

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 161–168

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 161–168

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-161-168>, EDN: ZQHMWE

Научная статья

УДК 539.23+544.6.018

НОВЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

М. И. Пантюхина^{1✉}, Л. А. Дунюшкина²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Россия, 620108, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Пантюхина Марина Ивановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, marpantuyuhina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7743-1333>

Дунюшкина Лилия Адиевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, dunushkina@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3369-5454>

Аннотация. Проведено допирование катионами Fe^{3+} титаната лантана меди $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0-1$). Построена диаграмма зависимости фактора толерантности от относительной электроотрицательности катионов для всех исследуемых составов. Показано, что все составы лежат в области существования искаженного перовскита. Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа установлена область существования твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$, полученных по керамической технологии, которая составила $0 \leq x \leq 0.4$. Получены температурные зависимости электропроводности для составов из области существования твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$. Предположен ионно-электронный характер их проводимости. Показано, что снижение электронной проводимости с ростом содержания железа обусловлено компенсацией электронных носителей, образующихся при акцепторном допировании.

Ключевые слова: титанат лантана меди, катодный материал, твердооксидный топливный элемент, электронно-ионная проводимость

Благодарности. Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела УрО РАН № 124020600004-7.

Для цитирования: Пантюхина М. И., Дунюшкина Л. А. Новый катодный материал $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ для твердооксидного топливного элемента: синтез и электропроводность // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 161–168. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-161-168>, EDN: ZQHMWE

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

New cathode material $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ for solid oxide fuel cell: Synthesis and electrical conductivity

M. I. Pantyukhina^{1✉}, L. A. Dunushkina¹

¹Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
91 Pervomayskaya St., Yekaterinburg 620990, Russia

²Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
20 Akademicheskaya St., Yekaterinburg 620108, Russia

Marina I. Pantyukhina, marpantuyuhina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7743-1333>

Lylya A. Dunushkina, dunushkina@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3369-5454>

Abstract. Copper lanthanum titanate $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ $x = 0-1$ was doped with Fe^{3+} cations. The diagram of the dependence of the tolerance factor on the relative electronegativity of cations for all studied compositions was represented. It was shown that all the compositions exist in the region of existence of distorted perovskite. X-ray diffraction and X-ray phase analysis methods established the region of existence of solid solutions of $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ obtained by ceramic technology, which was $0 \leq x \leq 0.4$. The temperature dependences of electrical conductivity for the compositions from the region of existence of solid solutions $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ were obtained. The ionic-electronic nature of conductivity was suggested. It was shown that the decrease of electronic conductivity under the increase of iron content was due to the compensation of electronic carriers formed during acceptor doping.

Keywords: copper lanthanum titanate, cathode material, solid oxide fuel cell, electron-ion conductivity

Acknowledgements. The work was carried using using the equipment of the Composition of Substance Shared Center of the Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. This work is performed in the frame of the State Assignment of the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. 124020600004-7.

For citation: Pantyukhina M. I., Dunushkina L. A. New cathode material $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ for solid oxide fuel cell: Synthesis and electrical conductivity. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 161–168 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-161-168>, EDN: ZQHMWE

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

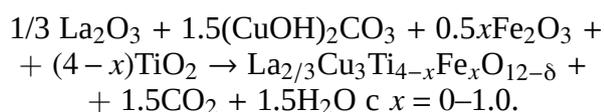
В настоящее время в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), как правило, предлагается использовать сложные оксиды переходных металлов со структурой перовскита [1]. При выборе катиона d-металла, входящего в состав электродного материала, для ТОТЭ важными являются требования термодинамической устойчивости совместно с высокой электропроводностью в окислительной атмосфере. Таким требованиям в большей степени соответствуют перовскиты с катионами 3d-металлов – титана, ванадия, хрома, марганца и молибдена [2].

Большое внимание исследователей обращено к перовскитоподобному титанату кальция меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Известно, что это соединение обладает гигантской диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 10^5$), которая мало изменяется в широкой области температур (100–600 К), и высокой термической стабильностью [3–5]. В связи с вышесказанным этот материал рассматривается как перспективный для современной электроники. Фаза $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ со структурой, идентичной титанату каль-

ция меди, не является типичным перовскитом. Медь в $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ имеет кислородную координацию 8, тогда как у La^{3+} она остается равной 12. Кроме того, из-за различной степени окисления кальция и лантана в А-подрешетке присутствуют структурные катионные вакансии. Такая фаза впервые была получена в работе [6]. Однако большинство работ, например, [6–9], посвящено изучению диэлектрических свойств керамики. Тогда как проводимость фазы $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температурах выше 200°C не была исследована, что было бы интересным с точки зрения ее применимости в качестве катодного материала ТОТЭ. Целью настоящей работы явилось изучение влияния допирования катионами Fe^{3+} на электропроводность $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0-1$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x = 0; 0.05; 0.1; 0.25; 0.3; 0.35; 0.4; 0.45; 0.5; 0.75; 1.0$ проводили по керамической технологии из La_2O_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ч. д. а., Fe_2O_3 ос. ч., и TiO_2 ос. ч., по реакции:



Исходные реагенты предварительно прокаливали при температурах: La_2O_3 – 1200°C , 2 ч, Fe_2O_3 – 650°C , 5 ч, TiO_2 – 500°C , 5 ч. Синтез осуществляли в несколько стадий на воздухе в алундовых тиглях с промежуточной гомогенизацией и прессованием: 300°C 6 ч, 975°C 10 ч, 1000°C 10 ч, 1025°C 10 ч. Последние 3 стадии синтеза проводили в таблетках с засыпкой того же состава. Такой режим синтеза был выбран на основании данных работы [6], но с дополнительным отжигом при 300°C из-за использования малахита в качестве медьсодержащей компоненты, так как температура разложения малахита 200°C .

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) в фильтрованном CuK_α -излучении со скоростью $0.5^\circ/\text{мин}$ в интервале $2\theta = 10-90^\circ$. Анализ фазового состава образцов осуществляли с использованием картотеки PDF2 (JCPDS – Joint committee of powder diffraction standards, 2003).

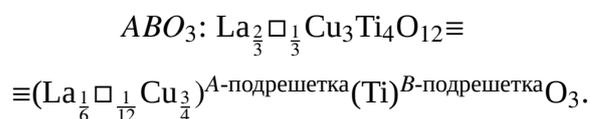
Образцы для измерения проводимости прессовали из порошков в виде параллелепипедов длиной до 16 мм при давлении прессования 2.5 т/см^3 , которые спекали на воздухе при 1050°C в течение 30 часов. Кажущаяся плотность образцов составила 93–96%. Электросопротивление измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с платиновыми электродами с применением автоматизированной установки с длительными изотермическими выдержками в каждой точке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку исследуемое соединение $\text{La}_{0.67}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и твердые растворы на его основе $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ имеют перовскитоподобную кубическую структуру, то целесообразно рассмотреть кри-

сталлохимический параметр – фактор толерантности (t), который был предложен Гольдшмитом. Известно, что для перовскита с кубической сингонией с пространственной группой Pm-3m , например, SrTiO_3 , значение t близко к единице. Величина фактора толерантности находится в пределах $0.72 \leq t \leq 1.06$ [10]. При $t < 0.72$ более стабильной оказывается структура ильменита (FeTiO_3), а при $t > 1$ структура кубического перовскита искажается до гексагональной.

Для расчета фактора толерантности структурную формулу титаната лантана меди и твердых растворов на его основе приводили к типу ABO_3 , например:



Значения t -фактора вычисляли с использованием значений ионных радиусов по Шеннону и Прюиту [11].

Хотя размерные характеристики играют существенную роль при формировании структуры, использование t -критерия недостаточно. Для более всесторонней оценки необходимо принимать во внимание ионно-ковалентный характер связей и электронное строение атомов. Так, в [10] для анализа существования структуры перовскита, пироклора, флюорита и др. было предложено использовать значения отношения электроотрицательностей – χ_A/χ_B . В [10] граница существования перовскитоподобных фаз ABO_3 определялась условием $\chi_A/\chi_B \geq 0.72$, где χ_A – электроотрицательность катионов в A -подрешетке, χ_B – электроотрицательность катионов в B -подрешетке. χ_A/χ_B рассчитывалось с использованием шкалы электроотрицательностей по Олреду – Рохову [12] и с учетом катионных вакансий и кислородной нестехиометрии, связанной с более низкой степенью окисления железа, замещающего титан. Был проведен анализ фактора толерантности и электроотрицательности и построена диаграмма для всех исследованных составов. Из рис. 1

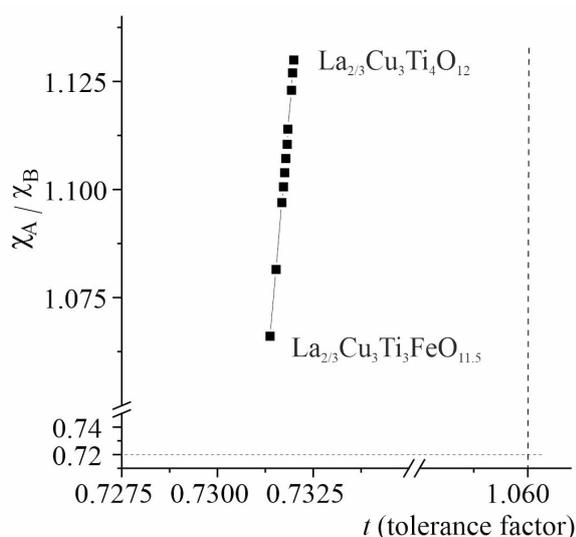


Рис. 1. Диаграмма t (фактор толерантности) – χ_A/χ_B (отношение электроотрицательностей катионов в А- и В-подрешетках) для составов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x = 0-1$

Fig. 1. Diagram t (tolerance factor) – χ_A/χ_B (the ratio of cation electronegativities in the A and B sublattices) for the compositions $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ with $x = 0-1$

видно, что все исследуемые составы лежат в области существования структуры перовскита.

Дифрактограммы исследуемых порошков $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ приведены на рис. 2. Видно, что образцы с $x \leq 0.4$ являются однофазными и имеют кубическую структуру $\text{La}_{0.67}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. При $x > 0.4$ по-

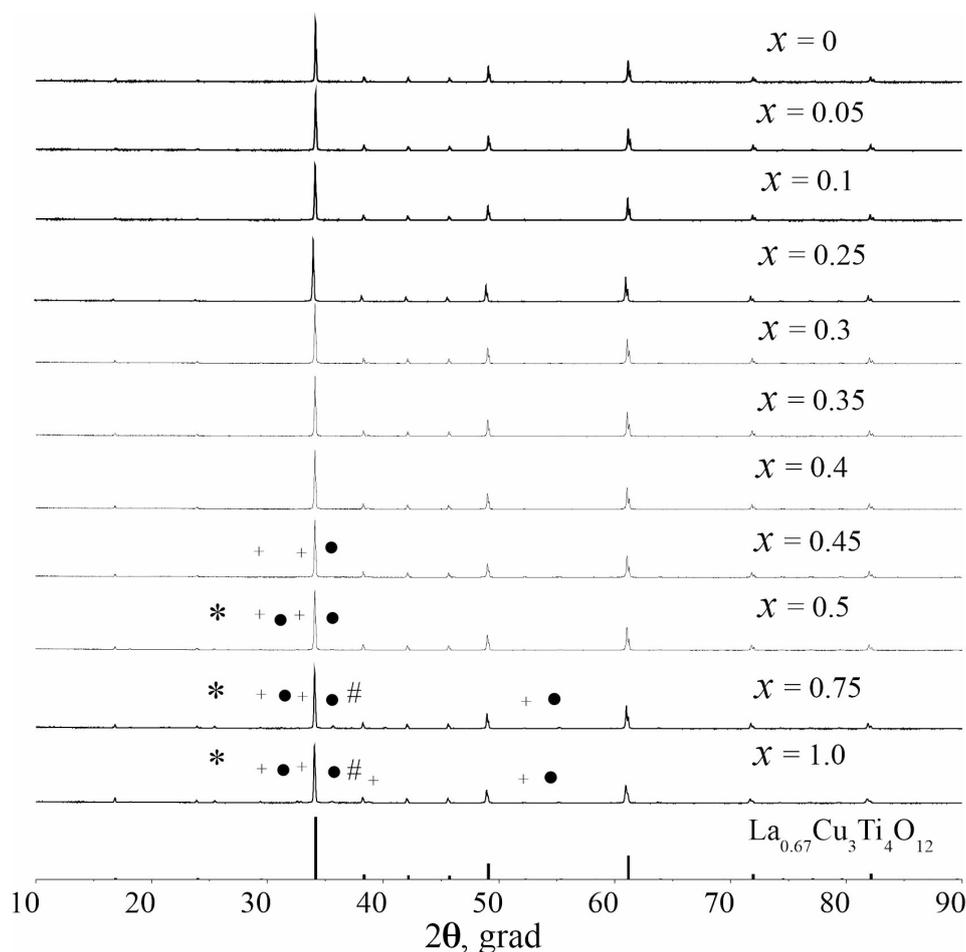


Рис. 2. Дифрактограммы составов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x = 0-1.0$ и штрих-дифрактограмма для стандарта $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ картотеки PDF2 (нижний график). Символами обозначены рефлексы примесных фаз: * – TiO_2 , # – CuO , + – Fe_2TiO_5 , • – CuFeO_2

Fig. 2. The diffraction patterns of $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ compositions with $x = 0-1.0$ and the bar diffraction pattern for the $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ standard from the PDF2 card index (lower graph). The symbols indicate the reflections of impurity phases: * – TiO_2 , # – CuO , + – Fe_2TiO_5 , • – CuFeO_2

являются линии примесных фаз. На основании этого был сделан вывод о границе области существования твердого раствора $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x \leq 0.4$). Для составов из области гомогенности был рассчитан параметр кубической кристаллической решетки. Зависимость параметра решетки от состава твердого раствора приведена на рис. 3. Можно видеть, что с увеличением содержания железа параметр решетки растет, что объясняется более высоким значением ионного радиуса замещающего титан железа: $r(\text{Fe}^{3+}(\text{к. ч.} = 6)) = 0.78 \text{ \AA}$; $r(\text{Ti}^{4+}(\text{к. ч.} = 6)) = 0.605 \text{ \AA}$ [10].

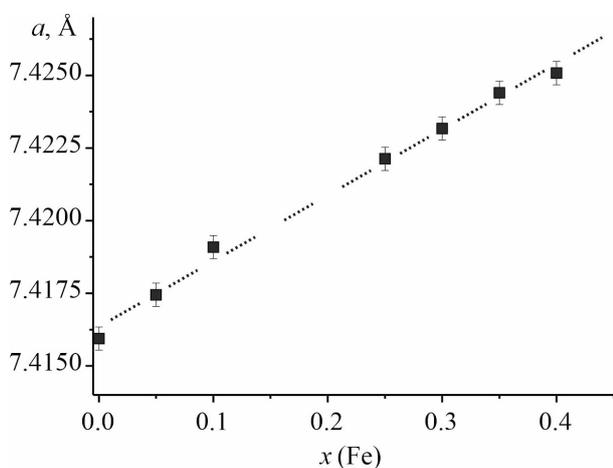


Рис. 3. Зависимость параметра решетки (a) для твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x = 0-0.4$

Fig. 3. The dependence of the lattice parameter (a) for solid solutions of $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ with $x = 0-0.4$

На рис. 4 представлены температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса для недопированного титаната $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и некоторых образцов из области существования твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x \leq 0.4$). В низкотемпературной области ($400-700^\circ\text{C}$) зависимости линеинны, с ростом температуры наблюдается изгиб. С ростом содержания допанта наблюдается снижение проводимости и увеличение энергии активации. Подобная картина наблюдалась в [13] для замещенного железом титаната кальция меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{44x}\text{Fe}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$. Кажущиеся энергии активации проводимости (E_a^*) для низ-

котемпературной области $400-700^\circ\text{C}$ заметно возрастают с ростом содержания железа. E_a^* для недопированного ЛСТО составила 0.168 eV , что соответствует величине энергетического барьера при осуществлении переноса заряда по прыжковому механизму поляронов малого радиуса [14].

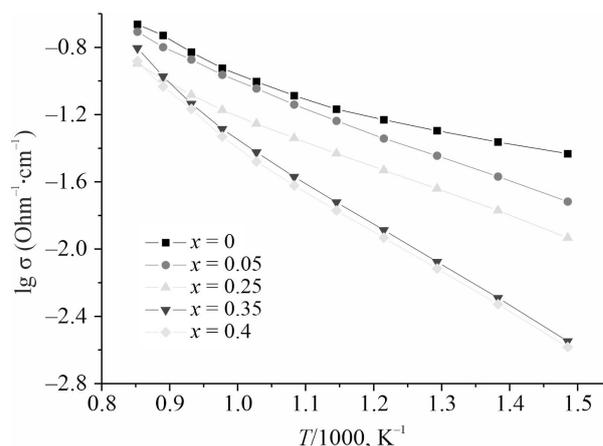
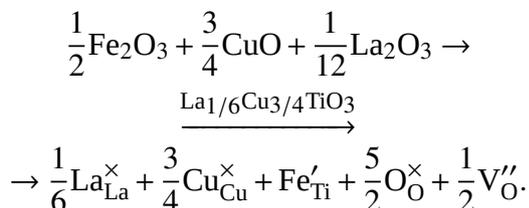


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости для составов твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ с $x = 0-0.4$

Fig. 4. The temperature dependences of conductivity for the compositions of solid solutions $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ with $x = 0-0.4$

Это значение неплохо согласуется с энергией активации проводимости объема зерен ЛСТО, измеренной в работе [6] для низкотемпературного участка. Значения кажущейся энергии активации для составов из области существования твердого раствора $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0-0.4$), возрастают в низкотемпературной области и выходят на насыщение к границе существования твердого раствора с ростом содержания железа (таблица). Тогда как в высокотемпературной области ($900-700^\circ\text{C}$) нет определенной закономерности изменения энергии активации, вероятно, из-за постепенной смены механизма переноса, в котором появляется заметная доля кислород-ионной составляющей. Существование кислород-ионной проводимости было доказано в работе [4] на основании результатов, полученных методами импедансной спектроскопии для изоструктурного титаната кальция меди. Для допированного титаната ланта-

на меди $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ возможное повышение доли кислород-ионного переноса следовало ожидать вследствие замещения титана железом (+3) и образования кислородных вакансий по схеме



Значения кажущейся энергии активации проводимости $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ $x = 0-0.4$ для низкотемпературной области (400–700°C)

The values of the apparent activation energy of conductivity of $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$ $x = 0-0.4$ for the low-temperature region (400–700°C)

Состав	E_a , эВ
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	0.168 ± 0.009
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{11.975}$	0.282 ± 0.003
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{11.875}$	0.293 ± 0.003
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{11.825}$	0.484 ± 0.002
$\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{3.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11.8}$	0.476 ± 0.003

В то время как снижение электронной проводимости, характерной для недопированного титаната [4], с ростом содержания

железа может быть обусловлено компенсацией электронных носителей, имеющих при акцепторном допировании. Недопированный $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ имеет проводимость около 10 мСм при 700°C, что примерно на порядок ниже, чем для применяемых катодных материалов ТОТЭ [15]. Вероятно, донорное допирование (замещение ванадием или ниобием) должно способствовать росту проводимости твердых растворов на основе LLTO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По керамической технологии из оксидов титана, лантана и гидрокарбоната меди (II) был синтезирован однофазный титанат лантана меди $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и твердые растворы на его основе $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$. Установлена область существования твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$, которая составила $0 \leq x \leq 0.4$. Получены температурные зависимости электропроводности для составов из области существования твердых растворов $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12-\delta}$. Предположен ионно-электронный характер их проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhalla A. S., Ruyan Guo, Rustum Roy. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology // Mater. Res. Innov. 2000. Vol. 4, № 1. P. 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>
2. Istomin S. Ya., Lyskov N. V., Mazo G. N., Antipov E. V. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol. 90, № 6. P. 644–676. <https://10.1070/RCR4979>
3. Get'man E. I., Loboda S. N., Sidorkina M. A. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based materials with variable copper content // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. Vol. 54, № 3. P. 346–349. <https://10.1134/S0036023609030024>
4. Zhuk N. A., Nekipelov S. V., Sivkov V. N., Sekushin N. A., Lutoev V. P., Makeev B. A., Koroleva A. V., Fedorova A. V., Koksharova L. A., Ignatova M. M., Korolev R. I. Magnetic and electric properties, ESR, XPS and NEXAFS spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // Ceramics International. 2020. Vol. 46. P. 21410–21420. <https://10.1016/j.ceramint.2020.05.239>
5. Zhuk N. A., Shugurov S. M., Belyy V. A., Makeev B. A., Yermolina M. V., Beznosikov D. S., Koksharova L. A. Thermal stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Simultaneous thermal analysis and high-temperature mass spectrometric study // Ceramics International. 2018. Vol. 44. P. 20841–20844. <https://10.1016/j.ceramint.2018.08.088>
6. Ahmad M. M., Kotb H. M., Joseph C., Kumar Sh., Alshoaibi A. Transport and Dielectric Properties of Mechanosynthesized $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics // Crystals. 2021. Vol. 11. Article number 313. <https://10.3390/cryst11030313>
7. Shri Prakash B., Varma K. B. R. Effect of sintering conditions on the microstructural, dielectric, ferroelectric and varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics belonging to the high and low dielectric constant members of $\text{ACu}_3\text{M}_4\text{O}_{12}$

(A = alkali, alkaline-earth metal, rare-earth metal or vacancy, M = transition metal) family of oxides // *Physica B*. 2008. Vol. 40. P. 2246–2254. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.12.004>

8. Shri Prakash B., Varma K. B. R. Effect of sintering conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: A comparative study // *Physica B*. 2006. Vol. 382. P. 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.03.005>

9. Fu Zh., Nie H., Wei Y., Bo Zhang B., Chang A. Effect of Mn-doping on microstructure and electrical properties of $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 847. Article number 156525. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156525>

10. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество М. : Атомиздат, 1972. 248 с.

11. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallogr.* 1969. Vol. 25, № 3. P. 925–946. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>

12. Химия. Справочное издание / под ред. В. Шестер, К.-Х. Лаутеншлегнер. М. : Химия, 1979. 139 с.

13. Schmidt R., Sinclair D. C. Chapter 1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Ceramics for Capacitor Applications // *Capacitors: Theory of Operation, Behavior and Safety Regulations* / ed. Kristofer N. Muller. Nova Science Publishers Inc., 2013. P. 1–33.

14. Ngamou P. H. T., Bahlawane N. Influence of the Arrangement of the Octahedrally Coordinated Trivalent Cobalt Cations on the Electrical Charge Transport and Surface Reactivity // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 4158–4165. <https://doi.org/10.1021/cm1004642>

15. Istomin S. Ya., Antipov E. V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Russian Chemical Reviews*. 2013. Vol. 82, № 7. P. 686–700. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390>

REFERENCES

1. Bhalla A. S., Ruyan Guo, Rustum Roy. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov.*, 2000, vol. 4, no. 1, pp. 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>

2. Istomin S. Ya., Lyskov N. V., Mazo G. N., Antipov E. V. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells. *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 6, pp. 644–676. <https://10.1070/RCR4979>

3. Get'man E. I., Loboda S. N., Sidorkina M. A. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based materials with variable copper content. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 3, pp. 346–349. <https://10.1134/S0036023609030024>

4. Zhuk N. A., Nekipelov S. V., Sivkov V. N., Sekushin N. A., Lutoev V. P., Makeev B. A., Koroleva A. V., Fedorova A. V., Koksharova L. A., Ignatova M. M., Korolev R. I. Magnetic and electric properties, ESR, XPS and NEXAFS spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, pp. 21410–21420. <https://10.1016/j.ceramint.2020.05.239>

5. Zhuk N. A., Shugurov S. M., Belyy V. A., Makeev B. A., Yermolina M. V., Beznosikov D. S., Koksharova L. A. Thermal stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Simultaneous thermal analysis and high-temperature mass spectrometric study. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 20841–20844. <https://10.1016/j.ceramint.2018.08.088>

6. Ahmad M. M., Kotb H. M., Joseph C., Kumar Sh., Alshoaibi A. Transport and Dielectric Properties of Mechanosynthesized $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics.

Crystals, 2021, vol. 11, article no. 313. <https://10.3390/cryst11030313>

7. Shri Prakash B., Varma K. B. R. Effect of sintering conditions on the microstructural, dielectric, ferroelectric and varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics belonging to the high and low dielectric constant members of $\text{ACu}_3\text{M}_4\text{O}_{12}$ (A = alkali, alkaline-earth metal, rare-earth metal or vacancy, M = transition metal) family of oxides. *Physica B*, 2008, vol. 40, pp. 2246–2254. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.12.004>

8. Shri Prakash B., Varma K. B. R. Effect of sintering conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: A comparative study. *Physica B*, 2006, vol. 382, pp. 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.03.005>

9. Fu Zh., Nie H., Wei Y., Bo Zhang B., Chang A. Effect of Mn-doping on microstructure and electrical properties of $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 847, article no. 156525. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156525>

10. Fesenko E. G. *Semeystvo perovskita i segnetoelektrichestvo* [The perovskite family and ferroelectricity]. Moscow, Atomizdat, 1972. 248 p. (in Russian).

11. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr.*, 1969, vol. 25, no. 3, pp. 925–946. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>

12. *Khimiya. Spravochnoe izdanie. Pod red. V. Shester, K.-H. Lautenschlegner* [Shrster V., Lautenschlegner K.-H., eds. Chemistry. Reference edition]. Moscow, Khimiya, 1979. 139 p. (in Russian).

13. Schmidt R., Sinclair D. C. Chapter 1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Ceramics for Capacitor Applications. In: Kristofer N. Muller, ed. *Capacitors: Theory of Operation, Behavior and Safety Regulations*. Nova Science Publishers Inc., 2013. 2013, pp. 1–33.

14. Ngamou P. H. T., Bahlawane N. Influence of the Arrangement of the Octahedrally Coordinated Trivalent Cobalt Cations on the Electrical Charge Transport

and Surface Reactivity. *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 4158–4165. <https://doi.org/10.1021/cm1004642>

15. Istomin S. Ya., Antipov E. V. Cathode materials based on perovskite-like transition metal oxides for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 7, pp. 686–700. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390>

Поступила в редакцию 13.08.2024; одобрена после рецензирования 20.08.2024; принята к публикации 30.08.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 13.08.2024; approved after reviewing 20.08.2024; accepted for publication 30.08.2024; published 30.09.2024