

УДК 544.72.05:546.06

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННОГО ПЕРОВСКИТА LaInO_3

© 2024 г. К. Г. Белова^{a, b}, А. В. Егорова^{a, b, *}, С. П. Пачина^b,
Н. А. Тарасова^{a, b}, И. Е. Анимица^{a, b}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20,
Екатеринбург, 620002 Россия

^bУральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 01.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Исследованы содопированные материалы на основе перовскита LaInO_3 . Твердые растворы с замещением лантана на стронций проявляют высокие значения проводимости, но реализуют невысокий уровень кислородного дефицита. В качестве содопантов В-подрешетки выбраны ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . Оба ряда исследованных твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ кристаллизуются в ромбической симметрии с пр. гр. *Pnma*. Ионная проводимость в сухой атмосфере определяется переносом ионов кислорода. Кислород-ионный перенос в твердых растворах составляет ~30–40% при высоких температурах ($t > 700^\circ\text{C}$) и возрастает до значений >80% при снижении температуры до 400–300°C. Замещение In^{3+} на Ca^{2+} позволяет повысить кислород-ионную электропроводность, наибольшие значения достигаются для составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. Введение содопантов Mg^{2+} в позиции In^{3+} приводит к снижению ионной электропроводности, по сравнению с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$. Рассмотрены эффекты изменения подвижности кислорода при изменении геометрических факторов (объем ячейки, критический радиус).

Ключевые слова: перовскит, электролиты, парциальная проводимость, кислород-ионный транспорт

DOI: 10.31857/S0044457X24010145 **EDN:** ZYRFMQ

ВВЕДЕНИЕ

Переход на более экологичные источники энергии — быстроразвивающаяся тенденция последних лет. Водородная энергетика как одна из наиболее высокоэффективных и безопасных технологий [1–3] находится в центре внимания. В рамках исследований в данной области создаются различные электрохимические устройства как для преобразования водорода непосредственно в электрическую энергию, так и для его производства. Соответственно, исследования в области разработки таких устройств, как твердооксидные топливные элементы и электролизеры, являются особенно актуальными [4–6]. Для успешной коммерциализации таких устройств необходим поиск новых материалов, сочетающих комплекс практически важных свойств. В качестве электролитов в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) используют сложные оксиды с кислород-ионной или протонной проводимостью. Кроме высокого уровня проводимости, к ним также предъявляют ряд требований, таких как химическая устойчивость и возможность получения высокоплотной

керамики. С этой точки зрения перспективным для исследований является класс перовскитов $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$, поскольку материалы на их основе обладают высокими значениями ионной электропроводности, также в их составе нет щелочноземельных компонентов, приводящих к деградации керамики. Наиболее исследованными представителями данного класса являются материалы на основе галлата и скандата лантана [7–10], наибольшие значения ионной проводимости этих перовскитов были достигнуты при содопировании А- и В-подрешеток.

Индат лантана LaInO_3 также характеризуется значительной величиной (~80%) ионной проводимости [11], кроме того, этот сложный оксид толерантен к различного рода замещениям благодаря способности индия легко адаптировать различное координационное окружение. Исследование транспортных свойств допированного LaInO_3 является важным для понимания эффективности его использования в различных устройствах, таких как ТОТЭ, электролитические конденсаторы и электрохимические датчики. Установление закономерностей

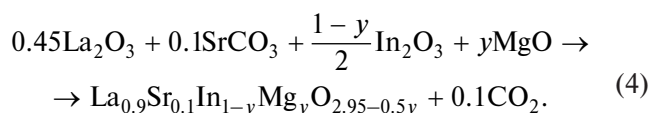
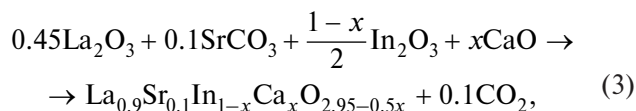
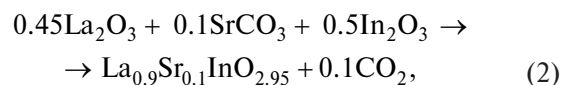
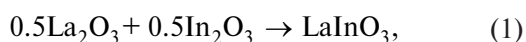
влияния природы и концентрации допанта на ионную проводимость является важным для оптимизации транспортных свойств и в итоге для улучшения таких свойств электрохимических устройств, как эффективность, стабильность и надежность работы.

В литературе представлены исследования по допированию как А-, так и В-подрешеток [12–16], а также по содопированию А- и В-подрешеток LaInO_3 [17, 18]. Твердые растворы с замещением лантана на стронций проявляют достаточно высокие значения проводимости, однако они ограничены составом $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$, т. е. в данных составах реализуется невысокий уровень кислородного дефицита. Высокие значения электропроводности были получены при содопировании, когда в качестве допанта В-подрешетки были использованы щелочноземельные элементы [17]. Однако в работе не были представлены детальные исследования транспортных свойств. Кроме того, не были определены области гомогенности, введение содопанта было ограничено составом с 10 мол. % добавки.

Поскольку содопирование LaInO_3 ионами стронция, кальция и магния позволяет оптимизировать транспортные свойства перовскита, в настоящей работе выполнены исследования электрических свойств твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$. Исследование транспортных свойств содопированного LaInO_3 позволило установить влияние таких факторов, как природа и концентрация допанта на подвижность кислородных вакансий и, следовательно, на кислород-ионную и общую проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Образцы состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$, где $0 \leq x, y \leq 0.3$ были получены методом твердофазного синтеза из исходных веществ La_2O_3 , In_2O_3 , SrCO_3 , CaO и MgO . Перед взвешиванием все вещества проходили термическую обработку: La_2O_3 прокаливали для разложения поверхностных карбонатов лантана LaOHCO_3 и $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [19], остальные вещества прокаливали для удаления адсорбционной воды. Синтез осуществляли в интервале температур 700–1350°C при стадийном нагреве с шагом 200°C и изотермическими выдержками в течение 24 ч. После каждой стадии синтеза проводили промежуточное перетирание реакционной смеси в среде этилового спирта. Твердофазные реакции, проходящие в ходе синтеза, можно представить следующими уравнениями:



Методы. Рентгенофазовую аттестацию осуществляли с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Съемку дифрактограмм выполняли на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов 10° – 80° с шагом 0.05° и временем экспозиции 1 с. Для уточнения параметров решетки использовали компьютерную программу FullProf и графический инструмент к ней — WinPLOTR.

Исследование элементного состава проводили на компактированных образцах методом энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе Vega3 Tescan, оснащенный системой AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments).

Для электрических измерений образцы спрессовывали в виде цилиндрических брикетов и отжигали в течение 24 ч при температуре 1400°C. После этого торцевые поверхности брикетированных образцов отшлифовывали и на них наносили Pt-электроды. Электроды вжигали при температуре 950°C 3 ч.

Электропроводность была аттестована двухконтактным методом на переменном токе в интервале частот 1 – 10^6 Гц с использованием измерителя-анализатора Z-1000P (Elins). Обработку полученных данных и расчет сопротивления образцов проводили с использованием программы Zview. Электрические измерения проводили при варьировании температуры ($t = 300$ – 900°C) и парциального давления кислорода ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ – 10^{-16} атм). Парциальное давление кислорода задавали и контролировали с использованием электрохимического насоса и датчика, изготовленных из стабилизированного оксида циркония ZrO_2 (10 мол. % Y_2O_3). В ходе эксперимента в измерительной ячейке поддерживали низкое парциальное давление паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-5}$ атм) путем циркуляции воздуха, предварительно очищенного от CO_2 , через осушающий реагент — порошок P_2O_5 .

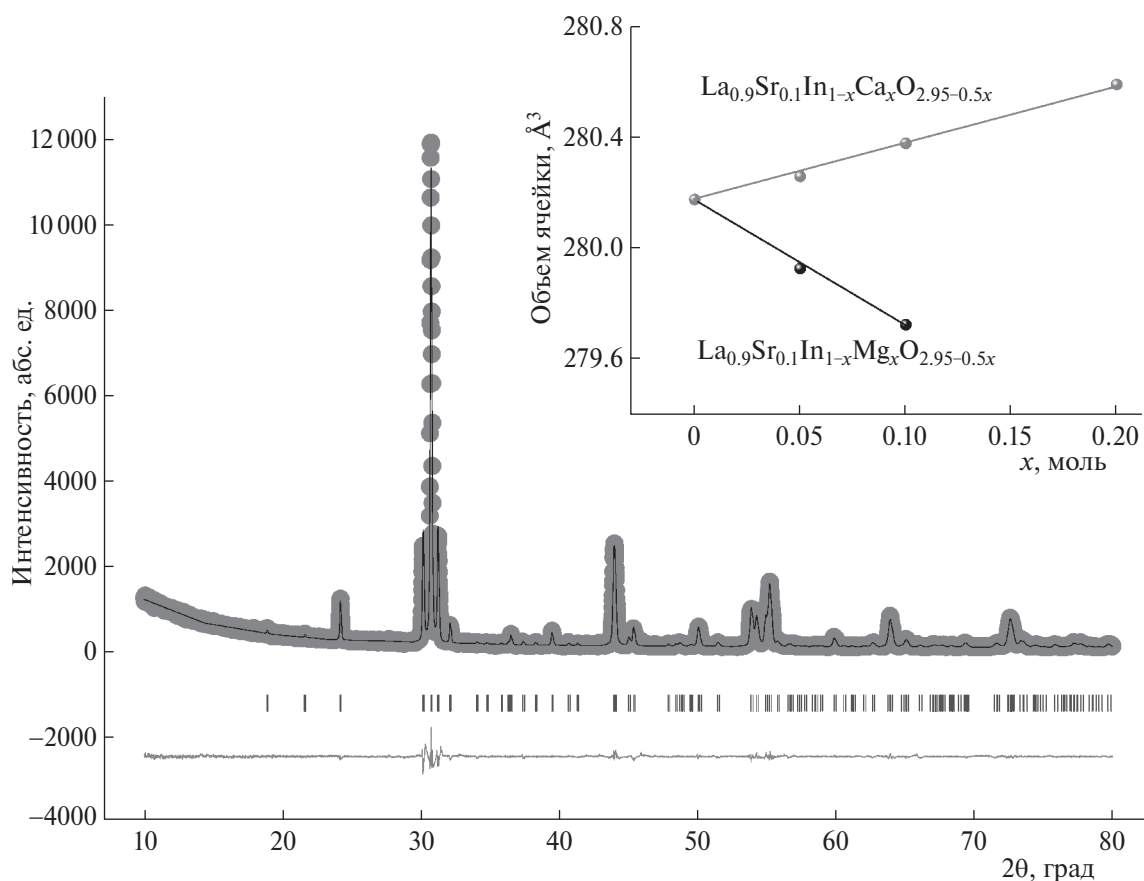
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские исследования

Результаты рентгенофазового анализа для фаз $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$ и содопированных составов

Таблица 1. Параметры решетки полученных твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$

Формула	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$	5.933(5)	8.233(9)	5.734(7)	280.17(5)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$	5.933(3)	8.235(2)	5.735(7)	280.26(1)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	5.935(7)	8.235(8)	5.735(4)	280.38(3)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.85}$	5.937(9)	8.235(4)	5.737(9)	280.49(1)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$	5.928(7)	8.230(5)	5.736(6)	279.84(6)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	5.929(7)	8.227(6)	5.733(5)	279.72(7)

**Рис. 1.** Дифрактограмма образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$, уточненная методом Ле Бейла, и изменение объема ячейки в зависимости от содержания допанта (вставка).

на его основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ показали, что области гомогенности твердых растворов ограничены составами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. Образцы с большим содержанием допантов имеют примеси индата стронция SrIn_2O_4 и оксида лантана La_2O_3 . Образцы из области гомогенности характеризуются ромбической симметрией (пр. гр. *Rnma*). В качестве примера обработки рентгенограмм на рис. 1 представлены результаты для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$.

Рассчитанные параметры решеток для всех твердых растворов приведены в табл. 1. При введении

содопантов в В-подрешетку изменение объема ячейки хорошо коррелирует с размерными характеристиками замещающих ионов. При введении на место индия In^{3+} ($r = 0.80$ Å [20]) меньших по размеру ионов Mg^{2+} ($r = 0.72$ Å [20]) происходит сжатие кристаллической решетки, а при введении больших по размеру ионов Ca^{2+} ($r = 1.00$ Å [20]) — расширение.

Для подтверждения сохранения стехиометрии для ряда полученных фаз был проведен энергодисперсионный микроанализ, полученные данные представлены в табл. 2. Установлено хорошее соответствие зашихтованным составам, т. е. в ходе синтеза не наблюдалось потерь оксидов.

Таблица 2. Элементный состав образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ (теоретические значения указаны в скобках), ат. %

Формула	La	Sr	In	Ca/Mg
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$	44.6 (45.0)	4.7 (5.0)	50.7 (50.0)	—
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	45.8 (45.0)	4.3 (5.0)	45.8 (45.0)	4.1 (5.0)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$	44.3 (45.0)	5.9 (5.0)	44.0 (45.0)	5.8 (5.0)

Исследования электропроводности

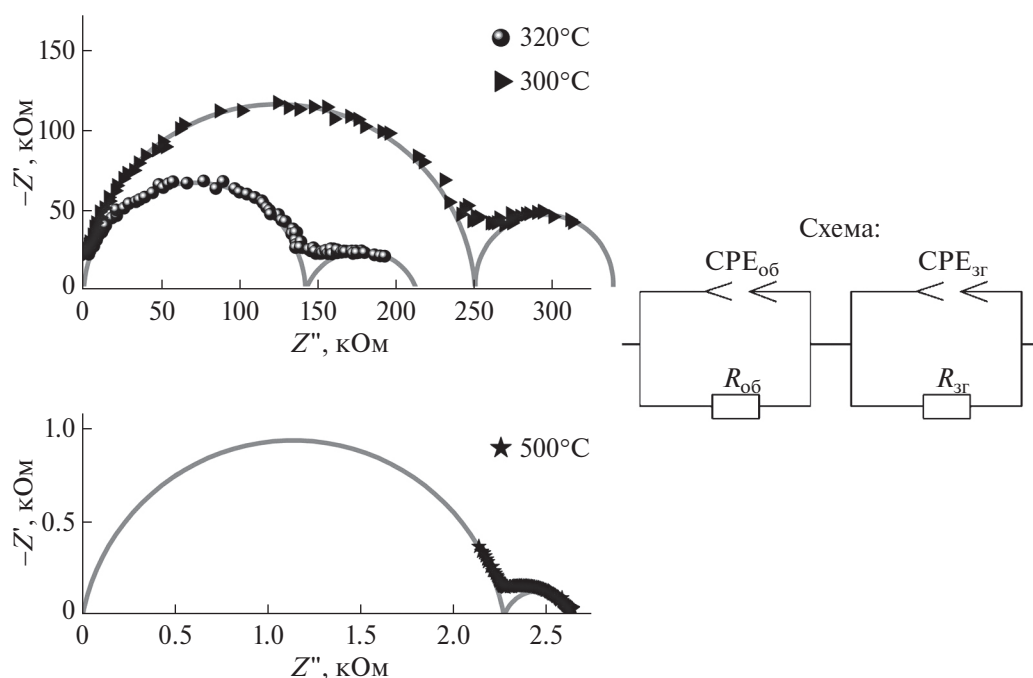
Электрические свойства твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ ($x = 0.0-0.2$, $y = 0.0-0.1$) были изучены в сухой атмосфере при температурах 300–900°C. В данных условиях концентрация протонных дефектов в структуре исследуемых сложнооксидных фаз пренебрежимо мала, следовательно, ионная составляющая проводимости определяется преимущественно кислород-ионным переносом.

На рис. 2 приведены типичные для изученных систем годографы импеданса. На спектрах можно выделить две полуокружности. Первая исходит из начала координат, рассчитанные емкостные характеристики составляют $C \sim 10^{-11}$ Ф, что позволяет отнести ее к объемным свойствам образца, с ростом температуры происходит сокращение данной полуокружности. Вторая полуокружность с емкостными характеристиками $C \sim 10^{-9}$ Ф относится к зернограничным свойствам образца. Поскольку годографы довольно хорошо разрешены, во всем исследуемом температурном интервале удалось выделить вклад объемной проводимости, и далее по тексту под общей (сумма ионной и электронной) проводимостью подразумевается значение объемных характеристик образцов.

Температурные зависимости общей электропроводности твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ представлены на рис. 3. Введение содопантов по-разному влияет на свойства: для магнийсодержащих образцов наблюдается снижение электропроводности с ростом содержания допанта, в то время как для фаз, допированных кальцием, проводимость всех составов выше, чем для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$.

Для установления природы доминирующего типа проводимости твердых растворов и разделения общей электропроводности на парциальные вклады (ионный и электронный) исследовали зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе. В литературе недопированный LaInO_3 описан как смешанный ионно-дырочный проводник, ионный вклад проводимости обусловлен переносом ионов кислорода [11, 21].

Для установления природы доминирующего типа проводимости твердых растворов и разделения общей электропроводности на парциальные вклады (ионный и электронный) исследовали зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе. В литературе недопированный LaInO_3 описан как смешанный ионно-дырочный проводник, ионный вклад проводимости обусловлен переносом ионов кислорода [11, 21].

**Рис. 2.** Годографы импеданса для твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$ при разных температурах и эквивалентная схема, использованная для обработки.

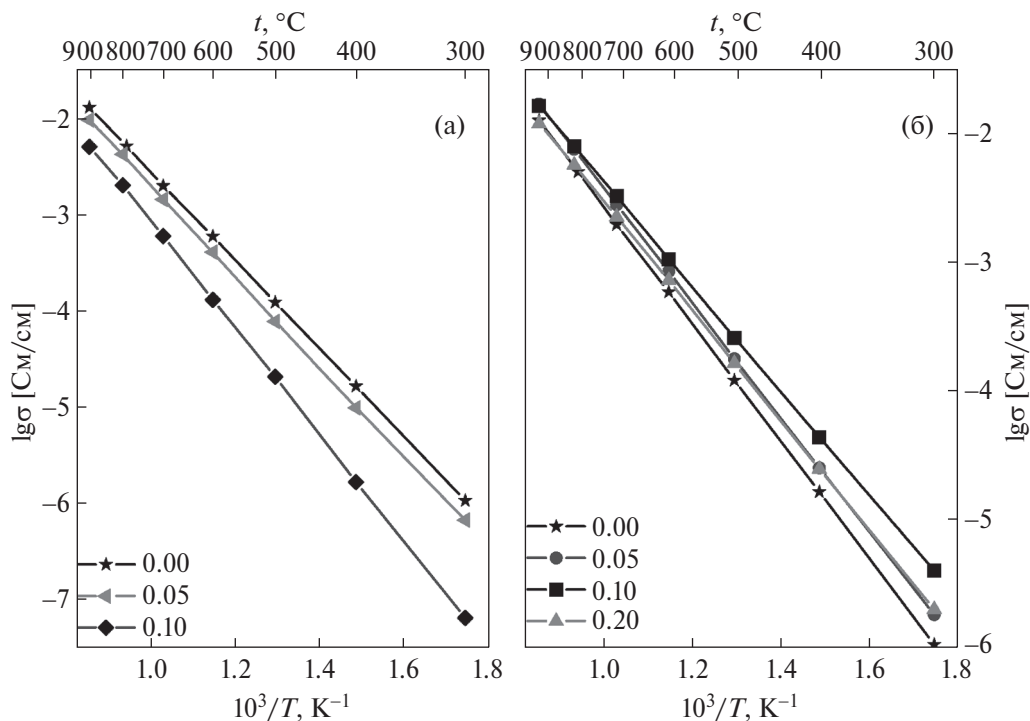
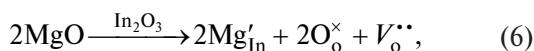
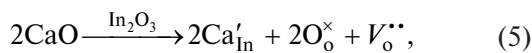


Рис. 3. Температурные зависимости общей электропроводности для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5}$ (б).

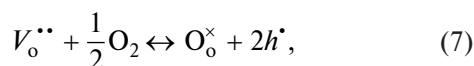
Полученные нами данные согласуются с описанными ранее для LaInO_3 .

Полученные данные для всех твердых растворов схожи по своему характеру, в качестве примера на рис. 4 приведены данные для состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$.

В области высоких давлений кислорода полученные зависимости $\lg \sigma - \lg p \text{O}_2$ имеют положительный наклон. Учитывая, что в результате акцепторного допирования возникают заряженные вакансии кислорода в соответствии с уравнениями:



где Ca'_{In} и Mg'_{In} — атомы кальция или магния в позиции индия, $\text{O}^\times_{\text{O}}$ — атом кислорода в регулярной позиции и $V^\bullet\text{O}$ — двукратно ионизированная вакансия кислорода, можно полагать, что в данной области проявляется вклад электронной проводимости p -типа [22], которая возникает вследствие появления дырочных дефектов в структуре согласно уравнению:



где $V^\bullet\text{O}$ — двукратно ионизированные вакансии кислорода, $\text{O}^\times_{\text{O}}$ — атом кислорода на регулярной пози-

ции, $h^\bullet$ — дырочный электронный дефект. Поскольку в соединениях катионы присутствуют в устойчивых высших степенях окисления, локализация дырок возможна на кислороде [23, 24]. С уменьшением парциального давления кислорода концентрация дырочных носителей падает, следовательно, снижается и общая электропроводность образца. В интервале средних значений доминируют атомные дефекты — это область электролитической проводимости, на которую не влияет изменение парциального давления кислорода. Таким образом, в интервале высоких парциальных давлений кислорода общая проводимость ($\sigma_{\text{общ}}$) образцов складывается из ионной ($\sigma_{\text{ион}}$) и электронной ($\sigma_{\text{эл}}$) составляющих и описывается формулой:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + A(p\text{O}_2)^{1/4}. \quad (8)$$

Таким образом, можно провести аналитическую обработку экспериментальных данных в соответствии с этим уравнением, т. е. дифференциацию проводимости на вклады $\sigma_{\text{ион}}$ и $\sigma_{\text{эл}}$. Пример температурных зависимостей парциальной проводимости представлен на рис. 4б для $p\text{O}_2 = 0.21$ атм. Все исследованные составы характеризуются ростом доли кислород-ионного вклада с уменьшением температуры, и при низких температурах все составы характеризуются доминирующим кислород-ионным переносом.

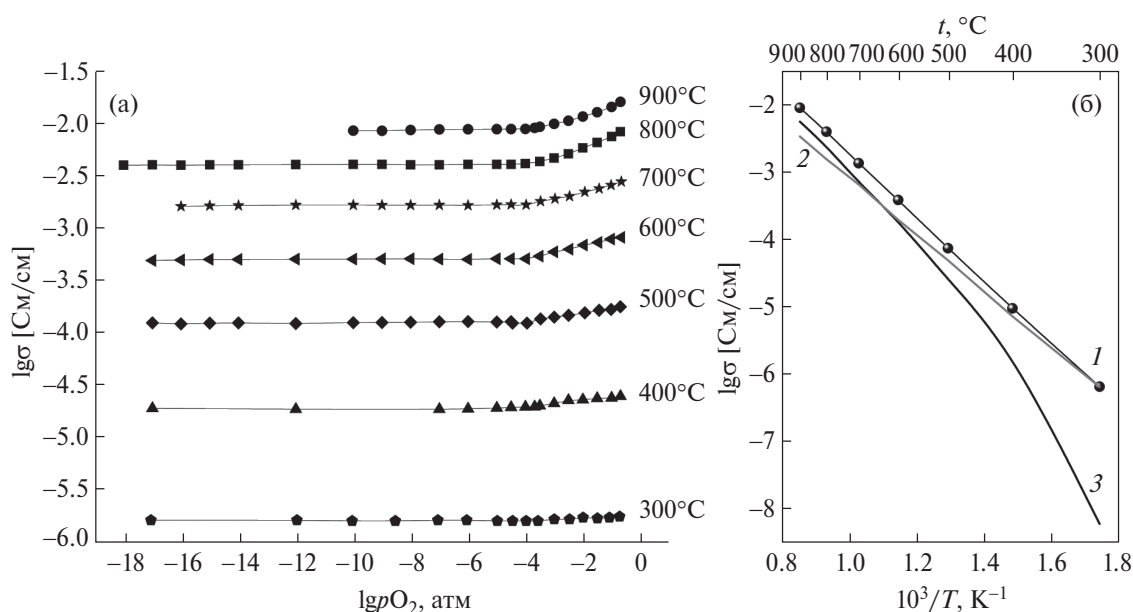


Рис. 4. Зависимость общей электропроводности образца $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ от парциального давления кислорода при различных температурах (а) и температурные зависимости общей (1), кислород-ионной (2) и дырочной (3) проводимости для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм) (б).

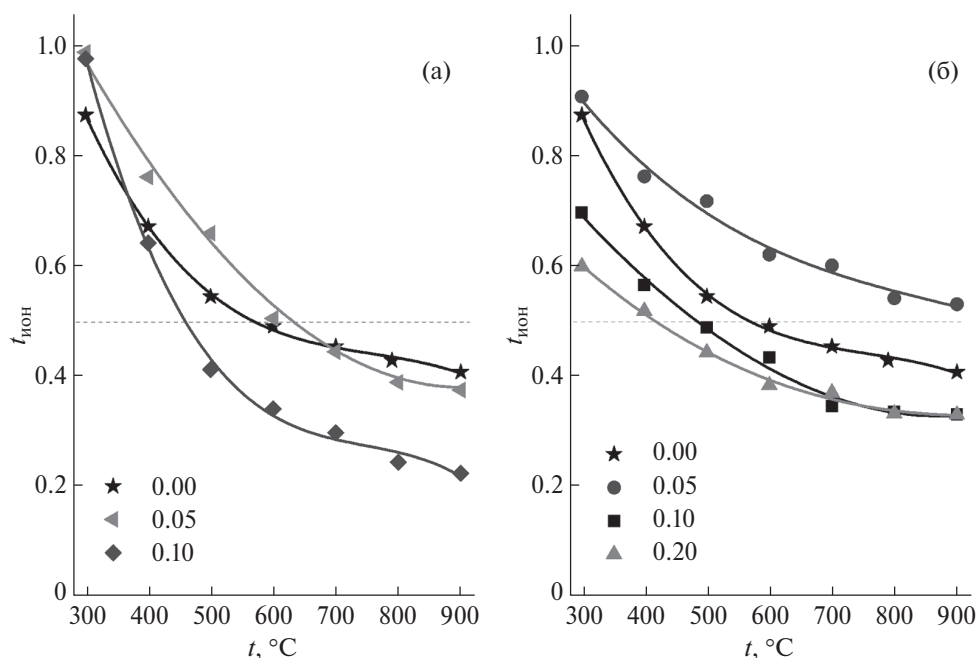


Рис. 5. Температурные зависимости ионных чисел переноса для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ (б).

Из полученных данных были рассчитаны числа переноса по уравнению:

$$t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}} / \sigma_{\text{общ}} \quad (9)$$

Рассчитанные данные представлены на рис. 5, который наглядно демонстрирует области доминирующего кислород-ионного транспорта для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$.

Можно отметить, что температура, при которой начинает доминировать ионный перенос, смещается в более высокотемпературную область только у составов с малым содержанием содопанта, а при добавках с 5 мол. % происходит ее смещение в сторону более низких температур.

Также важно отметить, что 100%-ным ионным переносом характеризуются только твердые растворы

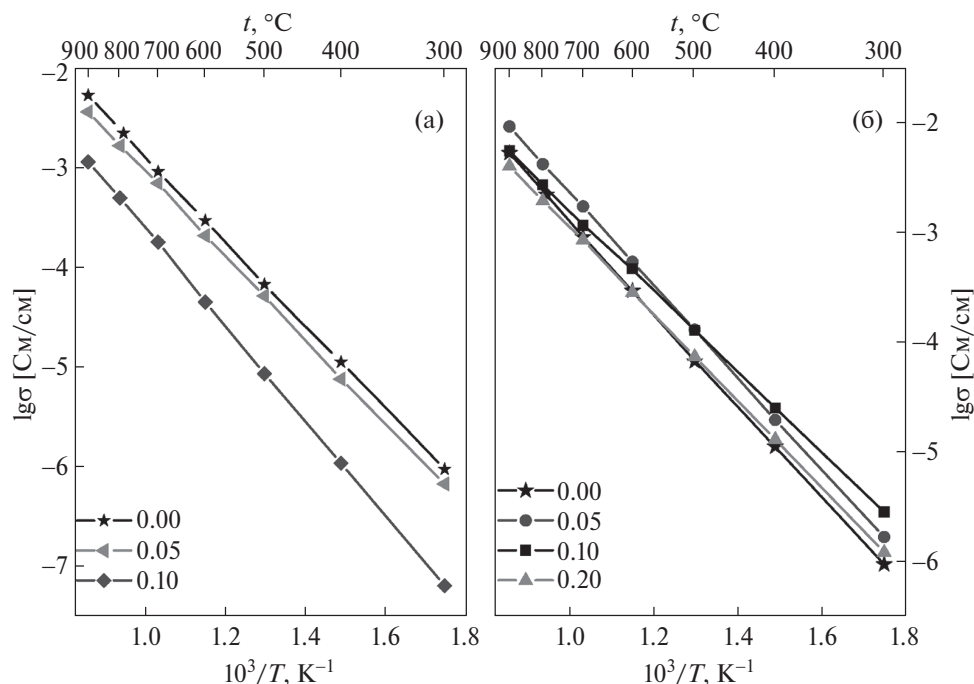


Рис. 6. Температурные зависимости кислород-ионной электропроводности для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ (б).

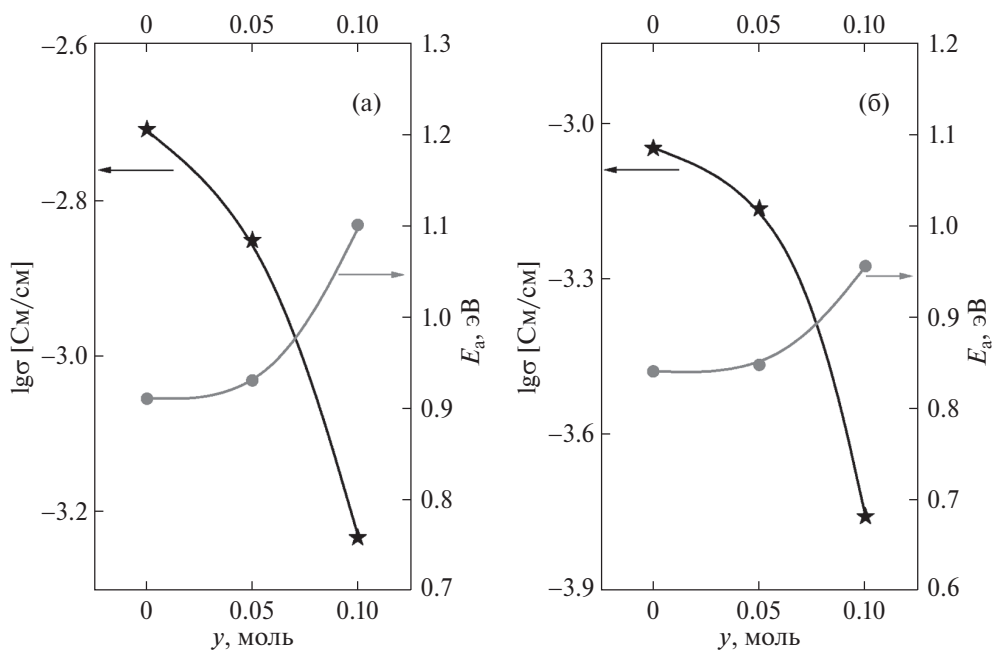


Рис. 7. Концентрационные зависимости общей (а) и кислород-ионной (б) проводимости и их энергий активации при температуре 700°C для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$. Для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ максимум кислород-ионного вклада составляет 90% и достигается для состава с 5 мол. %, а при дальнейшем введении кальция существенно снижается.

Кислород-ионные проводимости всех исследованных образцов представлены на рис. 6. Сравнивая с данными по общей проводимости (рис. 3), можно

видеть те же тенденции изменения электропроводности при введении содопантов.

Для более детального анализа влияния содопирования на транспортные свойства были построены концентрационные зависимости проводимости (рис. 7 и 8).

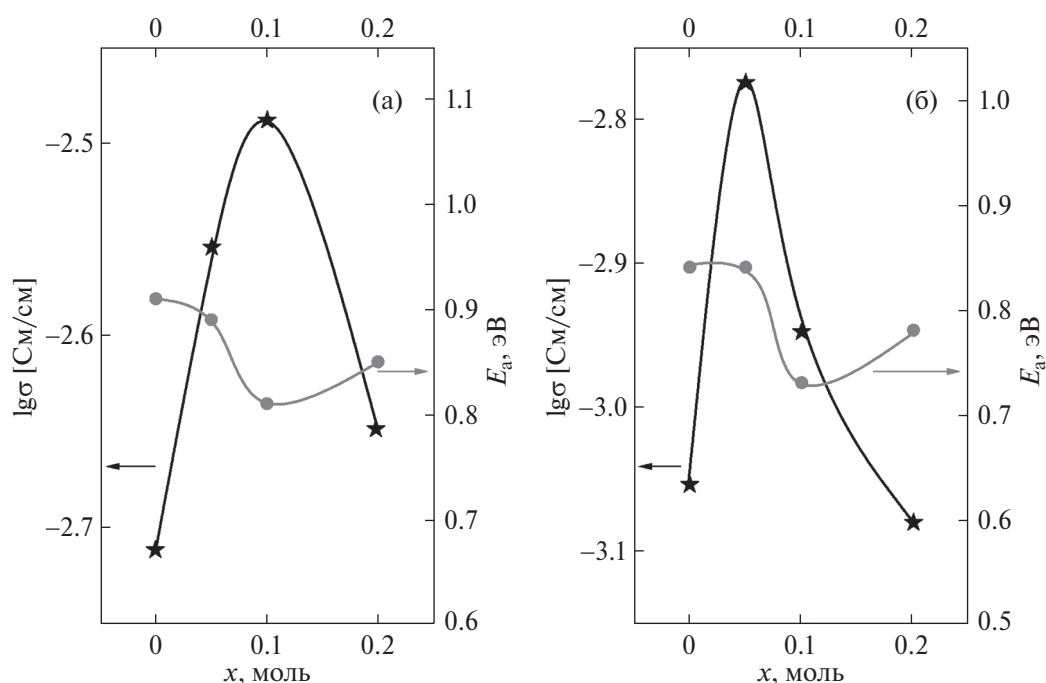


Рис. 8. Концентрационные зависимости общей (а) и кислород-ионной (б) проводимости и их энергий активации при температуре 700°C для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$.

Для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ ($y = 0.0-0.1$) характерно существенное снижение как общей, так и кислород-ионной проводимости, что также сопровождается увеличением энергии активации. Очевидно, при введении содопанта — магния, несмотря на увеличение концентрации вакансий кислорода в соответствии с уравнением (6), снижается их подвижность. Это можно объяснить сжатием кристаллической решетки при введении на место индия меньшего по радиусу иона Mg^{2+} (рис. 1, вставка). Вероятно, появление более коротких и более прочных связей М—О является фактором, снижающим подвижность кислорода, и, соответственно, это приводит к снижению ионной проводимости. Для подтверждения этого была рассчитана подвижность ионов кислорода по уравнению:

$$\mu_i = \sigma_i / Z \cdot e \cdot C_i, \quad (10)$$

где μ_i — подвижность носителей заряда (ионов кислорода), σ_i — проводимость по данному типу носителей (кислород-ионная), $Z \cdot e$ — абсолютная величина заряда ($2 \times 1.602176634 \times 10^{-19}$ Кл), C_i — концентрация носителей заряда (вакансий кислорода).

Полученные данные в сравнении с числами переноса, рассчитанными по формуле (9), представлены на рис. 9а. С увеличением содержания магния происходит как снижение подвижности ионов кислорода, так и уменьшение доли ионного транспорта.

Для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ концентрационная зависимость ионной проводимости проходит через максимум, причем максимум ионной проводимости соответствует составу $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$. При этом минимум энергии активации наблюдается для состава $x = 0.1$.

Такое немонотонное поведение ионной проводимости, вероятно, связано с действием нескольких разнонаправленных факторов. Увеличение электропроводности, с одной стороны, связано с ростом количества вакансий кислорода, возникающих в результате акцепторного допирования кальцием в соответствии с уравнением (5), а также с ростом длины связи М—О, что приводит к увеличению подвижности кислорода. Однако кроме этих факторов можно рассмотреть влияние на подвижность другого геометрического фактора, т. е. наличие свободного места для движения иона. При описании процессов ионного транспорта в перовскитах часто используется такой параметр, как критический радиус — свободное место на возможном пути транспорта кислорода по ребру октаэдра $[\text{BO}_6]$, окруженное двумя катионами А-подрешетки и одним катионом В-подрешетки. На рис. 10 представлена концентрационная зависимость критического радиуса, рассчитанного по уравнению [25]:

$$r_{\text{крит}} = \frac{a_0 \left((3/4)a_0 - \sqrt{2}r_B \right) - [(r_A - r_B)(r_A + r_B)]}{[2(r_A - r_B) + \sqrt{2}a_0]}, \quad (11)$$

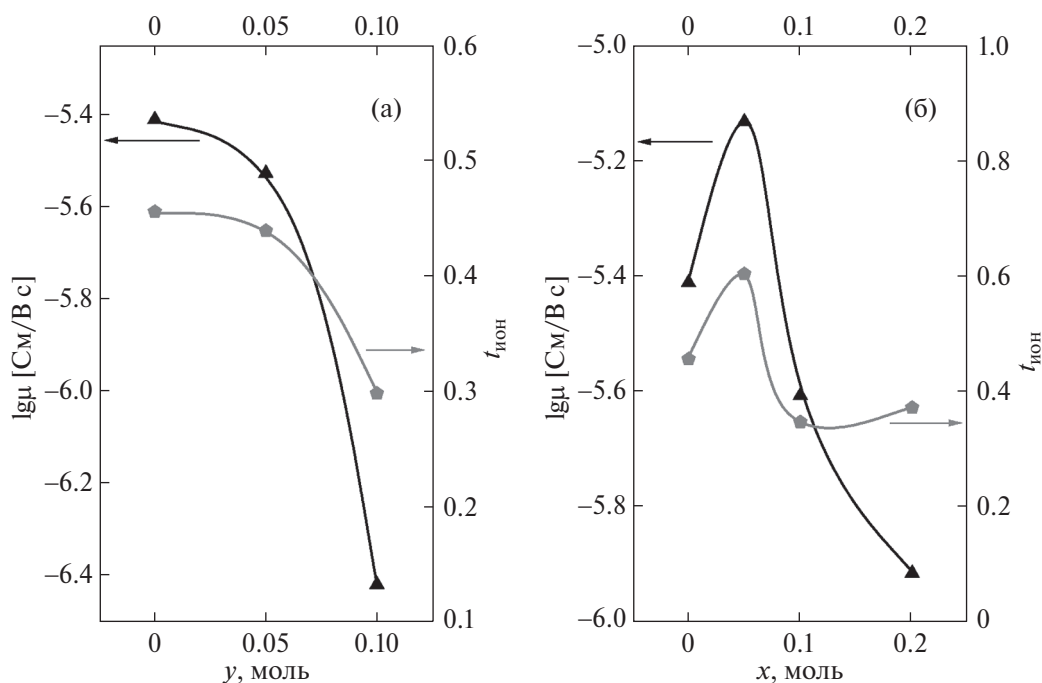


Рис. 9. Концентрационные зависимости подвижности кислорода и ионных чисел переноса для твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ (а) и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ (б) при температуре 700°C.

где a_0 — параметр псевдокубической решетки, r_A — средний радиус иона А-подрешетки, r_B — средний радиус иона В-подрешетки.

По представленным данным видно, что с увеличением концентрации кальция происходит существенное уменьшение свободного пространства на пути движения иона кислорода, следовательно, снижается его подвижность, что приводит к снижению ионной электропроводности. Очевидно, что это также объясняет снижение доли ионного транспорта (рис. 5 и 9).

Если рассмотреть изменение критического радиуса для магний-замещенных твердых растворов, можно отметить очень небольшое увеличение данного параметра при росте содержания ионов магния, так как на место индия вводится меньший ион магния — 0.80 и 0.72 Å [20]. Но как упоминалось ранее, появление более прочных связей Mg—O является преобладающим фактором, влияющим на ионную проводимость. Это подтверждают и более высокие значения энергии активации кислородной проводимости Mg^{2+} -замещенных образцов, по сравнению с Ca^{2+} -допированными фазами.

Вероятно, более существенное влияние критического радиуса на проводимость твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ связано с большей разницей в размерах между катионом-хозяином решетки и примесным ионом (0.80 и 1.0 Å [20] соответственно).

Как известно, энергетические характеристики химической связи определяются как радиусом (r), так и электроотрицательностью элементов (χ), входящих в состав соединения. Поэтому, кроме геометрических факторов, влияющих на миграцию ионных носителей, следует также рассмотреть эффекты изменения природы химической связи при допировании элементами с иной электроотрицательностью [26]. Так, при допировании индата лантана кальцием появляются более ионные связи, а при допировании магнием — более ковалентные ($\Delta\chi_{\text{Ca-O}} = 1.59$,

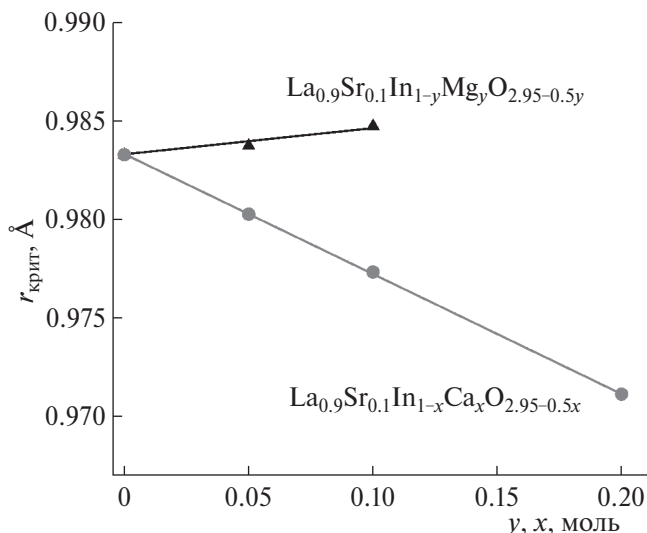


Рис. 10. Изменение критического радиуса в зависимости от содержания допанта.

$\Delta\chi_{\text{Mg-O}} = 1.39$ [27]), по сравнению с In-O ($\Delta\chi_{\text{In-O}} = 1.49$ [27]), т. е. данный параметр ($\Delta\chi$) не позволяет объяснить полученные экспериментальные факты: увеличение кислород-ионной проводимости у Ca^{2+} -допированных и ее уменьшение у Mg^{2+} -допированных фаз, так как обычно увеличение ковалентности связи способствует увеличению подвижности [28]. Таким образом, изменение геометрических параметров при допировании является более значимым фактором, определяющим поведение кислород-ионной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ установлены их области гомогенности и изучены электрические свойства.

Возможность введения соиона ограничена составами $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. Все твердые растворы характеризуются структурой LaInO_3 (пр. гр. *Pnma*). Объем ячейки изменяется соответственно разнице вводимого и исходного ионов: для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ характерно расширение ячейки, для $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ — сжатие.

Наиболее кислородпроводящими являются кальций-содопированные твердые растворы, в частности, максимум проводимости демонстрирует состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$. Изменение ионной электропроводности образцов обусловлено изменением как концентрации вакансий кислорода, так и их подвижности. Стратегия подбора оптимального допанта должна учитывать не только возможность образования вакансий кислорода, но и установление определяющей роли геометрического фактора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buonomano A., Barone G., Forzano C.* // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 4844. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.03.171>
2. *Kumar S.S., Lim H.* // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 13793. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>
3. *Scovell M.D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 10441. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.099>
4. *Corigliano O., Pagnotta L., Fragiaco P.* // Sustainability. 2022. V. 14. P. 15276. <https://doi.org/10.3390/su142215276>
5. *Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2084. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601404>
6. *Piskin F.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1239. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080216>
7. *Filonova E., Medvedev D.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 1991. <https://doi.org/10.3390/nano12121991>
8. *Chen Z., Jiang Q., Cheng F. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6099. <https://doi.org/10.1039/C8TA11957K>
9. *Stroeva A.Y., Gorelov V.P., Balakireva V.B.* // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 552. <https://doi.org/10.1134/S1023193510070116>
10. *Kuz'min A.V., Stroeva A.Yu., Gorelov V.P.* // Russ. J. Electrochem. V. 54. P. 43. <https://doi.org/10.1134/S1023193518010056>
11. *Egorova A.V., Belova K.G., Animitsa I.E.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 22685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.263>
12. *Gambino M., Tommaso S.D., Giannici F. et al.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 144702. <https://doi.org/10.1063/1.4993705>
13. *Kim H.-L., Kim S., Lee K.-H. et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 723. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.006>
14. *Dhanasekaran P., Gupta N.M.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1217. <https://doi.org/10.1016/j.materres-bull.2012.01.031>
15. *Sood K., Singh K., Pandey O.P.* // Physica B. 2015. V. 456. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.08.036>
16. *Sood K., Singh K., Basu S. et al.* // Ionics. 2015. V. 21. P. 2839. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1461-8>
17. *He H., Huang X., Chen L.* // Solid State Ionics. 2000. V. 130. P. 183. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00666-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00666-4)
18. *He H., Huang X., Chen L.* // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 2871. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00508-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00508-4)
19. *Bakiz B., Guinneton F., Arab M. et al.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 2010. P. 360597. <https://doi.org/10.1155/2010/360597>
20. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

21. Nishiyama S., Kimura M., Hattori T. // Key Eng. Mater. 2001. V. 216. P. 65. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.216.65>
22. Smyth D.M. // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 5. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00312-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00312-4)
23. Lany S., Zunger A. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 085202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.085202>
24. Dong Ya., Huang Yi., Ding D. et al. // Acta Mater. 2021. V. 203. P. 116487. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116487>
25. Kilner J.A., Brook R.J. // Solid State Ionics. 1982. V. 6. P. 237. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90045-5)
26. Sammells A.F., Cook R.L., White J.H. et al. // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 111.
27. Tantardini Chr., Oganov A.R. // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 2087. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>
28. Воронов В.Н. Ионная подвижность и свойства соединений ABX_3 типа перовскита. Красноярск, 2006. 64 с.

THE ELECTRICAL PROPERTIES OF CODOPING LaInO_3 PEROVSKITE

K. G. Belova^{a, b}, A. V. Egorova^{a, b, *}, S. P. Pachina^{a, b},
N. A. Tarasova^{a, b}, I. E. Animitsa^{a, b}

^aInstitute of High Temperature Electrochemistry, UB RAS, Yekaterinburg, 620002 Russia

^bUral Federal University named after the first President of Russia, B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia

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

This paper is devoted to the study of LaInO_3 based co-doped materials. Solid solutions in which lanthanum is substituted for strontium have sufficiently high conductivity values, but a low level of oxygen deficiency is realized. Mg^{2+} and Ca^{2+} ions were chosen as co-dopants for the B sublattice. Both series of the investigated $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$ solid solutions crystallize in orthorhombic symmetry with sp. gr. *Pnma*. The ionic conductivity in a dry atmosphere is determined by the oxygen ions transport. Oxygen-ion transfer in solid solutions is ~30–40% at high temperatures ($T > 700^\circ\text{C}$) and increases to >80% as the temperature decreases to 400–300°C. The substitution Ca^{2+} with In^{3+} increases the electrical conductivity of the oxygen ions; the highest values are achieved for the compositions $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2.925}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2.9}$. The introduction of Mg^{2+} co-dopant at the In^{3+} positions leads to a decrease in ionic conductivity compared to $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$. The effects of changing oxygen mobility with changing geometric factors (cell volume, critical radius) are discussed.

Keywords: Perovskite, electrolyte, Partial conductivities, oxygen-ionic transport