ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_4Ca_2(Nb_{1-x}Э_x)_2O_{11}$ (Э=V, P)

Печерских Н.А., Кочетова Н.А.
Уральский государственный университет, Екатеринбург

Двойные перовскиты со структурной разупорядоченностью в кислородной подрешетке состава $A_4B_2B'_2O_{11}[V_o^s]_1$ (где A, B – щелочноземельный элемент, B'– Nb или Ta, V_o^s – структурная вакансия кислорода) представляют интерес как кислородно-ионные и как протонные проводники. К данному классу соединений относится, в частности, сложный оксид $Ba_2Ca_2Nb_2O_{11}$, который в сухой атмосфере проявляет кислородно-ионную проводимость, во влажной атмосфере при температурах ниже 500°C интеркалирует воду и становится преимущественно протонным проводником.

В настоящей работе изучена возможность получения составов на основе $Ba_2Ca_2Nb_2O_{11}$, где часть позиций Nb замещена на атомы V или P, общей формулой $Ba_4Ca_2(Nb_{1-x}Э_x)_2O_{11}$ (Э=V, P). Изовалентное замещение атомов в октаэдрической B-подрешетке, с одной стороны, позволяет сохранить уровень кислородного разупорядочения и возможность внедрения воды, а, с другой стороны, приводит к изменению характеристик химической связи B–O. Последнее может значимо влиять на подвижность протонных носителей и, как следствие, на величину протонной проводимости.

Составы $Ba_4Ca_2(Nb_{1-x}V_x)_2O_{11}$ получены методом твердофазного синтеза, показано, что они однофазны в области $0<x\leq0.3$, характеризуются кубической структурой двойного перовскита. С увеличением содержания ванадия параметр элементарной ячейки закономерно уменьшается.

Электропроводность образцов изучена методом электрохимического импеданса в интервале температур 300-1000ºC в сухой ($pH_2O=3\cdot10^{-5}$ атм.) и влажной ($pH_2O=2\cdot10^{-2}$ атм.) атмосферах. Показано, что для всех исследуемых составов при температурах ниже 600ºC во влажной атмосфере электропроводность возрастает более чем на порядок величины. Это свидетельствует о том, что твердые растворы $Ba_4Ca_2(Nb_{1-x}V_x)_2O_{11}$ сохраняют способность к интеркалации паров воды по диссоциативному механизму и проявляют протонную проводимость. Возможность внедрения воды подтверждается результатами термогравиметрических измерений. Установлено, что частичное замещение ниобия на ванадий в структуре $Ba_2Ca_2Nb_2O_{11}$ приводит к изменению величины общей электропроводности, как в сухой, так и во влажной атмосфере.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-08-00693.