{-Ga}^{3+}$  как результат большего размера элементарной ячейки и свободного объема.

Таблица 5.3 – Сравнение значений объема элементарной ячейки и свободного объема образцов  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ )

| Образец                                                                         | Объем элементарной ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) | Свободный объем элементарной ячейки ( $\text{\AA}^3$ ) |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$                                            | 729.336(5)                                   | 260.169(0)                                             |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95}$ | 728.181(3)                                   | 262.030(6)                                             |
| $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{6.95}$ | 730.365(3)                                   | 263.222(2)                                             |

#### 5.4.2 Влажная атмосфера

Анализ зависимости электропроводности от парциального давления кислорода во влажной атмосфере (см. рисунок 5.31) для  $\text{Ca}^{2+}\text{-Gd}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}\text{-Ga}^{3+}$  содопированных образцов позволяет сделать вывод о характере переноса зарядов. При температуре  $415^\circ\text{C}$  электропроводность практически не изменяется при варьировании  $p\text{O}_2$ , в отличие от поведения в сухой атмосфере. Это свидетельствует о доминировании протонной проводимости во влажной атмосфере.

Температурные зависимости проводимости, полученные во влажных условиях ( $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм), представлены на рисунке 5.32. При температурах ниже  $450^\circ\text{C}$  значения электропроводности, измеренные во влажной атмосфере аргона, совпадают с данными, полученными во влажном воздухе для всех исследуемых образцов. Это свидетельствует о преобладании протонного транспорта в данном температурном диапазоне. С понижением температуры концентрация протонов увеличивается, что, согласно уравнению (5.5), сопровождается снижением дырочной проводимости.

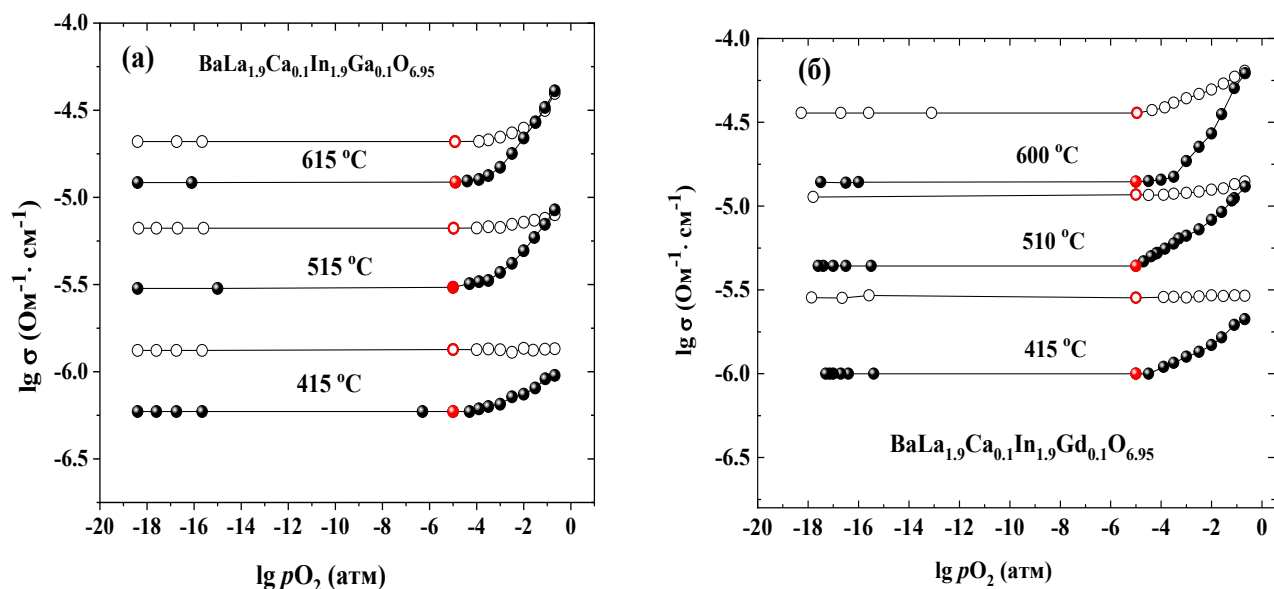


Рисунок 5.31 – Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образцов  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  (а)  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  (б) во влажной (открытые знаки) и сухой (закрытые знаки) атмосферах. Значения проводимости, полученные во влажном аргоне, показаны красными символами

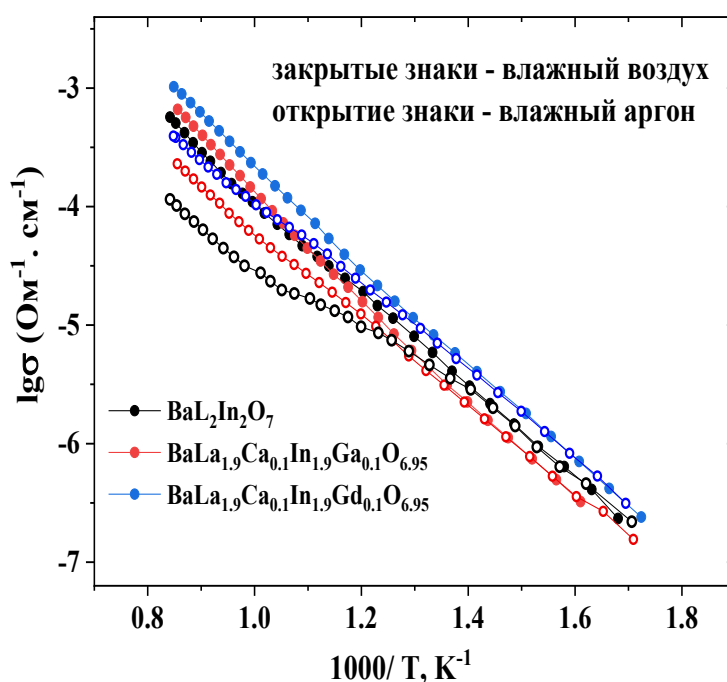


Рисунок 5.32 – Температурные зависимости общей электропроводности для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , и  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ) во влажном воздухе и влажном аргоне ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм)

Таким образом, в области температур ниже  $\sim 450^\circ\text{C}$  наблюдается преимущественно ионный тип проводимости, о чём также говорит отсутствие зависимости электропроводности от  $p\text{O}_2$ . Дополнительно подтверждается хорошее соответствие между проводимостью, измеренной во влажном аргоне, и значениями, полученными из зависимостей  $\sigma$ – $p\text{O}_2$  при  $p\text{O}_2 = 10^{-5}$  атм (обозначены красными символами на рисунке 5.31). Сопоставление электропроводностей для различных атмосфер представлено на примере образца  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  (см. рисунок 5.33).

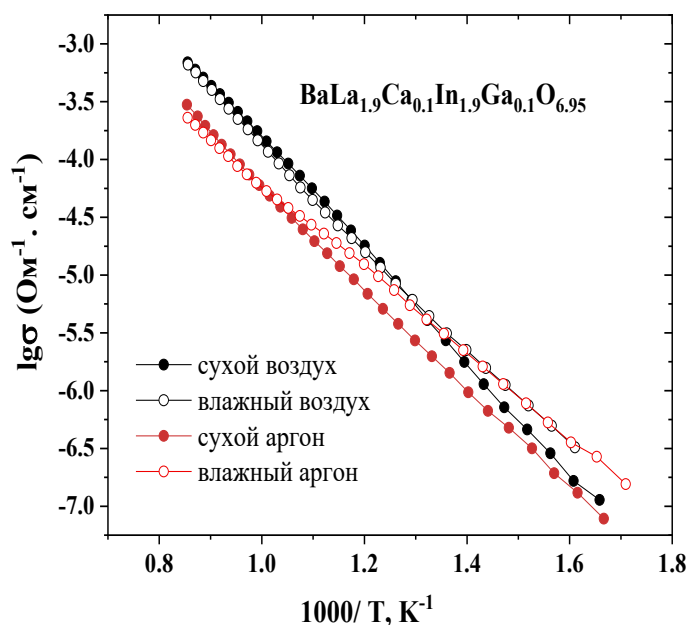


Рисунок 5.33 – Температурные зависимости электропроводности  $\text{BaLa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{1.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{6.95}$  в сухой ( $p\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм) и влажной атмосфере ( $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) (аргон и воздух)

В общем, зависимости демонстрируют тенденции, описанные ранее для исследуемых фаз. Основным результатом исследований содопированных фаз позволил сделать вывод, что проводимость двуслойных РП-фаз определяется как степень разупорядочения кислородной подрешетки, так и геометрическим фактором, а именно свободным объемом элементарной ячейки и свободным объемом миграции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес представляет сравнение физико-химических свойств изученного соединения  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и замещенных фаз на его основе и ранее описанного в литературе  $\text{BaLaInO}_4$  с целью установления влияния структурных особенностей на функциональные характеристики материалов. Оба соединения принадлежат к одному гомологическому ряду  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$  структур Раддлсдена-Поппера, в которых чередуются перовскитные слои ( $\text{ABO}_3$ ) и блоки со структурой каменной соли ( $\text{AO}$ ).

Соединение  $\text{BaLaInO}_4$  характеризуется ромбической симметрией с пространственной группой  $Pbca$  и имеет параметры элементарной ячейки  $a = 12.932(3) \text{ \AA}$  (в некоторой литературе этот параметр относят к  $c$ -параметру),  $b = 5.906(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.894(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [94]. При допировании удастся значительно увеличить объем элементарной ячейки, например, при введении бария в подрешетку лантана объем увеличивается на  $\sim 1\%$ . Важно, что основное увеличение происходит за счет параметра  $a$ , при этом происходит увеличение размера блока каменной соли в структуре сложного оксида. Так, например, удастся увеличить размер солевого слоя с  $2.427 \text{ \AA}$  для  $\text{BaLaInO}_4$  до  $2.547 \text{ \AA}$  ( $\text{Ti}^{4+}$ -допирование) [143].

Расширение этого межслоевого пространства позволило для замещенных фаз на основе  $\text{BaLaInO}_4$  значимо увеличивать степени гидратации (то есть, концентрацию протонов в структуре). Например, от 0.62 до 1.5 мол  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ -допирование). Но при этом процессы гидратации сопровождались изменением симметрии с ромбической на моноклинную (пространственная группа  $P2/m$ ).

Соединение  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  характеризуется тетрагональной структурой с пространственной группой  $P4_2/mnm$  и параметрами  $a$ ,  $b = 5.914(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.846(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . То есть, при довольно близких значениях параметров  $a$ ,  $b$  с фазой  $\text{BaLaInO}_4$  значения параметра  $c$  различаются весьма существенно, что связано с присутствием в структуре  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  дополнительного перовскитного блока. Это обстоятельство приводит к потере структурной гибкости  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  по сравнению с однослойной фазой  $\text{BaLaInO}_4$ . Соответственно, для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  удастся увеличить размер солевого блока только с  $2.41 \text{ (\AA)}$  до  $2.43 \text{ (\AA)}$  ( $\text{Sm}^{3+}$ -допирование). Поэтому для замещенных фаз на основе  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  не удастся достичь таких высоких степеней гидратации, как для допированных однослойных РП-структур на основе  $\text{BaLaInO}_4$ . Так, например, для соединения  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  степень гидратации достигает лишь 0.16 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу



(0.60 моль  $\text{H}_2\text{O}$  для  $\text{BaLaInO}_4$ ). При допировании максимальные степени гидратации достигали 0.40 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Соответственно, это не приводило к изменению симметрии элементарной ячейки при гидратации.

Эти особенности позволяют понять различия в транспортных свойствах. На рисунке 5.34 представлено сравнение ионных проводимостей обеих фаз. Как видно, кислород-ионная проводимость (атмосфера сухого аргона) исследованной фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  практически на порядок выше, чем для  $\text{BaLaInO}_4$  и реализуется с меньшими энергиями активации. Это позволяет предположить более значимую роль перовскитного блока в кислород-ионном переносе по сравнению с блоком каменной соли. Обе фазы проявляют отклик проводимости на смену влажности, увеличение составляет 0.9 порядка для  $\text{BaLaInO}_4$  и 0.7 порядка величины для  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  (350 °C). Бóльший эффект увеличения ионной проводимости для  $\text{BaLaInO}_4$  во влажном аргоне закономерен, так как фаза характеризуется бóльшими степенями гидратации.

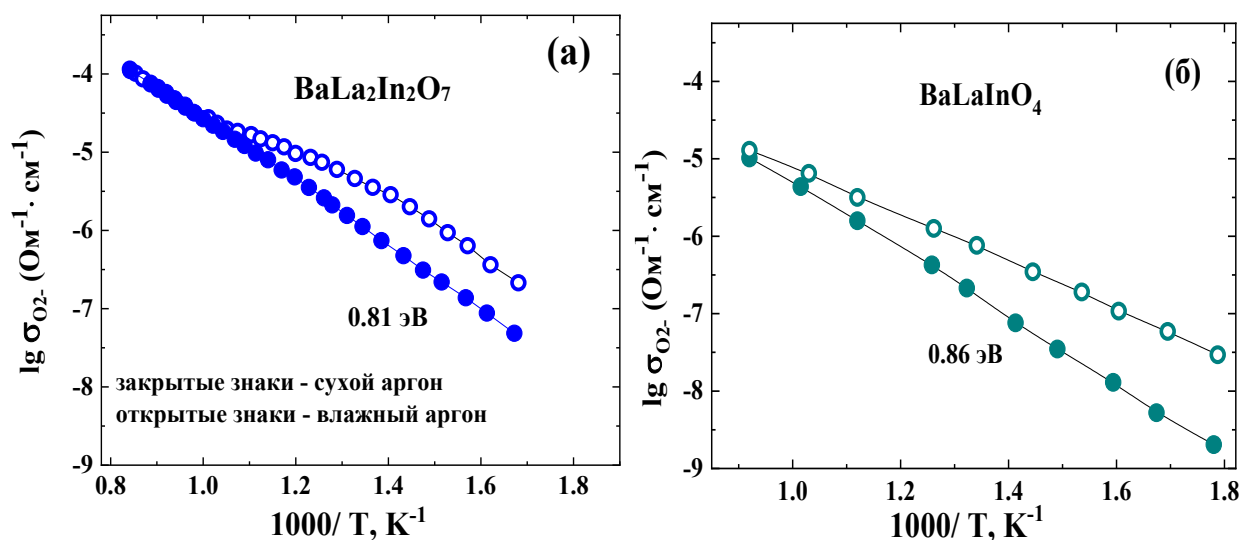


Рисунок 5.34 – Температурные зависимости ионных проводимостей для  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  в сухом и влажном аргоне ( $p\text{H}_2\text{O} = 3.5 \cdot 10^{-5}$  атм и  $p\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм)

На рис. 5.35 представлено сравнение протонных проводимостей обоих соединений, а также их  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ -допированных фаз, как наиболее проводящих. Как видно, протонная проводимость фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  на 0.8–0.9 порядка величины выше, чем для  $\text{BaLaInO}_4$  и реализуется с меньшими энергиями активации (0.63 против 0.70 эВ). То есть, реализуются такие же закономерности, как и для кислород-ионной проводимости.

Акцепторное допирование обеих фаз позволяет значительно увеличить протонную проводимость (как и кислород-ионную), и, как видно из рисунке 5.35, допированные фазы

имеют близкие значения протонной проводимости. Но если максимальный эффект увеличения протонной проводимости при допировании для фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  составляет 0.8 порядка, то для  $\text{BaLaInO}_4$  увеличение более значительное и составляет около 1.5 порядка величины. Такие различия объясняются большими концентрациями протонов акцеторно-допированных фаз на основе  $\text{BaLaInO}_4$  по сравнению с допированными  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ , что являлось результатом более значительного увеличения размера блока каменной соли.

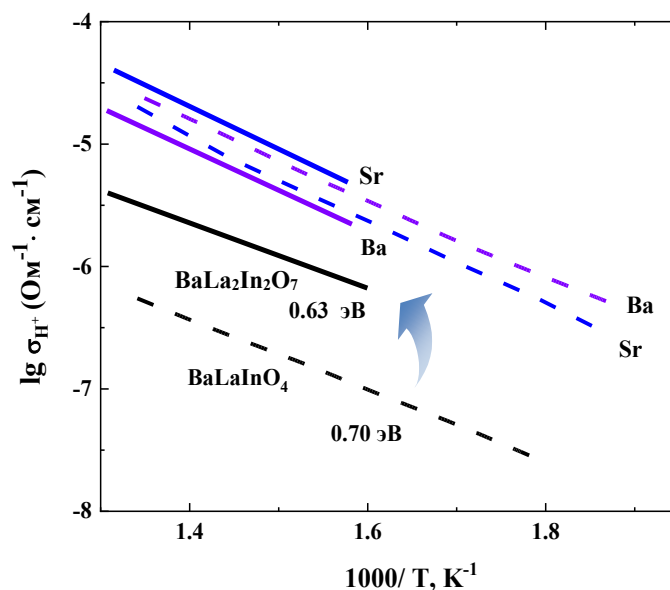


Рисунок 5.35 – Температурные зависимости протонной проводимости  $\text{BaLaInO}_4$  [3], и допированных фаз  $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$  (M- Sr, Ba) [94] (пунктирные линии);  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  и допированных фаз  $\text{BaLa}_{1.9}\text{M}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$  (M- Sr, Ba) (сплошные линии)

Кроме концентрации протонов, протонная проводимость определяется еще и их подвижностью. На рисунке 5.36 представлено сравнение протонных подвижностей однослойной фазы  $\text{BaLaInO}_4$  и двуслойной  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ . Как видно, подвижность протонов в  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  на 0.7 порядка выше, чем в  $\text{BaLaInO}_4$ . То есть, опять же следует вывод, что роль перовскитных блоков является основной в транспорте протонов.

Обобщая данные, можно сделать вывод, что в фазах Раддлсдена-Поппера процесс инкорпорирования протонов определяется присутствием блока каменной соли, а за транспорт протонов (как и ионов кислорода) ответственен перовскитный блок. Соответственно, закономерности протонного (ионного) транспорта типичны как и для допированных перовскитов  $\text{ABO}_3$ . Поэтому двуслойные РП-структуры проявляют закономерности ионного переноса, свойственные классическим допированным

перовскитам. В частности, факторами, способными улучшить ионный транспорт, являются большие значения свободного объёма ячейки, а также более высокий уровень разупорядочения кислородной подрешётки.

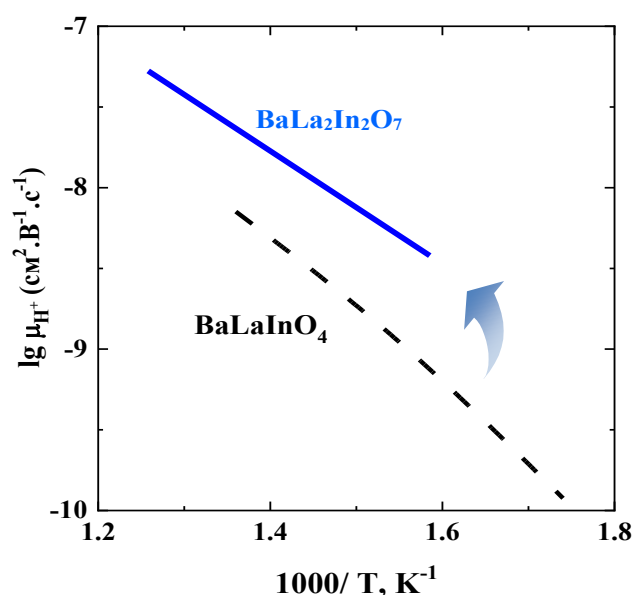


Рисунок 5.36 – Температурные зависимости протонных подвижностей для фаз BaLaInO<sub>4</sub> [143] и BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

## ВЫВОДЫ

В работе проведено комплексное исследование физико-химических свойств допированных фаз на основе BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Впервые синтезирован твёрдый раствор BaLa<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7-0.5x</sub> ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) и акцепторно-допированные фазы BaLa<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>6.95</sub> (M = Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии (P4<sub>2</sub>/mnm). Изменение значений параметров элементарной ячейки происходило в соответствии с размерами ионных радиусов катионов-допантов.

При изовалентном допировании BaLa<sub>1.9</sub>M<sub>0.1</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> однофазные образцы получены только для M= Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup>, замещение допантов меньшего ионного радиуса Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и Lu<sup>3+</sup> не удалось осуществить. Установлено, что при замещении лантана на РЗЭ нарушается упорядоченное расположение Ba<sup>2+</sup> и La<sup>3+</sup>, происходит их перераспределение между блоками перовскита и каменной соли РП-структуры, что сопровождается увеличением объема элементарной ячейки.

При гидратации всех синтезированных образцов происходило увеличение объема элементарной ячейки.

2. Методом термогравиметрии показано, что все изученные фазы способны к инкорпорированию воды, степень гидратации определяется несколькими факторами: увеличивается с увеличением объема элементарной ячейки (то есть, с увеличением размеров блока каменной соли), и уменьшается с увеличением размеров акцепторного допанта (эффект исключенного объема). Полученные результаты демонстрируют основную роль блока каменной соли РП-структуры в процессах гидратации.
3. Методом ИК-спектроскопии доказано присутствие трех типов энергетически неэквивалентных  $\text{OH}^-$ -групп с разным участием в водородных связях, что проявлялось в их различной термической устойчивости. Природа катиона-допанта влияла на количественные соотношения различных  $\text{OH}^-$ -групп, увеличение степени гидратации приводило к увеличению концентрации  $\text{OH}^-$ -групп, участвующих в сильных водородных связях.
4. Проведено комплексное исследование электрических свойств синтезированных фаз, проведена дифференциация проводимости на парциальные вклады.

- В сухой атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм) на воздухе все полученные фазы проявляют смешанный кислородно-дырочный тип проводимости, ионные числа переноса увеличивались с уменьшением температуры (20–50 % в интервале температур 400–900 °C).

При изовалентном допировании значимого увеличения кислород-ионной проводимости не происходило, сохранялась общая закономерность увеличения проводимости с увеличением объема элементарной ячейки и свободного объема, образцы с  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ -допантами проявляли наибольшую проводимость (увеличение на 0.25 порядка величины при 350 °C).

Напротив, при акцепторном допировании кислород-ионная проводимость значительно возрастала (до 1.5 порядка величины, 350 °C) и достигала максимальных значений для  $\text{Sr}^{2+}$ -допированного образца ( $\text{BaLa}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_2\text{O}_{6.95}$ ), как результат наибольших значений свободного объема элементарной ячейки.

В пределах области гомогенности твердого раствора  $\text{BaLa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{O}_{7-0.5x}$  кислород-ионная проводимость растет с увеличением  $x$ , то есть, при увеличении как

концентрации вакансий кислорода, так и свободного объема, различия достигают 1 порядка величины (350 °C) по сравнению с матричной фазой.

Содопированные образцы проявляли промежуточные значения кислород-ионной проводимости по сравнению с фазами с одним катионом-допантом.

Полученные результаты демонстрируют основную роль перовскитного блока и кислородного дефицита в кислород-ионном транспорте.

- Во влажной атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) допирование приводило к увеличению проводимости и ниже 450 °C все фазы характеризовались доминирующим протонным транспортом.

Для изовалентно-допированных редкоземельными элементами фаз протонная проводимость возрастает в ряду допантов  $\text{Gd}^{3+} - \text{Nd}^{3+} - \text{Sm}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ , что сопровождается снижением ее энергии активации ( $0.72 \text{ эВ} \rightarrow 0.61 \text{ эВ}$ ) и объясняется увеличением как концентрации, так и подвижности протонов.

В ряду акцепторных допантов  $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$  протонная проводимость увеличивалась (симбатно с величиной кислородной проводимости) и уменьшалась ее энергия активации, что объяснено увеличением подвижности протонов.

Подвижность протонов определялась соотношением объема элементарной ячейки и свободным объемом миграции, что подтверждает основную роль перовскитных блоков в транспорте протонов для двуслойных РП-структур.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

В связи с тем, что фазы, полученные в данной работе, могут быть использованы в качестве электролитов твердооксидных топливных элементов, следующим этапом работы может быть изучение химической совместимости с материалами катодов и анодов. Кроме того, методы модифицирования фазы  $\text{BaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$  могут быть расширены, в частности, интерес представляет возможность получения композитных материалов, для которых можно менять концентрацию гетерогенного компонента в широких пределах.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ТОТЭ - твердооксидный топливный элемент
- РЗЭ - редкоземельный элемент
- $r$  - радиус, Å
- к.ч. - координационное число
- $nH_2O$  - число моль воды в расчете на моль вещества
- $pH_2O$  - парциальное давление паров воды в газовой фазе, атм
- $pO_2$  - парциальное давление кислорода, атм
- НК -натуральный каучук
- РФА - рентгенофазовый анализ
- ТГ - термогравиметрия
- ИК - инфракрасное излучение
- $\nu$  - волновое число,  $cm^{-1}$
- $t$  - фактор толерантности
- $t$  - температура, °C
- $T$  - температура, K
- $x$  - содержание допанта
- мол.% - мольная доля
- $m$  - масса, г
- $R$  - сопротивление, Ом
- $Z''$  - сопротивление мнимой части спектра импеданса, Ом
- $Z'$  - сопротивление действительной части спектра импеданса, Ом
- $C$  - емкость, Ф
- $\sigma$  - удельная электропроводность,  $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$
- $\sigma_{O^{2-}}, \sigma_{H^{+}}$  - кислородно-ионная, протонная проводимость,  $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$
- $t_{O^{2-}}, t_{H^{+}}$  - числа переноса ионов кислорода, протонов
- $E_a$  - энергия активации, эВ
- $c_{H^{+}}$  - концентрация протонов,  $1/cm^3$
- $\mu$  - подвижность,  $cm^2/(V \cdot s)$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Shimada H., Ihara M. Conductivity of new electrolyte material  $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{InO}_4$  (M = Ba, Sr) with related perovskite structure for solid oxide fuel cells // ECS Transactions. – 2013. – V. 50, No. 27. – P. 3–14.
2. Long Y., Yu Y., Yin X. et al. Effective anti-biofouling enabled by surface electric disturbance from water-wave-driven nanogenerator // Nano Energy. – 2019. – V. 57. – P. 558–565.
3. Tarasova N., Animitsa I. Materials  $\text{A}^{\text{II}}\text{LnInO}_4$  with Ruddlesden–Popper structure for electrochemical applications: Relationship between ion (oxygen-ion, proton) conductivity, water uptake, and structural changes // Materials. – 2021. – V. 15, No. 1. – P. 114.
4. Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al. Novel indates  $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$ , n = 2 members of the Ruddlesden–Popper family (Ln = La, Nd) // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12, No. 3. – P. 473–476.
5. An L., Kitta M., Iwase A. et al. Photoexcited electrons driven by doping concentration gradient: flux-prepared  $\text{NaTaO}_3$  photocatalysts doped with strontium cations // ACS Catalysis. – 2018. – V. 8, No. 10. – P. 9334–9341.
6. Ruan L., Shen W., Wang A. et al. Stable and conductive lead halide perovskites facilitated by X-type ligands // Nanoscale. – 2017. – V. 9, No. 21. – P. 7252–7259.
7. Han R., Melo M. A., Zhao Z. et al. Light intensity dependence of photochemical charge separation in the  $\text{BiVO}_4/\text{Ru–SrTiO}_3\text{:Rh}$  direct-contact tandem photocatalyst for overall water splitting // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124, No. 18. – P. 9724–9733.
8. Zhang W., Eperon G. E., Snaith H. J. Metal halide perovskites for energy applications // Nature Energy. – 2016. – V. 1, No. 6. – P. 1–8.
9. Liu X., Sohlberg K. Theoretical calculations on layered perovskites: implications for photocatalysis // Complex Metals. – 2014. – V. 1, No. 1. – P. 103–121.
10. Zhu J., Li H., Zhong L. et al. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis // ACS Catalysis. – 2014. – V. 4, No. 9. – P. 2917–2940.
11. Attfield J. P., Lightfoot P., Morris R. E. Perovskites // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44, No. 23. – P. 10541–10542.
12. Chakhmouradian A. R., Woodward P. M. Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. – Springer, 2014.

13. Wiczeorek K., Ziębińska A., Ujma Z. et al. Electrostrictive and piezoelectric effect in BaTiO<sub>3</sub> and PbZrO<sub>3</sub> // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 336, No. 1. – P. 61–67.
14. Suntivich J., Gasteiger H. A., Yabuuchi N. et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries // *Nature Chemistry*. – 2011. – V. 3, No. 7. – P. 546–550.
15. Hayashi N., Yamamoto T., Kageyama H. et al. BaFeO<sub>3</sub>: a ferromagnetic iron oxide // *Angewandte Chemie*. – 2011. – V. 123, No. 52. – P. 12755–12758.
16. MacChesney J. B., Sherwood R. C., Potter J. F. Electric and magnetic properties of the strontium ferrates // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 43, No. 6. – P. 1907–1913.
17. Jiang J. J., Li D., Li S. J. et al. Electromagnetic wave absorption and dielectric modulation of metallic perovskite lanthanum nickel oxide // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5, No. 19. – P. 14584–14591.
18. Muller O. The major ternary structural families. – 1974.
19. Roth R. S. Classification of perovskite and other ABO<sub>3</sub>-type structures // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1957. – V. 58. – P. 75–88.
20. Bhalla A. S., Guo R., Roy R. The perovskite structure — a review of its role in ceramic science and technology // *Materials Research Innovations*. – 2000. – V. 4, No. 1. – P. 3–26.
21. Исупов В. А. Кристаллохимические проблемы сегнето- и антисегнетоэлектрических перовскитов PbB<sup>0.5</sup>B<sup>0.5</sup>O<sub>3</sub> // *Кристаллография*. – 2004. – V. 49, No. 5. – P. 806–810.
22. Megaw H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type // *Proceedings of the Physical Society*. – 1946. – V. 58, No. 2. – P. 133–152.
23. Ishihara T. Inorganic perovskite oxides // *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. – 2017. – P. 1–20.
24. Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Krystallochemie // *Naturwissenschaften*. – 1926. – V. 14, No. 21. – P. 477–485.
25. Cohen R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides // *Nature*. – 1992. – V. 358, No. 6382. – P. 136–138.
26. Sato M., Jin T., Ueda H. Structural change in lithium intercalation of layered perovskite LiLaNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *Chemical Letters*. – 1994. – V. 23, No. 1. – P. 161–164.



27. Mefford J. T., Hardin W. G., Dai S. et al. Anion charge storage through oxygen intercalation in  $\text{LaMnO}_3$  perovskite pseudocapacitor electrodes // *Nature Materials*. – 2014. – V. 13, No. 7. – P. 726–732.
28. Bi L., Da'as E. H., Shafi S. P. Proton-conducting solid oxide fuel cell (SOFC) with Y-doped  $\text{BaZrO}_3$  electrolyte // *Electrochemistry Communications*. – 2017. – V. 80. – P. 20–23.
29. Pena M. A., Fierro J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // *Chemical Reviews*. – 2001. – V. 101, No. 7. – P. 1981–2018.
30. Arima T., Tokura Y. Optical study of electronic structure in perovskite-type  $\text{RMO}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Y}; \text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1995. – V. 64, No. 7. – P. 2488–2501.
31. Shimura T., Hayashi T., Inaguma Y. et al. Magnetic and electrical properties of  $\text{La}_x\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{and Sr}$ ) with perovskite-type structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – V. 124, No. 2. – P. 250–263.
32. Bartel C. J., Sutton C., Goldsmith B. R. et al. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides // *Science Advances*. – 2019. – V. 5, No. 2. – P. eaav0693.
33. Geller S., Jeffries J. B., Curlander P. J. The crystal structure of a new high-temperature modification of  $\text{YGaO}_3$  // *Acta Crystallographica Section B*. – 1975. – V. 31, No. 12. – P. 2770–2774.
34. Liebermann R. C., Jones L. E. A., Ringwood A. E. Elasticity of aluminate, titanate, stannate and germanate compounds with the perovskite structure // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 1977. – V. 14, No. 2. – P. 165–178.
35. Meyer T. L., Jiang L., Park S. et al. Strain relaxation and critical thickness of epitaxial  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  films // *APL Materials*. – 2015. – V. 3, No. 12. – P. 126102.
36. Reehuis M., Ulrich C., Prokeš K. et al. Crystal structure and high-field magnetism of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73, No. 14. – P. 144513.
37. Veith G. M., Chen R., Popov G. et al. Electronic, magnetic, and magnetoresistance properties of the  $n = 2$  Ruddlesden–Popper phases  $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.25 \leq x \leq 1.75$ ) // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 166, No. 2. – P. 292–304.
38. Aguadero A., Escudero M. J., Perez M. et al. Hyperstoichiometric  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$  mixed conductor as novel cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 1201–1206.

39. Vashook V. V., Ullmann H., Olshevskaya O. P. et al. Composition and electrical conductivity of some cobaltates of the type  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4.5-x/2\pm\delta}$  // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 138, No. 1–2. – P. 99–104.
40. Ruddlesden S. N., Popper P. The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and its structure // *Acta Crystallographica*. – 1958. – V. 11, No. 1. – P. 54–55.
41. Brown I. D. Modelling the structures of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1992. – V. 199, No. 3–4. – P. 255–272.
42. Gopalakrishnan J., Colsmann G., Reuter B. Studies on the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) system // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1977. – V. 22, No. 2. – P. 145–149.
43. Lee D., Lee H. N. Controlling oxygen mobility in Ruddlesden–Popper oxides // *Materials*. – 2017. – V. 10, No. 4. – Article 368.
44. Bassat J.-M., Burriel M., Wahyudi O. et al. Anisotropic oxygen diffusion properties in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  and  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  single crystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117, No. 50. – P. 26466–26472.
45. Takada K., Sakurai H., Takayama-Muromachi E. et al. Superconductivity in two-dimensional  $\text{CoO}_2$  layers // *Nature*. – 2003. – V. 422, No. 6927. – P. 53–55.
46. Reddy V. R., Hwang D. W., Lee J. S. Effect of Zr substitution for Ti in  $\text{KLaTiO}_4$  for photocatalytic water splitting // *Catalysis Letters*. – 2003. – V. 90, No. 1. – P. 39–43.
47. Shimizu K., Tsuji Y., Hatamachi T. et al. Photocatalytic water splitting on hydrated layered perovskite tantalate  $\text{A}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{H}, \text{K}, \text{Rb}$ ) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – V. 6, No. 5. – P. 1064–1069.
48. Shimizu K., Itoh S., Hatamachi T. et al. Photocatalytic water splitting on Ni-intercalated Ruddlesden–Popper tantalate  $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$  // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, No. 20. – P. 5161–5166.
49. Yao W., Ye J. Photocatalytic properties of a new photocatalyst  $\text{K}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – V. 435, No. 1–3. – P. 96–99.
50. Lehtimäki M. Stability, cation ordering and oxygen non-stoichiometry of some perovskites and related layered oxides. – Aalto University PhD thesis. – 2013.
51. Lehtimäki M., Yamauchi H., Karppinen M. Stability of Ruddlesden–Popper-structured oxides in humid conditions // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 204. – P. 95–101.

52. Shpanchenko R. V., Antinov E. V., Kovba L. M. Ba<sub>2</sub>ZrO<sub>4</sub> and its hydrates // Materials Science Forum. – 1993. – V. 133. – P. 639–644.
53. Minichelli D. X-ray characterization of Sr<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hydrate. – 1978.
54. Karppinen M., Yamauchi H., Hosomi T. et al. Superconducting cuprates with charge reservoir consisting of either peroxide-type oxygen or H<sub>2</sub>O // Journal of Low Temperature Physics. – 1999. – V. 117, No. 3. – P. 843–847.
55. Yamauchi H., Karppinen M., Hosomi T. et al. Water-containing phases derived from “02(n – 1)n” superconductors. II. Derivative of the Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8±δ</sub> (0(Sr)223) phase // Physica C. – 2000. – V. 338, No. 1–2. – P. 46–51.
56. Karppinen M., Hosomi T., Yamauchi H. Redox state analysis for understanding the high-T<sub>c</sub> superconductivity in highly unstable Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8–δ</sub> phase with T<sub>c</sub> ≈ 124 K and its derivative phase with T<sub>c</sub> ≈ 78 K // Physica C. – 2002. – V. 382, No. 2–3. – P. 276–282.
57. Yamauchi H., Karppinen M., Hosomi T. et al. Water-containing phases derived from “02(n – 1)n” superconductors. I. Novel 02(n – 1)n homologous series in the Ba–Ca–Cu–O system and the derivative series // Physica C. – 2000. – V. 338, No. 1–2. – P. 38–45.
58. Matvejeff M., Lehtimäki M., Hirasa A. et al. New water-containing phase derived from the Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7–δ</sub> phase of the Ruddlesden–Popper structure // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17, No. 10. – P. 2775–2779.
59. Motohashi T., Raveau B., Caignaert V. et al. Spin-glass to weak-ferromagnetic transformation in a new layered cobaltite: consequence of topotactic reactions with water at room temperature // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17, No. 25. – P. 6256–6262.
60. Pelloquin D., Barrier N., Flahaut D. et al. Two new hydrated oxyhydroxides Sr<sub>3</sub>Co<sub>1.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O and Sr<sub>4</sub>Co<sub>1.6</sub>Ti<sub>1.4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O derived from the Ruddlesden–Popper n = 2 and 3 members: structural and magnetic behavior versus temperature // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17, No. 4. – P. 773–780.
61. Bréard Y., Raveau B., Pelloquin D. et al. Mixed “cobalt–nickel” layered oxides and oxyhydroxides of n = 2 members of the Ruddlesden–Popper family Sr<sub>2.5</sub>La<sub>0.5</sub>Co<sub>1.3</sub>Ni<sub>0.7</sub>(O,OH)<sub>7–y</sub> // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – V. 17, No. 27. – P. 2818–2823.
62. Pelloquin D., Hadermann J., Giot M. et al. Novel, oxygen-deficient n = 3 RP-member Sr<sub>3</sub>NdFe<sub>3</sub>O<sub>9–δ</sub> and its topotactic derivatives // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, No. 9. – P. 1715–1724.

63. Jantsky L., Okamoto H., Demont A., Fjellvåg H., Einarsrud M.-A., Grande T. Tuning of water and hydroxide content of intercalated Ruddlesden–Popper-type oxides in the  $\text{PrSr}_3\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$  system // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 51, No. 17. – P. 9181–9191.
64. Baszczuk A. Synthesis and crystal structure of two novel layered compounds  $\text{Ba}_3\text{InBiO}_{7-x}$  and  $\text{Ba}_4\text{InBiO}_{8-x}$  and their water-containing derivatives // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 414, No. 1–2. – P. 287–292.
65. Machida M., Murakami H., Kitsubayashi T. et al. NO intercalation properties of double-layered cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SrCu}_2\text{O}_6$ : effect of treatment with water vapor // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8, No. 1. – P. 197–203.
66. Machida M., Masuda N., Kijima T. Sorption–desorption properties of nitric oxide over  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9, No. 6. – P. 1369–1374.
67. Nishimoto S., Matsuda M., Miyake M. Novel protonated and hydrated  $n = 1$  Ruddlesden–Popper phases  $\text{H}_x\text{Na}_{1-x}\text{LaTiO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  formed by ion-exchange/intercalation reaction // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178, No. 3. – P. 811–818.
68. Toda K., Kameo Y., Kurita S., Sato M. Intercalation of water in a layered perovskite compound  $\text{NaEuTiO}_4$  // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1996. – V. 69, No. 2. – P. 349–352.
69. Shimizu K., Tsuji Y., Kawakami M. et al. Photocatalytic water splitting over spontaneously hydrated layered tantalate  $\text{A}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{H}, \text{K}, \text{Rb}$ ) // *Chemical Letters*. – 2002. – V. 31, No. 11. – P. 1158–1159.
70. Crosnier-Lopez M.-P., Le Berre F., Fourquet J.-L. Synthesis and crystal structure of two new layered perovskite phases  $\text{K}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$  and  $\text{Li}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$  // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2002. – V. 628, No. 9–10. – P. 2049–2056.
71. Le Berre F., Crosnier-Lopez M.-P., Laligant Y. et al. Synthesis and crystal structure of  $\text{K}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{K}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ta}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : two new layered perovskite compounds // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12, No. 2. – P. 258–263.
72. Schaak R. E., Mallouk T. E.  $\text{KLnTiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ): a new series of Ruddlesden–Popper phases synthesized by ion-exchange of  $\text{HLnTiO}_4$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V. 161, No. 2. – P. 225–232.

73. Richard M., Brohan L., Tournoux M. Synthesis, characterization, and acid exchange of the layered perovskites  $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Na, K$ ) // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – V. 112, No. 2. – P. 345–354.
74. Toda K., Watanabe J., Sato M. Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  and  $Li_2La_2Ti_3O_{10}$  // Materials Research Bulletin. – 1996. – V. 31, No. 11. – P. 1427–1435.
75. Crosnier-Lopez M.-P., Le Berre F., Fourquet J.-L. The layered perovskite  $K_2SrTa_2O_7$ : hydration and  $K^+/H^+$  ion exchange // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – V. 11, No. 4. – P. 1146–1151.
76. Pelloquin D., Hadermann J., Giot M. et al. Novel, oxygen-deficient  $n = 3$  RP-member  $Sr_3NdFe_3O_{9-\delta}$  and its topotactic derivatives // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, No. 9. – P. 1715–1724.
77. Pelloquin D., Barrier N., Delphine Flahaut, et al. Two new hydrated oxyhydroxides  $Sr_3Co_{1.7}Ti_{0.3}O_5(OH)_2 \cdot xH_2O$  and  $Sr_4Co_{1.6}Ti_{1.4}O_8(OH)_2 \cdot xH_2O$  derived from the RP  $n = 2$  and 3 members: structural and magnetic behavior versus temperature // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17, No. 4. – P. 773–780.
78. Toda K., Kameo Y., Fujimoto M. et al. Crystal structure and ionic conductivity of a layered perovskite  $Na_2La_2Ti_3O_{10}$  // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1994. – V. 102, No. 1188. – P. 737–741.
79. Toda K., Kameo Y., Ohta M. et al. Luminescence properties of layered perovskites activated by  $Eu^{3+}$  ions // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 218, No. 2. – P. 228–232.
80. Nishi T., Toda K., Kanamaru F. et al. Structure and property of layered perovskite-type compounds  $(La, Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$  and intercalation of  $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$  // Key Engineering Materials. – 1999. – V. 169. – P. 235–238.
81. Zhang L., Yao F., Meng J. et al. Oxygen migration and proton diffusivity in transition-metal (Mn, Fe, Co, and Cu) doped Ruddlesden–Popper oxides // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – V. 7, No. 31. – P. 18558–18567.
82. Gilev A. R., Kiselev E. A., Cherepanov V. A. Oxygen transport phenomena in  $(La, Sr)_2(Ni, Fe)O_4$  materials // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6, No. 13. – P. 5304–5312.
83. Jacobson A. J. Materials for solid oxide fuel cells // Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22, No. 3. – P. 660–674.

84. Lee Y.-L., Lee D., Wang X.R. et al. Kinetics of oxygen surface exchange on epitaxial Ruddlesden–Popper phases and correlations to first-principles descriptors // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2016. – V. 7, No. 2. – P. 244–249.
85. Frayret C., Villesuzanne A., Pouchard M. Application of density functional theory to the modeling of the mixed ionic and electronic conductor  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : lattice relaxation, oxygen mobility, and energetics of Frenkel defects // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, No. 26. – P. 6538–6544.
86. Chroneos A., Vovk R. V, Goulatis I.L. Oxygen transport in perovskite and related oxides: a brief review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 494, No. 1–2. – P. 190–195.
87. Chroneos A., Parfitt D., Kilner J. A. Anisotropic oxygen diffusion in tetragonal  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : molecular dynamics calculations // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20, No. 2. – P. 266–270.
88. Goodenough J. B. Oxide-ion electrolytes // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – V. 33, No. 1. – P. 91–128.
89. Ishihara T. Oxide Ion Conductor // *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* / Eds. Kreysa G., Ota K., Savinell R. F. – New York: Springer. – 2014. – P. 1453–1458.
90. Ishihara T., Sato K., Takita Y. Electrophoretic deposition of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  electrolyte films in solid oxide fuel cells // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – V. 79, No. 4. – P. 913–919.
91. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. Doped  $\text{LaGaO}_3$  perovskite-type oxide as a new oxide ionic conductor // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – V. 116, No. 9. – P. 3801–3803.
92. Fujii K., Shiraiwa M., Esaki, Y. et al. Improved oxide-ion conductivity of  $\text{NdBaInO}_4$  by Sr doping // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3, No. 22. – P. 11985–11990.
93. Shiraiwa M., Fujii K., Esaki, Y. et al.. Crystal structure and oxide-ion conductivity of  $\text{Ba}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{InO}_{4-x/2}$  // *The Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164, No. 13. – P. F1392.
94. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A. et al. Incorporation and conduction of protons in Ca-, Sr-, Ba-doped  $\text{BaLaInO}_4$  with Ruddlesden–Popper structure // *Materials*. – 2019. – V. 12, No. 10. – P. 1668.

95. Yang X., Liu S., Lu F. et al. Acceptor doping and oxygen vacancy migration in layered perovskite NdBaInO<sub>4</sub>-based mixed conductors // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120, No. 12. – P. 6416–6426.
96. Ishihara T., Yan Y., Sakai T. et al. Oxide ion conductivity in doped NdBaInO<sub>4</sub> // Solid State Ionics. – 2016. – V. 288. – P. 262–265.
97. Troncoso L., Alonso J.A., Fernández-Díaz M.T. et al. Introduction of interstitial oxygen atoms in the layered perovskite LaSrIn<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> system (B = Zr, Ti) // Solid State Ionics. – 2015. – V. 282. – P. 82–87.
98. Chroneos A., Yildiz B., Tarancon A. et al. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations // Energy & Environmental Science. – 2011. – V. 4, No. 8. – P. 2774–2789.
99. Minervini L., Grimes R. W., Kilner J. A. et al. Oxygen migration in La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> // Journal of Materials Chemistry. – 2000. – V. 10, No. 10. – P. 2349–2354.
100. Parfitt D., Chroneos A., Kilner J.A. et al. Molecular dynamics study of oxygen diffusion in Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – V. 12, No. 25. – P. 6834–6836.
101. Tan W., Huan D., Yang W. et al. A first-principles study on divergent reactions of using a Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> cathode in both oxygen ion conducting and proton conducting solid oxide fuel cells // RSC Adv. – 2018. – V. 8, No. 47. – P. 26448–26460.
102. Agmon N. The Grotthuss mechanism // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 244, No. 5–6. – P. 456–462.
103. Yashima M., Enoki M., Wakita T. et al. Structural disorder and diffusional pathway of oxide ions in a doped Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-based mixed conductor // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130, No. 9. – P. 2762–2763.
104. Li X., Benedek N. A. Enhancement of ionic transport in complex oxides through soft lattice modes and epitaxial strain // Chem. Mater. – 2015. – V. 27, No. 7. – P. 2647–2652.
105. Huan Y., Chen S., Zeng R. et al. Intrinsic effects of Ruddlesden–Popper-based bifunctional catalysts for high-temperature oxygen reduction and evolution // Adv. Energy Mater. – 2019. – V. 9, No. 29. – P. 1901573.
106. Buttrey D. J., Ganguly P., Honig J.M. et al. Oxygen excess in layered lanthanide nickelates // J. Solid State Chem. – 1988. – V. 74, No. 2. – P. 233–238.

107. Xu S., Jacobs R., Morgan D. Factors controlling oxygen interstitial diffusion in the Ruddlesden–Popper oxide  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  // Chem. Mater. – 2018. – V. 30, No. 20. – P. 7166–7177.
108. Burriel M., Garcia G., Santiso J. et al. Anisotropic oxygen diffusion properties in epitaxial thin films of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18, No. 4. – P. 416–422.
109. Chen Y., Téllez H., Burriel M. et al. Segregated chemistry and structure on (001) and (100) surfaces of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_4$  override the crystal anisotropy in oxygen exchange kinetics // Chem. Mater. – 2015. – V. 27, No. 15. – P. 5436–5450.
110. Huan D., Wang Z., Peng R. et al. High-performance cathode with a two-layered R–P structure for intermediate temperature solid oxide fuel cells // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 8, No. 7. – P. 4592–4599.
111. Schober T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors // Solid State Ionics. – 2003. – V. 162. – P. 277–281.
112. Tao S. W., Irvine J. T. S. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers // Adv. Mater. – 2006. – V. 18, No. 12. – P. 1581–1584.
113. Duan C., Tong J., Shang M. et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures // Science. – 2015. – V. 349, No. 6254. – P. 1321–1326.
114. Duan C., Kee R. J., Zhu H. et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells // Nature. – 2018. – V. 557, No. 7704. – P. 217–222.
115. Souza E. C. C. de, Muccillo R. Properties and applications of perovskite proton conductors // Mater. Res. – 2010. – V. 13, No. 3. – P. 385–394.
116. Jun A., Kim J., Shin T. H. et al. Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology // ChemElectroChem. – 2016. – V. 3, No. 4. – P. 511–530.
117. Peng R., Wu T., Liu W. et al. Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20, No. 30. – P. 6218–6225.
118. Kröger F. A., Vink H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids // Solid State Phys. – 1956. – V. 3. – P. 307–435.
119. Анимца И. Л. Неорганическая химия: протонный транспорт в сложных оксидах: учебное пособие для вузов. – М.: ЛитРес, 2021. – P. 248.
120. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – P. 205.



121. Korona D. V., Obruchova, A. V., Kozlyuk, A. O. et al. Hydration and proton transport in  $\text{BaCa}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$  ( $x = 0.1$  and  $0.2$ ) phases with layered structure // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2018. – V. 92, No. 9. – P. 1727–1732.
122. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A. Electrical properties of new protonic conductors  $\text{Ba}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{InO}_{4-0.5x}$  with Ruddlesden–Popper structure // J. Solid State Electrochem. – 2020. – V. 24, No. 7. – P. 1497–1508.
123. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A. et al. Protonic transport in the new phases  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{4.05}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) with Ruddlesden–Popper structure // Solid State Sci. – 2020. – V. 101. – P. 106121.
124. Tarasova N., Galisheva A., Animitsa I. Improvement of oxygen-ionic and protonic conductivity of  $\text{BaLaInO}_4$  through Ti doping // Ionics. – 2020. – V. 26, No. 10. – P. 5075–5088.
125. Zhou Y., Shiraiwa, M., Nagao, M. et al. Protonic conduction in the  $\text{BaNdInO}_4$  structure achieved by acceptor doping // Chem. Mater. – 2021. – V. 33, No. 6. – P. 2139–2146.
126. Shiraiwa M., Kido, T., Fujii, K. et al. High-temperature proton conductors based on the (110) layered perovskite  $\text{BaNdScO}_4$  // J. Mater. Chem. A. – 2021. – V. 9, No. 13. – P. 8607–8619.
127. Любовикова Н. А. Кислородные электроды на основе серебра и палладия в ячейках с твердым электролитом. – М.: Наука, 1984. – P. 212.
128. Titov Y. A., Belyavina, N. M., Markiv, V. Y. et al. Synthesis and crystal structure of  $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$  // Rep. Natl. Acad. Sci. Ukraine. – 2010. – No. 1. – P. 148–152.
129. Caldes M., Michel C., Rouillon T. et al. Novel indates  $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$ ,  $n = 2$  members of the Ruddlesden–Popper family ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) // J. Mater. Chem. – 2002. – V. 12, No. 3. – P. 473–476.
130. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. – 1976. – V. 32, No. 5. – P. 751–767.
131. Тітов Ю. О., Морозов В. П., Ковальчук А. И. Нові сполуки  $\text{Sr}_2\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_7$  ( $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$ ) з двошаровою перовскітоподібною структурою // Доповіді НАН України. – 2015. – No. 4. – P. 117–122.

132. Зверева И. А. Упорядочение катионов и устойчивость перовскитоподобных слоистых оксидов с гетеровалентным изоморфизмом. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – Р. 198.
133. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. – 2011. – V. 44, No. 6. – P. 1272–1276.
134. Jedvik E., Lindman, A., Benediktsson, M. Þ. et al. Size and shape of oxygen vacancies and protons in acceptor-doped barium zirconate // Solid State Ionics. – 2015. – V. 275. – P. 2–8.
135. Tarasova N., Galisheva A., Animitsa I. Effect of acceptor and donor doping on the state of protons in block-layered structures based on BaLaInO<sub>4</sub> // Solid State Commun. – 2021. – V. 323. – P. 114093.
136. Тітов Ю. О., Білявина, Н. М., Марків, В. Я. et al. Синтез і кристалічна структура BaLaInO<sub>4</sub> та SrLnInO<sub>4</sub> (Ln = La, Pr) // Доповіді НАН України. – 2009. – No. 10. – P. 160–166.
137. Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. et al. Novel high conductive ceramic materials based on two-layer perovskite BaLa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Int. J. Mol. Sci. – 2022. – V. 23, No. 21. – P. 12813.
138. Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). – М.: Наука, 1973. – Р. 176.
139. Wakamura K. Ion conduction in proton- and related defect (super) ionic conductors: Mechanical, electronic and structure parameters // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180, No. 26–27. – P. 1343–1349.
140. Sammells A. F., Cook, R. L., White, J. H. et al. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells // Solid State Ionics. – 1992. – V. 52, No. 1–3. – P. 111–123.
141. Putilov L. P., Tsidilkovski V. I. Impact of bound ionic defects on the hydration of acceptor-doped proton-conducting perovskites // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – V. 21, No. 12. – P. 6391–6406.
142. He H., Huang X., Chen L. Sr-doped LaInO<sub>3</sub> and its possible application in a single layer SOFC // Solid State Ionics. – 2000. – V. 130, No. 3–4. – P. 183–193.

143. Бедарькова А. О. Ионный ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ) транспорт в допированных сложных оксидах на основе  $BaLaInO_4$  со структурой Раддлесдена-Поппера: дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2024. – С. 178.