

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**СОСТАВА $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ ($x = 0,85; 1,01; 1,17; 1,33$)**

© Г. С. Партин, Д. В. Корона, А. Я. Нейман, 2013

Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия, gpartin@yandex.ru

Высокотемпературные протонные твердые электролиты на основе сложных оксидов являются перспективными материалами. Они могут применяться в качестве электролита топливных элементов, датчиков водорода и воды или в катализаторах окислительной сшивки метана.

В данной работе объектами исследования являются вольфраматы лантана состава $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ ($x = 0,85; 1,01; 1,17; 1,33$), имеющие структурный тип $\text{Y}_{28}\text{Re}_4\text{O}_{56}$, двойного флюорита со структурными вакансиями в кислородной подрешетке. Данный класс соединений по литературным данным обладает хорошими транспортными свойствами и химической устойчивостью, что дает возможность предполагать перспективность их применения в технических устройствах.

Для синтеза новых протонных проводников с более высокими характеристиками важно решить задачи, связанные с изучением особенностей состава и структуры, определяющих величину протонной проводимости и устойчивость к гидролизу.

Фазы состава $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ ($x=0,85; 1,01; 1,17; 1,33$) получены твердофазным синтезом по стандартной керамической технологии. Фазовый состав керамики установлен методом РФА (ДРОН-4, излучение $\text{Cu}(K_\alpha)$, интервал углов $2\theta = 5-80^\circ$). По результатам РФА можно сделать вывод о монотонном увеличении параметра решетки при замещении W^{6+} ($r = 0,060$ нм) на La^{3+} ($r = 0,103$ нм). Измерения температурной зависимости проводимости проводились двухконтактным методом на переменном токе в интервале частот 100 Гц – 1 МГц с помощью виртуального импедансметра ИПИ-1 в сухой и влажной атмосфере.

Сравнение температурных зависимостей проводимости и энергий активации фаз указывает на рост величины объемной проводимости с увеличением содержания лантана и структурных вакансий кислорода. Объемная проводимость всех фаз при температуре ниже 600°C во влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O}=10^{-2}$ атм) выше, чем в сухой ($\lg p\text{H}_2\text{O}=10^{-4}$ атм) из-за захвата воды и заполнения структурных вакансий гидроксильными ионами (образование межузельных протонов). Так как протоны обладают более высокой подвижностью, чем кислородные ионы, то закономерно возрастает и электропроводность.

Проведены измерения зависимости проводимости от парциального давления кислорода в интервале $p(\text{O}_2) 10^{-18} \dots 0,21$ атм, в интервале температур $900-550^\circ\text{C}$. Установлено, что проводимость при $p(\text{O}_2) > 10^{-5}$ является смешанной ионно-дырочной.

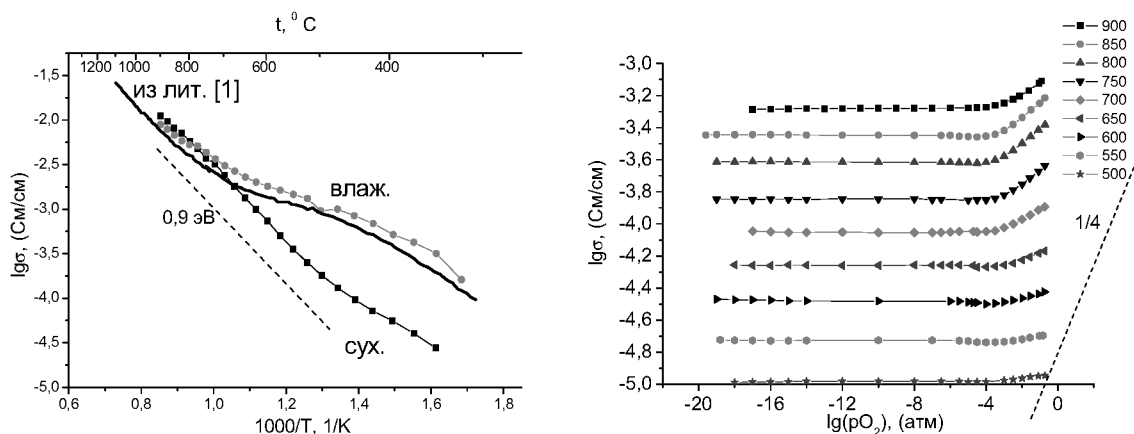


Рис. 1. Зависимости проводимости $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,275}[\text{VO}]_{0,725}$ (La56W), от температуры и $p(\text{O}_2)$

Рассчитанные суммарные ионные числа переноса, для $p(\text{O}_2)=0,21$ атм (воздух) при снижении температуры увеличиваются с 0,4 (при 900 °C) до 0,9 (при 550 °C).

По литературным данным исследуемые соединения должны быть устойчивы к воздействию H_2O и CO_2 при температуре выше 650 °C. Однако проведенное в данной работе сравнение годографов импеданса до и после 2-х недельной выдержки во влажной атмосфере (рис. 2) показало существенное снижение общей проводимости (за счет прироста сопротивления границ зерен) уже при 800-900 °C.

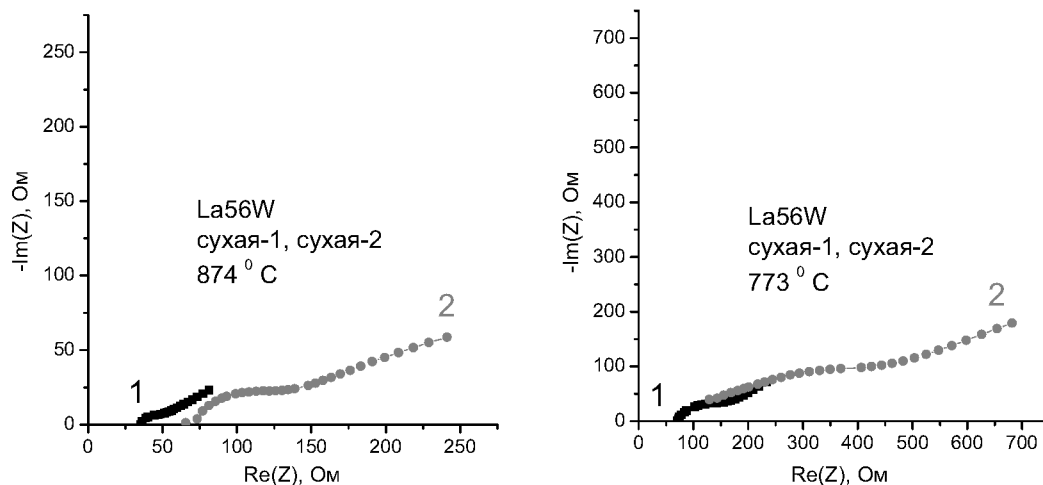


Рис. 2. Годографы импеданса $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,275}[\text{VO}]_{0,725}$ (La56W), измеренные при $p(\text{H}_2\text{O})=10^{-4}$ атм; $p(\text{O}_2)=0,21$ атм: 1-до гидратации, 2-после гидратации

Список литературы

1. Haugrud R. // Solid State Ionics. 2007. № 178. P. 555–560.
2. Magraso A., Polfus J.M., Frontera C., Canales-Vazquez J., Kalland L., Hervoches C.H., Erdal S., Hancke R., Islam S.S., Norby T., Haugrud R. // J. of Material Chemistry. 2012. № 22. P. 1762–1764.