

УДК 544.6

ПРОТОННАЯ И КИСЛОРОД-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ЛАНТАНОИДАМИ ГАФНАТОВ РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА¹

© 2023 г. А. В. Шляхтина^{а, *, **}, Н. В. Лысков^{б, с}, И. В. Колбанев^а, Е. Д. Балдин^а,
А. В. Касьянова^{д, е}, Д. А. Медведев^{д, е}

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), Москва, Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^сНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

^дИнститут высокотемпературной электрохимии, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

^еУральский Федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: annashl@inbox.ru

**e-mail: annash@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

В настоящей работе методом механической активации с последующим высокотемпературным синтезом при 1600°C (3–10 ч) синтезирована высокоплотная керамика $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) и проведено сравнение ее транспортных свойств с твердыми растворами $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$). Общая проводимость керамики исследована на переменном (метод импеданс-спектроскопии) и постоянном токе, а также для $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu$) — методом определения общей проводимости в зависимости от парциального давления кислорода. Максимальная кислород-ионная проводимость установлена для $Gd_2Hf_2O_7$ ($\sim 1 \times 10^{-3}$ См/см при 700°C), и впервые показано, что ее величина близка к проводимости $Gd_2Zr_2O_7$ ($\sim 2 \times 10^{-3}$ См/см при 700°C). Таким образом, гафнат гадолиния может оказаться перспективным материалом для дальнейшего легирования с целью получения высокопроводящих электролитов. Протонная проводимость среди чистых гафнатов РЗЭ достоверно установлена только у $Nd_2Hf_2O_7$, однако измерения на переменном токе показали низкотемпературную протонную проводимость до 450°C и для $Gd_2Hf_2O_7$. С уменьшением ионного радиуса лантаноида возрастает кислород-ионная проводимость в ряду $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$). Хотя проводимость гафната самария на порядок ниже, чем у $Gd_2Hf_2O_7$, он обладает широким диапазоном кислород-ионной проводимости ($\sim 10^{-18}$ –1 атм при 700, 800°C), а вклад дырочной проводимости на воздухе отсутствует, в отличие от $Eu_2Hf_2O_7$. Среди твердых растворов $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$) протонную проводимость $\sim 8 \times 10^{-5}$ См/см при 700°C показали $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd$). С уменьшением ионного радиуса лантаноида протонная проводимость исчезает, а кислород-ионная возрастает.

Ключевые слова: ТОТЭ, пироксид, кислородная проводимость, протонная проводимость

DOI: 10.31857/S0424857023060051, **EDN:** PYGLRR

ВВЕДЕНИЕ

Материалы со структурой пироксидов $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = La-Lu$; $M = Ti, Zr, Hf$) являются привлекательными для создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и термобарьерных покрытий из-за их устойчивости в

окислительно-восстановительных условиях и высокотемпературной стабильности [1–5]. Твердые растворы на основе $Ln_2M_2O_7$ имеют значительные области гомогенности $Ln_{2 \pm x}M_{2 \pm x}O_{7 \pm \delta}$, ширина которых определяется температурой синтеза и характером легирующего оксида (Ln_2O_3 или MO_2). Такие твердые растворы являются однофазными материалами со структурой пироксидов, согласно дифракционным методам исследования (рентгеноструктурный анализ (РСА), нейтронная

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионной твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

дифракция, синхротрон). Проведенные в последнее время исследования областей гомогенности методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и спектроскопии ближнего края рентгеновского поглощения (XANES) в титанатных и цирконатных системах показали их локальную неоднородность [6–8]. Однако явление наноструктурирования твердых растворов, принадлежащих областям широкого изоморфизма $Ln_{2 \pm x}M_{2 \pm x}O_{7 \pm \delta}$ с изменяющимся соотношением Ln/M ($Ln = La-Lu$; $M = Ti, Zr, Hf$), в титанатных, цирконатных и гафнатных системах может быть использовано для получения материалов с высокой кислород-ионной проводимостью [6–8]. Структурная неоднородность проявляется в том, что твердые растворы со структурой пироклора, согласно дифракционным методам, представляют собой матрицу пироклора, в которой присутствуют нанодомены флюорита, обнаружить которые можно лишь с использованием спектроскопических методов. А твердые растворы со структурой флюорита, наоборот, представляют собой матрицу флюорита, в которой находятся нанодомены пироклора (“stuffed pyrochlore solid solution”) [6–10]. Кроме этого, иногда наблюдаются явления расслоения на две пироклорные фазы с разными параметрами, что также может способствовать повышению кислород-ионной проводимости [6].

При введении катионов, отличных от катионов решетки пироклора (лантаноида или металла), также формируются однофазные материалы, но предел замещения в каждом случае будет определяться соотношением ионных радиусов, методом синтеза и температурой термообработки, и он, как правило, меньше, чем при легировании собственными катионами решетки [5].

Для электрохимических приложений (ТОТЭ, мембраны для получения кислорода и водорода) цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) являются наиболее перспективными материалами с точки зрения их стабильности в восстановительных условиях, а также отсутствия дырочной проводимости при высоких парциальных давлениях кислорода [11–13]. Следует отметить, что наибольшая величина кислород-ионной проводимости среди чистых цирконатов РЗЭ оказалась у нелегированного $Gd_2Zr_2O_7$, которая составляет $\sim 2 \times 10^{-3}$ См/см при 700°C , $(3-7) \times 10^{-5}$ См/см при 450°C и практически не зависит от способа синтеза и продолжительности отжига [2, 14–19]. Среди легированных цирконатов РЗЭ максимальная проводимость обнаружена для литий-допированного $Gd_2Zr_2O_7$ [16] и для твердого раствора на основе $(Nd_{2-x}Zr_x)Zr_2O_{7+x/2}$ ($x = 0.2, 0.4$) [8, 20].

Протонная проводимость пироклоров исследуется с 1996 г. Шимура (Shimura) [21] исследовал протонную проводимость сложных оксидов со

структурой пироклора на основе $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$ и Er) и обнаружил, что проводимость $Ln_2Zr_{1.8}Y_{0.2}O_{7-\delta}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$ и Er) в атмосфере водорода при $T > 600^\circ\text{C}$ сопоставима с протонной проводимостью перовскитов. Влияние легирования позиции La щелочноземельными металлами (Mg, Ca, Sr, Ba) в пироклоре $La_2Zr_2O_7$ на его протонную проводимость детально изучено [22, 23]. Интересно, что чистый $La_2Zr_2O_7$ также обладает протонной проводимостью, но величина ее низкая [24]. Наибольшая протонная проводимость была впервые получена при легировании лантановой подрешетки Ca [22]. Проводимость $(La_{1.97}Ca_{0.03})Zr_2O_{7-\delta}$ между 600 и 700°C была определена как 4×10^{-4} См/см [22]. В последние годы данные по протонной проводимости легированных кальцием цирконатов РЗЭ были уточнены и дополнены [25–28]. Протонная проводимость легированных Ca цирконатов РЗЭ во влажном воздухе составила 7×10^{-4} См/см при 600°C для $(La_{2-x}Ca_x)Zr_2O_{7-\delta}$ ($x = 0.05$), $\sim 2.5 \times 10^{-4}$ См/см при 600°C для $(Nd_{2-x}Ca_x)Zr_2O_{7-\delta}$ ($x = 0.05$) и 7.5×10^{-4} См/см при 600°C для $(Sm_{2-x}Ca_x)Zr_2O_{7-\delta}$ ($x = 0.05$).

Среди титанатов РЗЭ со структурой пироклора протонная проводимость обнаружена для $Sm_2Ti_2O_7$ при его легировании кальцием в подрешетку самария и при легировании иттрием в подрешетку титана [29]. Аррениусовские зависимости объемной проводимости $Sm_{1.92}Ca_{0.08}Ti_2O_{7-\delta}$ и $Sm_2Ti_{1.92}Y_{0.08}O_{7-\delta}$ исследованы в сухой и влажной атмосферах O_2 и Ar , а также в атмосфере D_2O . Как и для $La_2Zr_2O_7$, легирование подрешетки самария кальцием позволило получить высокую протонную проводимость для $Sm_{1.92}Ca_{0.08}Ti_2O_{7-\delta} \sim 10^{-4}$ См/см при 500°C . Однако в легированном титанате самария протонная проводимость наблюдается только до 500°C . При более высоких температурах доминирует кислород-ионный характер проводимости. Важно, что практически все титанаты РЗЭ отличаются отсутствием дырочной проводимости при высоких парциальных давлениях кислорода [5].

Гафнаты РЗЭ со структурой пироклора изучали как кислород-ионные проводники [4, 30–35] и материалы для термобарьерных покрытий [36–38] наряду с цирконатами и титанатами РЗЭ со структурой пироклора. С использованием механоактивации смеси оксидов и последующего высокотемпературного отжига при 1500°C синтезированы гафнаты средних и тяжелых РЗЭ $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Yb$). Структуру пироклора имели $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu, Gd$) с максимальной кислород-ионной проводимостью у $Gd_2Hf_2O_7 \sim 1.2 \times 10^{-4}$ См/см при 750°C [4]. Гафнаты тяжелых РЗЭ со структурой флюорита имели более низкую кислород-ионную проводи-

Таблица 1. Параметр элементарной ячейки чистых гафнатов РЗЭ $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$)

Состав	Параметр a , Å	Условия получения
$La_2Hf_2O_7$	10.775(2)	1600°C, 10 ч
$Nd_2Hf_2O_7$	10.644(2)	1600°C, 10 ч
$Sm_2Hf_2O_7$	10.574(2)	1600°C, 3 ч
$Eu_2Hf_2O_7$	10.542(2)	1600°C, 3 ч
$Gd_2Hf_2O_7$	10.519(1)	1600°C, 4 ч

Таблица 2. Параметр элементарной ячейки легированных гафнатов РЗЭ $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$)

Состав	Параметр a , Å	Условия получения
$La_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$	10.786(3)	1600°C, 10 ч
$Nd_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$	10.665(2)	1600°C, 10 ч
$Sm_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$	10.580(1)	1450°C, 4 ч
$Eu_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$	10.497(3)	1600°C, 4 ч

мость, чем гафнаты середины ряда РЗЭ. Наиболее высокую проводимость среди них показали $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Dy, Ho$) ($\sim 2.5 \times 10^{-5}$ См/см при 750°C) [4, 33].

Протонная проводимость впервые была обнаружена среди гафнатов РЗЭ для чистого $Nd_2Hf_2O_7$ (1.25×10^{-6} См/см при 700°C) и легированного — $Nd_2(Hf_{1.9}Nd_{0.1})O_{6.95}$ ($\sim 1 \times 10^{-4}$ См/см при 700°C) [39], а также сравнительно недавно для $La_2(Hf_{1.9}La_{0.1})O_{6.95}$ [40].

В настоящей работе была поставлена задача выявить основные тенденции соотношений между кислород-ионной и потенциальной протонной проводимостью в ряду чистых гафнатов РЗЭ $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) со структурой пироклора и в ряду легированных в подрешетку гафния лантаноидом $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керамики проводили с использованием механически активированной смеси оксидов La_2O_3 (99.99% ТУ 48-4-523-90, Россия), Nd_2O_3 (99.9%, Ganzhou Wanfeng Advanced Materials Technology Co., Ltd.), Sm_2O_3 (99.9%, ТУ 48-4-523-89, Россия), Eu_2O_3 (99.9%, EuO-I, ТУ 48-4-194-72, Россия), Gd_2O_3 (99.9%, GdO-I, ТУ 48-4-200-72, Россия), HfO_2 (Aldrich Cem. Com. Inc. 99% HfO_2), взятых в соответствующей пропорции. Отжиг предварительно спрессованных в таблетки по-

рошков (давление 680 МПа) проводили при 1600°C в течение 10 ч для $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) и $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd$), а для $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu, Gd$) и $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = Sm, Eu$) при той же температуре 1600 или 1450°C в течение 3–4 ч. Известно, что гафнатные системы с крупными катионами РЗЭ инертны и требуют более высоких температур и большее время для синтеза соединений. Для отжига на воздухе использовали высокотемпературную муфельную печь F46100 (Barnstead International). Тип нагревателей Super Kanthal 33 ($MoSi_2$).

Плотность исследуемых керамик определялась геометрическим методом, а также, в ряде случаев, гидростатическим взвешиванием в толуоле.

Керамику растирали в порошок, который анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М, CuK_{α} -излучение, диапазон углов $2\theta = 10^\circ - 75^\circ$, шаг 0.1° , $\tau = 3$ с.

Образцы для импедансных измерений представляли собой таблетки диаметром 8.8–9.6 мм и толщиной 2.0–3.6 мм. В качестве электродов на торцы образцов было нанесено платиновое пористое покрытие. Импедансные измерения ионной проводимости в сухой и влажной воздушных атмосферах были проведены в режиме охлаждения с помощью импедансметра Р-5Х (Elins, Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 500 кГц при амплитуде сигнала 150 мВ в диапазоне температур 100–900°C. Сухая атмосфера создавалась пропусканием воздуха через КОН, а влажная атмосфера — через водяной сатуратор, выдерживаемый при температуре 20°C, что обеспечивало постоянную влажность около 0.023 атм (2.3% H_2O). Скорость потока воздуха составляла 130 мл/мин. Для достижения равновесия с водяным паром до измерения электропроводности образец выдерживали при каждой температуре в течение 40 мин. Аппроксимацию данных импеданса выполняли с помощью программы ZView (Scribner Associates Inc., США) [41].

Общая проводимость гафнатов в ряде случаев была измерена также с применением 4-зондового метода на постоянном токе. Измерения проводились с использованием микропроцессорной системы Zirconia-M (Микропроцессорная система Zirconia-M создана на базе ООО “Исследовательские Технологии” (проект Zirconia, Екатеринбург, Россия)) при температурах 500–900°C в сухом воздухе, а также во влажных окислительной и восстановительной атмосферах (воздух, азот). Влажные атмосферы ($pH_2O = 0.02$ атм) получали пропусканием газов через водяной барботер, термостатированный при температуре 25°C. Кроме того, для оценки ионного и электронного вкладов в общую проводимость была исследована проводимость как функция парциального давления кислорода pO_2 при температурах от 700 до 900°C.

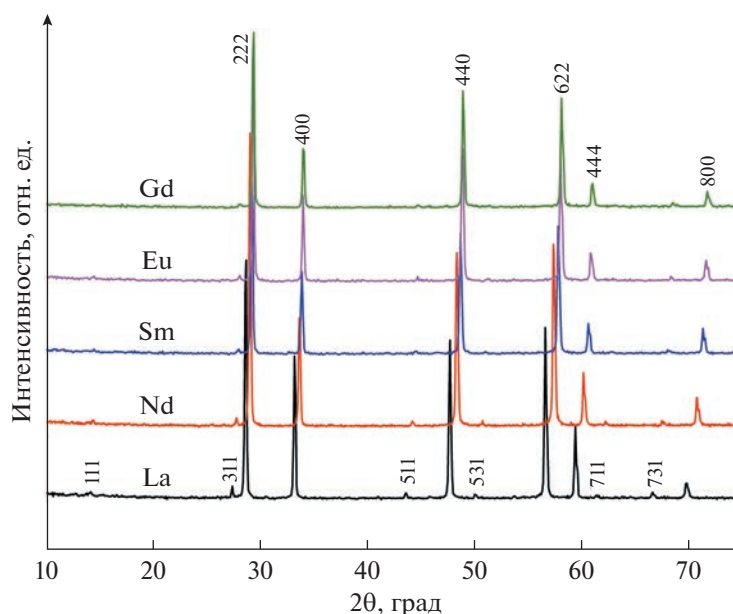


Рис. 1. Дифрактограммы чистых $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), синтезированных при 1600°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость параметра решетки гафнатов РЗЭ от ионного радиуса лантаноида

На рис. 1 представлены результаты исследования чистых гафнатов РЗЭ со структурой пирохлора $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) методом РФА. Параметр решетки уменьшается от $10.775(2) \text{ \AA}$ для $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ до $10.519(1) \text{ \AA}$ для $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

На рис. 2 представлены дифрактограммы твердых растворов замещения в подрешетку гафния катионами лантаноида $\text{Ln}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Параметр решетки постепенно уменьшается от $10.786(3) \text{ \AA}$ для $\text{La}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$ до $10.497(3) \text{ \AA}$ для $\text{Eu}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$. На рис. 3 представлена зависимость параметра решетки от порядкового номера лантаноида для обеих серий гафнатов (чистых и замещенных). Следует обратить внимание на то, что для серии $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) наблюдается практически линейная зависимость. Для серии легированных гафнатов $\text{Ln}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) параметры решетки выше, чем для чистых пирохлоров для всех составов, кроме гафната европия $\text{Eu}_{2,1}\text{Hf}_{1,9}\text{O}_{6,95}$. Параметр решетки у него оказался меньше, чем у чистого пирохлора $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Наблюдаемое явление можно связать с переменной валентностью европия и с неоднозначным его распределением между позициями Eu и Hf в связи с близостью морфотропного перехода пирохлор $\rightleftharpoons$ флюорит в ряду гафнатов РЗЭ [42, 43]. Структура пирохлора, согласно [44], формируется при соотношении ионных радиусов $r_{\text{A}}/r_{\text{B}} \sim$

$\sim 1.48\text{--}1.76$. Для $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ это соотношение равно 1.50. Микушкевич (Mikušiewicz) [38] после отжига смеси нанопорошков оксидов при 1350°C , 2 ч и давлении 15 МПа получил смесь пирохлора $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ($\sim 8\%$). В настоящей работе использование механоактивации и последующего отжига прессовок при 1600°C , 3 ч, обеспечило синтез однофазного пирохлора (сверхструктурные линии (511), (531), (731) хорошо видны на рис. 1).

Теоретическая плотность, рассчитанная из параметров кристаллической решетки, повышается с увеличением массы лантаноида (табл. 3). Синтезированные керамики получились плотными: относительная плотность практически во всех случаях была более 90%. Исключением являлся образец $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, относительная плотность которого составила 82.2%. Возможно, это является следствием недостаточного времени для синтеза гафната самария, в состав которого входят достаточно крупные катионы.

Температурные зависимости проводимости гафнатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в сухом и влажном воздухе на переменном и постоянном токе

Среди чистых гафнатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) максимальную проводимость в сухом и влажном воздухе показал $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (рис. 4а). При 700°C его проводимость, согласно импедансным измерениям, составила $\sim 1 \times 10^{-3} \text{ См/см}$. Согласно работе Лопез-Коты (Lopez-Cota) [4], гафнат гадолиния, синтезированный с использо-

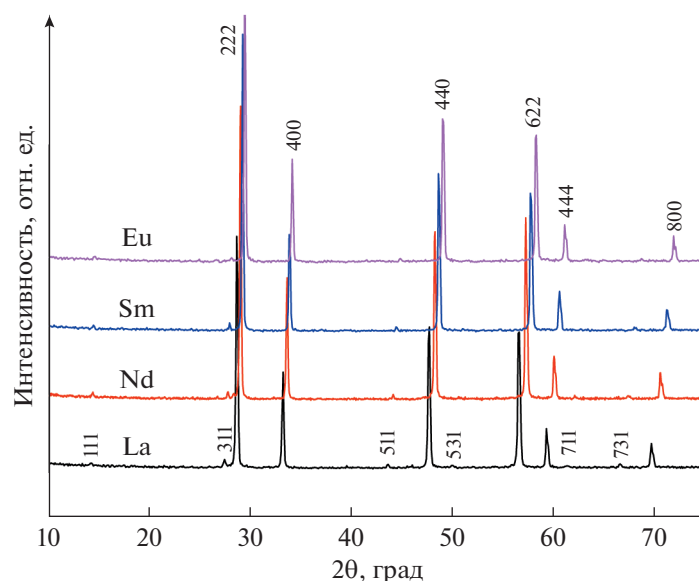


Рис. 2. Дифрактограммы легированных твердых растворов $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$), синтезированных при $1600^\circ C$.

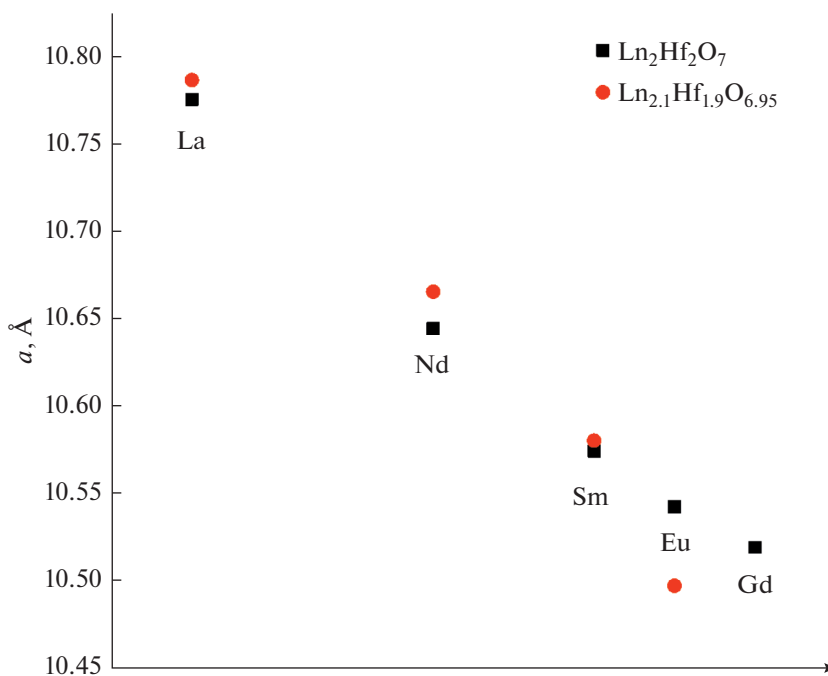


Рис. 3. Зависимость параметра решетки $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) (квадраты) и $Ln_{2.1}Hf_{1.9}O_{6.95}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$) (круги) от порядкового номера лантаноида.

ванием механической активации оксидов, имел почти на порядок меньшую кислород-ионную проводимость $\sim 1.2 \times 10^{-4}$ См/см при $750^\circ C$. Следует отметить явное превышение проводимости во влажном воздухе над проводимостью в сухом воздухе в интервале температур $350\text{--}450^\circ C$, что может свидетельствовать о наличии протонного

вклада проводимости. При этом энергии активации (табл. 4) в сухом и влажном воздухе минимальны у $Gd_2Hf_2O_7$. При температурах выше $600^\circ C$ проводимость носит кислород-ионный характер с энергией активации 0.74 эВ. У европиевого гафната, в отличие от самариевого и гадолиниевого, высокая дырочная составляющая про-

Таблица 3. Плотность исследуемых соединений

Состав	Плотность, определенная гидростатическим взвешиванием (толуол), г/см ³	Геометрическая плотность, г/см ³	Теоретическая плотность, г/см ³	Относительная гидростатическая плотность, %	Относительная геометрическая плотность, %
La ₂ Hf ₂ O ₇		7.4	7.93		93.3
Nd ₂ Hf ₂ O ₇	7.85	7.48	8.28	94.8	90.3
Sm ₂ Hf ₂ O ₇		7.10	8.65		82.2
Eu ₂ Hf ₂ O ₇		8.20	8.76		93.6
Gd ₂ Hf ₂ O ₇		7.70	8.94		91.8
La _{2,1} Hf _{1,9} O _{6,95}	7.45	7.27	7.86	94.8	92.5
Nd _{2,1} Hf _{1,9} O _{6,95}	7.44	7.63	8.24	90.4	92.7
Sm _{2,1} Hf _{1,9} O _{6,95}	7.98		8.45	94.4	
Eu _{2,1} Hf _{1,9} O _{6,95}	8.53		8.86	96.9	

Таблица 4. Энергия активации чистых гафнатов РЗЭ состава Ln₂Hf₂O₇

Состав Ln ₂ Hf ₂ O ₇	Атмосфера (воздух)	Область температур, °С	E _a (±0.01), эВ
Nd	сухой	500–900	1.34
	влажный	500–900	1.21
Sm	сухой	300–600	0.93
		600–900	0.80
	влажный	300–600	0.91
		600–900	0.80
Eu	сухой	400–900	1.06
	влажный	400–900	1.03
Gd	сухой	300–600	0.93
		600–900	0.74
	влажный	300–600	0.89
		600–900	0.74

проводимости на воздухе, связанная с переменной валентностью катиона европия [34].

Для Gd₂Hf₂O₇ также были проведены измерения проводимости на постоянном токе в сухой и влажной атмосферах воздуха и азота (рис. 46). К сожалению, измерения проводились при температурах, превышающих 450°C, и поэтому достоверных данных о протонной проводимости мы не получили. Кислород-ионная проводимость составила 7×10^{-4} См/см при 700°C. Чуть более низкую проводимость, полученную четырехзондо-

вым методом на постоянном токе, мы связываем с более низкой плотностью таблетки, использованной для этого измерения.

Тем не менее, достаточно высокая величина проводимости, полученная для этого материала, позволяет надеяться, что легирование кальцием может быть успешнее для Gd₂Hf₂O₇, чем для Gd₂Zr₂O₇ [26].

Для чистых гафнатов европия Eu₂Hf₂O₇ и самария Sm₂Hf₂O₇ результаты импедансных измерений в сухом и влажном воздухе представлены

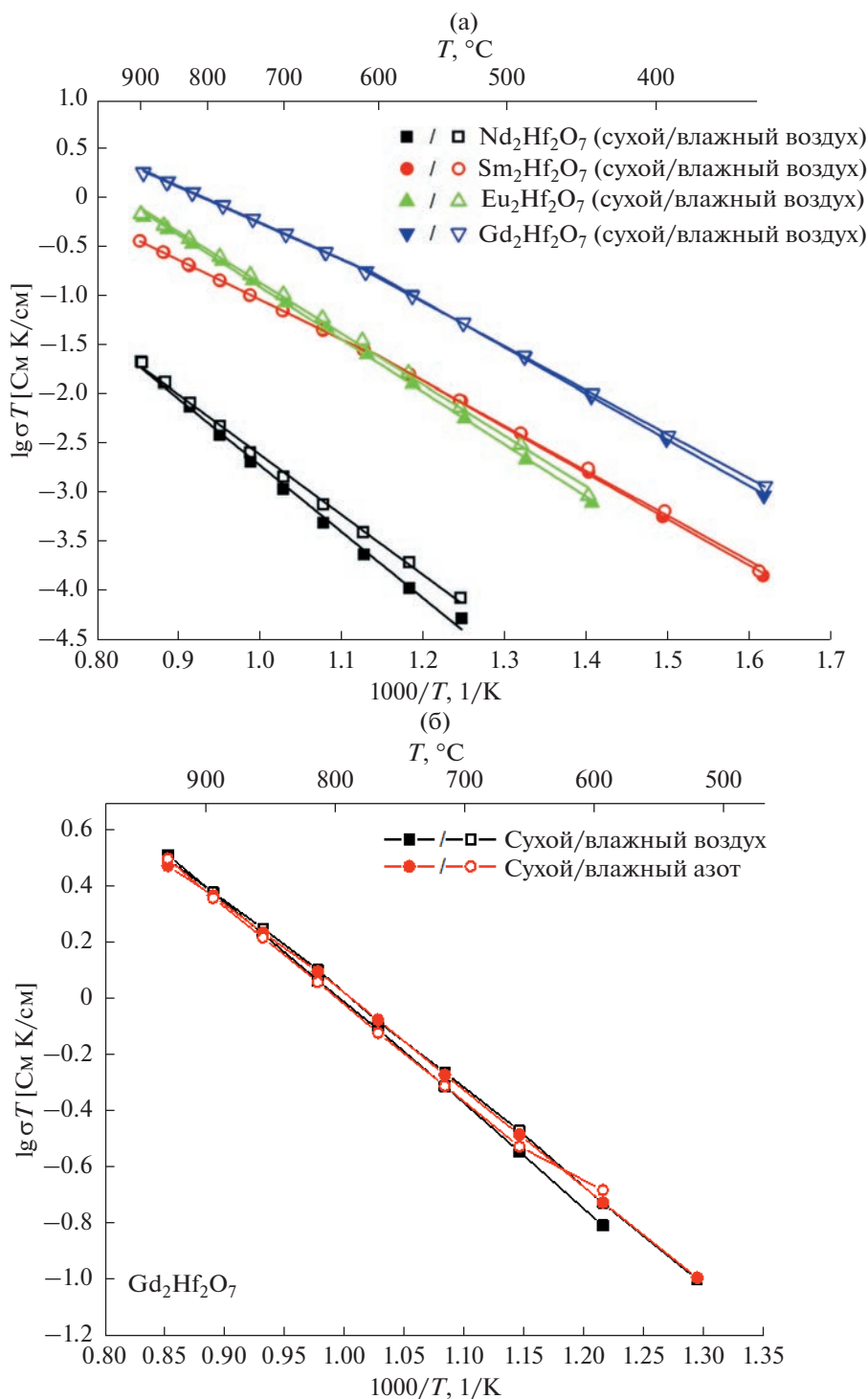


Рис. 4. (а) Температурная зависимость проводимости чистых $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в сухом (закрытые символы) и влажном воздухе (открытые символы). Измерения проведены методом импедансной спектроскопии. (б) Температурная зависимость проводимости $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе и азоте. Измерения проведены четырехзондовым методом на постоянном токе.

на рис. 4а. Для данных сложных оксидов не было обнаружено видимого вклада протонной составляющей проводимости, что совпало с данными измерений на постоянном токе.

Протонную проводимость пироксенов связывают с гидратацией вакансий кислорода в позиции 48f пироксена. Вакансия кислорода в позиции 48f окружена двумя Hf^{4+} и двумя Ln^{3+} катио-

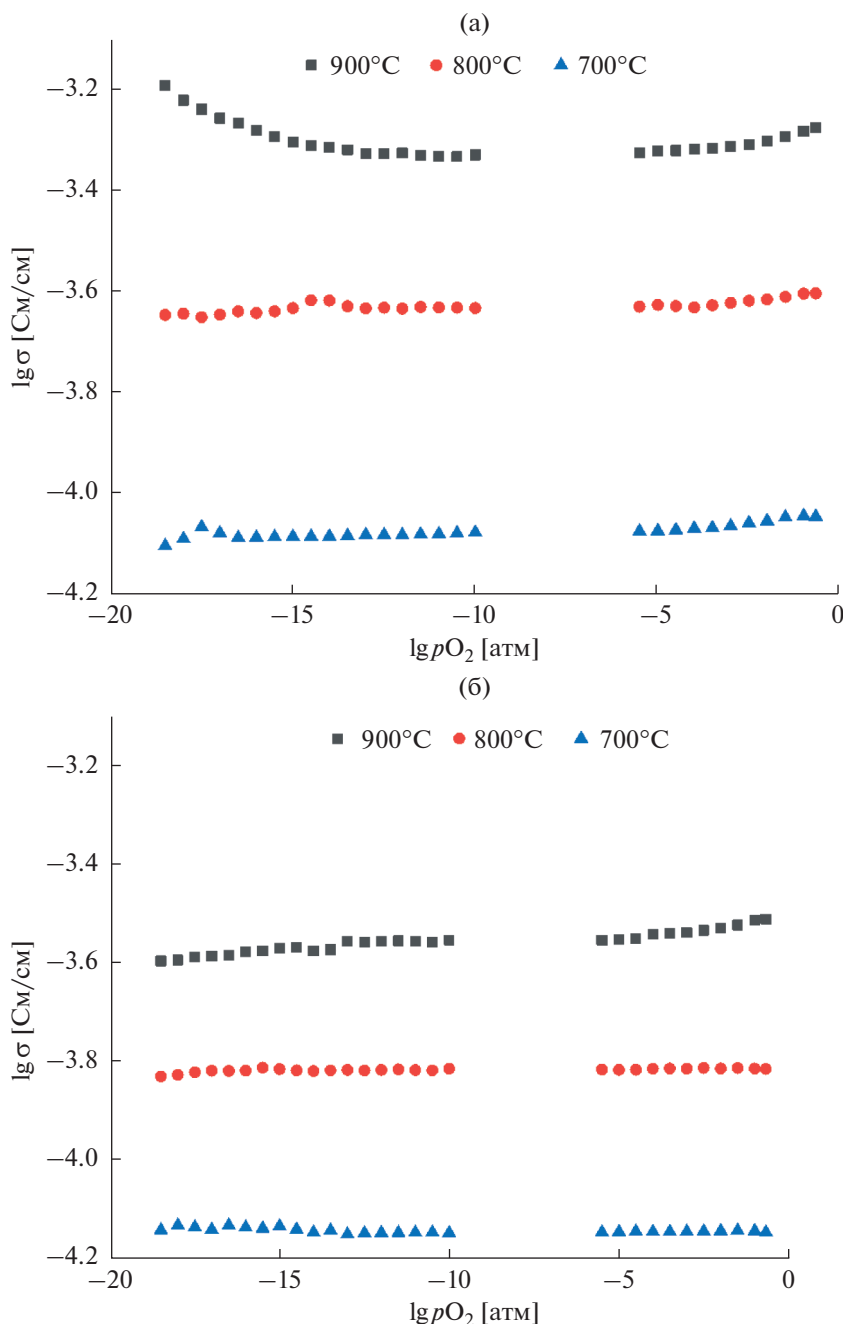


Рис. 5. (а) Общая проводимость $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ как функция парциального давления кислорода при различных температурах. (б) Общая проводимость $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ как функция парциального давления кислорода при различных температурах.

нами. Степень гидратации вакансии зависит от основности окружающих ее катионов. Основные свойства катионов РЗЭ убывают с уменьшением ионного радиуса от La до Lu. Так, в семействе легированных гафнатов РЗЭ протонная проводимость исчезает по мере ослабления основных свойств катионов РЗЭ.

Для гафнатов европия и самария впервые были получены зависимости общей проводимости от парциального давления кислорода, и эти дан-

ные представлены на рис. 5а, 5б для $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ соответственно. Для $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ величина общей проводимости при 700°C составляет $\sim 1 \times 10^{-4}$ См/см, что совпадает со значением, полученным на воздухе методом импедансной спектроскопии. Следует отметить, что для $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ характерен постепенный рост дырочной проводимости, начиная с низких парциальных давлений кислорода (10^{-12} атм) при 700°C (рис. 5а). При 800°C появляется небольшая область чисто

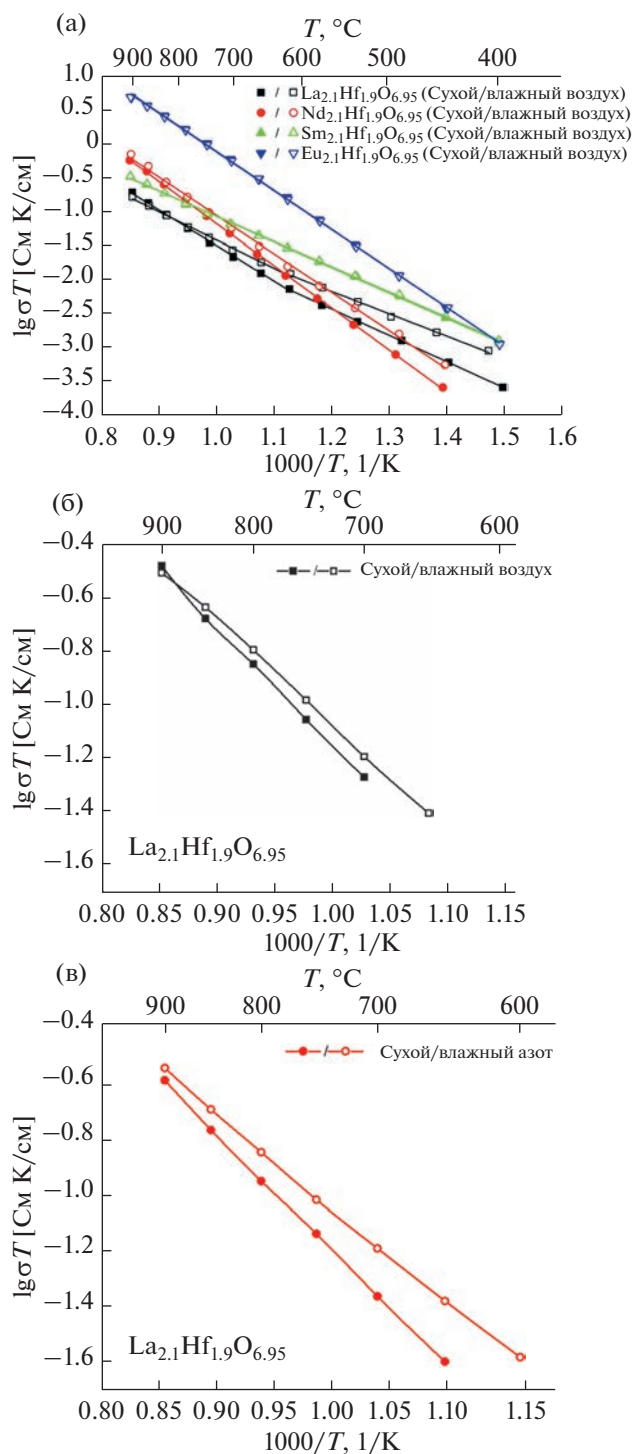


Рис. 6. (а) Температурная зависимость проводимости твердых растворов $\text{Ln}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ [40], Nd [39], Sm [34], Eu [34]) в сухом (закрытые символы) и влажном воздухе (открытые символы). Измерения проведены методом импедансной спектроскопии. (б) Температурная зависимость проводимости $\text{La}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе. Измерения проведены четырехзондовым методом на постоянном токе. (в) Температурная зависимость проводимости $\text{La}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) азоте. Измерения проведены четырехзондовым методом на постоянном токе.

ионной проводимости (10^{-15} – 10^{-5} атм). При 900°C мы видим появление электронной проводимости n -типа при сохранении той же области кислород-ионной проводимости. Таким образом, $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ имеет узкий электролитический домен и значительный вклад дырочной проводимости в окислительных условиях. Значительно более выигрышной выглядит ситуация для $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (рис. 5б). Область чисто ионной проводимости у него $\sim 10^{-18}$ – 1 атм сохраняется при 700 и 800°C , и только при 900°C наблюдается рост дырочной проводимости в интервале 10^{-5} – 1 атм.

Общая проводимость $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ составляет $\sim 7.2 \times 10^{-5}$ См/см при 700°C , что практически совпадает со значением, полученным на воздухе методом импедансной спектроскопии (рис. 4а). Таким образом, $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ представляется подходящим соединением для дальнейшего гетероэпителиального легирования с целью увеличения кислород-ионной проводимости.

Исследование поведения чистого гафната неодама $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ методом импедансной спектроскопии показало наличие протонного вклада, в отличие от $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, проявляющего диэлектрические свойства [39, 40].

Таким образом, протонная проводимость в ряду чистых гафнатов со структурой пироксена обнаружена достоверно только у $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, тогда как у $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ присутствие протонной составляющей ниже 440°C требует дальнейших доказательств.

Температурные зависимости проводимости гафнатов $\text{PЗЭ Ln}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) в сухом и влажном воздухе на переменном и постоянном токе

На рис. 6а представлены температурные зависимости проводимости, измеренной методом импедансной спектроскопии, в сухом и влажном воздухе для $\text{Ln}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Учитывая высокую плотность образцов с лантаном и неодимом [39, 40], можно уверенно полагать наличие протонного вклада для $\text{Ln}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) твердых растворов крупных ПЗЭ катионов. Для $\text{La}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ дополнительно были проведены измерения проводимости на постоянном токе в сухой и влажной атмосферах воздуха и азота (рис. 6б, 6в). Оказалось, что в данном случае, в отличие от ранее исследованных чистых гафнатов ПЗЭ, наблюдается превышение проводимости в обеих влажных атмосферах относительно сухих, причем разница между проводимостями выше в азоте, чем на воздухе. Действительно, на воздухе вакансии кислорода, число которых увеличивается за счет легирования, за-

Таблица 5. Энергия активации легированных гафнатов РЗЭ состава $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$

Состав $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$	Атмосфера, (воздух)	Область температур, °С	$E_a (\pm 0.01)$, эВ
La	сухой	400–600	0.77
		600–900	1.04
	влажный	400–600	0.66
		600–900	0.82
Nd	сухой	450–900	1.23
	влажный	450–900	1.12
Sm	сухой	400–900	0.74
	влажный	400–900	0.74
Eu	сухой	400–900	1.14
	влажный	400–900	1.14

действованы в кислородном и протонном переносе. В азотной атмосфере все вакансии заняты в протонном переносе, поэтому разница больше в азоте, чем на воздухе. Протонный вклад сохраняется вплоть до 750°C, согласно импедансным измерениям для $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$ ($Ln = La, Nd$).

Величина энергии активации (табл. 4, 5) для протонной проводимости ниже у твердого раствора $Nd_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$, чем у чистого $Nd_2Hf_2O_7$, и составляет 1.12 против 1.21 эВ соответственно. Твердые растворы $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$ ($Ln = Sm, Eu$) демонстрируют кислород-ионную проводимость. Протонный вклад у них отсутствует. Энергия активации проводимости у $Sm_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$ (0.74 эВ) ниже, чем у чистого $Sm_2Hf_2O_7$ (0.80 эВ), что говорит в пользу увеличения кислород-ионной проводимости при введении вакансий. Следует отметить некоторое выпадение самариевых образцов в обеих сериях гафнатов из общей тенденции поведения исследованных образцов. Такое поведение, по-видимому, связано с отсутствием вклада протонной проводимости в общую ионную проводимость. Для $Eu_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$ (1.14 эВ) и $Eu_2Hf_2O_7$ (1.03 эВ) мы наблюдаем другую тенденцию. Несмотря на введение дополнительных вакансий, присутствие катионов европия, легко меняющих свою валентность при температурах ~800–900°C, а также возможное его вхождение не только в позицию гафния, усложняет общую картину проводимости. Вместе с тем, повышенная проводимость легированного европиевого образ-

ца по сравнению с нелегированным аналогом европия во всем исследованном интервале температур может быть обусловлена влиянием (увеличением) вклада электронной проводимости за счет возможности изменения степени окисления европия от +3 до +2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы методом механической активации с последующим высокотемпературным отжигом синтезированы чистые гафнаты РЗЭ $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$). Проведено исследование транспортных свойств полученных керамик и проведен сравнительный анализ проводимостей чистых и допированных гафнатов РЗЭ $Ln_{2,1}Hf_{1,9}O_{6,95}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$). Наибольшей кислород-ионной проводимостью обладал гафнат гадолиния $Gd_2Hf_2O_7$ ($\sim 1 \times 10^{-3}$ См/см при 700°C), и впервые доказано двумя методами измерения на переменном и постоянном токе, что ее величина близка к проводимости $Gd_2Zr_2O_7$ ($\sim 2 \times 10^{-3}$ См/см при 700°C). Протонная проводимость среди чистых гафнатов была установлена лишь у $Nd_2Hf_2O_7$ во всем исследованном интервале температур и у $Gd_2Hf_2O_7$ при температурах меньших 450°C. Однако наличие протонной проводимости для гафната гадолиния подтверждается только импедансными измерениями. Продemonстрировано, что в ряду $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd$) кислород-ионная проводимость возрас-

тает с уменьшением ионного радиуса лантаноида. Измерения проводимости в зависимости от парциального давления кислорода показали, что $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ обладает широким интервалом кислород-ионной проводимости ($\sim 10^{-18}$ –1 атм при 700, 800°C), а вклад дырочной проводимости на воздухе у него отсутствует, в отличие от $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Легирование лантаноидом в подрешетку гафния привело к увеличению общей проводимости гафнатов лантана, неодима и европия. Среди твердых растворов $\text{Ln}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) протонная проводимость $\sim 8 \times 10^{-5}$ См/см при 700°C была обнаружена у $\text{Ln}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). При уменьшении ионного радиуса протонная проводимость исчезает в случае $\text{Ln}_{2.1}\text{Hf}_{1.9}\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), а кислород-ионная возрастает.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0). Исследование проводимости материалов частично выполнено в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diaz-Guillen, J.A., Fuentes, A.F., Diaz-Guillen, M.R., Almanza, J.M., Santamaria, J., and Leon, C., The effect of homovalent A-site substitutions on the ionic conductivity of pyrochlore-type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *J. Power Sources*, 2009, vol. 186, no. 2, p. 349.
2. Yamamura, H., Nishino, H., Kakinuma, K., and Nomura, K., Electrical conductivity anomaly around fluorite-pyrochlore phase boundary, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, p. 359.
3. Vassen, R., Cao, X., Tietz, F., Basu, D., and Stover, D., Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, p. 2023.
4. Lopez-Cota, F.A., Cepeda-Sanchez, N.M., Diaz-Guillen, J.A., Dura, O.J., Lopez de la Torre, M.A., Maczka, M., Ptak, M., and Fuentes, A.F., Electrical and thermophysical properties of mechanochemically obtained lanthanide hafnates, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2017, p. 1.
<https://doi.org/10.1111/jace.14712>
5. Шляхтина, А.В., Щербакова, Л.Г. Новые твердые электролиты в семействе пироксенов. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 3. [Shlyakhtina, A.V. and Shcherbakova, L.G., New solid electrolytes of the pyrochlore family, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 1.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193512010144>
6. Mullens, B.G., Zhang, Z., Avdeev, M., Brand, H.E.A., Cowie, B.C.C., Muzquiz, M.S., and Kennedy, B.J., Effect of long and short-range disorder on the oxygen ionic conductivity of $\text{Tm}_2(\text{Tm}_{2-x}\text{Yb}_x)\text{O}_{7-x/2}$ “stuffed” pyrochlores, *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, p. 4517.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03363>
7. Mullens, B.G., Zhang, Z., Avdeev, M., Brand, H.E.A., Cowie, B.C.C., Muzquiz, M.S., and Kennedy, B.J., Average and local ordering of $\text{Yb}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Yb}_x)\text{O}_{7-x/2}$ ‘stuffed’ pyrochlores: The development of a robust structural model, *J. Solid State Chem.*, 2021, vol. 302, p. 122412.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122412>
8. Lyskov, N.V., Shchegolikhin, A.N., Stolbov, D.N., Kolbanov, I.V., Gomes, E., Abrantes, J.C.C., and Shlyakhtina, A.V., Study of oxygen-ion conductivity and luminescence in the ZrO_2 – Nd_2O_3 system: impact of local heterogeneity, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 403, p. 139632.
9. Shlyakhtina, A.V., Belov, D.A., Karyagina, O.K., and Shcherbakova, L.G., Ordering processes in Ln_2TiO_5 ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$): The role of thermal history, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 479, p. 6.
10. Шляхтина, А.В., Белов, Д.А., Стефанович, С.Ю., Щербакова, Л.Г. Явления наноструктурирования в кислородпроводящих сложных оксидах тяжелых РЗЭ. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 661. [Shlyakhtina, A.V., Belov, D.A., Stefanovich, S.Y., and Shcherbakova, L.G., Nanostructuring phenomena in oxygen-conducting complex oxides of heavy REE, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 620.]
11. Zvonareva, I., Fu, X.-Z., Medvedev, D., and Shao, Z., Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes, *Energy Environ. Sci.*, 2022, vol. 15, p. 439.
<https://doi.org/10.1039/D1EE03109K>
12. Medvedev, D.A., Current drawbacks of proton-conducting ceramic materials: How to overcome them for real electrochemical purposes, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2021, vol. 32, p. 100549.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100549>
13. Kasyanova, A.V., Radenko, A.O., Lyagaeva, Y.G., and Medvedev, D.A., Lanthanum-Containing Proton-Conducting Electrolytes with Perovskite Structures, *Membr. and Membr. Technol.*, 2021, vol. 3, p. 73.
<https://doi.org/10.1134/S2517751621020050>
14. Hagiwara, T., Yamamura, H., and Nishino, H., Relationship between oxide-ion conductivity and ordering of oxygen vacancy in the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ and Eu) system using high temperature XRD, *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 2011, vol. 8, p. 051020.
15. Xia, X.L., Gao, S., Liu, Z.G., and Ouyang, J.H., The influence of pentavalent Nb substitution for Zr on electrical property of oxide-ion conductor $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 19, p. 5301.

16. Anokhina, I.A., Animitsa, I.E., Voronin, V.I., Vykhodets, V.B., Kurennykh, T.E., Molchanova, N.G., Vylkov, A.I., Dedyukhin, A.E., and Zaikov, Y.P., The structure and electrical properties of lithium doped pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *Ceram. Intern.*, 2021, vol. 47, p. 1949.
17. Sharma, S.K., Mohanty, H.S., Pradhan, D.K., Kumar, A., Shukla, V.K., Singh, F., and Kulriya, P.K., Structural, dielectric and electrical properties of pyrochlore-type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2020, vol. 31, p. 21959.
18. Шляхтина, А.В., Горшков, Н.В., Колбанев, И.В., Шефер, К.И., Касьянова, А.В., Медведев, Д.А. Электрические свойства $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, допированного бериллием. *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 11. С. 1253. [Shlyakhtina, A.V., Gorshkov, N.V., Kolbanov, I.V., Shefer, K.I., Kasyanova, A.V., and Medvedev, D.A., Electrical properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ doped with beryllium, *Neorgan. materialy* (in Russian), 2021, vol. 57, no. 11, p. 1253.] <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110117>
19. Liu, Z.G., Gao, S., Ouyang, J.H., and Xia, X.L., Influence of MoO_3 doping on structure and electrical conductivity of defect fluorite-type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 506, p. 868. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.101>
20. Anithakumari, P., Grover, V., Nandi, C., Bhattacharyya, K., and Tyagi, A.K., Utilizing non-stoichiometry in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: exploring superior ionic conductors, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 97566. <https://doi.org/10.1039/C6RA08722A>
21. Shimura, T., Komori, M., and Iwahara, H., Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86, p. 685.
22. Omata, T. and Otsuka-Yao-Matsuo, S., Electrical properties of proton-conducting Ca^{2+} -doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with a pyrochlore-type structure, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. 252.
23. Omata, T., Ikeda, K., Tokashiki, R., and Otsuka-Yao-Matsuo, S., Proton solubility for $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with a pyrochlore structure doped with a series of alkaline-earth ions, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 167, p. 389.
24. Labrincha, J.A., Frade, J.R., and Marques, F.M.B., Protonic conduction in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – based pyrochlore materials, *Solid State Ionics*, 1997, vol. 99, p. 33.
25. Antonova, E.P., Farlenkov, A.S., Tropin, E.S., Eremin, V.A., Khodimchuk, A.V., and Ananiev, M.V., Oxygen isotope exchange, water uptake and electrical conductivity of Ca-doped lanthanum zirconate, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 306, p. 112.
26. Shlyakhtina, A.V., Abrantes, J.C.C., Gomes, E., Lyskov, N.V., Konysheva, E.Yu., Chernyak, S.A., Kharitonova, E.P., Karyagina, O.K., Kolbanov, I.V., and Shcherbakova, L.G., Evolution of oxygen-ion and proton conductivity in Ca doped $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), located near pyrochlore – fluorite phase boundary, *Materials*, 2019, vol. 12, p. 2452.
27. Eurenus, K.E.J., Ahlberg, E., and Knee, C.S., Role of B-site ion on proton conduction in acceptor-doped $\text{Sm}_2\text{B}_2\text{O}_7 - \delta$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$ and Ce) pyrochlores and C-type compounds, *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, p. 3946. <https://doi.org/10.1039/c0dt01347a>
28. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Konysheva, E.Yu., Chernyak, S.A., Kolbanov, I.V., Vorobieva, G.A., and Shcherbakova, L.G., Gas-tight proton-conducting $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05$) ceramics, *J. Solid State Electrochem.*, 2020, vol. 24, p. 1475. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04574-6>
29. Eurenus, K.E.J., Ahlberg, E., Ahmed, I., Eriksson, S.G., and Knee, C.S., Investigation of proton conductivity in $\text{Sm}_{1.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Sm}_2\text{Ti}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, p. 148.
30. Kiruthika, G.V.M., Govindan Kutty, K.V., and Varadaraju, U.V., Effect of aliovalent ion substitution on the oxide ion conductivity in rare-earth pyrohafnates $\text{RE}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Hf}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{RE}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{RE} = \text{Gd}$ and Nd ; $x = 0, 0.1$, and 0.2), *Solid State Ionics*, 1998, vol. 110, p. 335. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00140-4)
31. Cepeda-Sanchez, N.M., Dias-Guillen, J.A., Macka, M., Amador, U., and Fuentes, A., Mechanochemical synthesis, crystal structure and ion conduction in the $\text{Gd}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ system, *J. Mater. Sci.*, 2017, vol. 52, p. 11933. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1037-2>
32. Cepeda-Sanchez, N.M., Fuentes, A.F., Lopez-Cota, F.A., Rodrigues-Reyes, M., and Dias-Guillen, J.A., Mechanochemical synthesis and electrical properties of $\text{Gd}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ solid electrolytes for their use in SOFC's, *J. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 45, p. 1231. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0828-x>
33. Sardar, S., Kale, G., and Ghadiri, M., Microstructure and impedance spectroscopy of high density holmium hafnate ($\text{Ho}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) from nanoparticulate compacts, *Mater. Sci. Eng. B*, 2021, vol. 265, p. 114989. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114989>
34. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Shchegolikhin, A.N., Kolbanov, I.V., Chernyak, S.A., and Konysheva, E.Yu., Valence state of europium and samarium in $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$) based in oxygen-ion conductors, *Ceram. Internat.*, 2021, vol. 47, p. 26898. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.099>
35. Rejith, R.S., Sam Solomon, Influence of pyrochlore domains on the structure and electrical properties $\text{Gd}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$ energy materials, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 855, p. 157291.
36. Mikušiewicz, M., Migas, D., and Moskal, G., Synthesis and thermal properties of zirconate, hafnate and cerate of samarium, *Surface & Coatings Technol.*, 2018, vol. 354, p. 66. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096>
37. Matovic, B., Maletskic, J., Bucevac, D., Zagorac, J., Fajar, M., Yoshida, K., and Yano, T., Synthesis, characterization and sintering of $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ powders synthesized by solid state displacement reaction at low temperature, *Ceram. Internat.*, 2018, vol. 44, p. 16972. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.138>

38. Mikušiewicz, M., Moskal, G., Migas, D., and Stopyr, M., Thermal diffusivity characterization of europium zirconate, cerate and hafnate, *Ceram. Internat.*, 2019, vol. 45, p. 2760.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.301>
39. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Shchegolikhin, A.N., Chernyak, S.A., Knotko, A.V., Kolbanev, I.V., and Shcherbakova, L.G., Structure evolution, ionic and proton conductivity of solid solutions based on $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, *Ceram. Internat.*, 2020, vol. 46, p. 17383.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.029>
40. Shlyakhtina, A.V., Lyskov, N.V., Nikiforova, G.E., Kasyanova, A.V., Vorobieva, G.A., Kolbanev, I.V., Stolbov, D.N., and Medvedev, D.A., Proton conductivity of $\text{La}_2(\text{Hf}_{2-x}\text{La}_x)\text{O}_{7-x/2}$ “stuffed” pyrochlores, *Appl. Sci.*, 2022, vol. 12, p. 4342.
<https://doi.org/10.3390/app12094342>
41. ZView (Scribner Associates Inc., USA).
42. Shlyakhtina, A.V. and Pigalskiy, K.S., Tolerance factor as the basic criterion in searching for promising oxygen-ion and proton conductors among $\text{Ln}_{2-x}\text{D}_x\text{M}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$; $\text{M} = \text{Sn, Ti, Zr, Hf}$; $\text{D} = \text{Sr, Ca, Mg}$; $x = 0, 0.1$) $3+/4+$ pyrochlores, *Mater. Res. Bull.*, 2019, vol. 116, p. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.021>
43. Kreller, C.R. and Uberuaga, B.P., The role of cation ordering and disordering on mass transport in complex oxides, *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, 2021, vol. 25, p. 100899.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100899>
44. Subramanian, M.A., Aravamudan, G., and Subba Rao, G.V., Oxide pyrochlores—a review, *Progress. Solid State Chem.*, 1983, vol. 15, p. 55.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)