

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Ge-ЗАМЕЩЕННОГО ИНДАТА БАРИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ, ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ КИСЛОРОДА И ПАРОВ ВОДЫ

Симонова Т.Д., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ухудшение экологической обстановки повышает спрос на экологически чистые и возобновляемые источники энергии, в том числе, активно развивается водородная энергетика. Для создания твердооксидных топливных элементов требуются электролиты с высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью. Среди протон-проводящих сложных оксидов известен индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита. Кислородные вакансии в его структуре упорядочены, что ухудшает электрические свойства. Различные типы замещения позволяют стабилизировать разупорядоченное расположение вакансий и улучшить проводимость. Одним из вариантов является введение неметаллического элемента в катионную подрешетку индия – оксоанионное замещение.

В данной работе исследованы твердые растворы состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}(\text{GeO}_4)_x\text{O}_{5-7x/2}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$), синтез которых осуществляли твердофазным методом. По данным рентгенофазового анализа (XRD-7000 Maxima, Shimadzu, Япония) установлено, что образцы получены однофазными, при увеличении содержания Ge и снижения концентрации вакансий кислорода стабилизируется сначала тетрагональная ($x=0.1$), а затем кубическая структура типа перовскита ($x=0.2$). Методом термогравиметрии (STA 409 PC Luxx, Netzsch, Германия) доказано, что образцы способны к диссоциативному внедрению паров воды.

Электропроводность измерена методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100 Гц – 1 МГц в интервале температур 300–900 °С в атмосферах воздуха и азота различной влажности ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-5}$ атм – сухо; $p_{\text{H}_2\text{O}}=1 \cdot 10^{-2}$ атм – влажно). Для состава с $x=0.1$ получены зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода ($p_{\text{O}_2} = 0.21 - 10^{-16}$ атм) в сухих и влажных условиях.

Из анализа полученных зависимостей установлено, что на воздухе электропроводность образцов является смешанной ионно-дырочной. В сухой атмосфере ионный вклад определяется переносом ионов кислорода, рассчитанные числа переноса ионов кислорода при температурах 500–900 °С варьируются в интервале от 0.2 до 0.9. Для всех образцов характерен рост общей электропроводности во влажной атмосфере воздуха и азота по сравнению с сухой, что объясняется ростом как величины, так и вклада ионной проводимости из-за появления протонного переноса. Показано, что замещение части позиций индия на германий приводит к значительному улучшению электрических свойств, электропроводность возрастает на 1–2 порядка величины из-за стабилизации разупорядоченной структуры и увеличения подвижности носителей как кислородно-ионных, так и протонных. Наиболее проводящим является образец с $x=0.2$.