

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 544.623

НОВЫЙ КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНЫЙ ПЕРОВСКИТ $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. А. В. Егорова^{а,б}, К. Г. Белова^{а,б}, И. Е. Анимитца^{а,б,*}

^а Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^б Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: irina.animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Впервые осуществлен твердофазный синтез кислород-дефицитного перовскита $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$, кристаллизующегося в пр. гр. *Rm3m* с параметром решетки 3.7932 Å. Катионный состав фазы подтвержден методом химического анализа. Доказано, что алюмоцинкат лантана обладает смешанным типом проводимости в области высоких парциальных давлений кислорода и температур выше 500°C, а при температурах ниже 400°C проявляет доминирующий кислород-ионный транспорт. Введение цинка в В-подрешетку перовскита позволило получить высокоплотную керамику (>95%).

Ключевые слова: перовскит, алюмоцинкат лантана, структура, проводимость

DOI: 10.31857/S0044453720120092

Оксидные соединения, кристаллизующиеся в структуре перовскита ABO_3 , являются наиболее интенсивно изучаемыми материалами в химии и физике твердого тела [1]. С одной стороны, интерес к перовскитам обусловлен их важными физико-химическими свойствами: среди них известны сегнето- и антисегнетоэлектрики, ферромагнетики, сегнетоэластики [2, 3], перовскиты обнаруживают свойства полупроводников, сверхпроводимость [4], ионную проводимость [5] и каталитические свойства [6]. Возможность сочетания комплекса физико-химических характеристик предопределяет высокую фундаментальную значимость перовскитов, как особого класса неорганических соединений.

С другой стороны, благодаря толерантности перовскитной структуры, существует возможность получения большого круга соединений при реализации разнообразных способов модифицирования структуры. А это делает возможным целенаправленную “подгонку” практически важного свойства и значительно расширяет границы поиска новых соединений с определенными функциональными свойствами.

Для создания новых керамических материалов со структурно-чувствительными свойствами важной задачей является задание определенной дефектности. Особый интерес представляют перовскиты с кислородным дефицитом. Такие соединения способны к облегченному кислород-

ионному транспорту и, в зависимости от соотношения ионной и электронной проводимости, могут быть использованы в различных электрохимических устройствах как электролиты, мембранные материалы, катоды и т.д. Основной проблемой использования таких материалов является низкая химическая устойчивость к кислотным газам, в частности, к CO_2 . Химическая устойчивость напрямую зависит от элементного состава вещества. Так, например, присутствие щелочноземельного компонента в составе перовскитов $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$ может привести к образованию соответствующих карбонатов [7–9] и, как следствие, разрушению материала. В связи с этим, в настоящее время одним из перспективных направлений материаловедческого поиска является разработка новых кислород-дефицитных соединений, не содержащих в составе химической формулы щелочно-земельного металла (в зарубежной литературе эта стратегия известна как *alkaline earth elements free strategy*). Это можно реализовать при модифицировании перовскитов с иными зарядовыми комбинациями элементов А и В-подрешеток, например, $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$.

Традиционно для задания кислородного дефицита в перовскитах используется метод акцепторного допирования. Однако перовскиты $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ имеют, как правило, небольшие области гомогенности относительно допирующих эле-

ментов, и это не позволяет достичь высоких концентраций вакансий кислорода. Кроме того, в качестве допантов — двухзарядных элементов, используют щелочноземельные металлы, присутствие которых снижает химическую устойчивость фаз.

Однако, существует другой способ организации кислородного дефицита — это создание многоподрешеточных структур. В частности, введение в В-подрешетку соответствующих разнорядных катионов в соотношении 1:1 может привести к ситуации, когда часть позиций кислорода остается не заполненной. Этот метод успешно реализован для кислород-дефицитных перовскитов, например, составов $\text{Ba}_4(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}$, [10–12], $\text{Ba}_4(\text{Ca}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{11}$ [13], $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}$ [14], $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Ta}_2)\text{O}_{11}$ [15, 16], $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ [17, 18]. Однако для перовскитов $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ в литературе такие методы модифицирования структуры не описаны. И в этой связи, имеется широкое поле для кристаллохимического дизайна новых многоподрешеточных структур на основе $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ и получения новых соединений с улучшенными свойствами.

Например, введение в В-подрешетку перовскитов $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ в качестве 2-х зарядного элемента цинка, $\text{La}(\text{B}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$, приводит не только к частичной занятости кислородной подрешетки, но может улучшить спекаемость образцов и позволит получить высокоплотную керамику.

Среди известных перовскитов состава $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ алюминаты LaAlO_3 имеют такие преимущества, как невысокая стоимость сырья, более высокая термодинамическая устойчивость из-за прочности связи Al–O, более широкая T – p_{O_2} область ионной проводимости [19]. Поэтому алюминатная система представляет интерес для модифицирования ее структуры и получения новых фаз на ее основе.

В настоящей работе проведен синтез нового кислород-дефицитного перовскита $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$, впервые описана его кристаллическая структура и транспортные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца состава $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ проводили на воздухе из оксидов лантана (La_2O_3 , 99.99%), алюминия (Al_2O_3 , 99.99%) и цинка (ZnO , 99.99%), взятых в стехиометрических соотношениях. Исходные реагенты перед взятием навесок были предварительно прокалены. Для оксидов алюминия и цинка прокаливание проводили для удаления адсорбционной влаги при 500°C в течение 3 ч. Оксид лантана прокаливали при 1100°C в течение 3 ч для удаления поверхностных основных карбонатов. После прокаливания оксиды охлаждали и взвешивали в бюксах с известной

массой. Исходные навески были взяты на аналитических весах с точностью ± 0.0001 г, их смешивание проводили в среде этилового спирта в агатовой ступке, затем в шаровой мельнице. Синтез проводили в алундовых тиглях в температурном интервале 700 – 1400°C с шагом в 100° и выдержками по 24 ч. После каждой стадии отжига образец перетирали в шаровой мельнице в среде этилового спирта.

Фазовый состав полученного образца контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемка рентгенограмм была выполнена при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении, с шагом 0.05Θ в интервале углов $2\Theta = 10^\circ$ – 80° и экспозицией 1 с, напряжение 40 кВ, ток 40 мА. Уточнение кристаллической структуры осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием ПО FULLPROF и графического инструментария к ней — WinPLOTR. Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных ICDD–2003.

Элементный состав образца количественно определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой “Optima 4300 DV ICP-OES” фирмы “Perkin Elmer” (используемый газ — аргон; расход 25 л/мин; чистота газа 99.996%). Для проведения анализа брали навески образцов массой 0.02 – 0.05 г, растворяли в концентрированной азотной кислоте (“ос.ч.”), доводили до метки деионизованной водой в мерной колбе). По результатам рассчитывали соотношение по металлическим компонентам в соединении. Погрешность определения содержания не превышала 5 отн. %.

Для определения размера частиц был использован анализатор “Litesizer™ 500” фирмы “Anton Paar”, источник света — полупроводниковый лазер, 40 мВ, с длиной волны 658 нм. Углы измерения 15° , 90° , 175° , температура измерений 23.0°C , точность $\pm 2\%$ (стандарт NIST), повторяемость $\pm 2\%$ (стандарт NIST). Небольшое количество порошка вносили в абсорбционную микрокювету из кварца SUPRASIL (длина волны 200 – 2500 нм, длина оптического пути 10 мм), кювету с образцом помещали в анализатор. Эксперименты проводили в нескольких параллелях, в водной среде и в ацетоне.

Для проведения электрических измерений полученный образец прессовали в виде таблеток диаметром 10 – 12 мм и толщиной ~ 2 мм на ручном прессе при давлении ~ 5 МПа. В качестве пластификатора использовали раствор натурального каучука в толуоле. Спекание сформированных брикетов проводили при температуре 1400°C в течение 24 ч. Относительная плотность образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составила 95 – 98% . Платиновые

электроды в виде мелкодисперсной Pt-пасты, смешанной со спиртовым раствором канифоли, наносили на предварительно отшлифованную поверхность спеченных таблеток. Вжигание электродов проводили на воздухе при 900°C, 2 ч.

Электропроводность измерялась в двухконтурной ячейке методом электрохимического импеданса с использованием измерителя параметров импеданса "Elins Z-1000P" в частотном интервале 100 Гц–1 МГц в режиме охлаждения с 1000°C до 300°C со скоростью 2°C/мин, при измерениях на каждой температуре проводилась выдержка до установления постоянного значения сопротивления. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{уд}} = \frac{1}{R} \left(\frac{l}{S} \right), \quad (1)$$

где l – толщина образца, см; S – площадь поверхности поперечного сечения, см²; R – объемное сопротивление образца, Ом, рассчитанное из данных электрохимического импеданса.

Для измерения электропроводности образца $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ в зависимости от парциального давления кислорода использовали установку с электрохимическим насосом и датчиком из стабилизированного ZrO_2 (Y_2O_3), что позволило произвести измерения в интервале парциальных давлений кислорода 0.21–10⁻²⁰ атм. Измерения проводили в интервале температур 400–900°C, с шагом в 100° и с длительными выдержками для достижения равновесия в системе "образец – газовая фаза" при $T = \text{const}$ и $p_{\text{O}_2} = \text{const}$.

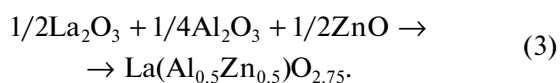
Из зависимостей общей электропроводности от p_{O_2} были рассчитаны парциальные проводимости (ионные и электронные составляющие), а также ионные числа переноса. Обработка экспериментальных зависимостей $\lg \sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ проводилась при использовании аппроксимации уравнением вида ($T = \text{const}$):

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{эл}} + \sigma_{\text{ион}} = K p_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{ион}}, \quad (2)$$

где ионная проводимость $\sigma_{\text{ион}}$ не зависит от p_{O_2} , а электронная $\sigma_{\text{эл}}$ p -типа представляется функцией $K p_{\text{O}_2}^{1/4}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез образца проводили согласно следующей твердофазной реакции:

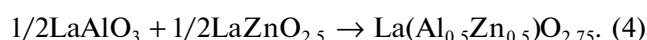


Эволюция рентгенограмм в области температур 1100–1400°C представлена на рис. 1. Согласно результатам РФА, при отжиге выше 1000°C проис-

Таблица 1. Катионный состав перовскита $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ по результатам химического анализа (II) в сравнении с теоретическими значениями (I)

Элемент	Содержание, ат. %	
	I	II
La	50	50.84 ± 0.5
Al	25	24.51 ± 0.2
Zn	25	24.65 ± 0.2

ходит формирование перовскитной фазы на основе LaAlO_3 . При термообработках выше 1100°C наблюдается связывание оксида цинка в фазу $\text{LaZnO}_{2.5}$, которая была проиндицирована в рамках гексагональной симметрии с пространственной группой $P6_3/m$. Из исходных реагентов только оксид лантана La_2O_3 в малых количествах фиксировался до 1300°C. Таким образом, в области температур 1300–1400°C происходит образование конечного продукта согласно реакции:



При стадии отжига на 1400°C получен однофазный образец.

Обработка дифрактограмм (рис. 2) методом Ритвельда показала, что фаза $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ кристаллизуется в кубической симметрии. Пространственная группа $Pm\bar{3}m$, рассчитанный параметр решетки составил $3.79321\text{Å} \pm 0.00003$.

По результатам химического анализа был установлен катионный состав синтезированной фазы (табл. 1). Как видно, катионный состав, в целом, хорошо сохранялся, небольшие отклонения входят в доверительный интервал.

Серия измерений, выполненная с помощью анализатора размеров частиц, позволила определить средний диаметр частиц. На зависимостях распределения интенсивности светорассеяния суспензии частиц $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ по гидродинамическому диаметру наблюдался один основной пик, отвечающий максимуму распределения в области ~1 мкм. Образец характеризовался достаточно узким распределением. По результатам статистической обработки данных, среднее значение гидродинамического диаметра частиц составило 1.32 мкм, стандартное отклонение 0.02 мкм (1.51%).

На рис. 3 представлены политермы электропроводности исследуемого образца $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ в сравнении с данными для алюмината лантана LaAlO_3 [20]. Как видно, проводимость $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ на несколько порядков выше, чем у алюмината лантана LaAlO_3 , что обусловлено наличием кислородного дефицита в исследуемой фазе.

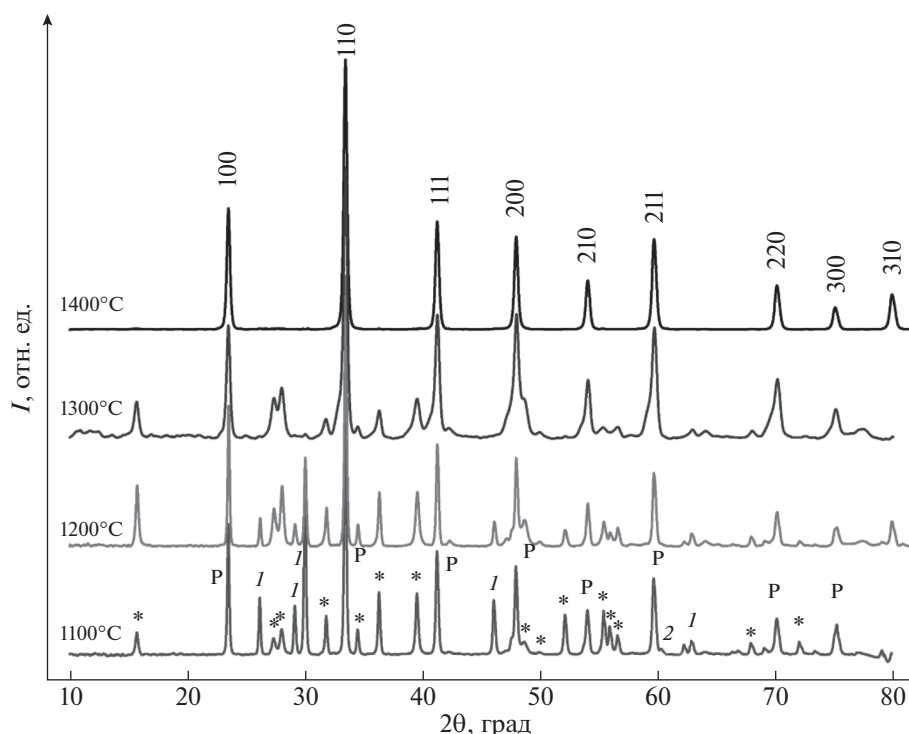
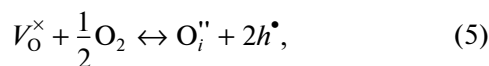


Рис. 1. Эволюция рентгенограмм образца состава $1/2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1/4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{ZnO}$ в интервале температур 1100–1400°C (I – La_2O_3 , 2 – Al_2O_3 , * – $\text{LaZnO}_{2.5}$, P – перовскит).

Для последующего разделения общей проводимости алюмоцинката лантана $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ на парциальные вклады (ионный и электронный), исследовали электропроводность при варьировании парциального давления кислорода в интервале температур 400–900°C. На рис. 4 приведены изотермы проводимости в зависимости от парциального давления кислорода. На изотермах можно выделить две области: область электролитической проводимости, которая выглядит как плато, то есть, область независимости проводимости от давления кислорода, и область при высоких парциальных давлениях кислорода ($p_{\text{O}_2} > 10^{-4}$ атм), для которой наблюдается положительный наклон зависимости. В данной области проявляется вклад электронной проводимости p -типа, возникающей за счет образования дырочных дефектов h^\bullet в соответствии с уравнением:



где V_{O}^{\times} – вакансия кислорода, O_i^{\bullet} – кислород на месте структурной вакансии.

При снижении температуры наблюдается расширение области независимости проводимости от парциального давления кислорода, и при температурах ниже 400°C образец характеризуется

доминирующим ионным типом проводимости во всей исследованной области p_{O_2} .

Температурные зависимости рассчитанных парциальных проводимостей – ионной и электронной, представлены на рис. 3, их энергии активации составили 0.93 и 1.20 эВ, соответственно. Как видно, ниже 450°C начинает преобладать ионная проводимость.

Ионные числа переноса $t_{\text{ион}}$ были рассчитаны как отношение ионной электропроводности к общей $\sigma_{\text{ион}}/\sigma$. На рис. 5 представлены рассчитанные данные $t_{\text{ион}}$ в зависимости от парциального давления кислорода. Максимальные значения ~ 1 достигаются в области низких значений парциальных давлений кислорода. На воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) при понижении температуры наблюдается увеличение значений ионных чисел переноса, доминирующий ионный транспорт реализуется ниже 400°C.

Таким образом, в настоящей работе впервые синтезирован новый кислород-дефицитный перовскит $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$, на основе которого получена высокоплотная керамика (>95%). По результатам РФА установлено, что алюмоцинкат лантана кристаллизуется в кубической симметрии с параметром 3.7932 Å. Фаза $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ на воздухе обладает смешанным типом проводимости, доминирующий кислород-ионный транс-

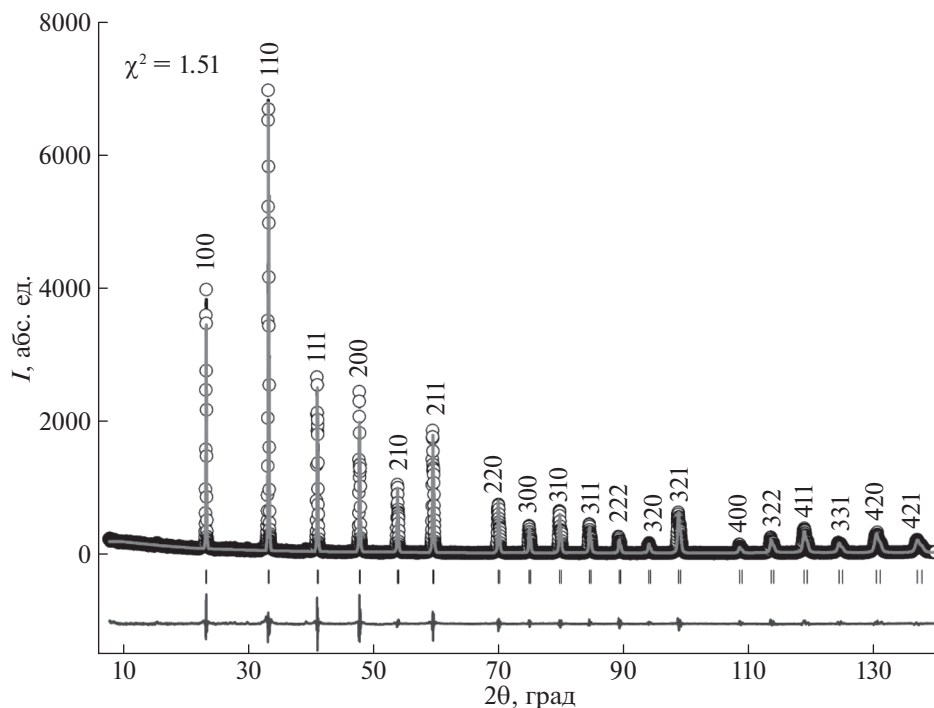


Рис. 2. Наблюдаемые, рассчитанные и разностные рентгеновские профили, угловые положения рефлексов для фазы $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ показаны штрихами.

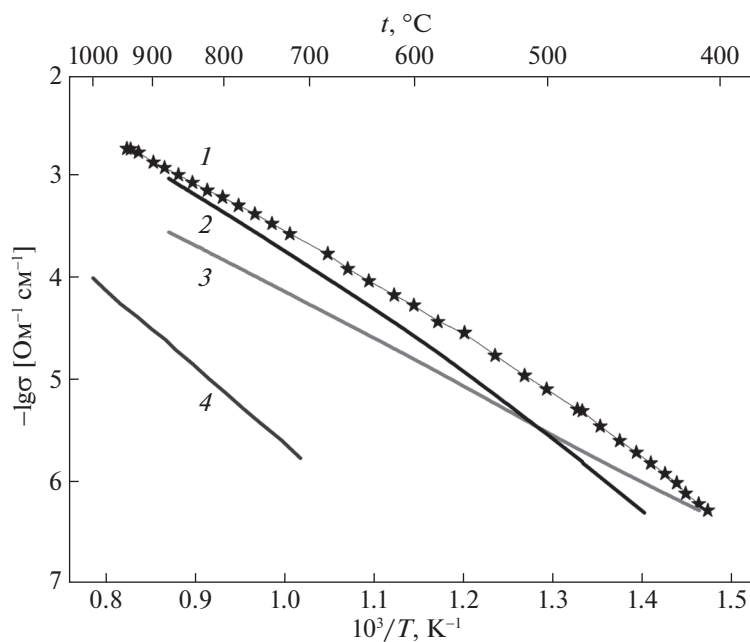


Рис. 3. Температурные зависимости общей (1), электронной (2) и кислород-ионной (3) проводимостей $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ в сравнении с общей проводимостью алюмината лантана LaAlO_3 (4) [20].

порт реализуется при температурах ниже 400°C ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм), а также при низких $p_{\text{O}_2} < 10^{-6}$ атм.

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

выражают благодарность Н.И. Москаленко за эксперименты по определению элементного состава соединения и И.А. Мальковой за результаты анализа размера частиц.

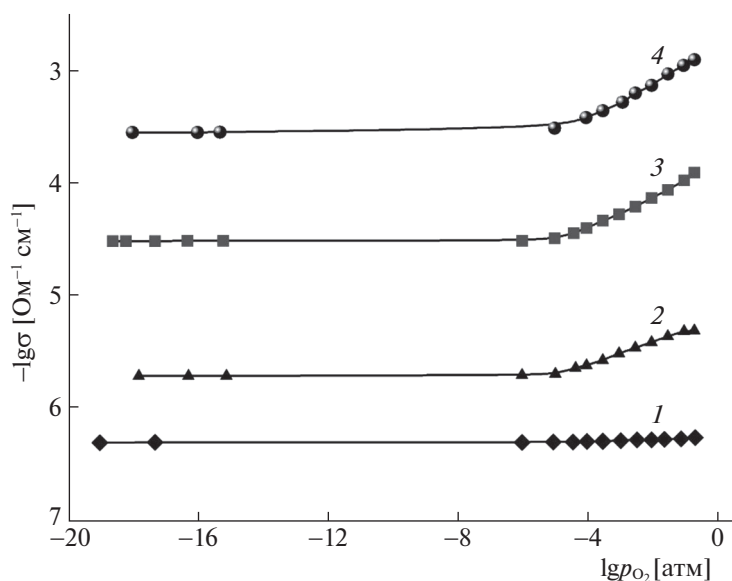


Рис. 4. Зависимости общей проводимости $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ от парциального давления кислорода при 400 (1), 500 (2), 700 (3), 900°C (4).

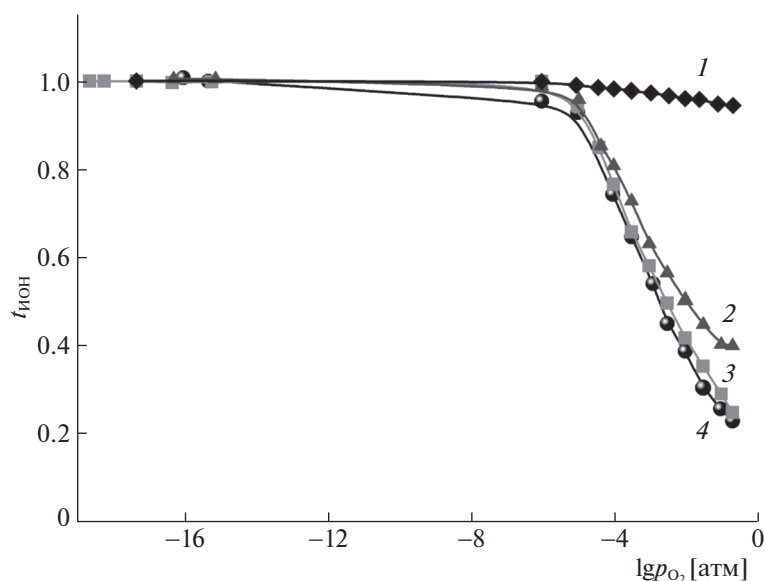


Рис. 5. Зависимости ионных чисел переноса для $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ от парциального давления кислорода при 400 (1), 500 (2), 700 (3), 900°C (4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasala S., Karppinen M. // Progress in Solid State Chemistry. 2015. V. 43. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>
2. Cross L.E., Newnham R.E. // Ceramics and Civilization. J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 3. P. 289.
3. Iwanaga D., Inaguma Y., Itoh M. // J. Solid State Chem. 1999. V. 147. P. 291. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8273>
4. Cava R.J., Batlogg B., Krajewski J.J. et al. // Nature. 1988. V. 332. P. 814. <https://doi.org/10.1038/332814a0>
5. Li M., Pietrowski M.J., De Souza R.A. et al. // Nat Mater. 2014. V. 13. P. 31. <https://doi.org/10.1038/nmat3782>
6. Tanaka H., Misono M. // Curr Opin Solid State Mater Sci. 2001. V. 5. P. 381. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00035-3)
7. Matsumoto H., Kawasaki Y., Ito N. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2007. V. 10. № 4. P. B77–B80. <https://doi.org/10.1149/1.2458743>
8. Medvedev D.A., Lyagaeva J.G., Gorbova E.V. et al. // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 75. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.08.001>

9. *Ryu K.H., Haile S.M.* // *Solid State Ion.* 1999. V. 125. P. 355.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00196-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00196-4)
10. *Kochetova N.A., Animitsa I. E., Neiman A. Ya.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 83. № 2. P. 203.
<https://doi.org/10.1134/S0036024409020101>
11. *Ashok A., Kochetova N., Norby T., Olsen A.* // *Solid State Ion.* 2008. V. 179. P. 1858.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.05.008>
12. *Korona D.V., Neiman A. Ya., Animitsa I. E., Sharafutdinov A.R.* // *Russ. J. Electrochem.* 2009. V. 45. № 5. P. 586.
<https://doi.org/10.1134/S1023193509050176>
13. *Baliteau S., Mauvy F., Fourcade S., Grenier J.C.* // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 1572.
<https://doi.org/10.1002/chin.200946008>
14. *Jalarvo N., Haavik C., Kongshaug C. et al.* // *Solid State Ion.* 2009. V. 180. № 20–22. P. 1155.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.05.021>
15. *Animitsa I., Norby T., Marion S. et al.* // *Ibid.* 2001. V. 145. № 1–4. P. 357.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00931-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00931-6)
16. *Animitsa I., Neiman A., Titova S. et al.* // *Ibid.* 2003. V. 156. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00605-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00605-7)
17. *Animitsa I., Dogodaeva E., Tarasova N. et al.* // *Ibid.* 2011. V. 185. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.12.013>
18. *Hoffmann R., Hoppe R.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. V. 575. № 1. P. 154.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19895750119>
19. *Park J.Y., Choi G.M.* // *Solid State Ion.* 2002. V. 154. P. 535.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00510-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00510-6)
20. *Fabiana M., Arias-Serranob B.I., Yaremchenko A.A. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 5298.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.038>