

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОЛЬФРАМАТОВ ПРАЗЕОДИМА

$\text{Pr}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x}$ ($x=0,5; 0,75; 1; 1,25$)

Партин Г.С., Корона Д.В.

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

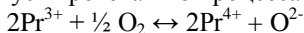
Предполагается, что фазы на основе $\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$ имеют повышенную устойчивость к кислотным газам по аналогии с ранее изученными фазами из области $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21} \dots \text{La}_6\text{WO}_{12}$, следовательно, они могут быть предложены для исследования в качестве смешанных электронно-протонных проводников. Подобные проводники применяются в качестве селективно проницаемых для водорода мембран, а также как активизирующие добавки для снижения электродного сопротивления.

В данной работе исследована электропроводность керамических образцов состава $\text{Pr}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x}$: $x=0,5$ ($\text{Pr}_{5,5}\text{W}$); $x=0,75$ ($\text{Pr}_{5,25}\text{W}$); $x=1$ (Pr_5W), $x=1,25$ ($\text{Pr}_{4,75}\text{W}$), полученных твердофазным синтезом. Однофазными являются только $\text{Pr}_{5,25}\text{W}$ и $\text{Pr}_{5,5}\text{W}$. Вольфрамат празеодима обладает близкой к $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{11,25}$ структурой двойного дефектного флюорита со структурными вакансиями кислорода. Величина электропроводности наиболее проводящего образца $\text{Pr}_{5,5}\text{W}$ при 600°C составляет около 3×10^{-3} См/см (в 3 раза выше, чем протонная проводимость $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{10,25}$, [1]). Электропроводность $\text{Pr}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x}$ преимущественно дырочная, на что указывает характерное для полупроводника р-типа возрастание электропроводности с ростом PO_2 . Вклад ионной проводимости составляет при 600°C около 1 %. Электропроводность вольфраматов празеодима в основном определяется конкуренцией двух процессов: внедрением кислорода и внедрением воды в структурные вакансии кислорода, причем доминирующим является первый процесс (в отличие от $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x}$, для которых доминирует внедрение воды).

Электропроводность всех образцов во влажном воздухе ($\text{P(H}_2\text{O)}=3 \times 10^{-2}$ атм) при температуре от 600 до 400°C заметно снижается, по сравнению с зависимостью, измеренной в сухом воздухе ($\text{P(H}_2\text{O)}=10^{-4}$ атм). Рост протонной проводимости (образование протонов H_i^+ происходит за счет внедрения паров воды на место вакансий кислорода) и снижение дырочной (образование дырок h^+ происходит за счет взаимодействия кислородных вакансий с кислородом) приводит к снижению общей проводимости, так как протоны менее подвижны, чем дырки.

Также это подтверждается ростом объемной составляющей сопротивления на импедансных кривых.

Из термогравиметрических данных следует, что увеличение давления кислорода на 3 порядка вызывает значительное увеличение прироста массы образцов (с 0,8% до 0,17% при 200 °С). Таким образом, можно предположить связь основного прироста массы с поглощением O₂, что также способствует протеканию процесса окисления Pr³⁺:



Данные термогравиметрии согласуются с результатами измерений электропроводности, так как показывают заметное влияние на массу и, соответственно, на стехиометрию образцов парциального давления O₂. Так, среднее значение температуры протекания реакции поглощения кислорода образцами, определенное из термогравиметрических кривых, составляет 520 °С. Оно близко к температурам, при которых происходит отклонение от линейности температурных зависимостей электропроводности.

I. Magraso A., Polfus J. M., Frontera C. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 1762.

ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ SrTiO₃—In₂O₃(ИЛИ TiO₂) И ZrO₂(ИЛИ NaLaW₂O₈)—WO₃

Партин Г.С., Плетенев К.А., Корона Д.В.

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

Известно, что для системы {(100%-x)CaWO₄-xWO₃} наблюдается эффект возрастания ионных чисел переноса при добавлении к CaWO₄ 1-10 мол.% WO₃ [1]. При этом важно, что каждая из составляющих композитной системы не обладает значительной ионной проводимостью.

В данной работе исследованы композиты типа «оксидный диэлектрик (моноклин. ZrO₂, SrTiO₃), либо оксидный полупроводник р-типа с низкой проводимостью NaLaW₂O₈) – оксидный полупроводник n-типа (WO₃, TiO₂, In₂O₃)». Композитные системы {(100%-x) NaLaW₂O₈-xWO₃}; {(100%-x)ZrO₂-xWO₃}; {(100%-x)SrTiO₃-xIn₂O₃}; {(100%-x)SrTiO₃-xTiO₂} получены твердофазным методом и охарактеризованы методом РФА.