

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ Si-ДОПИРОВАННОГО ИНДАТА БАРИЯ И СИЛИКАТА БАРИЯ

Канакина С.А., Алябышева И.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Svetlana.Kanakina@urfu.me

Аннотация. Исследованы фазовый состав и электрические свойства образцов в системе на основе допированного кремнием индата бария и силиката бария. Настоящая работа представляет собой пример одновременного гомогенного и гетерогенного допирования как способ улучшения свойств твердых электролитов, в частности, кислород-ионного и протонного проводника $Ba_2In_2O_5$. Образцы в системе $(1-x)Ba_2In_{1.8}Si_{0.2}O_{5.1} \cdot xBa_2SiO_4$ ($x = 0.0, 0.1, 1.0$) были получены твердофазным методом. Данными рентгенофазового анализа подтвержден их фазовый состав: образец с $x=0.1$ представляет собой композит, содержащий твёрдый раствор на основе индата бария и ортосиликат бария. Исследованы электрические свойства образцов, обработанных при температуре 1300 °С. Показано, что существенного изменения проводимости твердого раствора при введении фазы силиката бария не наблюдается, при этом относительная плотность композиционной керамики увеличивается с 80 до 90 %.

Ключевые слова: индат бария, оксоанионное допирование, композиционные твердые электролиты, кислородно-ионная проводимость, протонная проводимость.

PHASE COMPOSITION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SAMPLES BASED ON Si-DOPED BARIUM INDATE AND BARIUM SILICATE

Kanakina S.A., Alyabysheva I.V., Kochetova N.A.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Abstract. The phase composition and electrical properties of samples in the system based on silicon-doped barium indate and barium silicate were investigated. The present work is an example of simultaneous homogeneous and heterogeneous doping as a way to improve the properties of solid electrolytes, in particular oxygen-ion and proton conductor. The samples in the system $(1-x)Ba_2In_{1.8}Si_{0.2}O_{5.1} \cdot xBa_2SiO_4$ ($x = 0.0, 0.1, 1.0$) were obtained by solid-phase method. The data of X-ray phase analysis confirmed their phase composition: the sample with $x=0.1$ represent a composite containing a solid solution based on barium indate and barium orthosilicate. The electrical properties of the samples treated at 1300 °C were investigated. It is

shown that there is no significant change in the conductivity of the solid solution with the introduction of barium silicate phase, while the relative density of the composite ceramics increases from 80 to 90%.

Key words barium indate, oxyanion doping, composite solid electrolytes, oxygen-ion conductivity, proton conductivity.

В настоящее время топливные элементы, газовые датчики, приборы дозированной подачи газов и др. являются широко востребованными и используются в научной, производственной и бытовой аппаратуре. Сложнооксидные материалы, обладающие высокой ионной проводимостью, представляют значительный интерес для электрохимии, в связи с этим активно ведется поиск и разработка новых материалов с улучшенными свойствами.

Объектами многих исследований являются производные от сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [1-3]. Индат бария со структурой браунмиллерита содержит большое количество упорядоченных кислородных вакансий. Однако высокие значения проводимости достигаются для него выше 930°C , когда вакансии распределяются статистически. Стабилизировать разупорядоченное состояние кислородных вакансий до низких температур можно путем гомогенного и гетерогенного допирования.

Ранее было показано, что при замещении позиций In^{+3} на Si^{+4} наблюдается стабилизация кубической симметрии и значительное повышение проводимости, но в системе $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{5+x/2}$ область гомогенности ограничивалась значением $x \leq 0.2$ [2].

Целью настоящей работы стало получение, рентгенофазовая аттестация и изучение электрических свойств образцов в системе на основе Si-допированного индата бария за границей области гомогенности.

Синтез индивидуальных фаз и получение композитов осуществляли твердофазным методом *in situ* из предварительно обработанных исходных веществ BaCO_3 , In_2O_3 и SiO_2 (ос.ч.). Данными рентгенофазового анализа подтвержден фазовый состав полученных образцов: при $x=0.0$ образуется твердый раствор $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{5.1}$ с кубической симметрией ($a = 4.219(7) \text{ \AA}$, пр. гр. *Pm3m*); при $x=1.0$ образец соответствует силикату бария Ba_2SiO_4 с орторомбической структурой ($a = 5.809(9) \text{ \AA}$, $b = 10.209(3) \text{ \AA}$, $c = 7.503(5) \text{ \AA}$, пр. гр. *Pmcn*). Полученные данные хорошо согласуются с литературными [2, 4]. При $x=0.1$ образец представляет собой композит, содержащий две описанные выше фазы.

Электропроводность образцов, обработанных при температуре 1300°C , измеряли методом электрохимического импеданса в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажной ($p\text{H}_2\text{O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) атмосферах.

Значения величины электропроводности композитов и твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{5.1}$ очень близки (см. рисунок), при добавлении 10 мол.% фазы Ba_2SiO_4 существенного изменения проводимости в сухой атмосфере не наблюдается. Проводимость силиката бария имеет низкие значения ($\sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), близкие к порогу чувствительности прибора, поэтому на графике виден лишь фрагмент температурной зависимости проводимости образца Ba_2SiO_4 . Общая электропроводность в атмосфере влажного воздуха возрастает при температурах ниже 500 °С. Наблюдается существенное влияние влажности на электропроводность образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{5.1}$ при температуре 300 °С (1.5 порядка величины), тогда как для композита разница между значениями проводимости в сухой и влажной атмосфере составляет ~ 0.7 порядка величины. Для понимания природы этого явления необходимы дальнейшие исследования. Для всех образцов были рассчитаны значения относительной плотности полученной керамики. Установлено, что введение 10 мол.% ортосиликата бария способствует увеличению плотности керамики с 80 до 90%.

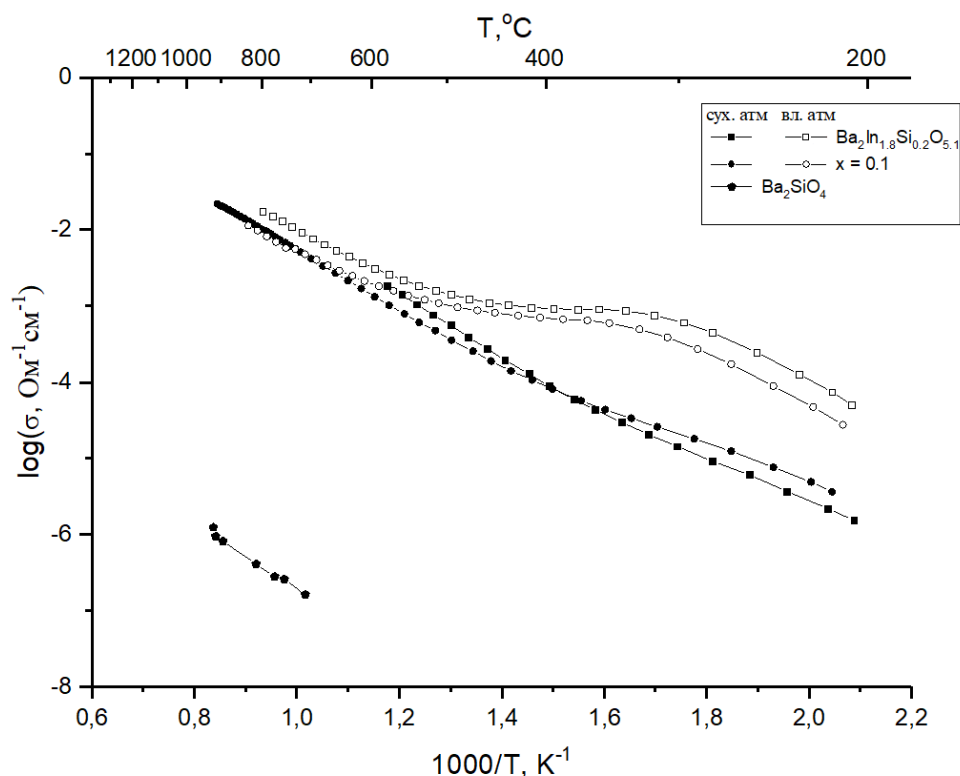


Рисунок – Температурная зависимость общей электропроводности для индивидуальных фаз и композита $0.9\text{Ba}_2\text{In}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{5.1} \cdot 0.1\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

Таким образом, при несущественном снижении проводимости в области температур от 800 °С до 400 °С, введение 10 мол.% ортосиликата бария приводит к увеличению плотности композиционной керамики до 90 %, что очень важно для практического применения.

Работа выполнена при поддержке госзадания АААА-А20-120061990010-7.

Библиографический список

1. Yamamura H., Hamazaki H., Kakinuma K., Mori T., Haneda H. Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid-solutions system $Ba_2(In,M)_2O_5$ (M=Ga, Al) // J. Korean Phys. Soc. – 1999. – V. 35. – P. 200–204.
2. Shin J. F., Apperley D. C., Slater P. R. Silicon Doping in $Ba_2In_2O_5$: Example of a Beneficial Effect of Silicon Incorporation on Oxide Ion/Proton Conductivity // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 22. – P. 5945–5948.
3. Алябышева И. В., Кочетова Н. А., Матвеев Е. С., Балдина Л. И., Анимица И. Е. Стабилизация разупорядоченной структурной модификации индата бария методом гетерогенного допирования // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т.81. – № 3. – С.412–414.
4. Uchikawa H., Tsukiyama K. Indexing of the Powder X-ray Diffraction Patterns and Precise Determination of the Crystal Structure of Ba_2SiO_4 // Journal of the Ceramic Association. – 1965. – V.73(837). – P. 106–110.