

*П. В. Черемисина, Е. В. Абакумова, А. О. Бедарькова, Н. А. Тарасова,
И. Е. Анимица*

Уральский федеральный университет

e-mail: pv.cheremisina@urfu.ru

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ИЗОВАЛЕНТНО-ДОПИРОВАННЫХ $BaLa_{0,9}M_{0,1}InO_4$ ($M = Nd, Gd$) И $BaLaIn_{0,9}M_{0,1}O_4$ ($M = Sc, Y$)

Развитие водородной энергетики включает в себя разработку и создание различных электрохимических устройств. Среди них особое место занимают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), для работы которых необходимо создание новых материалов, характеризующихся комплексом функциональных свойств. В частности, сложных оксидов, обладающих высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, выступающих в качестве материала электролита.

Использование протонных проводников в ТОТЭ, в отличие от кислородно-ионных проводников, позволяет понизить рабочую температуру и повысить эффективность ТОТЭ. Так как большинство протонпроводящих сложных оксидов характеризуются структурой перовскита ABO_3 или производной от нее, это делает блочно-слоевые сложные оксиды со структурой Раддлесдена – Поппера перспективными с точки зрения изучения их в качестве протонных проводников.

До недавнего времени в аспекте ионного переноса соединения со структурой Раддлесдена – Поппера изучались только как кислородно-ионные проводники. Однако в течение последних лет была показана возможность протонного переноса в этих соединениях, в том числе в составах на основе $BaLaInO_4$.

В структуре слоистых перовскитов $AA'BO_4$ чередование слоев соли $[AO]$ и слоев перовскита $[A'BO_3]$ приводит к появлению в структуре межслоевого пространства.

При обработке во влажной атмосфере в структуре данных фаз формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости.

Было установлено, что при температурах ниже 500 °С во влажной атмосфере фазы на основе BaLaInO_4 демонстрируют протонный перенос $> 95 \%$, а допирование катионных подрешеток La и In приводит к росту значений электропроводности. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в частности влияние природы допанта на количество поглощаемой воды, на настоящий момент еще не установлены.

Целью данной работы было установить влияние допанта на значение проводимости.

Введение в подрешетку La^{3+} (A'-подрешетка) ионов Nd^{3+} и Gd^{3+} с меньшими ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,216 \text{ \AA}$, $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,163 \text{ \AA}$, $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0,938 \text{ \AA}$) радиусами и большими значениями электроотрицательности привело к увеличению параметров элементарной ячейки, что можно объяснить дополнительными эффектами отталкивания.

Подрешетку In^{3+} (B-подрешетка) изовалентно допировали ионами Sc^{3+} и Y^{3+} ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,745 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,90 \text{ \AA}$). Это также привело к увеличению параметров элементарной ячейки.

Электрические свойства были исследованы методом импедансной спектроскопии. Были рассчитаны значения электропроводности.

Для всех допированных образцов значения электропроводности наблюдались выше, чем для BaLaInO_4 .

Таким образом, было показано, что допирование сложного оксида BaLaInO_4 редкоземельными элементами приводит к увеличению межслоевого пространства, вследствие чего возрастает протонная проводимость.