

УДК 541.6+544.1

## ИОННЫЙ ( $O^{2-}$ И $H^+$ ) ТРАНСПОРТ В КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ <sup>1</sup>

© 2023 г. А. В. Егорова<sup>a, b, \*</sup>, К. Г. Белова<sup>a, b</sup>, Н. В. Лакиза<sup>b</sup>, И. Е. Анимича<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. Первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: OAV-hn@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Настоящая работа посвящена исследованию природы проводимости перовскитных фаз состава  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$  ( $Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$ ). Фазы были синтезированы по керамической технологии в температурном режиме 700–1400°C. Структура образцов  $La_2InZnO_{5.5}$  и  $La_2ScZnO_{5.5}$  – ромбическая, в то время как образец  $La_2AlZnO_{5.5}$  кристаллизуется в кубической сингонии. Изучена электропроводность образцов  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$  ( $Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$ ) как функция температуры (200–900°C), парциального давления кислорода и влажности воздуха. Установлено, что на воздухе сложные оксиды обладают смешанным типом проводимости, электронный вклад ( $p$ -тип проводимости) увеличивается с увеличением температуры. При температурах ниже 500°C фазы проявляют доминирующий кислород-ионный транспорт. Во влажной атмосфере  $Sc^{3+}$ - и  $In^{3+}$ -образцы способны к диссоциативному растворению воды из газовой фазы и формированию протонных дефектов. В образце  $La_2AlZnO_{5.5}$  значимый протонный перенос не реализуется. Проведено обсуждение парциальных проводимостей  $\sigma_{H^+}$ ,  $\sigma_{O^{2-}}$ ,  $\sigma_h$  в широкой области температур и  $pO_2$ .

**Ключевые слова:** перовскит, электролиты, парциальные проводимости, протонный перенос, кислород-ионный транспорт

**DOI:** 10.31857/S0424857023040059, **EDN:** AOCERQ

### ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых функциональных материалов с целью использования их в различных электрохимических устройствах не теряет своей актуальности. Важное место среди таких перспективных материалов занимают сложные оксиды с перовскитоподобной структурой. Структура перовскита является толерантной к различного рода замещениям, что позволяет создать кислородный дефицит и, соответственно, увеличить кислород-ионную проводимость. Как известно, наличие кислородных вакансий в соединениях со структурой перовскита  $ABO_3 - \delta$  обеспечивает возможность переноса ионов кислорода в сухой атмосфере и транспорта протонов в атмосфере с высоким парциальным давлением паров воды. Традиционно вакансии кислорода задаются введением акцепторного допанта, однако, кроме примесного типа разупорядочения, существуют и

другие способы организации кислородного дефицита. Например – структурная разупорядоченность кислородной подрешетки, которая может быть организована при создании многоподрешеточных структур, типа  $AA'VB'O_6 - \delta$ . При определенных соотношениях размеров и зарядов катионов А- и В-подрешеток вакансии кислорода могут распределяться статистически и, как следствие, обладать высокой подвижностью, что делает эти фазы интересными для исследования.

Наиболее изучены в этом отношении перовскиты со щелочноземельным металлом в А-подрешетке –  $A^{+2}B_{0.5}V'_{0.5}O_3 - \delta$ . В результате размещения двух типов катионов в В-подрешетке в соотношении 1 : 1 с вариациями зарядов 1 + 5, 2 + 4, 3 + 3 в структуре появляется 1/12 вакантных кислородных позиций. Кислород-дефицитные фазы на их основе хорошо изучены и хорошо изучены [1–4]. Для этих соединений характерен преимущественно транспорт ионов кислорода при высоких температурах и перенос протонов при низких температурах во влажной атмосфере. К сожалению

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

нию, присутствие щелочноземельного металла может негативно влиять на химическую стабильность таких материалов [5].

Одновременно с этим появляется направление в материаловедении, связанное с разработкой новых перовскитов на основе трехзарядных катионов  $A^{3+}B^{3+}O_3$ . В этой области наиболее известны лантансодержащие перовскиты  $LaMe^{+3}O_3$  [6–8]. В связи с этим, исследовательский интерес может быть направлен на создание новых перовскитоподобных фаз со структурным разупорядочением кислородной подрешетки при усложнении состава В-подрешетки, например  $La_2Me^{+3}Me^{+2}O_{5.5}$ .

Ранее в работах [9–11] были синтезированы кислород-дефицитные фазы составов  $La_2AlZnO_{5.5}$ ,  $La_2ScZnO_{5.5}$  и  $La_2InZnO_{5.5}$ , где в качестве второго В-катиона используется двухзарядный элемент цинк. Введение цинка в структуру способствовало получению керамики высокой плотности, увеличению электропроводности относительно базовых составов, а также сохранению химической устойчивости материалов. Однако в этих работах транспортные свойства материалов были исследованы без разделения общей электропроводности на парциальные вклады. Кроме того, не было проведено изучение процессов гидратации и, соответственно, не была определена величина протонной проводимости. Поэтому в настоящей работе был осуществлен синтез фаз состава  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$  ( $Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$ ), установлены концентрация и природа протон-содержащих групп в исследуемых фазах, а также проведено комплексное исследование транспортных характеристик при варьировании  $T$ ,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{O_2}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазный синтез образцов состава  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$  ( $Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$ ) был проведен из оксидов  $La_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$  (все “ос. ч.”). Перед взятием навесок исходные реагенты были предварительно прокалены. Оксид  $La_2O_3$  отжигали при  $1100^\circ C$  в течение 3 ч для удаления поверхностных основных карбонатов [12]. Остальные оксиды прокаливали для удаления адсорбционной влаги при  $500^\circ C$  в течение 3 ч. После термообработки оксиды охлаждали в эксикаторе, навески взвешивали в бюксах известной массы на аналитических весах (Sartorius AG, Германия) с точностью  $\pm 0.0001$  г. Шихту перетирала в среде этилового спирта в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) в течение 1 ч.

Синтез образцов составов  $La_2AlZnO_{5.5}$  (**LAZ**),  $La_2ScZnO_{5.5}$  (**LSZ**) и  $La_2InZnO_{5.5}$  (**LIZ**) проводили в алундовых тиглях на воздухе в температурном интервале  $700$ – $1400^\circ C$  с изотермическими выдержками 24 ч через каждые  $100^\circ C$ . После каждой

стадии отжига образцы перетирала в шаровой мельнице в среде этилового спирта.

Фазовый состав полученных образцов контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку рентгенограмм вели при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $CuK_\alpha$ -излучении, напряжение  $40$  кВ, ток  $40$  мА, экспозиция  $1$  с. Уточнение структуры проводили с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf Suite и графического инструментария WinPLOTR.

Процессы гидратации исследовали методом термогравиметрии (ТГА). Съемку вели на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия) в режиме нагрева со скоростью  $10^\circ C/мин$  при температурах  $30$ – $1000^\circ C$  в атмосфере аргона. Для исследований образцы предварительно обрабатывали во влажном воздухе ( $p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$  атм) при медленном охлаждении от  $1000$  до  $200^\circ C$  со скоростью  $1^\circ C/мин$  с целью получения гидратированных форм образцов. Углекислый газ из воздуха удалялся продувкой через раствор щелочи.

Инфракрасные спектры (ИК) предварительно гидратированных образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) в диапазоне частот  $1000$ – $4000$   $cm^{-1}$  методом диффузного отражения.

Для исследования электрических свойств синтезированные образцы компактировали в виде таблеток на ручном прессе (LabTools, Россия) под давлением  $60$  МПа. Спекание таблеток проводили при верхней температуре синтеза в течение  $24$  ч. Относительная плотность образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составила  $95$ – $98\%$ . Далее, на торцевые поверхности таблеток вжигали платиновые электроды при температуре  $1000^\circ C$  в течение  $2$  ч.

Электропроводность измеряли в двухконтактной ячейке методом электрохимического импеданса с использованием измерителя параметров импеданса “Elins Z-1000P” (Elins, Россия) в частотном интервале  $100$  Гц– $1$  МГц в режиме охлаждения от  $1000$  до  $300^\circ C$  со скоростью  $2^\circ C/мин$ . Обработку полученных данных проводили с использованием программы ZView.

Электрические измерения проводили при варьировании  $T$ ,  $p_{H_2O}$  и  $p_{O_2}$ . Парциальное давление кислорода задавали по методике, описанной в работах [10, 11].

Парциальное давление паров воды при исследованиях задавали циркуляцией воздуха (предварительно удалялся  $CO_2$ ): 1) через осушающий реагент (порошок  $P_2O_5$ ) – для сухой атмосферы ( $p_{H_2O} = 3 \times 10^{-5}$  атм); 2) через насыщенный раствор  $KBr$  – для влажной атмосферы ( $p_{H_2O} = 2 \times$

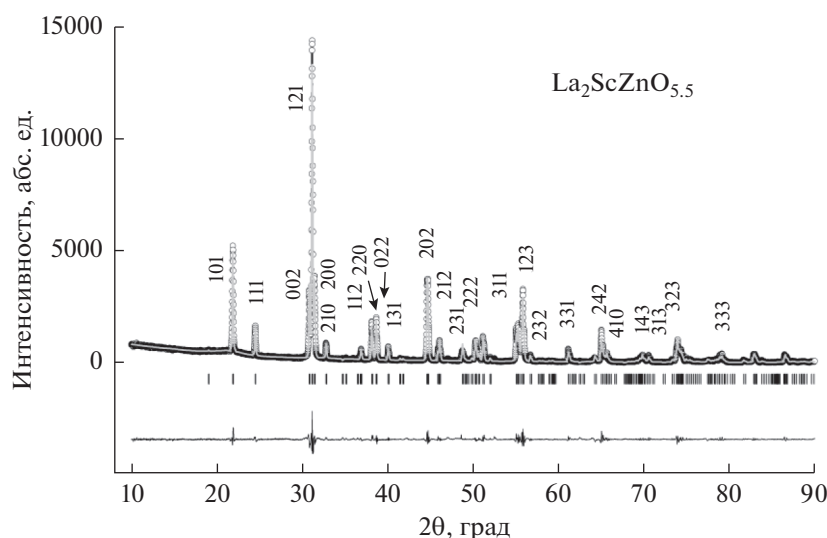


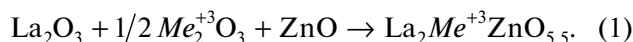
Рис. 1. Наблюдаемые, рассчитанные и разностные рентгеновские профили; угловые положения рефлексов для фазы  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  показаны штрихами.

$\times 10^{-2}$  атм). Контроль  $p\text{H}_2\text{O}$  осуществляли датчиком влажности Honeywell ННН-3610.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез и аттестация структуры

Синтез образцов составов  $\text{La}_2\text{Me}^{+3}\text{ZnO}_{5.5}$  ( $\text{Me}^{+3} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$ ) проводили в соответствии с твердофазной реакцией:



Установлено, что фазы  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  и  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$  обладают ромбической структурой. На рис. 1 показан пример обработки рентгенограммы образца  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ .

Образец  $\text{La}_2\text{AlZnO}_{5.5}$  кристаллизуется в кубической сингонии. Важно отметить, что для матричного перовскита  $\text{LaAlO}_3$  кубическая модификация не стабильна на воздухе [13, 14], однако введение в структуру цинка стабилизировало кубическую структуру. Рассчитанные параметры

ячейки для полученных образцов представлены в табл. 1. Результаты уточнения структуры согласуются с данными работ [9–11]. Из табл. 1 видно, что при увеличении размера В-катиона закономерно увеличиваются псевдокубический параметр ячейки, объем и свободный объем решетки.

### Процессы гидратации

Термогравиметрические исследования были выполнены на предварительно гидратированных образцах *LAZ*, *LSZ* и *LIZ*. На рис. 2 показаны ТГ-кривые полученных образцов. Данные приведены в пересчете числа молей воды на формульную единицу вещества.

На рис. 2 видно, что образец  $\text{La}_2\text{AlZnO}_{5.5}$  не способен к гидратации, в то время как образцы *LSZ* и *LIZ* проявляют близкие степени гидратации  $\sim 0.35$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . На ТГ-кривой скандийсодержащего образца наблюдается одна ступень потери массы при температуре  $\sim 550^\circ\text{C}$ . Для образца  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$  удаление воды происходит в две ста-

Таблица 1. Параметры, объем решетки и свободный объем для фаз *LAZ*, *LSZ* и *LIZ*

Фаза	$r(\text{Me}^{3+})$ , Å	Пр. гр	Параметры решетки			* $V_{\text{яч}}$ , Å <sup>3</sup>	** $\tilde{a}$ , Å	*** $V_{\text{св}}$ , Å <sup>3</sup>
			$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å			
<i>LAZ</i>	0.535	<i>Pm3m</i>	3.793(2)			54.58	3.793(2)	14.55
<i>LSZ</i>	0.745	<i>Pnma</i>	5.796(5)	8.101(9)	5.683(4)	66.73	4.056(1)	26.15
<i>LIZ</i>	0.800	<i>Pnma</i>	5.941(2)	8.217(1)	5.723(7)	69.86	4.118(5)	29.08

\* Приведенный  $V_{\text{яч}}$ , определенный как  $V_{\text{яч}} = a \times b \times c/Z$ , где  $Z$  – количество формульных единиц, для пр. гр. *Pm3m*  $Z = 1$ , для пр. гр. *Pnma*  $Z = 4$ .

\*\* Псевдокубический параметр ячейки, рассчитанный как корень третьей степени из объема ячейки,  $\tilde{a}^3 = *V_{\text{яч}}$ .

\*\*\* Свободный объем решетки определяется вычитанием объема атомов в формульной единице из объема элементарной ячейки, деленного на  $Z$ .

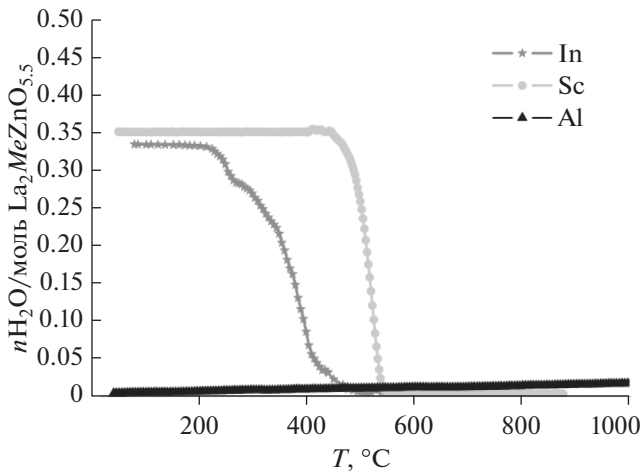


Рис. 2. ТГ-кривые гидратированных образцов  $\text{La}_2\text{Me}^{+3}\text{ZnO}_{5.5}$  ( $\text{Me}^{+3} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$ ).

дии в температурном интервале 250–500 °C. Различие в термической устойчивости кислородно-водородных групп свидетельствует, вероятно, об их энергетической неэквивалентности.

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии было установлено наличие протон-содержащих групп в гидратированных исследуемых составах, а также была идентифицирована их природа. ИК-спектры гидратированных образцов  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$  и  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  представлены на рис. 3.

На ИК-спектрах образцов присутствуют полосы в интервале частот ~1409–1490  $\text{cm}^{-1}$ , что соответствует деформационным колебаниям гидроксо-групп ( $\delta\text{M}-\text{O}-\text{H}$ ). Полос, относящихся к колебаниям  $\text{H}_2\text{O}$  (~1600  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{H}_3\text{O}^+$  (~1700  $\text{cm}^{-1}$ ), не наблюдалось.

В области валентных колебаний связей O–H на ИК-спектрах образца *LIZ* присутствует широкая полоса (2800–3550  $\text{cm}^{-1}$ ), которая может быть представлена двумя компонентами (3240 и 3040  $\text{cm}^{-1}$ ). Такая неоднородность сигнала может быть обусловлена наличием  $\text{OH}^-$ -групп с различным кристаллографическим положением и, соответственно, с разной степенью их участия в водородных связях. Для ИК-спектров образца состава  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  наблюдается одна полоса валентных колебаний связей O–H (3260  $\text{cm}^{-1}$ ). Таким образом, эти данные полностью коррелируют с результатами термогравиметрии.

С квазихимической точки зрения взаимодействие исследуемых фаз с парами воды может быть записано как:



где  $\text{O}_\text{O}^\times$  – кислород в регулярной позиции,  $\text{V}_\text{O}^\times$  – структурная вакансия кислорода,  $\text{OH}'_\text{O}$  – протон,

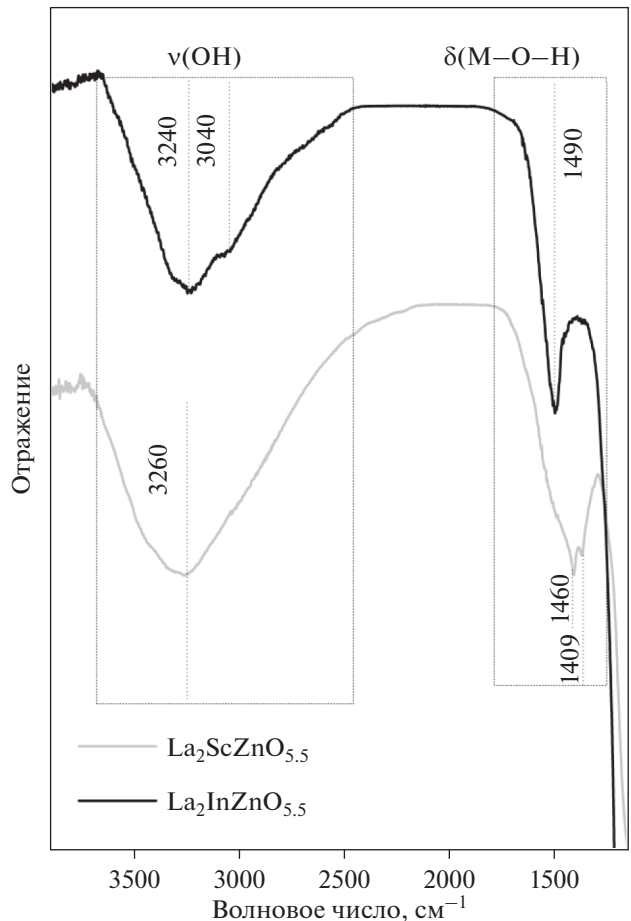


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных образцов  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  и  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$ .

локализованный на кислороде, стоящем в регулярной позиции,  $\text{OH}'_\text{i}$  – протон, локализованный на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию.

Так как концентрации кислородных вакансий номинально одинаковы для исследуемых фаз  $\text{La}_2\text{Me}^{+3}\text{ZnO}_{5.5}$  ( $\text{Me}^{+3} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}$ ), то возможно было ожидать одинаковые степени гидратации. Как известно, концентрация протонных дефектов зависит от ряда факторов, в том числе от особенностей кристаллической структуры. Образец  $\text{La}_2\text{AlZnO}_{5.5}$  обладает малым объемом элементарной ячейки ( $V_{\text{яч}} = 54.58 \text{ \AA}^3$ ) в сравнении с ромбическими  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  ( $V_{\text{яч}} = \sim 66.73 \text{ \AA}^3$ ) и  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$  ( $V_{\text{яч}} = \sim 69.86 \text{ \AA}^3$ ) и меньшим свободным объемом. С кристаллографической точки зрения, при взаимодействии оксида с парами воды происходит заполнение вакансий кислорода и достраивание координационных полиэдров  $[\text{BO}_4]$  до октаэдра при участии  $\text{OH}^-$ -групп в координации. Очевидно, что для фазы  $\text{La}_2\text{AlZnO}_{5.5}$  энергетически более предпочтительно сохранение тетраэдрического

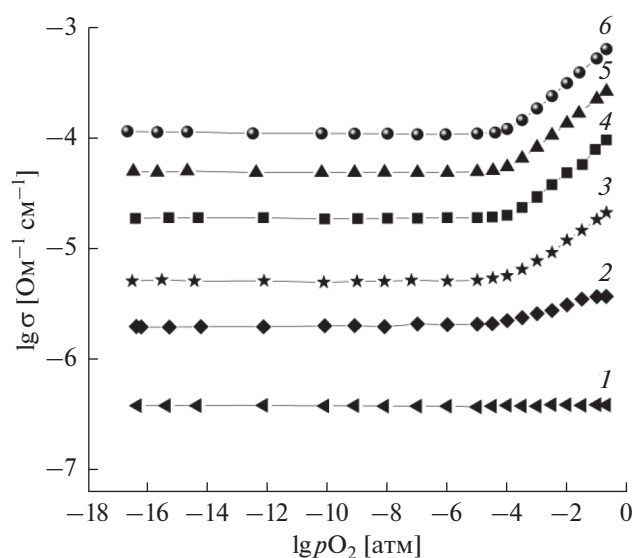


Рис. 4. Изотермы проводимости в зависимости от  $pO_2$  в сухой атмосфере для образца  $LSZ$  при  $T$ , °C: 400 (1), 500 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5) и 900 (6).

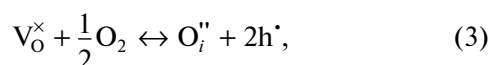
координационного окружения  $[VO_4]$ , и реализация октаэдрической координации не происходит ввиду геометрических затруднений.

#### Электрические свойства

Дифференциация общей проводимости на парциальные вклады в сухой атмосфере была ранее сделана для соединений  $La_2AlZnO_{5.5}$  [10] и  $La_2InZnO_{5.5}$  [11]. В настоящей работе проведено разделение общей электропроводности для скандийсодержащего образца  $La_2ScZnO_{5.5}$ . Также были измерены зависимости электропроводности от  $pO_2$  во влажной атмосфере для всех образцов  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$  ( $Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$ ).

Изотермы проводимости образца  $La_2ScZnO_{5.5}$  в зависимости от парциального давления кислорода в сухой атмосфере показаны на рис. 4.

В области  $pO_2 < 10^{-4}$  атм при температурах выше 500 °C на изотермах электропроводности образцов наблюдается область электролитической проводимости, которая выглядит как плато (независимость электропроводности от парциального давления кислорода). В области высоких парциальных давлений кислорода ( $pO_2 > 10^{-4}$  атм) на кривых наблюдается положительный наклон, что свидетельствует о появлении электронного вклада  $p$ -типа. Вклад проводимости  $p$ -типа появляется в соответствии с квазихимическим уравнением при участии структурных вакансий кислорода:



где  $V_O^{\times}$  – структурная вакансия кислорода,  $h^{\cdot}$  – дырка,  $O_i''$  – кислород на месте структурной вакансии кислорода.

При температуре 400 °C проводимость исследуемого образца не зависит от парциального давления кислорода, что свидетельствует о доминировании ионного переноса во всей исследованной области  $pO_2$ .

Из полученных данных  $\sigma-pO_2$  были проведены расчеты вкладов парциальных проводимостей и ионных чисел переноса для образца  $La_2ScZnO_{5.5}$ . Ионные числа переноса будут обсуждены ниже в сравнении с  $t_{\text{ион}}$  во влажной атмосфере.

На рис. 5а показано разделение общей электропроводности на парциальные вклады: ионный ( $E_a = 0.80$  эВ) и электронный ( $E_a = 1.37$  эВ). Как видно, в исследуемом образце  $LSZ$  ионный перенос преобладает при температурах ниже 500 °C в сухой атмосфере.

Обобщая полученные данные с результатами исследования  $O^{2-}$ -проводимости  $La_2AlZnO_{5.5}$  [10] и  $La_2InZnO_{5.5}$  [11], можно заключить, что в сухом воздухе для всех составов ионный перенос преобладает при температурах ниже 500 °C.

На рис. 5б приведено сравнение ионных проводимостей соединений  $LAZ$ ,  $LSZ$  и  $LIZ$ . При температурах ниже 500 °C значения электропроводностей близки. Различия увеличиваются с увеличением температуры, что объясняется разницей в энергиях активации. Для ромбических фаз  $La_2ScZnO_{5.5}$  и  $La_2InZnO_{5.5}$  разница в значениях проводимостей может быть объяснена различиями свободного объема ячейки (табл. 1). Значение  $V_{\text{св}}$  для индийсодержащего образца больше, как следствие, ионная проводимость выше. Образец состава  $La_2AlZnO_{5.5}$ , с одной стороны, характеризуется небольшим свободным объемом, но, в то же время, кристаллизуется в более симметричной кубической сингонии. Как известно, фазы с более высокими симметриями характеризуются более высокими ионными проводимостями. Для таких структур реализуются близкие расстояния  $M-O$ , соответственно, все направления миграции равновероятны, вследствие чего для кубической симметрии характерна высокая подвижность ионов. Таким образом, кристаллохимические особенности фазы  $La_2AlZnO_{5.5}$  благоприятны для кислород-ионного транспорта.

Для фаз  $LAZ$ ,  $LSZ$  и  $LIZ$  были проведены исследования электропроводности при варьировании парциального давления кислорода в атмосфере с повышенной влажностью ( $pH_2O = 2 \times 10^{-2}$  атм). На рис. 6 приведены изотермы проводимости в зависимости от  $pO_2$  в интервале температур 400–700 °C в сухой и во влажной атмосферах.

На графике 6а видно, что при смене влажности изотермы образца  $LAZ$  не претерпевают никаких

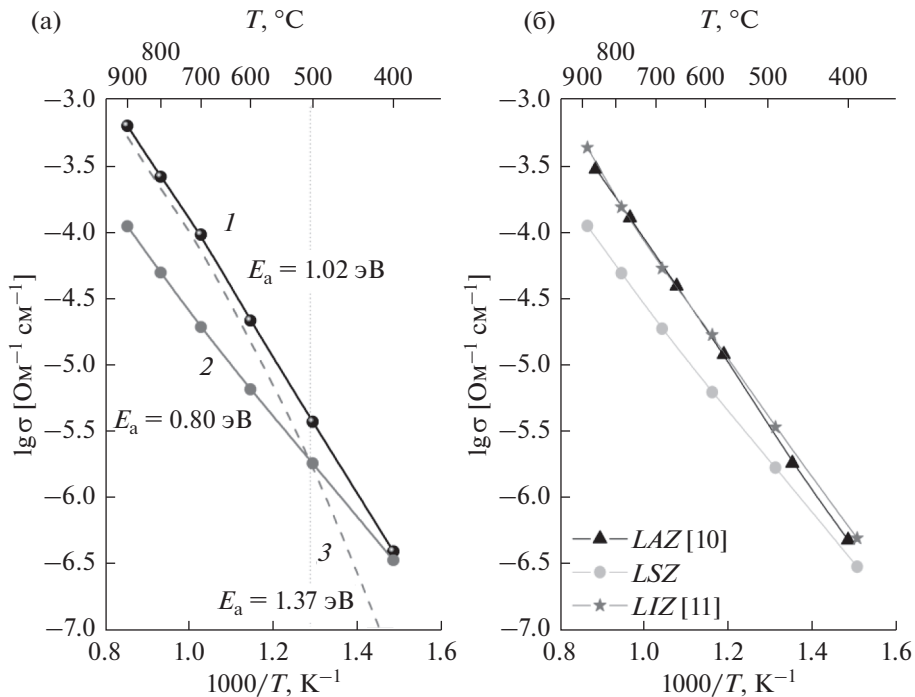


Рис. 5. (а) Температурные зависимости общей (1), ионной (2) и электронной (3) проводимостей для образца LSZ в сухой атмосфере. (б) Политермы  $O^{2-}$ -ионных проводимостей образцов  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$  ( $Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$ ).

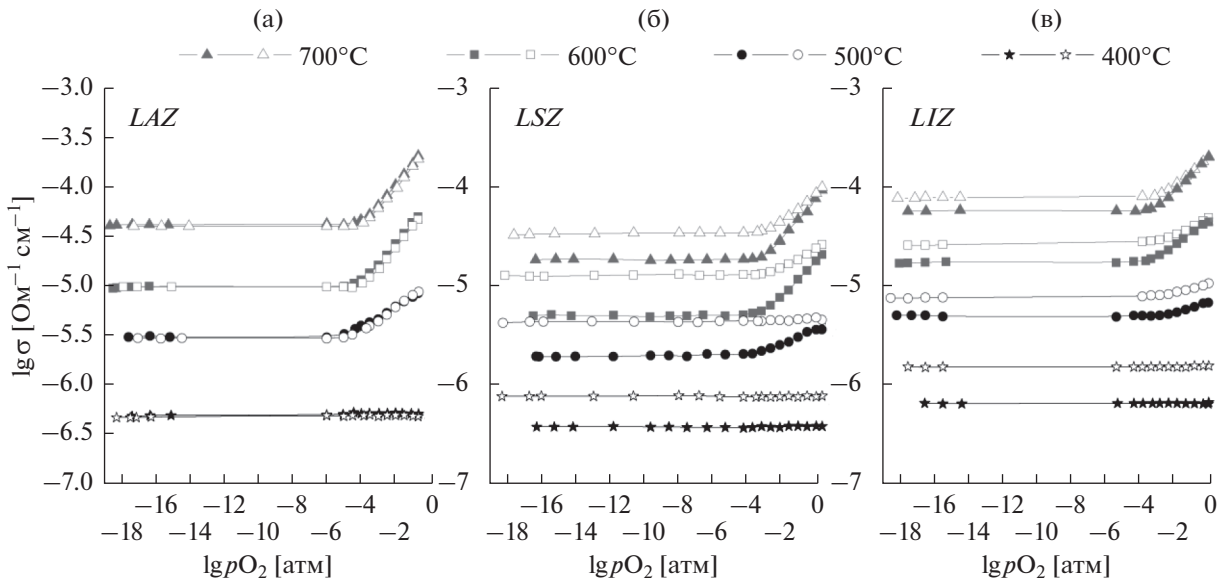


Рис. 6. Изотермы проводимости в зависимости от парциального давления кислорода в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах при 400–700°C для образцов  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ :  $Al^{3+}$  (а),  $Sc^{3+}$  (б),  $In^{3+}$  (в).

изменений, что свидетельствует о том, что в системах, содержащих алюминий, значимый протонный перенос не реализуется.

В области температур  $T > 600^\circ C$  влажность атмосферы не оказывает влияния на величину общей электропроводности образцов LSZ (рис. 6б) и LIZ (рис. 6в). При понижении температуры для образцов LSZ и LIZ наблюдается тенденция к

снижению положительного наклона в области высоких  $pO_2$  и увеличению проводимости при расширении области электролитической проводимости. Рост общей и ионной электропроводности у этих фаз при смене влажности доказывает появление дополнительных подвижных ионных носителей заряда – протонов ( $H^+$ ), согласно уравнению (2).

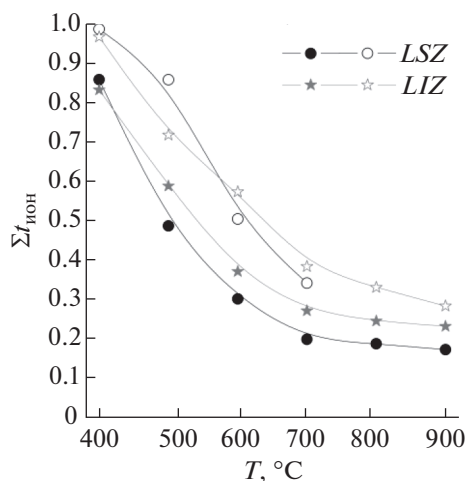


Рис. 7. Ионные числа переноса для соединений  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  и  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$  в сухой (закрытые значки) и во влажной (открытые значки) атмосферах.

На рис. 7 показаны температурные зависимости ионных чисел переноса для скандиевого и индиевого образцов.

На графике видно, что рассчитанные ионные числа переноса увеличиваются с уменьшением температуры. Во влажной атмосфере значения ионных чисел переноса выше, чем в сухой, вследствие появления вклада протонных носителей заряда в структуре образца при смене влажности. Ниже  $\sim 500^\circ\text{C}$  фазы проявляют доминирующий кислород-ионный транспорт (сухая атмосфера),

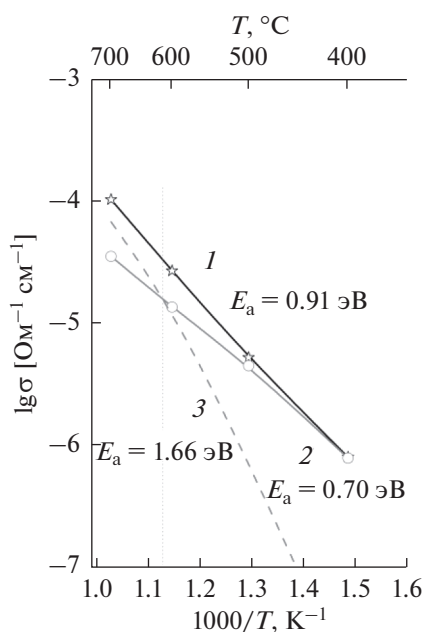


Рис. 8. Температурные зависимости проводимости общей (1), ионной (2) и электронной (3) проводимостей для образца  $\text{LSZ}$  во влажной атмосфере.

и ниже  $600^\circ\text{C}$  фазы проявляют доминирующий протонный транспорт (влажная атмосфера).

На рис. 8 приведены температурные зависимости парциальных проводимостей во влажной атмосфере для образца  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$ .

На рисунке видно, что ионный перенос для  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  во влажной атмосфере начинает доминировать при температурах ниже  $625^\circ\text{C}$ , поскольку в структуре появляются высокоподвижные протонные дефекты и реализуется протонная проводимость. Для соединений  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  и  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$  были рассчитаны значения протонной проводимости (рис. 9). Оценочные расчеты протонной проводимости были сделаны, исходя из предположения, что уровень кислородно-ионной проводимости в атмосферах с различной влажностью не меняется:

$$\sigma_{\text{H}^+} = (\sigma_{\text{ион}})^{\text{влаж}} - (\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}, \quad (4)$$

где  $\sigma_{\text{H}^+}$  — расчетная протонная проводимость,  $(\sigma_{\text{ион}})^{\text{влаж}}$  — ионная проводимость во влажной атмосфере,  $(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}$  — ионная проводимость в сухой атмосфере.

Как видно на графике, значения протонной проводимости довольно близкие, что объясняется близкими концентрациями протонов (в соответствии с ТГ-исследованиями).

Таким образом, в соединениях  $\text{La}_2\text{ScZnO}_{5.5}$  и  $\text{La}_2\text{InZnO}_{5.5}$  присутствует одинаковое количество вакансий кислорода, соответственно, наблюдаются близкие концентрации образующихся протонных дефектов. Следовательно, уровень протонной проводимости в исследуемых образцах сопоставим. Близкие значения энергии активации  $\sim 0.5$  эВ позволяют предполагать преимущественно прыжковый механизм переноса прото-

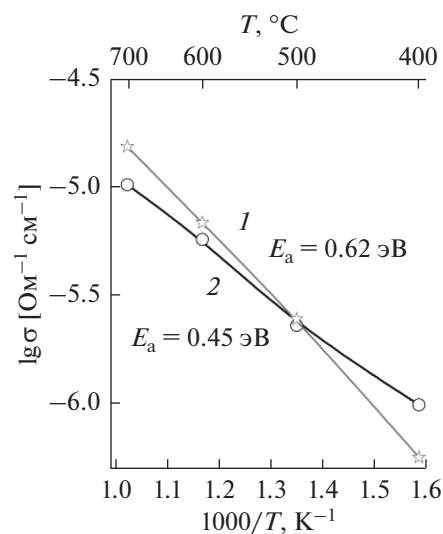


Рис. 9. Политермы протонной проводимости для образцов  $\text{LSZ}$  (1) и  $\text{LIZ}$  (2).

нов (механизм Гроттхуса) [15]. Однако обе фазы характеризуются разными значениями  $E_a = 0.45$  эВ для *LIZ*, и  $E_a = 0.62$  эВ для *LSZ*, поэтому протонная проводимость фазы *LIZ* при низких температурах выше.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом твердофазного синтеза получены кислород-дефицитные перовскиты состава  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$  ( $Me^{+3} = Al^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}$ ). Изучена структура этих образцов: образец *LAZ* кристаллизуется в кубической симметрии, образцы *LSZ* и *LIZ* являются ромбическими перовскитами. Изучена электропроводность керамических образцов  $La_2Me^{+3}ZnO_{5.5}$ . Установлено, что сложные оксиды обладают смешанным типом проводимости, электронный вклад (*p*-тип проводимости) увеличивается с увеличением температуры. В области температур ниже  $500^\circ C$  преобладает  $O^{2-}$ -ионный перенос (сухая атмосфера). Во влажной атмосфере у образцов  $La_2ScZnO_{5.5}$  и  $La_2InZnO_{5.5}$  наблюдается появление протонного переноса как следствие диссоциативного растворения воды из газовой фазы и формирования протонных дефектов. В образце  $La_2AlZnO_{5.5}$  значимый протонный транспорт не реализуется.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

А.В. Егорова: <https://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

К.Г. Белова: <https://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

И.Е. Анимица: <https://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schober, T., Protonic conduction in  $BaIn_{0.5}Sn_{0.5}O_{2.75}$ , *Solid State Ionics*, 1998, vol. 109(1–2), p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00112-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00112-X)
- Murugaraj, P., Kreuer, K., He, T., Schober, T., and Maier, J., High proton conductivity in barium yttrium stannate  $Ba_2YSnO_{5.5}$ , *Solid State Ionics*, 1997, vol. 98, p. 1. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00102-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00102-1)
- Tarasova, N.A., Galisheva, A.O., and Animitsa, I.E., Hydration Processes and State of Oxygen-Hydrogen Groups in Fluorine-Substituted Perovskites Based on  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ , *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2019, vol. 93(7), p. 1281. <https://doi.org/10.1134/S0036024419070276>
- Baliteau, S., Mauvy, F., Fourcade, S., and Grenier, J., Investigation on double perovskite  $Ba_4Ca_2Ta_2O_{11}$ , *Solid State Sci.*, 2009, vol. 11, p. 1572. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.06.023>
- Sazinas, R., Bernuy-Lopez, C., Einarsrud, M.-A., and Grande T., Effect of  $CO_2$  exposure on the chemical stability and mechanical properties of  $BaZrO_3$ -ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2016, vol. 99, p. 3685. <https://doi.org/10.1111/jace.14395>
- Kasyanova, A.V., Rudenko, A.O., Lyagaeva, Y.G., and Medvedev, D.A., Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures, *Membranes and Membrane Technol.*, 2021, vol. 3(2), p. 73. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020050>
- Okuyama, Y., Kozai, T., Ikeda, S., Matsuka, M., Sakai, T., and Matsumoto, H., Incorporation and conduction of proton in Sr-doped  $LaMO_3$  ( $M = Al, Sc, In, Yb, Y$ ), *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 125, p. 443. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.113>
- Nomura, K., Takeuchi, T., Tanase, S., Kageyama, H., Tanimoto, K., and Miyazaki, Y., Proton conduction in  $(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-\delta}$  ( $M^{III} = Sc, In, Lu$ ) perovskites, *Solid State Ionics*, 2002, vols. 154–155, p. 647. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00512-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00512-X)
- Belova, K., Egorova, A., Pachina, S., and Animitsa, I., Crystal Structure, Electrical Conductivity and Hydration of the Novel Oxygen-Deficient Perovskite  $La_2ScZnO_{5.5}$ , Doped with MgO and CaO, *Appl. Sci. (Switzerland)*, 2022, vol. 12(3), 1181. <https://doi.org/10.3390/app12031181>
- Egorova, A.V., Belova, K.G., and Animitsa, I.E., New Oxygen-Deficient Perovskite  $La(Al_{0.5}Zn_{0.5})O_{2.75}$ : Synthesis, Structure, and Transport Properties, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, vol. 94(12), p. 2488. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120092>
- Egorova, A.V., Morkhova, Y.A., Kabanov, A.A., Belova, K.G., Animitsa, I.E., Blatov, V. A., Pimenov, A.A., and Korona, D.V., Oxygen ionic transport in  $LaInO_3$  and  $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$  perovskites: Theory and experiment, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 372, 115790. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115790>
- Bakiz, B., Guinneton, F., Arab, M., Benhachemi, A., Villain, S., Satre, P., and Gavarri, J.-R., Carbonatation and Decarbonatation Kinetics in the  $La_2O_3$ – $La_2O_2CO_3$  System under  $CO_2$  Gas Flows, *Advances in Mater. Sci. and Engineering*, 2010, vol. 2010, Article ID 360597, 6 p. <https://doi.org/10.1155/2010/360597>
- Lybye, D., Poulsen, F.W., and Mogensen, M., Conductivity of A- and B-site doped  $LaAlO_3$ ,  $LaGaO_3$ ,  $LaScO_3$  and  $LaInO_3$  perovskites, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 128, p. 91. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00337-9)
- Benam, M.R., Abdoshahi, N., and Sarmazdeh, M.M., Ab initio study of the effect of pressure on the structural and electronic properties of cubic  $LaAlO_3$  by density function theory using GGA, LDA and PBEsol exchange correlation potentials, *Physica B*, 2014, vol. 446, p. 32. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.04.006>
- Van Grotthus, C.J.D., Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Annali di Chimica*, 1806, vol. 58, p. 54.