

Si-ЗАМЕЩЕННЫЙ ИНДАТ-АЛЮМИНАТ БАРИЯ С БЛОЧНЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА*Глинский Н.Н., Корона Д.В., Кочетова Н.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Применение сложнооксидных электролитов в водородной энергетике в качестве протонпроводящих мембран требует наличия у данных материалов высокой протонной проводимости. Одним из перспективных сложных оксидов является $Ba_7In_6Al_2O_{19}$, имеющий блочную структуру гексагонального перовскита. Наличие структурных вакансий кислорода обуславливает его кислородно-ионную проводимость в сухой и протонную проводимость во влажной атмосфере. В целях улучшения свойств можно применять различные типы замещения, например, введение в Al-позиции атомов неметаллического элемента – кремния, что по сути является замещением катионных полиэдров на оксоанионные группировки (оксоанионное допирование). Замещение может привести к оптимизации блочной структуры и улучшить электротранспортные свойства материала.

В настоящей работе образец состава $Ba_7In_6Al_{1.9}Si_{0.1}O_{19.1}$ был получен модифицированным методом Печини из исходных веществ квалификации ос.ч.: $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, SiO_2 , In_2O_3 , HNO_3 (к). Ионы Ba^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} в рабочем растворе находились в виде нитратов, в качестве органических реагентов использовали глицерин и лимонную кислоту. Кремний вводили как SiO_2 на этапе образования геля, до процесса пиролиза. Полученный после пиролиза полупродукт был перетерт в этаноле и дополнительно отожжен при 1200 °С в течение 24 часов. По данным рентгенофазового анализа (XRD-7000 Maxima, Shimadzu, Япония), образец описывался гексагональной структурой (пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами элементарной ячейки: $a=5.971(0)$ Å, $c=38.148(1)$ Å.

Установили, используя метод термогравиметрии (STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия), что образец способен к диссоциативному внедрению молекул воды в структуру в количествах ~1.1 моль на формульную единицу вещества. Основное удаление воды наблюдается в интервалах температур 300 – 500 °С.

Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса (Z-1000P, Elins, Россия) в частотном диапазоне 100 Гц – 1 МГц в интервале температур 300–900 °С в атмосферах сухого/влажного воздуха. Обнаружено, что электропроводность возрастает во влажной атмосфере по сравнению с сухой из-за появления протонного переноса. Частичное замещение алюминия на атомы кремния в структуре сложного оксида $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ приводит к заметному повышению значений общей электропроводности как в сухой, так и во влажной атмосферах, что можно связать с увеличением подвижности ионных носителей тока при увеличении объема элементарной ячейки.

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