

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<sup>а,б</sup>, К. Г. Белова<sup>а,б</sup>, И. Е. Анимитца<sup>а,б,\*</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup> 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  $\text{ABO}_3$ , 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  $\text{CO}_2$ . 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  $Ba_4(Ca_2Nb_2)O_{11}$ , [10–12],  $Ba_4(Ca_2Ta_2)O_{11}$  [13],  $Sr_4(Sr_2Nb_2)O_{11}$  [14],  $Sr_4(Sr_2Ta_2)O_{11}$  [15, 16],  $Ba_4Na_2W_2O_{11}$  [17, 18]. Однако для перовскитов  $A^{3+}B^{3+}O_3$  в литературе такие методы модифицирования структуры не описаны. И в этой связи, имеется широкое поле для кристаллохимического дизайна новых многоподрешеточных структур на основе  $A^{3+}B^{3+}O_3$  и получения новых соединений с улучшенными свойствами.

Например, введение в В-подрешетку перовскитов  $A^{3+}B^{3+}O_3$  в качестве 2-х зарядного элемента цинка,  $La(B_{0.5}Zn_{0.5})O_{2.75}$ , приводит не только к частичной занятости кислородной подрешетки, но может улучшить спекаемость образцов и позволит получить высокоплотную керамику.

Среди известных перовскитов состава  $A^{3+}B^{3+}O_3$  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  $La(Al_{0.5}Zn_{0.5})O_{2.75}$ , впервые описана его кристаллическая структура и транспортные свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца состава  $La(Al_{0.5}Zn_{0.5})O_{2.75}$  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  $500^\circ C$  в течение 3 ч. Оксид лантана прокаливали при  $1100^\circ C$  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  $\pm 0.0001$  г, их смешивание проводили в среде этилового спирта в агатовой ступке, затем в шаровой мельнице. Синтез проводили в алундовых тиглях в температурном интервале  $700–1400^\circ C$  с шагом в  $100^\circ$  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  $CuK_\alpha$ -излучении, с шагом  $0.05\Theta$  в интервале углов  $2\Theta = 10^\circ–80^\circ$  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  $15^\circ, 90^\circ, 175^\circ$ , температура измерений  $23.0^\circ C$ , 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  $\sim 2$  мм на ручном прессе при давлении  $\sim 5$  МПа. В качестве пластификатора использовали раствор натурального каучука в толуоле. Спекание сформированных брикетов проводили при температуре  $1400^\circ C$  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 двухконтактной 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, см<sup>2</sup>;  $R$  – 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  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), что позволило произвести измерения в интервале парциальных давлений кислорода 0.21–10<sup>-20</sup> 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  $p_{\text{O}_2} = \text{const}$ .

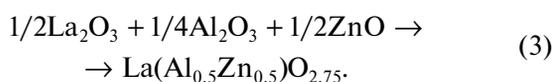
Из зависимостей общей электропроводности от  $p_{\text{O}_2}$  были рассчитаны парциальные проводимости (ионные и электронные составляющие), а также ионные числа переноса. Обработка экспериментальных зависимостей  $\lg \sigma - \lg p_{\text{O}_2}$  проводилась при использовании аппроксимации уравнением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

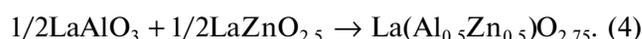


Эволюция рентгенограмм в области температур 1100–1400°C представлена на рис. 1. Согласно результатам РФА, при отжиге выше 1000°C проис-

**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  $\text{LaAlO}_3$ . 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  $\text{La}_2\text{O}_3$  в малых количествах фиксировался до 1300°C. Таким образом, в области температур 1300–1400°C происходит образование конечного продукта согласно реакции:



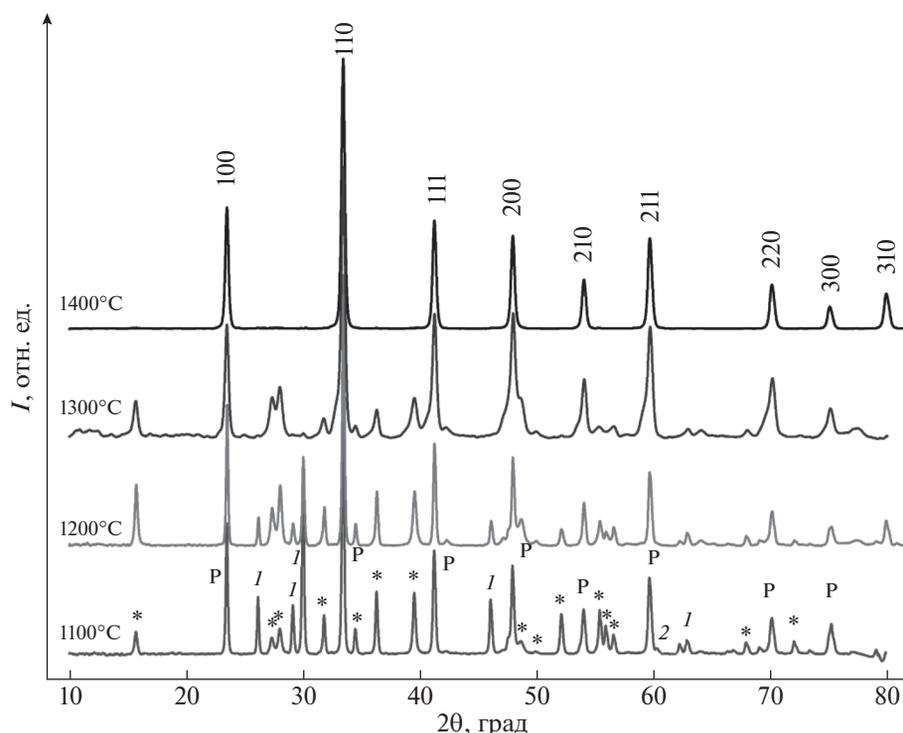
При стадии отжига на 1400°C получен однофазный образец.

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.

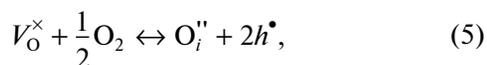
Серия измерений, выполненная с помощью анализатора размеров частиц, позволила определить средний диаметр частиц. На зависимостях распределения интенсивности светорассеяния суспензии частиц  $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$  по гидродинамическому диаметру наблюдался один основной 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  $\text{LaAlO}_3$  [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  $\text{LaAlO}_3$ , 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 ( $I$  –  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , \* –  $\text{LaZnO}_{2.5}$ , 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  $V_{\text{O}}^{\times}$  – вакансия кислорода,  $\text{O}_i''$  – кислород на месте структурной вакансии.

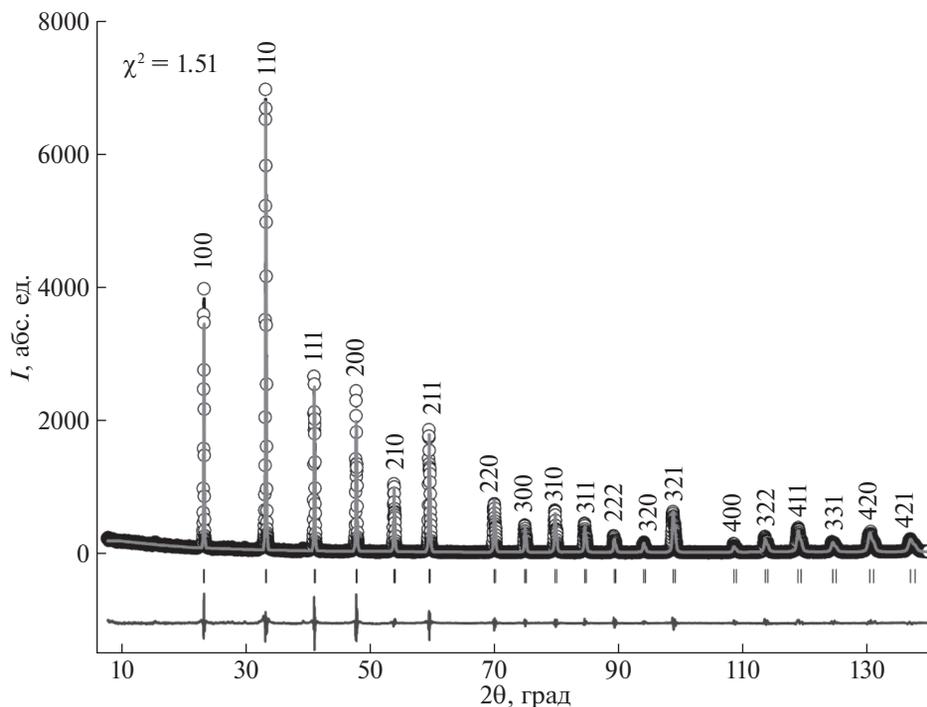
При снижении температуры наблюдается расширение области независимости проводимости от парциального давления кислорода, и при температурах ниже 400°C образец характеризуется

доминирующим ионным типом проводимости во всей исследованной области  $p_{\text{O}_2}$ .

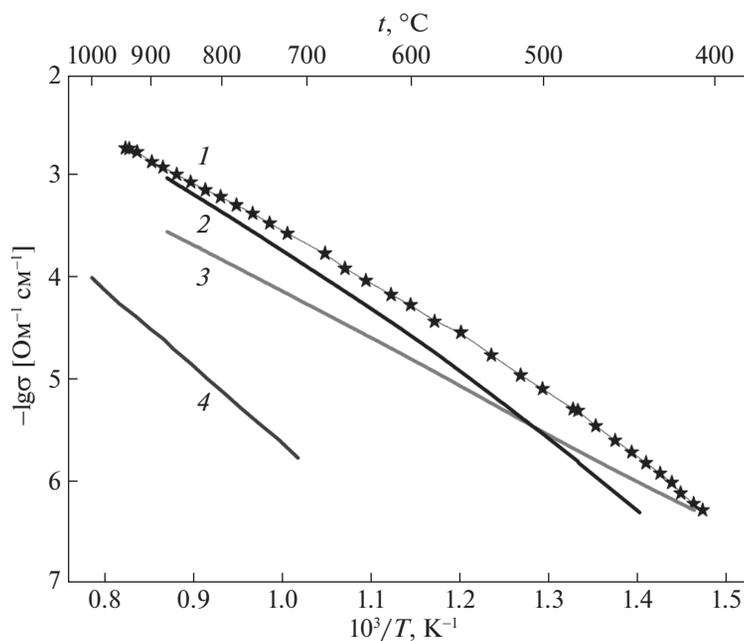
Температурные зависимости рассчитанных парциальных проводимостей – ионной и электронной, представлены на рис. 3, их энергии активации составили 0.93 и 1.20 эВ, соответственно. Как видно, ниже 450°C начинает преобладать ионная проводимость.

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  $\sim 1$  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  $\text{LaAlO}_3$  (4) [20].

порт реализуется при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0.21$  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.

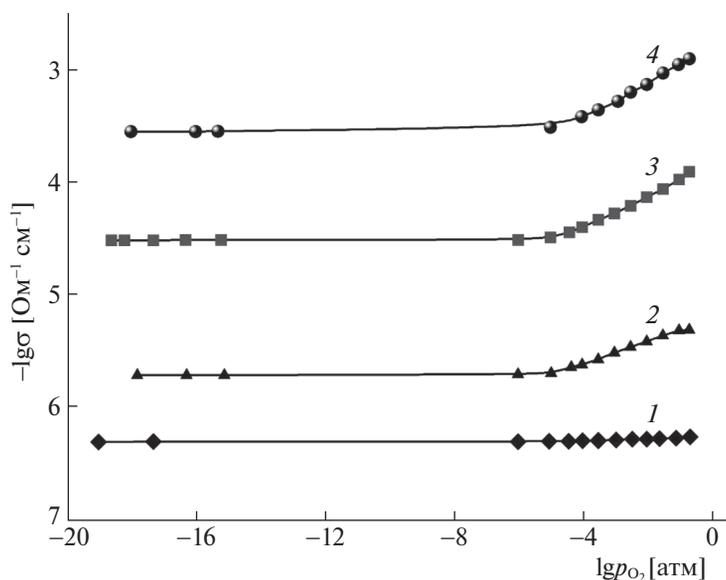


Рис. 4. Зависимости общей проводимости  $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$  от парциального давления кислорода при 400 (1), 500 (2), 700 (3), 900°C (4).

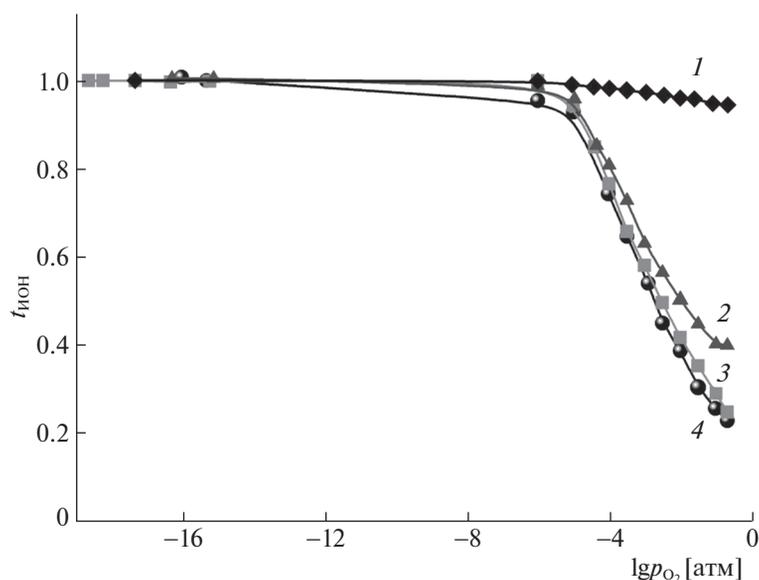


Рис. 5. Зависимости ионных чисел переноса для  $\text{La}(\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_{2.75}$  от парциального давления кислорода при 400 (1), 500 (2), 700 (3), 900°C (4).

### 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>