

Список источников

1. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / отв. ред. В. А. Садыков. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.
2. Ozawa M., Kimura M., Isogai A. Thermal stability and characterization of γ - Al_2O_3 modified by rare earths // J. Less-Common Metals. 1990. Vol. 162, № 2. P. 297–308.

Ионный, электронный и дырочный перенос в иттрий-допированном станнате бария

Г. Н. Старостин, И. А. Звонарева,
М. Т. Акопян, Д. А. Медведев

¹Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина

Поиск новых оксидных материалов с выраженным протонным транспортом является важным аспектом для создания электрохимических устройств, способных конвертировать энергию с высокой эффективностью. В качестве наиболее перспективных электролитов для таких устройств считаются протонопроводящие оксиды на основе $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$. Однако соединения на основе цератов-цирконатов бария не лишены недостатков. Высокое зернограничное сопротивление цирконатов, а также химическая нестабильность цератов бария по отношению к $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ являются основными факторами, препятствующими их широкому распространению [1]. Материалы на основе станната бария формируют относительно новый класс протонпроводящих соединений, которые выступают альтернативой устоявшимся электролитам на основе $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$. Настоящая работа посвящена изучению транспортных свойств Y-допированного станната бария.

Порошки состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) были синтезированы классическим твердофазным методом из карбоната бария (BaCO_3), четырехвалентного оксида олова (SnO_2) и оксида иттрия (Y_2O_3) при

температуре 1200 °С 5 ч. Затем порошки измельчали с добавлением 0,5 масс. % оксида меди (CuO) в качестве спекающей добавки и прессовали при давлении 140 МПа. Спекание керамики происходило на воздухе при 1500 °С 5 ч. Измерения общей проводимости при различных парциальных давлениях кислорода были проведены четырехзондовым методом в ячейке из YSZ, оборудованной электрохимическим кислородным насосом.

Опираясь на полученные зависимости (рис. 1), представляется возможным разделить общую проводимость на парциальные составляющие. Для слабо ($x = 0,1$) и сильно ($x = 0,4$) допированных образцов в окислительной области наблюдается уменьшение общей проводимости при снижении pO_2 (рис. 1 а, б). Такое поведение с характерным наклоном $1/4$ указывает на доминирование дырочной проводимости (p -тип). В области промежуточных значений pO_2 ($-12 \leq \log pO_2 \leq -6$) зависимости выходят на плато, что позволяет отнести эти значения проводимости к ионной (значения ионных проводимостей указаны на рис. 1 а, б). В восстановительных условиях ($\log pO_2 \leq -12$) материалы ведут себя по-разному: для составов с низким содержанием акцепторной примеси ($x = 0,1$) проводимость растет наряду с уменьшением pO_2 только в высокотемпературном диапазоне 800–900 °С, чего не наблюдается для сильно легированного образца ($x = 0,4$). Такой вид зависимости с наклоном $-1/4$ указывает на доминирование электронной проводимости (n -тип) при низких pO_2 .

Наиболее вероятно, что в станнатах существуют не только свободные, но и локализованные электроны, поскольку процесс десорбции кислорода может происходить при восстановлении Sn^{4+} до Sn^{2+} с характерным наклоном общей проводимости $-1/2$, что и наблюдается для $x = 0,1$ в восстановительной области при 900 °С.

Стоит отметить, что наблюдается небольшое снижение общей проводимости в восстановительных областях ($-18 \leq \log pO_2 \leq -15$) для сильно легированных станнатов. Это типичное поведение для протонпроводящих оксидов, поскольку водяной пар, присутствующий в атмосфере источника, начинает разлагаться в сильно восстановительных условиях по равновесным причинам, согласно уравнению:



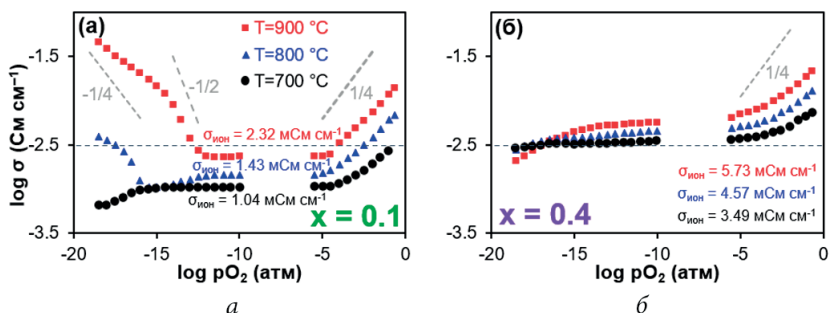


Рис. 1. Электрические свойства керамических материалов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$: зависимости общей проводимости от парциального давления кислорода при различных температурах. Значение $p\text{H}_2\text{O}$ было установлено на уровне 0,03 атм. $^\circ\text{C}$

В результате общая проводимость протонпроводящих материалов имеет тенденцию к снижению из-за уменьшения протонной составляющей ($\sigma_{\text{H}} \sim (p\text{H}_2\text{O})^{1/2}$).

Транспортные свойства материалов на основе BaSnO_3 значительно отличаются от традиционных пар на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 , что можно объяснить уникальными особенностями ионов олова. Преобладает либо ярко выраженный электронный транспорт n - и p -типа (при низких x), либо ионный транспорт (при высоких x) в зависимости от состава. Другими словами, допирование иттрием улучшает транспортные характеристики, включая более высокую ионную проводимость и более широкую границу электролитической области.

Список источников

Медведев Д. А., Мурашкина А. А. BaCeO_3 : Materials development, properties and application // Progress in Materials Science. 2014. № 60. P. 72–129.