

УДК 544.6.018.42-16

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

© 2022 г. И. В. Алябышева<sup>a, \*</sup>, Н. А. Кочетова<sup>a</sup>, Е. С. Матвеев<sup>a</sup>, Д. В. Корона<sup>a</sup>,  
Н. Г. Молчанова<sup>b</sup>, И. Е. Анимица<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

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

\*e-mail: I.V.Alyabysheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

В настоящей работе твердофазным методом получен сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , впервые изучены его термические и транспортные свойства при варьировании температуры и состава газовой фазы (парциального давления паров воды и кислорода). Установлена возможность диссоциативного внедрения воды в структуру сложного оксида, приводящая к образованию протонных дефектов и формированию протонного переноса в области средних температур (500–700°C). Проведена дифференциация проводимости на составляющие, доказано, что общая электропроводность фазы в атмосфере осушенного воздуха имеет преимущественно дырочный характер с небольшим вкладом кислородно-ионного переноса. В атмосфере влажного воздуха вклад и величина ионной проводимости возрастают из-за появления протонного переноса.

**Ключевые слова:** сложный оксид, кислородно-ионная проводимость, протонная проводимость, метод ЭДС, ионные числа переноса

**DOI:** 10.31857/S0424857022110032

### ВВЕДЕНИЕ

Научный интерес к сложным оксидам, проявляющим протонный перенос в средней области температур 500–700°C, в настоящее время остается высоким и подкрепляется общим трендом исследований, направленных на снижение рабочих температур твердооксидных топливных элементов [1, 2].

Среди сложных оксидов состава  $\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_5$  широко известен кислородно-ионный и протонный проводник индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , характеризующийся некомплектной по кислородной подрешетке перовскитоподобной структурой с упорядоченным расположением кислородных вакансий – тип браунмиллерита [3–5]. Наличие структурных вакансий  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{V}_\text{O})_1$ , т.е. присутствие в В-подрешетке, помимо октаэдров  $[\text{InO}_6]$ , полиэдров с пониженным координационным числом  $[\text{InO}_4]$ , обуславливает возможность взаимодействия сложного оксида с парами воды, приводящего к достраиванию полиэдров с пониженным координационным числом до октаэдров. Появление протонных дефектов в структуре определяет интересные электрические свойства данной фазы – преимущественно протонную проводимость в

области средних температур во влажной атмосфере [6–9].

Одним из путей улучшения электрических свойств индата бария является введение изovalентного заместителя в In-подрешетку [9, 10]. Ранее нами были исследованы твердые растворы состава  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ . Установлено, что при замещении позиций  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  стабилизируется тетрагональная симметрия структуры со статистическим расположением кислородных вакансий и общая проводимость возрастает на порядок величины. Область гомогенности твердых растворов ограничена составом с  $x = 0.2$  [11]. Однако в литературе также описано индивидуальное соединение, содержащее в В-подрешетке катионы  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в соотношении 1 : 1,  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , электрические свойства которого детально не изучены, а данные о структуре противоречивы.

Соединение  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  можно отнести к группе изоформульных оксидных фаз состава  $\text{Ba}_2\text{VB}'\text{O}_5$ , где В и В' трехзарядные катионы одинаковой, либо разной природы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) [12–18]. В зависимости от размеров и энергетических характеристик В-катионов, фазы  $\text{Ba}_2\text{VB}'\text{O}_5$  могут описываться различными типами перовскитоподобных структур. Данные сложные оксиды в разной степени способны к

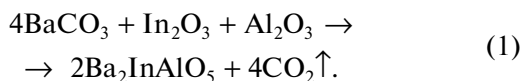
внедрению молекул воды из газовой фазы и появлению протонной проводимости. Самой высокой величиной проводимости и наиболее высокой степенью гидратации (до 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу вещества) обладают фазы, где в позиции В-катиона находятся  $\text{In}^{3+}$  или  $\text{Sc}^{3+}$  [3, 7, 12, 13].

Сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  описан в работах [17, 18], но информация о его структуре противоречива. В работе [18] была получена фаза  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  с гексагональной симметрией: пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 5.780(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.624(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Данную структуру в полиэдрическом виде можно представить как сеть конденсированных линейных групп  $[\text{Al}_2\text{O}_7]$  и октаэдров  $[\text{InO}_6]$ . В работе [17] приводятся данные о кубической симметрии фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ : пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 4.157(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , то есть сложный оксид описывается структурой одинарного перовскита с вакансиями в кислородной подрешетке, где часть полиэдров  $[\text{VO}_n]$  имеет координационное число меньше 6. Можно предположить, что причина различия наблюдаемых структур состоит в выборе метода синтеза. Так, авторы [18] выращивали  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  в виде монокристаллов, верхняя температура синтеза составляла  $1050^\circ\text{C}$ . Транспортные свойства вещества не исследовались. В работе [17] получали поликристаллический порошок  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  керамическим методом в одну стадию при  $1100^\circ\text{C}$  с верхней температурой спекания керамики  $1400^\circ\text{C}$ . В работе [17] была измерена общая электропроводность  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  в узком температурном интервале  $1000\text{--}650^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха без контроля влажности, тип проводимости не определялся.

В настоящей работе проведены исследования фазового состава, термических и транспортных свойств сложного оксида  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , полученного твердофазным методом синтеза. Транспортные свойства изучены при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  получали твердофазным методом из исходных веществ  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ос. ч.) по уравнению реакции:



Синтез осуществляли при ступенчатом повышении температуры от  $800$  до  $1200^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$  и изотермическими выдержками  $24$  ч; между стадиями отжига проводили перетирацию порошка в среде этилового спирта в агатовой ступке в течение  $1$  ч.

Съемку дифрактограмм осуществляли при комнатной температуре на порошковом рентге-

новском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в интервале углов  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  и с экспозицией  $1$  с. Обработку и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием бесструктурной модели Ле Бэйла при помощи программного пакета Fullprof Suite.

Соотношение элементов в образце определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США).

Морфология спеченного керамического образца была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Sigma VP (Carl Zeiss, Германия). Условия съемки:  $15$  кВ, рабочее расстояние  $10$  мм. Изображения поверхности образца были получены в отраженных электронах.

Термогравиметрический анализ был проведен в режиме охлаждения на термовесах Pyris 1 TGA (PerkinElmer, США). Измерения проводили в интервале температур от  $700$  до  $25^\circ\text{C}$ , в потоке сухого и влажного азота (скорость подачи газа  $100$  мл/мин), после предварительной высокотемпературной выдержки образца в течение  $30$  мин; скорость охлаждения составляла  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Сухую атмосферу задавали потоком азота ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-5}$  атм); влажную атмосферу устанавливали, пропуская поток азота через насыщенный раствор бромида калия ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$  атм).

Для измерений электрических свойств порошок исследуемого вещества компактировали методом холодного изостатического прессования в таблетки диаметром  $7$  мм и толщиной  $1\text{--}2$  мм; для эксперимента по измерению чисел переноса методом ЭДС прессовали таблетки большего размера: диаметр  $15$  мм, толщина  $2$  мм, что было обусловлено размерами измерительной ячейки. Спекание таблеток проводили при  $1270^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч. Относительная плотность керамики, определенная как отношение геометрической плотности образца к его рентгеновской плотности, составила  $\sim 90\%$ . На предварительно отшлифованные торцевые поверхности спеченных образцов наносили платиновую пасту, вжигание Pt-электродов проводили при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение  $1$  ч.

Измерение электропроводности выполняли в двухконтактной ячейке методом импедансной спектроскопии с использованием измерителя импеданса Elins Z-1000P (ООО "Элинс", Россия) при частоте  $50$  Гц— $1$  МГц, в интервале температур  $200\text{--}900^\circ\text{C}$ , в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды. Съемку спектров импеданса проводили через каждые  $20^\circ\text{C}$ ; для обработки полученных годографов использовали про-

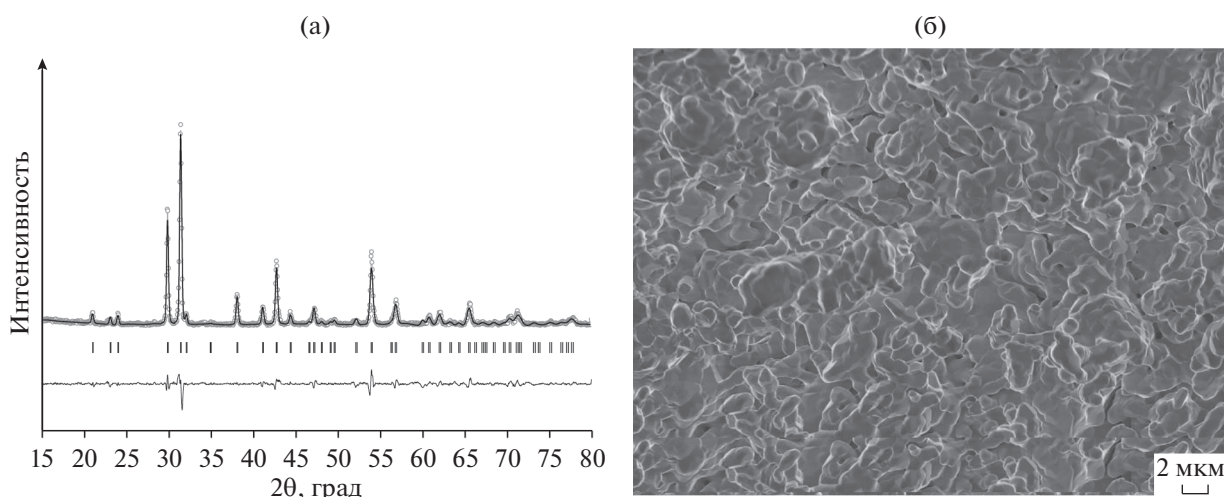


Рис. 1. Рентгенограмма образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> (а); СЭМ-изображение поверхности скола керамики Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> (б).

грамму ZView 2. В области температур выше 450°C рассчитанные из годографов значения сопротивления образца хорошо совпадали со значениями сопротивления, измеренными на частоте 1 кГц.

Измерение электропроводности от парциального давления кислорода проводили в интервале значений  $pO_2 = 10^{-17}$ –0.21 атм при температурах  $T = 600$ – $900^\circ\text{C}$  на частоте 1 кГц. Давление кислорода задавали и контролировали с помощью кислородного насоса и датчика парциальных давлений кислорода, изготовленных из оксида циркония ZrO<sub>2</sub>, допированного 10 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура насоса поддерживалась автономной печью и составляла 900°C. Регулирование и задание  $pO_2$  осуществляли регулятором Zirconia-M (ООО “Исследовательские технологии”, Россия).

Для электрических измерений сухую атмосферу задавали непрерывным продуванием потока воздуха через аскарит (для очищения воздуха от CO<sub>2</sub>), CaCl<sub>2</sub>, цеолиты (для предварительного снижения  $pH_2O$ ) и пентаоксид фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (для снижения  $pH_2O$  до значения  $3 \times 10^{-5}$  атм). Для установления влажной атмосферы поток воздуха изначально пропускали через последовательно соединенные склянки Дрекселя с 30%-ным раствором NaOH (для очищения воздуха от CO<sub>2</sub>) и насыщенным раствором бромида калия KBr (для задания  $pH_2O = 2 \times 10^{-2}$  атм).

Определение суммарных ионных и протонных чисел переноса проводили в интервале температур 600–850°C во влажной атмосфере методом ЭДС на концентрационной ячейке с разделенными газовыми пространствами, где в качестве электролита использовали исследуемое вещество. Основы метода изложены в работах [19–21]. Измерения суммарного значения ионных чисел переноса, включающих числа переноса ионов

кислорода и протонных носителей, проводили в условиях градиента парциального давления кислорода ( $pO_2$ ), который задавали воздухом ( $pO_2' = 0.21$  атм) и кислородом ( $pO_2'' = 1$  атм); в данном эксперименте парциальное давление паров воды поддерживалось постоянным с обеих сторон ячейки:  $pH_2O = 2 \times 10^{-2}$  атм (влажные условия). Кажущиеся протонные числа переноса, в общем случае отражающие суммарный перенос всех возможных миграционных форм протонсодержащих частиц (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) [20], определяли из измерений в условиях градиента  $pH_2O$  на электродах ячейки, при постоянном значении  $pO_2 = 0.21$  атм (воздух). Градиент  $pH_2O$  задавался пропусканием потока воздуха, предварительно очищенного от CO<sub>2</sub>, через насыщенный раствор KBr ( $pH_2O' = 2 \times 10^{-2}$  атм) и насыщенный раствор LiCl ( $pH_2O'' = 5 \times 10^{-3}$  атм). Для контроля влажности атмосферы использовали датчик НН-4000 (Honeywell, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура и микроструктура

На рис. 1а представлена рентгенограмма полученного образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub>. Структура описывается тетрагональной симметрией: пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $a = 4.238(5)$  Å,  $c = 7.768(4)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Полученный результат не согласуется с литературными данными, где структура Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> описана либо как гексагональная – исследования проведены на монокристаллах [18], либо как кубическая – исследован поликристаллический образец [17]. Наблюдаемое несоответствие, в том числе с работой [17], где использовался сходный метод синтеза поликристаллического образца, может быть связано с использованием различных режи-

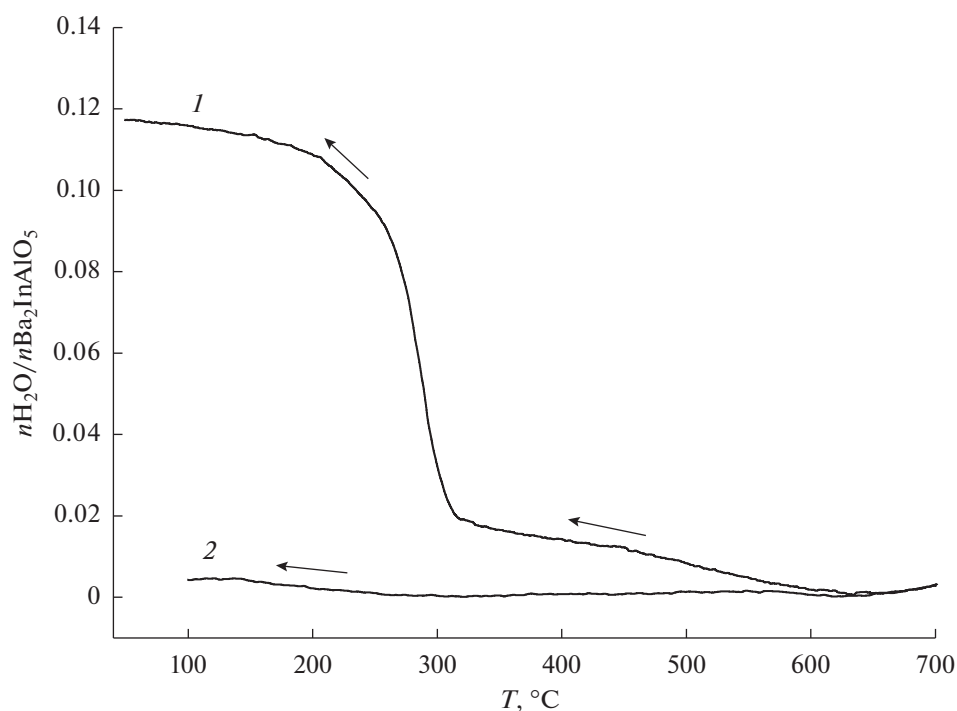
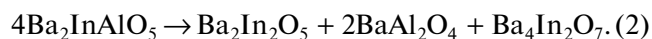


Рис. 2. Термогравиметрические кривые для  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , полученные в режиме охлаждения в атмосферах влажного (1) и сухого (2) азота.

мов термообработки. Напомним, что в работе [17] синтез проводили в одну стадию при обработке на высокой температуре  $1100^\circ\text{C}$ . В настоящей работе образец был получен твердофазным методом при ступенчатом повышении температуры, начиная с  $800^\circ\text{C}$ , что обеспечивает более полное связывание компонентов шихты и сохранение заданной стехиометрии, в частности предотвращает потерю индия из-за высокой сублимации оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  при температурах выше  $800^\circ\text{C}$  [22]. Элементный состав полученного образца был дополнительно подтвержден, мольное соотношение металлических элементов составило  $\text{Ba} : \text{In} : \text{Al} = 2 : 0.97 : 1.04$ , что хорошо согласуется с заданной стехиометрией:  $2 : 1 : 1$ .

На рис. 16 приведено СЭМ-изображение скола керамики  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  после обработки при  $1270^\circ\text{C}$ . Образец однофазен, характеризуется однородной морфологией, содержит сглаженные круглые небольшие зерна размером  $\sim 1$  мкм и образованные ими агломераты.

При попытках обрабатывать керамику на температуре  $1400^\circ\text{C}$ , как это описано в работе [17], было установлено, что происходит разложение образца. На рентгенограмме фиксируется появление пиков, относящихся к фазам  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Уравнение разложения  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  можно записать в следующем виде:



### Процесс гидратации

По данным термогравиметрии, при охлаждении во влажном азоте в температурном интервале  $600\text{--}100^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение массы образца, в то время как в сухом азоте значительного изменения массы не происходит, что позволяет предполагать диссоциативное внедрение молекул воды в структуру сложного оксида в атмосфере с высоким  $p\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2). Максимальное количество внедряемой воды невелико и составляет 0.12 моль на формульную единицу  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ .

Внедрение молекул воды в структуру сложных оксидов связано с заполнением вакансий кислорода [3]. Однако даже при наличии кислородных вакансий взаимодействие с парами воды может быть затруднено из-за размерных или энергетических факторов. Так, в работе [10] показано, что для твердых растворов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  при замещении части ионов  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  степень гидратации снижается, поскольку тетраэдры  $[\text{AlO}_4]$ , в отличие от  $[\text{InO}_4]$ , не достраиваются до октаэдров из-за различия в координационных тенденциях  $\text{In}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ , поэтому часть вакансий кислорода остается недоступной для внедрения воды. Описанная тенденция может объяснять невысокую степень гидратации фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ .

Для исключения структурных изменений при гидратации фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  был проведен рентгенофазовый анализ осушенного и полностью гид-

**Таблица 1.** Сравнение значений общей электропроводности фаз Ba<sub>2</sub>V'B''O<sub>5</sub> (V', V'' – трехзарядные катионы) в атмосферах сухого и влажного воздуха

Формула	Симметрия структуры	σ (сух. атм.), Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> (500°С)	σ (вл. атм.), Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> (500°С)	Источник
Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ромбическая	~2 × 10 <sup>-6*</sup>	~6 × 10 <sup>-5*</sup>	[7]
		8.45 × 10 <sup>-6</sup>	1.92 × 10 <sup>-5</sup>	[8]
		3.6 × 10 <sup>-5</sup>	2.9 × 10 <sup>-5</sup> (при pO <sub>2</sub> = 10 <sup>-6</sup> атм)	[9] [5]
Ba <sub>2</sub> InGaO <sub>5</sub>	Ромбическая	4 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	[16]
Ba <sub>2</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Тетрагональная	1 × 10 <sup>-4</sup>	2.5 × 10 <sup>-4</sup>	[12]
		2 × 10 <sup>-4</sup>	2.13 × 10 <sup>-4</sup>	[13]
Ba <sub>2</sub> ScInO <sub>5</sub>	Моноклинная	6 × 10 <sup>-5</sup>	7.5 × 10 <sup>-5</sup>	[12]
Ba <sub>2</sub> YGaO <sub>5</sub>	Моноклинная	1 × 10 <sup>-6</sup>	7.5 × 10 <sup>-6</sup>	[12]
Ba <sub>2</sub> HoGaO <sub>5</sub>	Моноклинная	7.5 × 10 <sup>-6</sup>	5 × 10 <sup>-5</sup>	[12]
Ba <sub>2</sub> InAlO <sub>5</sub>	Кубическая	~8 × 10 <sup>-6*</sup>		[17]
Ba <sub>2</sub> InAlO <sub>5</sub>	Тетрагональная	3.4 × 10 <sup>-6</sup>	6.7 × 10 <sup>-6</sup>	Настоящая работа

\* Экстраполяция на температуру 500°С из данных работ [7] и [17] для Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> соответственно. В работах [5, 9, 17] не проводился контроль влажности атмосферы.

ратированного образцов. Полученные рентгенограммы были полностью идентичны.

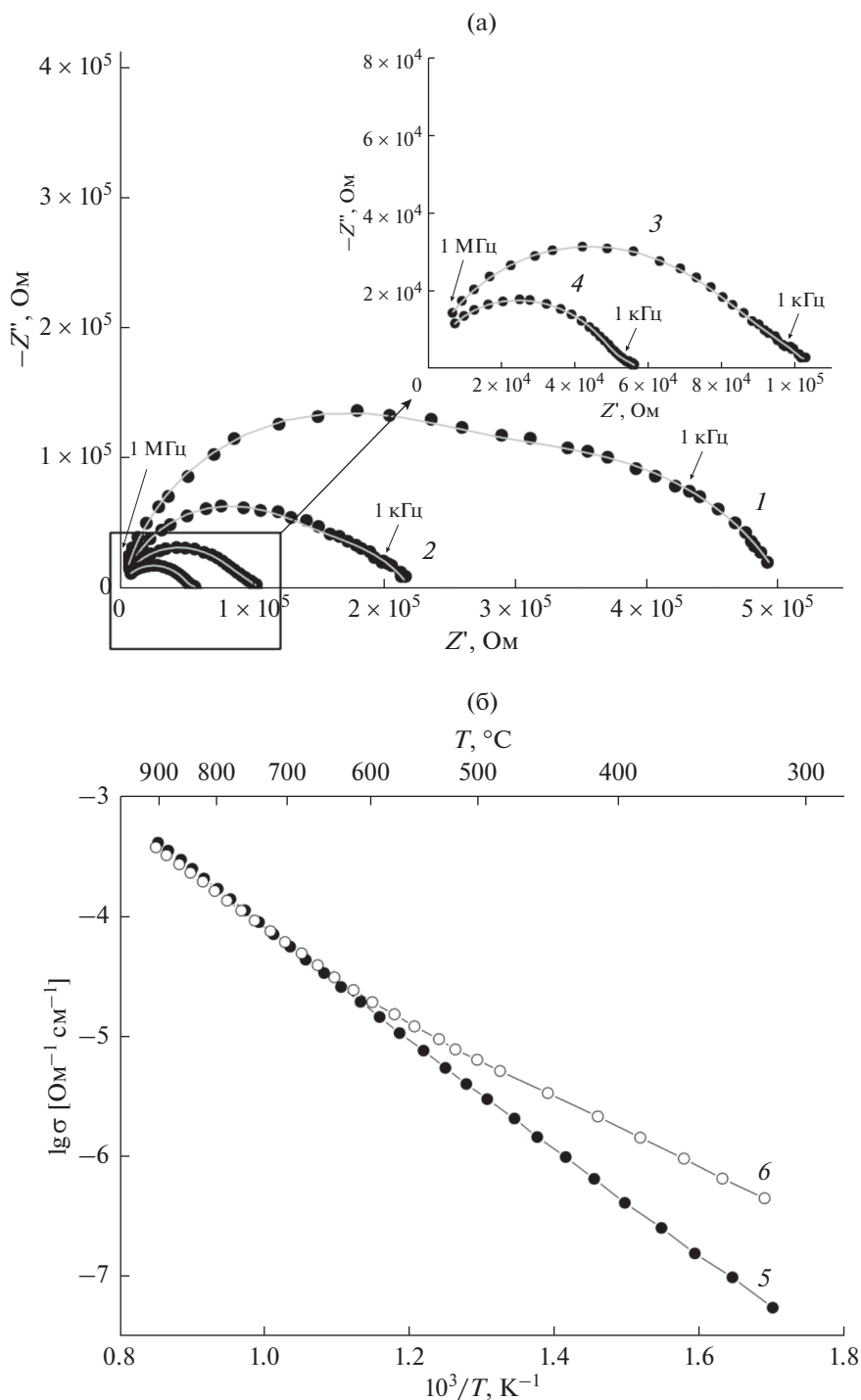
### Электрические свойства

Принимая во внимание возможность внедрения воды в структуру сложного оксида Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub>, измерения электрических свойств были проведены в атмосферах сухого и влажного воздуха. На рис. 3 представлены температурные зависимости общей электропроводности и типичный вид годографов импеданса в эволюции от температуры на примере сухой атмосферы. При температурах ниже 450°С годографы представляли собой две перекрывающиеся полуокружности (см. рис. 3а), которые были отнесены к вкладам объема образца и границ зерен. При температурах выше 450°С в низкочастотной области спектра импеданса появлялся третий вклад – полуокружность, относящаяся к электродному процессу. За сопротивление образца принимали суммарное сопротивление объема и границ зерен, поскольку разделить вклады, выделив объемную составляющую, для всего исследуемого интервала температур не удалось. Полученные значения сопротивления использовали для расчета электропроводности.

Исследуемая фаза обладает невысокими значениями проводимости, при 500°С электропроводность в сухой атмосфере составляет 3.4 × 10<sup>-6</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Во влажной атмосфере ниже 650°С проводимость Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> заметно возрастает, а кажущаяся энер-

гия активации уменьшается с 0.79 до 0.58 эВ (для температурного участка 500–300°С), что косвенно свидетельствует о появлении вклада протонных носителей в общую электропроводность. Сравнительные данные по значениям общей электропроводности для фаз Ba<sub>2</sub>V'B''O<sub>5</sub> (V', V'' – трехзарядные катионы) в сухой и влажной атмосферах приведены в табл. 1. Видно, что фазы Ba<sub>2</sub>V'B''O<sub>5</sub> обладают значениями проводимости в пределах 10<sup>-4</sup>–10<sup>-7</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, в зависимости от природы катионов в В-позициях. Во влажной атмосфере для всех рассмотренных сложных оксидов наблюдается рост проводимости, что связано с внедрением воды и появлением вклада протонного переноса.

Для установления типа носителей были проведены измерения общей электропроводности Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах (см. рис. 4). В области высоких pO<sub>2</sub> наблюдается положительный наклон зависимости, тангенс угла наклона составляет ~1/4, что свидетельствует о вкладе дырочных носителей, в области средних pO<sub>2</sub> – электролитическое плато, соответствующее ионной проводимости. Во влажной атмосфере происходит увеличение общей проводимости в области средних pO<sub>2</sub> и расширение электролитической области (наблюдаемый наклон в высоких pO<sub>2</sub> сглаживается), что связано с ростом ионной составляющей проводимости. Можно предполагать, что ионная составляющая в сухих условиях обусловлена пре-



**Рис. 3.** Эволюция годографов импеданса образца  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  в сухой атмосфере (а) при 415 (1), 455 (2), 490 (3), 530°C (4); температурные зависимости общей электропроводности образца в сухой (5) и влажной (6) атмосферах, полученные из данных годографов импеданса (б).

имущественно переносом ионов кислорода. Таким образом, сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  на воздухе характеризуется смешанной ионно-дырочной проводимостью с преобладанием электронного ( $p$ -типа) переноса. Во влажной атмосфере ионный вклад значительно возрастает, что можно связать

с появлением подвижных протонных носителей и протонного вклада проводимости.

Суммарные ионные и кажущиеся протонные числа переноса во влажной атмосфере были определены методом ЭДС в ограниченном интервале температур 600–850°C, полученные зависи-



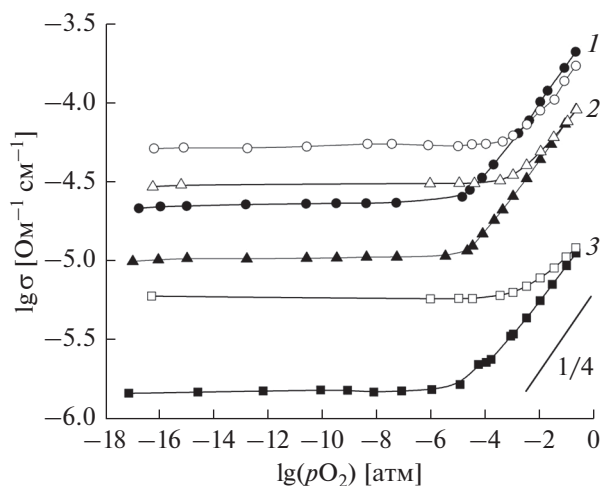


Рис. 4. Зависимости общей электропроводности образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> от парциального давления кислорода в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах при 900 (1), 800 (2) и 600°C (3).

мости представлены на рис. 5а. Можно видеть, что значения суммарных ионных чисел переноса при понижении температуры возрастают в интервале от 0.15 до 0.50. Вклад протонного переноса в общий ионный перенос также возрастает от 0.08 до 0.35.

На основе данных метода ЭДС была проведена дифференциация проводимости во влажной атмосфере на парциальные вклады (см. рис. 5б).

Парциальные проводимости  $\sigma_i$  рассчитывали, как произведение соответствующих чисел переноса  $t_i$  и общей проводимости образца в атмосфере влажного воздуха  $\sigma$  по следующей формуле:

$$\sigma_i = t_i \sigma, \quad (3)$$

где  $i$  – это тип носителя: суммарные ионные носители (ион); ионы кислорода (O<sup>2-</sup>); протонные носители (H<sup>+</sup>); носители дырочного типа (h).

Методом ЭДС во влажной атмосфере были измерены суммарные ионные  $t_{\text{ион}}$  и кажущиеся протонные  $t_{\text{H}^+}$  числа переноса. Расчет чисел переноса ионов кислорода  $t_{\text{O}^{2-}}$  и дырочных носителей  $t_{\text{h}}$  производили по следующим формулам:

$$t_{\text{O}^{2-}} = t_{\text{ион}} - t_{\text{H}^+}, \quad (4)$$

$$t_{\text{h}} = 1 - t_{\text{ион}}. \quad (5)$$

Результаты расчетов парциальных проводимостей во влажной атмосфере представлены на рис. 5б. В интервале температур 600–850°C образец Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> проявляет преимущественно дырочный характер переноса с небольшим вкладом ионной проводимости, что согласуется с данными анализа зависимости проводимости от pO<sub>2</sub>. При 600°C вклады дырочной и ионной проводимости

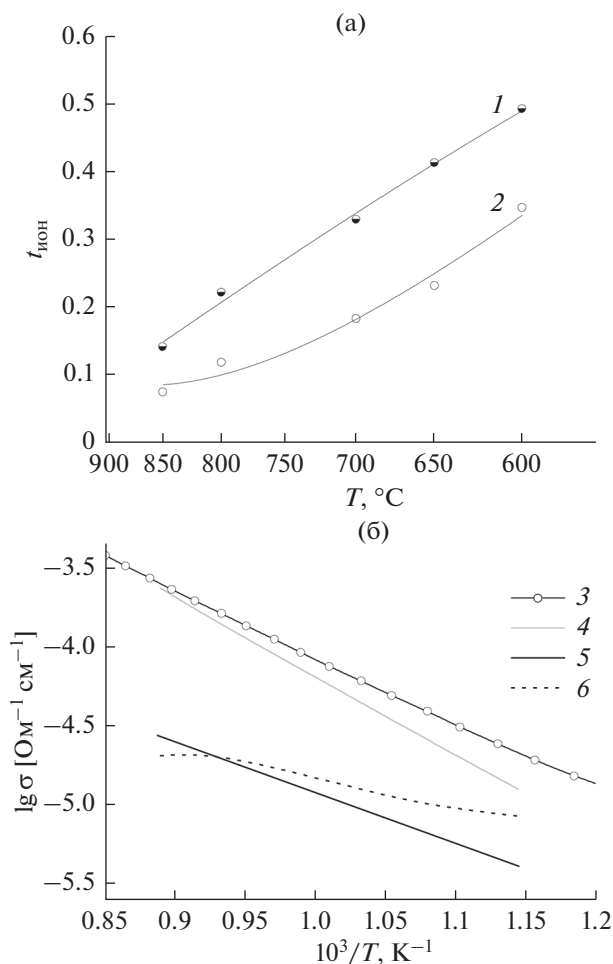


Рис. 5. Температурная зависимость чисел переноса для образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub>, измеренных методом ЭДС в атмосфере влажного воздуха: 1 – суммарные ионные, 2 – кажущиеся протонные числа переноса (а); температурные зависимости парциальных проводимостей образца Ba<sub>2</sub>InAlO<sub>5</sub> для влажной атмосферы: 3 – общая электропроводность во влажной атмосфере, 4 – дырочная, 5 – кислородно-ионная, 6 – протонная составляющие (б).

становятся сопоставимы, со снижением температуры суммарная ионная проводимость будет доминировать. Для протонной проводимости была оценена кажущаяся энергия активации, которая составила:  $E_{\text{акт}}(\text{H}^+) = 0.34$  эВ. Можно предполагать перенос протонов посредством прыжкового механизма Гроттуса, описанного для высокотемпературных протонных проводников [23], хотя энергия активации несколько занижена относительно типичного значения, равного 0.5 эВ. Занижение  $E_{\text{акт}}(\text{H}^+)$  может объясняться тем, что в изученном температурном диапазоне происходит резкий рост концентрации протонных дефектов в структуре оксида (см. рис. 3б), что частично компенсирует снижение проводимости при уменьшении температуры.

Основываясь на представленных данных, можно заключить, что в сухой атмосфере сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  является преимущественно дырочным проводником, а во влажной атмосфере в области температур ниже  $600^\circ\text{C}$  доминирующими становятся ионные носители при значимом вкладе протонного переноса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе твердофазным методом синтезирован сложный оксид  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ . Установлено, что его структура имеет тетрагональную симметрию, пр. гр.  $P4/mmm$ ,  $4.238(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.768(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . При нагревании на  $1400^\circ\text{C}$  данная фаза разрушается с образованием фаз:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ . Доказана возможность внедрения воды в структуру  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , максимальная степень гидратации составляет 0.12 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу. Установлено, что значения общей электропроводности невысоки, в области средних температур во влажной атмосфере по сравнению с сухой проводимость возрастает: при  $500^\circ\text{C}$   $\sigma = 3.4 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (сухая атмосфера),  $\sigma = 6.7 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (влажная атмосфера). Общая проводимость фазы  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  имеет смешанный характер с существенным преобладанием электронного переноса дырочного типа в сухой атмосфере. Во влажной атмосфере ниже  $600^\circ\text{C}$  ионная проводимость начинает преобладать за счет появления вклада протонных носителей.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке госзадания АААА-А20-120061990010-7.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hossain, Sh., Abdalla, A.M., Jamaina, S.N.B., Zaini, J., and Azad, A.K., A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2017, vol. 79, p. 750.
- Shen, M., Ai, F., Ma, H., Xu, H., and Zhang, Y., Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials, *iScience*, 2021, vol. 24, no. 103464.
- Fisher, C.A.J. and Islam, M.S., Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1999, vol. 118, p. 355.
- Speakman, S.A., Richardson, J.W., Mitchell, B.J., and Mixture, S.T., In situ diffraction study of  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 2002, vol. 149, p. 247.
- Goodenough, J.B., Ruiz-Diaz, J.E., and Zhen, Y.S., Oxide-ion conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$  ( $M = \text{Ce, Hf, or Zr}$ ), *Solid State Ionics*, 1990, vol. 44, p. 21.
- Mazzei, L., Piccinelli, F., Bettinelli, M., Parker, S.F., and Karlsson, M., The effect of cation substitution on the local coordination of protons in  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_6\text{H}_2$  ( $M = \text{In, Ga, Sc and Y}$ ), *Solid State Ionics*, 2021, vol. 365, no. 115624.
- Zhang, G.B. and Smyth, D.M., Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity –  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1995, vol. 82, p. 161.
- Kochetova, N., Alyabysheva, I., and Animitsa I., Composite proton-conducting electrolytes in the  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$  system, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 306, p. 118.
- Yao, T., Uchimoto, Y., Kinuhata, M., Inagaki, T., and Yoshida, H., Crystal structure of Ga-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 189.
- Спесивцева, И.В., Кочетова, Н.А., Горбунова, Е.М., Анимица, И.Е. Твердые растворы  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ : эволюция структуры и процессы гидратации. *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 10. С. 1816. [Spesivtseva, I.V., Kochetova, N.A., Gorbunova, E.M., and Animitsa, I.E., Solid solutions of  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ : structural evolution and hydration processes, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011. vol. 85, no. 10, p. 1689.]
- Кочетова, Н.А., Спесивцева, И.В., Анимица, И.Е. Электрические свойства твердых растворов  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ . *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 194. [Kochetova, N.A., Spesivtseva, I.V., and Animitsa, I.E., Electrical properties of  $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$  solid solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 176.]
- Анимица, И.Е., Кочетова, Н.А., Шайхлисламова, А.Р. Электрические свойства и термogravиметрия браунмиллеритов на основе оксидов бария. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 743. [Animitsa, I.E., Kochetova, N.A., and Shaikhislamova, A.R., Electric and Thermogravimetric Properties of Brownmillerites Based on Barium Oxides, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 708.]
- Omata, T., Fuke, T., and Otsuka-Yao-Matsuo, Sh., Hydration behavior of  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$  with an oxygen-deficient perovskite structure, *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, p. 2447.
- Müller-Buschbaum, Hk. and Abed, M., Ein Beitrag zur Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_5$ , *J. Alloys Compd.*, 1992, vol. 189, p. 127.
- Didier, C., Claridge, J., and Rosseinsky, M., Crystal structure of brownmillerite  $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$ , *J. Solid State Chem.*, 2014, vol. 218, p. 38.
- Yao, T., Uchimoto, Y., Kinuhata, M., Inagaki, T., and Yoshida, H., Cristal structure of Ga-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 189.



17. Yamamura, H., Hamazaki, H., Kakinuma, K., Mori, T., and Haneda, H., Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid-solutions system  $Ba_2(In,M)_2O_5$  ( $M = Ga, Al$ ), *J. Korean Phys. Soc.*, 1999, vol. 35, p. 200.
18. Müller-Buschbaum, H. and Abed, M.,  $Ba_2InAlO_5$ : Ein weiterer Strukturtyp bei Oxometallaten der Formel  $A_2M_2O_5$ , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1990, Bd. 591, Nr. 1, S. 174.
19. Горелов, В.П., Балакирева, В.Б. Протонный и дырочный перенос в  $Yb_2O_3$  с добавкой CaO. *Известия АН СССР. Неорган. материалы*. 1990. Т. 26. № 1. С. 102. [Gorelov, V.P. and Balakireva, V.B., Proton and hole transfer in  $Yb_2O_3$  with CaO addition, *Izvestia Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie Materialy* (in Russian), 1990, vol. 26(1), p. 102.]
20. Norby, T., EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides, *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, p. 1586.
21. Iwahara, H., Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 52, p. 99.
22. Казенас, Е.К., Цветков, Ю.В. *Испарение оксидов*, М: Наука, 1997. 543 с. [Kazenas, E.K. and Tsvetkov, Y.V., *Evaporation of oxides* (in Russian), М.: Nauka, 1997. 543 p.]
23. Kreuer, K.-D., Fuchs, A., and Maier, J.H.D., Isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides, *Solid State Ionics*, 1995, vol. 77, p. 157.