



НАНОСТРУКТУРЫ

NANOSTRUCTURES

Статья поступила в редакцию 14.07.15. Ред. рег. № 2291

The article has entered in publishing office 14.07.15. Ed. reg. No. 2291

УДК 544.6.018

doi: 10.15518/isjaee.2015.13-14.011

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$

*Е.Д. Пильщикова, А.В. Обрубова*

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51  
E-mail: PilshEv@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 17.07.15 Заключение совета экспертов: 20.07.15 Принято к публикации: 23.07.15

В работе путем проведения совместного катионного и анионного допирования индата бария  $Ba_2In_2O_5$  получены составы из области гомогенности  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Методом полнопрофильного анализа Ритвельда установлено, что составы характеризуются кубической симметрией (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Показано, что фазы способны к проявлению протонной проводимости во влажной атмосфере. Наблюдается тенденция к небольшому росту параметра элементарной ячейки с увеличением концентрации фтора. Выявлено, что для составов  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  наблюдается полианионный эффект, заключающийся в росте электропроводности в области малых концентраций фтора.

Ключевые слова: браунмиллерит, катионное допирование, анионное допирование, полианионный эффект.

STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$

*E.D. Pilshchikova, A.V. Obrubova*

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin  
51 Lenin ave., Yekaterinburg, 620000, Russia  
E-mail: PilshEv@mail.ru

Referred: 17.07.15 Expertise: 20.07.15 Accepted: 23.07.15

In this article through joint cationic and anionic doping brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  compounds obtained from the homogeneity range  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ). It is established that structures are characterized by cubic symmetry (space group  $Pm\bar{3}m$ ) by the method of the full-profile analysis of Rietveld. It is proved these phases are capable to high-temperature protonic conductivity. It was found that mixed anion effect comprising the growth of electrical conductivity at low concentrations of fluoride observed for the  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$ .

Keywords: brownmillerite, cationic doping, anionic doping, mixed anion effect.



Евгения Дмитриевна  
Пильщикова  
Evgenia D. Pilshchikova

**Сведения об авторе:** магистрант УрФУ.  
**Область научных интересов:** высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.  
**Публикации:** 4 (тезисы).

**Author information:** undergraduate UrFU.  
**Main research interests:** high-temperature proton conductivity in complex oxides.  
**Publications:** 4.



Анастасия  
Вячеславовна  
Обрубова  
Anastasia V. Obrubova

**Сведения об авторе:** магистрант УрФУ.  
**Область научных интересов:** высокотемпературная протонная проводимость в сложных оксидах.  
**Публикации:** 3 (тезисы).

**Author information:** undergraduate UrFU.  
**Main research interests:** high-temperature proton conductivity in complex oxides.  
**Publications:** 3.

## Введение

Научно-технический прогресс привел к необходимости разработки методик синтеза новых неорганических соединений и создания материалов с различными свойствами на их основе. Среди соединений, для которых существует возможность целенаправленного изменения свойств за счет регулируемого изменения состава, особое место занимают фазы со структурой перовскита или производной от нее.

К структурно некомплектным по кислородной подрешетке фазам относят, в частности, сложные оксиды со структурой браунмиллерита  $A_2B_2O_5[V_O^x]$ . Вакансии кислорода в этой структуре упорядочены. Наиболее изучен и описан в литературе индид бария  $Ba_2In_2O_5$ , в сухой атмосфере проявляющий кислородно-ионную проводимость, во влажной – протонную [1]. Однако высоких значений проводимости для фаз типа  $A_2B_2O_5$  достичь не удастся из-за эффектов упорядочения дефектов, потому существенный интерес вызывает возможность стабилизации разупорядоченной структуры до более низких температур, при которых происходит образование протонных носителей.

Одним из способов влияния на физико-химические свойства соединений, в том числе на возможность стабилизации той или иной структурной модификации, является замещение атомов исходной оксидной матрицы на атомы иного радиуса или валентности. Так, гетеровалентное допирование катионной подрешетки приводит к уменьшению числа вакантных позиций кислорода, что обуславливает возможность стабилизации разупорядоченной структуры [2]. Введение изовалентных заместителей с иными размерными характеристиками также может влиять на процессы упорядочения.

Новым перспективным методом является анионное замещение. Так, введение второго подвижного аниона ( $F^-$ ) в кислородную подрешетку перовскитоподобных соединений приводит к активации кислородной подрешетки и увеличению подвижности как

кислорода, так и протонов, что делает фторзамещенные фазы перспективными объектами с точки зрения протонного переноса [3-5].

Целью настоящей работы явилось проведение совместного катионного и анионного допирования перовскитоподобных сложнооксидных систем и изучение их структуры и электротранспортных свойств.

## Экспериментальная часть

Образцы  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  были получены методом твердофазного синтеза из  $BaCO_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $BaF_2$ . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (900-1200 °С) и многократных перетираниях. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Bruker Advance D8 в  $CuK\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$  с шагом  $0,05^\circ\theta$  и экспозицией 1 секунда на точку. Для измерения электрических характеристик образцы готовили в виде таблеток, спекание проводили при температуре 1300 °С в течение 24 часов, торцевые поверхности таблетированных образцов шлифовали на наждачной бумаге и покрывали палладиевой пастой, смешанной со спиртовым раствором канифоли. Вжигание электродов проводили на воздухе в течение 3 часов при 900 °С. Электрические свойства исследуемых фаз изучались в атмосферах различной влажности. Сухую атмосферу ( $p_{H_2O} = 3,5 \cdot 10^{-5}$  атм) задавали циркуляцией воздуха, предварительно очищенного от  $CO_2$  с помощью реактива «Аскарит» через порошкообразный оксид фосфора  $P_2O_5$ . Влажную атмосферу ( $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) получали пропуском воздуха через насыщенный раствор бромида калия  $KBr$ , предварительное удаление углекислого газа проводилось с использованием 30%-го раствора  $NaOH$ . Измерения проводили двухконтактным методом с использованием измерителя параметров импеданса Elinx Z-1000P в частотном интервале 1 Гц – 2 МГц при температурах 200-1000 °С. Из полученных годографов импеданса с помощью программного обеспечения Z-View рас-



считывали величину объемного сопротивления образцов. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле  $\sigma_{уд} = l/(RS)$ , где  $l$  – толщина образца, см;  $S$  – площадь поверхности поперечного сечения, см<sup>2</sup>;  $R$  – объемное сопротивление образца, рассчитанное из данных электрохимического импеданса, Ом.

### Результаты и обсуждение

#### Структурные особенности

Рентгенографическое исследование образцов  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  показало, что составы в интервале  $0 \leq x \leq 0,2$  характеризуются кубической структурой (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ). В качестве примера обработки данных методом полнопрофильного анализа Ритвельда на рис. 1 представлена рентгенограмма образца  $Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$  ( $x = 0$ ).

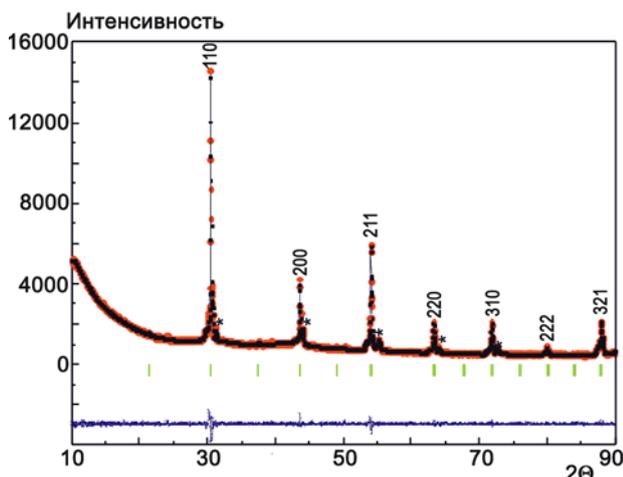


Рис. 1. Рентгенограмма образца  $Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи), примесная фаза (\*)

Fig. 1. X-ray diffraction data for solid solution  $Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$ , shows the experimental (points), calculated (line), difference (bottom) data and the angular positions of reflexes (strokes), the impurity phase (\*)

Параметры решетки образцов  
The lattice parameters of samples

Образец	Параметры решетки
$Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$	$a = b = c = 4,154(2) \text{ \AA}$
$Ba_{0,75}La_{1,2}In_2O_{5,5}F_{0,1}$	$a = b = c = 4,154(7) \text{ \AA}$
$Ba_{0,7}La_{1,2}In_2O_{5,4}F_{0,2}$	$a = b = c = 4,156(4) \text{ \AA}$

Как видно, на рентгенограмме присутствовали пики примесной фазы, содержание которой не превышало 3% и не влияло на исследуемые физико-химические свойства. Параметры решетки для

$Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) приведены в таблице. Увеличение концентрации фтора приводило к небольшому росту параметров решетки, что может быть обусловлено совокупностью нескольких факторов. С одной стороны, замещение кислорода на фтор приводит к появлению в анионной подрешетке иона с меньшим радиусом ( $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$  [6]),

что в ряде случаев обуславливает снижение параметров решетки с ростом концентрации фтора [3-5]. С другой стороны, увеличение числа вакансий бария в катионной подрешетке также оказывает влияние на изменение параметров ячейки. Очевидно, экспериментально полученная закономерность является результатом совокупного воздействия данных факторов.

#### Электрические свойства

На рис. 2 представлены температурные зависимости электропроводности в сухой ( $p_{H_2O} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$ ) и влажной ( $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ атм}$ ) атмосферах.

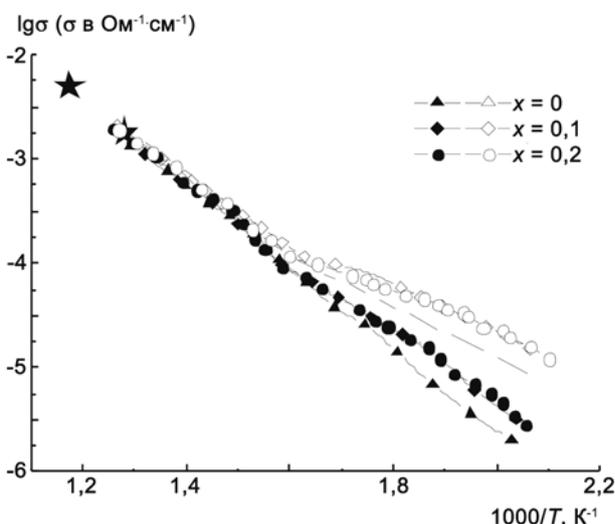
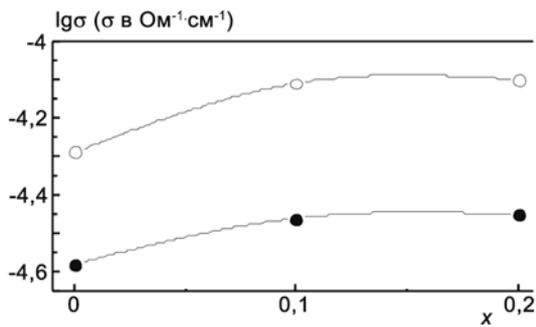


Рис. 2. Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) (закрытые значки – сухая атмосфера, открытые значки – влажная) в сравнении с данными для  $Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$  из литературы [2] (звездочка)

Fig. 2. Temperature dependences of the total conductivity for  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) (closed icons – dry atmosphere, open icons – wet) compared with the data for  $Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$  from literature [2] (asterisk)

Как видно, экспериментально полученные значения электропроводности для  $Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$  хорошо согласуются с литературными данными [2].

В области низких температур ( $t < 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) для всех исследуемых фаз наблюдался рост значений во влажной атмосфере относительно значений в сухой, что обусловлено появлением протонной составляющей проводимости.



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость общей проводимости твердых растворов  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  при 300 °C  
**Fig. 3.** The concentration dependence of the total conductivity of solid solutions  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$  at 300 °C

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости общей проводимости для твердых растворов  $Ba_{0,8-0,5x}La_{1,2}In_2O_{5,6-x}F_x$ . Как видно, при переходе от  $Ba_{0,8}La_{1,2}In_2O_{5,6}$  образца к фторзамещенным составам наблюдалось увеличение электропроводности как в сухой, так и во влажной атмосфере. Данный экспериментальный факт может быть отнесен к проявлению полианионного эффекта, ранее описанного в литературе для фтордопированных браунмиллеритов [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фундаментальных и исследовательских проектов в кооперации Уральского федерального университета и Российской Академии наук.

### Список литературы

1. Kreuer K. Proton-conducting oxides // *Ann. Rev. Mat. Res.* 2003. V. 33. P. 333-359.
2. Kakinuma K. Oxide-ion conductivity of  $(Ba_{1-x}La_x)_2In_2O_{5+x}$  system based on brownmillerite structure // *Solid State Ionics.* 2001. V. 140. P. 301-306.
3. Animitsa I., Tarasova N., Filinkova Ya. Electrical properties of the fluorine-doped  $Ba_2In_2O_5$  // *Solid State Ionics.* 2012. V. 207. P. 29.
4. Tarasova N., Animitsa I. Effect of anion doping on mobility of ionic charge carriers in solid solutions based on  $Ba_2In_2O_5$  // *Russian Journal of Electrochemistry.* 2013. V. 49. P. 698.
5. Tarasova N., Filinkova Ya., Animitsa I. Electric properties of oxyfluorides  $Ba_2In_2O_{5-0,5x}F_x$  with brownmillerite structure // *Russian Journal of Electrochemistry.* 2013. V. 49. P. 45.
6. Shannon R. Ionic Radii // *Acta Crystallographica.* 1976. V. A32. P. 155-169.

