

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДАТА-АЛЮМИНАТА И СКАНДАТА-АЛЮМИНАТА БАРИЯ С БЛОЧНО-СЛОЕВЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ ПРИ ИЗОВАЛЕНТНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ПОЗИЦИЙ АЛЮМИНИЯ НА ИОНЫ ГАЛЛИЯ

Пикалова А.А., Селищев М.М., Кочетова Н.А.

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

Разработка материалов, оптимальных для использования в качестве протонпроводящих мембран топливных элементов, является важнейшей задачей для развития водородной энергетики. Исследователями ведется активный поиск перспективных протонных электролитов среди различных структурных классов сложных оксидов. Помимо подробно изученных простых и двойных перовскитов, актуальность приобретают объекты с блочным типом структуры.

Сложные оксиды состава $Ba_7M_6Al_2O_{19}$, где ($M=Sc^{3+}, In^{3+}$), состоят из структурных блоков $\beta-Ba_2MAIO_5$ и $Ba_3M_4O_9$ и относятся к классу гексагональных перовскитов. В блоке $\beta-Ba_2MAIO_5$ присутствуют структурные вакансии кислорода, что способствует взаимодействию оксида с парами воды и проявлению протонной проводимости. Оптимизация блочной структуры с когерентно сросшимися блоками путем изовалентного замещения позволяет улучшить электротранспортные свойства и создать более эффективные и термически устойчивые материалы.

В настоящей работе изучены галлий-замещенные твёрдые растворы состава $Ba_7M_6Al_{1.9}Ga_{0.1}O_{19}$ ($M=Sc^{3+}, In^{3+}$). Образцы получены по растворной технологии глицерин-цитрат-нитратным методом синтеза с финальной стадией отжига при температурах 1150 °С ($M=In^{3+}$) и 1600 °С ($M=Sc^{3+}$). Определено количество внедряемой воды в структуры оксидов с помощью ТГ-анализа. Результаты показали увеличение степени гидратации по сравнению с матричными фазами. Измерение электропроводности осуществлено в температурных интервалах 300–900 °С (для образца с $M=In^{3+}$) и 300–1100 °С (для образца с $M=Sc^{3+}$) методом электрохимического импеданса в атмосферах сухого ($p_{H_2O}=3 \cdot 10^{-4}$ атм.) и влажного ($p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) воздуха и азота, а также при варьировании парциального давления кислорода $p_{O_2}=0.21-10^{-16}$ атм. Анализ полученных данных и дифференциация электропроводности на парциальные вклады показал, что на воздухе образцы являются смешанными ионно-дырочными проводниками, во влажной атмосфере ионный вклад обусловлен переносом ионов кислорода и протонов, ниже 500 °С протонная проводимость становится доминирующей. При замещении части Al^{3+} на Ga^{3+} величина общей электропроводности незначительно повышается. Sc-содержащий образец имеет более высокую проводимость по сравнению с In-содержащим, при 440 °С общая проводимость во влажном воздухе составляет $\sim 2.06 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда и правительства Свердловской области № 24-13-20026.