



Рисунок 1. Температурные зависимости общей проводимости Ba_2InMO_6

Установлен смешанный ионно-электронный тип проводимости Ba_2InMO_6 . В сухой атмосфере на воздухе преобладает электронная проводимость p -типа ($t_{\text{ион}} \sim 0.17$). Во влажной атмосфере вклад ионной составляющей возрастает и при низких ($< 550^\circ\text{C}$) температурах преобладающий вклад вносит ионная составляющая проводимости (при 520°C $t_{\text{ион}} = 0.57$).

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол_а.

ВЛИЯНИЕ ОКСОАНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Плеханов М.С., Ветлугина А.Ю., Белова К.Г., Анимица И.Е.

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

Последовательное развитие и реализация концепции водородной энергетики стимулирует активный поиск высокотемпературных протонных проводников. Среди соединений данного класса большой интерес представляют кислород-дефицитные фазы со структурой перовскита или производной от нее, так как необходимым условием для появления протонной проводимости является наличие вакансий кислорода, за счет

которых вода внедряется в структуру и происходит образование протонных дефектов.

Недавно в литературе были описаны методы оксоанионного допирования браунмиллеритов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ [1, 2]. Полученные твердые растворы $\text{Ba}_2\text{M}^{+3}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{5+x}$ характеризовались достаточно высокими значениями кислородной проводимости в сухой атмосфере и появлением значительного протонного вклада проводимости при смене влажности.

Ранее на кафедре неорганической химии УрФУ были проведены комплексные исследования протонного проводника $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ со структурой двойного перовскита. Модифицирование этого сложного оксида путем оксо-анионного замещения может улучшить их транспортные характеристики за счет изменения энергетики связи металл-кислород. В связи с этим для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ было проведено допирование в катионной В-подрешетке, при котором часть позиций ионов Nb^{+5} замещена на группы $[\text{PO}_4]$.

Исследуемые образцы были получены по керамической технологии при ступенчатом повышении температуры в интервале 600-1300°C.

Рентгенографически установлено, что полученные составы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}[\text{PO}_4]_x\text{O}_{11-4x}$ являются однофазными при $0 \leq x \leq 0.4$ и характеризуются кубической структурой двойного перовскита.

Термогравиметрические и масс-спектроскопические исследования показали, что составы способны к поглощению воды из газовой фазы. Рассчитаны степени гидратации.

Проведено исследование температурных зависимостей общей электропроводности в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p\text{H}_2\text{O}=10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p\text{H}_2\text{O}=0.02$ атм). Показано, что электропроводность допированных составов превышает значения недопированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Показана чувствительность проводимости к повышению влажности атмосферы. Проведена оценка протонной проводимости.

1. J. F. Shin, K. Joubel, D. C. Apperley and P. R. Slater. Synthesis and characterization of proton conducting oxyanion doped $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ //Dalton Trans. 2012. V.41. P.261-266

2. J. F Shin, A. Orera, D.C. Apperley and P.R. Slater. Oxyanion doping strategies to enhance the ionic conductivity in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Journal of Materials Chemistry. 2011. V.21 (3). P.874-879

Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234мол_а.