

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ВАКАНСИЙ
В СТРУКТУРЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$
НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Лузанов П.Д., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А.

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

Перспективным классом материалов для использования в качестве электролитов топливных элементов являются сложные оксиды с перовскитоподобной структурой. Интересны двойные перовскиты с общей формулой $A_4B_2B_2O_{11}[V_o]_1$, где ионная проводимость (кислородно-ионная в сухой атмосфере и преимущественно протонная во влажной атмосфере при средних температурах) обусловлена наличием структурных кислородных вакансий. В ряде работ показано, что на величину формирующейся ионной проводимости существенное влияние может также оказывать наличие катионных вакансий в структуре, что повышает подвижность ионов кислорода и протонов.

В настоящей работе изучена возможность увеличения электропроводности сложного оксида $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ путем задания катионных вакансий в подрешетке бария. Отметим, что недостаток бария компенсируется увеличением концентрации кислородных вакансий.

Образцы состава $Ba_{4-x}[V_{Ba}]_xIn_2Zr_2O_{11-x}[V_o]_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) синтезировали твердофазным методом при температурах 800 °С–1300 °С. Аттестацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (Bruker D8 ADVANCE). Однофазными были получены образцы с $x=0; 0.2$. Структура полученных составов описывается кубической сингонией с пространственной группой $Rm\bar{3}m$. Параметр кристаллической решетки с ростом x уменьшается.

Термические свойства образца $Ba_{3.8}In_2Zr_2O_{10.8}$, предварительно обработанного во влажной атмосфере, изучали методом термического анализа (STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403C Aeolo, Netzsch) в режиме нагрева; показано, что в температурном интервале 250–600 °С происходит убыль массы, обусловленная выходом молекул воды. Количество воды составляет 0.2 моль на формульную единицу состава, что значительно меньше теоретически возможного.

Электрические свойства изучали на керамических образцах с относительной плотностью ~75% методом импедансной спектроскопии (Elins Z=200, $f=1-10^6$ Гц) при варьировании температуры 200-900 °С в сухом ($pH_2O=3 \cdot 10^{-5}$ атм.) и влажном ($pH_2O=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) воздухе. Показано, что образцы демонстрирует увеличение общей электропроводности во влажной атмосфере, что свидетельствует о наличии протонного переноса, однако электропроводность образца, содержащего вакансии в Ва-подрешетке, значительно снижается по сравнению с базовым составом, что можно объяснить уменьшением параметра элементарной ячейки. Таким образом, предложенный подход улучшения свойств сложного оксида $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ не является перспективным, не приводит к увеличению электропроводности.