

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт естественных наук и математики
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи

Матвеев Егор Станиславович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ
НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ $Ba_2In_2O_5$**

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Анимица Ирина Евгеньевна

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1 Композиционные электролиты и композиционный эффект	13
1.1.1 Создание композиционных электролитов для оптимизации электрических свойств ионных проводников	13
1.1.2 Классификация композиционных электролитов по типу систем «ионный проводник–изолятор»	14
1.2 Композиционные электролиты на основе ионных солей	15
1.2.1 Композиционные электролиты типа «ионная соль–простое вещество»....	15
1.2.2 Композиционные электролиты типа «ионная соль–соль».....	16
1.2.3 Композиционные электролиты типа «ионная соль–простой оксид»	17
1.2.4 Композиционные электролиты типа «ионная соль – сложный оксид».....	25
1.3 Композиционные электролиты на основе простых оксидов.....	26
1.3.1 Композиционные электролиты типа «простой оксид – соль»	26
1.3.2 Композиционные электролиты типа «простой оксид – простой/сложный оксид»	28
1.4 Композиционные электролиты на основе сложных оксидов.....	29
1.4.1 Композиционные электролиты типа «сложный оксид–соль», «сложный оксид–простой оксид» и «сложный оксид–сложный оксид».....	29
1.5 Композиционные электролиты на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	32
1.5.1 Структурные особенности и электрические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	32
1.5.2 Создание композиционных электролитов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	36
Постановка задачи исследования	41
Глава 2. Экспериментальная часть.....	44
2.1 Синтез индивидуальных фаз.....	44
2.2 Приготовление композиционных образцов	47
2.3 Подготовка образцов для исследований.....	50
2.4 Исследования фазового состава	51
2.5 Исследование морфологии образцов	52

2.6 Исследование плотности керамических образцов.....	52
2.7 Исследование термических свойств.....	54
2.8 Исследование локальной структуры и форм кислородно-водородных групп	54
2.9 Исследование электрических свойств	55
2.10 Измерение чисел переноса	60
Глава 3. Система $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$.....	62
3.1 Фазовый состав.....	62
3.1.1 Рентгенофазовый анализ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	62
3.1.2 Рентгенофазовый анализ образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	63
3.2 Определение эвтектического состава	69
3.3 Морфология и микроструктура	70
3.3.1 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	70
3.3.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	72
3.4 Термические свойства и масс-спектрометрия.....	77
3.5 Электрические свойства	82
3.5.1 Электрические свойства $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	82
3.5.2 Электрические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	88
3.5.3 Электрические свойства образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	90
3.6 Обсуждение природы композиционного эффекта.....	106
3.7 Перспективы практического применения	110
3.7.1 Химическая устойчивость.....	110
3.7.2 Испытания керамики в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа	112
Глава 4. Система $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$.....	113
4.1 Фазовый состав и микроструктура.....	113
4.1.1 Рентгенофазовый анализ	113

4.1.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ композиционных образцов	115
4.2 Термические свойства.....	120
4.3 Спектроскопические свойства	121
4.3 Электрические свойства	123
4.3.1 Электрические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$	123
4.3.2 Электрические свойства композиционных образцов.....	127
Глава 5. Система $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$–$\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$	134
5.1 Фазовый состав и микроструктура.....	134
5.1.1 Рентгенофазовый анализ	134
5.1.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ	136
5.2 Термические свойства.....	140
5.3 Электрические свойства	142
5.3.1 Электрические свойства фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$	142
5.3.2 Электрические свойства композиционных образцов.....	151
Заключение.....	161
Выводы.....	170
Список сокращений и условных обозначений.....	173
Список литературных источников.....	176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Мировой тренд поддержания экосистемы планеты, акцентирующий внимание на рациональном использовании природных ресурсов и сокращении загрязнений экосферы, формирует тенденции развития в сфере энергоизвлечения и определяет задачи ученых-материаловедов. На протяжении последних 30–40 лет происходит разработка и внедрение альтернативных технологий получения энергии. К таким, в частности, относится водородная энергетика, где в качестве топлива используются водород или водородсодержащие газы [1]. Источником электрического тока может служить твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) с протонной или кислородно-ионной электролитической мембраной. Внимание исследователей сфокусировано на поиске электролитического материала с оптимальными для работы характеристиками: высокой ионной (кислородно-ионной или протонной) проводимостью, высокой химической и термической устойчивостью, механической прочностью, сниженной рабочей температурой. Кроме этого, электролитические материалы с кислородно-ионной и протонной типами проводимости могут быть использованы в качестве функциональных материалов других электрохимических устройств – электролизеры, сенсорные элементы.

Для создания электролитов со средне- или высокотемпературным режимами работы используются сложные оксиды с перовскитной или подобной структурой. Некомплектность по кислородной подрешетке определяет возможность диссоциативного внедрения молекул воды в структуру оксида и образования протонных дефектов, соответственно, протонной проводимости. В литературе описан индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [2–23] со структурой браунмиллерита, электропроводность $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ определяется кислородно-ионным переносом в сухой атмосфере и протонным – во влажной или водородсодержащей атмосферах. Наличие структурного перехода «порядок–беспорядок», сопровождающего повышение симметрии с ромбической на тетрагональную, обеспечивает высокую ионную проводимость $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при температурах

>925 °С. Интерес представляет стабилизация высокопроводящей модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ к более низким температурам. Широко описанный спектр физико-химических свойств и подходов к оптимизации электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ определяет его в качестве удобного модельного объекта для исследования влияния различных методов допирования на протонный транспорт.

В настоящее время оптимизация электрических свойств $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ достигается с помощью использования двух принципиально различных подходов. Наиболее изученным является метод гомогенного допирования с изо- и/или гетеровалентным замещением по катионной [19–20] или анионной [21] подрешетке, при котором формируются твердые растворы. Другой подход – метод гетерогенного допирования, при его использовании увеличение электропроводности электролитов достигает 100–1000 раз [25], что обуславливает перспективность его применения и, соответственно, практическую значимость. Использование метода гетерогенного допирования подразумевает формирование композиционных материалов на основе электролитических материалов. При этом класс композиционных электролитов «сложный оксид–сложный оксид» представлен ограниченным количеством литературных источников [24]. Фундаментальный интерес обуславливает расширение систематических исследований комплекса физико-химических свойств сложнооксидных композиционных систем. Данная работа посвящена изучению влияния метода гетерогенного допирования на электрические свойства индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе с различными гетерогенными допантами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

Степень разработанности темы

Количество работ по систематическому изучению свойств композиционных систем «сложный оксид–сложный оксид» ограничено. Например, в работе [24] изучены композиционные электролиты на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в квазибинарной эвтектической системе, дано объяснение природы возникновения композиционного эффекта проводимости. В работе [25] получены первичные данные по электропроводности композиционных эвтектических электролитов с добавкой $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, при этом эффект увеличения их электрической проводимости не раскрывается. Настоящая работа посвящена исследованию свойств композиционных систем на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и направлена на комплексное изучение эффективности метода гетерогенного допирования на транспортные свойства индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе с различными гетерогенными допантами.

Цель работы

Установить закономерности влияния гетерогенного допанта на электрические свойства индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе, а также анализ композиционного эффекта в эвтектических композитах.

В рамках сформулированной цели были поставлены следующие задачи:

- синтез индивидуальных соединений $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$; получение композиционных образцов в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ методом *in situ* и/или методом смешения;
- аттестация фазового состава образцов и их микроструктуры; оценка плотностных характеристик керамических образцов;
- изучение термических свойств образцов, определение фактической степени гидратации;
- исследование общей электропроводности для образцов в зависимости от температуры, парциального давления паров воды и кислорода;

определение ионных чисел переноса, дифференциация проводимости на парциальные вклады;

– установление причин влияния метода гетерогенного допирования на электрические свойства композиционных электролитов; расчет электропроводности композиционных электролитов в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с помощью математических моделей.

Научная новизна

Впервые изучены электрические свойства индивидуальных фаз $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ и установлена природа доминирующего типа проводимости, произведена дифференциация общей проводимости на парциальные вклады.

Для систем $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ впервые установлена температура эвтектики и построен фрагмент диаграммы состояния.

Изучены электрические свойства композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в зависимости от парциального давления паров воды и/или кислорода. Установлена природа доминирующей проводимости композиционных образцов, определены ионные числа переноса, произведена дифференциация общей проводимости.

Обнаружен композиционный эффект проводимости. Выявлены закономерности влияния природы гетерогенного допанта и его дисперсности, метода приготовления композита на величину композиционного эффекта.

Для композиционных образцов в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ выполнен расчет электропроводности для описания композиционного эффекта в рамках различных моделей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе данные по электрическим свойствам сложных оксидов носят справочный характер.

Данные по электрическим свойствам композиционных образцов носят как фундаментальный, так и прикладной характер. Установлено влияние природы и дисперсности гетерогенного допанта на величину композиционного эффекта, показано влияние условий приготовления композиционных образцов на величину композиционного эффекта.

Показано, что керамика на основе композиционной системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ является перспективным материалом для чувствительного элемента пароводяного датчика резистивного типа.

Установленные закономерности могут быть использованы при прогнозировании электрических свойств композиционных электролитов в других композиционных эвтектических системах типа «сложный оксид–сложный оксид».

Развитый подход к формированию микроструктуры композиционных эвтектических электролитических материалов, приводящий к увеличению ионной проводимости, может представлять интерес для развития методов достижения требуемых свойств для эксплуатации электролитических мембранных материалов.

Методология и методы исследования

Синтез индивидуальных соединений проводили твердофазным или растворным методами. Приготовление композиционных образцов проводили методом *in situ*, при одновременном твердофазном синтезе исходных компонентов, или методом смешения. Фазовую аттестацию образцов проводили методом рентгенофазового анализа, уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда по бесструктурной модели Ле Бейла с помощью программного обеспечения FullProf. Для определения локальной структуры и форм кислородно-водородных групп использовали методы спектроскопии комбинационного рассеивания и метода инфракрасной спектроскопии, соответственно. Аттестацию микроструктуры и морфологии порошков или керамических образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии, элементный состав образцов

определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Определение возможности диссоциативного внедрения молекул воды проводили методом термогравиметрического анализа. Плотностные характеристики керамических образцов были изучены методом гидростатического взвешивания. Электрические свойства изучены методом электрохимического импеданса при варьировании температуры и при различном парциальном давлении кислорода, паров воды, в атмосфере влажного углекислого газа. Ионные числа переноса для образцов определены методом ЭДС.

Положения, выносимые на защиту

- данные рентгенофазового анализа о влиянии гетерогенного допирования на структурные свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в квазибинарных эвтектических системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$;
- данные сканирующей электронной микроскопии о влиянии гетерогенного допирования на морфологию $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и микроструктуру композиционных образцов с различной температурой обработки в квазибинарных эвтектических системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$;
- данные термогравиметрического анализа образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.00\text{--}1.00$), $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($z=0.00\text{--}1.00$) и $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.00\text{--}1.00$);
- результаты импедансной спектроскопии для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.00\text{--}1.00$), $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($z=0.00\text{--}1.00$) и $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.00\text{--}1.00$) в интервале температур $200\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, парциального давления кислорода $10^{-16}\text{--}0.21$ атм, парциального давления паров воды $3 \cdot 10^{-5}\text{--}0.02$ атм; результаты определения ионных чисел переноса методом ЭДС в градиенте парциального давления кислорода и/или паров воды;
- Обсуждение природы композиционного эффекта проводимости в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность результатов работы определялась комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в рецензируемых журналах. Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2016–2022); Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2016, 2018, 2020); Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (Сочи, 2016, 2017); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2017); Всероссийской конференции "Керамика и композиционные материалы" (Сыктывкар, 2016, 2021); Всероссийской международной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017); Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации.» (Екатеринбург, 2018, 2021); Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2018, 2022); Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2018); Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам» (Новосибирск, 2019); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019); Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2021).

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, и 13 тезисов докладов на конференциях международного и российского уровня.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, основных выводов и списка литературы, содержащего 127 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 188 страницах, включает в себя 133 рисунка и 8 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Композиционные электролиты и композиционный эффект

В данной главе приводится обзор литературных источников по теме композиционных электролитов. Создание композитов (метод гетерогенного допирования) рассматривается как способ оптимизации электрических свойств ионных проводников, подчеркивается перспективность данного метода. Показаны основные тенденции изменения электропроводности композитов. Рассмотрено теоретическое обоснование возникновения композиционного эффекта (КЭ) проводимости.

1.1.1 Создание композиционных электролитов для оптимизации электрических свойств ионных проводников

Первая работа по изучению электрических свойств композиционных электролитов была опубликована Лиангом в 1973 году [26]. Установлено, что при приготовлении композиционных электролитов в системе на основе LiI с добавкой изолятора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит существенное увеличение электропроводности. На рисунке 1.1 приведены температурные (см. рисунок 1.1а) и концентрационные (см. рисунок 1.1б) зависимости общей электропроводности. Максимальное увеличение электропроводности наблюдается при 25 °С и достигает четырех порядков величины по сравнению со значениями для исходных иодида лития и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

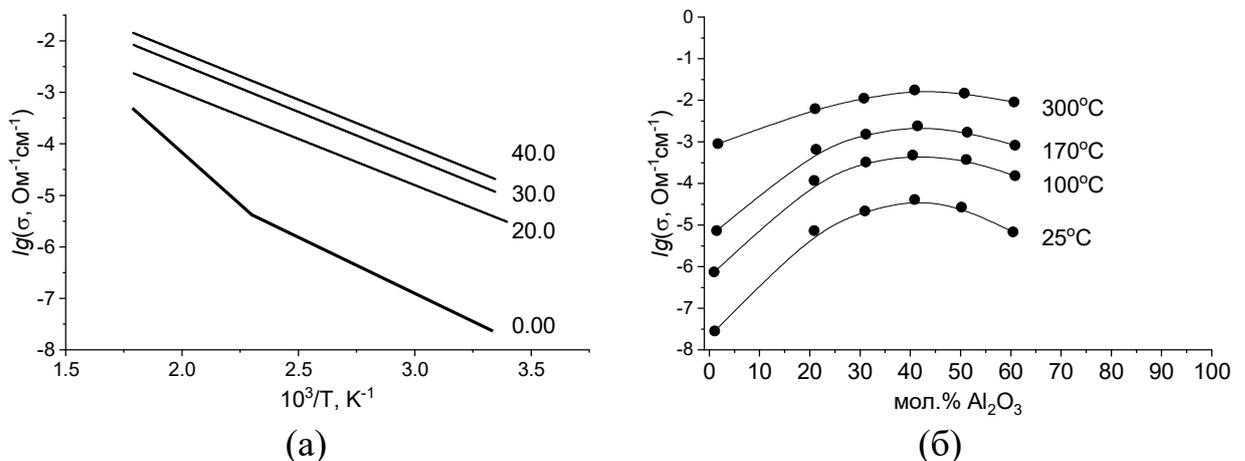


Рисунок 1.1 – Температурная (а) и концентрационная (б) зависимости проводимости для композиционных образцов в $(1-x)\text{LiI}\cdot x(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ [26]

В дальнейшем композиционные электролиты на основе аналогичных систем «ионная соль–изолятор» были широко изучены (см. раздел 1.2). В большинстве систем наблюдался эффект значительного увеличения электропроводности ионного типа, который впоследствии назвали композиционным эффектом (КЭ). Подход создания композиционных электролитов называется методом гетерогенного допирования.

1.1.2 Классификация композиционных электролитов по типу систем «ионный проводник–изолятор»

На основании литературных источников, опубликованных в продолжительном временном интервале [25–87], композиционные электролиты можно классифицировать по типу компонентов, которые используются в системах «матрица–добавка». При этом стоит отметить, что определяющей характеристикой матричной фазы является наличие ионной проводимости со средними или высокими значениями. Свойства добавки, наоборот, должны ограничиваться низкими значениями проводимости, добавка выступает в качестве изолятора. Таким образом, классифицировать композиционные электролиты можно по типу системы «ионный проводник–изолятор», где ионный проводник (соль, простой или сложный оксид) является матричной фазой, а изолятор выступает в качестве непроводящей добавки (по сравнению со значениями ионной проводимости для матричной фазы).

В литературе встречаются работы с описанием композиционных электролитов на основе систем, где в качестве матрицы используются ионные соли [26–52]. В качестве непроводящей добавки могут выступать простые вещества [27, 28], соли [29–32], простые и сложные оксиды [33–52]. Данный класс композиционных электролитов является наиболее изученным. Авторами указанных работ установлены факторы, влияющие на величину КЭ. Отмечено влияние ряда факторов на наблюдаемый КЭ: дисперсность компонентов в системах «ионная соль–добавка», природа матричной фазы и гетерогенной добавки, режимы предварительной обработки и т.д. [34–36]. На основе

экспериментальных данных для композитов типа «ионная соль–простой оксид» представлены модели описания композиционного эффекта [33, 38–50].

В последние 10–15 лет развивается изучение двух классов композиционных электролитов на основе простых [53–59] и сложных оксидов. К сожалению, исследования композиционных электролитов на основе оксидных или сложно-оксидных систем затруднены подбором подходящей гетерогенной добавки. Высокие значения ионной проводимости для матричной фазы достигаются лишь в средне- или высокотемпературных интервалах, что может приводить к нарушению условия химической инертности между компонентами композиционного электролита [60–70]. Авторами работ [24, 70] отмечена перспективность использования метода гетерогенного допирования на основе оксидных систем эвтектического типа. Основные тенденции возникновения композиционного эффекта в композиционных системах на основе оксидных и сложнооксидных матричных фаз совпадают с системами типа «ионная соль–простой оксид», однако из-за специфики подобных систем в литературе зачастую выдвигаются только косвенные предположения о природе композиционного эффекта.

1.2 Композиционные электролиты на основе ионных солей

1.2.1 Композиционные электролиты типа «ионная соль–простое вещество»

В работах [27, 28] изучены композиционные системы на основе AgI [27] и LiClO₄ [28] с гетерогенной добавкой алмазов в нанодисперсном состоянии (C_{нд}). В обоих случаях авторы отмечают отсутствие химического взаимодействия между основной фазой и алмазами. Введение в качестве добавки алмазов в нанодисперсном состоянии приводит к появлению композиционного эффекта. Эффект увеличения общей электропроводности достигает трех порядков величины. На рисунке 1.2 представлена концентрационная зависимость для образцов (1–x)AgCl·xC_{нд} [27]. Максимум проводимости наблюдается для образца 0.2AgCl·0.8C_{нд}. В работе [28] температурные зависимости электропроводности не представлены, для образца 0.3LiClO₄·0.7C_{нд} значение электропроводности составляет 10⁻⁴ Ом⁻¹см⁻¹. Авторы этих работ предполагают,

что введение наноалмазов в матрицу AgI приводит к стабилизации модификаций β -AgI, γ -AgI [27], локализуемой в межзеренном пространстве индивидуальных фаз AgI и C_{ND} . В случае перхлората лития [28] выдвинуто предположение о возможности частичного разложения $LiClO_4$ с образованием ионной соли LiCl в аморфном виде на поверхности наноалмазов, которые, вероятно, выступают катализатором процесса разложения. При этом анализ рентгенограмм подтвердил отсутствие LiCl в композиционных образцах $(1-x)LiClO_4 \cdot xC_{ND}$.

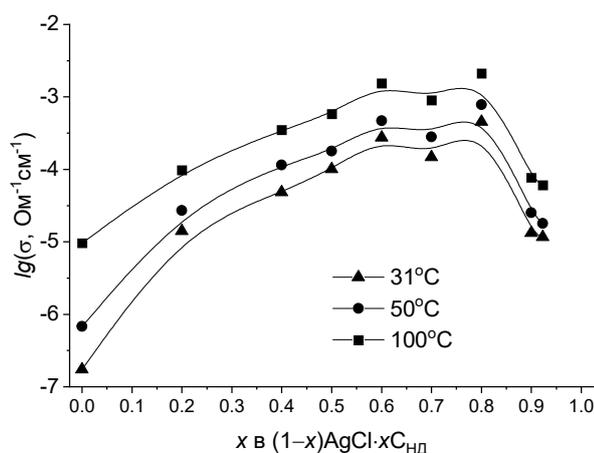


Рисунок 1.2 – Концентрационная зависимость общей электропроводности образцов в системе $(1-x)AgCl \cdot xC_{ND}$ [27]

1.2.2 Композиционные электролиты типа «ионная соль–соль»

В работах [29–33] проведено изучение композиционных систем на основе протонпроводящих гидрофосфатов щелочноземельных элементов и их смесей с добавкой пирофосфата кремния. Введение добавки SiP_2O_7 приводит к стабилизации высокотемпературной модификации CsH_2PO_4 [29]. Максимальное увеличение электропроводности при температурах ниже 200°C при влажности воздуха 30% наблюдается для образца с 20 мол.% пирофосфата кремния (см. рисунок 1.3а). Увеличение влажности атмосферы приводит к увеличению электропроводности при температурах ниже 200 °C для всех композитов (33–67 мол.% добавки SiP_2O_7) на 4 порядка величины. Выдвинуто предположение, что причиной КЭ является формирование фазы $CsH_5(PO_4)_2$ на границе контакта зерен матрицы и добавки, однако авторы работы ввиду отсутствия доказательств наличия этой фазы отказались от этой идеи.

Авторы работ [30–32] изучали электропроводность композиционных образцов на основе $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$. Гетерогенным допантом выступали добавки SiP_2O_7 , TiP_2O_7 [30]. Композиционные образцы в системе $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2\text{--SiP}_2\text{O}_7$ проявляют более высокие значения проводимости в сравнении с данными для $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ (см. рисунок 1.3б). Независимо от количества SiP_2O_7 эффект увеличения электропроводности в интервале температур 150–200 °С находится в пределах 1 порядка величины [31]. К причинам возникновения КЭ авторы работы относят межфазное взаимодействие матрицы и допанта, однако подтверждений не приводят. В работе [32] для композиционных образцов, различающихся предысторией получения фазы допанта, проведен расчет значений электропроводности с использованием приближения эффективной среды. Сравнение модельной и экспериментальной кривой подтверждает образование третьей фазы в данных условиях приготовления композитов.

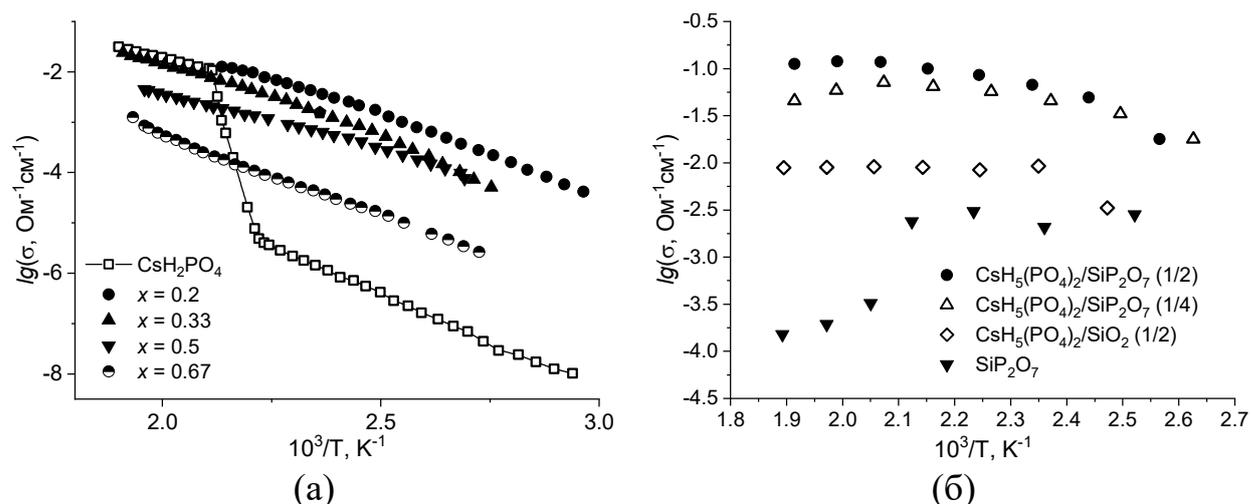


Рисунок 1.3 – Политермы электропроводности образцов в системах на основе CsH_2PO_4 [29] (а) и $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ [31, 32] (б) с допантом SiP_2O_7

1.2.3 Композиционные электролиты типа «ионная соль–простой оксид»

В монографии Уварова Н.Ф. подробно рассмотрены физико-химические свойства различных композиционных систем «ионная соль–простой оксид» [33]. Приведены установленные закономерности изменения физико-химических свойств матричной фазы в композиционных системах «ионная соль–простой оксид», проведена систематизация по типу ионной проводимости. Внимание автора акцентируется на роли физико-химического спектра свойств гетерогенной

добавки как одного из факторов, определяющего величину композиционного эффекта. К основным причинам возникновения КЭ относят стабилизацию высокотемпературных (высокопроводящих) модификаций матриц и/или их аморфизацию на поверхности или в зернограничной области с гетерогенным допантом вследствие межфазных взаимодействий между матрицей и допантом.

В данном разделе литературного обзора будут рассмотрены аспекты влияния свойств гетерогенного допанта на свойства композиционных электролитов, а также рассмотрены модели возникновения КЭ.

Типичный вид концентрационных зависимостей электропроводности композиционных электролитов «ионная соль – простой оксид»

На рисунке 1.4 представлена типичная концентрационная зависимость электропроводности для композиционного образца [33].

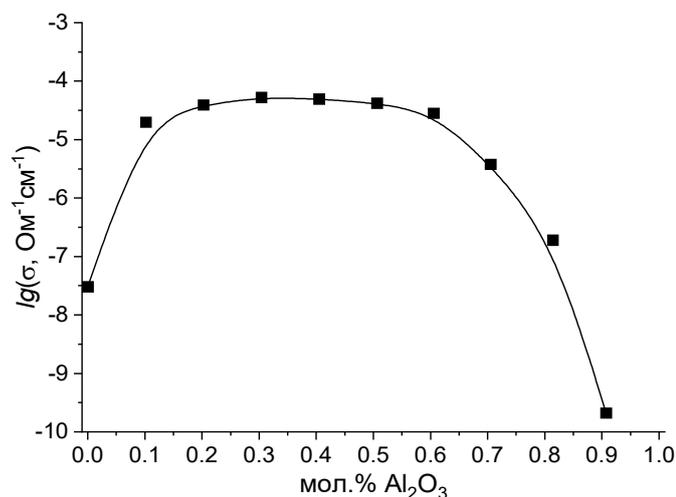


Рисунок 1.4 – Концентрационная зависимость электропроводности образцов $(1-x)\text{AgCl}\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре [33]

При анализе зависимости можно выделить три участка, соответствующих изменению мольной доли гетерогенного допанта. Первая область до 30 мол.% добавки, в которой наблюдается резкое увеличение электропроводности. В данном случае, с точки зрения микроструктурных изменений, происходит образование высокопроводящей поверхностной фазы. В области от 30 до 70 мол.% наблюдается плато проводимости. Рост электропроводности компенсируется увеличением содержания в композиционном электролите непроводящей фазы добавки. При дальнейшем увеличении содержания добавки

(от 70 мол.%) наблюдается снижение электропроводности: количественное преобладание непроводящей добавки увеличивает прерывистость путей переноса.

Влияние химической природы добавки на электропроводность композиционных электролитов

На примере композиционных электролитов на основе гидросульфата цезия показана роль природы гетерогенного допанта [34]. На рисунке 1.5 приведены температурные и концентрационные зависимости электропроводности для композиционных систем «ионная соль–простой оксид». Гетерогенное допирование, где в качестве добавки используются оксиды кремния (IV), титана (IV) и алюминия, приводит к возникновению композиционного эффекта в системах «CsHSO₄–простой оксид». Однако величина этого композиционного эффекта различна и зависит от природы допирующего оксида. Так, в соответствии с увеличением кислотной природы оксида в ряду Al₂O₃<TiO₂<SiO₂, происходит рост величины КЭ. При этом основная природа оксида приводит к нарушению инертности компонентов композита, в случае оксидов алюминия и титана (IV) происходит химическое взаимодействие с матрицей. В межзеренной области образуются фазы, обладающие низкой проводимостью, что отражается на проводимости композиционных образцов.

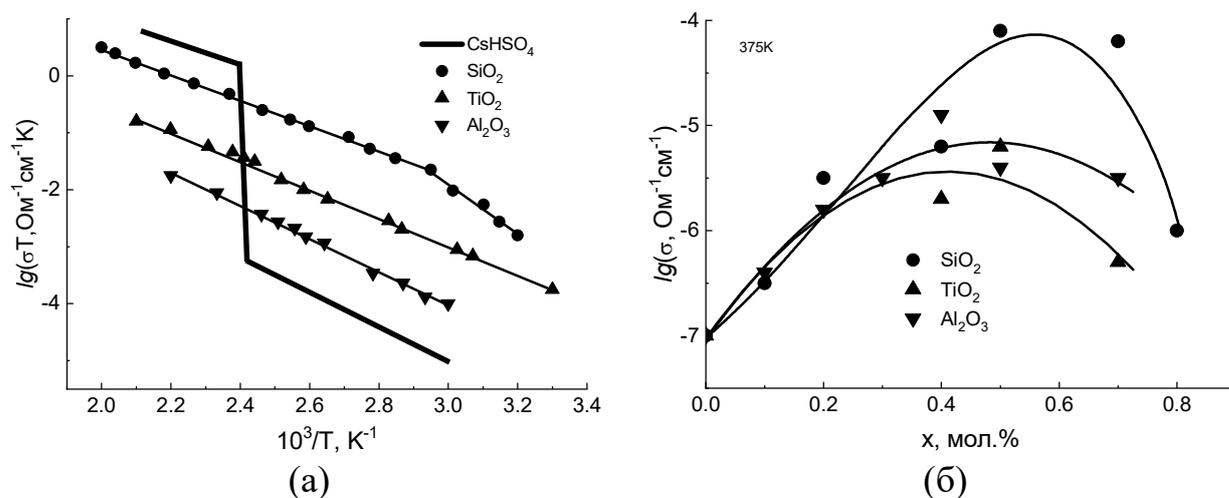


Рисунок 1.5 – Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости электропроводности композитов в системе CsHSO₄–оксид [34]

Влияние дисперсности гетерогенной добавки на электропроводность композиционных электролитов

На основе кислых солей гидросульфата [35] и дигидроортофосфата [36] цезия исследовано влияние дисперсности гетерогенного допанта на рост проводимости. Установлено, что повышение дисперсности диоксида титана приводит к более выраженному композиционному эффекту [35]. На рисунке 1.6а представлена концентрационная зависимость электропроводности для композиционной системы $\text{CsHSO}_4\text{-TiO}_2$. Рост электропроводности в области с низким содержанием допанта (до 30 мол.%) авторы работы объясняют стабилизацией разупорядоченной модификации матричной фазы CsHSO_4 на поверхности TiO_2 , что подтверждается данными дифференциально-термического анализа и данными рентгеновских исследований. Это соответствует ранней работе [37], где были исследованы композиты в системе $\text{CuCl-Al}_2\text{O}_3$. Однако авторы работы [36] не обнаружили корреляции между дисперсностью гетерогенной добавки и величиной композиционного эффекта в системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-SiO}_2$. Увеличение дисперсности оксида кремния (IV) приводит к снижению электропроводности (см. рисунок 1.6б), при этом полученные результаты не являются воспроизводимыми.

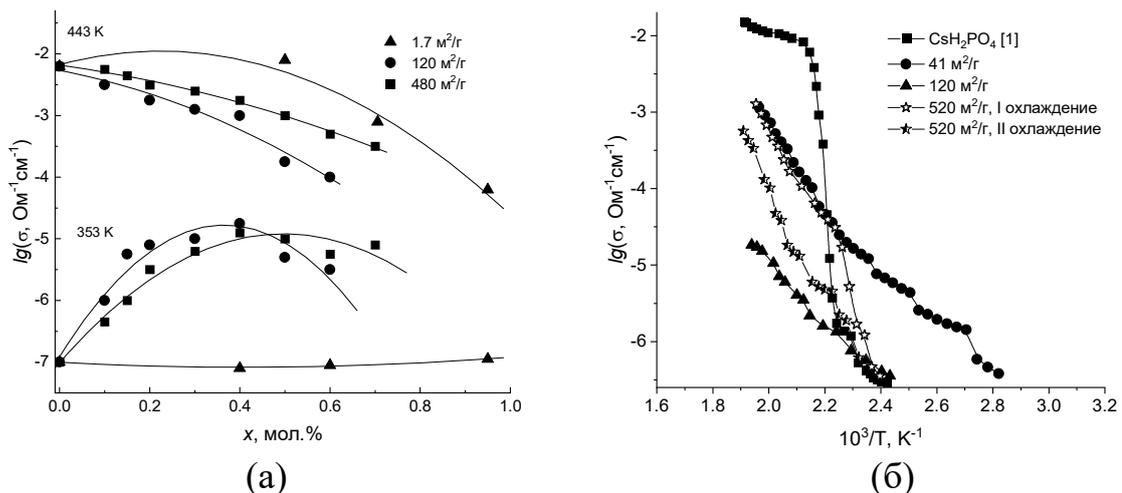


Рисунок 1.6 – Концентрационные зависимости электропроводности (а) для образцов $(1-x)\text{CsHSO}_4-x\text{TiO}_2$ [35] и температурная зависимость электропроводности (б) композитов в системе $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{SiO}_2$ [36] (б) с различной удельной поверхностью гетерогенного допанта

Механизмы возникновения композиционного эффекта

Появление работ с описанием композиционного эффекта также дало развитие теоретическому обоснованию этого явления. Первые попытки описания ионной проводимости композиционных электролитов даются на основании работ Френкеля Я.И. [38] с позиции дефектообразования ионного кристалла. Образование атомных дефектов (рассмотрение дефектов Шоттки и Френкеля) в случае равенства их химических потенциалов приводит к сохранению электронейтральности кристалла. В случае различия химических потенциалов (в реальном ионном кристалле образование разнородных атомных дефектов является конкурентным процессом, зависящим от химического потенциала и, соответственно, энергетики образования дефекта) происходит увеличение концентрации объемных или поверхностных дефектов одного типа и образование избыточного заряда. Компенсация избыточного заряда протекает с образованием диффузного слоя, который обеспечивает электронейтральность всего кристалла, при этом возникает двойной электрический слой (ДЭС).

Развитие модели Френкеля привело к появлению двух точек зрения на природу поверхностного заряда ионного кристалла, в которых были найдены предпосылки для формирования взглядов на природу КЭ. Это модель Френкеля-Кливера [39–41] и теория Гегузина-Лифшица [42, 43], характеризующие образование ДЭС ионного кристалла как возникновение дефектов в объеме или в поверхностном слое кристалла, соответственно.

Применительно к композиционным электролитам проекцию модели ДЭС показал Майер Й. На примере систем «ионная соль–простой оксид» или «МХ–А» [44–47] было показано формирование ДЭС на обоих компонентах композита. Вследствие межфазного взаимодействия, приводящего к адгезии компонентов композиционного электролита, и значительной роли в поверхностных явлениях величины поляризующего действия катиона и поляризуемости аниона, происходит образование плотного слоя катионных вакансий ионной соли, который при повышении температуры трансформируется в диффузный слой. При этом образование катионных вакансий ионной соли оказывает особое

влияние на дальнейшее формирование свойств самой ионной соли и композиционных электролитов.

Эти взгляды послужили предпосылками для формулировки модели пространственного заряда, нашедшей свое начало в работах Джоу Т. и Вагнера Дж. [48] и развитие в работах Майера Й. [44–47, 49, 50]. Учитывая малую подвижность плотного слоя, связанного с оксидной поверхностью А, проводимость ионной соли определяется диффузным слоем дефектов. При этом наблюдается роль поверхности в величине концентрации дефектов: при комбинировании граничных условий для возникновения ДЭС (его отсутствие, его обогащение катионными вакансиями или, наоборот, обогащение анионными вакансиями) и модельных процессов дефектообразования для композиционных электролитов типа «МХ–А» формулируется понятие «степени влияния» поверхности, которое может приводить к значительному росту концентрации дефектов диффузного слоя. Дальнейшее предположение, которое помогло сформировать более полную картину изменения ионной проводимости композиционных электролитов, стало равенство подвижности дефектов диффузного слоя и их подвижности в объеме кристалла. Обоснование этого лежит в пренебрежении влияния приповерхностных дефектов на кристаллическую структуру вследствие их незначительной концентрации. ДЭС в перпендикулярном направлении поверхности кристалла должен препятствовать переносу ионов вследствие повышенного сопротивления одного из слоев из-за низкой концентрации наиболее подвижных носителей. При незначительном сопротивлении плотного слоя из-за его малой толщины, барьерным слоем считается обедненный по наиболее подвижным дефектам диффузный слой.

Оценка значений электропроводности композиционных электролитов в зависимости от концентрации гетерогенного допанта

Для математического расчета электропроводности Майер представил микроструктуру композитов следующим образом (см. рисунок 1.7). Матричная фаза ионной соли покрыта слоем частиц оксидной добавки. Межфазное

взаимодействие приводит к перекрыванию образующихся на поверхности компонентов ДЭС.

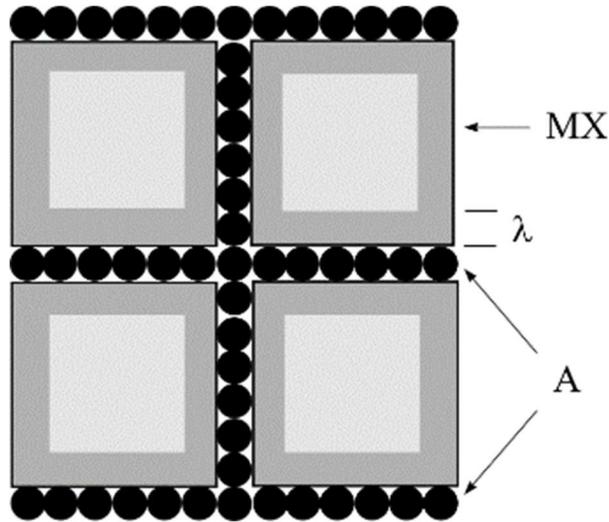


Рисунок 1.7 – Схема представления микроструктуры композиционного образца [44–47]

С учетом приблизительного расчета объемной доли двойных электрических слоев было предложено уравнение для расчета электропроводности:

$$\sigma = (1-f)\sigma_{\infty} + 3e\beta_L \frac{2\lambda_D}{L} f\nu_V \sqrt{n_{\infty}n_{V0}}, \quad 1.1$$

где f – объемное содержание гетерогенного допанта; β_L – доля ДЭС, принимающих участие в проводимости; $2\lambda_D/L$ – объемная доля единичного ДЭС; n_{V0} – концентрация катионных вакансий; σ_{∞} и n_{∞} – объемные электропроводность и концентрация вакансий, соответственно; ν_V – подвижность вакансий.

С помощью этого уравнения удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные для систем на основе AgCl, TlCl и AgBr с добавкой изолятора оксида алюминия.

Однако дальнейшие исследования выявили некоторые недостатки теории Майера. Было установлено, что межфазное взаимодействие компонентов композиционного электролита может приводить к образованию специфических фаз, либо аморфизации матричной фазы, что также обуславливало увеличение ионной проводимости композитов.

Типичный ход концентрационной зависимости электропроводности (см. рисунок 1.4) композита проходит через максимум в области до 30 мол.% добавки, в области от 30 до 70 мол.% значения электропроводности сохраняются

на одном уровне, затем наступает резкое снижение электропроводности. Прогнозирование хода зависимости может привести к двум результатам. С учетом того, что в качестве добавки используется изолирующий оксид, ход зависимости должен выглядеть иначе: при увеличении содержания добавки электропроводность должна падать вследствие преобладания непроводящей фазы. Либо, с учетом возникновения в межфазной области компонентов высокопроводящего слоя, ход зависимости должен достигать максимума в области объемной доли с преобладанием непроводящей добавки. Однако экспериментальные данные не совпадают с этими теоретическими взглядами.

Для описания различных областей концентрационных зависимостей электропроводности могут использоваться модель эффективной среды или теория перколяции. В случае модели эффективной среды в электропроводности учитывается вклад распределения электрического поля компонента в объеме композита. Описание концентрационной зависимости наблюдается наиболее точно в граничных условиях: мольная доля добавки стремится к 0, что соответствует области с малыми добавками, или к 1 – области больших добавок. При этом нельзя пренебрегать тем фактором, что увеличение доли добавки приводит к некоторому взаимодействию этих частиц и отсутствию изолированности между ними. В таком случае компоненты композита размещаются в «эффективной среде» со средней диэлектрической проницаемостью. В теории перколяции вводится понятие перколяционного порога (порога протекания). Это понятие определяется значением концентрации добавки, при достижении которой значения электропроводности начинают резко меняться. Увеличение электропроводности обусловлено образованием непрерывного проводящего кластера в точке перколяционного перехода. На концентрационной зависимости выделяют три области, в которых значение порога перколяции больше, равно или меньше значения объемной доли гетерогенной добавки. Данная модель хорошо описывает проводимость композитов в области порога перколяции, но не предельные случаи количественного содержания допанта.

1.2.4 Композиционные электролиты типа «ионная соль – сложный оксид»

Авторами работ [51, 52] изучены композиционные электролиты в системе «ионная соль–сложный оксид». На рисунке 1.8 приведены концентрационные зависимости электропроводности композитов в системах $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--SrZrO}_3$ [51] и $\text{CsNO}_2\text{--MgAlO}_2$ [52]. Установленный композиционный эффект проводимости достигает 2–4 порядков величины в зависимости от температуры съемки. О природе КЭ говорят только в работе [51], к причинам возникновения относят аморфизацию матричной фазы CsH_2PO_4 на поверхности SrZrO_3 вследствие межфазного взаимодействия. При этом индифферентность по отношению друг к другу исходных фаз подтверждена рентгеновскими исследованиями, а увеличение электропроводности обусловлено аморфизацией матрицы CsH_2PO_4 на поверхности допанта SrZrO_3 , что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии.

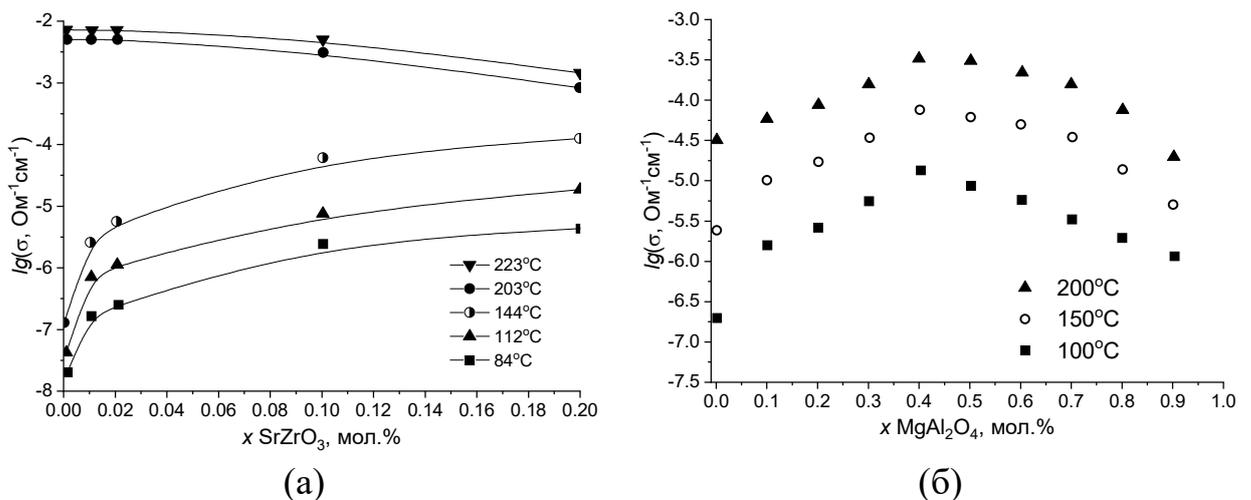


Рисунок 1.8 – Концентрационные зависимости электропроводности для образцов в системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{--SrZrO}_3$ [51] и $\text{CsNO}_2\text{--MgAlO}_2$ [52].

Таким образом, в разделе 1.2 рассмотрены композиционные электролиты в системах «ионная соль–добавка», где добавкой выступают простые вещества, соли, простые и сложные оксиды. Основным классом композиционных электролитов стали системы «ионная соль–простой оксид», для которых были рассмотрены эффекты, возникающие при гетерогенном допировании и представлены модели описания КЭ. Стоит отметить, что наблюдаемые концентрационные зависимости обладают схожим характером. Для всех систем наблюдается макси-

мум проводимости, однако в системах «ионная соль–простой или сложный оксид» максимум чаще всего достигается в области < 30 мол.%, реже до 10 мол.%. Вероятно, аналогичное поведение электропроводности должно наблюдаться и в других системах, например с оксидной/сложнооксидной матрицей.

1.3 Композиционные электролиты на основе простых оксидов

1.3.1 Композиционные электролиты типа «простой оксид – соль»

В работах [53–55] рассмотрены композиты на основе простых допированных оксидов $\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ [53], $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ [54] и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ [55], где в качестве гетерогенного допанта выступают смеси $(0.5\text{Li}-0.5\text{Na})_2\text{CO}_3$ [53], $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ [54] или $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [55]. В целом КЭ наблюдается во всех названных системах. Однако две работы [53, 54], где в качестве гетерогенной добавки используются смеси карбонатов или сульфатов, стоит рассмотреть отдельно. Было проведено комплексное исследование электрических свойств: получены зависимости электропроводности от $p\text{O}_2$, произведен расчет чисел переноса [53], произведен подробный анализ годографов [54]. На рисунке 1.9 представлены изотермическая зависимость электропроводности от $p\text{O}_2$ системы $\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}-$
 $(0.5\text{Li}-0.5\text{Na})_2\text{CO}_3$ [53] и концентрационная зависимость электропроводности для системы $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-$
 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ [54]. Композит $(0.75 \text{ мас.}\%)\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}\cdot(0.25 \text{ мас.}\%)(0.5\text{Li}-0.5\text{Na})_2\text{CO}_3$ во всех исследуемых условиях обладает более высокой электропроводностью по сравнению с $\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ [53]; для системы $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-$
 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ оптимальными свойствами обладает образец с 20 мас.% $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$. Однако в названных системах не совсем понятен механизм изменения ионной проводимости, поскольку и фаза матрицы, и фазы допантов могут проявлять ионную проводимость при высокой температуре. При этом исследователи оговариваются о мультиионной проводимости фаз допантов по кислороду, протонам, катионам щелочных элементов, по анионам CO_3^{2-} или SO_4^{2-} . Четкого представления о природе КЭ авторы не дают, также не совсем ясен эффект изменения ионной проводимости матрицы при гетерогенном допировании.

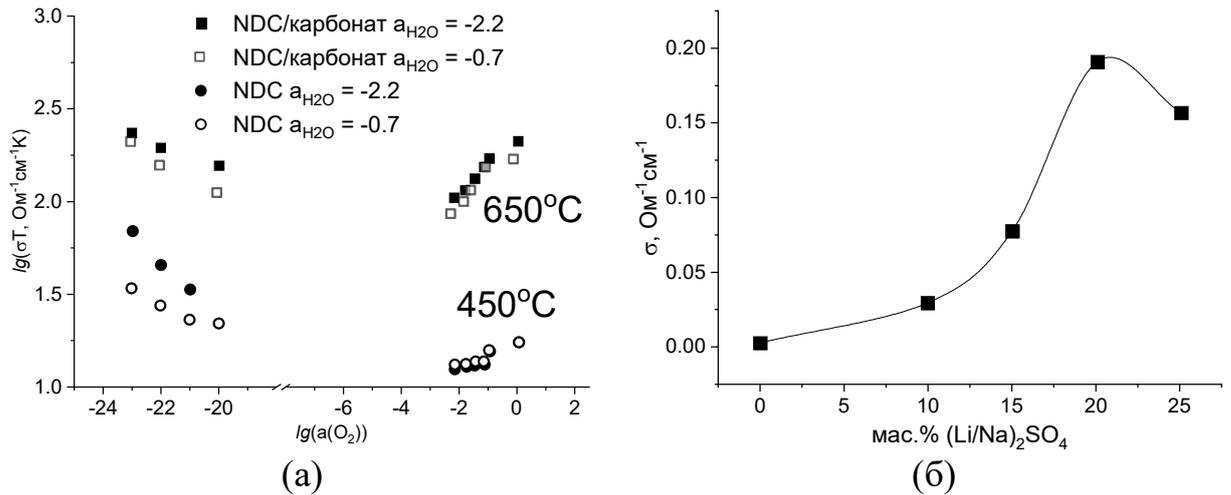


Рисунок 1.9 – Зависимость электропроводности от $p\text{O}_2$ образцов в системе $\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}-(0.5\text{Li}-0.5\text{Na})_2\text{CO}_3$ [53] в атмосфере с различной влажностью (а) и концентрационная зависимость электропроводности при 550 °С для образцов в системе $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-(\text{Li/Na})_2\text{SO}_4$ [54] (б)

В композиционной системе $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}-\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [55] высокой ионной проводимостью обладает образец с 30 мас.% добавки. На рисунке 1.10 представлены концентрационные зависимости электропроводности и энергии активации, анализ зависимости электропроводности от парциального давления кислорода подтвердил ионный тип проводимости. Увеличение электропроводности при 500°C для образца с 30 мас.% происходит на 37% в сравнении с проводимостью матричной фазы $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Природу композиционного эффекта авторы работы связывают с разупорядочением точечных дефектов на границах зерен с уменьшением энергии их миграции.

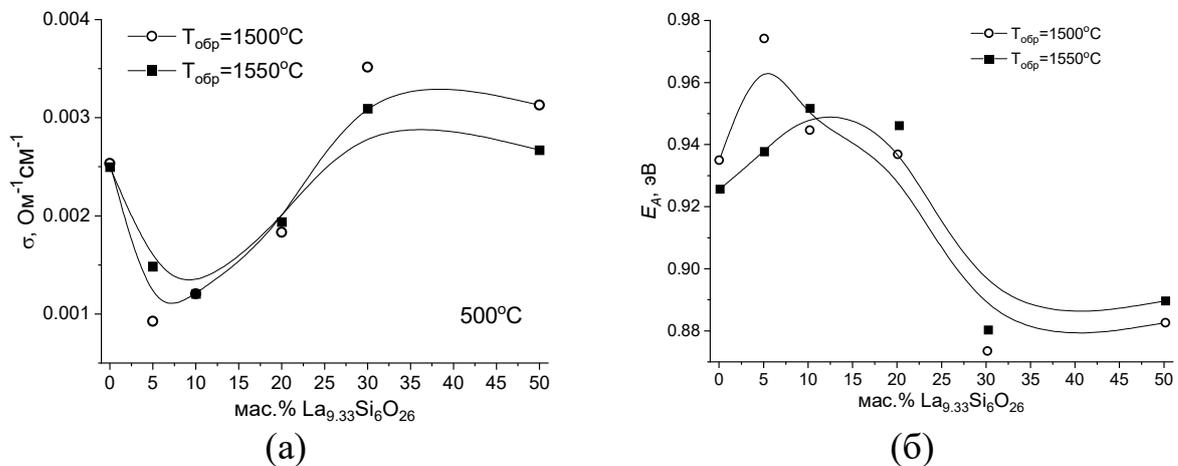


Рисунок 1.10 – Концентрационная зависимость электропроводности (а) и E_A (б) для образцов в системе $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}-\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [55]

1.3.2 Композиционные электролиты типа «простой оксид – простой/сложный оксид»

Авторы работ [56–59] изучали электрические свойства композитов в системах «простой оксид–простой оксид» $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-\text{Y}_2\text{O}_3$ [56], $\text{Zr}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [57] и «простой оксид–сложный оксид» $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.92}-\text{BaCe}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ [58, 59]. На рисунках 1.11 и 1.12 представлены зависимости электропроводности от температуры [56–59]. Установлено увеличение электропроводности композитов, изменение E_A по сравнению с исходными компонентами, проведен анализ годографов. К причинам увеличения электропроводности авторы работ относят уменьшение зернограничного вклада электропроводности за счет высокодисперсного характера композитов. Это приводит к межфазному взаимодействию исходных компонентов и, соответственно, увеличению концентрации ионных дефектов в зернограничном пространстве, что обуславливает увеличение ионной проводимости. Также стоит отметить, что композиционный эффект проводимости чаще всего наблюдается в системах «ионный проводник–изолятор», в представленных работах оба компонента обладают высокой ионной проводимостью. Эффект увеличения ионной проводимости является не таким значительным как в случае введения изолирующей добавки.

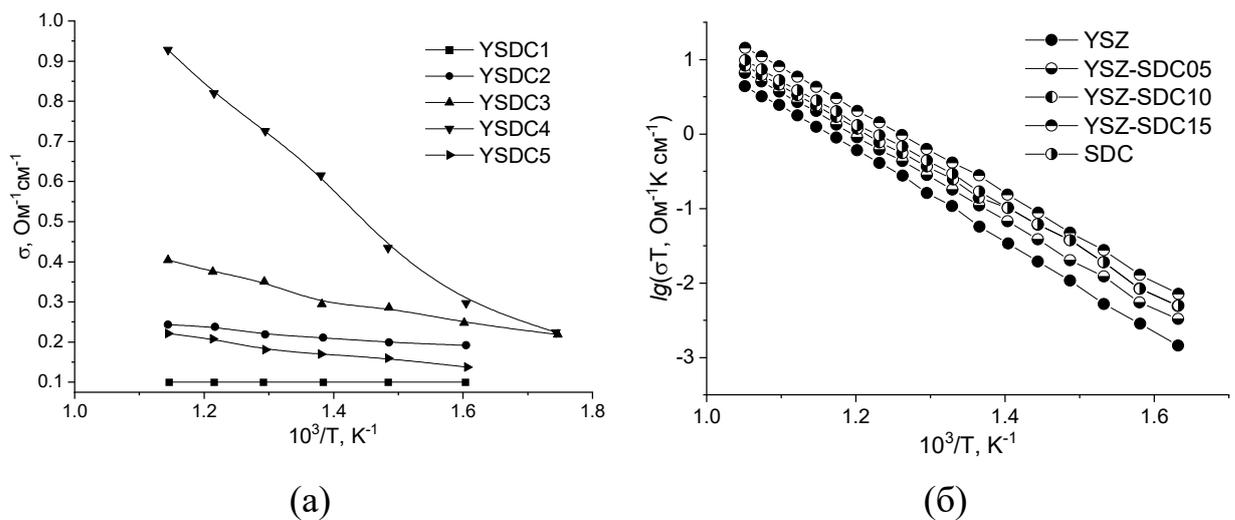


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости электропроводности образцов для систем: $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}-\text{Y}_2\text{O}_3$ [56] (а), $\text{Zr}_{1.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [57] (б)

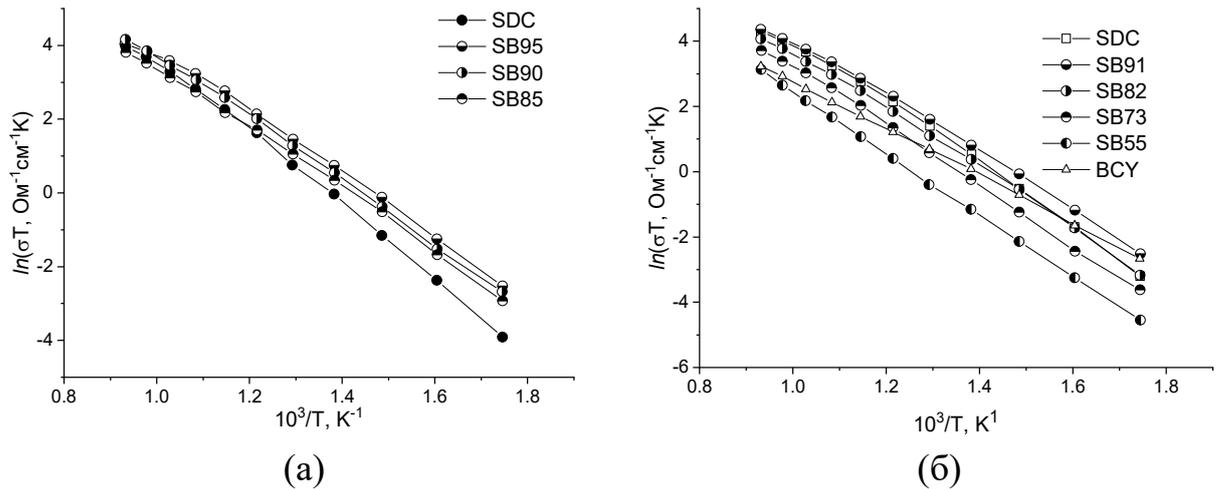


Рисунок 1.12 – Температурные зависимости электропроводности образцов для системы $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.92}\text{-BaCe}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ [58] (а) и [59] (б)

Рассмотрение опубликованных источников [53–59] показало наличие эффекта увеличения проводимости в композиционных системах «простой оксид–соль» и «простой оксид–простой/сложный оксид». При этом он не так выражен как в случае композиционного эффекта проводимости для композиционных систем «ионный проводник–изолятор».

1.4 Композиционные электролиты на основе сложных оксидов

1.4.1 Композиционные электролиты типа «сложный оксид–соль», «сложный оксид–простой оксид» и «сложный оксид–сложный оксид»

В работах [60–62] изучены системы на основе иттрий-допированного церата бария с гетерогенной добавкой вольфрамата или ортофосфата бария: $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}\text{-BaWO}_4$ [60, 61], $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ [62]. Гетерогенное допирование в обоих случаях не приводит к улучшению электрических свойств, наоборот, проводимость композиционных образцов ниже допированного церата бария, выступающего в роли матричной фазы.

В работах [63–66] в качестве гетерогенного допанта используются карбонаты и их смеси $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-}2\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:}1\text{Na}_2\text{CO}_3$ [63], $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-}(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}38 \text{ мол.}\% \text{ K}_2\text{CO}_3)$ или $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}48 \text{ мол.}\% \text{ Na}_2\text{CO}_3)$ [64], $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-}(\text{Li/K})_2\text{CO}_3$ [65], либо системы на основе $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с добавкой хлоридов NaCl-CaCl_2 [65], $(\text{Na/K})\text{Cl}$, (NaCl-BaCl_2) [66]. В целом, полученные результаты коррелируют с результатами для систем на основе простых оксидов:

композиционные электролиты обладают высокой ионной проводимостью, что подтверждается комплексом исследований электрических свойств, однако также не объясняется, за счет чего изменяется ионная проводимость матричной фазы.

В работах [67–69] исследованы системы $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}\text{—Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ [67], $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}\text{—Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ [68], $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}\text{—MgO}$ [69]. Авторы работ отмечают сохранение высокой ионной проводимости при гетерогенном допировании, а также эффекты снижения зернограничной составляющей проводимости, увеличения протонной проводимости и т.д. Композиционного эффекта в рассмотренных системах не наблюдается.

В работе [70] рассматриваются композиционные электролиты на основе димолибдата лантана в оксометаллатной эвтектической системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{—La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [70]. Композиционные образцы $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \cdot x\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ демонстрируют увеличение объемной электропроводности (см. рисунок 1.13). Максимальный эффект увеличения электропроводности достигается для образца с 10 мол.% допанта и составляет один порядок величины. Авторы работы [70] связывают возникновение композиционного эффекта с формированием новой фазы на поверхности зерен исходных компонентов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Образование фазы $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ приводит к дополнительному эффекту разупорядочения поверхности основной фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. К основному фактору, определяющему поведение электропроводности композиционных образцов в системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{—La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, авторы работы относят высокую электропроводность $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

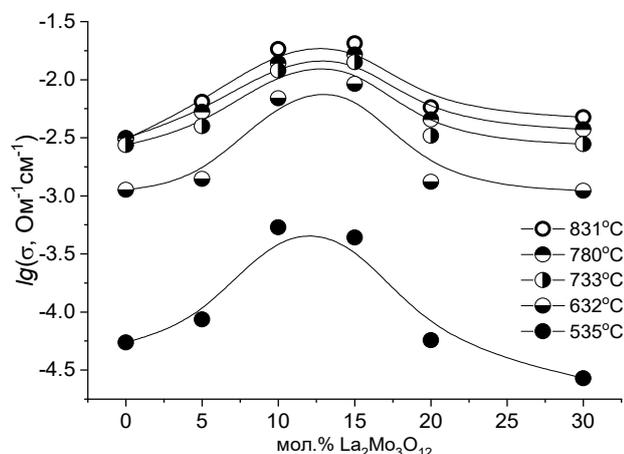


Рисунок 1.13 – Концентрационная зависимость объемной проводимости образцов в системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{—La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [70]

Концепция образования *новой поверхностной неавтономной фазы* в композиционных системах последовательно развивается в работах А.Я. Неймана с сотрудниками [71–80]. Так, в эвтектических композитах на основе $\text{MeW}(\text{Mo})\text{O}_4\text{--W}(\text{Mo})\text{O}_3$ и $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ эффект увеличения проводимости объясняется образованием высокопроводящих наноразмерных слоев на границах раздела фаз как результат межфазного поверхностного взаимодействия. Например, в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ на основе результатов просвечивающей электронной микроскопии показано образование фазы промежуточного состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$, которая не представлена на фазовой диаграмме $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$. Очевидно, для поверхностных состояний реализуются иные термодинамические условия, и это обеспечивает формирование новых фаз на границах раздела.

Иной подход разрабатывается для композиционных электролитов на основе $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$, $\text{BiVO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$ и $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3$, $\text{ZrV}_2\text{O}_7\text{--V}_2\text{O}_5$ с *жидкоканальной зернограничной структурой* (ЖЗГС) [81–87]. Формирование композитов происходит при нагревании выше температуры плавления эвтектики. Для таких систем показано, что межзеренные жидкие каналы являются ускоренными диффузионными путями для ионов кислорода, композиты проявляют кислородно-ионный тип проводимости только выше температуры плавления эвтектики. Ниже этой температуры (когда фазы твердые) кислородно-ионная проводимость в композитах не обнаружена.

Таким образом, для композиционных электролитов типа «сложный оксид–простой/сложный оксид» возможна реализация КЭ ионной проводимости. При этом, различные научные группы, изучающие разные композиционные системы, используют разные подходы. Если проводить сопоставление с ранее описанными композиционными солевыми системами (см. раздел 1.2), то для оксидных композиционных систем метод гетерогенного допирования обычно не используют для стабилизации высокотемпературных модификаций. В этой связи интерес представляет структура браунмиллерита, характеризующаяся высоким кислородным дефицитом, но упорядоченным расположением вакансий

кислорода. Возможность стабилизации ее высокопроводящих разупорядоченных модификаций имеет как фундаментальный, так и практический интерес.

В разделе 1.5 будут рассмотрены композиционные электролиты типа «сложный оксид–сложный оксид» на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

1.5 Композиционные электролиты на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

1.5.1 Структурные особенности и электрические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

С позиции кристаллохимии установлено, что структура индата бария содержит 16.7% кислородно-ионных вакансий от общего числа анионных позиций. Эти структурные особенности определяют наличие кислородно-ионного типа проводимости. Вследствие термической активации в кислородной подрешетке могут происходить эффекты упорядочения-разупорядочения, поэтому для индата бария характерно наличие структурного перехода (см. рисунок 1.14).

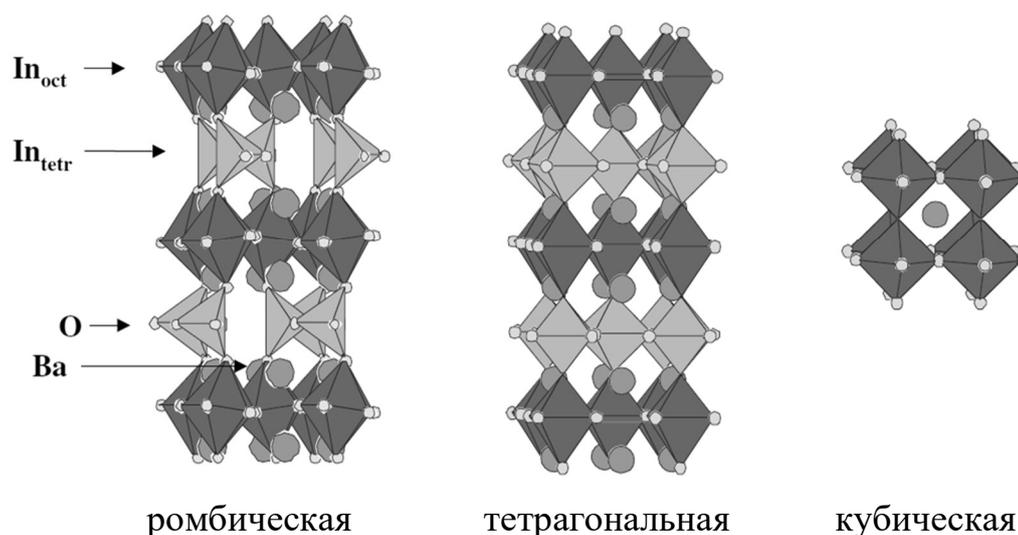


Рисунок 1.14 – Структурные модификации индата бария [2]

Известно, что при температурах ниже 930°C $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ описывается структурой типа браунмиллерита, в которой последовательно чередуются слои полиэдров $[\text{InO}_6]$ и $[\text{InO}_4]$, вакансии кислорода находятся в слоях тетраэдров, упорядоченные вдоль одного из кристаллографических направлений. Повышение температуры ($>930^\circ\text{C}$) приводит к разупорядочению в кислородной подрешетке, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ описывается структурой дефектного перовскита.

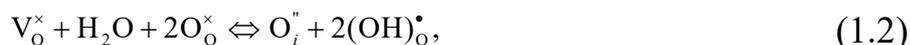
До 1024 °С вакансии кислорода разупорядочены в слоях тетраэдрических позиций индия (тетрагональная симметрия), выше – вакансии кислорода разупорядочены по трем кристаллографическим направлениям (кубическая симметрия).

В таблице 1.1 приведены литературные данные по группам симметрии и параметров элементарной ячейки ромбической и тетрагональной модификации $Ba_2In_2O_5$.

Таблица 1.1 Группа симметрии и параметры элементарной ячейки индата бария $Ba_2In_2O_5$

	Примечание	пр.гр.		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	$Ba_2In_2O_5$	[14]	46	<i>Ibm2</i>	6.086(7)	16.784(2)
[5]		46	<i>Ima2</i>	16.713(0)	6.089(0)	5.954(0)
[15]		46	<i>Ima2</i>	16.719(1)	6.083(3)	5.956(3)
[16]		46	<i>Ibm2</i>	6.095(6)	16.711(2)	5.960(1)
[17]		46	<i>Ima2</i>	16.719(1)	6.083(3)	5.956(3)
[14]		74	<i>Icmm</i>	6.086(4)	16.790(4)	5.969(7)
[14] 975 К		74	<i>Icmm</i>	6.096(1)	16.867(7)	5.996(2)
[14] 975 К		74	<i>Icmm</i>	6.096(1)	16.861(8)	5.965(8)
[18]		74	<i>Icma</i>	6.089(2)	16.736(8)	5.963(2)
[19]		74	<i>Icmm</i>	6.100(1)	16.723(3)	5.961(1)
[20]		74	<i>Icmm</i>	6.095(6)	16.726(9)	5.963(5)
[21]		74	<i>Icmm</i>	6.089(2)	16.736(8)	5.963(2)
[22]		74	<i>Icmm</i>	6.087(8)	16.744(2)	5.965(6)
[23]		74	<i>Icmm</i>	6.088(2)	16.754(2)	5.958(7)
[14] 1223 К		108	<i>I4cm</i>	6.046(8)	6.046(8)	17.111(6)
[14] 1223 К		108	<i>I4cm</i>	6.049(0)	6.049(0)	17.082(9)
[14]		108	<i>I4cm</i>	6.034(8)	6.034(8)	17.068(8)
[14] 1235 К		139	<i>I4/mmm</i>	6.035(1)	6.035(1)	17.064(1)
[14] 1235 К		139	<i>I4/mmm</i>	6.034(8)	6.034(8)	17.068(8)

Наличие вакансий кислорода определяет возможность внедрения молекул воды в структуру сложного оксида. При этом возникают дефекты протонного типа, вследствие чего в атмосфере с повышенным парциальным давлением паров воды появляется протонная проводимость. В соответствии с квазихимическим подходом появление протонов возможно описать следующим уравнением:



где V_o^{\times} – структурная вакансия кислорода; O_o^{\times} – кислород в регулярной позиции; $O_i^{\prime\prime}$ – кислород, встроившийся в структурную вакансию; $(OH)_o^{\bullet}$ – протон, локализованный на ионе кислорода.

Максимально внедряющееся количество воды при температуре 300–550°C составляет 1 моль H_2O в пересчете на формульную единицу $Ba_2In_2O_5$, что соответствует полному заполнению вакансий кислорода. При более низких температурах наблюдается структурно-химическая трансформация индата бария с образованием оксигидратной фазы состава $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ [14], которая описывается тетрагональной симметрией (пр.гр. $P4/mmm$, $a = 4.182(7) \text{ \AA}$, $c = 8.961(7) \text{ \AA}$) [5, 14–23].

Структурный переход индата бария, обусловленный вакансионным разупорядочением, отражается на величине электропроводности [17]. На рисунке 1.15 приведена температурная зависимость общей электропроводности индата бария $Ba_2In_2O_5$ в атмосферах с различной влажностью. В соответствии с типом структуры на температурной зависимости общей электропроводности индата бария выделяют два участка, соответствующих низкопроводящей (ромбическая структура) и высокопроводящей (тетрагональная или кубическая структуры) модификациям с различным упорядочением в кислородной подрешетке. Структурный переход «порядок–беспорядок» на температурной зависимости общей электропроводности сопровождается скачком проводимости. Во влажной атмосфере в температурной области, где возможен процесс внедрения воды, наблюдается повышение значений электропроводности вследствие возникновения протонного вклада проводимости.

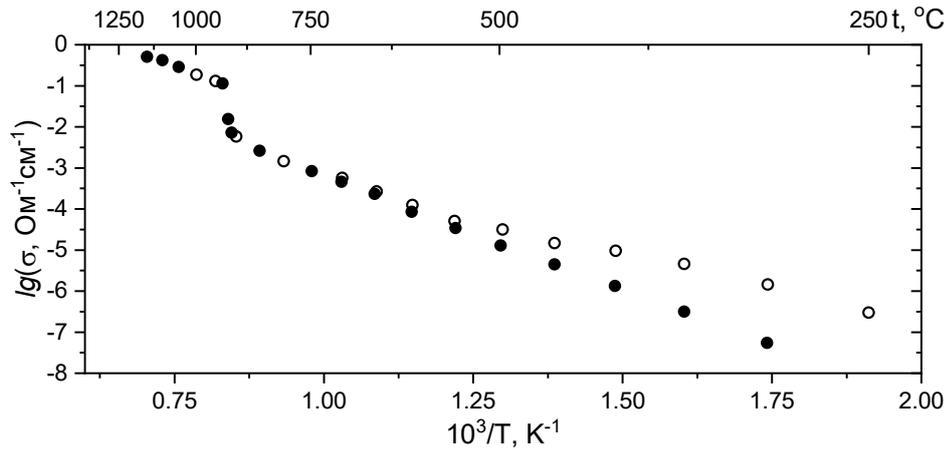


Рисунок 1.15 – Политермы электропроводности в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [17]

При анализе зависимостей общей электропроводности от парциального давления кислорода (см. рисунок 1.16) установлено, что при температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$ доминирует ионная проводимость [18]. В этой области температур определены кислородно-ионные числа переноса, составляющие примерно единицу, кислородно-ионная проводимость является доминирующей. При снижении температуры наблюдается появление положительного угла наклона зависимостей, сообщающего о появлении электронной (p -типа) проводимости. Доля ионной проводимости снижается, при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ составляет порядка 20%.

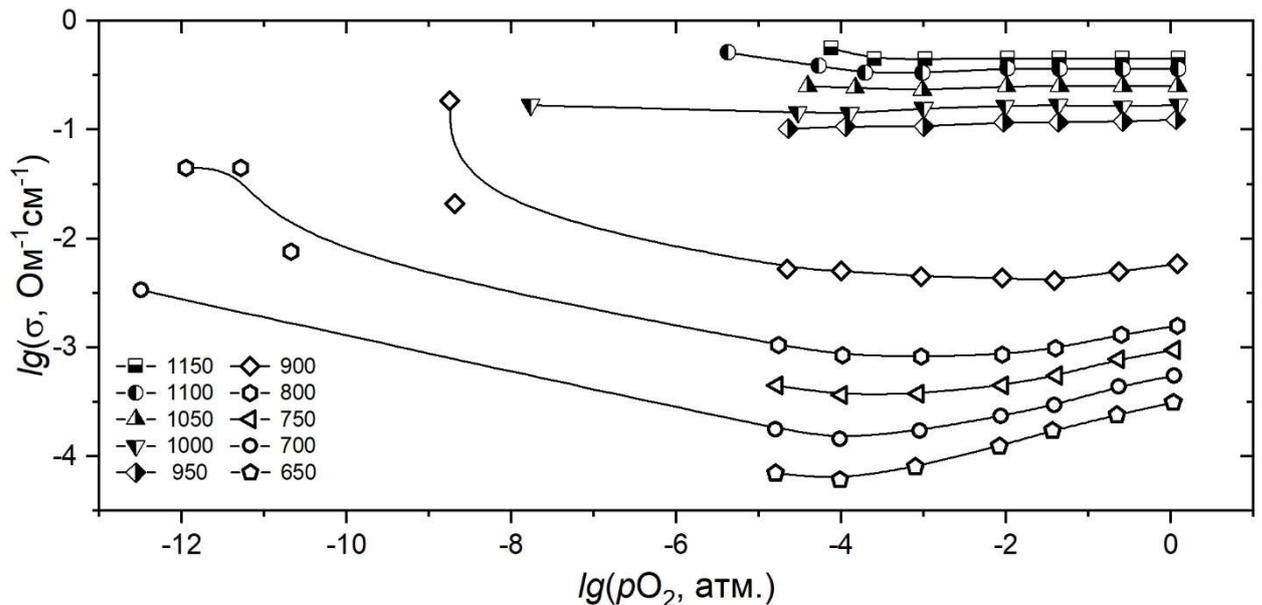


Рисунок 1.16 – Изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в сухой атмосфере [18]

Для исследователей представляет интерес стабилизация высокопроводящей модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ до более низких температур, в том числе для повышения энергоэффективности при использовании его в качестве электролитической мембраны твердооксидных топливных элементов. Улучшения электрических свойств индата бария можно добиваться методами гомогенного изо- и гетеровалентного допирования, а также допированием в анионной подрешетке, что широко описано в литературе [19–23]. Использование этих методов не всегда приводит к существенному улучшению термической или химической стабильности. В данной работе для улучшения физико-химических свойств $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ использовался метод гетерогенного допирования.

1.5.2 Создание композиционных электролитов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Работы по изучению композиционных электролитов на основе систем «сложный оксид–сложный оксид» представлены в ограниченном количестве. При этом в литературе для индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ описан метод гетерогенного допирования в единственной статье [24]. В работе [24] рассматриваются композиционные электролиты на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с гетерогенным допантом $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$. Эвтектический характер сложнооксидной системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ обеспечивает инертность компонентов композиционного электролита при его приготовлении. Композиционные образцы демонстрируют значительное увеличение электропроводности, величина композиционного эффекта достигает 2–3 порядков величины в сравнении со значениями электропроводности матричной фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (см. рисунок 1.17). В работе [24] установлены причины его возникновения, приведены доказательства. Авторы объясняют природу композиционного эффекта для системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ следующим образом: эвтектический характер компонентов композиционного электролита при его обработке выше температуры эвтектики приводит к формированию особой микроструктуры, на зернах индата бария наблюдается появление слоя частично аморфизованной фазы эвтектического состава. При этом размер зерен $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ вследствие частичного перехода в расплав и повторной кристаллизации уменьшается, что приводит к стабилизации высокопроводящей модификации

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Для системы с гетерогенным допантом индатом-ниобатом бария получены первичные данные, наблюдаются похожие эффекты для электрической проводимости [25], но системных исследований не было проведено.

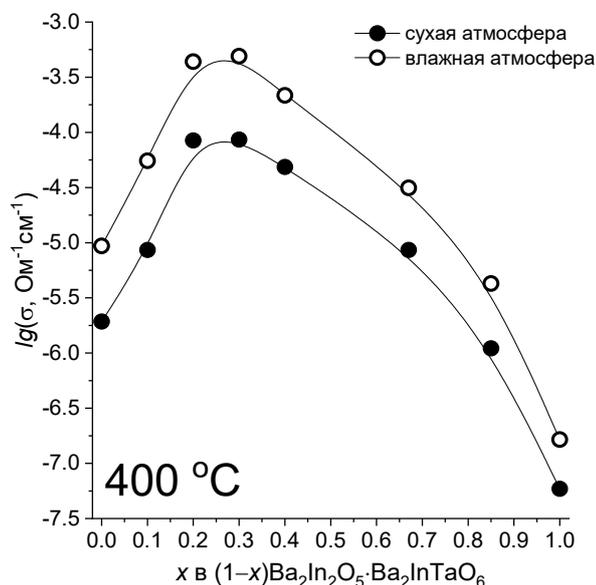


Рисунок 1.17 – Концентрационные зависимости общей электропроводности в атмосфере с различной влажностью образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{InTaO}_6$ [24]

При рассмотрении композиционных электролитов на основе сложнооксидных матриц [24, 70] показано, что метод гетерогенного допирования обладает некоторыми ограничениями. Эффект значительного увеличения электропроводности наблюдается только в системах эвтектического типа «сложный оксид–сложный оксид». Авторы работ [24, 70] приводят подробное обоснование причин его возникновения. Создание композиционных образцов в квазибинарных эвтектических системах позволяет значительно увеличить кислородно-ионную и протонную проводимость, химическую стабильность и т.д.

Авторы работ [88–90] проводили изовалентное допирование $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ катионами алюминия. При этом была определена область гомогенности твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_5$, достигающая значения $y=0.40$. При увеличении содержания алюминия происходит появление второй фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. В работе [90] область гомогенности была уточнена: $y=0.43$, формула соответствующего твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$. Отсутствие химического взаимодействия

между граничным твердым раствором $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и фазой $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, вероятно, обусловлено эвтектическим характером квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Фаза $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ может выступать в качестве гетерогенного допанта для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в системе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ возможно возникновение КЭ. В литературе [89] структура $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ описывается тетрагональной симметрией (пр.гр. $I4cm$), также изучены ее электрические свойства, электропроводность твердого раствора при 500°C достигает значений $7.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ в сухой и $1.9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ во влажной атмосферах. По структуре фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в литературе [91, 92] имеются различные данные. Структура фазы описывается гексагональной (пр.гр. $P6_3/mmc$) [91] или кубической симметрией (пр.гр. $Pm\bar{3}m$) [92] в зависимости от методики синтеза. Данные по электропроводности $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ отсутствуют.

В соответствии с диаграммой состояния [93] BaO – In_2O_3 индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ образует квазибинарную эвтектическую систему с индатом бария состава $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (см. рисунок 1.18). Фаза $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ также может выступать в качестве гетерогенного допанта для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ возможно возникновение композиционного эффекта.

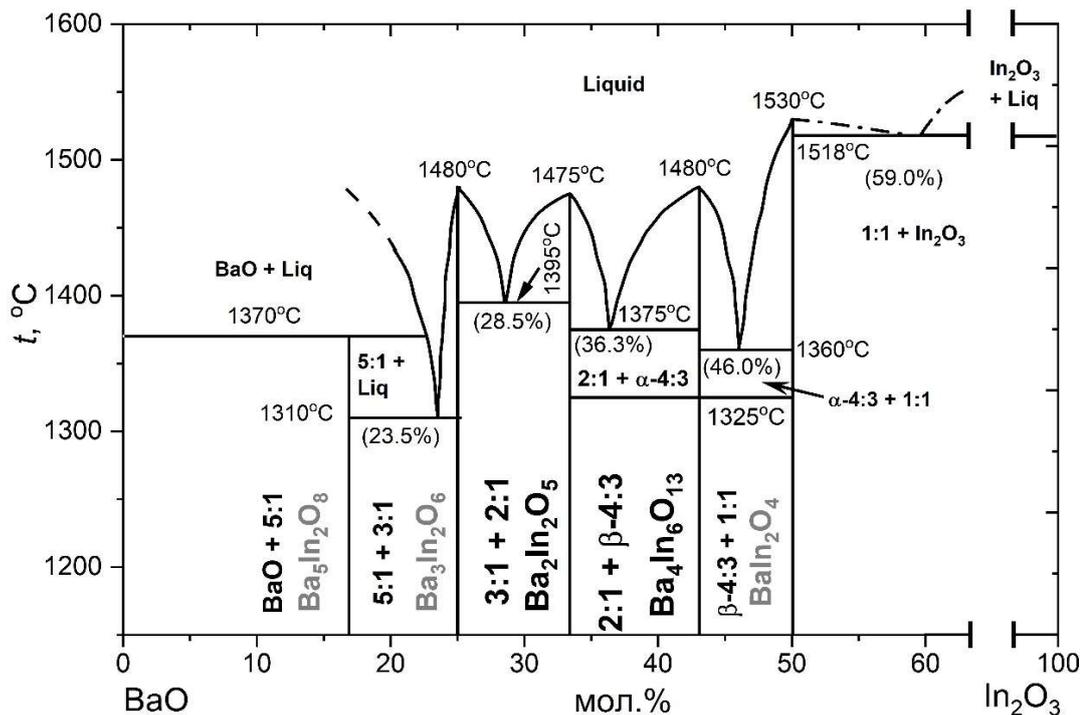


Рисунок 1.18 – Диаграмма состояния BaO – In_2O_3 [93]

$\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ существует в двух полиморфных модификациях [93]. Низкотемпературная модификация (ромбической сингония, пр.гр. $Cmm2$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.915(3) \text{ \AA}$, $b = 11.872(3) \text{ \AA}$, $c = 20.57(1) \text{ \AA}$. При температуре 1325°C происходит переход в высокотемпературную модификацию, характеризующуюся моноклинной сингонией (пр.гр. $P21/m$); $a = 15.187(3) \text{ \AA}$, $b = 24.527(2) \text{ \AA}$, $c = 4.1867(7) \text{ \AA}$, $\gamma = 114.66(1)^\circ$. В работе [94] структура индата бария $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ представлена в виде чередующихся слоев перовскитного типа " $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_6$ ", состоящих из октаэдров $[\text{InO}_6]$, и блоков " $\text{Ba}_2\text{In}_4\text{O}_7$ " (см. рисунок 1.19), где атом индия координирован пятью атомами кислорода $[\text{InO}_5]$.

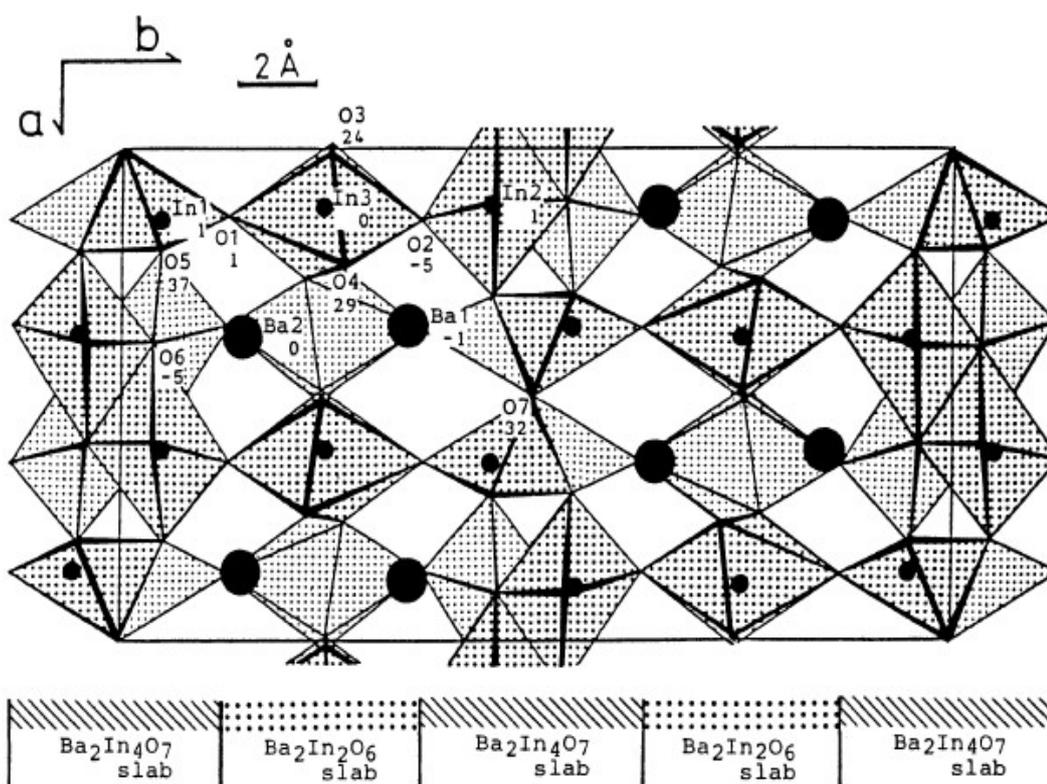


Рисунок 1.19 – Блочное-слоевое представление структуры $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ [94]

Литература по электропроводности $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ограничена и данные противоречивы. На рисунке 1.20 представлена температурная зависимость общей проводимости для $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ при различном парциальном давлении кислорода. Авторами работы не указана информация о контроле влажности атмосферы при электрических измерениях. Общая электропроводность $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ сопоставима со значениями для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, вклады ионной и электронной проводимости практически равны [95].

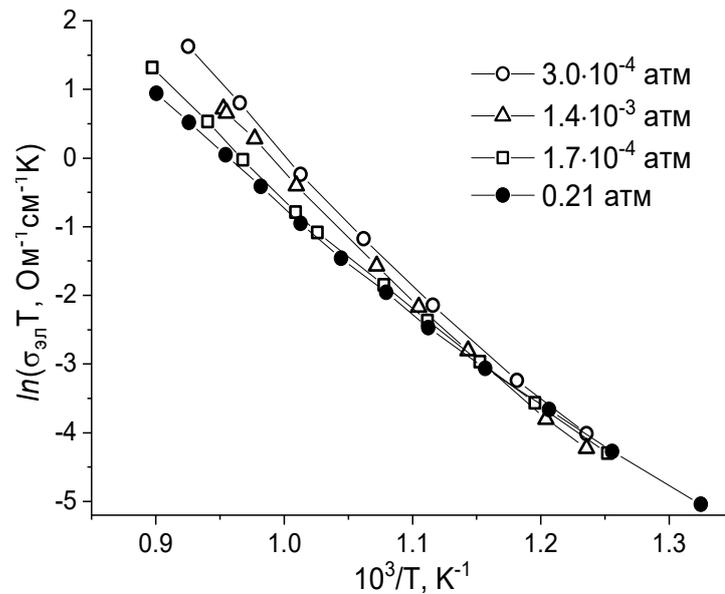


Рисунок 1.20 – Температурная зависимость электропроводности фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ [95]

В разделах 1.2–1.4 был рассмотрен метод гетерогенного допирования применительно к матрицам различного типа. Наиболее широко изучены композиты на основе ионных солей с добавкой непроводящего оксида, показаны основные тенденции изменения электрических свойств при добавлении гетерогенной добавки, рассмотрена роль добавки, разобраны основные модели возникновения КЭ и модели, позволяющие описать концентрационные зависимости электропроводности композиционных электролитов. Оксидные и сложнооксидные системы с гетерогенной добавкой солевой или оксидной природой изучены мало, однако полученные результаты предполагают перспективность развития этого направления.

При рассмотрении композиционных систем с разной природой матричной и гетерогенной фаз акцент принципиально сделан на электрические свойства. Однако в большинстве работ отмечается положительное влияние введения гетерогенного допанта также и на плотностные характеристики керамики, микроструктуру образцов, их химическую, термическую, механическую стабильность и т.д.

Таким образом, метод гетерогенного допирования является перспективным подходом, использование которого позволяет получать композиционные электролиты с улучшенным спектром физико-химических свойств.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

При анализе литературы была показана перспективность оптимизации электрических свойств ионных проводников с помощью метода гетерогенного допирования. Метод гетерогенного допирования предполагает создание композиционных электролитов. Особенностью этого метода является возможность возникновения композиционного эффекта проводимости – электропроводность композиционных образцов может быть выше на несколько порядков величины по сравнению с проводимостью исходных компонентов. Этот метод модифицирования свойств достаточно хорошо описан и успешно использован для солевых систем типа «соль–инертная добавка А (простой/сложный оксид)». При этом морфологические характеристики компонента А практически полностью определяют размерные параметры и транспортные свойства таких композитов. Наименее изученным классом композиционных электролитов являются системы типа «сложный оксид–простой/сложный оксид» ввиду трудности подбора гетерогенного допанта. Для систем типа «сложный оксид–простой оксид А» основной литературный материал ограничен описанием подбора второй фазы А, как спекающей добавки. С точки зрения реализации композиционного эффекта в таких системах трудность сопряжена с возможностью образования каких-либо непроводящих фаз, в соответствии с диаграммой состояния. Этого недостатка можно избежать при подборе второго компонента, который характеризуется эвтектическим характером взаимодействия с матричной фазой. С этой точки зрения интерес для исследования могут представлять композиционные системы типа «сложный оксид'–сложный оксид"». Хотя в литературе описаны квазибинарные эвтектические композиционные системы типа «сложный оксид'–сложный оксид"», но эти данные разрознены и нет системных исследований относительно влияния на электропроводность температуры обработки композита, природы гетерогенного допанта с точки зрения типа проводимости, а также его дисперсности.

Индат бария состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ является хорошо изученным соединением. Наличие структурных вакансий кислорода определяет кислородно-ионный тип проводимости в сухой атмосфере и протонный тип проводимости во влажной или водородсодержащей атмосферах. При этом наличие структурного перехода типа «порядок–беспорядок», сопровождающийся повышением симметрии элементарной ячейки с ромбической на тетрагональную, обеспечивает высокую ионную проводимость $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, сопоставимую с проводимостью лучших проводников. Однако этот переход реализуется при достаточно высоких температурах выше $925\text{ }^\circ\text{C}$. Так, для композиционных электролитов на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в единственной работе [24] было показано наличие композиционного эффекта в квазибинарной эвтектической системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$. Для матричной фазы зафиксирована стабилизация высокопроводящей модификации при комнатной температуре вследствие размерного эффекта.

В настоящей работе индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ выбран в качестве матричного компонента композиционных электролитов. Для индата бария хорошо описаны структурные и электрические свойства, подходы к оптимизации электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, что определяет $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в качестве удобного модельного объекта. В литературе описаны результаты по гомогенному допированию индата бария алюминием, в ходе замещения образуются твердые растворы с граничным составом $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, при увеличении концентрации алюминия формируется двухфазная система $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Отсутствие системных данных по комплексному исследованию физико-химических свойств композиционных электролитов типа «сложный оксид'–сложный оксид"» обуславливают фундаментальный интерес по изучению возможностей и перспективности использования метода гетерогенного допирования.

Для гетерогенного допирования индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе были выбраны следующие гетерогенные допанты: индат-ниобат бария $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, индат-алюминат бария $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и индат бария

состава $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Их выбор обусловлен предполагаемым или доказанным эвтектическим характером квазибинарных систем состава $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. При этом ограниченное количество литературных данных для фаз $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ дает возможность предположить отличие природы проводимости этих фаз от индата бария. Это формирует дополнительный фундаментальный интерес при изучении эффективности метода гетерогенного допирования с различной природой проводимости гетерогенного допанта. В случае системы с алюминатом $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ интерес представляет возможность одновременного гомогенного и гетерогенного допирования.

Поэтому целью настоящей работы стало установление закономерностей влияния гетерогенного допанта на электрические свойства индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе, а также анализ композиционного эффекта в эвтектических композитах.

В рамках сформулированной цели были поставлены следующие задачи:

- синтез индивидуальных соединений $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$; получение композиционных образцов в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ методом *in situ* и/или методом смешения;
- аттестация фазового состава образцов и их микроструктуры; оценка плотностных характеристик керамических образцов;
- изучение термических свойств образцов, определение фактической степени гидратации;
- исследование общей электропроводности для образцов в зависимости от температуры, парциального давления паров воды и кислорода; определение ионных чисел переноса, дифференциация проводимости на парциальные вклады;
- установление причин влияния метода гетерогенного допирования на электрические свойства композиционных электролитов; расчет электропроводности композиционных электролитов в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с помощью математических моделей.

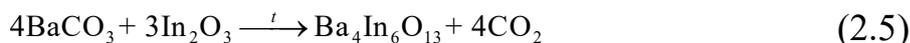
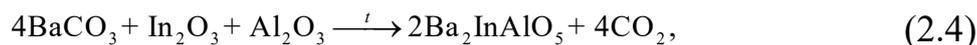
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез индивидуальных фаз

Для синтеза индивидуальных сложнооксидных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ использовали твердофазную технологию. Сложный оксид $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ был также получен растворным методом.

Твердофазная технология

Синтез исходных веществ по твердофазной технологии производили в соответствии со следующими уравнениями химических реакций:



Для синтеза использовали карбонаты и оксиды металлов; их названия, квалификация и режимы термообработки приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика исходных реагентов и режимы их предобработки.

Название вещества	Формула	Квалификация	Режим термообработки
Карбонат бария	BaCO_3	ОСЧ 7-4	600 °С, 3 часа
Оксид индия (III)	In_2O_3	ОСЧ 12-3	600 °С, 3 часа
Оксид ниобия (V)	Nb_2O_5	ОСЧ 8-2	600 °С, 3 часа
Оксид алюминия	Al_2O_3	ОСЧ 12-3	300 °С, 3 часа

Навески обработанных в условиях, приведенных в таблице 2.1, карбонатов и оксидов металлов брали на аналитических лабораторных весах ALC-210d4 (ACCULAB, Германия) с точностью $\pm 10^{-4}$ г. Для гигроскопичного карбоната бария использовали метод «горячих навесок»: предварительно выдержанный в течение 180 минут при 600 °С карбонат помещали в бюкс с известной массой, охлаждали до комнатной температуры и проводили взвешивание.

Смешанные в соответствии со стехиометрическими соотношениями карбонат бария и оксиды металлов подвергали продолжительным высокотемпературным отжигам. Перед началом синтеза и после каждой стадии термообработки реакционные смеси подвергали гомогенизации в среде этанола в течение 60 минут. В таблице 2.2 представлены температуры стадий отжига и их длительность.

Таблица 2.2 – Стадии температурных отжигов и их продолжительность.

Вещество	Стадия			
	1	2	3	4
$Ba_2In_2O_5$	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1200 °С, 12 часов	1300 °С, 12 часов
Ba_2InNbO_6	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1200 °С, 12 часов	1300 °С, 12 часов
$Ba_2In_{1.57}Al_{0.43}O_5$	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1100 °С, 12 часов	1200 °С, 12 часов
Ba_2InAlO_5	800 °С, 24 часа	1000 °С, 24 часа	1100 °С, 12 часов	1200 °С, 12 часов
$Ba_4In_6O_{13}$	800 °С, 10 часа	1000 °С, 10 часа	1200 °С, 24 часа	—

Растворная технология

Фаза Ba_2InNbO_6 была дополнительно синтезирована по растворной технологии с использованием нитрат-органического метода. В таблице 2.3 приведены используемые для синтеза химические соединения с указанием квалификации.

Таблица 2.3 – Характеристика исходных реагентов

Название вещества	Формула	Квалификация	Режим термообработки
Нитрат бария	$Ba(NO_3)_2$	ХЧ	150 °С, 3 часа
Оксид индия (III)	In_2O_3	ОСЧ 12–3	600 °С, 3 часа
Оксид ниобия (V)	Nb_2O_5	ОСЧ 8–2	600 °С, 3 часа
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	ЧДА	—
Раствор аммиака	$NH_3 \cdot H_2O$	ЧДА	—
Серная кислота	H_2SO_4	ХЧ	—
Оксалат аммония	$(NH_4)_2C_2O_4$	ХЧ	—
Азотная кислота	HNO_3	ОСЧ 8–4	—
Лимонная кислота	$C_6H_8O_7$	ХЧ	—
Глицерин	$C_3H_8O_3$	ЧДА	—

Основные этапы синтеза:

1) Растворение оксида ниобия

Растворение оксида ниобия (V) осуществляли с помощью концентрированной серной кислоты и сульфата аммония через получение сульфатного комплекса по уравнению химической реакции:



Полученный раствор декантировали, отделяя от частично нерастворенного оксида ниобия (V). Проводили осаждение ниобиевой кислоты (гидратированного оксида ниобия) из раствора при помощи аммиака по следующему уравнению химической реакции:



Для удаления адсорбированных сульфат-анионов гелеобразный осадок подвергали многократному отстаиванию в дистиллированной воде с последующим фильтрованием. После каждой процедуры отмывки осадка пробу фильтрата проверяли на наличие сульфат-ионов путем проведения качественной реакции: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$. При отсутствии признаков реакции отмывку осадка прекращали.

Осадок ниобиевой кислоты переводили в растворимый оксалатный комплекс по следующему уравнению химической реакции:



Определение содержания в полученном растворе ниобия в пересчете на оксид ниобия (V) проводили в несколько параллелей весовым методом по схеме: 1) отбор аликвоты (1 мл раствора); 2) нанесение аликвоты на бумажный фильтр «синяя лента»; 3) сушка фильтра; 4) озоление фильтра на плитке; 5) прокаливание остатка для обезволивания в муфельном шкафу при температуре 600 °С; 6) взвешивание сухого остатка.

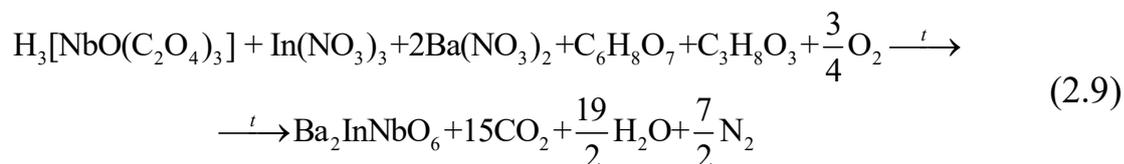
2) Растворение нитрата бария и оксида индия (III)

Расчет навесок нитрата бария и оксида индия (III) проводили в соответствии с точным объемом Nb-содержащего раствора и результатом его

веса анализа в пересчете на Nb_2O_5 . Растворение предобработанных $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и In_2O_3 проводили в воде и в водном растворе азотной кислоты, соответственно.

3) Синтез индата-ниобата бария

Далее получали рабочий раствор с помощью сливания растворенных форм Nb^{5+} , Ba^{2+} и In^{3+} с добавлением лимонной кислоты и глицерина, которые выступают в качестве хелатирующих агентов и органического топлива, а также выступают в качестве полимеров для образования полимерно-солевой композиции. Расчет органической составляющей проводили в следующем соотношении: сумма катионов металлов, лимонной кислоты и глицерина составляло 1:0.5:1.5. Растворение органической компоненты проводили при умеренном нагревании. Рабочий раствор помещали на водяную баню и проводили упаривание до сиропообразного состояния. Продолжение нагревания приводило к самовоспламенению смеси. Сухой остаток после возгорания представлял собой светло-лимонный порошок, содержащий промежуточный продукт синтеза, остатки исходных оксидов и неполного сгорания органики. Уравнение химической реакции процесса горения может быть представлено следующим образом:



Сухой остаток дополнительно отжигали при температуре 1000 °С в течение 300 минут, при этом происходило завершение процесса синтеза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

2.2 Приготовление композиционных образцов

Приготовление композиционных образцов проводили по схеме, представленной на рисунке 2.1. Использовали два метода: метод механического смешения индивидуальных сложнооксидных фаз, предварительно синтезированных по твердофазной или растворной технологии, и метод *in situ*, то есть при одновременном твердофазном синтезе компонентов композита в одной реакционной смеси.

Приготовление композиционных образцов:		
I	Метод <i>in situ</i> : одновременный твердофазный синтез исходных фаз в одной реакционной смеси	Метод механического смешения : смешение индивидуальных фаз с различной предысторией синтеза (*)
II	Компактирование образцов методом изостатического прессования	
III	Обработка при температуре выше и/или ниже температуры эвтектики системы «сложный оксид – сложный оксид»	
(*)	использование различной технологии синтеза гетерогенного допанта: 1) твердофазный метод 2) растворный метод	

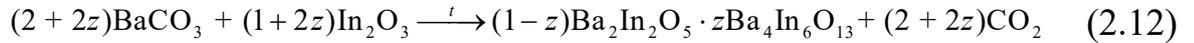
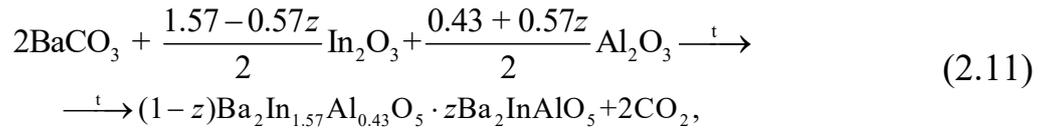
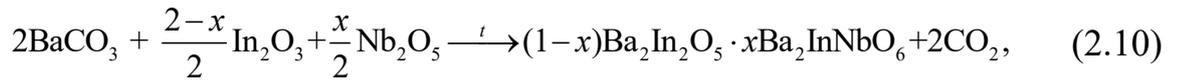
Рисунок 2.1 – Схема приготовления композиционных образцов

Метод смешения

Композиционные образцы $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.01-0.30$) были приготовлены методом механического смешения. Основная фаза $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ была получена твердофазным методом, а синтез фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ был проведен по твердофазной $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (т) или растворной $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (р) технологиям; обозначение композитов, соответственно, $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тт) и $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр). Зашихтовку смесей производили в соответствии с заданным мольным соотношением компонентов, смесь гомогенизировали в среде этанола в агатовой ступке в течение 120 минут при постепенном добавлении второй фазы маленькими порциями в ходе первых 60 минут перетирания и предварительно отжигали при температуре 1000 °С 5 часов.

Метод in situ

Композиционные образцы составов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ были получены методом *in situ*, при одновременном твердофазном синтезе компонентов в реакционной смеси, по следующим уравнениям химических реакций:



Взятие навесок проводили способом, описанным в пункте 2.1. Зашихтованные в соответствующих мольных соотношениях смеси веществ подвергали стадийным отжигам, совпадающим по температурам и длительности с отжигами для индивидуальных сложных оксидов (см. таблицу 2.2).

Полученные порошки $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ с $x, z=0.00-1.00$ компактировали методом холодного статического прессования на гидравлическом прессе ПЛГ-12 (LabTools, Россия) в таблетки диаметром 7–10 мм, толщиной 2–4 мм при давлении пресса 4.0–7.0 МПа. Брикетированные образцы подвергали дополнительной термообработке. Для индивидуальных соединений температура дополнительной обработки превышала температуру последней стадии синтеза на 100 °С. Для композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ финальную стадию отжига проводили при температурах ниже (1300 °С) и выше (1400 °С) температуры эвтектики квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($t_{\text{эвт}}=1355$ °С). Для уточнения температуры эвтектики и определения эвтектического состава в квазибинарной системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ были получены кривые охлаждения для образцов с 20–30 мол.% добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$; съемку проводили в одинаковых условиях: скорость охлаждения составляла 2 °С/мин, масса образца составляла 3.5 г. Для композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ обработка также проводилась ниже (1220 °С) и выше (1270 °С) температуры эвтектики квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($t_{\text{эвт}}=1255$ °С), которая была определена в настоящей работе по результатам съемки кривой охлаждения. На рисунке 2.2 представлена кривая охлаждения композиционного образца $0.52\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.48\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$.

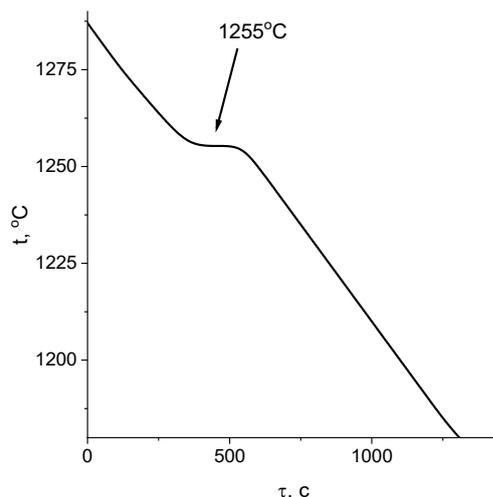


Рисунок 2.2 – Кривая охлаждения композиционного образца $0.52\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.48\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

Для композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ финальную обработку керамики проводили при температуре 1350°C , что ниже температуры эвтектики квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($t_{\text{эвт}}=1375^\circ\text{C}$) [93]. Обработка композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ выше температуры эвтектики приводила к плавлению порошков и брикетов, поэтому исследования таких образцов не проводили.

2.3 Подготовка образцов для исследований

Индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и некоторые твердые растворы на его основе при взаимодействии с парами воды способны при низких температурах претерпевать структурно-химическую трансформацию, сопровождающуюся образованием оксигидратных фаз (см. главу 1, пункт 1.5.1), что может влиять на результаты исследований и их интерпретацию. В связи с этим образцы перед рядом исследований подвергали предварительной обработке в атмосферах с заданным парциальным давлением паров воды, получая либо безводные, либо полностью гидратированные формы.

Так, для проведения рентгеновских исследований образцы предварительно выдерживали в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-5}$ атм.) Для проведения термогравиметрических исследований образцы предварительно выдерживали в

атмосфере с повышенным парциальным давлением паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) Использовали следующую схему обработки: проводили нагрев образца со скоростью $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере заданной влажности, выдержку при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут, охлаждение до $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержку в течение 60 минут. Далее образцы извлекали, переносили в высушенные емкости и герметично упаковывали. Установления определенного $p_{\text{H}_2\text{O}}$ достигали с помощью барботирования воздуха через систему склянок Тищенко (сухая атмосфера) или систему склянок Дрекслея (влажная атмосфера). Для задания сухой атмосферы использовали пентаоксид фосфора, для задания влажной атмосферы – насыщенный раствор бромида калия. Предотвращение карбонизации образцов в сухой и влажной атмосферах достигали пропусканием воздуха через реактив «Аскарит», содержащий твердую щелочь, и раствор 30%-го NaOH, соответственно.

Исследование электрических свойств проводили на керамических образцах. Перед исследованием торцы подготовленных брикетов шлифовали наждачной бумагой и покрывали дисперсной платиновой пастой. Вжигание электродов проводили при температуре на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ выше максимальной температуры эксперимента в течение 60 минут.

2.4 Исследования фазового состава

Для контроля фазового состава образцов использовали метод порошковой рентгеновской дифракции. Измерения проводили на предварительно осушенных образцах (см. пункт 2.3) на дифрактометрах D8 Advance (Bruker, Германия) и EQUINOX 3000 (Thermo Scientific, Франция) при следующих инструментальных параметрах: CuK_α -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Рентгенограммы получены при комнатной температуре в диапазоне углов $2\Theta=10\text{--}80^\circ$. Обработка рентгенограмм проводилась методом полнопрофильного анализа Ритвельда по бесструктурной модели Ле Бейла с помощью программного обеспечения FullProf.

2.5 Исследование морфологии образцов

Методом сканирующей электронной микроскопии производили аттестацию морфологических особенностей образцов. Исследования проводились для порошков и/или керамических образцов, как с поверхности, так и со сколов. Съёмка проводилась при 20 кВ во вторичных электронах I или II типа и обратноотраженных электронах; рабочее расстояние 15 мм. Для измерений использовали следующие модели электронных микроскопов: Evo LS10 (Carl Zeiss NTS, Германия), JEOL JSM-6390LA (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 (JEOL, Япония), и Sigma VP (Carl Zeiss, Германия). Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ. Также морфология и микроструктура объектов проанализированы при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA3 (TESCAN, Чехия), оснащенного системой AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments) для проведения микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Съёмку осуществляли при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

2.6 Исследование плотности керамических образцов

Плотность керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Удаление адсорбционной воды перед измерением массы образца проводили выдержкой брикетов при температуре 150 °С, после определяли массу (m_1 – масса осушенного образца на воздухе). Осушенный образец помещали на 24 часа в керосин – химически инертную для образца среду. Далее фиксировали массу образца, полностью погруженного в керосин – гидростатическое взвешивание в керосине (m_2 – масса образца в керосине). После, вынув образец и удалив излишки керосина, проводили установление массы образца после выдержки в керосине, когда открытые поры образца заполнены керосином (m_3 – масса образца, выдержанного в керосине).

Вычисление кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$) в г/см³ проводили по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{\text{ж}}, \quad (2.13)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости (плотность керосина 0.81 г/см³).

Вычисление открытой пористости ($\Pi_{\text{откр}}$) в процентах проводили по формуле:

$$\Pi_{\text{откр}} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\% \quad (2.14)$$

Общую пористость образцов ($\Pi_{\text{общ}}$) в процентах вычисляли по формуле:

$$\Pi_{\text{откр}} = \frac{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

где $\rho_{\text{ист}}$ – рентгенографическая плотность материала, принимаемая за истинную плотность.

Истинная плотность композиционных образцов рассчитывалась в соответствии с объемными долями компонентов по следующей формуле:

$$\rho_{\text{ист}} = (1 - x)\varphi_1 + x\varphi_2, \quad (2.16)$$

где φ_1, φ_2 – объемная доля исходных фаз, входящих в состав композита, x – мольная доля основной фазы композиционного образца.

Закрытую пористость образцов ($\Pi_{\text{закр}}$) оценивали как разность $\Pi_{\text{общ}}$ и $\Pi_{\text{откр}}$:

$$\Pi_{\text{закр}} = \Pi_{\text{общ}} - \Pi_{\text{откр}}. \quad (2.17)$$

Методом гидростатического взвешивания определена плотность керамических образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ с различным содержанием добавки $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Также были произведены расчеты пористости керамики (открытой, закрытой, общей). Определенные значения плотности и рассчитанные значения пористости приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 Значения пористости и относительной плотности для керамики на основе композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.70$)

z	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\rho_{\text{каж}}^{\text{гидр}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}^{\text{гидр}}, \%$	$\Pi_{\text{откр}}, \%$	$\Pi_{\text{общ}}, \%$	$\Pi_{\text{закр}}, \%$
$z=0.03$	88.49	5.66	6.40	88.36	5.30	11.64	6.34
$z=0.10$	91.25	5.86	6.45	90.82	6.29	9.18	2.89
$z=0.20$	88.77	6.15	6.51	94.51	0.55	5.49	4.94
$z=0.30$	91.97	5.88	6.55	89.67	2.05	10.33	8.28
$z=0.32$	99.99	6.486	6.487	99.98	0.00	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

2.7 Исследование термических свойств

Подтверждение и уточнение возможности взаимодействия образцов с молекулами воды в газовой фазе проводили методом термогравиметрического анализа. Исследования предварительно гидратированных образцов (см. пункт 2.3) проводили в режиме нагрева на синхронном термоанализаторе 409 PC analyzer (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона. Интервал температур составлял 100–1000 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин.

Термический анализ в режиме нагрева-охлаждения и в изотермическом режиме проводили на термогравиметрических весах Pyris 1 TGA (PerkinElmer, США) в атмосфере азота с различным $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Сухую атмосферу задавали пропуском азота через цеолиты и пентаоксид фосфора ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-5}$ атм). Влажную атмосферу устанавливали, пропуская поток азота через воду и насыщенный раствор бромида калия ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.02$ атм). Для установления промежуточных значений $p_{\text{H}_2\text{O}}$ использовали систему ротаметров PMR-011403 (AALBORG, США), с помощью которой производилось смешение необходимых объемов газов сухой и влажной атмосфер. Определение парциального давления паров воды осуществляли с помощью датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США). Интервал температур составлял 100–1000 °С, скорость нагрева-охлаждения – 3–5 °С/мин.

2.8 Исследование локальной структуры и форм кислородно-водородных групп

Изучение локальной структуры предварительно обработанных (гидратированных или осушенных) образцов проводили с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания на спектрометре Alpha 300 AR (WiTec, Германия) Условия съемки: синий лазер, $\lambda=488$ нм, спектральный диапазон 10–2000 см^{-1}), 10-кратное увеличение, выдержка 5 секунд. Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ.

Идентификацию кислородно-водородных групп проводили с помощью инфракрасной спектроскопии на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) с приставкой Smart Diffuse Reflectance. Условия съемки: метод диффузного отражения в диапазонах частот 50–600 см^{-1} и 400–4000 см^{-1} .

2.9 Исследование электрических свойств

Исследование электрических свойств образцов проводили в двухконтактной ячейке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.3. Измерение сопротивления осуществляли методом импедансной спектроскопии Elins Z-1000P (ООО «Элинс», Россия) в частотном диапазоне $1-10^6$ Гц.

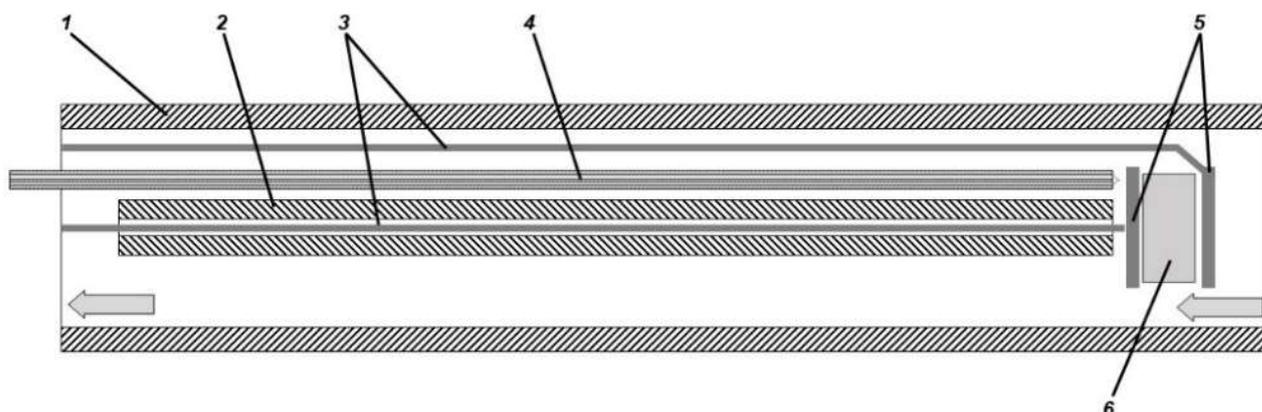


Рисунок 2.3 – Фрагмент установки по изучению электрических свойств образцов.

где 1 – кварцевая трубка; 2 – алундовая ячейка; 3 – платиновые токоподводы; 4 – термопара; 5 – платиновые электроды; 6 – образец. Стрелками указано направление потока газа, с помощью которого задается влажность атмосферы

Метод электрохимического импеданса основан на измерении полного сопротивления цепи на переменном токе в широком диапазоне частот. Величина тока, проходящего через сопротивление R при приложении поля U , определяется законом Ома

$$I=U/R \quad (2.18)$$

и не зависит от частоты поля. Конденсатор блокирует прохождение постоянного тока; проходящий через него переменный ток описывается выражением:

$$I = i\omega CU, \quad (2.19)$$

где ω – угловая частота, i – мнимая единица C – емкость. Эти соотношения для R и C можно записать в виде:

$$I=U/Z^*(\omega), \quad (2.20)$$

где $Z^*(\omega)$ – полное сопротивление (импеданс) цепи, которое включает в себя действительную и мнимую части:

$$Z^*(\omega) = Z' - iZ'' \quad (2.21)$$

В настоящей работе величину сопротивления образцов рассчитывали при обработке спектров импеданса методом эквивалентных схем с использованием программы ZView 2 (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.) в предположении «блочно-слоевой» модели образца. Данная модель широко используется для интерпретации данных, получаемых при исследовании поликристаллических материалов [96, 97]. Образец упрощенно рассматривается как совокупность равномерно расположенных кристаллитов кубической формы, одинаковых по размеру и полностью разделенных однородной межзеренной фазой. Подразумевается, что электрические характеристики границ зерен существенно отличаются от свойств объема зерна. Выбор эквивалентной схемы обуславливался общим видом годографа импеданса.

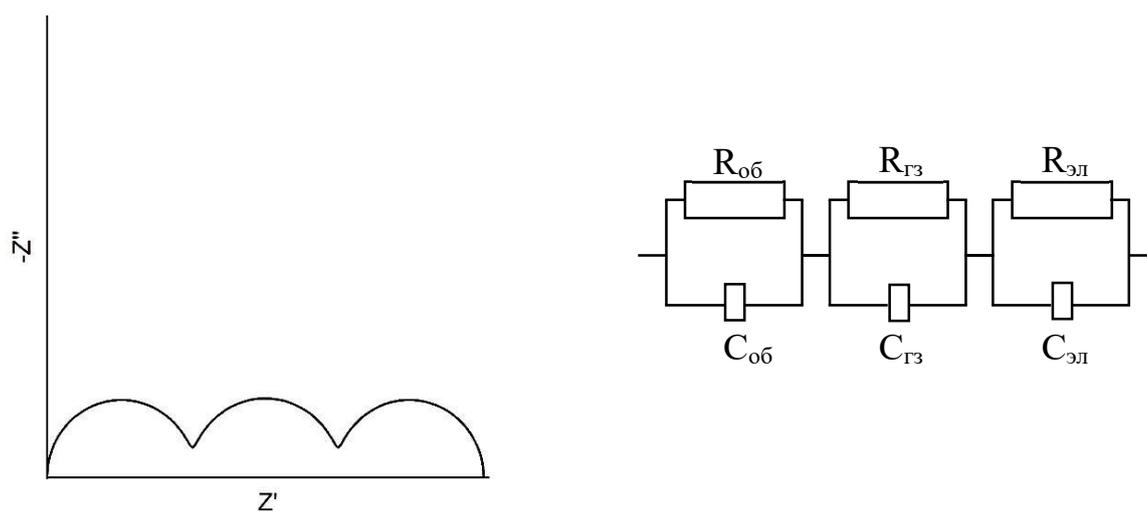
Для поликристаллического образца со смешанной ионно-электронной проводимостью мнимую и действительную части импеданса представляют [98]:

$$Z' = \frac{R_{об}}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{об}}\right)^2\right]} + \frac{R_{гз}}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{гз}}\right)^2\right]} + \frac{R_{эл}}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{эл}}\right)^2\right]} \quad (2.22)$$

$$Z'' = \frac{R_{об} \left(\frac{\omega}{\omega_{об}}\right)}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{об}}\right)^2\right]} + \frac{R_{гз} \left(\frac{\omega}{\omega_{гз}}\right)}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{гз}}\right)^2\right]} + \frac{R_{эл} \left(\frac{\omega}{\omega_{эл}}\right)}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{эл}}\right)^2\right]} \quad (2.23)$$

В идеальном случае (см. рисунок 2.4а) годограф будет иметь вид неперекрывающихся между собой полуокружностей (либо наблюдается их частичное перекрытие). Высокочастотный вклад соответствует объемным

свойствам образца (об), среднечастотный вклад относится к свойствам границ зерен (гз), низкочастотный – к электродным процессам или процессам, происходящим на границе раздела материал/электрод (эл). Каждый вклад на эквивалентной схеме (см. рисунок 2.4б) рассматривается как параллельно соединенные сопротивление и емкость.

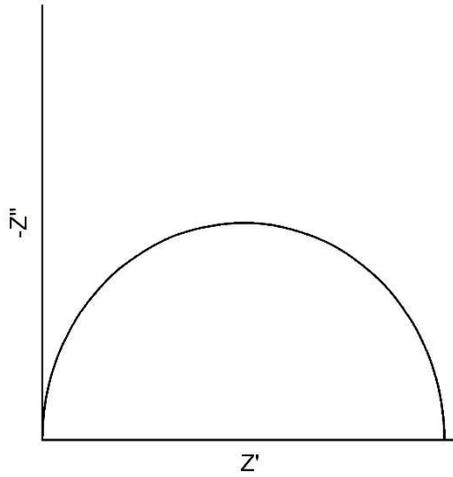


(a)

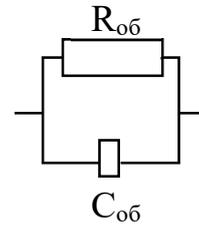
(б)

Рисунок 2.4 – Модельный вид годографа (а) и эквивалентная схема для определения величины R образцов в соответствии с видом годографа (б)

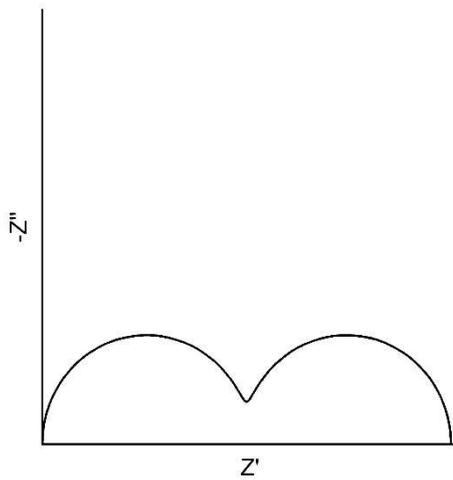
При исследовании свойств реальных объектов вид годографа может меняться: фрагменты полуокружностей могут отсутствовать (см. рисунки 2.5а и 2.5в), сильно перекрываться и т.д. В этом случае используемые при обработке данных эквивалентные схемы меняются. Если центры наблюдаемых полуокружностей лежат ниже оси абсцисс, в указанные эквивалентные схемы, вместо емкости, вводят элемент постоянной фазы (Q), который выступает как мнимая емкость.



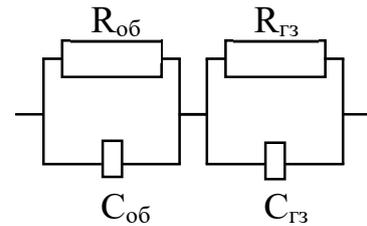
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 2.5 – Модельный вид годографов (а, в) и эквивалентные схемы для определения величины R образцов в соответствии с видом годографа (а, в)

Расчет удельной электропроводности осуществляли в соответствии с формулой:

$$\sigma_{\text{общ}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{h}{S}, \quad (2.24)$$

В логарифмическом виде:

$$\lg \sigma_{\text{общ}} = \lg \left(\frac{h}{S} \right) - \lg R, \quad (2.25)$$

где $\sigma_{\text{общ}}$ – общая удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; h – высота образца, см; S – площадь поверхности образца, см^2 ; R – сопротивление образца, Ом.

Для расчета общей электропроводности учитывали влияние пористости керамики по формуле, предложенной в работе [99]:

$$\sigma = \sigma_{\text{общ}} \frac{2}{\left[3 \left(1 - \frac{P_{\text{общ}}}{100} \right) - 1 \right]}, \quad (2.26)$$

Исследования электрических свойств выполняли при варьировании следующих термодинамических параметров: температуры, парциального давления паров воды и кислорода. Установление температуры печи происходило с помощью терморегулятора ТП403 (Варта, Россия) с погрешностью измерений ± 2 °С. Контроль температуры вблизи образца производили с помощью термопары «ПП» и измерителя-регулятора 2ТРМ1 (ОВЕН, Россия). Температурный интервал в исследуемых условиях составлял 200–950 °С. Установление влажности атмосферы добивались пропуском воздуха через пентаоксид фосфора (сухая атмосфера, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм.) или насыщенный раствор бромида калия (влажная атмосфера, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.). Для получения изотерм общей электропроводности в зависимости от парциального давления паров воды использовали потоки сухого и влажного газов, смешиваемые с помощью системы ротаметров PMR-011403 (AALBORG, США). Значение $p_{\text{H}_2\text{O}}$ определяли с помощью датчика влажности НН-4000 (Honeywell, США). Интервал парциального давления паров воды в исследуемых условиях составлял $3 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ атм. Процессы карбонизации керамики предотвращали очисткой воздуха от углекислого газа в сухой и влажной атмосфере посредством пропускания через реактив «Аскарит», содержащий сухую щелочь, и 30%-й раствор гидроксида натрия, соответственно.

Задание парциального давления кислорода осуществляли с помощью выносных кислородного насоса и датчика, изготовленных на основе стабилизированного иттрием оксида циркония (IV). Интервал парциального давления кислорода в исследуемых условиях составлял 10^{-15} –0.21 атм. Контроль значений p_{O_2} в измерительной установке осуществляли регулятором Zirconia-M (ООО «Исследовательские технологии», Россия).

2.10 Измерение чисел переноса

Ионные числа переноса определяли методом ЭДС [100–105]. В ходе данного метода проводится измерение ЭДС гальванической ячейки:



в качестве твёрдого электролита используется брикет исследуемого образца.

ЭДС гальванической цепи при возникновении градиента парциального давления кислорода и паров воды определяется формулой Нернста в следующем виде:

$$E = \frac{RT}{4F} t_{\text{ион}} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} - \frac{RT}{2F} t_H \ln \frac{p'H_2O}{p''H_2O} \quad (2.28)$$

В случае электронно-ионной проводимости электролита ЭДС концентрационной ячейки в отсутствии градиента pH_2O уравнение 3.15 принимает вид:

$$E = \frac{RT}{4F} t_{\text{ион}} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} \quad (2.29)$$

где E – измеренная ЭДС ячейки при заданном градиенте парциальных давлений кислорода; $t_{\text{ион}}$ – среднее значение суммы ионных чисел переноса; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – рабочая температура, К; F – постоянная Фарадея, Кл; $p'O_2$, $p''O_2$ – парциальные давления кислорода в различных газовых пространствах ячейки, атм.

Теоретическое значение ЭДС в градиенте парциального давления кислорода рассчитывается по уравнению:

$$\left(E_{\text{теор}}\right)^{p'O_2/p''O_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'O_2}{p''O_2} \quad (2.30)$$

Среднее значение суммы ионных чисел переноса можно рассчитать по уравнению:

$$t_{\text{ион}} = \frac{\left(E_{\text{теор}}\right)^{p'O_2/p''O_2}}{E} \quad (2.31)$$

Суммарное число переноса ионов для соионных кислородно-протонных проводников:

$$t_{\text{ион}} = t_{O_2-} + t_H \quad (2.32)$$

В случае электронно-ионной проводимости электролита ЭДС концентрационной ячейки в отсутствие градиента pO_2 уравнение 3.15 принимает вид:

$$E = -\frac{RT}{2F} t_H \ln \frac{p'H_2O}{p''H_2O} \quad (2.33)$$

где $p'H_2O$, $p''H_2O$ – парциальные давления паров воды в различных газовых пространствах ячейки, атм.

Теоретическое значение ЭДС в градиенте парциального давления паров воды рассчитывается по уравнению:

$$\left(E_{\text{теор}}\right)^{p'H_2O/p''H_2O} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p'H_2O}{p''H_2O} \quad (2.34)$$

Кажущееся протонное число переноса, включающее в себя перенос различных форм протон-содержащих частиц, рассчитывается по уравнению:

$$t_H = \frac{\left(E_{\text{теор}}\right)^{p'H_2O/p''H_2O}}{E} \quad (2.35)$$

Градиент парциального давления кислорода при проведении измерений задавали с помощью подачи на разные стороны образца чистого кислорода из баллона ($p'O_2=1$ атм.) и атмосферного воздуха, предварительно очищенного от углекислого газа ($p''O_2=0.21$ атм.). Градиент парциального давления паров воды задавали с помощью подачи на разные стороны образца влажного воздуха, пропущенного через насыщенный раствор KBr ($p'H_2O=1.94 \cdot 10^{-2}$ атм.) и насыщенный раствор $LiCl$ ($p''H_2O=3.46 \cdot 10^{-3}$ атм.). Скорость подачи была постоянной, составляла 0.5 л/мин. Сепарацию электродных пространств обеспечивали тщательной шлифовкой, механическим прижатием к алундовой трубе и приклейкой керамического образца с помощью пасты из смеси оксида алюминия и силикатного клея.

ГЛАВА 3. СИСТЕМА $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$

В данной главе представлены исследования композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с содержанием гетерогенного допанта $x=0.01\text{--}0.90$, полученных различными методами и с различной температурой обработки керамики. Поскольку характер фазовых равновесий в квазибинарной системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ является эвтектическим, то температура обработки образцов выбиралась, исходя из данных, представленных в разделе 3.2, а именно, при температурах ниже ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) и выше температуры эвтектики ($1400\text{ }^\circ\text{C}$). Также подробно изучены транспортные свойства композиционных образцов с оптимальными электрическими характеристиками ($x=0.20\text{--}0.30$). Установлены факторы, обуславливающие возникновение композиционного эффекта.

3.1 Фазовый состав

3.1.1 Рентгенофазовый анализ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

Методом порошковой рентгеновской дифракции получены рентгенограммы индивидуальных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Установлено, что образцы являются однофазными. Бесструктурным методом Ле Бейла проведено уточнение параметров элементарной ячейки (см. рисунки 3.1 и 3.2). Структура $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ описывается ромбической симметрией (пр. гр. $Ibm2$), параметры элементарной ячейки: $a=6.079(5)\text{ \AA}$, $b=16.744(6)\text{ \AA}$, $c=5.950(2)\text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [3].

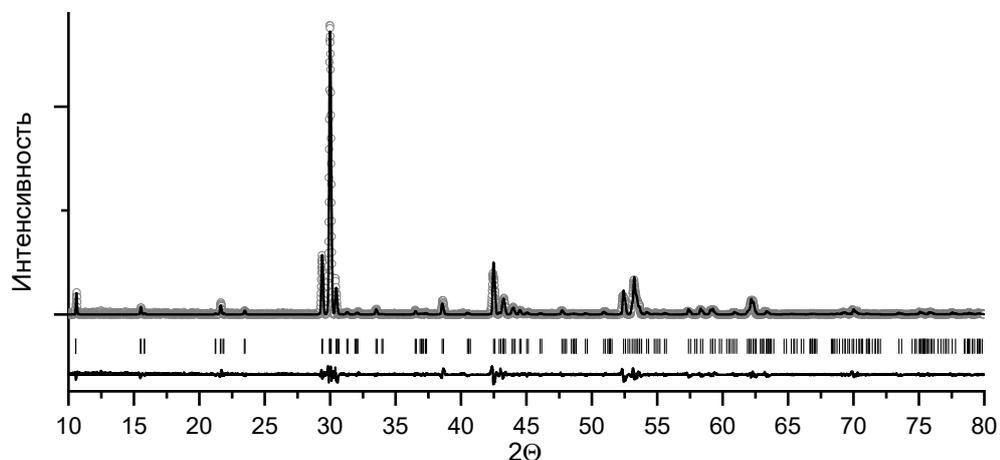


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, обработанная с использованием бесструктурной модели

Фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ характеризуется кубической симметрией с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (см. рисунок 3.2). Уточненные параметры элементарной ячейки для образцов $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученных твердофазным и растворным методами, несколько разнятся, и составляют $a=4.139(5)$ Å и $a=4.146(1)$ Å, соответственно. Значения принципиально согласуются с литературными [12, 13].

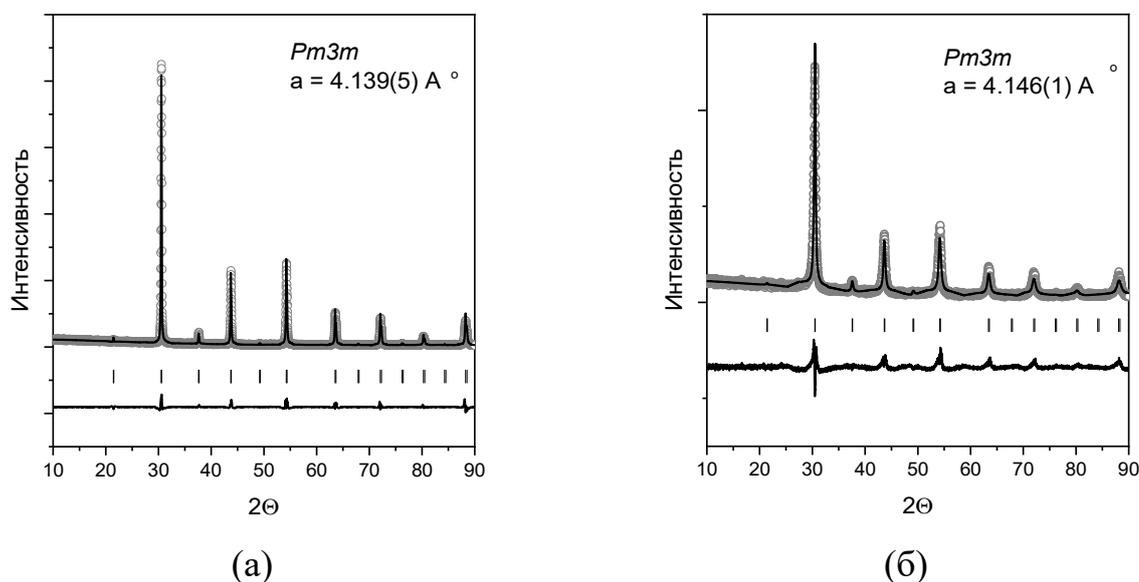


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученного по твердофазной (а) и растворной (б) технологиям, с обработкой по бесструктурной модели

Для полученного растворным методом перовскита $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ на рентгенограмме наблюдается уширение пиков, что может быть объяснено увеличением дисперсности порошка по сравнению с образцом, полученным твердофазным методом.

3.1.2 Рентгенофазовый анализ образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

На рисунках 3.3 и 3.4 приведены примеры обработки рентгенограмм для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $x \leq 0.05$ после термообработки на 1300 °С. Образцы могут быть описаны как однофазные, изоструктурные $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, описываются ромбической сингонией (пр.гр. $Ibm2$); уточненные параметры для состава с $x=0.05$ составляют: $a=6.025(5)$ Å, $b=16.860(7)$ Å, $c=5.960(2)$ Å. Поскольку параметры решетки изменяются в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, то в указанной узкой области составов нельзя исключать формирование твердых растворов с общей формулой $\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{5+y}$.

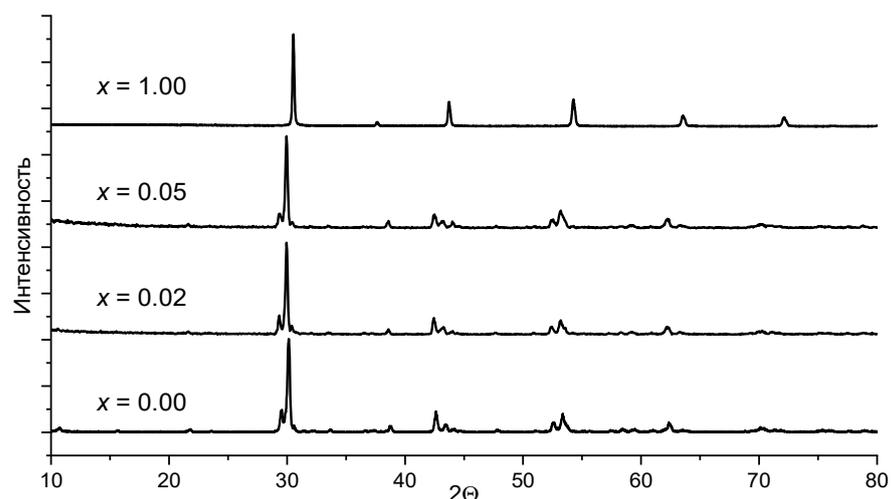


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x \leq 0.05$) в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

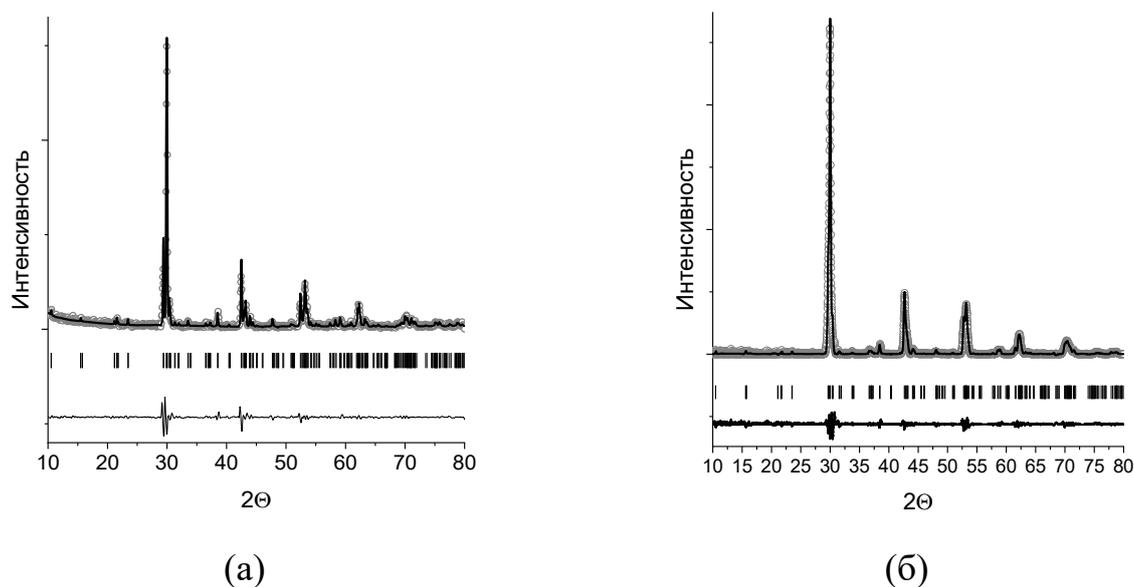


Рисунок 3.4 – Пример обработки рентгенограмм для образцов $x=0.02$ (а) и $x=0.05$ (б) с температурой обработки 1300°C .

В таблице 3.1 приведены параметры элементарных ячеек для указанных образцов.

Для образцов с $x \leq 0.05$ при увеличении содержания ниобия соотношение c/a становится более близким к единице по сравнению с индатом бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, то есть наблюдается уменьшение ромбических искажений. Поскольку кристаллические радиусы ионов в октаэдрическом окружении составляют: $r(\text{In}^{3+})=9.4 \text{ \AA}$, $r(\text{Nb}^{5+})=7.8 \text{ \AA}$ [106], то введение иона меньшего радиуса объясняет некоторое снижение объема элементарной ячейки.

Таблица 3.1 – Параметры элементарных ячеек для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с температурой обработки 1300 °С

Образец	Примечание	$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$					
		пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$
$x=0.00$ $y=0.00$	1300 °С	74 <i>Ibm2</i>	6.079(5)	16.744(6)	5.950(2)	0.978(7)	605.723(2)
$x=0.02$ $y=0.02$	1300 °С	74 <i>Ibm2</i>	6.040(5)	16.835(7)	5.955(3)	0.985(9)	605.630(5)
$x=0.05$ $y=0.05$	1300 °С	74 <i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.860(7)	5.960(2)	0.989(2)	605.521(4)
Образец	Примечание	$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$				$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	
		пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	пр.гр.	$a, \text{Å}$
$x=0.07$ $z=0.02$	1300 °С	74 <i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.862(2)	5.959(8)	225 <i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.08$ $z=0.03$	1300 °С	74 <i>Ibm2</i>	6.025(9)	16.859(3)	5.960(2)	225 <i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.20$ $z=0.15$	1300 °С	74 <i>Ibm2</i>	6.026(1)	16.859(5)	5.958(5)	225 <i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.30$ $z=0.25$	1300 °С	74 <i>Ibm2</i>	6.025(7)	16.859(6)	5.960(1)	225 <i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=1.00$ $z=1.00$	[12]	–	–	–	–	225 <i>Pm3m</i>	4.145(4)

Таким образом, при гетеровалентном (гомогенном) допировании ионом большего заряда Nb^{5+} происходит уменьшение количества структурных вакансий кислорода, но тип симметрии не меняется, при этом ромбические искажения уменьшаются.

Рентгенограммы композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.07-0.90$), приготовленных методом *in situ* с температурой обработки 1300 °С (ниже температуры эвтектики), приведены в сравнении с рентгенограммами

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ на рисунке 3.5. Полученные образцы двухфазные, содержат основную фазу, изоструктурную индату бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и фазу добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, количество которой закономерно возрастает с увеличением x . Состав композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Установлено, что структура основной фазы ромбическая (пр. гр. $Ibm2$), соответствует низкотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с упорядоченным состоянием кислородных вакансий [3]. Параметры элементарной ячейки основной фазы соответствуют литературным [3] для индата бария и параметрам твердого раствора с $x=0.05$. Фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ описывается кубической симметрией со структурой одинарного перовскита (пр.гр. $Pm3m$). Уточненные параметры элементарной ячейки также согласуются с литературными данными [107, 108].

В таблице 3.1 приведены параметры элементарных ячеек для фаз, входящих в композиционные образцы $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

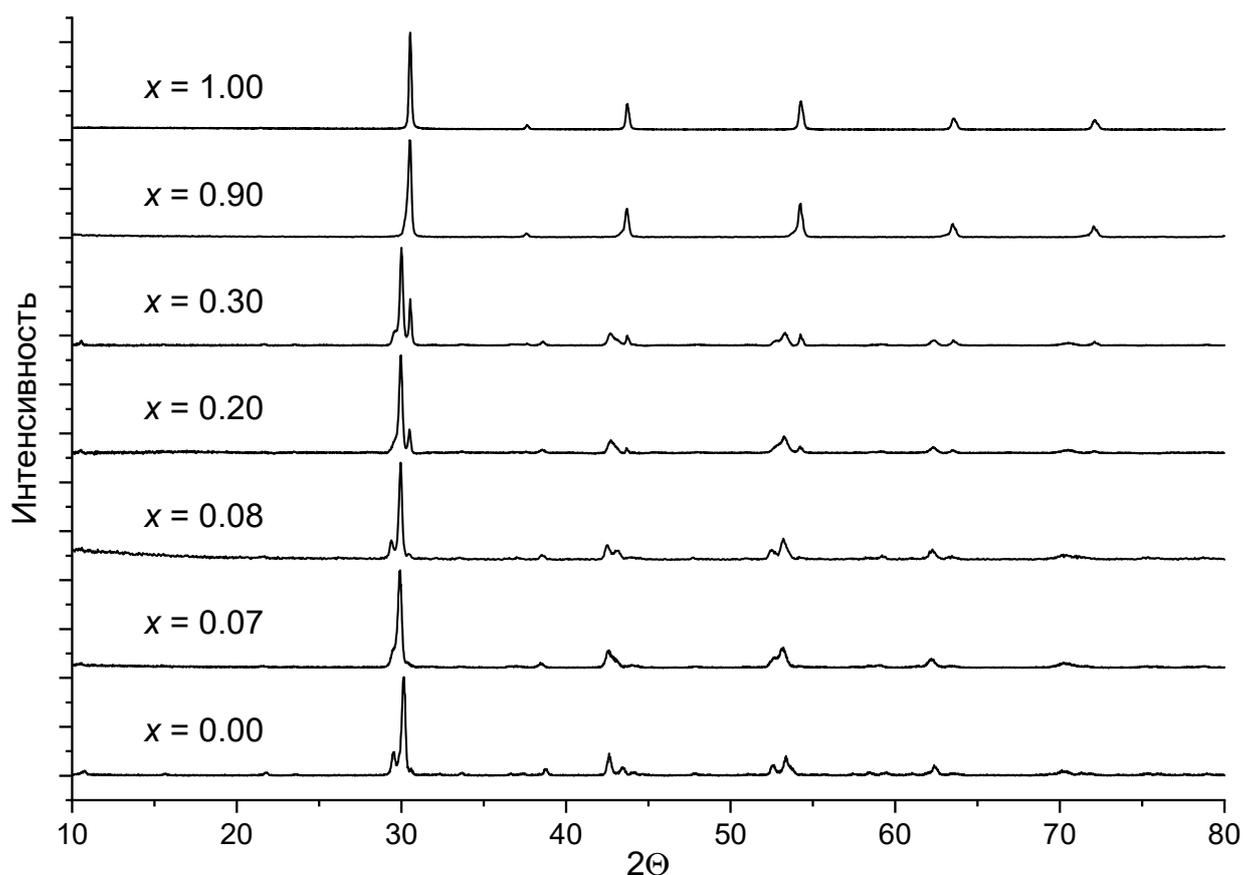


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с обработкой 1300°C в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

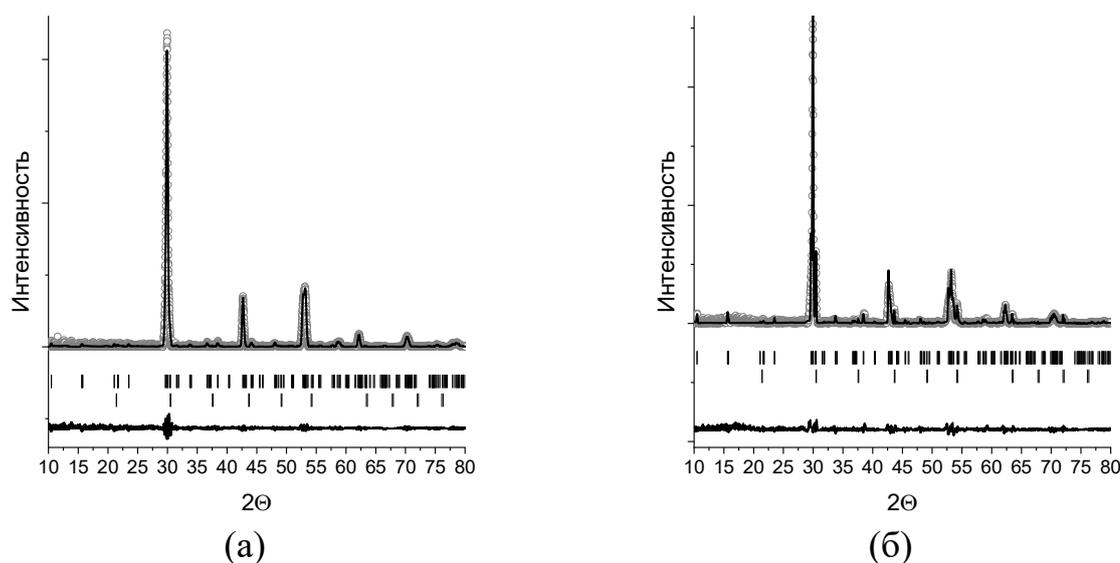


Рисунок 3.6 – Пример обработки рентгенограмм образцов $0.93\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.07\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (а) и $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (б) с температурой обработки $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ проведены аналогичные исследования с температурой обработки $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (выше эвтектической температуры). В таблице 3.2 приведены параметры элементарных ячеек для фаз, входящих в композиционные образцы $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с температурой обработки $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

Для образцов $x < 0.20$ принципиального отличия в результатах рентгеновских данных по сравнению с термообработкой на $1300\text{ }^\circ\text{C}$ не было. Для образцов с $x = 0.20, 0.30$ с обработкой выше температуры эвтектики при $t_{\text{обр}} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ установлено, что структура основной фазы становится тетрагональной (пр.гр. $I4cm$), соответствует высокотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с разупорядоченным состоянием кислородных вакансий [3]. Параметры основной фазы (таблица 3.2) хорошо соотносятся между собой для различных составов, но несколько ниже по сравнению с литературными данными для тетрагональной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [3]. Этот факт, с одной стороны, может отражать возможность того, что небольшое количество меньшего по размеру иона ниобия Nb^{5+} входит в позиции In^{3+} , о чем мы говорили ранее. С другой стороны, литературные данные для тетрагональной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ получены при температуре выше $925\text{ }^\circ\text{C}$, что предполагает термическое расширение ячейки, а в

нашем случае стабилизация тетрагональной модификации происходит при комнатной температуре. Фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в составе композитов описывается кубической симметрией со структурой одинарного перовскита (пр.гр. $Pm\bar{3}m$). Уточненные параметры элементарной ячейки составляют: $a=4.145(4)$ Å, что согласуется с литературой [107, 108]. На рисунке 3.7 представлены примеры обработки рентгенограмм для композиционных образцов $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (см. рисунок 3.7) с различной температурой обработки: ниже (1300°C) и выше (1400°C) эвтектической температуры.

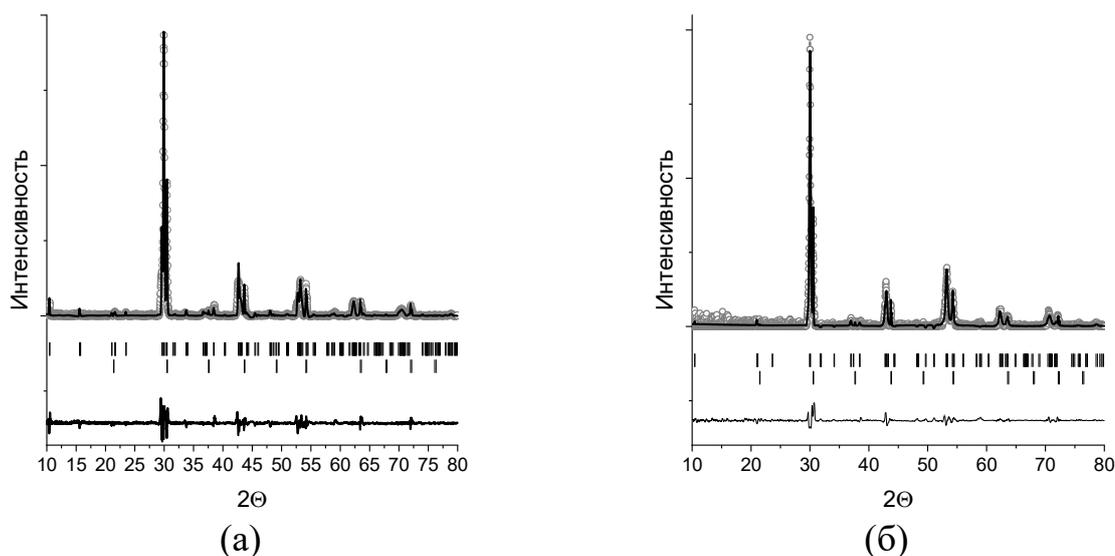


Рисунок 3.7 – Пример обработки рентгенограмм для образцов $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с температурой обработки 1300°C (а) и 1400°C (б)

Таблица 3.2 – Параметры элементарных ячеек для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с температурой обработки 1400°C

Образец	Примечание	$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$			$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$		
		пр.гр.	a , Å	b , Å	c , Å	пр.гр.	a , Å
$x=0.07$ $z=0.02$	1400°C	$Ibm2$	6.025(3)	16.862(7)	5.960(1)	$Pm\bar{3}m$	4.145(4)
$x=0.20$ $z=0.15$	1400°C	$I4cm$	5.949(9)	5.949(9)	16.899(5)	$Pm\bar{3}m$	4.145(4)
$x=0.30$ $z=0.25$	1400°C	$I4cm$	5.947(3)	5.947(3)	16.901(7)	$Pm\bar{3}m$	4.145(4)
$x=1.00$ $z=1.00$	[12]	–	–	–	–	$Pm\bar{3}m$	4.145(4)

3.2 Определение эвтектического состава

Определение эвтектического состава в квазибинарной системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ проводили с помощью построения треугольника Таммана [91]. Для этого были получены кривые охлаждения композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, где $x=0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ (см. рисунок 3.8а). Отметим, что в силу технических ограничений нагрев образцов проводили выше температуры эвтектики, но не выше температуры плавления системы. На всех кривых охлаждения наблюдаются плато при температуре $1355\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует температуре эвтектики. Длина плато для всех образцов отличается и пропорциональна количеству кристаллизующейся эвтектики. При наложении отрезков, пропорциональных длине плато, вниз от изотермической линии эвтектики был сформирован треугольник Таммана, через точку вершины которого был определен эвтектический состав (см. рисунок 3.8б).

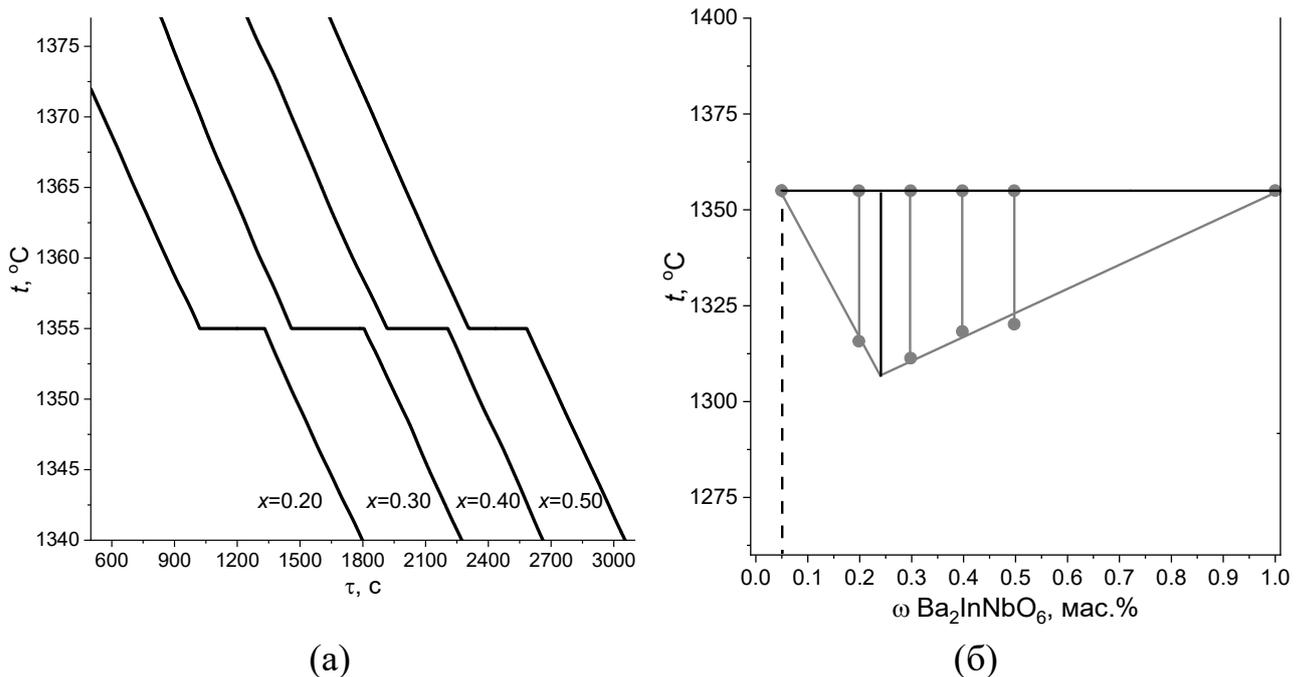


Рисунок 3.8 – Кривые охлаждения образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (а) и определение эвтектического состава через построение треугольника Таммана (б) квазибинарной эвтектической системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

При построении треугольника Таммана была учтена возможность образования твердых растворов в узкой области составов. Эвтектический состав соответствует следующему соотношению исходных компонентов:

75.6 мас.% $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ·24.4 мас.% $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ или 75.4 мол.% $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ·24.6 мол.% $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Также для состава $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ · $0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в ходе работы была определена температура полного плавления системы, которая составила 1410°C . На основании литературных данных по температурам плавления индивидуальных фаз [76, 110] и полученных в этой работе данных был построен фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, представленный на рисунке 3.9.

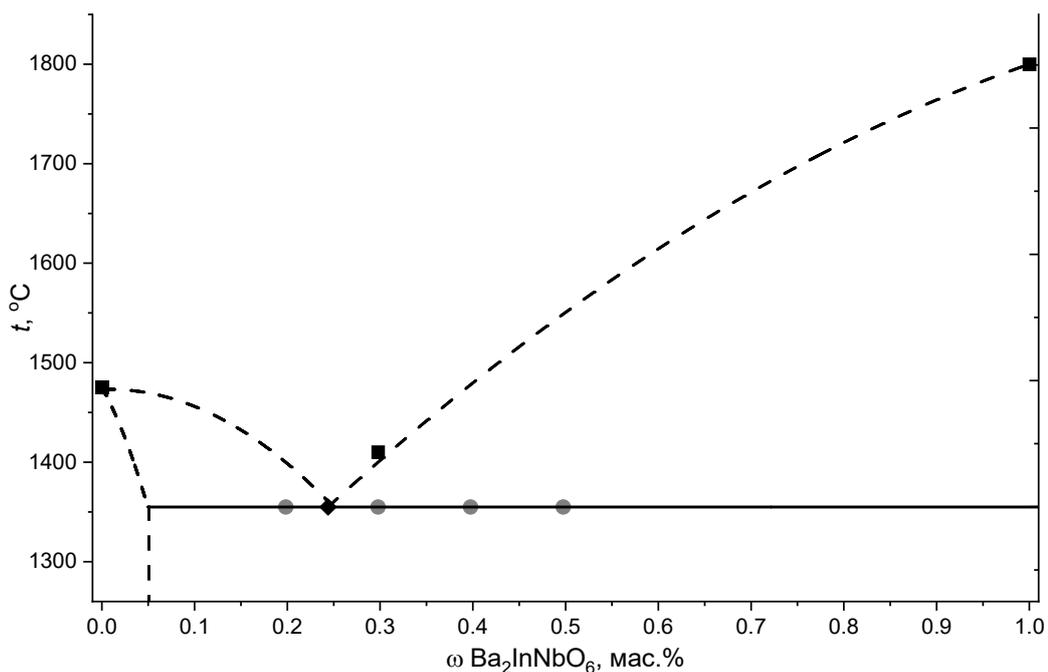


Рисунок 3.9 – Фрагмент диаграммы состояния квазибинарной эвтектической системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

3.3 Морфология и микроструктура

3.3.1 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

Морфология порошков изучена методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунках 3.10 и 3.11 представлены СЭМ-изображения порошков индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, полученного твердофазным методом, и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученного твердофазным и растворным методами. Частицы порошка индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ агрегированы, зерна имеют округлую форму, диаметр составляет порядка 3–5 мкм (см. рисунок 3.10).

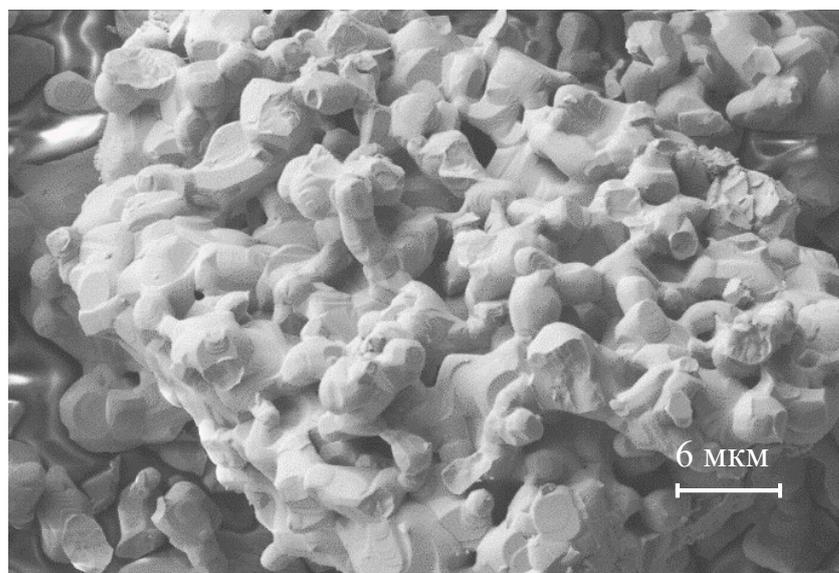
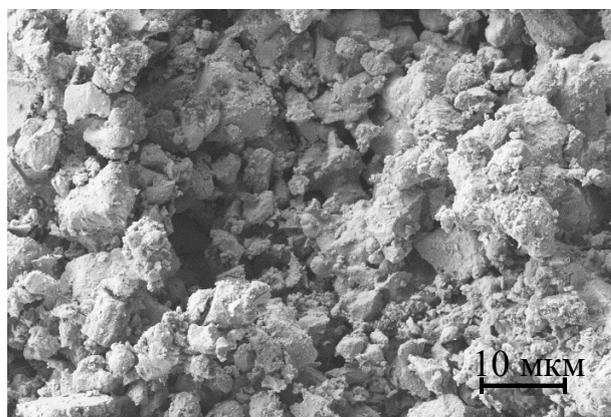
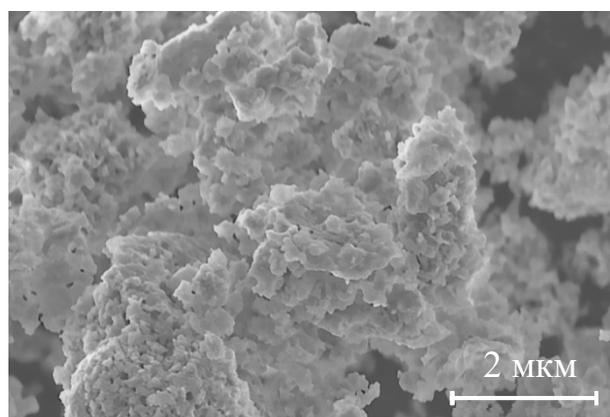


Рисунок 3.10 – СЭМ-изображение керамики на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, полученного твердофазным методом

Порошок $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, синтезированный твердофазным методом, полидисперсный, зерна имеют неправильную форму размером от 2 до 10 мкм (см. рисунок 3.11а). Для порошка, полученного растворным методом, наблюдается увеличение дисперсности (см. рисунок 3.11б). Частицы более однородны по размеру, размер составляет порядка 200 нм, наблюдается их агломерация. Элементный состав для $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученного твердофазным методом, соответствует следующему соотношению металлов: $\text{Ba}:\text{In}:\text{Nb}=0.479:0.223:0.298$. Это соответствует стехиометрическому содержанию элементов $\text{Ba}:\text{In}:\text{Nb}=2:1:1$, однако содержание индия несколько снижено.



(a)



(б)

Рисунок 3.11 – СЭМ-изображения порошка $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученного твердофазным (а) и растворным (б) методами

3.3.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

Керамический образец $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ $t_{\text{обр}}=1400\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуется незначительной пористостью (см. рисунок 3.12а). Образец однофазен, представлен хорошо спеченными однотипными округлыми зернами (размером $\sim 10\text{--}15\text{ мкм}$) с характерной террасоподобной структурой (см. рисунок 3.12б).

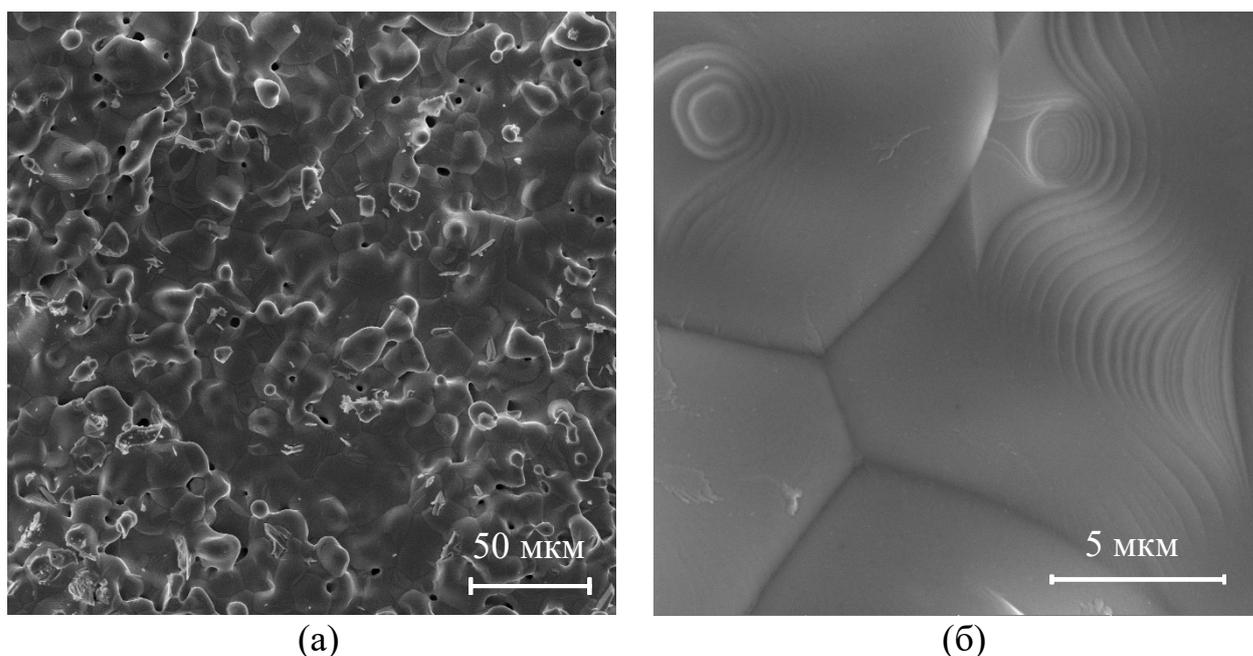


Рисунок 3.12 – СЭМ-изображения керамики на основе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ с температурой обработки $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Композиционные образцы, полученные методом in situ

Для керамического образца $0.93\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.07\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.07$) с $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются крупные зерна с характерной морфологией основной фазы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$, на их поверхности находятся значительно меньшие по размеру кристаллиты фазы добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с размером частиц $1\text{--}2\text{ мкм}$ (см. рисунок 3.13). Для образца $x=0.07$ обработка при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к существенному изменению микроструктуры (см. рисунок 3.14). Поверхность зерен при рассмотрении изображения общего плана становится более гладкой (см. рисунок 3.14а). На поверхности матричной фазы наблюдается слой из кристаллитов, появившихся вследствие кристаллизации расплава эвтектического состава (см. рисунок 3.14б), при этом отдельные зерна гетерогенного допанта отсутствуют.

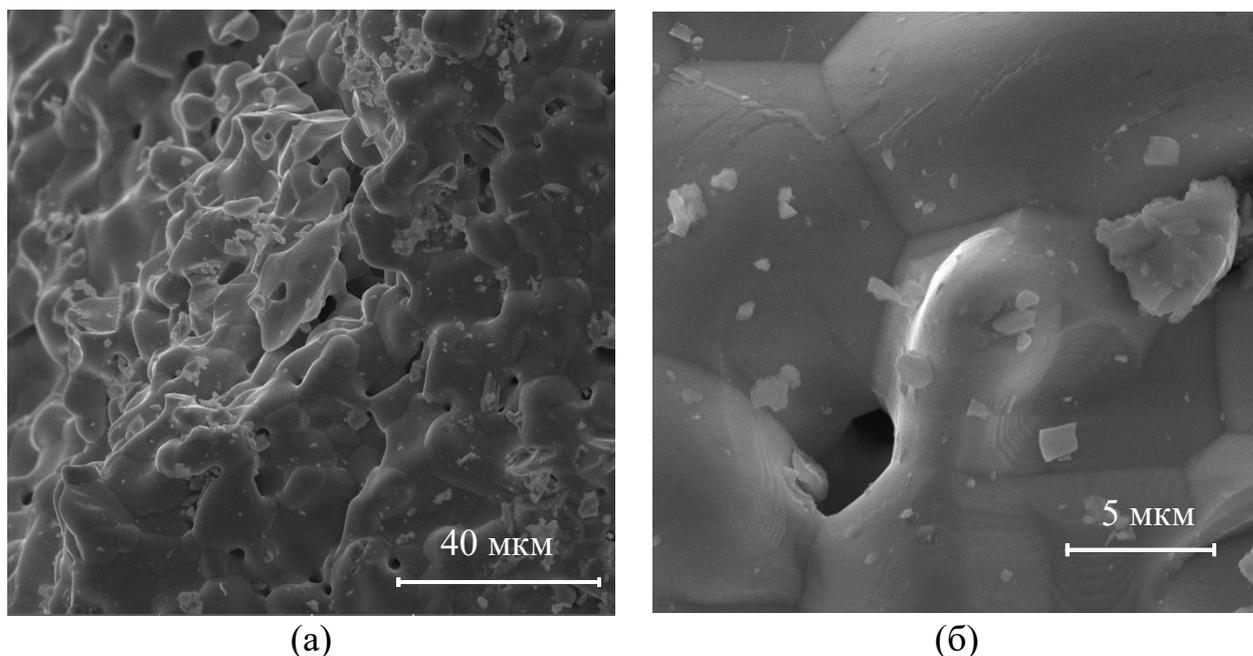


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображения скола керамического образца $0.93\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.07\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ *in situ*, обработанного при температуре 1300 °С

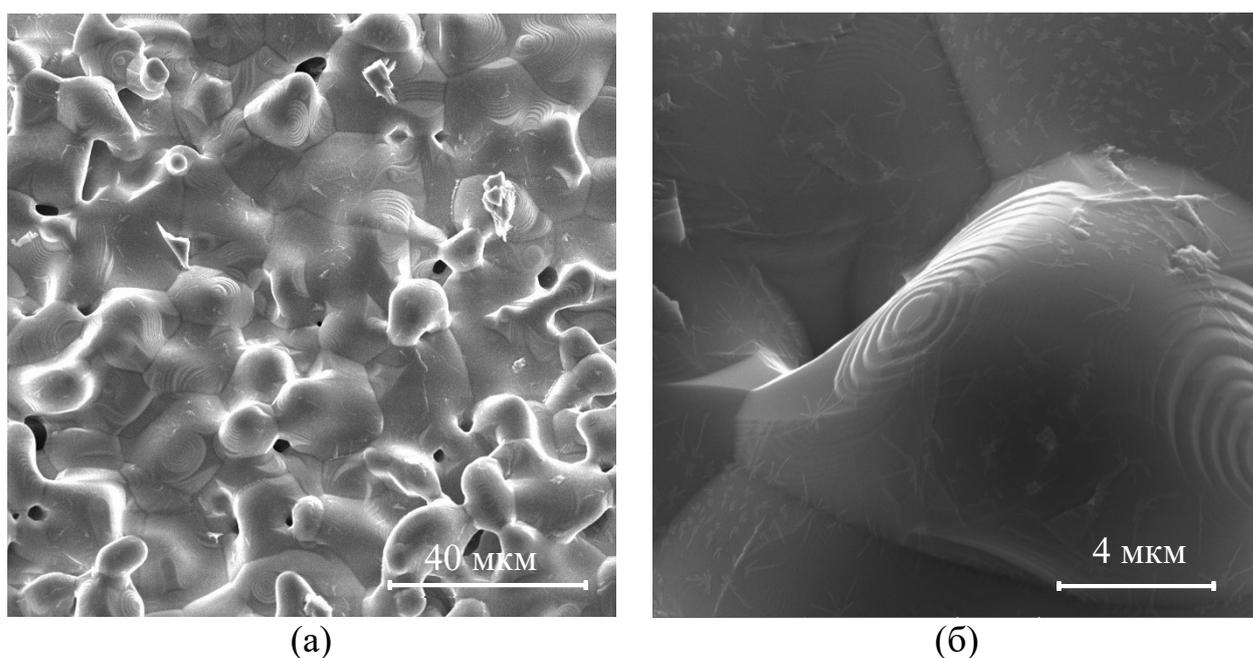
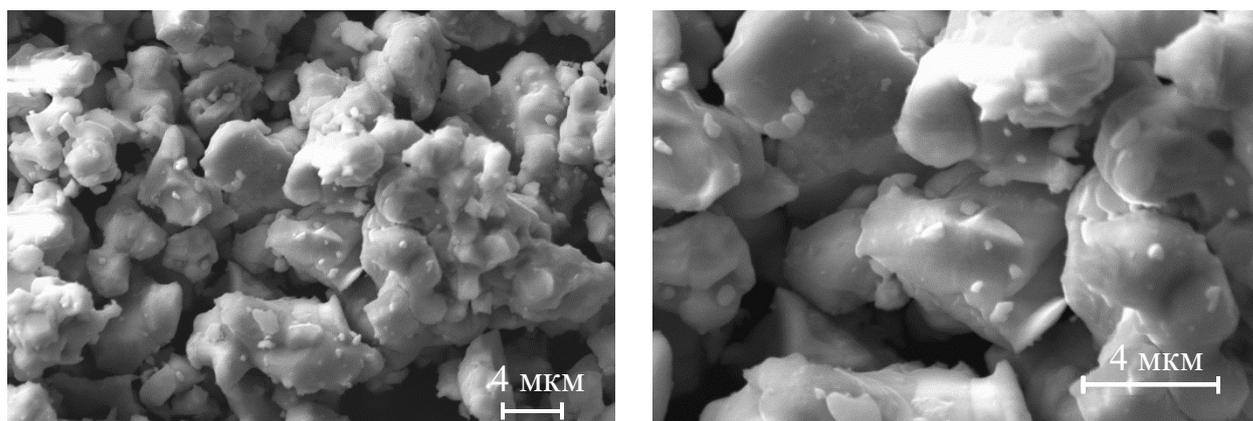


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения скола керамического образца $0.93\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.07\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ *in situ*, обработанного при температуре 1400 °С

На рисунке 3.15 представлено СЭМ-изображение порошка $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ после обработки при 1300 °С. Образец характеризуется неоднородной морфологией, содержит округлые зерна основной фазы, близкой по составу к $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, и меньшие по размеру зерна неправильной формы, относящиеся к фазе $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Элементный состав был подтвержден энергодисперсионным рентгеновским анализом (см. рисунок 3.16). Первый

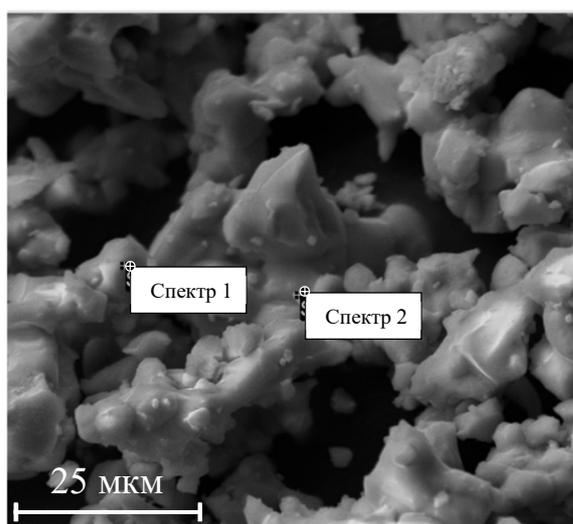
спектр близок к составу граничного твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$, то есть небольшое содержание ниобия в зернах основной фазы фиксируется. Второй спектр в большей степени отвечает составу фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. На рисунке 3.17 приведено СЭМ-изображение скола керамики $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ после обработки при 1300°C . Образец характеризуется неоднородной морфологией, содержит крупные спеченные зерна основной фазы, а также неоднородные агломерированные включения (выделены на рисунке 3.17 стрелками) и меньшие по размеру зерна неправильной формы, относящиеся к фазе добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.



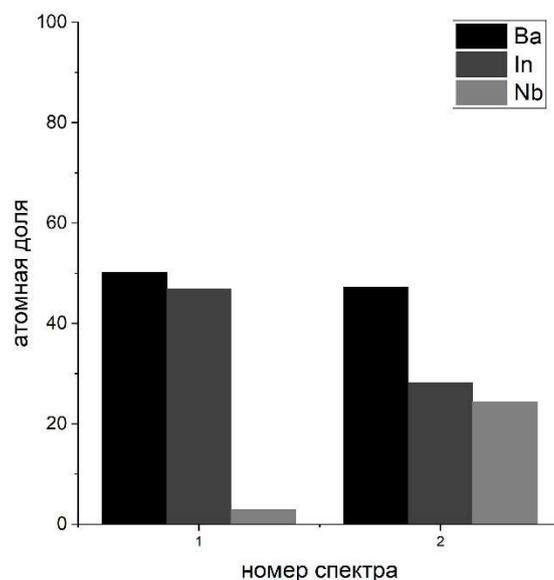
(a)

(б)

Рисунок 3.15 – СЭМ-изображение порошка $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ *in situ* после обработки при 1300°C



(a)



(б)

Рисунок 3.16 – СЭМ-изображение порошка $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ после обработки при 1300°C (a); данные энергодисперсионного рентгенографического анализа (б).

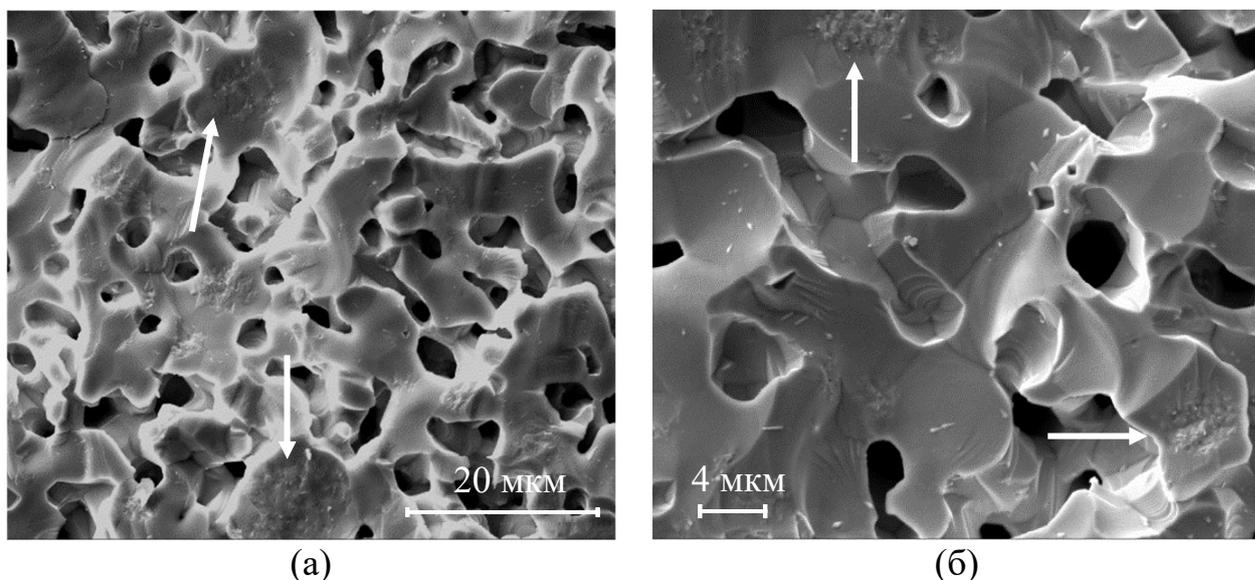


Рисунок 3.17 – СЭМ-изображение скола керамики $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ *in situ* после обработки при $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Для образца $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученного *in situ*, обработка выше эвтектической температуры ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к изменению микроструктуры (см. рисунок 3.18). На СЭМ-изображениях визуально можно идентифицировать зерна, относящиеся к основной фазе, включения фазы добавки в явном виде не наблюдаются. Однако в области, где видна поверхность зерен, можно отметить особое покрытие из мелких кристаллитов (см. рисунок 3.18б и в), его формирование, вероятно, обусловлено эвтектическим плавлением и последующей кристаллизацией.

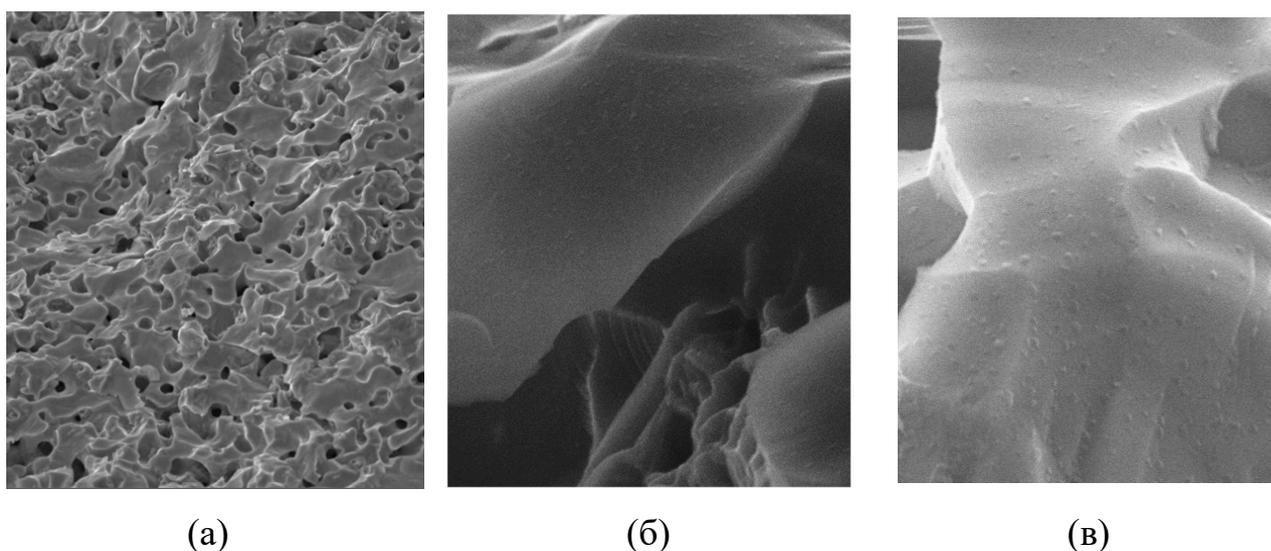


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображения скола керамического образца с $x=0.20$ (а и б) и $x=0.30$ (в) *in situ*, обработанных при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Композиционные образцы, полученные методом смешения

Композиционный образец с 20 мол.% $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ получали методом механического смешения из исходных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Для этого твердофазным методом был синтезирован $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ получен твердофазным и растворным методами. Керамику подвергали температурной обработке при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, выше температуры эвтектики. Обозначение образца, где обе исходные фазы получены твердофазным методом – $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тт); образца, где $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ получен по растворной технологии – $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр). СЭМ-изображения керамики на основе композиционных образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тт), $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр) представлены на рисунках 3.19–3.20. Для образца $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, где обе фазы получены твердофазным методом (см. рисунок 3.19), наблюдаются значительная неоднородность в распределении $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Зерна с большим размером, более округлой и гладкой формы относящиеся к фазе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (либо твердому раствору на ее основе), на которых находятся частицы с разнородной поверхностью, принадлежащие фазе $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. В местах со значительной агломерацией фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ наблюдаются отдельные участки подплавления.

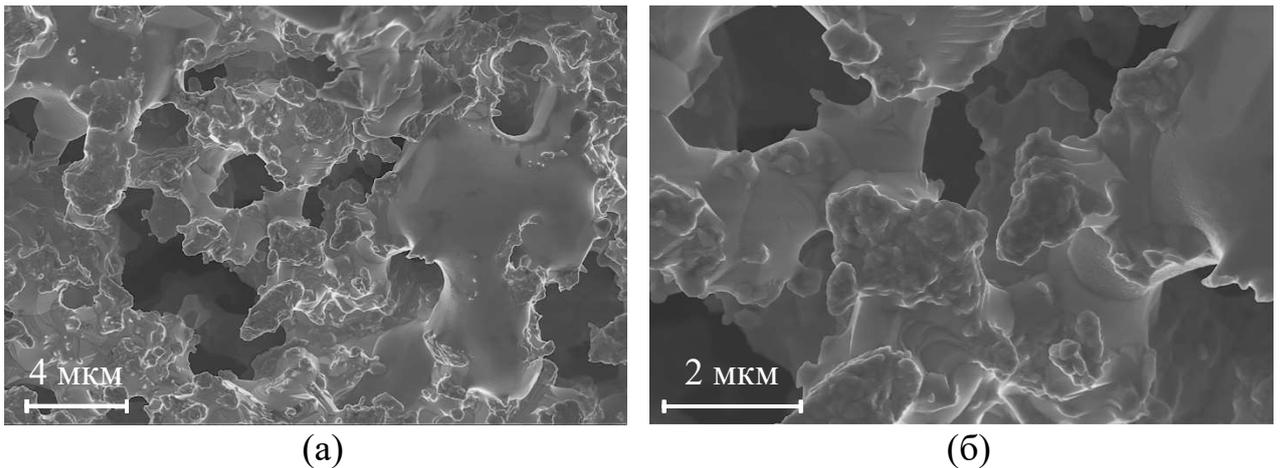


Рисунок 3.19 – СЭМ-изображения скола керамики $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тт), обработанной на $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Для керамического образца $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр) (см. рисунок 3.20) наблюдается значимое уменьшение пористости по сравнению с образцом $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тт). Основная фаза представлена

достаточно большими округлыми зернами (~20–30 мкм) с террасоподобной структурой. Фаза добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ сосредоточена на поверхности крупных зерен: можно видеть мелкие кристаллиты размером 20–50 нм, вероятно, сформировавшиеся в ходе кристаллизации эвтектики.

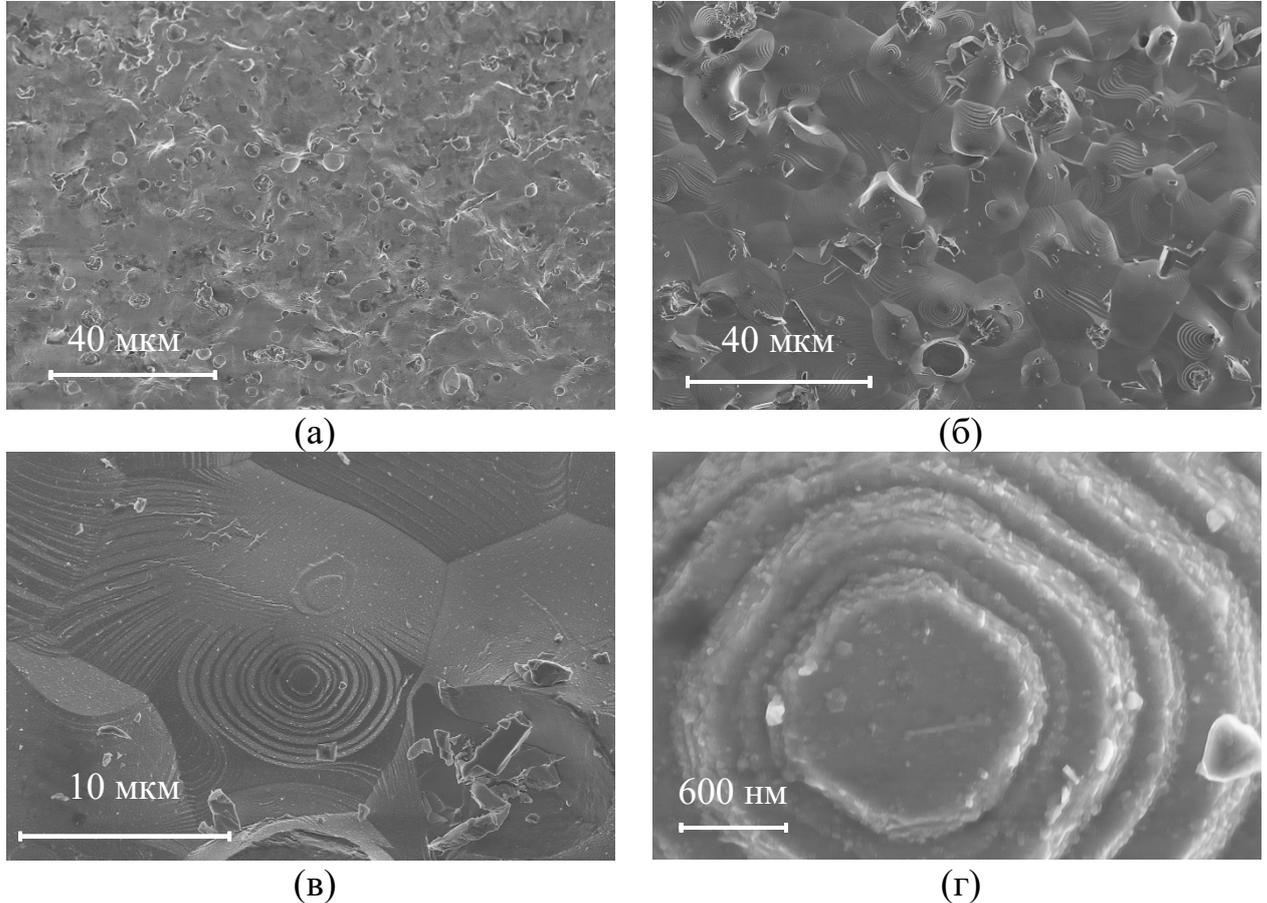


Рисунок 3.20 – СЭМ-изображения скола керамики $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр), обработанной на 1400°C

3.4 Термические свойства и масс-спектрометрия

Методом термогравиметрического анализа в режиме нагрева в атмосфере сухого азота были получены ТГ-кривые для предварительно выдержанных во влажной атмосфере образцов (то есть, предварительно гидратированных).

Отметим, что индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ характеризуется структурно некомплектной кислородной подрешеткой. Количество структурных кислородных вакансий составляет 16.7% от общего числа анионных позиций или 1 моль на формульную единицу. Максимально возможное количество внедряющейся воды, соответствующее числу незанятых кислородных позиций, также составляет 1 моль на формульную единицу [14]. Если мы примем во

внимание возможность частичного замещения позиций In^{3+} на Nb^{5+} , то для предполагаемого предельного состава твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ количество внедряющейся воды незначительно снизится и составит 0.95 моль, что подтверждается экспериментальными данными (см. рисунок 3.21а). Далее в рассуждениях для простоты будем обозначать матричную фазу как $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а не как твердый раствор предельного состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$. Для номинально комплектной по кислородной подсистеме фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ количество внедряющейся воды незначительно и не превышает 0.02 моль на формульную единицу сложного оксида. То есть, можно ожидать, что количество внедряющейся воды в композиционные образцы будет пропорционально содержанию основной фазы.

Для состава $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученного разными способами, *in situ* и методом смешения, в котором использовали добавку $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, синтезированную различными методами (твердофазным или растворным) на рисунке 3.21а приведены термогравиметрические кривые в сравнении с данными для индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

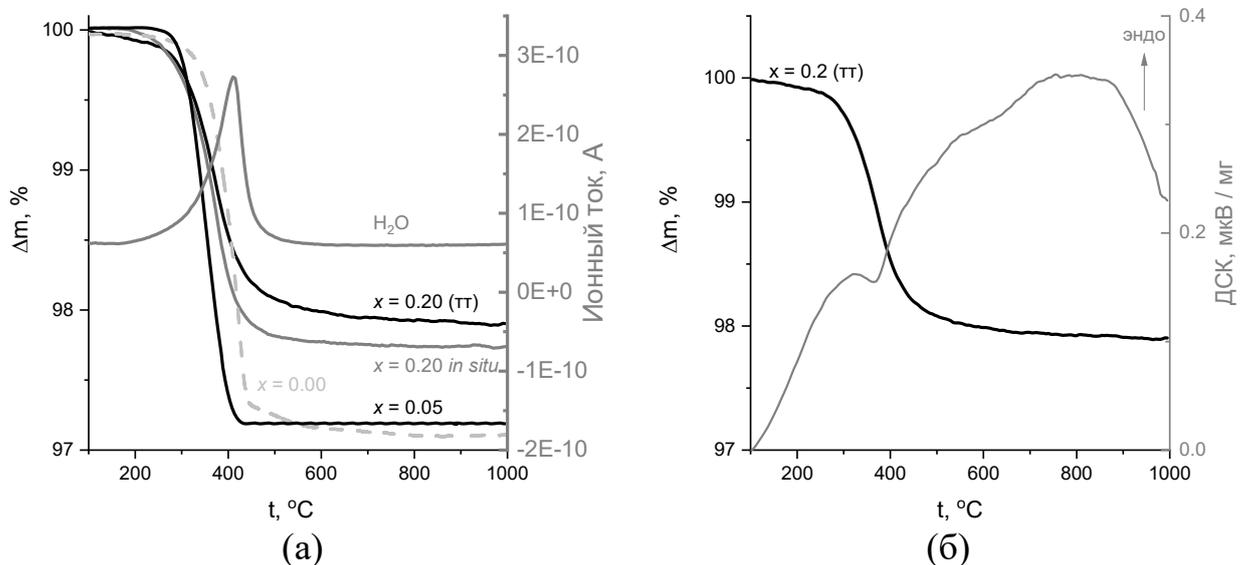


Рисунок 3.21 – Результаты термогравиметрического анализа для образцов $x=0.20$ с различными способами приготовления в сравнении с ТГ-кривой для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (а) и ДСК-кривая для образца $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тп) (б)

Образец $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тп) исследовали на приборе с возможностью съемки в режиме нагрева и охлаждения (см. главу 2), съемку вели

в атмосфере азота с повышенным парциальным давлением паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.02$ атм.) со скоростью 0.5 °C/мин, данные представлены на рисунке 3.22а. Как видно, в режиме нагрева-охлаждения во влажной атмосфере наблюдается уменьшение-увеличение массы образца, соответственно, связанное с обратимостью процесса дегидратации-гидратации. Дегидратация образцов, независимо от способа получения, в режиме нагрева происходит в одном температурном интервале 200 – 550 °C. Охлаждение образца в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-5}$ атм.) закономерно не приводит к существенному изменению массы.

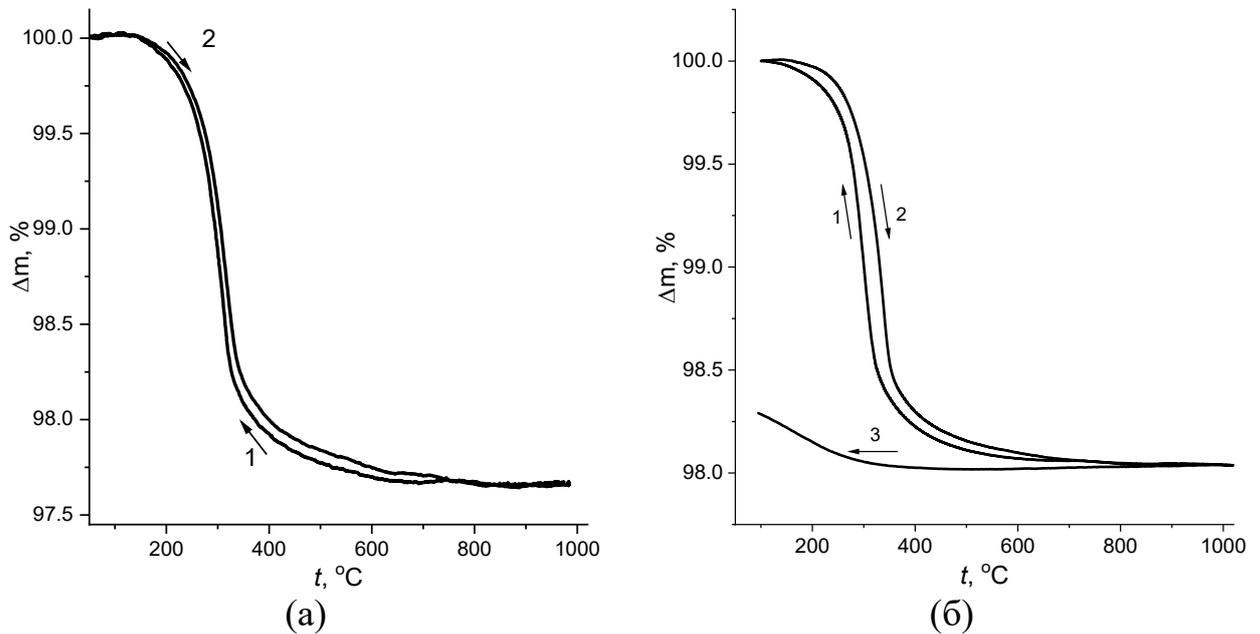


Рисунок 3.22 – ТГ-кривые, полученные в режиме нагрева-охлаждения во влажной атмосфере (1, 2) и охлаждения в сухой атмосфере (3) для полученных методом смешения образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр) (а) и $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тт) (б)

Полученные данные позволили произвести расчет количества воды, внедряющейся в структуру композиционных образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. С учетом некомплектности по кислородной подрешетке индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, для которого максимальная степень гидратации достигает ~ 1 моль H_2O на формульную единицу [19], и незначительной степени гидратации для фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$; теоретический расчет максимальной степени гидратации композиционных образцов численно соответствует содержанию мольной доли фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, то есть 0.8 моль на

формульную единицу состава композита. Общее количество внедряющейся воды, независимо от способа приготовления композита, близко к теоретическому и составляет 0.7–0.8 моль на формульную единицу.

Зависимость степени гидратации от парциального давления паров воды

Для образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, приготовленных методом *in situ*, получены изотермические зависимости массы воды в образцах при стадийном увеличении влажности атмосферы (интервал $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5} - 0.02$ атм.). На рисунке 3.23 представлен типичный пример исходных данных – релаксационных зависимостей массы образца. Увеличение парциального давления паров воды закономерно приводит к росту количества внедряющейся воды.

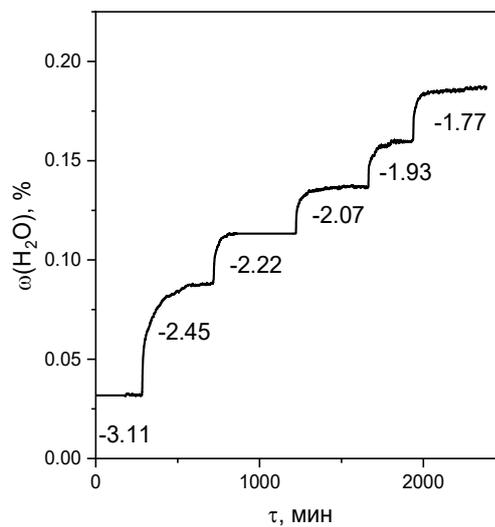


Рисунок 3.23 – Типичный пример релаксационной зависимости содержания воды при стадийном изменении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ для образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ при температуре 400 °С. Числа – значения $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$.

Полученные релаксационные зависимости содержания воды в образцах от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ позволили рассчитать значения объемной концентрации протонных дефектов C_{H^+} . На рисунке 3.24 приведены изотермические зависимости объемной концентрации протонных дефектов от парциального давления паров воды. Поскольку внедрение воды обусловлено преимущественно содержанием фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, расчет C_{H^+} проводили с усреднением по его объему в композиционном образце. Данное упрощение позволяет провести анализ

зависимостей и дать оценку подвижностям протонных дефектов (см. пункт 3.5.2). Логарифмические зависимости $\lg C_{\text{H}^+} - f(\lg p\text{H}_2\text{O})$ носят линейный характер в интервале значений парциального давления паров воды $2.5 \cdot 10^{-3} - 3.2 \cdot 10^{-2}$ атм. Тангенс угла наклона составляет $\sim 1/3$.

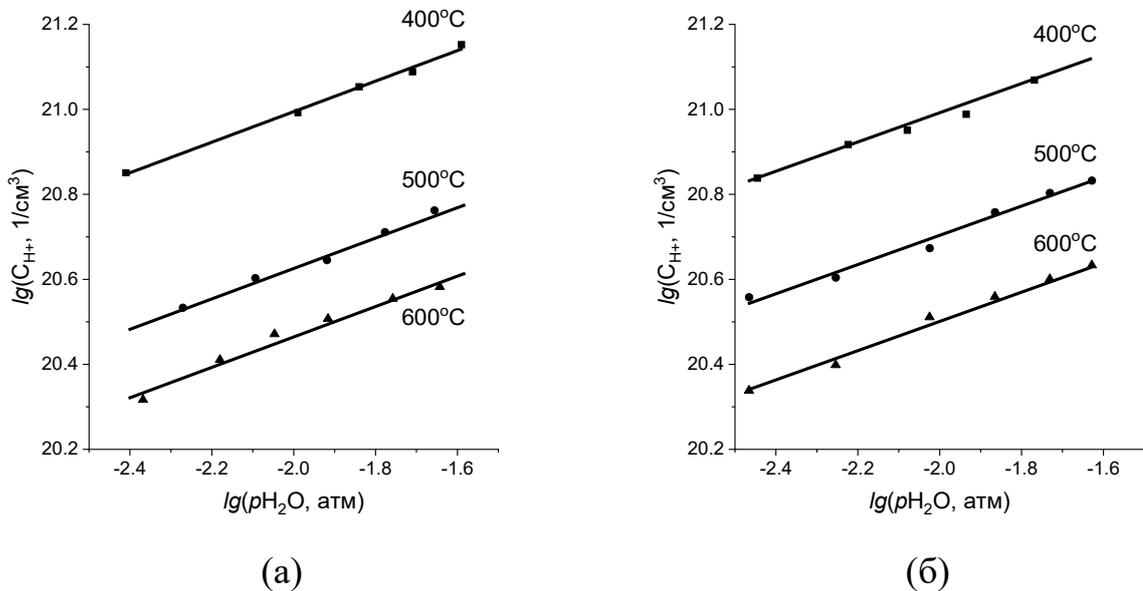
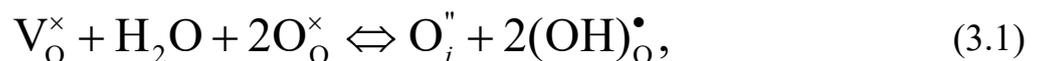


Рисунок 3.24 – Расчетные значения объемной концентрации протонных дефектов в зависимости от $p\text{H}_2\text{O}$ для образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (а) и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (б)

Возможность внедрения молекул воды в структуру сложных оксидов зависит от некомплектности кислородной подрешетки, соответственно, наличия вакансий кислорода. В литературе для сложных оксидов со структурным разупорядочением вакансии кислорода рассматриваются как нейтральные дефекты. При этом внедрение молекул воды можно описать следующим образом: атом кислорода в молекуле H_2O встраивается на место структурной вакансии кислорода в сложном оксиде, протоны размещаются на регулярных позициях кислорода [111]:

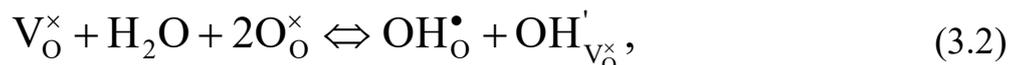


где V_O^\times – структурная вакансия кислорода; O_O^\times – кислород в регулярной позиции; O_i'' – кислород, встроившийся в структурную вакансию; $(\text{OH})_\text{O}^\bullet$ – протон, локализованный на ионе кислорода.

Для сложных оксидов со структурным разупорядочением в работе [15] показано, что зависимости C_{H^+} от парциального давления паров воды характеризуются

следующим тангенсом угла наклона:
$$\frac{d \lg C_{H^+}}{d \lg p_{H_2O}} \approx 1/3$$

Альтернативное квазихимическое уравнение внедрения молекул воды в фазы со структурными вакансиями кислорода [112]:



где рассматривается локализация протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции OH_O^\bullet , и на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию $OH'_{V_O^\times}$ приводит к аналогичной зависимости:

$$\frac{d \lg C_{H^+}}{d \lg p_{H_2O}} \approx 1/3.$$

Таким образом, тангенс угла наклона для полученных в настоящей работе зависимостей объемной концентрации протонных дефектов от p_{H_2O} согласуется как с теоретически рассчитанным, так и с экспериментальными данными для других сложных оксидов со структурным разупорядочением [111, 112].

3.5 Электрические свойства

3.5.1 Электрические свойства Ba_2InNbO_6

Для понимания природы проводимости композиционных образцов необходимо детальное изучение природы проводимости обеих индивидуальных фаз, входящих в состав композита. В работе [25] были получены первичные данные по общей электропроводности фазы Ba_2InNbO_6 . Поэтому в настоящей работе проведено детальное исследование электрических свойств и определение типа проводимости фазы Ba_2InNbO_6 , синтезированной твердофазным методом. Что касается фазы $Ba_2In_2O_5$, то она достаточно подробно описана в литературе, поэтому измерение ее электрических свойств в настоящей работе проводили с целью подтверждения корреляции с ранее полученными литературными данными.

Зависимость электропроводности от температуры

На рисунке 3.25 представлены спектры импеданса для $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в атмосферах с различной влажностью. Годограф представляет собой симметричную полуокружность, исходящую из начала координат, отражающую преимущественно объемные свойства образца. Значение сопротивления определено при обработке годографа по эквивалентной схеме, представленной на рисунке 2.5б (см. главу 2). Значения емкостной составляющей, определяемые при обработке годографов, составляют порядка 10^{-11} Ф, что отражает преимущественно объемные свойства образца.

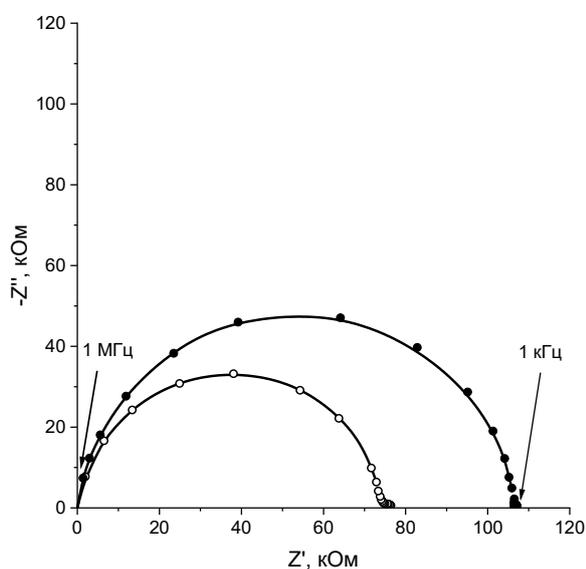


Рисунок 3.25 – Типичный вид годографов импеданса для образца $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сухой (закрытые символы) и во влажной (открытые символы) атмосферах при температуре 550°C

Температурная зависимость общей электропроводности $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ представлена на рисунке 3.26. На зависимостях как в сухой, так и во влажной атмосфере можно выделить два линейных участка с различной энергией активации: 0.80 эВ в высокотемпературной области и 0.30 эВ в низкотемпературной. При этом во влажной атмосфере значения электропроводности выше на половину порядка величины, вследствие взаимодействия структуры сложного оксида с парами воды и, соответственно, появления вклада протонной проводимости.

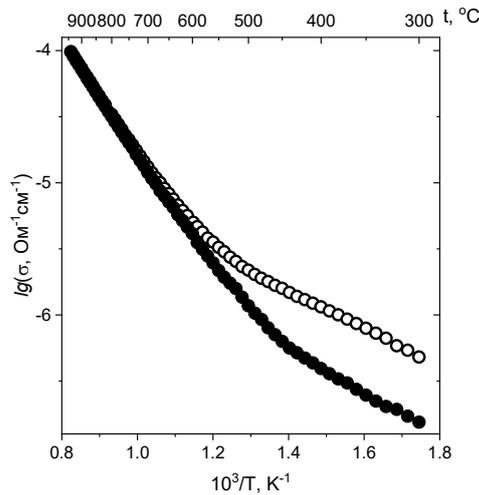


Рисунок 3.26 – Температурная зависимость электропроводности $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сухой (закрытые символы) и во влажной (открытые символы) атмосферах

Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода

На рисунке 3.27 представлены изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода. В сухой атмосфере во всем интервале температур в области высоких $p\text{O}_2$ ($>10^{-3}$ атм) наблюдается положительный тангенс угла наклона, что свидетельствует о наличии электронного вклада проводимости (p -типа). Во влажной атмосфере снижение температуры приводит к расширению области электролитической проводимости, и при 500°C общая электропроводность не зависит от $p\text{O}_2$. При 500°C электропроводность во влажной атмосфере в электролитической области (область плато) на ~ 1.5 порядка выше величины по сравнению со значениями в сухой атмосфере, а при $p\text{O}_2=0.21$ атм выше на $1/2$ порядка величины.

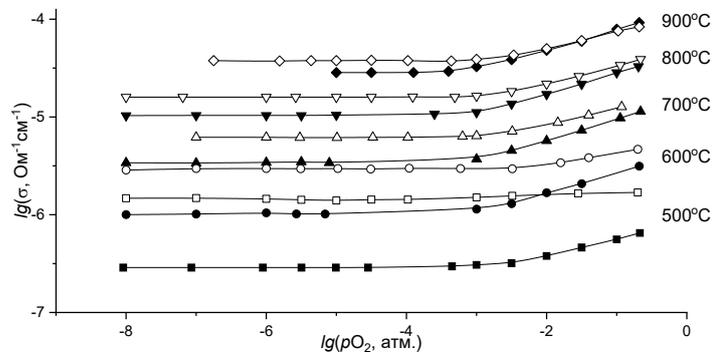
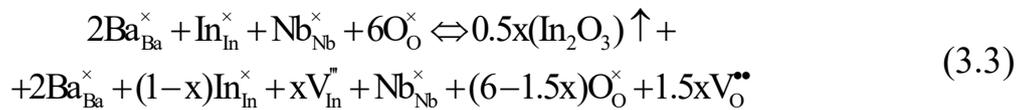


Рисунок 3.27 – Зависимости общей электропроводности $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ от парциального давления кислорода в сухой (закрытые символы) и во влажной (открытые символы) атмосферах

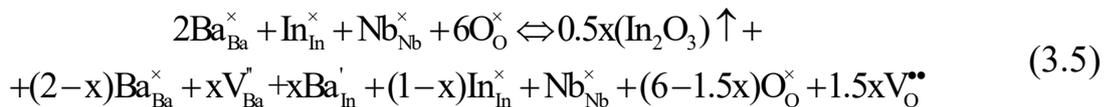
Процессы дефектообразования для перовскитов, содержащих барий, в литературе [113, 114] рассматриваются с точки зрения частичной сублимации оксида бария с образованием вакансий в *A*-подрешетке и в подрешетке кислорода. Однако для сложнооксидных систем необходимо учитывать свойства всех входящих в состав оксидов. Так, например, сублимация оксида индия более значима, она выше по сравнению с оксидом бария и оксидом ниобия [115]. Следовательно, для фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ нестехиометрию, обусловленную недостатком индия, следует рассматривать как наиболее вероятную, это также подтверждается данными микроэлементного анализа (см. раздел 3.3.1). Квазихимическое описание процесса дефектообразования следующее:



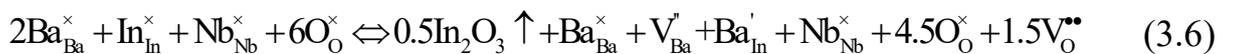
Упрощенно:



Однако, поскольку структуру перовскита формирует октаэдрический каркас из полиэдров $[\text{BO}_6]$, образование вакансий в *B*-подрешетке термодинамически невыгодно, октаэдр не может оставаться «пустым». Это позволяет предположить, что недостаток индия приводит к перераспределению ионов бария по *A*- и *B*-подрешеткам с образованием вакантных кубооктаэдрических позиций: $(\text{Ba}_{2-x}[\text{V}_{\text{Ba}}]_x)^{\text{куб}}(\text{In}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb})^{\text{окт}}\text{O}_{6-1.5x}[\text{V}_{\text{O}}]_{1.5x}$. В ходе синтеза происходит своего рода акцепторное самодопирование, которое можно представить следующим уравнением:



Упрощенно:



Таким образом, именно летучесть оксида индия обуславливает наличие определенного количества вакансий в подрешетках бария и кислорода и создает предпосылки для возникновения кислородно-ионного транспорта в сухой

атмосфере, а во влажной атмосфере – протонного за счет появления протонных дефектов, согласно уравнению 3.1.

Полученные зависимости $\lg\sigma-f(\lg(pO_2))$ были использованы для дифференциации общей электропроводности на парциальные вклады. Можно предполагать, что на воздухе фаза Ba_2InNbO_6 является смешанным ионно-дырочным проводником ($\sigma_{общ}=\sigma_{ион}+\sigma_h$). Электролитическая проводимость в сухой атмосфере определяется кислородно-ионным переносом. Соответственно, значения кислородно-ионной проводимости можно определить из электролитической области в сухой атмосфере $(\sigma_{ион})^{сух}=\sigma_{O_2}$. Увеличение влажности атмосферы приводит к диссоциативному взаимодействию образца с молекулами воды и возникновению протонных дефектов. Появляется вклад протонной проводимости, при этом ионная проводимость определяется суммой кислородно-ионной и протонной проводимостей: $(\sigma_{ион})^{вл}=\sigma_{O_2}+\sigma_H$. В работах [116, 117] рассматривается приближение, в котором допускается отсутствие значимого влияния парциального давления паров воды на кислородно-ионную проводимость. В этом случае оценка значений протонной проводимости приближенно может проводиться как разность значений ионной проводимости во влажной и в сухой атмосферах: $\sigma_{H^+}=(\sigma_{ион})^{вл}-(\sigma_{ион})^{сух}$. Данное приближение справедливо исключительно в высокотемпературной области, где количества протонных дефектов незначительны, и их концентрация не оказывает существенного влияния на кислородно-ионную подрешетку и кислородно-ионную проводимость. Общая электропроводность во влажной атмосфере обусловлена двумя вкладками проводимости: ионной (кислородно-ионной и протонной) и электронной (*p*-типа), выражения парциальных проводимостей:

$$\sigma_{ион}=(\sigma_{общ})^{вл}\cdot t_{ион}, \quad (3.7)$$

$$\sigma_{эл}=(\sigma_{общ})^{вл}\cdot(1-t_{ион}), \quad (3.8)$$

где $\sigma_{ион}$ и $\sigma_{эл}$ – ионная и электронная проводимости, соответственно; $(\sigma_{общ})^{вл}$ – общая электропроводность во влажной атмосфере.

Вклад протонной составляющей проводимости с учетом кажущегося протонного числа переноса рассчитывается по уравнению:

$$\sigma_H = (\sigma_{\text{общ}})^{\text{вл}} \cdot t_H \quad (3.9)$$

где σ_H – протонная проводимость.

Вклад кислородно-ионной проводимости рассчитывается с учетом разницы общего ионного и кажущегося протонного чисел переноса по уравнению:

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = (\sigma_{\text{общ}})^{\text{вл}} \cdot (t_{\text{ион}} - t_H) \quad (3.10)$$

где $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ – кислородно-ионная проводимость во влажной атмосфере.

На рисунке 3.28 представлены температурные зависимости ионных чисел переноса в сухой и влажной атмосферах. При 500 °C ионная проводимость достигает 50% в сухой атмосфере и 90% во влажной. Ниже 700 °C увеличивается вклад протонной проводимости, при температуре 500 °C протонное число переноса составляет 0.8, протонные дефекты являются доминирующими носителями при этой температуре во влажной атмосфере.

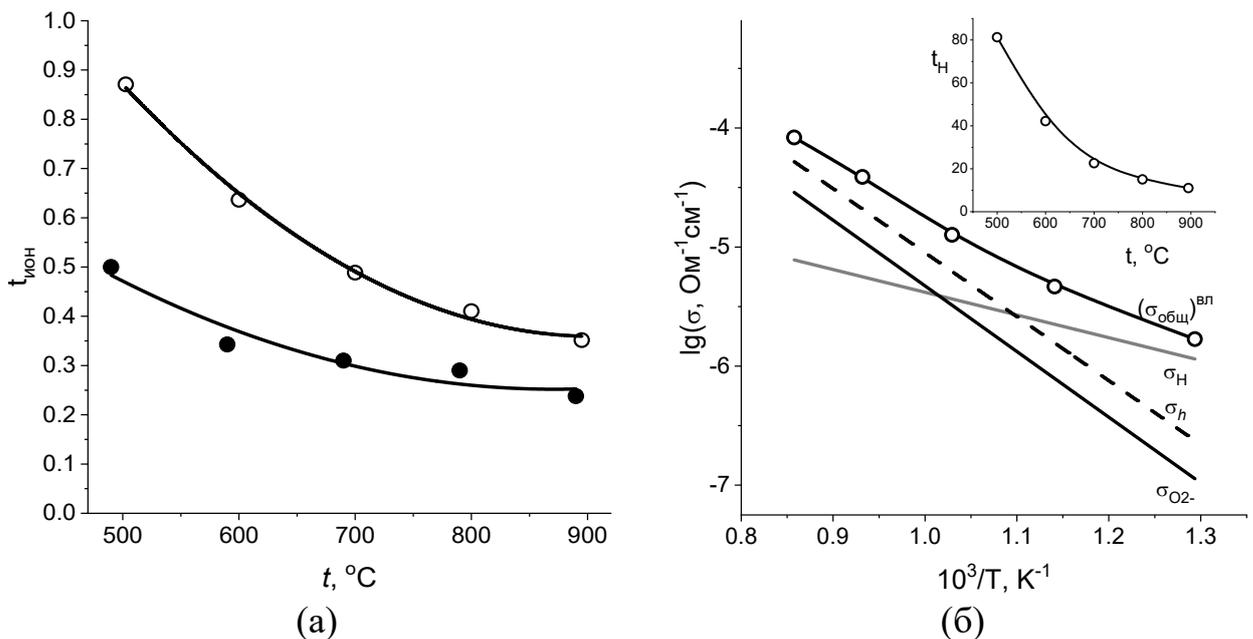


Рисунок 3.28 – Температурные зависимости расчетных ионных чисел переноса для $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах (а) и температурные зависимости парциальных проводимостей (протонной, кислородно-ионной, электронной (p -типа)) в сравнении со значениями общей электропроводности (б)

3.5.2 Электрические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

На рисунке 3.29 представлены политермы проводимости $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, полученные в сухом и влажном воздухе в сравнении с литературными данными [2, 17, 20]. Как видно, наблюдается хорошая корреляция данных. В области высоких температур для соединения $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ реализуется фазовый переход, сопровождающийся разупорядочением вакансий кислорода, что обуславливает скачкообразное повышение проводимости.

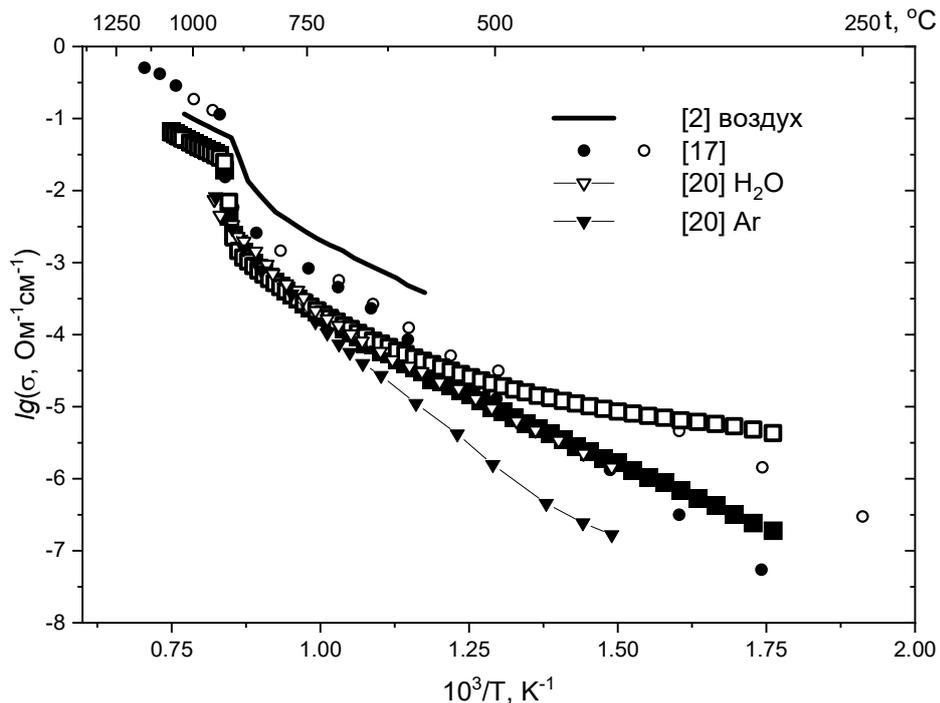


Рисунок 3.29 – Температурные зависимости электропроводности $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в сухом и влажном воздухе в сравнении с литературными данными [2, 17, 20] (закрытые символы – сухая атмосфера, открытые символы – влажная)

На рисунке 3.30 представлены изотермы проводимости от парциального давления кислорода в атмосферах различной влажности. Как видно, проявляются общие тенденции, характерные для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [2, 17, 20]. Так, в сухой атмосфере при температуре ниже 800 °C в области $p_{\text{O}_2} > 10^{-4}$ атм зависимости имеют положительный наклон, характеризующий вклад электронной проводимости p -типа. В области $p_{\text{O}_2} < 10^{-4}$ атм наблюдается область независимости электропроводности от p_{O_2} , что определяется большим вкладом кислородно-ионной проводимости. При температуре выше 800 °C проводимость не зависит от парциального давления кислорода во всем исследуемом интервале,

что свидетельствует о доминирующем ионном типе проводимости в широком интервале pO_2 .

Во влажной атмосфере наиболее значимое увеличение проводимости наблюдается в области плато, что объясняется появлением дополнительного типа носителя заряда – протонов.

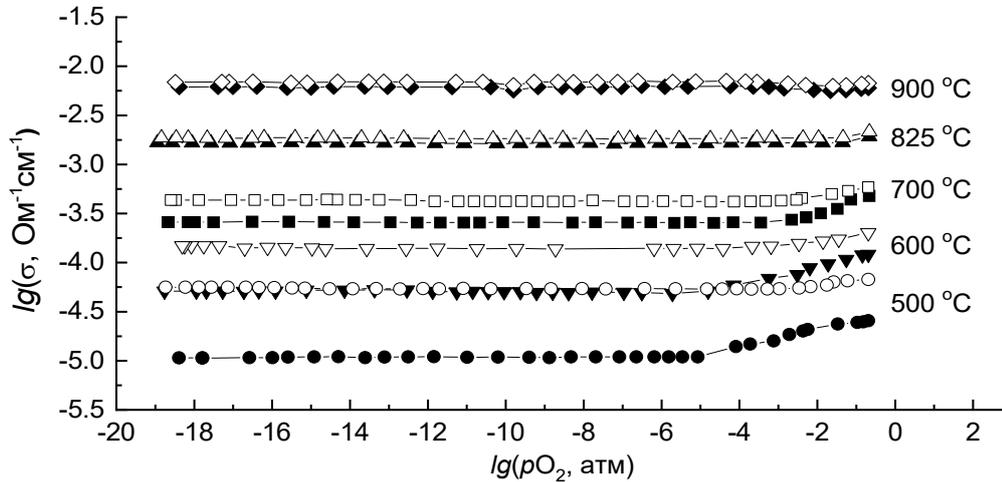


Рисунок 3.30 – Зависимость общей электропроводности от парциального давления кислорода для фазы $Ba_2In_2O_5$ в атмосфере сухого (закрытые символы) и влажного (открытые символы) воздуха

Присутствие некоторого вклада дырочных носителей (сухая атмосфера) в области высоких pO_2 для перовскитоподобных структур со структурным разупорядочением обычно описывается следующим уравнением:



Во влажной атмосфере концентрация дырок уменьшается в результате взаимодействия оксида с молекулами воды по реакции (3.11) и смещения равновесия (3.1) влево. Суммарный процесс при комбинации равновесий (3.11) и (3.1) может быть представлен следующим уравнением:



Таким образом, в области высоких pO_2 во влажной атмосфере наблюдаются менее значимые эффекты увеличения электропроводности при смене влажности, что обусловлено уменьшением концентрации дырок, одновременно с этим увеличивается концентрация протонов, обладающих меньшей подвижностью.

3.5.3 Электрические свойства образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

Зависимость электропроводности от температуры для образцов с $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$

Электрические свойства образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.02-0.90$), полученных методом *in situ* с финальной стадией обработки при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, то есть ниже температуры эвтектики системы, изучены методом электрохимического импеданса в сухой и влажной атмосферах. На рисунке 3.31 представлен типичный вид годографов для серии образцов в атмосферах с различной влажностью. Вид годографов представлен фрагментами несимметричных полуокружностей, отражающими суммарное сопротивление объемных свойств и границ зерен образца. Обработку годографов производили по эквивалентной схеме (см. главу 2, рисунок 2.5г).

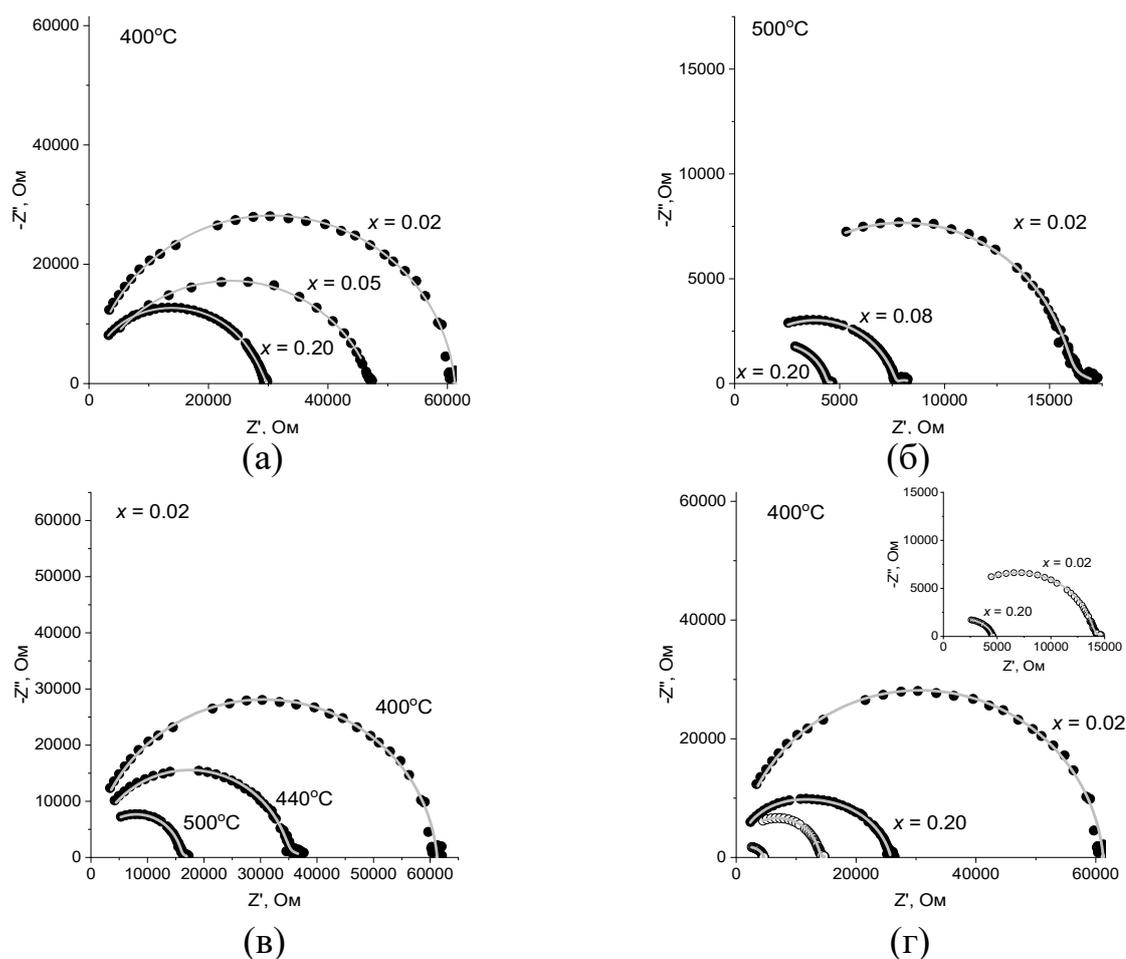


Рисунок 3.31 – Типичный вид годографов образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сухой (закрытые символы) и во влажной (открытые символы) атмосферах

На рисунке 3.32 представлены температурные зависимости общей электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ $t_{\text{обп}}=1300$ °С. Для всех образцов введение гетерогенной добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ приводит к снижению температуры структурного перехода $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [5], то есть, расширяется высокотемпературный интервал существования тетрагональной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Температура структурного перехода для всех образцов лежит в интервале 650–850 °С. В исследуемых условиях наблюдается увеличение общей электропроводности для всех образцов по сравнению с исходными $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ как в сухой (см. рисунок 3.28а), так и во влажной (см. рисунок 3.28б) атмосферах. Электропроводность образцов во влажной атмосфере выше, чем в сухой, за счет появления протонного вклада проводимости.

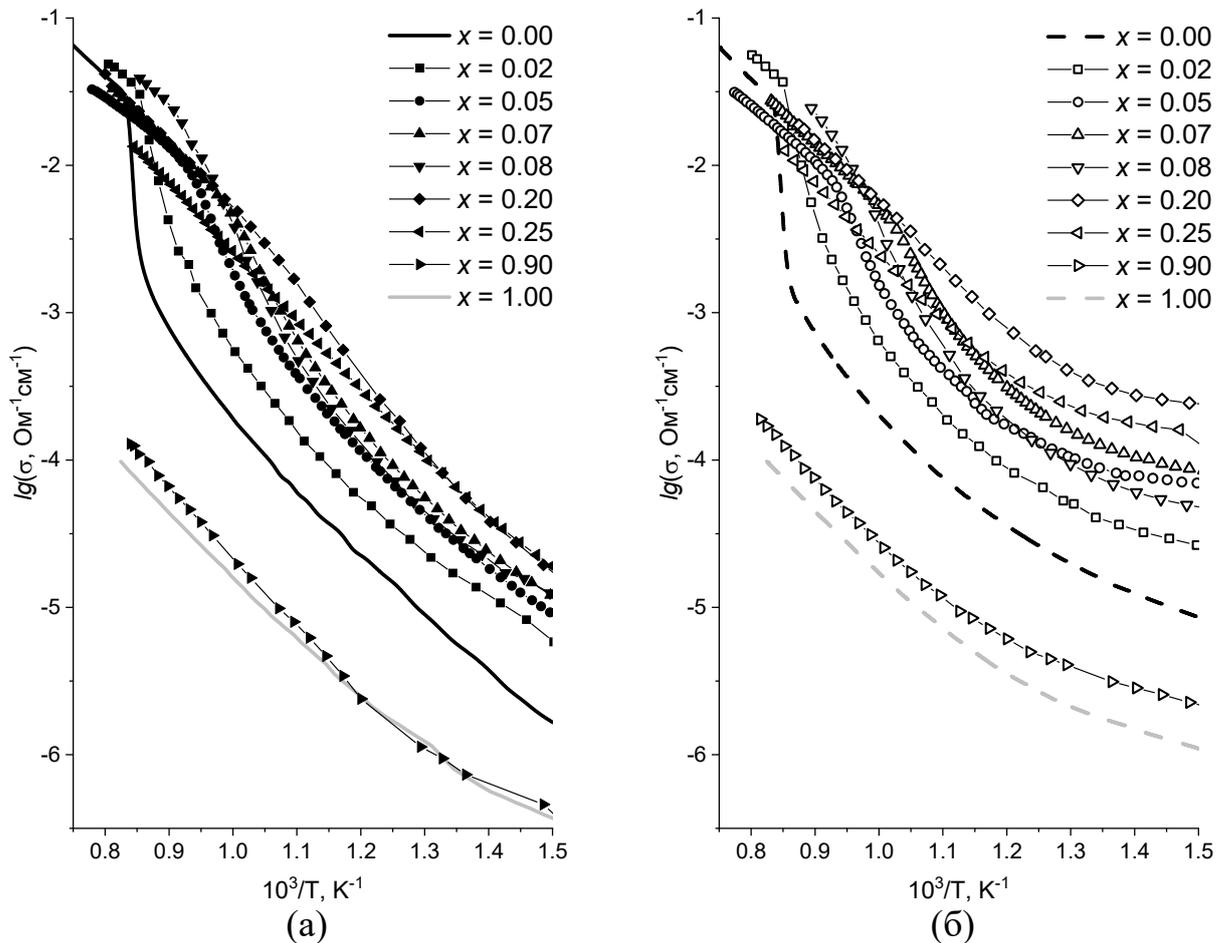


Рисунок 3.32 – Политермы общей электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $t_{\text{обп}}=1300$ °С в сухой (а) и влажной (б) атмосферах

На рисунке 3.33 приведены концентрационные зависимости общей электропроводности. Можно предполагать, что в области малых значений

$x \leq 0.05$, где предполагается формирование твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$, увеличение электропроводности связано с уменьшением концентрации вакансий кислорода при донорном замещении In^{3+} на Nb^{5+} , что приводит к частичному разупорядочению вакансий и способствует повышению подвижности ионных носителей, как это описано в работах [2, 12].

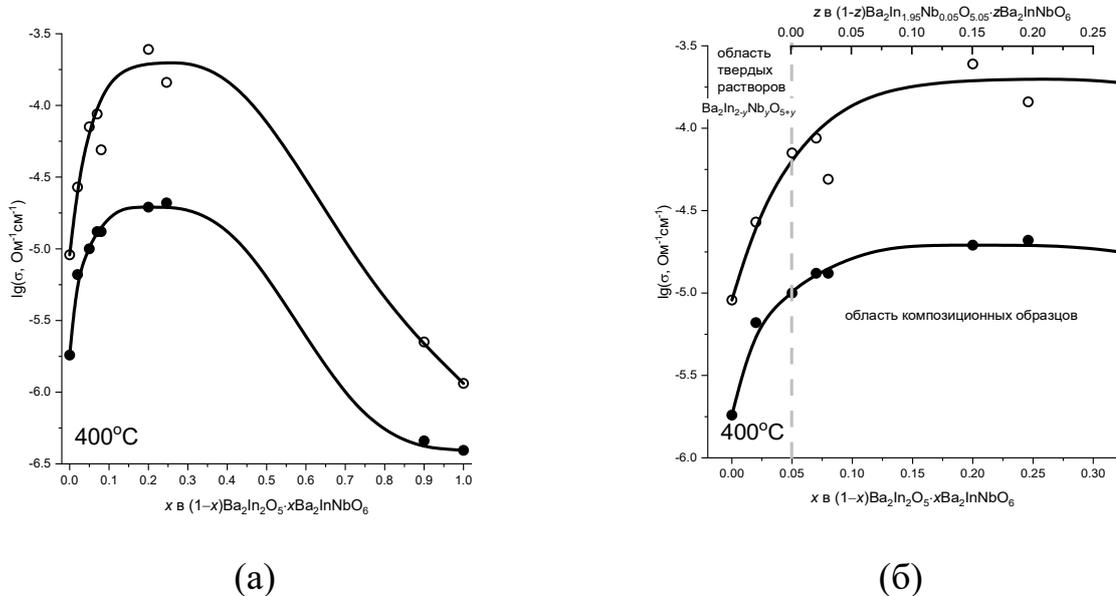


Рисунок 3.33 – Концентрационная зависимость электропроводности при 400 °С образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $t_{\text{обр}}=1300$ °С во всей области значений x (а) и в ограниченной области x (б) в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах при 400 °С

Для двухфазных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x > 0.05$) с $t_{\text{обр}}=1300$ °С в сухой и влажной атмосферах общая электропроводность продолжает немного повышаться для составов $0.05 < x < 0.30$, но не столь существенно (до 0.25–0.30 порядка величины), а затем, при увеличении содержания низкопроводящей фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ снижается. То есть, при обработке ниже температуры эвтектики влияние второй фазы на электропроводность образцов с $0.05 < x < 0.30$ присутствует, но эффект повышения проводимости менее значителен. Максимальное общее увеличение проводимости (за счет гомогенного и гетерогенного допирования) для образцов, обработанных на 1300 °С, в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на температуре 400 °С достигает 3/4 порядка величины в сухой и примерно одного порядка величины во влажной атмосфере.

Зависимость электропроводности от температуры образцов с $t_{обр}=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Электрические свойства для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученных методом *in situ* с финальной стадией обработки при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть выше температуры эвтектики, изучены методом электрохимического импеданса в сухой и влажной атмосферах. На рисунке 3.34 представлены годографы для серии образцов в атмосферах с различной влажностью. Типичный вид годографов представлен достаточно симметричными полуокружностями, исходящими из начала координат и отражающими суммарное сопротивление объемных свойств и границ зерен образца. Обработку годографов производили по эквивалентной схеме (см. главу 2, рисунок 2.5б).

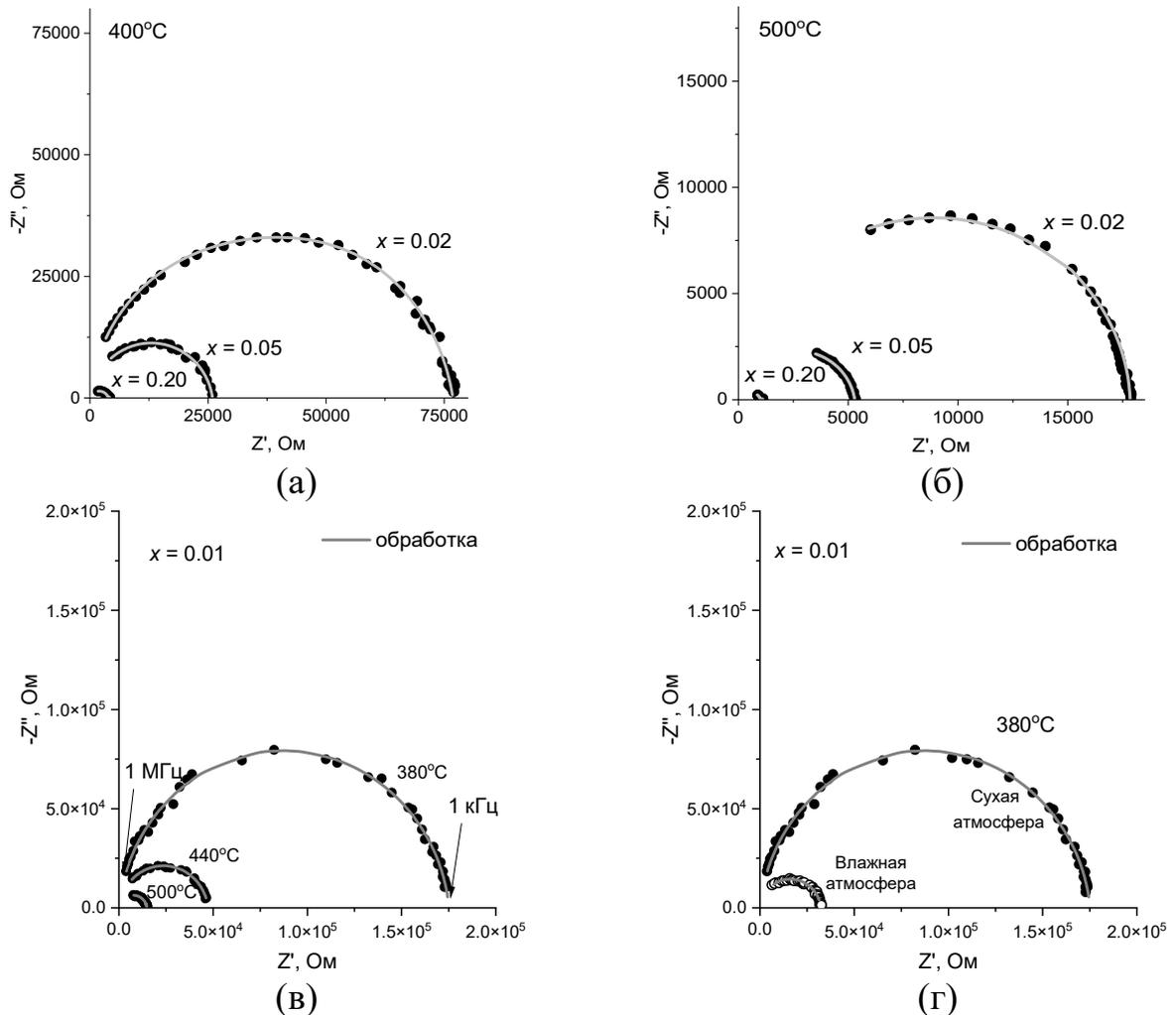


Рисунок 3.34 – Типичный вид годографов импеданса для образцов в сухой атмосфере (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

На рисунке 3.35 представлены температурные зависимости общей электропроводности для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $t_{\text{обр}}=1400$ °С.

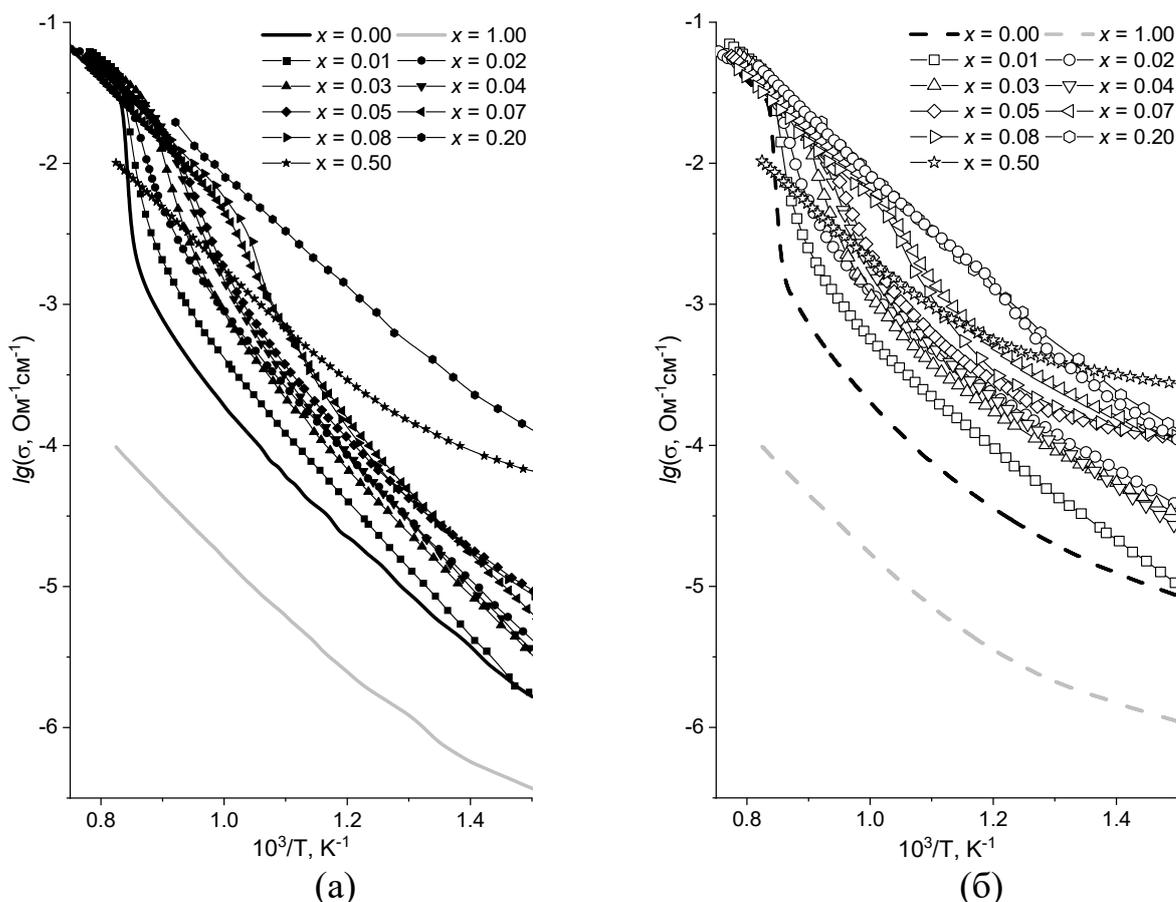


Рисунок 3.35 – Политермы общей электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $t_{\text{обр}}=1400$ °С в сухой (а) и влажной (б) атмосферах

В исследуемых условиях наблюдается увеличение общей электропроводности для всех образцов по сравнению с исходными $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ как в сухой (см. рисунок 3.35а), так и во влажной (см. рисунок 3.35б) атмосферах. Для составов с малым значением x (как твердых растворов, так и композитов с малым содержанием гетерогенной добавки) сохраняется скачок на зависимостях электропроводности, сопровождающий структурный переход основной фазы из ромбической модификации в тетрагональную. Для гетерогенных образцов в области $x \geq 0.2$, содержащих достаточное количество второй фазы, скачков или перегибов на температурной зависимости электропроводности не наблюдается. Это согласуется с рентгеновскими данными, а именно, введение добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ приводит к стабилизации тетрагональной модификации основной фазы в случае обработки выше температуры эвтектики. Во влажной атмосфере за счет появления

протонных дефектов и, соответственно, протонного вклада проводимости, значения общей электропроводности композитов значимо выше, чем в сухой.

Концентрационные зависимости общей электропроводности при 400 °С в сухой и влажной атмосферах для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $t_{\text{обр}}=1400$ °С представлены на рисунке 3.36.

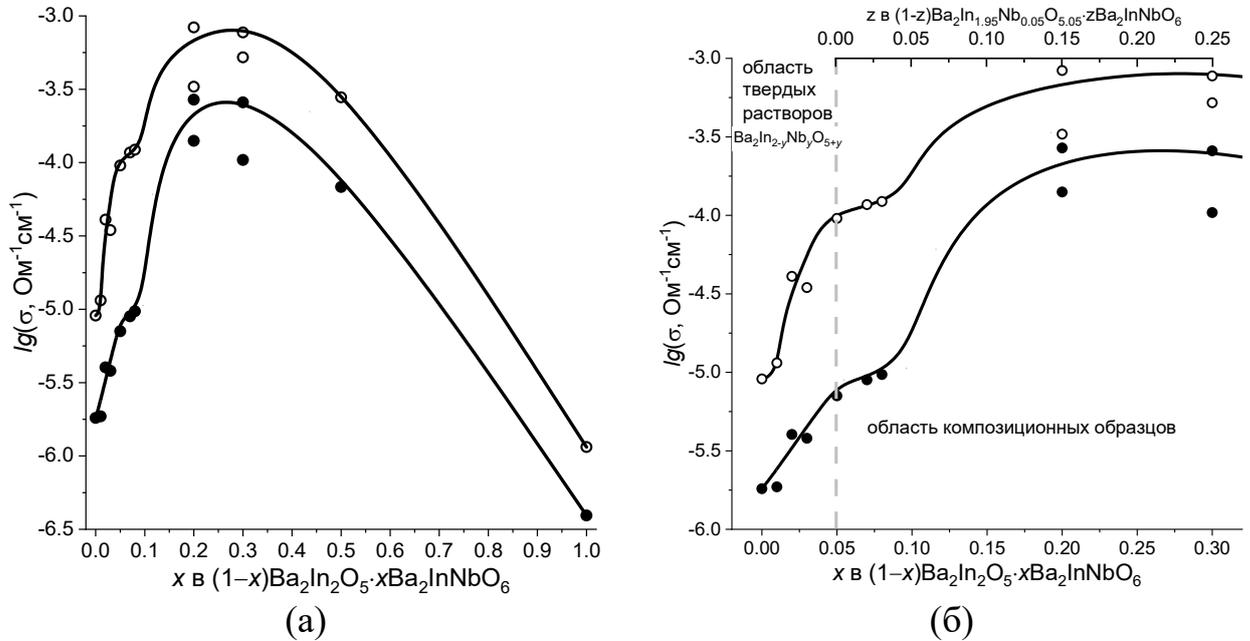


Рисунок 3.36 – Концентрационная зависимость электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $t_{\text{обр}}=1400$ °С в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах при 400 °С

На рисунке 3.37 представлено сравнение концентрационной зависимости общей электропроводности для образцов с $t_{\text{обр}}=1300$ °С и $t_{\text{обр}}=1400$ °С. Повышение температуры обработки выше эвтектической для образцов с $x \leq 0.08$ существенно не сказывается на величине общей электропроводности. Этот факт также говорит в пользу предположения о формировании твердых растворов в узкой области значений x . Электропроводность композиционных образцов после обработки на 1400 °С (выше температуры эвтектики), по сравнению с обработкой на 1300 °С (ниже температуры эвтектики) существенно возрастает, разница составляет около порядка величины, то есть, композиционный эффект проводимости более выражен. Эффект суммарного увеличения общей электропроводности в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при 400 °С составляет более 2 порядков величины в сухой и во влажной атмосферах.

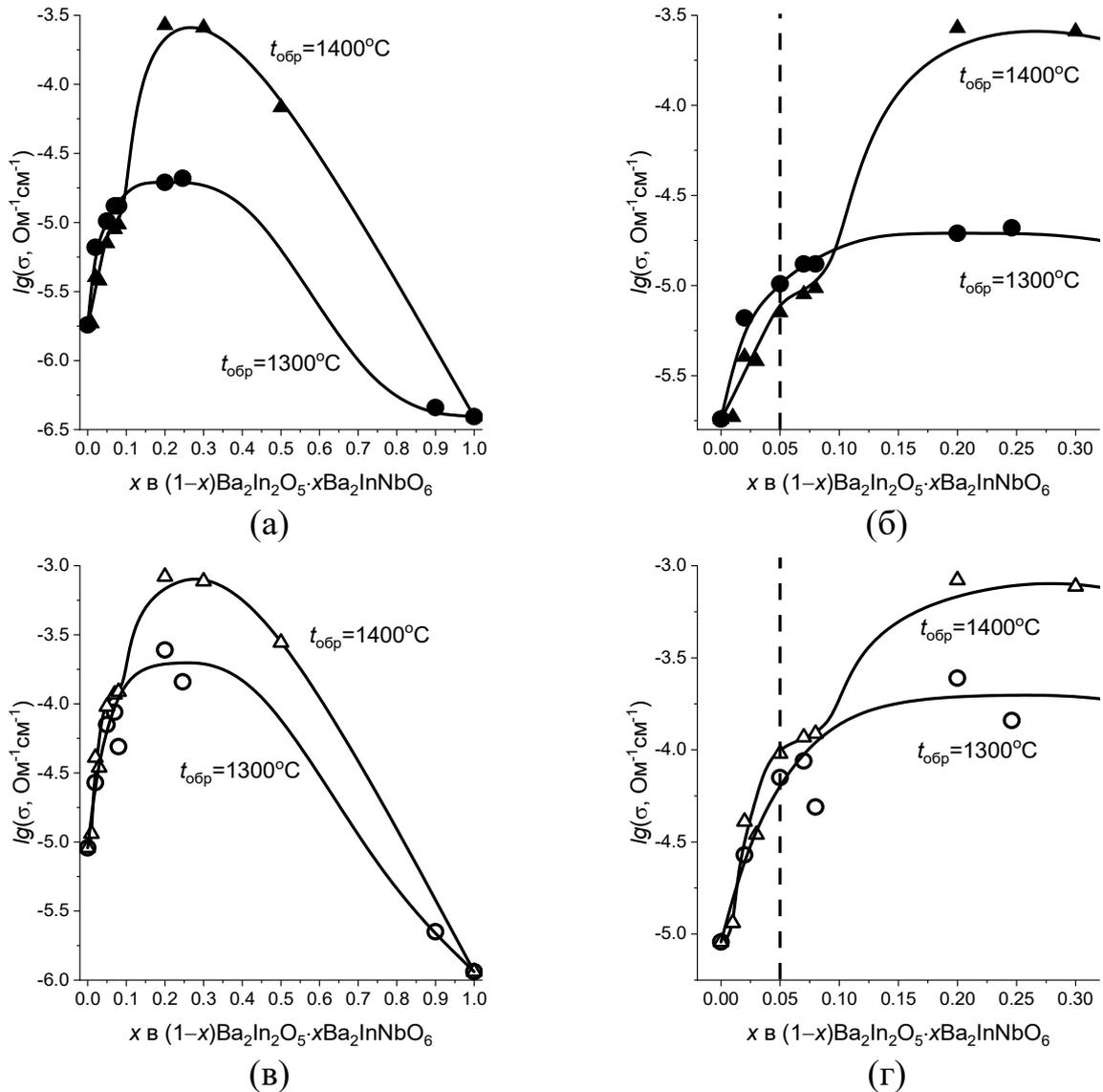


Рисунок 3.37 – Концентрационная зависимость электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах при 400°C

Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода образцов с $t_{\text{обп}} = 1400^\circ\text{C}$

Для установления доминирующего типа носителя были проведены исследования зависимостей общей электропроводности от парциального давления кислорода. Для исследования был выбран образец из области малых x (область предполагаемых твердых растворов, $x=0.03$ $\text{Ba}_2\text{In}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_{5.03}$) и наиболее проводящие композиционные образцы с $x=0.2, 0.3$ условного состава $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (см. рисунок 3.38).

Для образца с $x=0.03$ в сухой атмосфере наблюдается рост общей электропроводности с увеличением парциального давления кислорода, что сопровождается появлением положительного тангенса угла наклона зависимостей в области высоких pO_2 ($\lg(pO_2) > -4$). При меньшем парциальном давлении кислорода наблюдается область электролитической проводимости, где общая электропроводность практически не зависит от pO_2 . Увеличение температуры (>800 °C) приводит к расширению электролитической области. Принимая во внимание, что внедряется лишь небольшое количество Nb^{5+} в позиции In^{3+} , можно предполагать, что характер проводимости образца будет близок к проводимости фазы $Ba_2In_2O_5$ [2, 12]. Действительно, в области атмосферного pO_2 ($\lg(pO_2) = -0.68$) индат бария $Ba_2In_2O_5$ имеет смешанную электронную (p -типа) и кислородно-ионную проводимость, что соответствует полученными в этой работе данными для образца $Ba_2In_{1.97}Nb_{0.03}O_{5.03}$. При температурах выше 800 °C увеличение вклада ионной составляющей проводимости объясняется структурным переходом в разупорядоченное состояние для $Ba_2In_2O_5$ [5]. Во влажной атмосфере за счет появления протонных дефектов и, соответственно, вклада протонного переноса, во-первых, наблюдается расширение электролитической области проводимости для температур ниже 800 °C (см. уравнение 3.1). Во-вторых, при температурах ниже 700 °C наблюдается рост общей электропроводности в сравнении с данными для сухой атмосферы.

Для образцов состава $0.8Ba_2In_2O_5 \cdot 0.2Ba_2InNbO_6$ и $0.7Ba_2In_2O_5 \cdot 0.3Ba_2InNbO_6$ общая электропроводность в исследуемых условиях практически не зависит от парциального давления кислорода как в сухой, так и во влажной атмосферах. В области высоких pO_2 наблюдается незначительный положительный наклон. При температурах ниже 700 °C во влажной атмосфере также наблюдается рост электропроводности (разница достигает 1 порядка величины при $t < 400$ °C) за счет появления вклада протонного переноса.

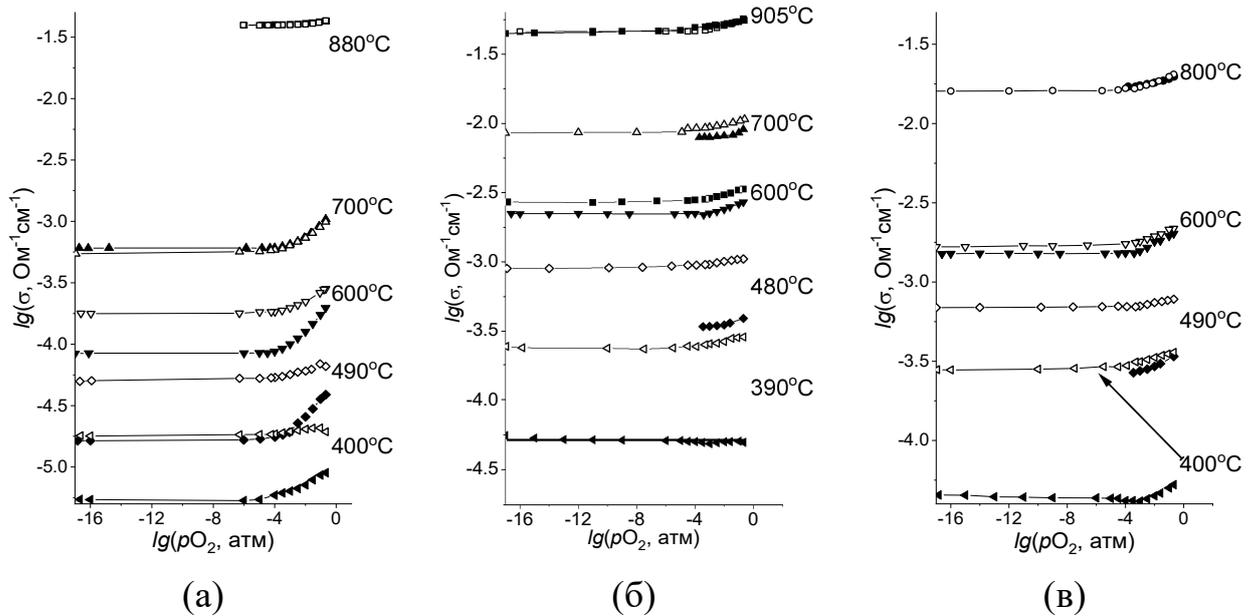


Рисунок 3.38 – Изотермы общей электропроводности от pO_2 для образцов с $x=0.03$ (а), $x=0.20$ (б) и $x=0.30$ (в) в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

На рисунке 3.39 представлены зависимости рассчитанных парциальных проводимостей (электронной, кислородно-ионной и протонной) от температуры для исследуемых образцов (см. раздел 3.5.1). Установлено, что уменьшение температуры во влажной атмосфере приводит к росту вклада и величины протонной проводимости, при температурах ниже $550\text{ }^\circ\text{C}$ протонный перенос становится доминирующим.

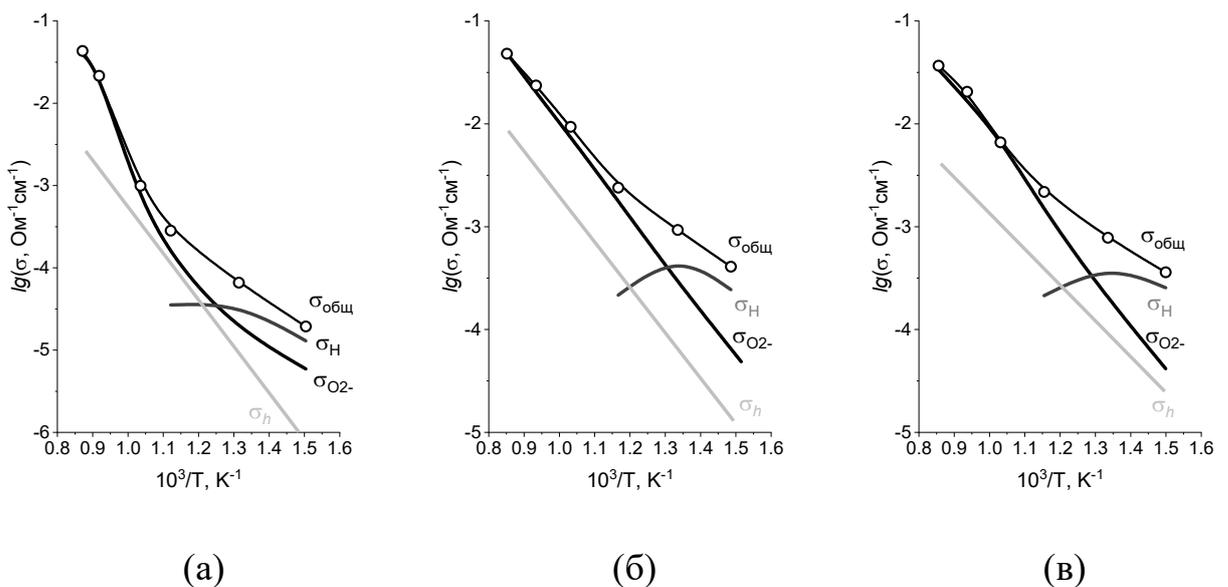


Рисунок 3.39 – Политермы общей и парциальных проводимостей для образцов с $x=0.03$ (а), $x=0.20$ (б) и $x=0.30$ (в) во влажной атмосфере

На рисунке 3.40 приведены температурные зависимости расчетных ионных чисел переноса в атмосферах с различной влажностью. Композиционные образцы $x=0.2, 0.3$ во всей исследуемой области температур как в сухой, так и во влажной атмосфере являются преимущественно ионными проводниками имеют число переноса выше 80%, то есть, являются преимущественно ионными проводниками. Суммарное ионное число переноса составляет 0.75–0.95.

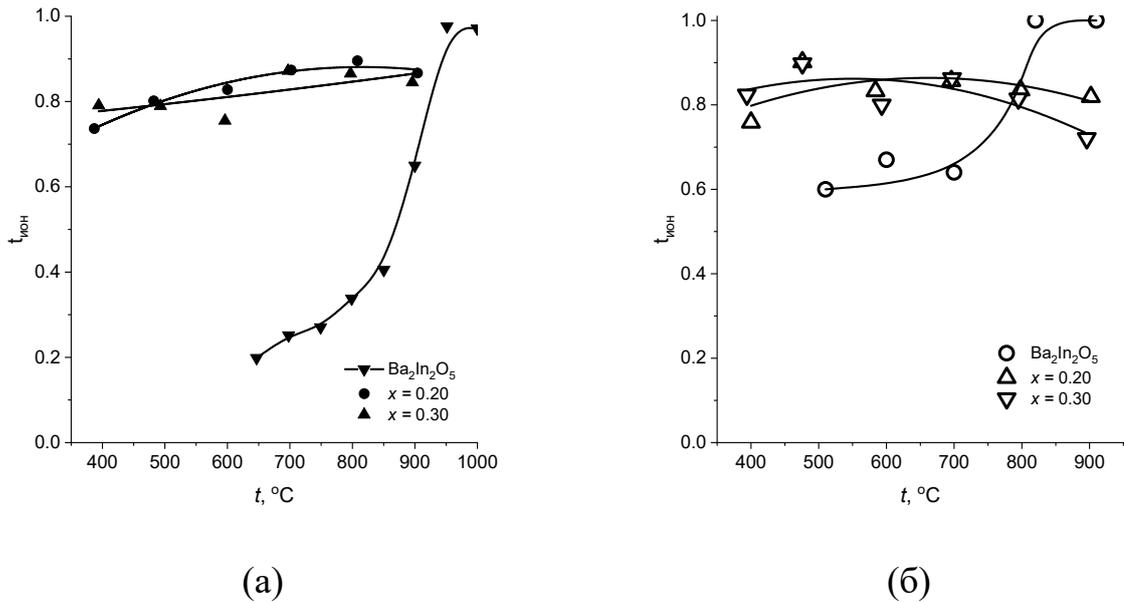


Рисунок 3.40 – Температурные зависимости рассчитанных суммарных ионных чисел переноса в сухой в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [18] (а) и влажной (б) атмосфере для образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

На рисунке 3.41 приведены температурные зависимости протонных чисел переноса для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_{5.03}$ и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сравнении с данными для индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Можно видеть, что вклад протонной проводимости для изученных образцов увеличивается по сравнению с индатом бария. Кажущееся протонное число переноса для образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ составляет 0.7 при 400 °С.

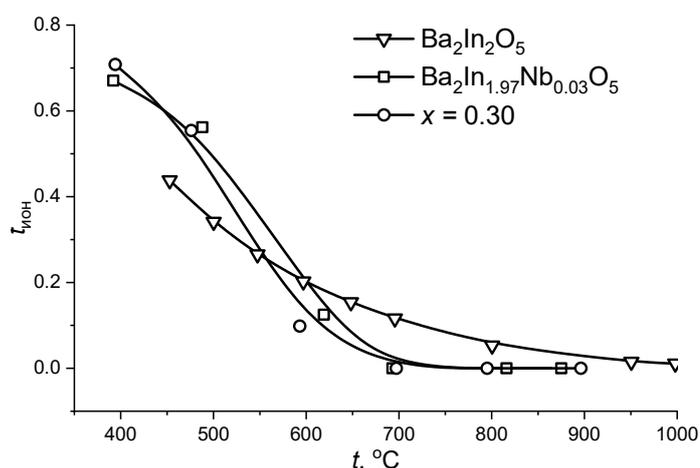


Рисунок 3.41 – Сравнение протонных рассчитанных чисел переноса для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_{5.03}$ и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (в) с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Зависимость электропроводности от парциального давления паров воды для образцов с $t_{обp} = 1400^\circ\text{C}$

Для наиболее проводящих композиционных образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ общая электропроводность изучена в зависимости от парциального давления паров воды. На рисунке 3.42 приведены примеры годографов в интервале $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ атм. Годографы при температуре 400°C выглядят схоже, представляют собой фрагмент полуокружности, характеризующий свойства образца, и более сложную часть годографа в низких частотах, которая отражает процесс на электродах. Обработку годографов производили по эквивалентной схеме (см. главу 2, рисунок 2.5б) без учета электродной части спектра.

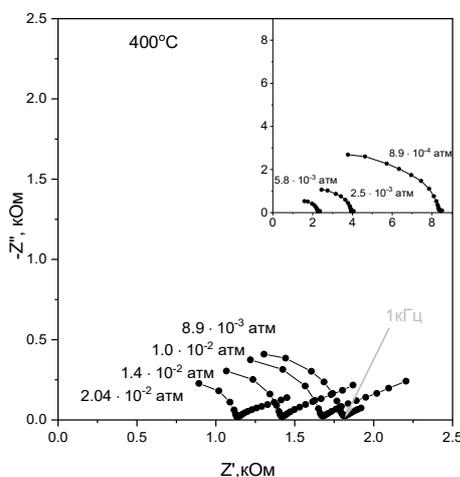


Рисунок 3.42 – Типичный вид годографов импеданса для образца с $x=0.30$ при ступенчатом изменении влажности атмосферы при 400°C

На рисунке 3.43 представлены изотермы общей электропроводности от парциального давления паров воды. Увеличение влажности атмосферы приводит к росту общей электропроводности. При температурах 400–500 °С зависимости носят линейный характер, тангенс угла наклона составляет от 1/3 до 2/3. При этих температурах общая электропроводность имеет преимущественно ионную природу (кислородно-ионную, протонную). Протонная проводимость выражается следующей зависимостью:

$$\sigma_{\text{H}^+} = Z_{\text{H}^+} e C_{\text{H}^+} \mu_{\text{H}^+}, \quad (3.13)$$

где Z_{H^+} – абсолютный заряд протона; e – заряд электрона; C_{H^+} – объемная концентрация протонных дефектов; μ_{H^+} – подвижность протонных дефектов.

Рост общей проводимости с увеличением $p\text{H}_2\text{O}$ связан, прежде всего, с увеличением концентрации протонов. Определение концентрации протонов от $p\text{H}_2\text{O}$ было выполнено термогравиметрическим методом и описано в разделе 3.2. Однако, интерес представляет и анализ подвижности носителей, которая также может зависеть от концентрации протонов.

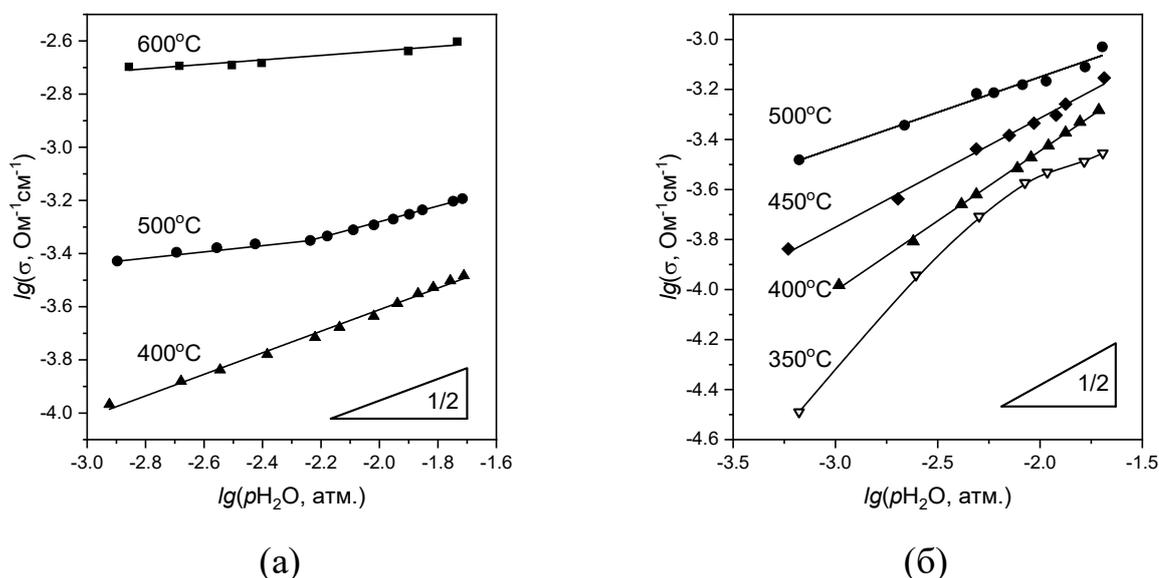


Рисунок 3.43 – Зависимости общей электропроводности от парциального давления паров воды, представленные в логарифмических координатах, для образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (а) и $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (б)

Полученные данные электропроводности и ТГ-измерений позволили рассчитать подвижности протонных дефектов в соответствии с уравнением 3.13.

Значение протонной проводимости упрощенно определяли как разницу значений при требуемом парциальном давлении паров воды и в сухой атмосфере. На рисунке 3.44 приведены значения подвижностей протонов в зависимости от их объемной концентрации.

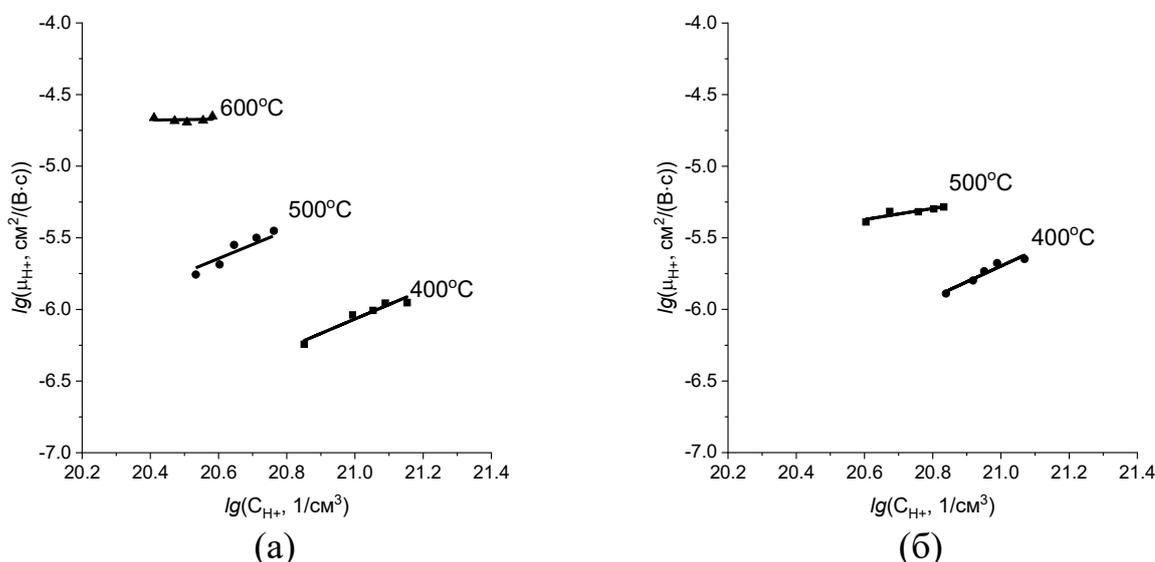


Рисунок 3.44 – Расчетные значения подвижностей протонов в зависимости от объемной концентрации протонных дефектов для образцов $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (а), $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (б)

Зависимости носят линейный характер, подвижности имеют тенденцию к увеличению с ростом концентрации протонных дефектов в исследуемых условиях. В области малых концентраций протонов (температура 600°C) подвижность протонов не зависит от их концентрации.

В работе [118] рассматриваются сложнооксидные фазы со структурным разупорядочением, для которых концентрационные зависимости подвижности протонов в определенных интервалах концентраций дефектов также возрастают. Увеличение подвижности протонов рассматривается как следствие увеличения подвижности кислородной подрешетки при появлении протонных дефектов, взаимодействующих с электронными оболочками атома кислорода. Появление протона на кислородных узлах оказывает влияние на энергетические характеристики кислорода, при этом происходит рост подвижности кислорода. Перескок протонов между узловыми позициями кислорода инициируется колебаниями системы атомов кислорода, что отражается и на подвижности

протонных дефектов. На рисунке 3.45 представлена зависимость подвижности протонных дефектов от температуры для композита с $x=0.3$. Зависимость в представленных координатах является линейной, расчетное значение кажущейся энергии активации составляет 0.70 эВ, что сопоставимо с литературными значениями E_a для протонного переноса [1].

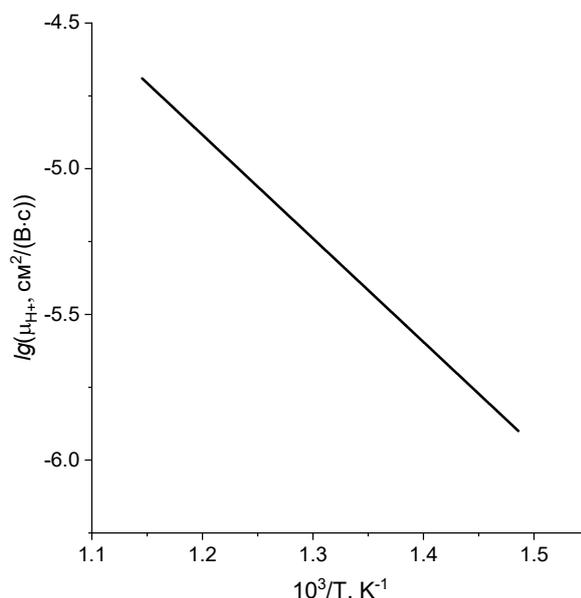


Рисунок 3.45 – Температурная зависимость подвижности протонных дефектов для образца $0.8Ba_2In_2O_5 \cdot 0.2Ba_2InNbO_6$ при парциальном давлении паров воды $2 \cdot 10^{-2}$ атм.

Влияние способа синтеза исходных фаз на свойства композиционных образцов, полученных методом смешения

В настоящей работе методом смешения был получен образец состава $0.8Ba_2In_2O_5 \cdot 0.2Ba_2InNbO_6$ с финальной температурой обработки $1400^\circ C$, что выше эвтектической. Индат бария $Ba_2In_2O_5$ был получен по твердофазной технологии, синтез добавки Ba_2InNbO_6 проводили по твердофазному или растворному методу (см. главу 2, раздел 2.1), образцы отмечены (тт) и (тр), соответственно. Анализ фазового состава и морфологии данных образцов приведен в разделах 3.1.1 и 3.1.2. Были выполнены исследования плотности методом гидростатического взвешивания для образцов, результаты приведены в таблице 3.3. Плотность композиционных образцов с добавкой Ba_2InNbO_6 , полученной растворным методом, несколько больше значений для керамики, где используется твердофазный метод получения Ba_2InNbO_6 .

Таблица 3.3 – Значения пористости и относительной плотности для керамики образцов с $x=0.05$ и 0.20

Образец	$\rho_{\text{отн (гидр), \%}$	$P_{\text{отк, \%}}$	$P_{\text{зак, \%}}$	$P_{\text{общ, \%}}$
$x=0.20$ (тт)	74.4	7.11	18.52	25.63
$x=0.20$ (тр)	85.8	2.66	11.53	14.19

Температурные зависимости общей электропроводности композиционных образцов в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в сухой и влажной атмосферах представлены на рисунке 3.46. Для образцов с различной предысторией синтеза наблюдаются сходные зависимости электропроводности: наблюдается композиционный эффект проводимости, образцы реагируют на изменение влажности атмосферы.

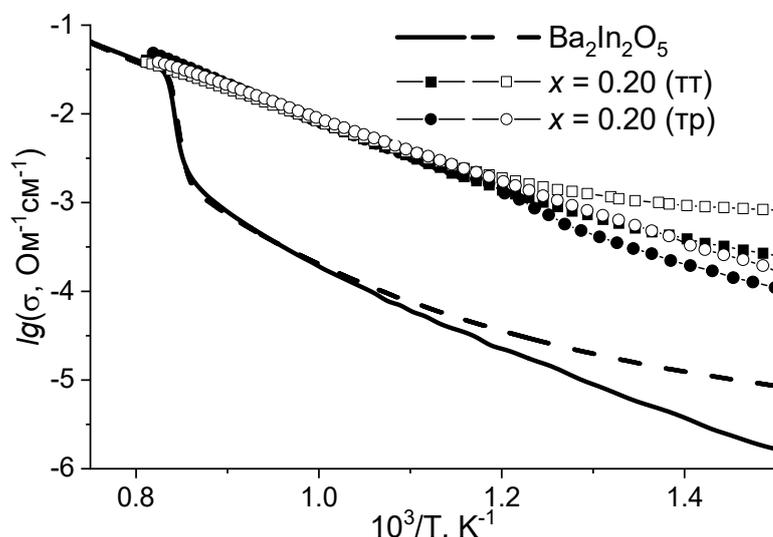


Рисунок 3.46 – Температурная зависимость электропроводности для образцов с $x=0.20$, полученных смешением фаз с различной предысторией синтеза. Закрытые символы – сухая атмосфера, открытые символы – влажная атмосфера

Как видно из данных температурных зависимостей электропроводности (см. рисунок 3.46) при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается различие в значениях общей электропроводности в зависимости от способа получения гетерогенной добавки. Использование допанта $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученного раствором методом, приводит к снижению значений общей электропроводности по сравнению с системой $x=0.20$ (тт). Для образца с 20 мол.% $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр) снижение электропроводности в сухой атмосфере достигает 0.5 порядка величины при $t < 400\text{ }^\circ\text{C}$. Изменение предыстории синтеза

гетерогенного допанта на растворную технологию приводит к получению высокоплотной керамики, что является благоприятным фактором с точки зрения повышения электропроводности. Однако, нами наблюдается противоположная ситуация. То есть, с одной стороны, эти результаты показывают, что эффект повышения электропроводности обусловлен не изменением относительной плотности исследуемых материалов, а с другой – основное влияние на величину электропроводности оказывает другой фактор. Как было показано выше, морфология композиционных образцов $x=0.20$ (тт) и $x=0.20$ (тр), полученных разными способами, отличается. Можно заметить, что для образца $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр), обработанного на $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.20) очень значительно увеличивается размер зерен основной фазы (до 20–30 мкм) по сравнению с $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тт), для которого максимальный размер зерен основной фазы достигает 5 мкм (рис. 3.19). Хотя в обоих случаях происходит формирование субмикронных зерен эвтектики. То есть, использование растворного метода синтеза приводит к активации различных процессов, как процессов спекания, так и роста зерен, что особенно значимо при термообработке на довольно высокой температуре ($1400\text{ }^\circ\text{C}$). Соответственно, доля поверхностных эффектов, ответственных за формирование высокодефектных (высокопроводящих) состояний снижается, и образцы $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (тр) проявляют меньшую проводимость. Как видно, такие различия в морфологии обеспечивают изменения в проводимости до 0.5 порядка величины.

Стоит отметить, что данные общей электропроводности для композитов, где использован допант $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученный твердофазным методом, совпадают с данными для композитов, полученных по твердофазной технологии методом *in situ* (данные приведены ранее в пункте 3.5.2).

Таким образом, установлено, что значительное влияние на формирование оптимальных электрических свойств изучаемых композиционных образцов оказывает дисперсность исходных фаз и, соответственно, морфология полученных образцов.

3.6 Обсуждение природы композиционного эффекта

Для композиционных образцов на основе эвтектической системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ установлено наличие композиционного эффекта. Композиционный эффект проводимости наблюдается для образцов с температурой обработки ниже ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) и выше ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) эвтектической, при этом эффект для образцов с температурой обработки выше $t_{\text{эвт}}$ более выражен. К причинам возникновения композиционного эффекта проводимости можно отнести особый характер микроструктуры композиционных образцов, обусловленный выбором режима температурной обработки. Это приводит к плавлению при нагревании и дальнейшей кристаллизации при охлаждении состава, соответствующему эвтектическому.

В настоящей работе предпринята попытка описания поведения электрической проводимости композиционных образцов с помощью математических моделей. В литературном обзоре рассмотрены основные модели, объясняющие появление композиционного эффекта в системах «ионная соль–простой оксид». Однако с помощью этих моделей наиболее точно описываются концентрационные зависимости электропроводности только в областях с малым или большим содержанием добавки. Альтернативная оценка значений проводимости композиционных электролитов может быть выполнена с помощью обобщенного уравнения смешения (I модель):

$$\sigma = (1 - f)\sigma_1 + f\sigma_2, \quad (3.14)$$

где f – объемная доля добавки; σ_1 , σ_2 – значения электропроводности матричной фазы и гетерогенной добавки, соответственно.

Рассмотрение композиционных электролитов с точки зрения модели кубических блоков предполагает образование поверхностного высокопроводящего слоя на поверхности матрицы [33]. При этом изменение микроструктуры композитов происходит в зависимости от количества гетерогенной добавки. Это может быть отражено вводом дополнительных

величин, уравнение проводимости модифицируется следующим образом (II модель):

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s) \sigma_1^{\alpha(f)} + f_s \sigma_s^{\alpha(f)} + f \sigma_2^{\alpha(f)}, \quad (3.15)$$

где f_s и σ_s – объемная доля и электропроводность поверхностного слоя, соответственно.

Для учета изменения микроструктуры композиционных образцов с увеличением содержания добавки вводится коэффициент α . Выражение зависимости коэффициента α от объемных долей компонентов композиционного образца:

$$\alpha \equiv \alpha(f) = (1 - f) \alpha_1 + f \alpha_2, \quad (3.16)$$

где α_1 и α_2 – параметры, отражающие морфологию композита в граничных условиях ($f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$).

При значении $\alpha=1$ уравнение 3.8 приобретает вид (III модель):

$$\sigma = (1 - f - f_s) \sigma_1 + f_s \sigma_s + f \sigma_2 \quad (3.17)$$

Расчет значений электропроводности композиционных образцов по уравнению 3.14 происходит только с учетом появления поверхностного слоя, обладающего проводимостью, превышающей проводимости σ_1 , σ_2 и не учитывает его объемную долю и, соответственно, изменение микроструктуры композиционных образцов в зависимости от количества гетерогенного допанта.

В настоящей работе предпринята попытка математического обсчета концентрационных зависимостей для системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{InNbO}_6$. Расчет значений проводимости проходил с учетом объемной доли фазы допанта и электропроводностей обоих компонентов (при $t=400$ °C значения электропроводности:

$\sigma(\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05})=7.08 \cdot 10^{-6}$ Ом·см⁻¹ и $\sigma(\text{Ba}_2\text{InNbO}_6)=3.9 \cdot 10^{-7}$ Ом·см⁻¹ в сухой атмосфере;

$\sigma(\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05})=9.55 \cdot 10^{-5}$ Ом·см⁻¹ и $\sigma(\text{Ba}_2\text{InNbO}_6)=1.15 \cdot 10^{-6}$ Ом·см⁻¹ во влажной атмосфере). Расчет по уравнениям 3.13 и 3.14 требует установления дополнительных величин. Расчет объемной доли поверхностного слоя проводят по уравнению:

$$f_s = \left(\frac{2\beta\lambda}{L_2} \right) f(1-f), \quad (3.18)$$

где β – геометрический коэффициент для частиц (в модели кубических блоков принимает значение 3 для кубических частиц [33]), λ – толщина поверхностного слоя, L_2 – средний размер частиц допанта;

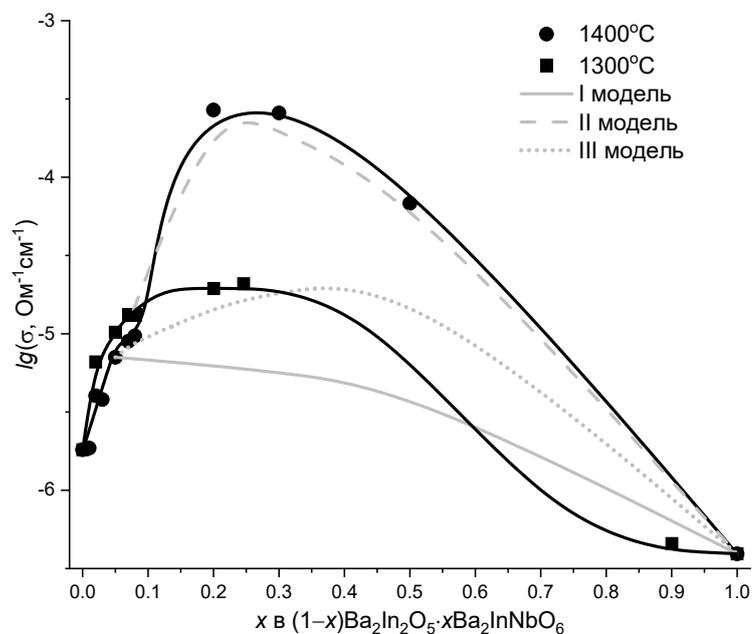
С помощью СЭМ-фотографий композиционного электролита $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, был установлен средний размер частиц допанта, который составляют 400–600 нм, соответственно. При расчете f_s значение толщины поверхностного слоя принимали за 5 нм, как наиболее часто определяемую величину [33].

Значение электропроводности поверхностного слоя происходит по уравнению 3.14, выражение для расчета выглядит следующим образом:

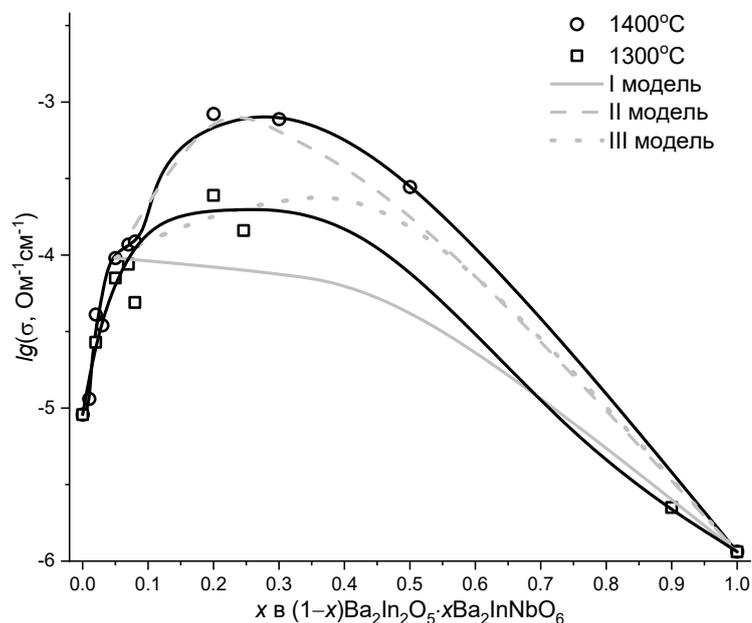
$$\sigma_s = \frac{\sigma - (1-f-f_s)\sigma_1 - f\sigma_2}{f_s} \quad (3.19)$$

На рисунке 3.47 представлены экспериментальная и расчетные модельные концентрационные зависимости для композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Наиболее удовлетворительное описание концентрационной зависимости общей электропроводности композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с температурой обработки 1400 °С достигается при использовании модели II, учитывающего объемную долю поверхностного слоя и изменение морфологии композита при увеличении количества гетерогенного допанта. Однако значения общей электропроводности модельной и экспериментальной зависимостей не совпадают для образцов с малым содержанием гетерогенного допанта ($x=0.07-0.08$). Вероятно, такое отклонение связано с недостатком количества гетерогенного допанта $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, способствующему переходу некоторого количества индата бария для возникновения размерного эффекта и, соответственно, перехода $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в высокосимметричную модификацию [119]. Для образцов с $x=0.07-0.08$ удовлетворительное соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями электропроводности достигается с моделью III, где поведение

электропроводности композиционных образцов определяется только вкладом проводимости поверхностного слоя. При использовании модели III наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями наблюдается для композиционных образцов с температурой обработки 1300 °С, что ниже температуры эвтектики.



(a)



(б)

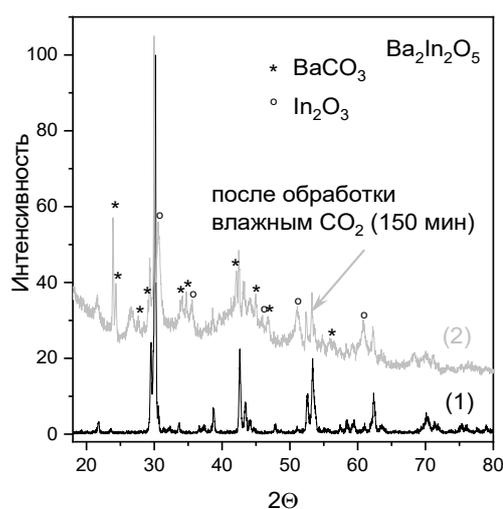
Рисунок 3.47 – Экспериментальная и модельные концентрационные зависимости электропроводности для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с различной температурой обработки (выше или ниже эвтектической) в сухой (а) и влажной (б) атмосферах при 400 °С

3.7 Перспективы практического применения

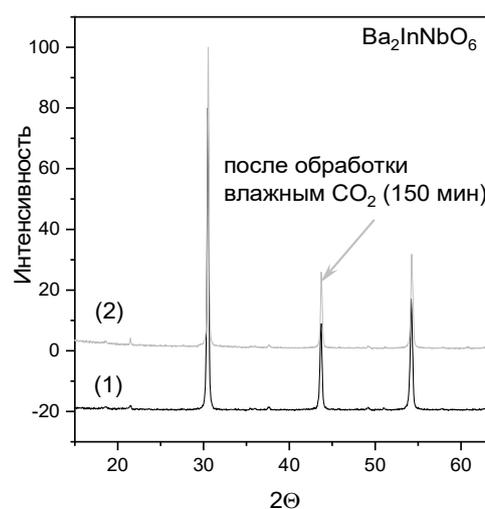
Интерес представляет прикладная область использования композиционных электролитов с оптимальными функциональными свойствами. Для изучения перспективы практического применения была изучена их химическая стабильность в атмосфере влажного углекислого газа, а также проведены длительные испытания в атмосфере с повышенным парциальным давлением паров воды.

3.7.1 Химическая устойчивость

Были проведены исследования химической стабильности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.00-1.00$) в атмосфере влажного углекислого газа. Образцы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, выдержанные при 600°C в атмосфере влажного CO_2 в течение 150 мин, деградируют. Согласно результатам рентгенофазового анализа (см. рисунок 3.48) продуктами разложения являются карбонат бария и оксид индия, что обусловлено химической природой основной фазы индата бария. В соответствии с данными рентгенофазового анализа сложный оксид $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ стабилен в этих условиях, после выдержки во влажном углекислом газе не меняет состав (см. рисунок 3.48б).



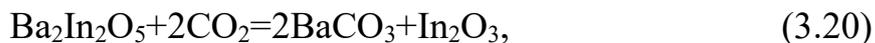
(а)



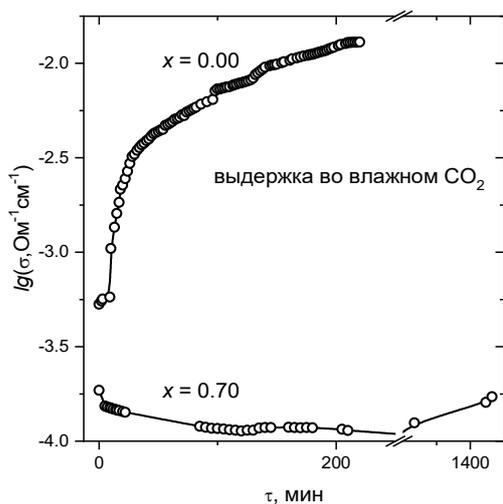
(б)

Рисунок 3.48 – Рентгенограммы образцов $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (а) и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (б) исходные (1) и после выдержки во влажном CO_2 (2)

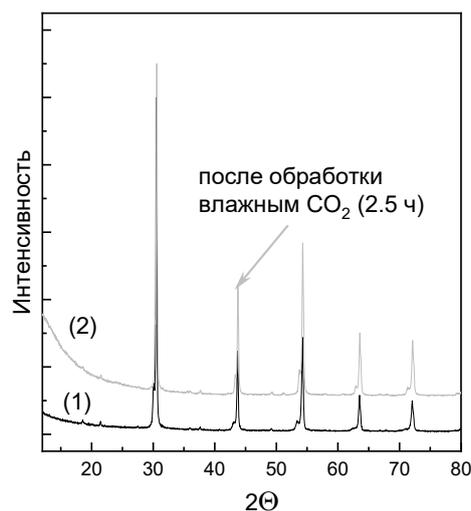
Уравнение химической реакции взаимодействия индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с углекислым газом:



Увеличение количества допанта $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ до $x=0.7$ и выше приводит к увеличению химической стабильности композиционных образцов, однако речь идет не о термодинамической стабильности, а о кинетической. Так, образцы с $x \geq 0.7$ не изменяют значений электропроводности во влажном CO_2 в течение более 3 часов (см. рисунок 3.49а). По данным РФА после выдержки во влажном CO_2 образца $0.1\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.9\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ не наблюдается изменений (см. рисунок 3.49б).



(а)



(б)

Рисунок 3.49 – Изотермическая зависимость общей электропроводности в атмосфере влажного CO_2 на примере образца $0.3\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.7\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (а) и рентгенограмма образца $0.1\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.9\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ до (1) и после (2) выдержки во влажном CO_2 (б)

Для композиционных образцов установлено увеличение химической стабильности во влажном углекислом газе. Введение $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ приводит к возникновению кинетических затруднений для химического взаимодействия основной фазы (как результат капсулирования матричной фазы), близкой по составу к индату бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в объеме композиционного образца.

3.7.2 Испытания керамики в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа

Для образцов с $x=0.2, 0.3$ зависимости $\lg\sigma - \lg(p\text{H}_2\text{O})$ в температурном интервале $400\text{--}500^\circ\text{C}$ носят линейный характер (см. рисунок 3.43). Электрические свойства композиционных образцов были исследованы в течение длительного времени (нескольких недель) выдержки в атмосфере воздуха при $p\text{H}_2\text{O}=0.02$ атм, не содержащем углекислого газа. На рисунке 3.50 представлены изотермы общей электропроводности композиционного образца $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ при обратимом изменении $p\text{H}_2\text{O}$ (см. рисунок 3.50б). Показано, что значения общей электропроводности образца стабильны при выдержке на заданном значении $p\text{H}_2\text{O}$ и хорошо обратимы при его изменении. Также наблюдается достаточно малое время отклика на изменение $p\text{H}_2\text{O}$.

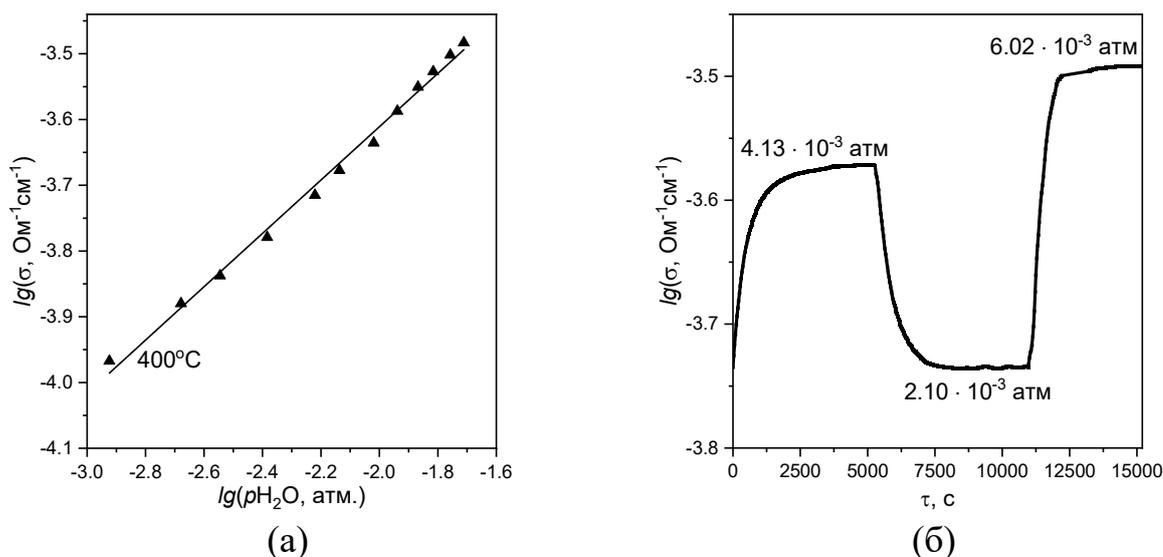


Рисунок 3.50 – Зависимость общей электропроводности от влажности атмосферы (а) и релаксационные зависимости электропроводности при увеличении/уменьшении $p\text{H}_2\text{O}$ (б) для образца с $x=0.20$ при температуре 400°C

Результаты позволяют рассматривать изученные композиционные электролиты как потенциальные функциональные материалы для пароводяного сенсора резистивного типа, в интервале рабочих температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Однако наличие углекислого газа в рабочем пространстве пароводяного датчика будет приводить к постепенной деградации композиционного материала.

ГЛАВА 4. СИСТЕМА $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

4.1 Фазовый состав и микроструктура

4.1.1 Рентгенофазовый анализ

Как было показано в литературном обзоре на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ формируется твердый раствор при замещении индия на алюминий в довольно широком концентрационном интервале с граничным составом $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, поэтому композитные системы были получены на основе фаз $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. На рисунке 4.1 представлены рентгенограммы твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Обе фазы описываются тетрагональной структурой с пространственной группой $P4/mmm$. Бесструктурным методом установлены параметры элементарной ячейки: для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ $a=4.218(6)$ Å, $c=8.350(6)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; для $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ $a=4.238(5)$ Å, $c=7.768(4)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

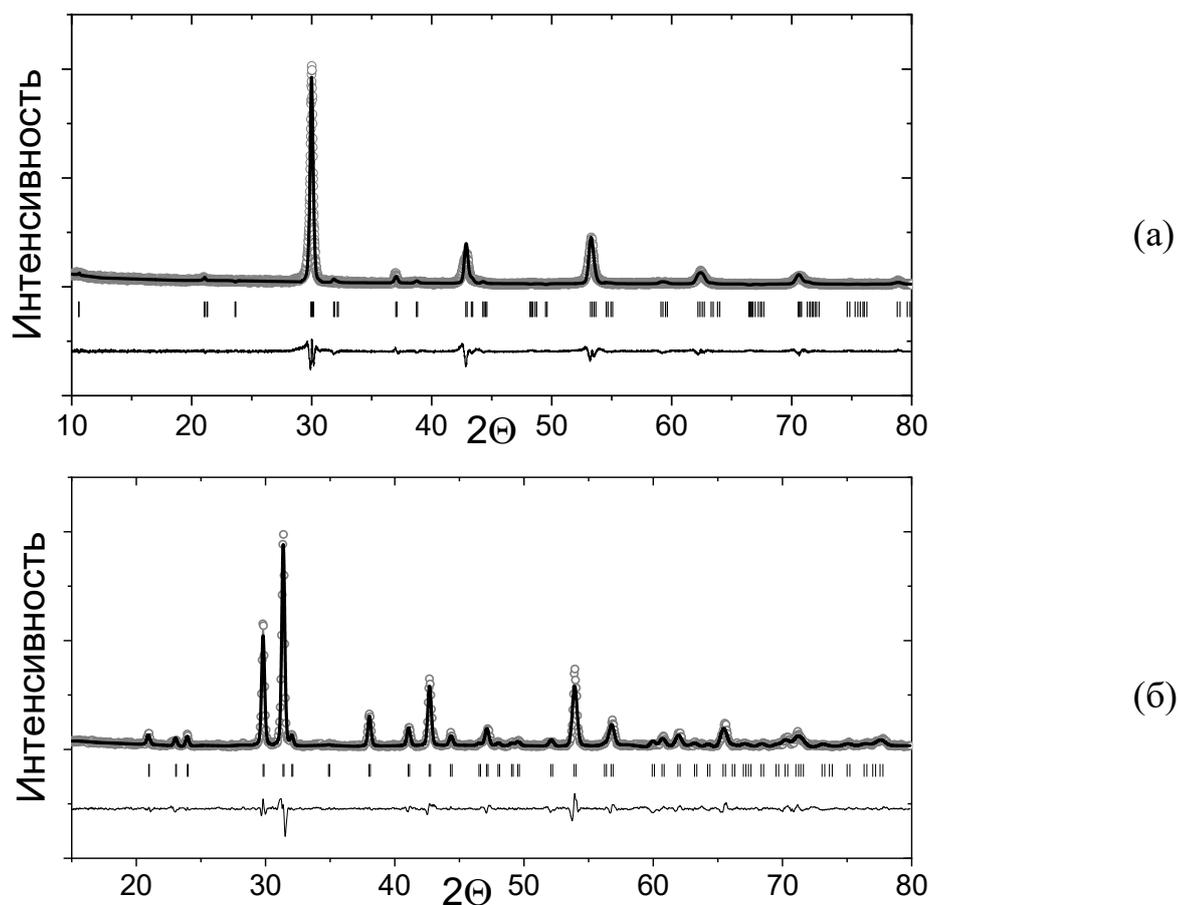


Рисунок 4.1 –Рентгенограммы образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ (а) и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (б), обработанные по бесструктурной модели Ле Бейла

Для фазы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ параметры соответствуют литературным [88]. Для фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ наблюдается разногласие с литературой, в работах [91, 92] структура описывается гексагональной (пр.гр. $P6_3/mmc$) [91] или кубической симметрией (пр.гр. $Pm\bar{3}m$) [92]. Можно предполагать, что в настоящей работе получена другая структурная модификация фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ из-за использования методики синтеза, отличной от описанных в литературе. Так, фазу $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ с гексагональной структурой синтезировали в виде монокристаллов из BaCO_3 , In_2O_3 и Al_2O_3 с предварительной обработкой стехиометрической смеси на $900\text{ }^\circ\text{C}$, с последующим добавлением флюса ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и длительной выдержкой на температуре $1050\text{ }^\circ\text{C}$ до образования кристаллов [91]. Кубический $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ получали поликристаллическим по керамической технологии в одну стадию при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ с максимальной температурой спекания керамики $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [92], что вызывает некоторые сомнения в сохранении требуемой стехиометрии из-за крайне высокой летучести In_2O_3 . В настоящей работе синтез поликристаллического образца начинали с более низких температур обработки (см. раздел методики), что способствует сохранению заданной стехиометрии. Элементный состав образца был подтвержден спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой, мольное соотношение металлических элементов составило $\text{Ba}:\text{In}:\text{Al}=2:0.97:1.04$, что хорошо согласуется с заданной стехиометрией: $2:1:1$. Данные энергодисперсионного рентгенографического анализа для $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ также свидетельствуют о соответствии элементного состава стехиометрическому (см. раздел 4.1.2).

Композиционные образцы $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($z=0.04-0.83$) подвергались температурной обработке при $1220\text{ }^\circ\text{C}$, что ниже температуры эвтектики ($t_{\text{эвт}}=1255\text{ }^\circ\text{C}$), и температурной обработке при $1270\text{ }^\circ\text{C}$, что выше температуры эвтектики. Однако различий в рентгеновских данных не выявлено. Для образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($z=0.04-0.83$) подтверждено наличие двух фаз: $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ (пр.гр. $P4/mmm$) и фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (пр.гр. $P4/mmm$), параметры элементарных ячеек соответствуют параметрам индивидуальных фаз, полученным в настоящей работе. В качестве примера на

рисунке 4.2 приведена рентгенограмма образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, для которого уточненные параметры элементарных ячеек фаз составляют: $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ $a=4.198(9)$ Å, $c=8.276(8)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ $a=4.230(9)$ Å, $c=7.729(3)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

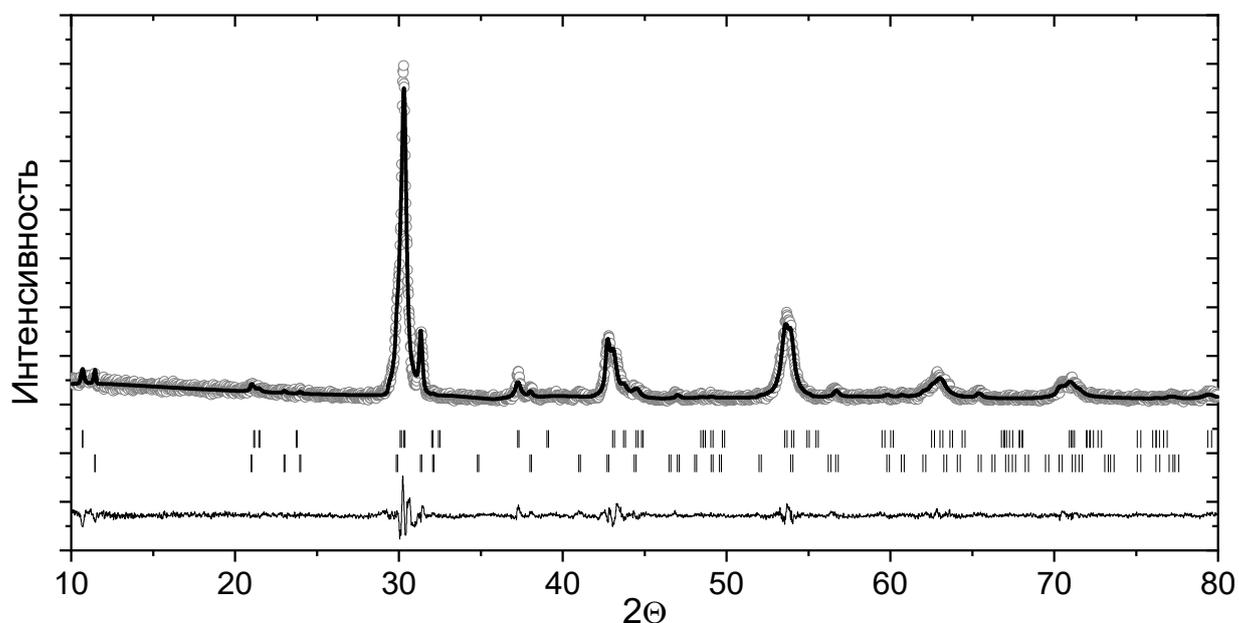


Рисунок 4.2 – Пример обработки рентгенограммы для композиционного образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

4.1.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ композиционных образцов

Исследования особенностей микроструктуры образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ выполнены методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 4.3 представлены СЭМ-изображения скола керамики образца $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, полученные во вторичных электронах. Образец состоит из частиц неправильной формы с диаметром около 1 мкм, сросшихся в более крупные агломераты с размером 2–6 мкм. Результаты элементного анализа подтверждают соответствие образца составу сложного оксида $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. На рисунке 4.4 приведен спектр элементного распределения в образце $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, мольное соотношение металлов $\text{Ba}:\text{In}:\text{Al}=2.02:1.00:0.99$. Это хорошо согласуется со стехиометрическими значениями $\text{Ba}:\text{In}:\text{Al}=2:1:1$.

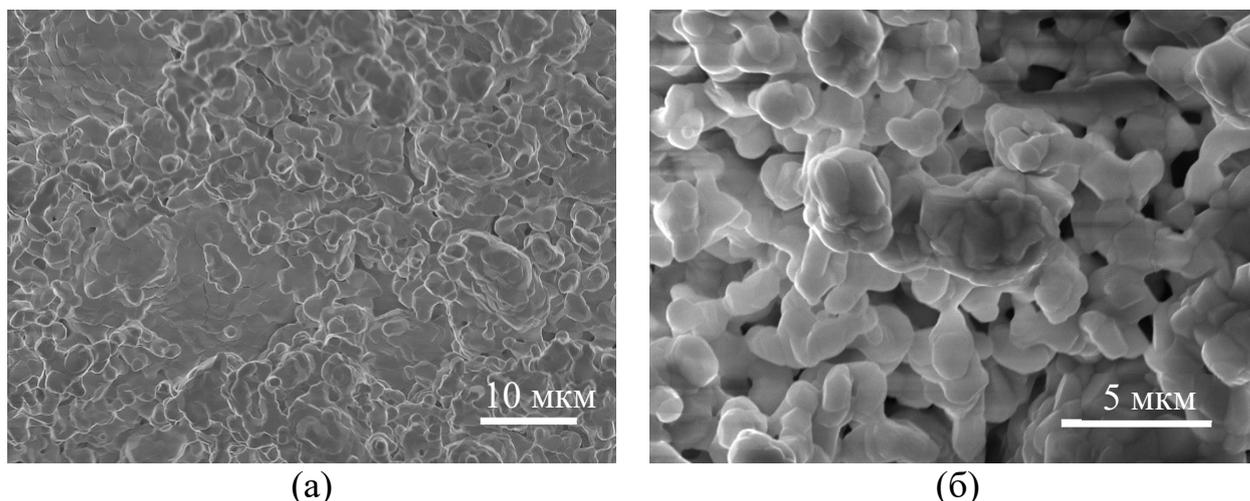


Рисунок 4.3 – СЭМ-изображения скола компактированного образца $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($t_{\text{обр}}=1270\text{ }^\circ\text{C}$), полученные во вторичных электронах

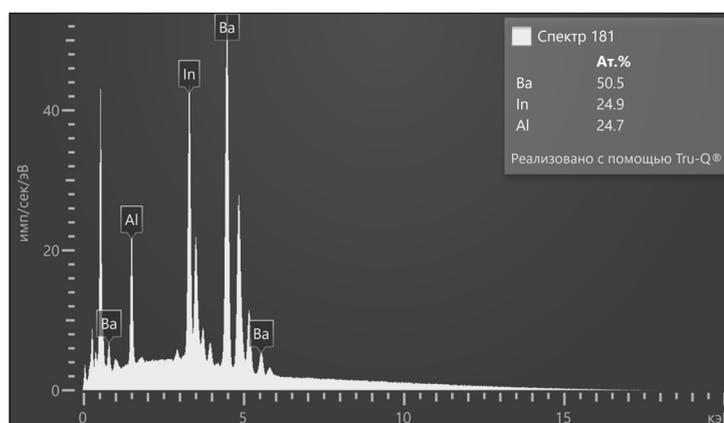


Рисунок 4.4 – Данные энергодисперсионного рентгенографического анализа образца $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

На рисунках 4.5–4.7 приведены СЭМ-изображения сколов керамики композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ с $z=0.12$ и 0.30 . На рисунке 4.5 приведены СЭМ-изображения для образца с $z=0.12$ с температурой обработки $1220\text{ }^\circ\text{C}$, что ниже температуры эвтектики ($t_{\text{эвт}}=1255\text{ }^\circ\text{C}$). Фаза $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ представлена крупными зернами с террасоподобной поверхностью (примеры фрагментов указаны кружками на рисунках 4.5а и 4.5б), размер частиц составляет $8\text{--}10\text{ }\mu\text{м}$. Также наблюдаются меньшие по размеру ($1\text{--}3\text{ }\mu\text{м}$) отдельные частицы неправильной формы, относящиеся к фазе $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (указаны стрелочками), и образованные ими агломераты размером 10 и более $\mu\text{м}$ (примеры фрагментов указаны квадратами на рисунках 4.5а и б).

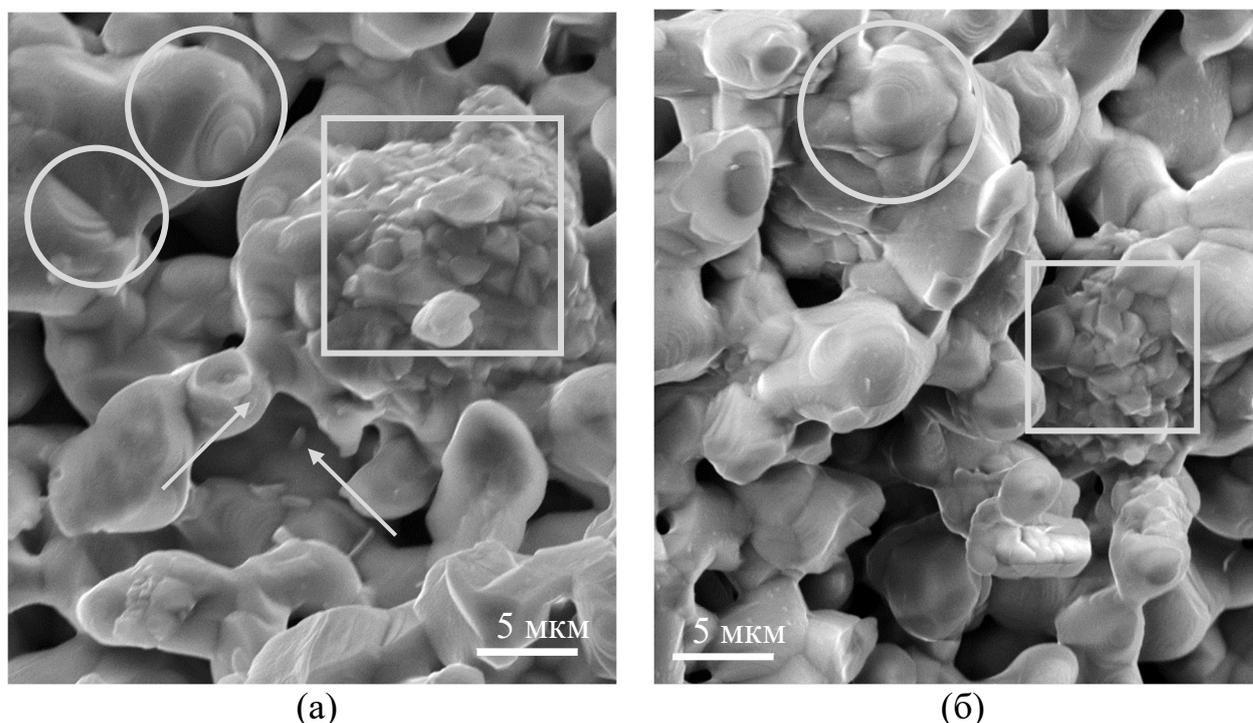


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения скола таблетки композиционного образца $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ после обработки при $1220\text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 4.6 приведены СЭМ-изображения, полученные на разных электронных микроскопах, для образца $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ с температурой обработки $1270\text{ }^\circ\text{C}$, что выше температуры эвтектики ($t_{\text{эвт}}=1255\text{ }^\circ\text{C}$). Повышение температуры обработки приводит к существенному изменению микроструктуры образца. Происходит общее подплавление поверхности зерен, что положительно сказывается на плотностных характеристиках, увеличивается относительная плотность. На СЭМ-изображениях четко можно идентифицировать только крупные зерна, относящиеся к фазе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$. На поверхности зерен наблюдается появление слоя мелких кристаллитов нанометрового размера (см. рисунки 4.6б и 4.6в). На сколах зерен видны полосы, которые также могут отражать процесс повторной кристаллизации (примеры фрагментов указаны квадратами на рисунке 4.6б).

Появление нанометровых кристаллитов обусловлено эвтектическим характером системы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ и температурной обработкой керамики выше температуры эвтектики, при которой часть вещества переходит в расплав. Поскольку выраженных зерен, относящихся к фазе $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, не

наблюдается, вероятно, для данного состава композита данная фаза при нагревании полностью переходит в расплав, а фаза $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ подплавляется частично. При охлаждении происходит изменение состава расплава до эвтектического и последующая кристаллизация эвтектики, что приводит к появлению нанометровых кристаллитов.

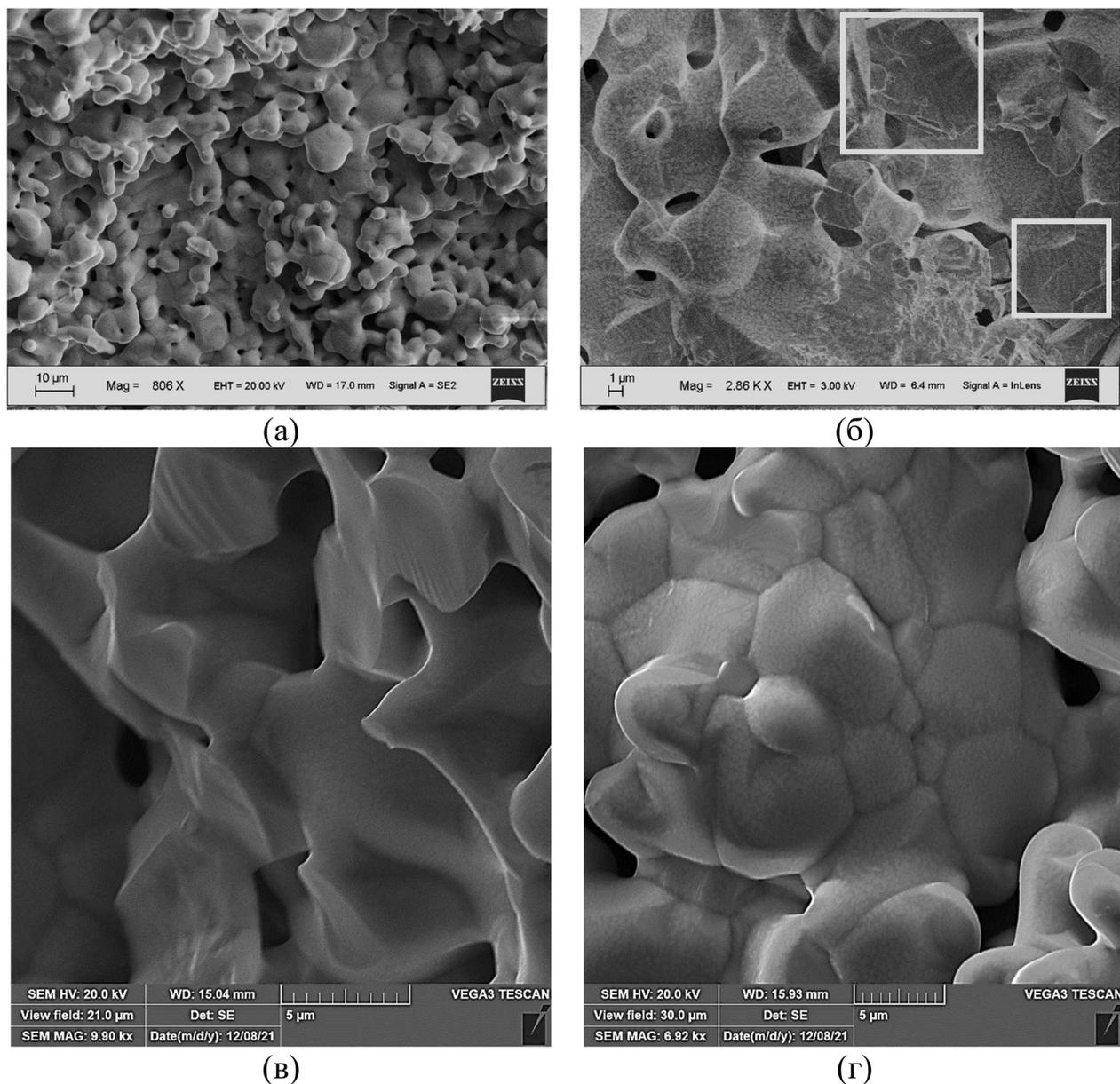


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения скола таблетки композиционного образца $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ после обработки при $1270\text{ }^\circ\text{C}$

Для композиционного образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ СЭМ-изображения скола керамики, обработанной выше температуры эвтектики ($t_{\text{обр}}=1270\text{ }^\circ\text{C}$), представлены на рисунке 4.7. При увеличении количества гетерогенного допанта микроструктура образца видна не так четко: кристаллиты

нанометрового размера можно наблюдать только на внутренней поверхности пор или на отдельных участках более крупных по размеру (8–10 мкм) зерен основной фазы (примеры фрагментов указаны квадратами на рисунке 4.7). Количественное увеличение добавки с 12 до 30 мол.% приводит к значительному увеличению плотности образца.

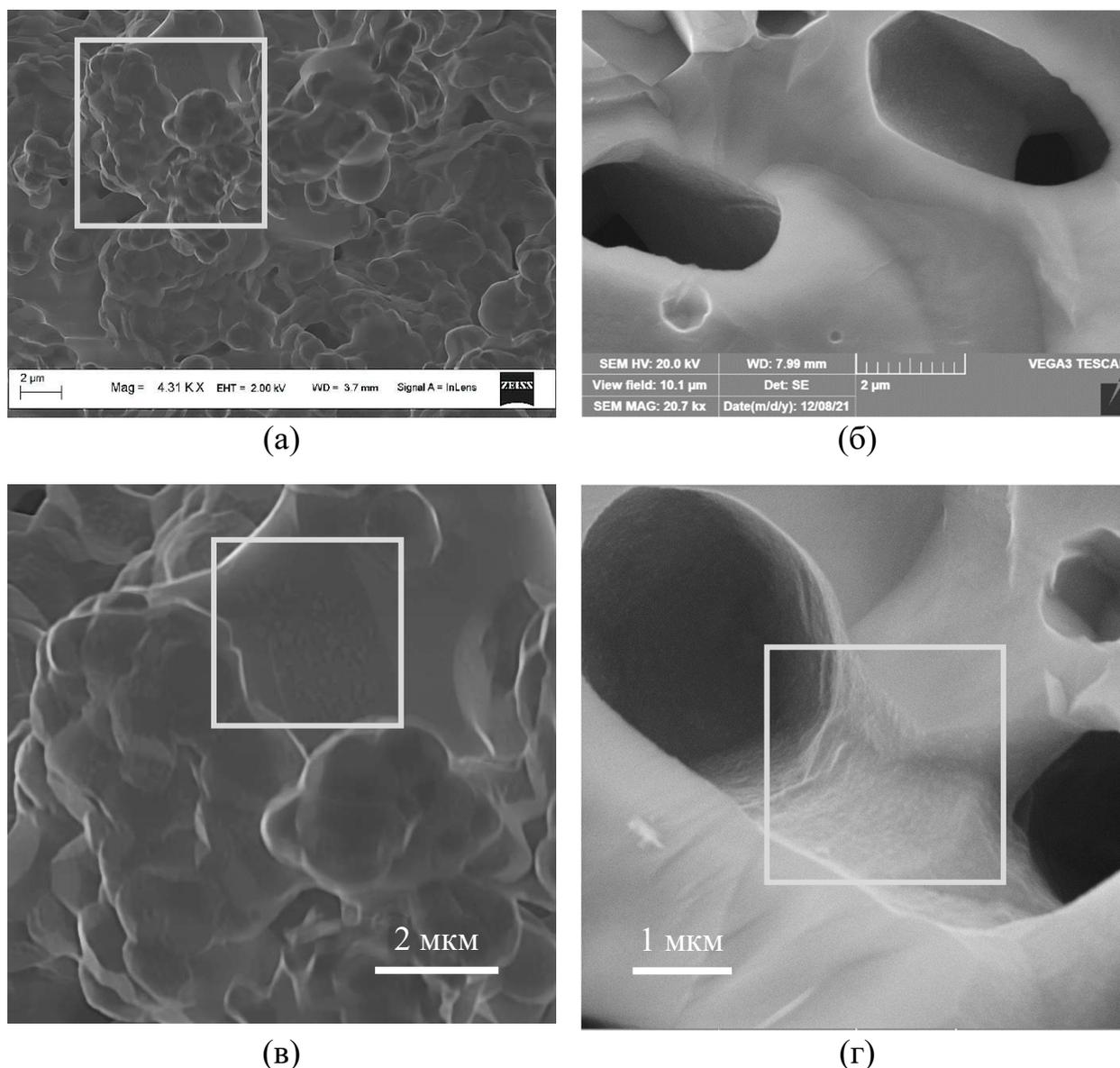


Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения скола таблетки композиционного образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ после обработки на 1270°C при различном увеличении – (а) и (б); увеличенный квадратный фрагмент изображения 4.7а – (в); изображение поверхности поры – (г)

Результаты энергодисперсионного анализа композитов из-за их особой микроструктуры позволяют увидеть только усредненное распределение элементов, которое соответствует общему элементному составу образцов.

4.2 Термические свойства

Возможность гидратации образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ определяли с помощью термогравиметрического анализа. На рисунке 4.8а представлены ТГ-кривые, полученные в режиме охлаждения во влажной атмосфере для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и композиционных образцов с $z=0.12$ и 0.48 . Термогравиметрические кривые для всех образцов имеют схожий вид: при охлаждении образцов во влажной атмосфере происходит увеличение их массы: рост массы наблюдается уже при температурах ниже 600°C , основное количество воды внедряется при температурах $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Полученные данные масс-спектропического анализа и метода дифференциальной сканирующей калориметрии для предварительно гидратированного композиционного образца $z=0.12$ (см. рисунок 4.8б) в режиме нагрева подтверждают потерю массы образца в температурном интервале $200\text{--}500^\circ\text{C}$ в связи с удалением молекул воды из структуры сложного оксида. Несоответствие температурных интервалов внедрения/удаления воды на ТГ-кривых (см. рисунки 4.8а и 4.8б) можно объяснить различием режима (нагрев или охлаждение) и скорости съемки.

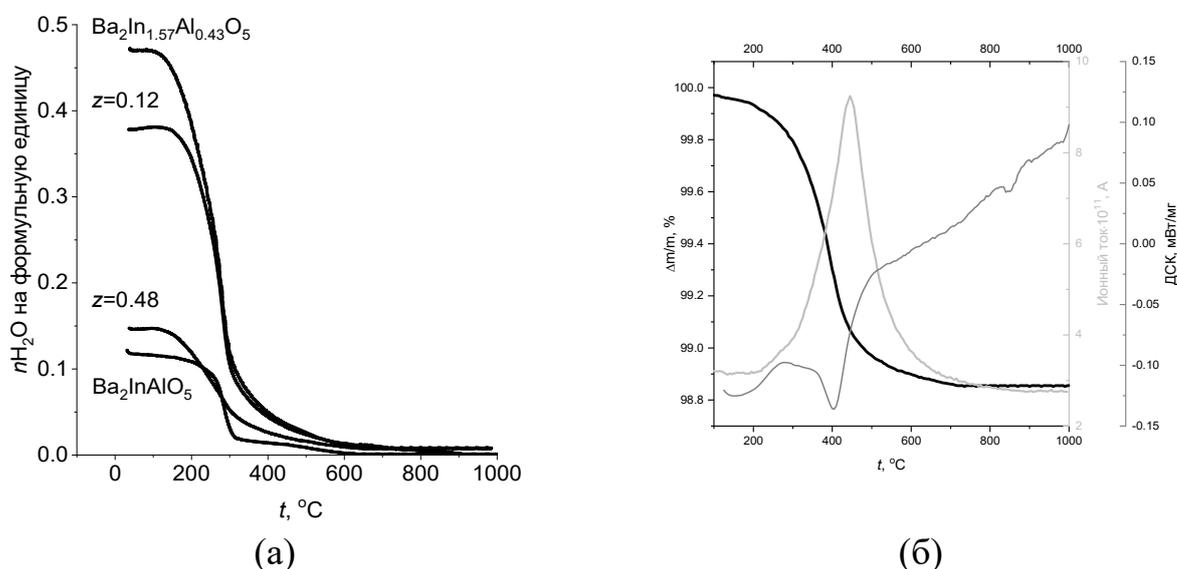


Рисунок 4.8 – Термогравиметрические кривые, полученные в режиме охлаждения во влажной атмосфере, образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (а) и ТГ-кривая с данными масс-спектра и ДСК-сигнала, полученная в режиме нагрева, для предварительно гидратированного образца с $z=0.12$ (б)

Для твердого раствора количество структурных вакансий кислорода составляет 1 моль на формульную единицу сложного оксида $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5(\text{V}_\text{o})_1$, соответственно, предполагаемое количество внедряемой воды при заполнении всех имеющихся вакансий (см. уравнение 3.1) должно также составлять 1 моль. При этом установленное экспериментально количество воды составляет 0.49 моль H_2O на формульную единицу $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$. При изовалентном допировании катионами алюминия индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ происходит замещение индия на алюминий преимущественно в тетраэдрическом окружении [88]. В этом случае максимальная степень гидратации образцов в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ уменьшается из-за энергетически затрудненного перехода тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ в октаэдры с участием OH^- -групп в координации алюминия $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ [88]. В соответствии с этим, для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ теоретическая максимальная степень гидратации должна составлять 0.57 моль на формульную единицу, экспериментальные данные удовлетворительно соответствуют этому значению.

Для фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, где содержание Al^{3+} еще выше, степень гидратации мала: количество воды на формульную единицу составляет 0.12 моль.

Для композиционных образцов наблюдается закономерное снижение степени гидратации при увеличении содержания гетерогенного допанта $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Учитывая максимальную степень гидратации фаз $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и их мольное соотношение в образцах, экспериментальный предел гидратации удовлетворительно соответствуют теоретическому. Следует подчеркнуть, что температура обработки композиционных образцов не влияла на степень гидратации.

4.3 Спектроскопические свойства

На рисунке 4.9 представлены инфракрасные спектры гидратированных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($z=0.00, 0.12$). При анализе ИК-спектров установлены валентные колебания связей $\text{O}-\text{H}$ в интервале частот $3000-3500 \text{ см}^{-1}$, доказывающие присутствие кислородно-водородных группировок в структуре [9]. В области деформационных колебаний от 1000 до

2000 см^{-1} присутствует несколько полос со следующими значениями длин волн: 1370 и 1430 см^{-1} . Деформационные колебания при значениях длин волн $\leq 1500 \text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям связей в гидроксильных группах [9]. Таким образом, можно заключить, что процесс внедрения воды носит диссоциативный характер, вода присутствует в структуре в виде протонов, локализованных на ионах кислорода, то есть, в виде OH^- -групп. Соответственно, возвращаясь к анализу валентных колебаний связей $\text{O}-\text{H}$, можно сказать, что эта широкая полоса представляет собой суперпозицию нескольких вкладов. В общем случае в области $\nu(\text{OH})$ можно четко выделить две компоненты, как результат присутствия OH^- -групп с различным набором силовых постоянных. Это, как правило, обусловлено наличием OH^- -групп, с разной степенью их участия в водородных связях. Максимум широкой полосы около 2810 см^{-1} указывает на наличие OH^- -групп, участвующих в сильных водородных связях. Основной максимум широкой полосы около 3355 см^{-1} указывает, что некоторое количество OH^- -групп участвуют в более слабых водородных связях. При варьировании x смещения полос не происходило, что закономерно, так как основной вклад в гидратацию композитов обеспечивается присутствием индиевых тетраэдров в фазе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$.

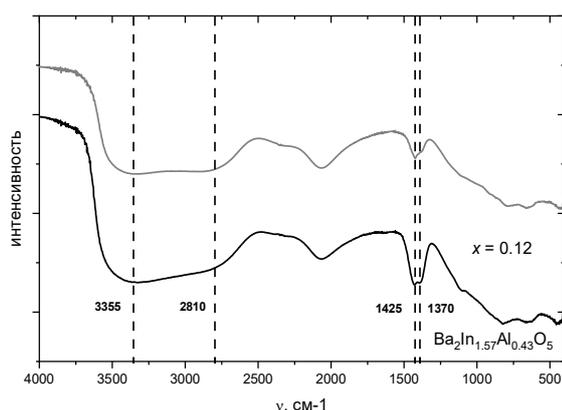


Рисунок 4.9 – ИК-спектры предварительно гидратированных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ ($z=0.00, 0.12$)

В КР-спектрах для дегидратированной фазы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ наблюдаются линии различной интенсивности (см. рисунок 4.10), которые, согласно литературным данным [120, 121], можно отнести к разного типа колебаниям связей $\text{Me}-\text{O}$ в полиэдрах $[\text{MeO}_n]$, где $\text{Me}=\text{Ba}, \text{Al}, \text{In}$. Линии, наблюдающиеся при дли-

нах волн ниже 200 см^{-1} , отвечают колебаниям связей типа Ва–О; в интервале $400\text{--}750\text{ см}^{-1}$ – колебаниям связей In–О в октаэдрическом и/или тетраэдрическом окружении; выше 750 см^{-1} – колебаниям связей Al–О. В спектре колебаний решетки присутствует широкая полоса $\sim 800\text{ см}^{-1}$, которая характерна для связей Al–О, где катион алюминия находится в тетраэдрической координации [120]. Как видно, при гидратации фазы эта полоса не меняет своего положения, то есть, полиэдры, в которых находится алюминий, не принимают участия в гидратации. Линия 605 см^{-1} принадлежит колебаниям связей In–О в тетраэдрах $[\text{InO}_4]$, а линия 530 см^{-1} – октаэдрическим колебаниям $[\text{InO}_6]$. Как видно, при гидратации наиболее значительные изменения в спектре наблюдаются именно в этой области частот. При гидратации образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ происходит смена тетраэдрического окружения ионов In^{3+} на октаэдрическое, как результат заполнения структурных вакансий кислорода и появления в структуре OH-групп [121], это приводит к исчезновению линии КР-спектра в области $\sim 600\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.10). Можно полагать, что образующиеся кислородные октаэдры при этом являются centrosymmetric, поэтому интенсивность линии от этого колебания мала.

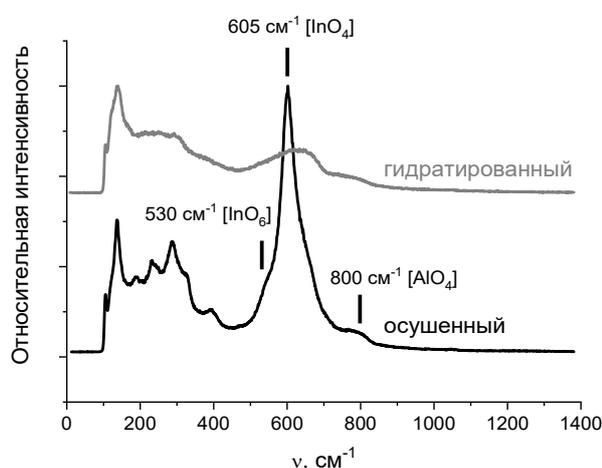


Рисунок 4.10 – КР-спектры образца $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$

4.4 Электрические свойства

4.4.1 Электрические свойства $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

На рисунке 4.11 представлены годографы образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. В случае $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ вид годографов представлен симметричными полуокружностями, исходящими из начала координат, которые

отражают преимущественно объемное сопротивление образца. Для $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ годографы представлены несимметричными полуокружностями: ниже 450°C можно выделить два вклада, относящихся к свойствам объема и границ зерен образца. Выше 450°C в низкочастотной области появляется третий вклад, относящийся к электродному процессу. За сопротивление образца принимали суммарное сопротивление объема и границ зерен, поскольку выделить объемную составляющую для всего исследуемого интервала температур не удалось. Обработку годографов производили по эквивалентным схемам (см. главу 2, рисунок 2.46 и 2.56).

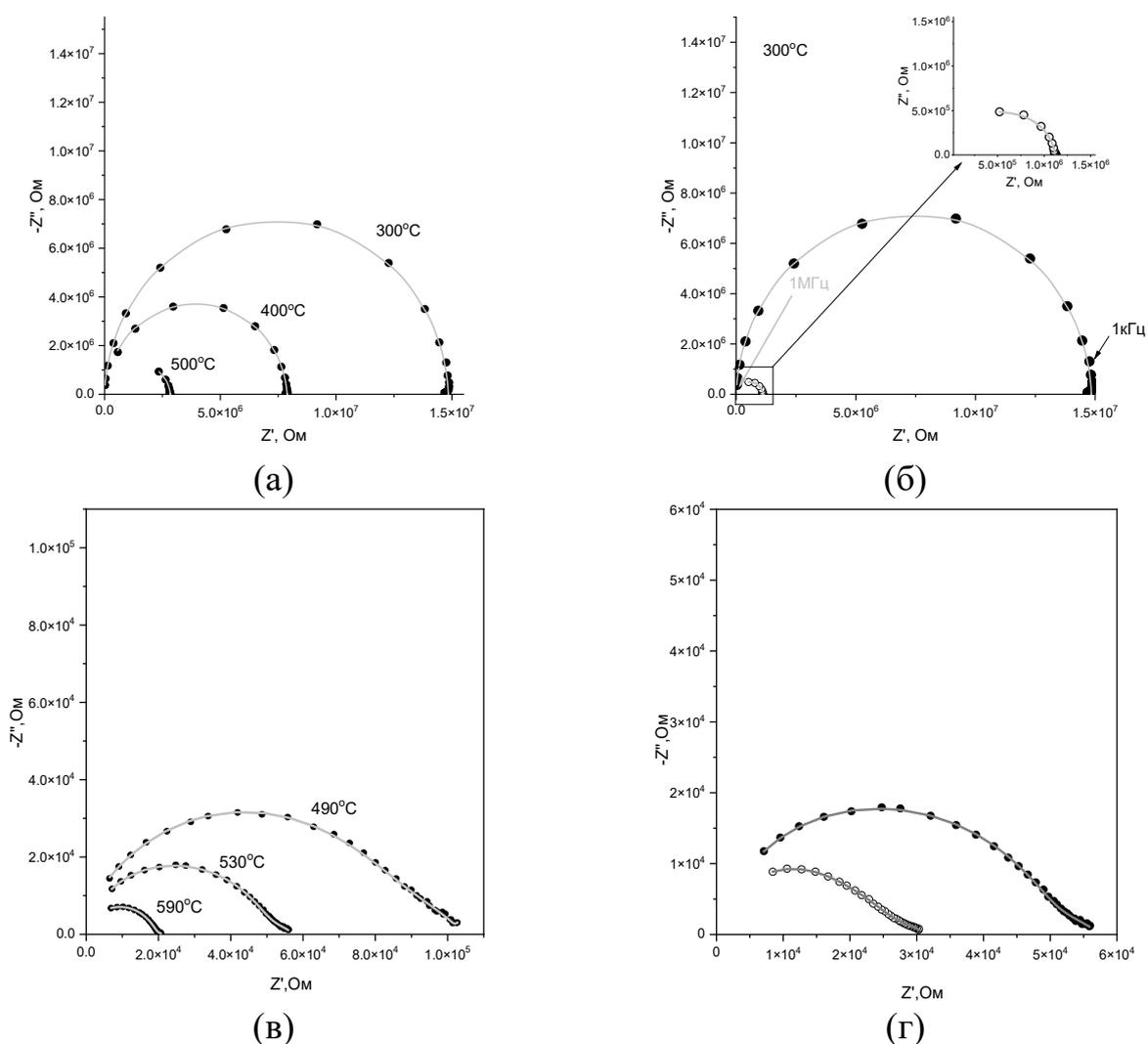


Рисунок 4.11 – Годографы импеданса для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ (а, б) и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (в, г) полученные в сухой атмосфере при различных температурах (а, в); в сравнении при 300°C в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосфере (б, г)

На рисунке 4.12 представлены температурные зависимости общей электропроводности для образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ наблюдается незначительный перегиб на зависимости проводимости в температурном интервале 700–800 °С как в сухой, так и во влажной атмосферах. Перегиб на температурной зависимости вызван структурным переходом твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ из тетрагональной симметрии в кубическую, что соответствует литературным данным [88]. Ниже 700 °С, можно выделить линейный участок зависимости электропроводности, на котором определяемое значение эффективной энергии активации составляет 0.80 эВ. Для индата-алюмината бария $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ электропроводность в сухой атмосфере линейно зависит от температуры, эффективная энергия активации составляет 0.92 эВ. Для обоих образцов ниже 600 °С наблюдается увеличение электропроводности во влажной атмосфере; в соответствии с данными ТГ, это определяется внедрением в структуру сложных оксидов молекул воды и появлением протонного вклада проводимости. Ниже 450 °С увеличение электропроводности во влажной атмосфере для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ достигает 2 и 1 порядка величины, соответственно, по сравнению со значениями электропроводности в сухой атмосфере. При температурах ниже 500 °С значения кажущейся энергии активации во влажной среде уменьшаются: для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ до 0.22 эВ, для $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ до 0.60 эВ.

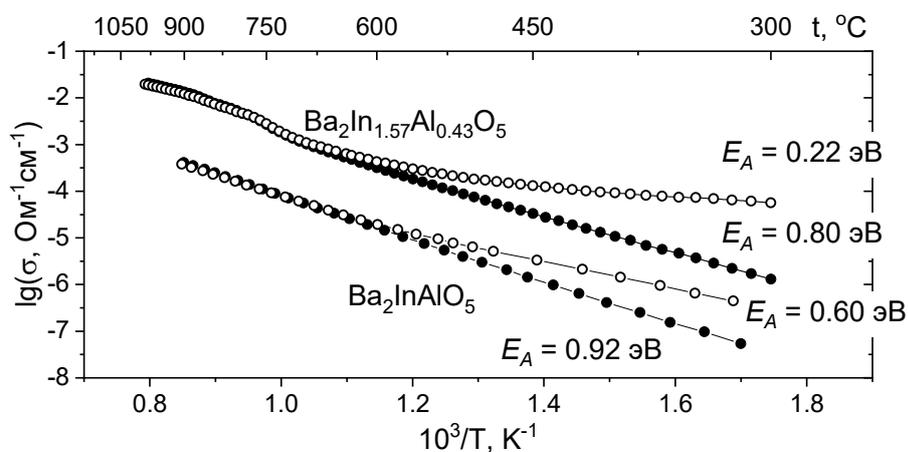


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости электропроводности для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе

На рисунке 4.13 представлены изотермы проводимости для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в зависимости от парциального давления кислорода. В общем случае понижение $p\text{O}_2$ приводит к уменьшению общей электропроводности с выходом на плато – в область электролитической проводимости как в сухой, так и во влажной атмосферах. В случае $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ рост температуры способствует уменьшению тангенса угла наклона в области парциального давления кислорода 10^{-6} – 0.21 атм, что, вероятно, связано с увеличением доли ионной составляющей проводимости из-за роста подвижности ионных носителей вследствие перехода структуры в высокосимметричную кубическую модификацию с полностью статистическим расположением кислородных вакансий. Для $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ существенного изменения тангенса угла наклона в этом интервале $p\text{O}_2$ не наблюдается. Увеличение парциального давления паров воды приводит к росту вклада ионной проводимости для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ во всех исследуемых условиях. Общую электропроводность обеих фаз на воздухе можно охарактеризовать как смешанную: ионную (в сухой кислородно-ионную, во влажной кислородно-ионную и протонную) и электронную (p -типа). При этом для $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ вклад электронной проводимости существенно выше.

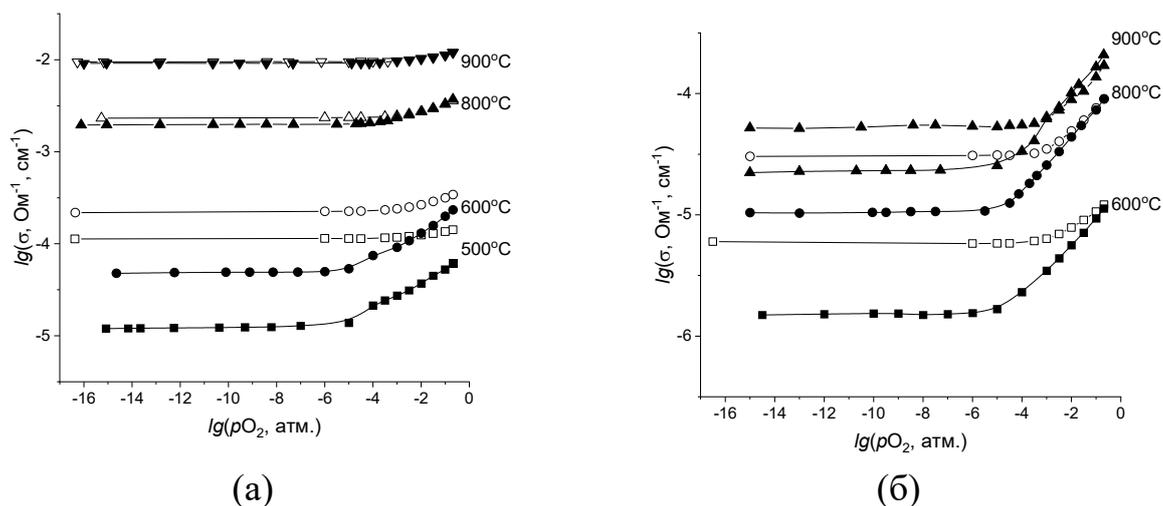


Рисунок 4.13 – Изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ (а) и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (б) в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

Для индата-алюмината бария $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ методом ЭДС определены суммарные ионные и кажущиеся протонные числа переноса во влажной

атмосфере (см. рисунок 4.14а). Установлено, что вклад ионной проводимости во влажной атмосфере растет при снижении температуры. При 600 °С вклад ионной проводимости во влажной атмосфере достигает 50%, доля протонного переноса составляет около 35%. Комбинация данных по температурной зависимости общей электропроводности во влажной атмосфере и чисел переноса позволила произвести расчет парциальных проводимостей в температурном интервале 600–850 °С (математические расчеты представлены в главе 3, раздел 3.5.1).

На рисунке 4.14б представлены температурные зависимости для кислородно-ионной, протонной, электронной (*p*-типа) парциальных проводимостей в сравнении с общей проводимостью для $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. При температурах ниже 650 °С во влажной атмосфере индат-алюминат бария можно охарактеризовать как смешанный проводник с сопоставимыми вкладами ионной и дырочной проводимости.

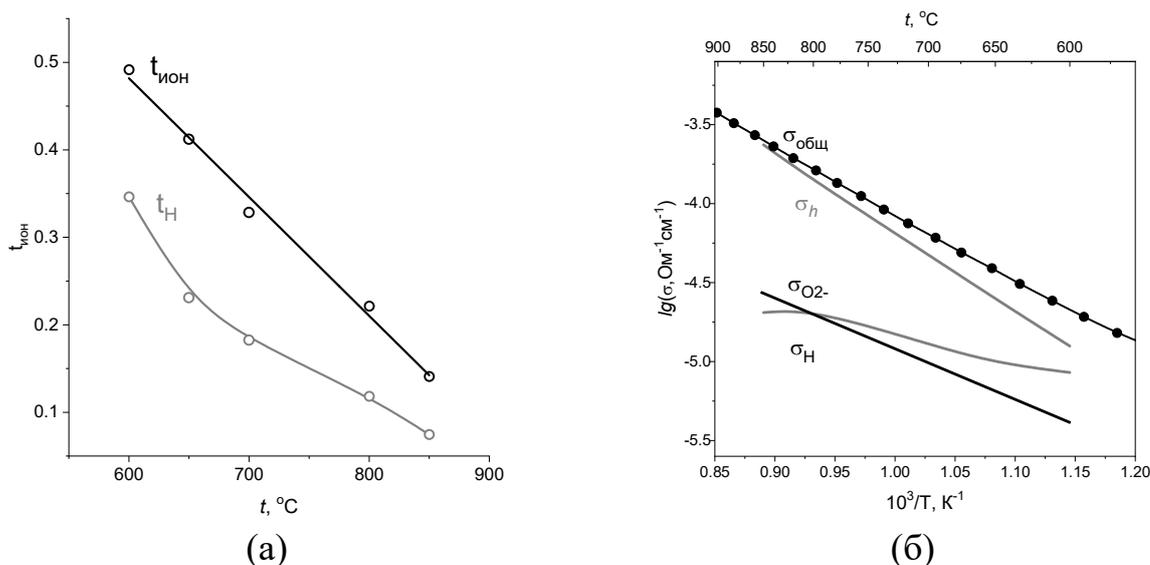


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости суммарных ионных и кажущихся протонных чисел переноса во влажной атмосфере для образца $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, измеренные методом ЭДС (а), и зависимость общей электропроводности от температуры в сравнении с парциальными проводимостями во влажной атмосфере (б)

4.4.2 Электрические свойства композиционных образцов

Как и для описанных выше композиционных систем при гетерогенном допировании перовскитной фазой $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (см. главу 3), для системы

$(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ электрические измерения проводили для композиционных образцов, полученных при термообработке ниже ($1220\text{ }^\circ\text{C}$) и выше ($1270\text{ }^\circ\text{C}$) температуры эвтектики ($1255\text{ }^\circ\text{C}$). Однако при термообработке на $1220\text{ }^\circ\text{C}$ электропроводность композиционных образцов системно уменьшалась с увеличением концентрации гетерогенного допанта $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и определялась суммой вкладов от двух фаз $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (см. уравнение 3.14). То есть, композиционного эффекта не проявлялось. Соответственно, такая система не представляла интереса для ее системного изучения. Дальнейшие исследования проводили для композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ с $t_{\text{обр}}$ $1270\text{ }^\circ\text{C}$ (выше температуры эвтектики).

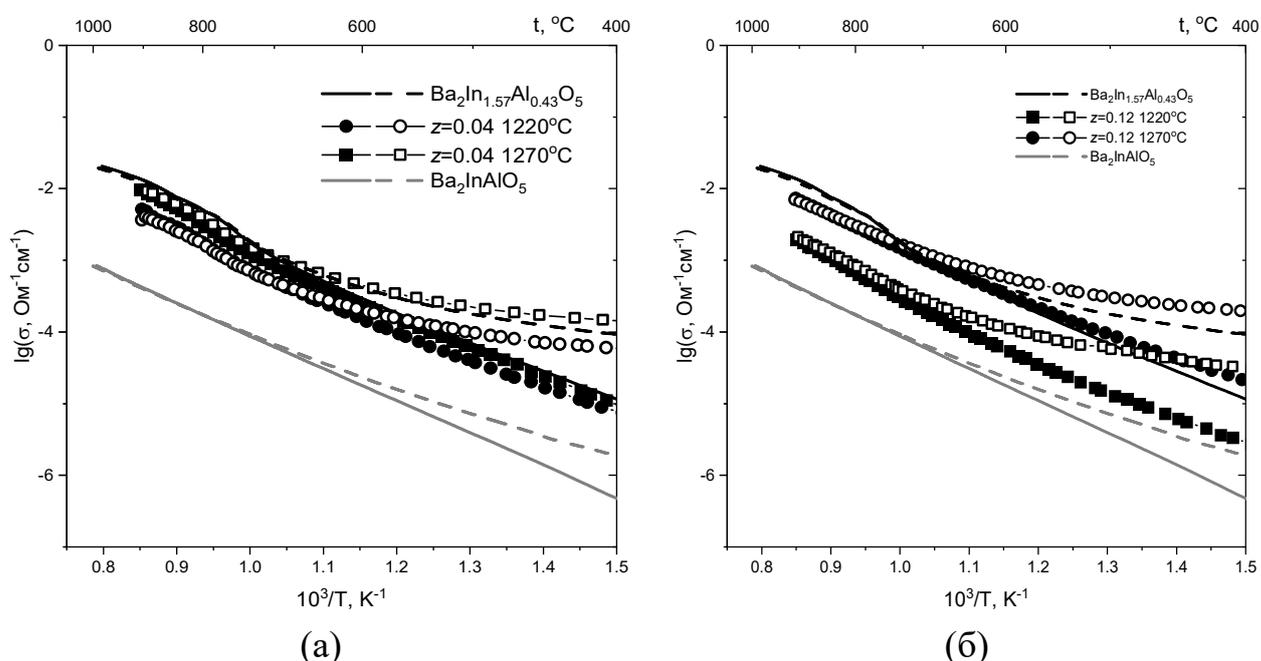


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости общей электропроводности для образцов $0.96\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.04\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (а) и $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ (б) с различной температурой обработки в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе

Электрические свойства образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, полученных методом смешения с финальной стадией обработки при $1270\text{ }^\circ\text{C}$, то есть, выше температуры эвтектики системы, изучены методом электрохимического импеданса в сухой и влажной атмосферах. На рисунке 4.16 представлены спектры импеданса на примере образца $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Вид годографов представляет собой

несимметричные полуокружности. Сопротивление, полученное при обработке годографов, принимали за общее сопротивление образца. Обработку годографов производили по эквивалентным схемам (см. рисунок 2.5б и г, см. главу 2).

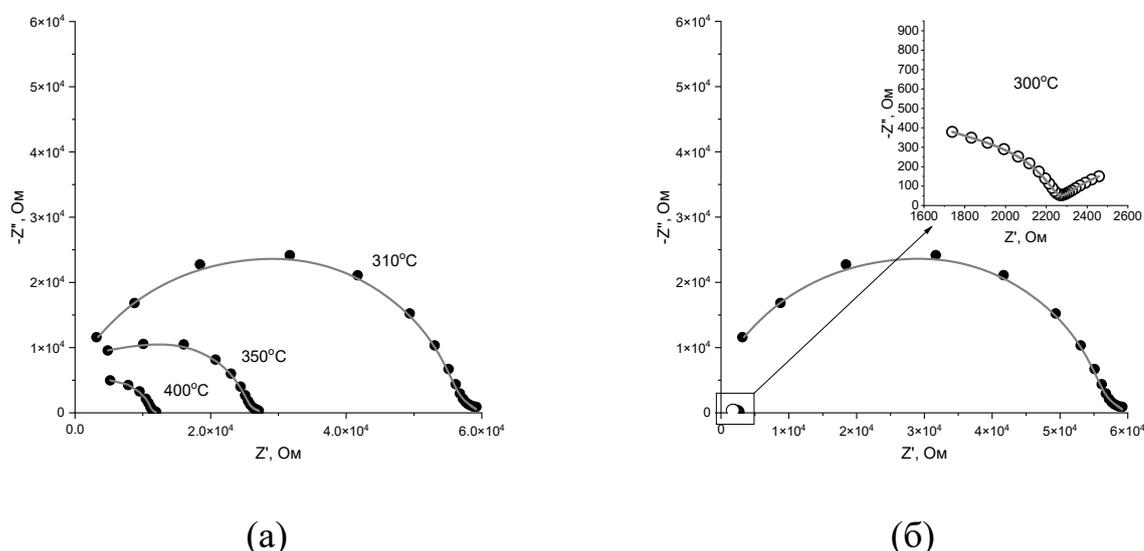


Рисунок 4.16 – Годографы импеданса для $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, полученные в сухой атмосфере при $t=310, 350$ и 400°C (а); при 300°C в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах (б)

На рисунках 4.17 и 4.18 представлены температурные зависимости общей электропроводности образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Установлено, что введение $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ приводит к повышению общей электропроводности композиционных образцов при температурах ниже 600°C по сравнению с проводимостью исходных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$. Максимальное увеличение электропроводности достигается для образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и составляет $1/4$ порядка величины как в сухой, так и во влажной атмосферах. В высокотемпературной области наблюдается сглаживание или полное исчезновение перегиба на зависимости проводимости, характерного для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, вследствие увеличения количества добавки $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и формирования особой микроструктуры. Во влажной атмосфере наблюдается рост общей электропроводности композиционных образцов по сравнению со значениями проводимости для сухой атмосферы из-за возникновения вклада протонного переноса.

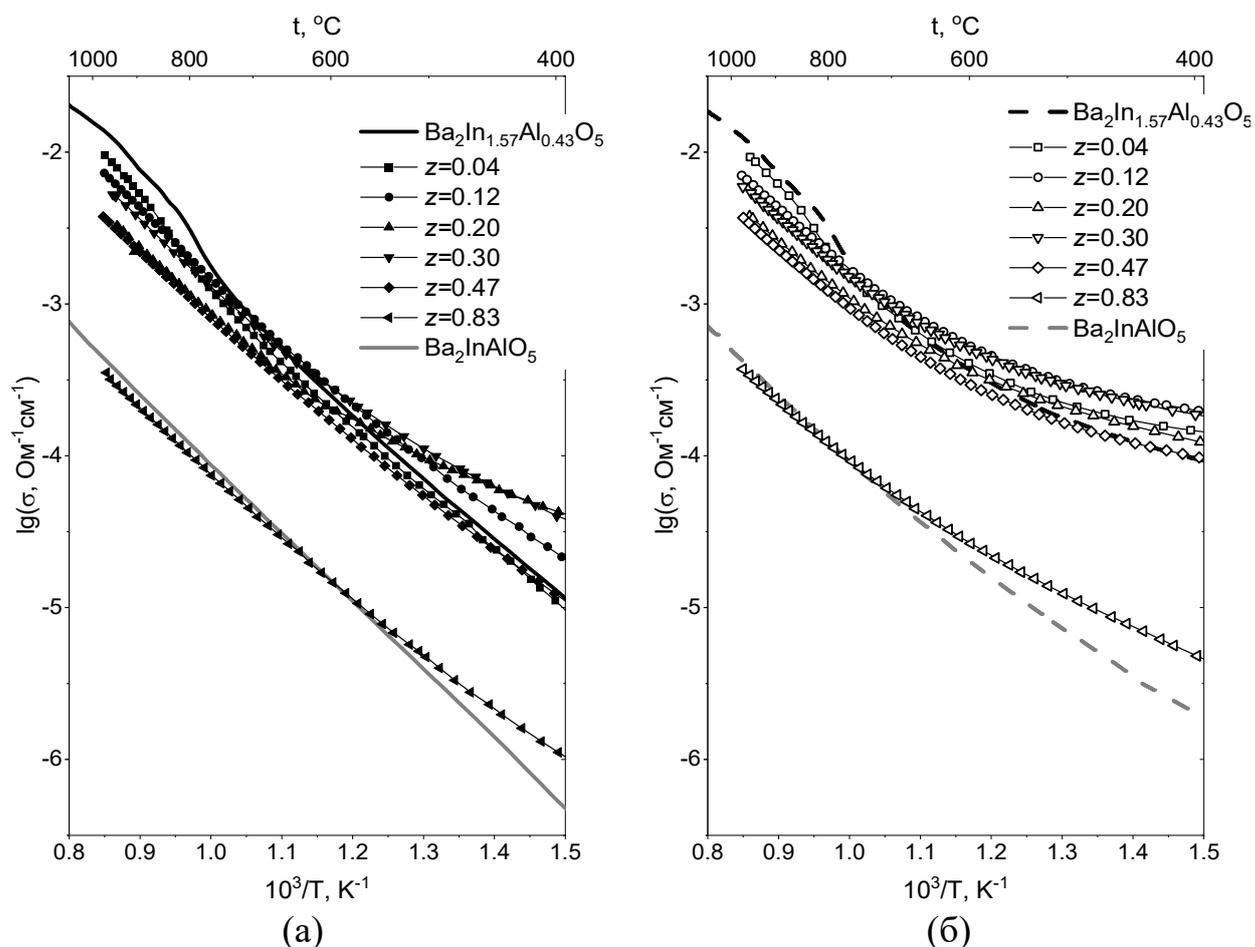


Рисунок 4.17 – Температурные зависимости общей электропроводности для образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в сухом (а) и влажном (б) воздухе

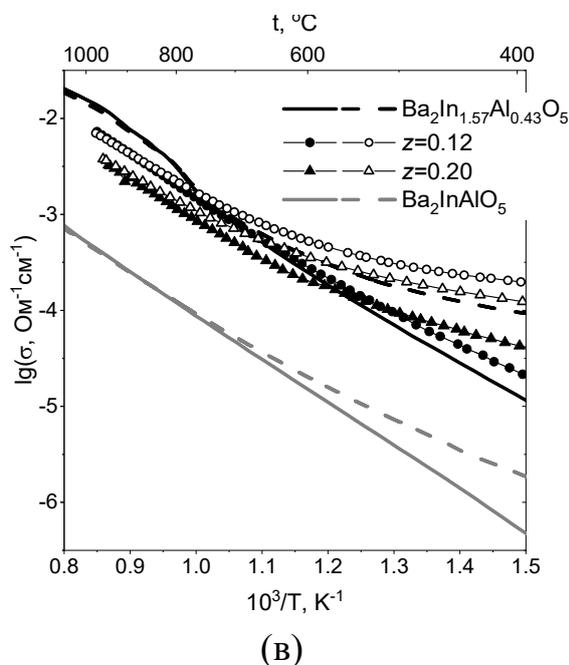


Рисунок 4.18 – Температурные зависимости общей электропроводности для образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в сравнении в сухом (закрытые символы) и влажном (открытые символы) воздухе

На рисунке 4.19 представлены изотермы общей электропроводности образца $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в зависимости от парциального давления кислорода. Наблюдается тенденция уменьшения тангенса угла наклона зависимости в области высоких $p\text{O}_2 = 10^{-5} - 0.21$ атм при увеличении температуры и влажности атмосферы, как и для твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$, что характеризует увеличение вклада ионной проводимости. Во влажной атмосфере при температурах ниже 600°C наблюдается электролитическая область проводимости, то есть доминируют атомные дефекты, соответственно, преимущественный вклад вносит ионная проводимость.

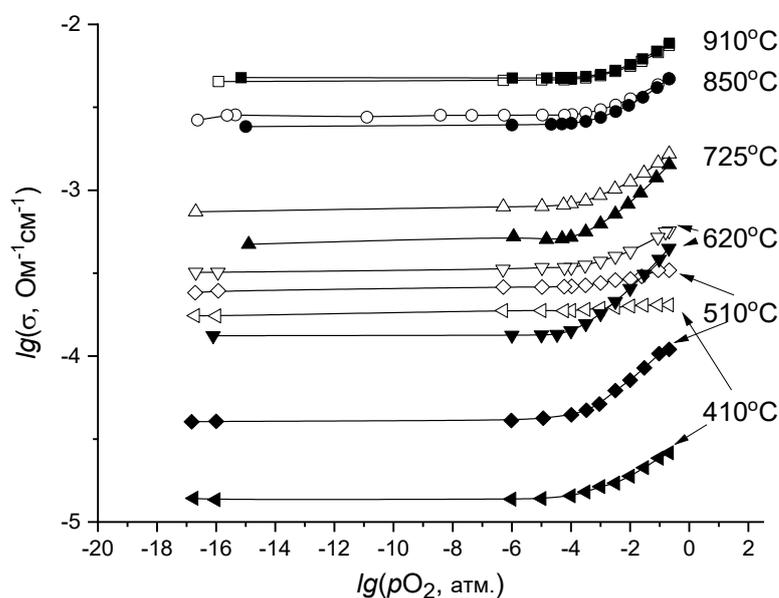


Рисунок 4.19 – Зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для образца $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

На рисунке 4.20а представлена температурная зависимость суммарных ионных (кислородно-ионных, протонных) и кажущихся протонных чисел переноса композита $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, определенных методом ЭДС во влажной атмосфере. Снижение температуры приводит к увеличению вклада ионной проводимости, ниже 700°C она становится доминирующей. При 600°C суммарное ионное число переноса достигает значения 0.85. Используя полученные результаты совместно с данными температурных зависимостей общей электропроводности во влажной атмосфере, были рассчитаны парциальные вклады проводимости (кислородно-ионный, протонный,

электронный) (математические расчеты представлены в главе 3, раздел 3.5.1). На рисунке 4.20б представлены температурные зависимости общей и парциальных проводимостей. Общую электропроводность композиционного образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ во влажной атмосфере можно охарактеризовать как смешанную: ионную (суммарную кислородно-ионную и протонную) и электронную (p -типа). Ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ доминирует ионная проводимость.

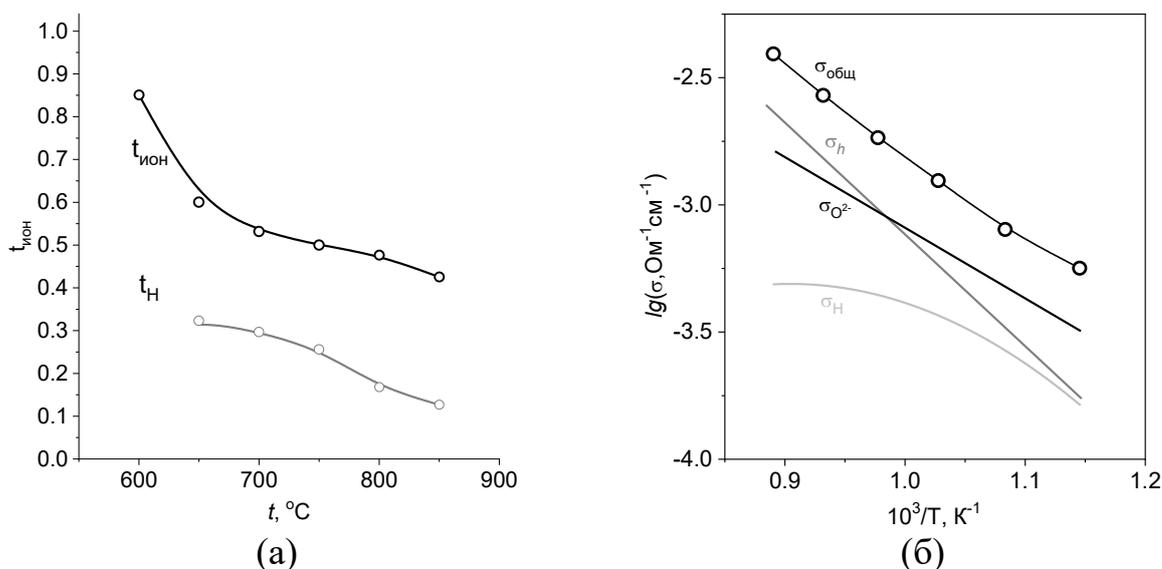


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости общих ионных и протонных чисел переноса во влажной атмосфере для образца $z=0.30$, измеренные методом ЭДС (а); температурные зависимости общей и парциальных проводимостей во влажной атмосфере (б).

Концентрационные зависимости электропроводности образцов

На рисунке 4.21 представлена концентрационная зависимость общей электропроводности для образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосферах с различной влажностью. Увеличение мольной доли фазы $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ до 30 мол.% приводит к увеличению электропроводности как в сухой, так и во влажной атмосферах. Вид зависимости схож для композиционных электролитов на основе систем «ионный проводник–диэлектрик», наблюдается максимум проводимости при концентрации добавки 20–30 мол.% добавки. Достигающийся максимум общей электропроводности не является суммой электропроводностей исходных компонентов $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ с учетом их объемных долей. Увеличение общей электропроводности композиционного образца

$0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ при температуре 500°C невелико и достигает $1/4$ порядка величины. При этом рентгенографические исследования позволили исключить образование новых фаз в системе и определить, что введение гетерогенной добавки $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ не приводит к изменению структурной модификации базовой фазы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$. Вероятно, увеличение электропроводности композиционных образцов обусловлено изменением микроструктуры образца при обработке выше температуры эвтектики – поверхность основной фазы $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ композиционных образцов покрывается слоем наноразмерных кристаллитов, появившихся вследствие кристаллизации эвтектического состава, что мы наблюдаем на СЭМ-изображениях. Появившийся слой кристаллитов обладает большей дефектностью, что определяет появление путей быстрого ионного переноса. Максимум проводимости, наблюдающийся для образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, обусловлен достижением непрерывности путей ионного транспорта по объему образца. Дальнейшее увеличение низкопроводящей фазы приводит к снижению величины электропроводности до уровня проводимости гетерогенной добавки $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, из-за ее количественного преобладания и, соответственно, блокирования путей быстрого ионного переноса. Строго говоря, для композитов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ нельзя исключать и возможность частичной стабилизации кубической модификации, идентифицировать которую по данным рентгеновского анализа затруднительно.

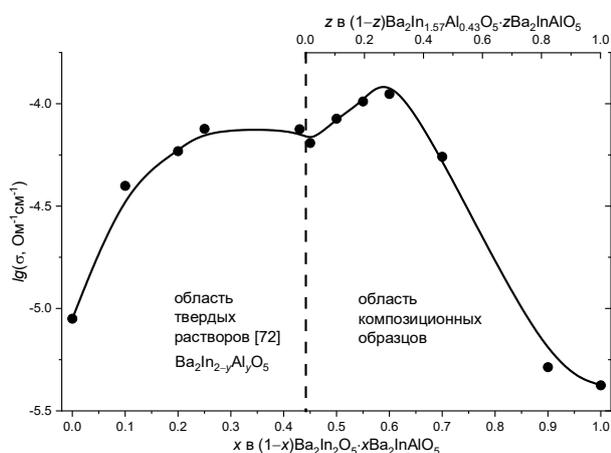


Рисунок 4.21 – Концентрационная зависимость общей электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в сухой атмосфере при 500°C

ГЛАВА 5. СИСТЕМА $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

5.1 Фазовый состав и микроструктура

5.1.1 Рентгенофазовый анализ

Методом порошковой рентгеновской дифракции получены рентгенограммы индивидуальных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ и композиционных образцов состава $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03\text{--}0.30$). Рентгенограммы приведены на рисунках 5.1 и 5.2.

Фаза $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ наиболее точно описывается пространственной группой $Cmm2$ с параметрами элементарной ячейки: $a=11.909(3)$ Å, $b=11.861(6)$ Å, $c=20.572(5)$ Å. [93]. По данным литературных источников фаза $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ описывается различными пространственными группами в ромбической симметрии [93, 94, 95], полученные данные согласуются с литературными, приведенными в работе [93].

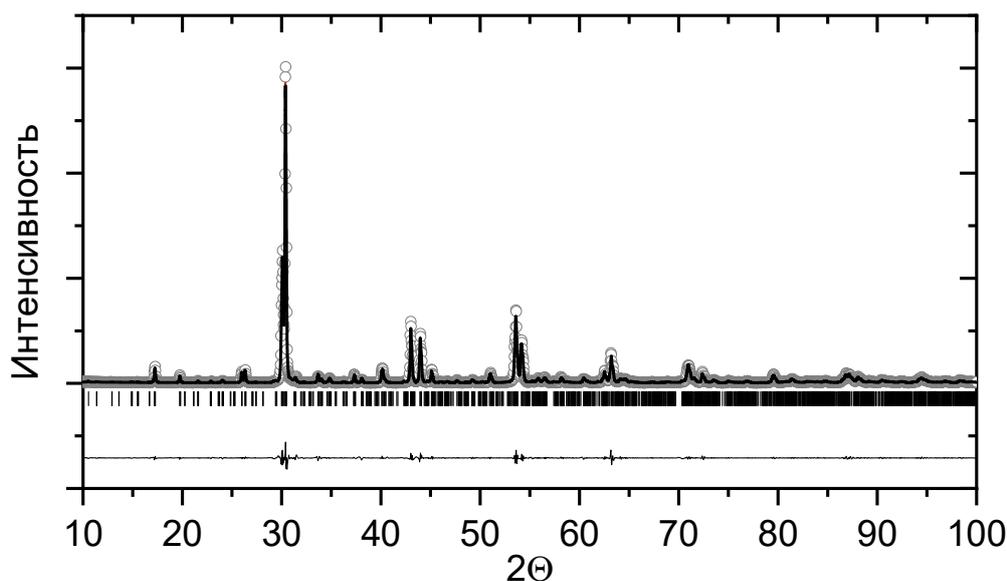


Рисунок 5.1 – Рентгенограмма $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, обработанная бесструктурным методом

Композиционные образцы $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03\text{--}0.30$) двухфазные (см. рисунок 5.2), содержат фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с пространственной группой $Ibm2$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ с пространственной группой $Cmm2$ (см. рисунок 5.2). Композиционные образцы с $z < 0.5$ преимущественно содержат фазу $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (см. рисунок 5.3а). По результатам обработки рентгенограмм методом Ритвельда по бесструктурной модели фаза $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ описывается ромбической структурой.

Введение гетерогенного допанта не приводит к стабилизации тетрагональной модификации индата бария, сохраняется низкотемпературная модификация $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в которой вакансии кислорода находятся в упорядоченном состоянии.

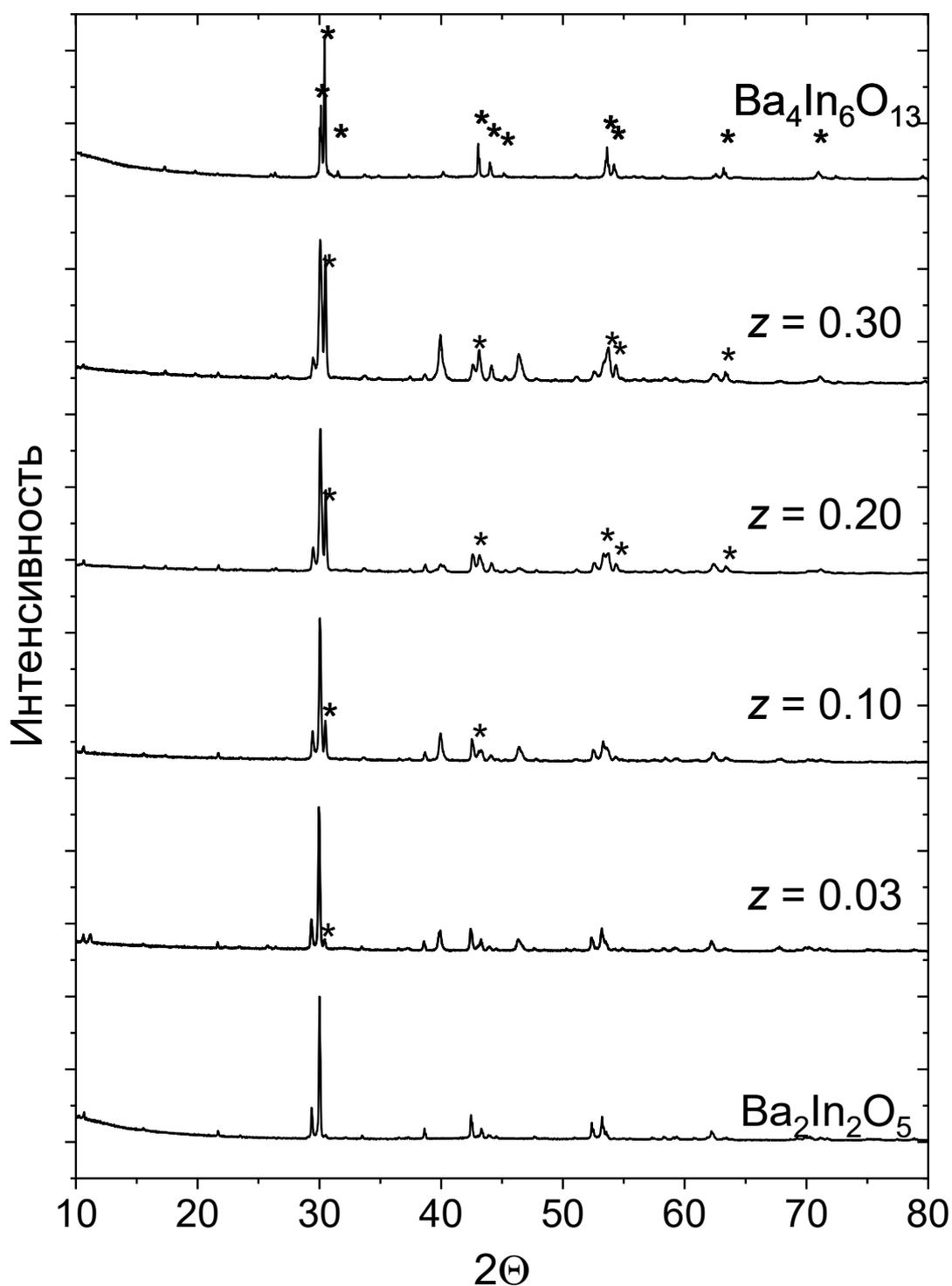


Рисунок 5.2 – Рентгенограммы композитов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.30$) в сравнении с индивидуальными фазами $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Звездочками обозначены рефлексы, относящиеся к фазе $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

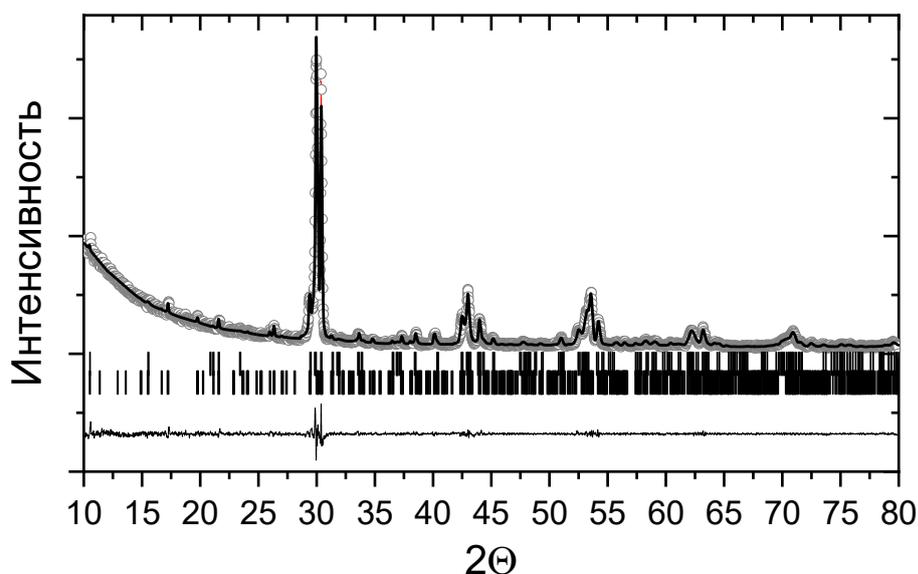


Рисунок 5.3 – Обработка рентгенограммы методом полнопрофильного анализа для образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

5.1.2 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ

Методом сканирующей электронной микроскопии проанализирована морфология порошковых и керамических образцов (поверхность и скол) индивидуальных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ и композиционных образцов состава $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Также методом энергодисперсионного рентгеновского анализа установлен элементный состав полученных керамических образцов. На рисунке 5.4 представлено СЭМ-изображение порошка фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, полученное во вторичных электронах. Порошок преимущественно состоит из агломерированных частиц пластинчатой формы, размер которых составляет по длине и ширине 2–5 мкм, с толщиной от 0.5 до 1 мкм. На рисунке 5.5 представлены СЭМ-изображения, полученные во вторичных электронах, для керамики на основе $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. На поверхности керамического образца отсутствуют открытые поры и трещины (см. рисунок 5.5а). На сколе керамического образца (см. рисунок 5.5б) видна незначительная пористость (закрытая пористость), размер пор от 1 до 2 мкм. В целом, керамика на основе $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ характеризуется незначительной пористостью.

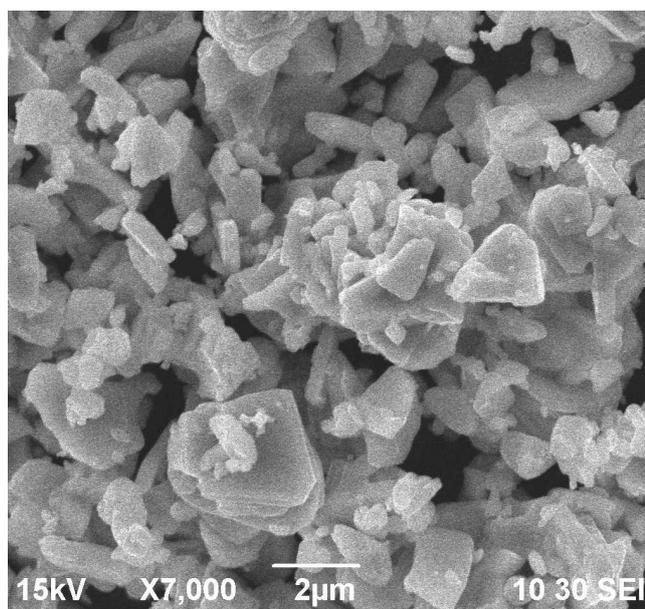


Рисунок 5.4 – СЭМ-изображение порошка $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

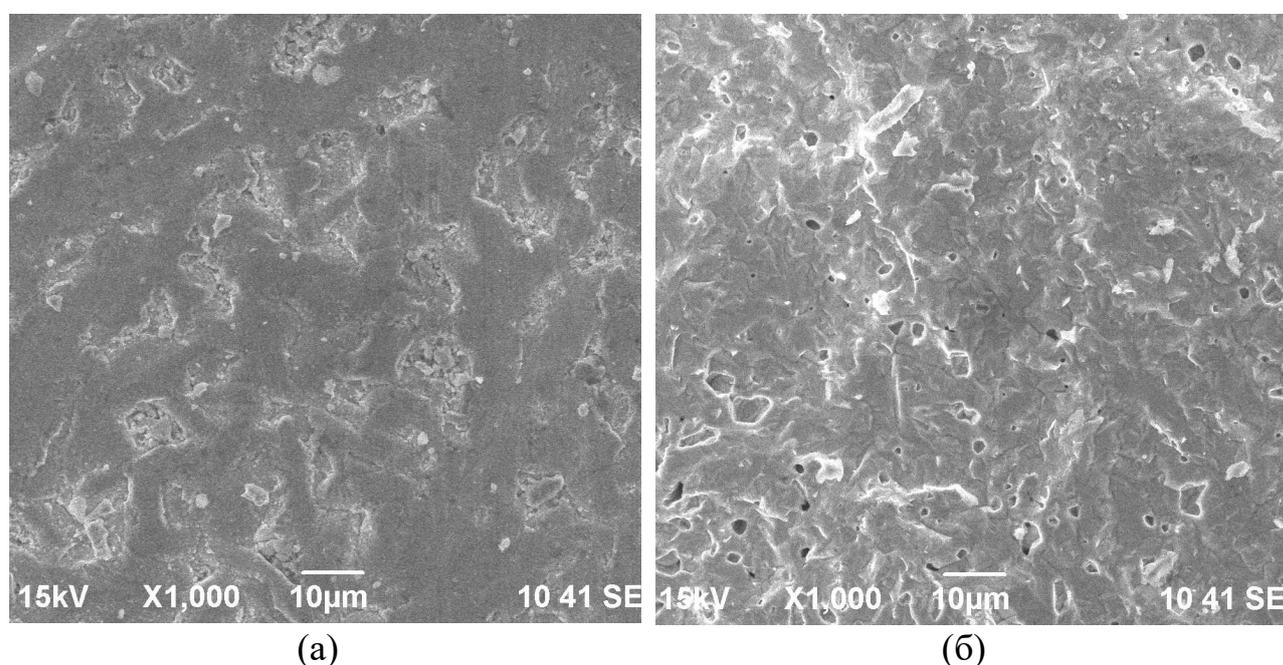


Рисунок 5.5 – СЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) керамического образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Данные энергодисперсионного микроанализа для поверхности и скола керамического образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ приведены на рисунках 5.6 и 5.7. На сколе керамики наблюдается достаточно однородное распределение элементов по барию, индию и кислороду. В соответствии с полученной диаграммой распределения металлических элементов для поверхности керамического образца, катионный состав совпадает с теоретическим расчетом атомных долей по барию и индию для $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (40 ат.% для Ba и 60 ат.% для In).

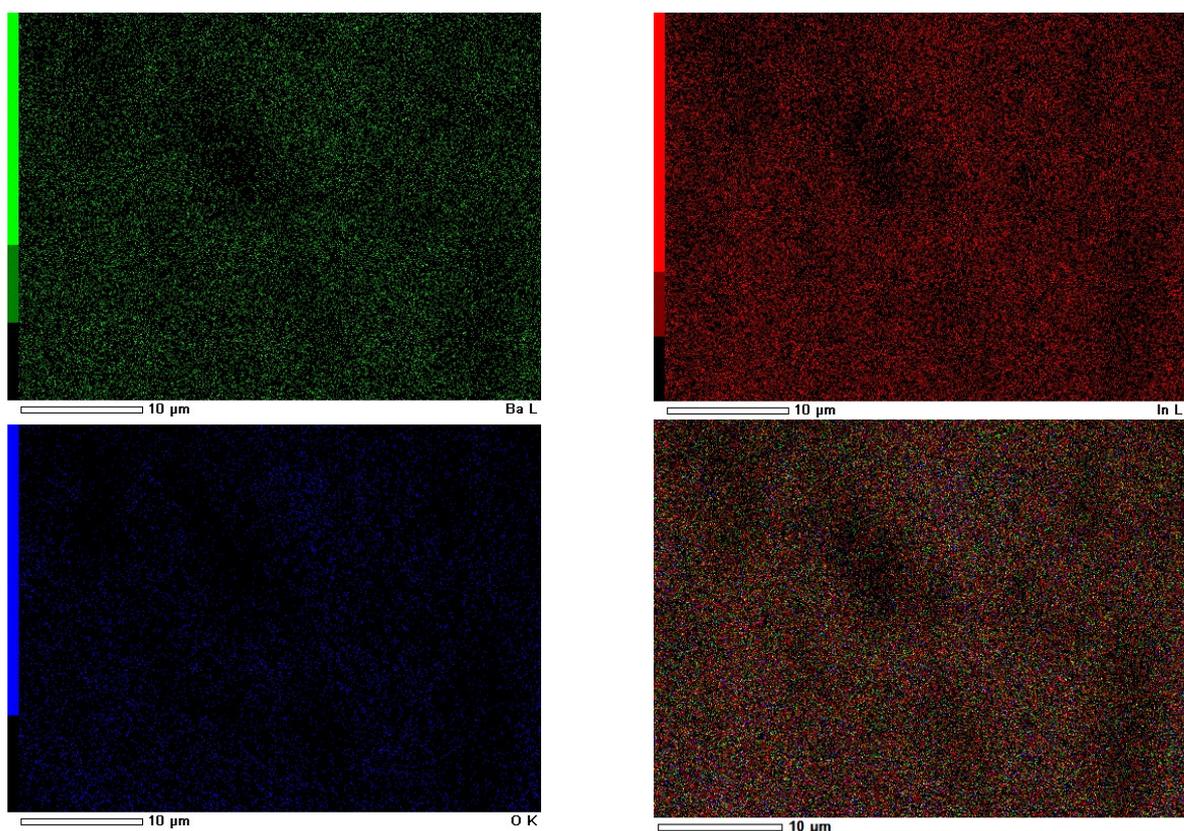
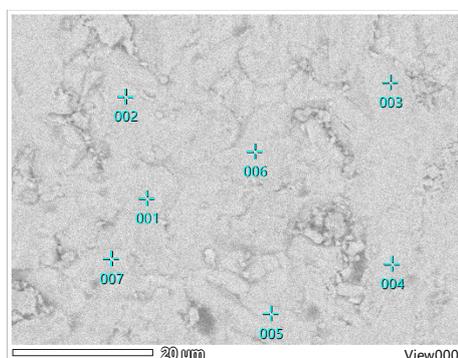
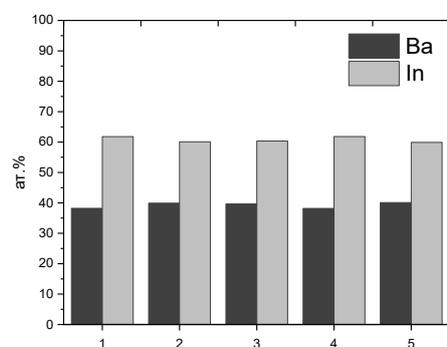


Рисунок 5.6 – СЭМ-изображение в отраженных электронах скола компактированного образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сопоставлении с картой электронного распределения (Ba~зелёный, In~красный, O~синий)



(а)

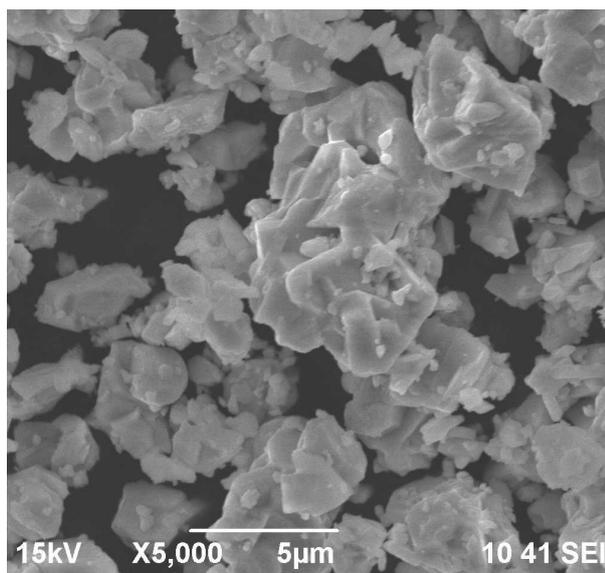


(б)

Рисунок 5.7 – СЭМ-изображение поверхности керамического образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (а) и диаграмма элементного распределения Ba и In (б)

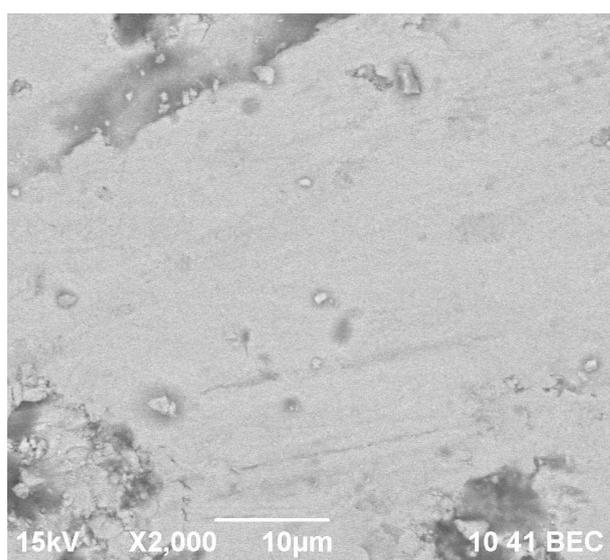
На рисунках 5.8–5.9 представлены СЭМ-изображения порошков, а также поверхности и сколов керамического композиционного образца состава $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Для порошка с 30 мол.% гетерогенной добавки $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ можно наблюдать частицы различных форм: на более крупных округлых частицах, относящихся к фазе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, находятся пластинчатые частицы, относящиеся к фазе $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (см. рисунок 5.8а). На поверхности

керамики на основе композиционного образца с $x=0.30$ отсутствуют трещины и поры (см. рисунки 5.9а). На сколе присутствует незначительное количество пор (см. рисунки 5.9б). Керамические образцы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с гетерогенной добавкой $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ плотные с незначительной закрытой пористостью. На СЭМ-изображениях скола керамических композиционных образцов отсутствуют области, которые можно было бы идентифицировать как частицы индивидуальных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$.

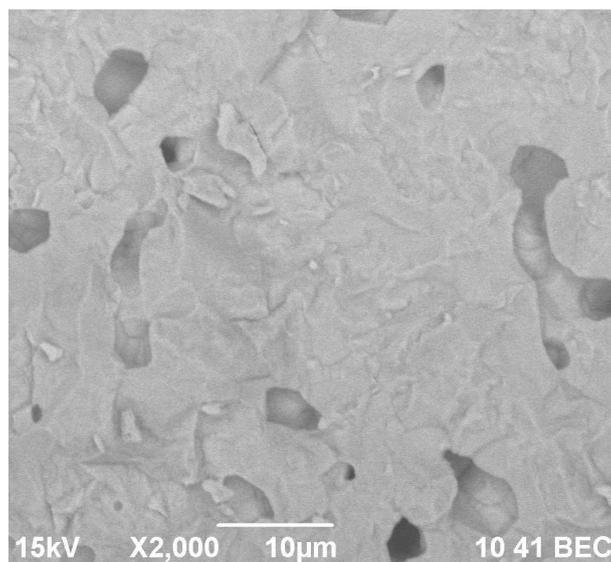


(a)

Рисунок 5.8 – СЭМ-изображения порошка композиционного образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (a)



(a)



(б)

Рисунок 5.9 – СЭМ-изображения поверхности (a) и скола (б) компактированного композиционного образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Вероятно, близкий элементный состав и сходный структурный мотив обеих фаз (низкотемпературная орторомбическая структура для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ является перовскитоподобной [5], в то время как блочно-слоевая структура $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ предполагает наличие перовскитных блоков « $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_6$ » [77]) обуславливает высокое сопряжение их частиц при высокотемпературной обработке керамики при $1350\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2 Термические свойства

Изучение возможности взаимодействия фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ и композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.30$) с парами воды осуществляли с помощью термогравиметрического анализа. Для предварительно выдержанного во влажной атмосфере порошка $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ наблюдали уменьшение массы при нагреве (см. рисунок 5.10), это связано с выходом воды из структуры сложного оксида. Удаление воды в соответствии с термогравиметрической кривой происходит в интервале температур от 400 до $600\text{ }^\circ\text{C}$.

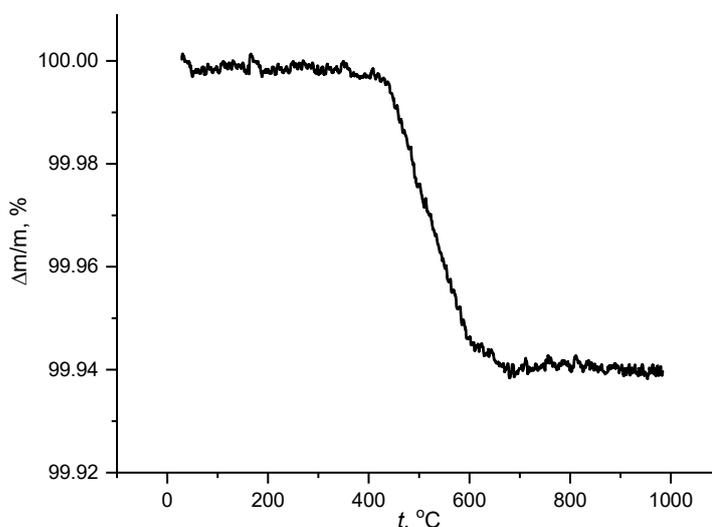
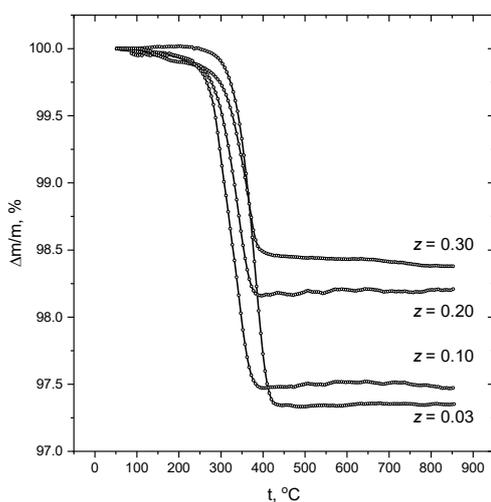
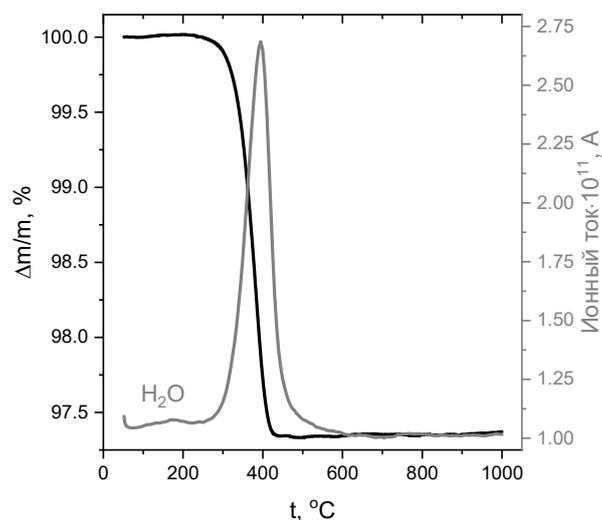


Рисунок 5.10 – Термогравиметрическая кривая, полученная в условиях нагрева, предварительно гидратированного порошка $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Общее количество воды, внедряемое в структуру, невелико и составляет 0.06 моль на формульную единицу $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Поскольку структура $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ изначально комплектна по кислородно-ионной подрешетке, то незначительные количества внедряющейся воды могут быть обусловлены нарушением стехиометрии (см. раздел 3.5.1). На рисунке 5.11а представлены ТГ-кривые для композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.30$).



(a)



(б)

Рисунок 5.11 – Термогравиметрические кривые, полученные в режиме нагрева, композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.30$) (a) и ТГ-кривая с данными масс-спектра для образца с $z=0.03$ (б),

Характер зависимостей для всех композиционных образцов соотносится с данными количественного содержания фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [15]. При нагревании предварительно гидратированных образцов происходит одностадийное изменение массы в интервале температур 300–400 °С. В соответствии с данными масс-спектрального анализа (см. рисунок 5.11б) уменьшение массы композиционных образцов при этих температурах происходит из-за удаления воды. Поскольку для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ характерно внедрение больших количеств воды (порядка 1 моль H_2O на формульную единицу сложного оксида [15]), а для $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ – незначительных (0.06 моль на формульную единицу), то именно присутствие фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ определяет максимальную степень гидратации композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$.

На рисунке 5.12 представлено сравнение мольного количества фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в композитах (максимальная степень гидратации) и количество воды, внедряющиеся в образцы, и определенное по результатам ТГ-данных. При увеличении количества гетерогенной добавки $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (уменьшении содержания $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$) происходит закономерное уменьшение степени гидратации композиционных образцов, наблюдается соответствие между теоретическим пределом степени гидратации и экспериментальными данными.

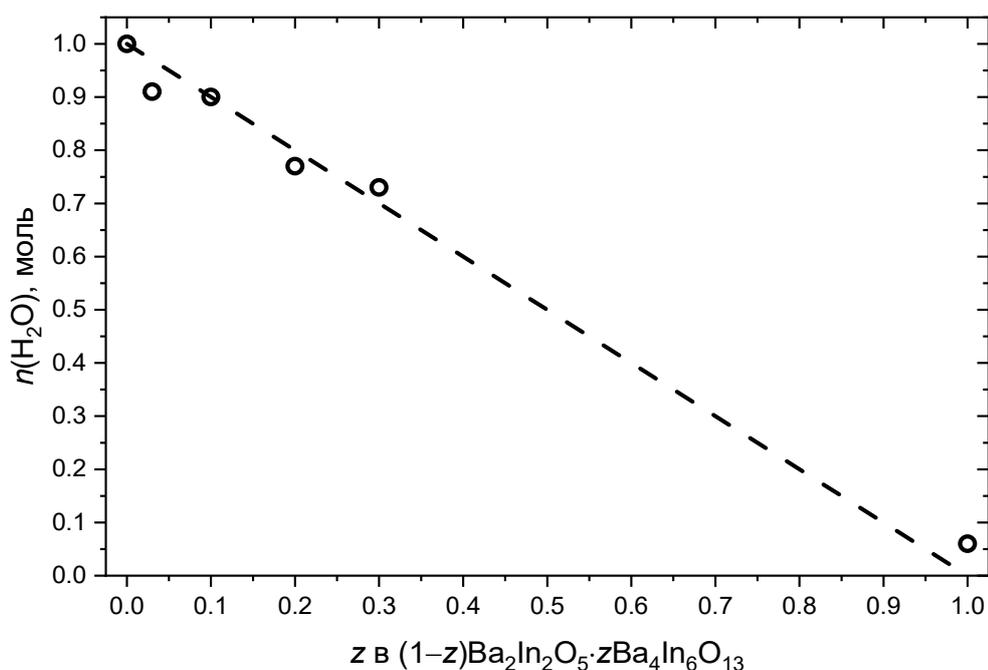


Рисунок 5.12 – Внедряемое количество воды для образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($0 \leq z \leq 1$) в сравнении мольным количеством фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (пунктирная линия)

5.3 Электрические свойства

Для корректной интерпретации электрических свойств композиционных образцов необходимо иметь представление о характере проводимости обеих исходных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Для индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ электрические свойства достаточно подробно изучены [17, 18], для $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ информация об электрических свойствах ограничена одной статьей [95], в которой указывается о сопоставимых значениях удельной электропроводности с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, при этом измерения были произведены без контроля влажности атмосферы. Поэтому в настоящей работе электрические свойства фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ были детально изучены.

5.3.1 Электрические свойства фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Температурные зависимости электропроводности

Электрические свойства $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ изучены методом электрохимического импеданса. На рисунке 5.13 представлены примеры годографов электрохимического импеданса в атмосферах с различной влажностью. Спектры электрохимического импеданса для $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ – полуокружности практически

правильной формы, исходящие из начала координат. Для нахождения значения сопротивления образца использовались эквивалентная схема, представленная на рисунке 2.5б (см. главу 2). Значения емкостной составляющей, определяемые при обработке годографов, составляют порядка 10^{-11} Ф, что, с большой вероятностью, демонстрируют преимущественно объемные свойства образца.

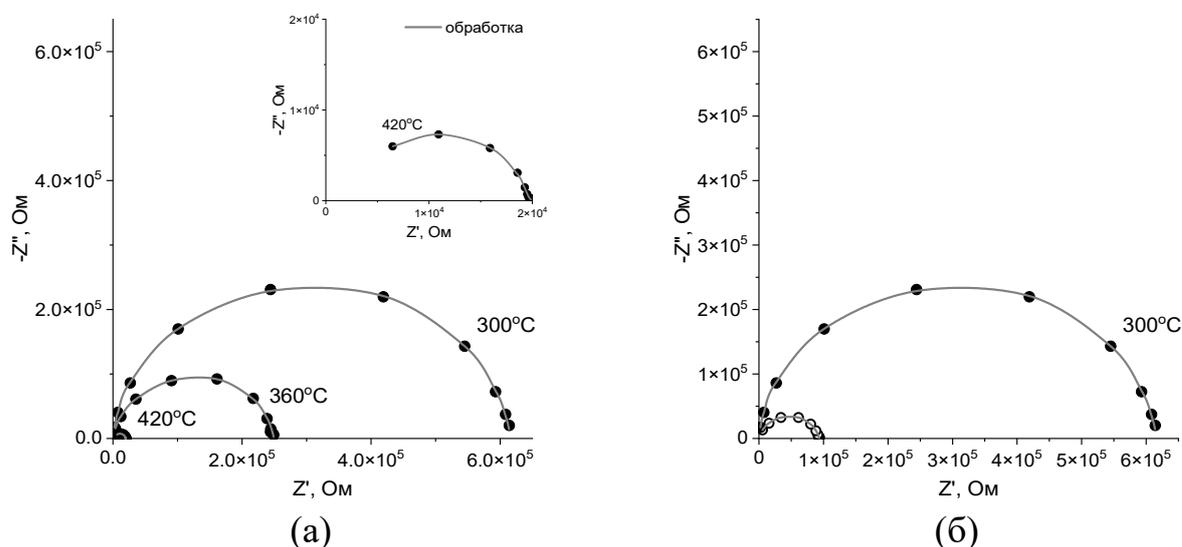


Рисунок 5.13 – Типичный вид годографов импеданса для образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

На рисунке 5.14 представлена температурная зависимость удельной электропроводности для $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Вид зависимости носит полупроводниковый характер, значения электропроводности снижаются при уменьшении температуры как в сухой, так и во влажной атмосферах. С ростом температуры происходит увеличение энергии активации, что, вероятно, связано с изменением парциального вклада проводимости или сменой типа носителей заряда. Во влажной атмосфере ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$ значения электропроводности значительно выше, чем в сухой атмосфере. Максимальный рост электропроводности достигается при температурах ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$ и составляет порядок величины. Увеличение электропроводности согласуются с данными термогравиметрического анализа: в результате внедрения молекул воды в структуру сложного оксида $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ происходит образование протонных дефектов. Во влажной атмосфере при температурах ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ значение кажущейся энергии активации составляет 0.46 эВ .

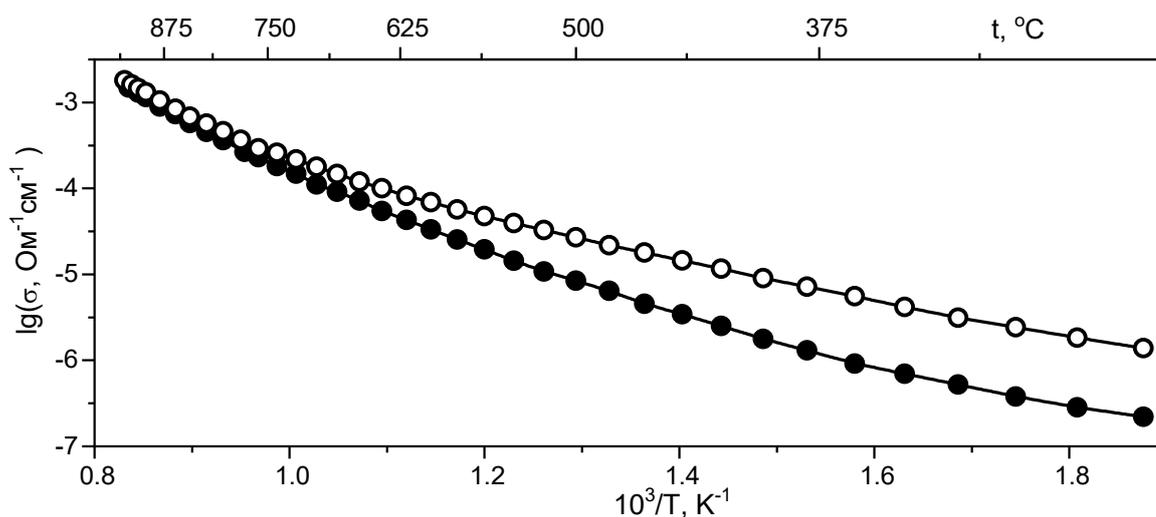


Рисунок 5.14 – Температурные зависимости общей электропроводности для образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах

Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода

Для установления типа доминирующего носителя заряда для фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ были получены изотермы электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах (см. рисунки 5.15 – 5.17). В сухой атмосфере во всем интервале температур увеличение $p\text{O}_2$ приводит к снижению значений общей электропроводности (см. рисунок 5.15). Наблюдается отрицательный наклон для всех зависимостей, отражающий значительный вклад электронной проводимости n -типа; тангенс угла наклона по абсолютному значению с ростом температуры увеличивается и достигает значений $-1/6$ для $920\text{ }^\circ\text{C}$. Появление электронных дефектов связано с выходом кислорода из структуры сложного оксида и может быть представлено следующим квазихимическим уравнением 5.3:



где O_o^\times – кислород в регулярной позиции; $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода.

При температурах ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$ в узком интервале высоких парциальных давлений кислорода $p\text{O}_2=1\cdot 10^{-2}-2\cdot 10^{-1}$ атм. значения электропроводности практически не зависят от парциального давления кислорода, что обусловлено

доминированием собственных атомных дефектов (см. уравнение 5.1): наблюдается область электролитической проводимости. Таким образом, в исследуемом интервале температур и парциального давления кислорода в сухой атмосфере электропроводность $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ смешанная: кислородно-ионная и электронная (n -типа).

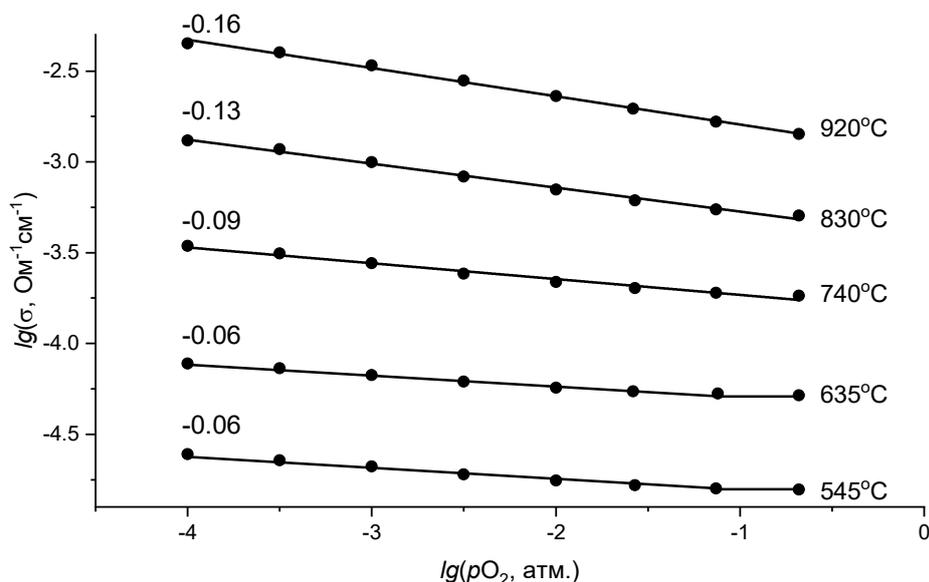


Рисунок 5.15 – Изотермы общей электропроводности образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой атмосфере в зависимости от парциального давления кислорода

Во влажной атмосфере зависимости общей электропроводности от $p\text{O}_2$ носят схожий характер с данными, полученными в сухой атмосфере (см. рисунок 5.16). В исследуемых условиях во всем интервале температур наблюдается отрицательный наклон, что говорит о наличии электронного вклада проводимости (n -типа). При этом тангенс угла наклона меняется с температурой немонотонно – с уменьшением температуры сначала уменьшается по абсолютному значению, как и в случае сухой атмосферы, но в области низких температур, где появляются протонные дефекты, тангенс угла наклона снова незначительно возрастает, в высоких $p\text{O}_2$ уже не наблюдается электролитической области.

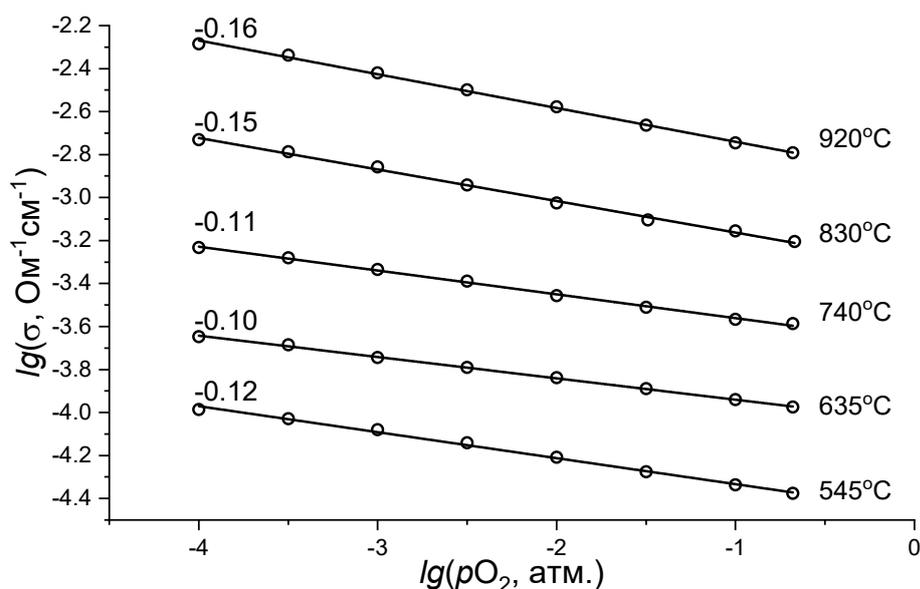


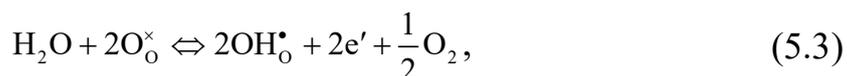
Рисунок 5.16 – Зависимости общей электропроводности образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ от парциального давления кислорода во влажной атмосфере

Таким образом, одновременно с появлением протонов в структуре увеличивается вклад электронного переноса. Для объяснения этого факта вспомним, что в процессе формирования протонных дефектов может быть задействованы не только вакансии кислорода, но и электронная подсистема. Так, для ионно-дырочных проводников приводится следующее квазихимическое уравнение реакции [122]:



где O_o^\times – кислород в регулярной позиции; $(\text{OH})_\text{o}^\bullet$ – протон, локализованный на ионе кислорода.

Соответственно, для ионного-электронного проводника рост электронной проводимости (n -типа) может быть обусловлен появлением электронов по следующему квазихимическому уравнению:



При этом сравнительный анализ зависимостей общей электропроводности от $p\text{O}_2$ (см. рисунок 5.17) для $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой и влажной атмосферах, показал выраженный рост общей электропроводности во влажной атмосфере при температурах ниже 700°C .

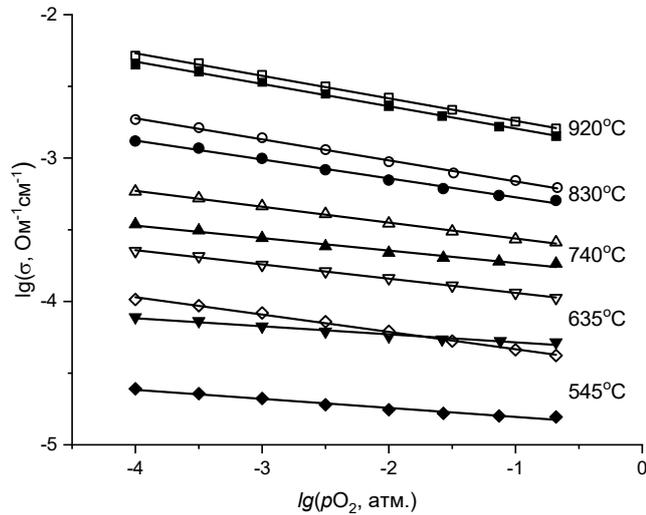


Рисунок 5.17 – Зависимости общей электропроводности образца $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ от парциального давления кислорода во влажной и в сухой атмосферах

Соответственно, с точки зрения квазихимического описания процессов дефектообразования в $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, диаграмма Броуэра, показывающая влияние влажности, может быть представлена следующим видом:

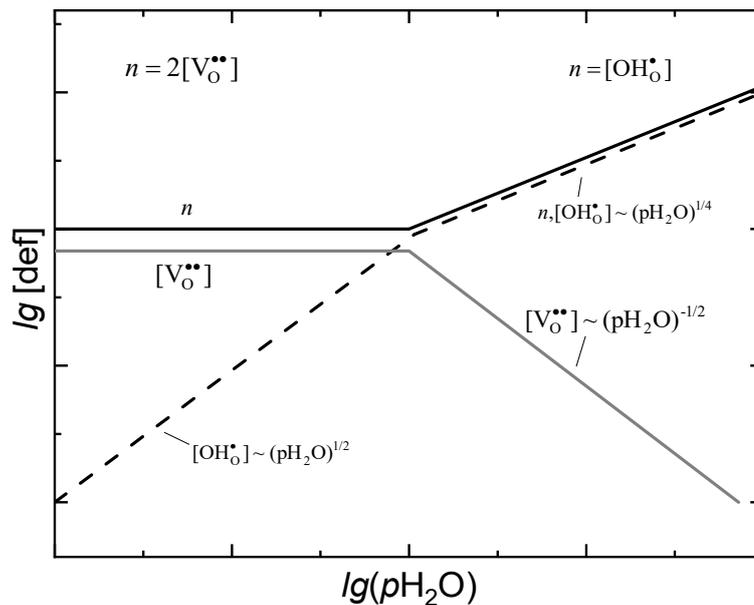


Рисунок 5.18 – Диаграмма Броуэра, показывающая влияние $p\text{H}_2\text{O}$ на концентрации дефектов в кислород-дефицитном оксиде ($t, p\text{O}_2 = \text{const}$) [124].

Таким образом, во влажной атмосфере для фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ происходит появление протонных дефектов, что также способствует смещению равновесия дефектов в область более высокого парциального давления кислорода и росту концентрации электронных носителей на воздухе ($p\text{O}_2 = 0.21$ атм).

Зависимости чисел переноса

Значения ионных чисел переноса определены методом ЭДС в сухой и влажной атмосферах. На рисунке 5.19 приведены зависимости экспериментально измеренных значений суммарных ионных чисел переноса в сухой и влажной атмосферах и кажущегося протонного числа переноса. В сухой и влажной атмосферах (см. рисунок 5.19а) значения чисел переноса возрастают при снижении температуры. В области высоких температур ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) значение ионного числа переноса невелико, вклад ионной проводимости в общую электропроводность не превышает 20–30%. Преобладание в этом температурном интервале электронного (n -типа) вклада согласуется с полученными данными общей электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода (см. рисунок 5.19). Снижение температуры ($<700\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к смене доминирующего типа носителей тока, значительно возрастает вклад ионного переноса: при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ вклад ионного переноса составляет около 60%. Примечательно, что повышение парциального давления паров воды не приводит к существенному изменению ионного числа переноса, несмотря на появление протонных дефектов, что подтверждает выдвинутое нами предположение о влиянии влажности атмосферы на равновесие электронных дефектов.

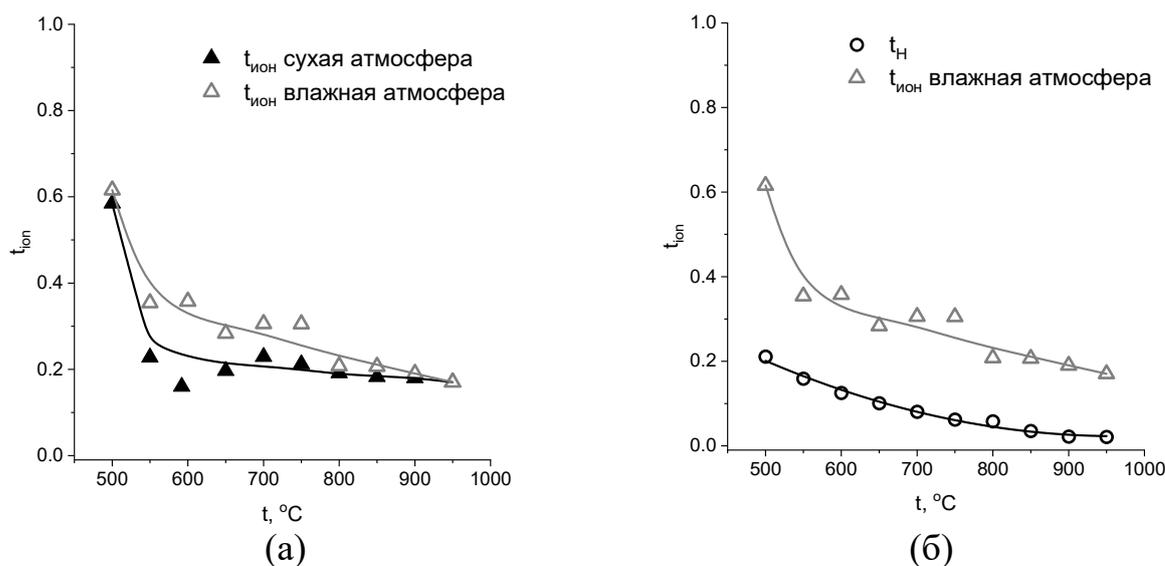


Рисунок 5.19 – Температурные зависимости суммарного числа переноса ионов в атмосферах различной влажности (а) и суммарного числа переноса ионов и кажущегося числа переноса протонов во влажной атмосфере (б)

Точным подтверждением появления протонных дефектов является определение кажущегося числа протонов. На рисунке 5.19б представлена температурная зависимость t_H в сопоставлении с суммарным ионным числом переноса во влажной атмосфере. Наибольший вклад протонного переноса наблюдается при температурах ниже 700 °С, максимум достигается при температуре 500 °С (вклад протонной проводимости в общую электропроводность – 20 %). В соответствии с полученными данными по общей электропроводности во влажной атмосфере и числам переноса проведен расчет парциальных (электронной, кислородно-ионной и протонной) проводимостей (математические расчеты представлены в главе 3, раздел 3.5.1).

На рисунке 5.20 приведены температурные зависимости парциальных проводимостей в сравнении с общей электропроводностью для $Ba_4In_6O_{13}$ во влажной атмосфере.

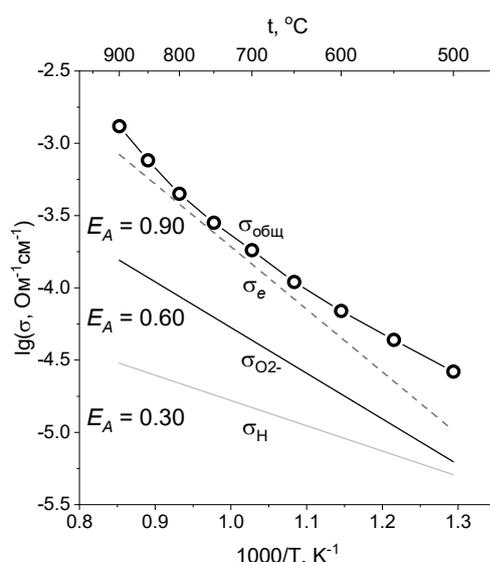


Рисунок 5.20 – Температурные зависимости общей и парциальных (электронной, кислородно-ионной и протонной) проводимостей $Ba_4In_6O_{13}$ во влажной атмосфере

В температурном интервале 600–900 °С общая электропроводность определяется преимущественно электронной составляющей. Снижение температуры приводит к увеличению вклада ионного переноса. Кажущиеся энергии активации электронного и кислородно-ионного переноса в температурном интервале 600–900 °С составляют 0.90 и 0.60 эВ

соответственно. Значение E_A для кислородно-ионной проводимости сложных оксидов с перовскитоподобной структурой составляет 1.0 эВ, что несколько выше значения, полученного для $Ba_4In_6O_{13}$. Разница между расчетным и литературным значениями может объясняться, особенностями структуры $Ba_4In_6O_{13}$, в которой присутствуют не только перовскитные блоки “ $Ba_2In_2O_6$ ”, но и блоки “ $Ba_2In_4O_7$ ”. Для протонного вклада проводимости значение кажущейся энергии активации составляет 0.30 эВ, что, принимая во внимание ограниченный температурный участок обработки, согласуется со значением E_A для прыжкового механизма переноса протонных дефектов (0.5 эВ) [1]. Таким образом, установлено, что в сухой атмосфере индат бария $Ba_4In_6O_{13}$ обладает смешанной проводимостью: в интервале температур 500–900 °С преимущественно электронной (n -типа), ниже 500 °С начинает доминировать кислородно-ионная проводимость, во влажной атмосфере в области температур ниже 500 °С доминирует ионный перенос, включающий кислородно-ионный и протонный вклады.

Сравнительная характеристика электрических свойств $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_4In_6O_{13}$

Температурные зависимости общей электропроводности для индатов бария состава $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_4In_6O_{13}$ представлены на рисунке 5.21а. Установлено, что значения общей электропроводности $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_4In_6O_{13}$ сопоставимы при температурах ниже 900 °С как в сухой, так и во влажной атмосферах. На рисунке 5.21б приведены температурные зависимости ионных чисел переноса для $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_4In_6O_{13}$ в сравнении. Характер проводимости принципиально различен: индат бария $Ba_2In_2O_5$ в сухой атмосфере смешанный кислородно-ионный и электронный (p -типа) проводник, вклад дырочной проводимости ниже 600 °С достигает 80%, во влажной – преимущественно ионный, протонное число переноса начинает возрастать при температурах ниже 650 °С, достигает 45% при температуре 450 °С. В работе [124] изучены протонные числа переноса при температурах ниже 450 °С, но в низких pO_2 , в градиенте водорода. Показано увеличение протонного числа переноса

со снижением температуры, при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{H}}=0.99$. $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ является электронно-ионным проводником со значительной ионной составляющей в сухой и влажной атмосферах ниже $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, суммарные ионные числа переноса в сухой и влажной атмосферах составляют $\sim 60\%$.

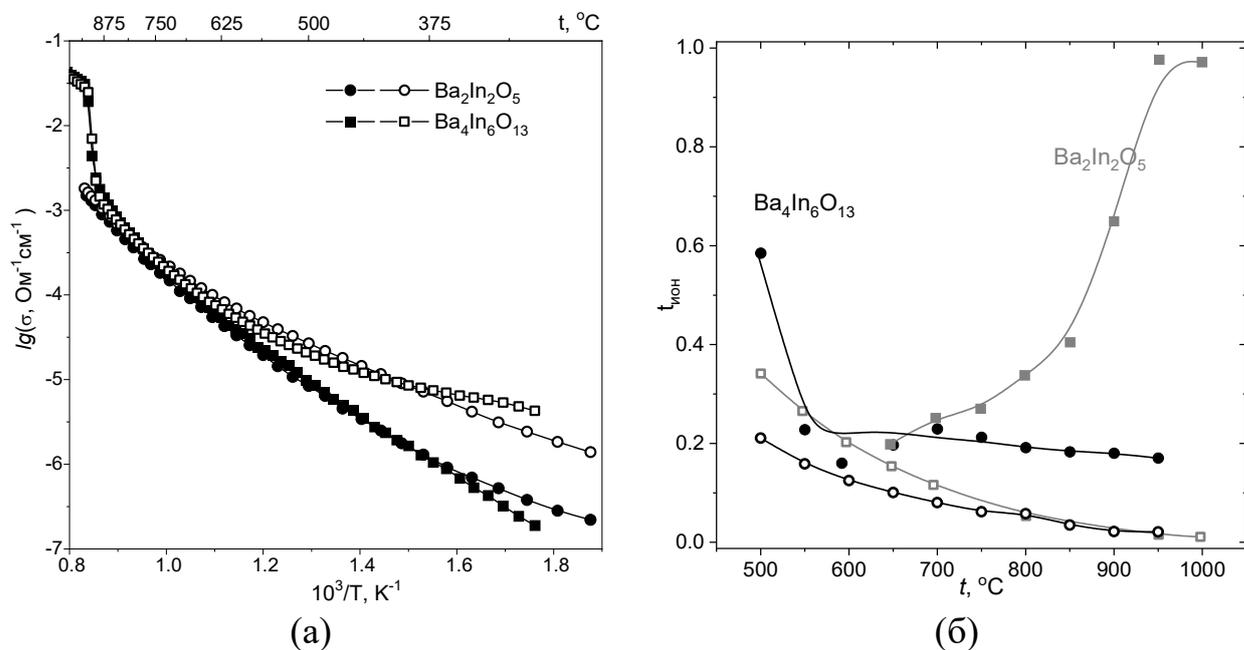
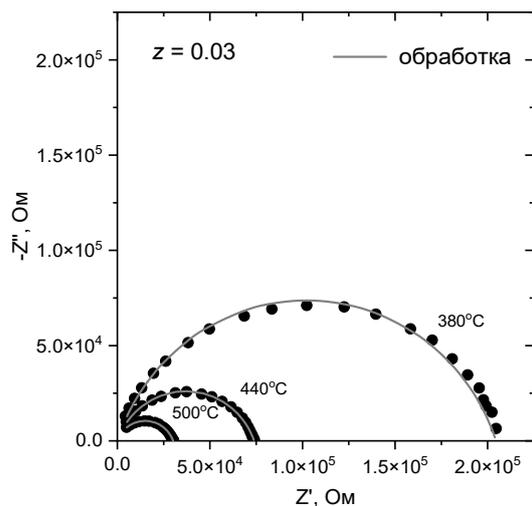


Рисунок 5.21 – Температурные зависимости общей электропроводности в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах (а) и кислородно-ионных (закрытые символы) и протонных (открытые символы) чисел переноса для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (б)

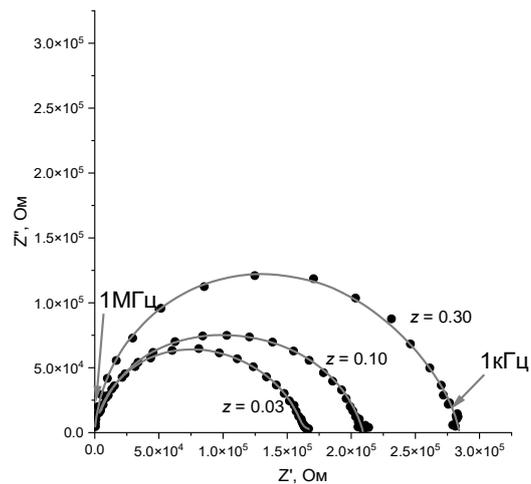
5.3.2 Электрические свойства композиционных образцов

Температурные зависимости электропроводности

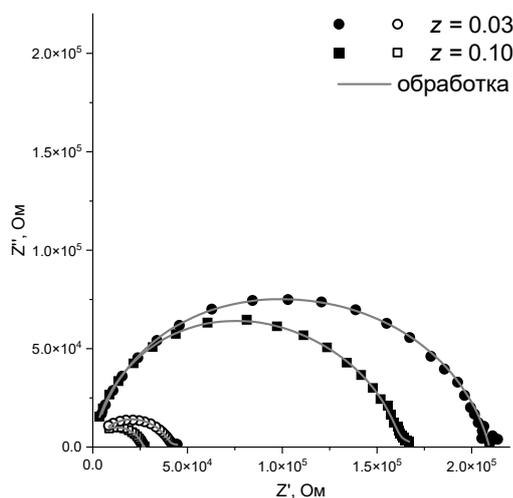
Электрические свойства композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.97$) исследованы методом электрохимического импеданса. На рисунке 5.22 представлен вид типичных годографов при различных температурах для образцов с $z=0.03, 0.10, 0.30$. Годографы представляют собой несимметричные полуокружности, исходящие из начала координат. При обработке годографов использовались эквивалентные схемы, представленные на рисунке 2.5б и 2.6б и г (см. главу 2).



(а)



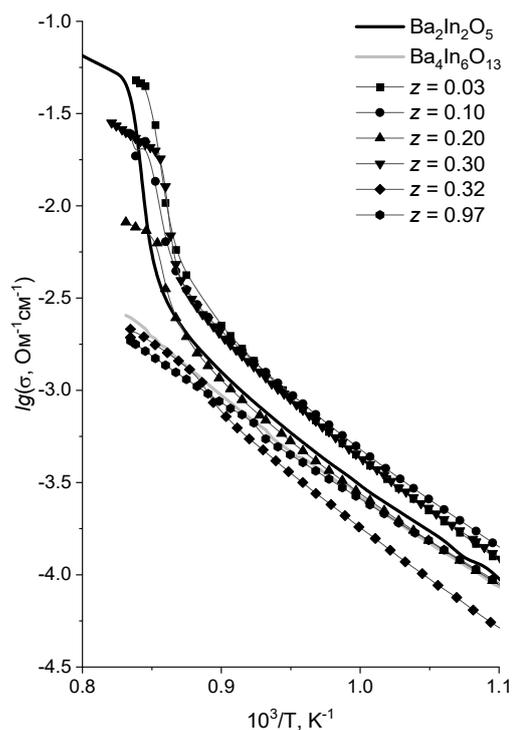
(б)



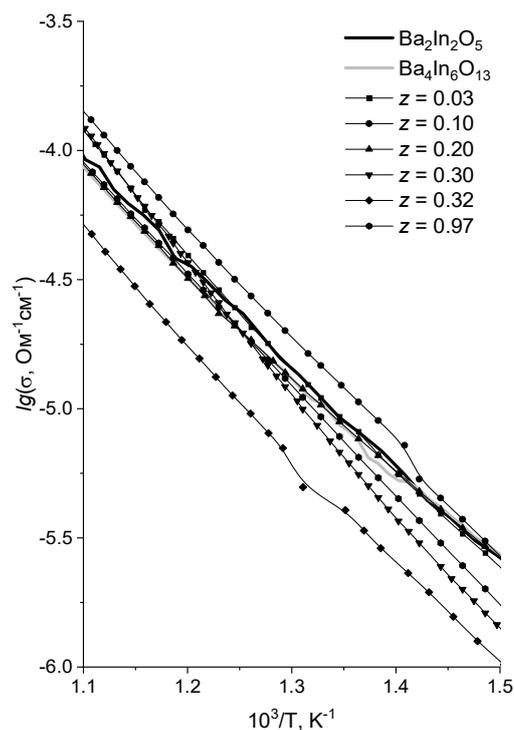
(в)

Рисунок 5.22 – Типичный вид годографов импеданса для образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ при различных температурах в сухой атмосфере (а), при одной температуре для различных образцов (б) и сравнение вида в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосферах (в)

Температурные зависимости общей электропроводности для композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.97$) в сопоставлении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с поправкой на пористость керамики приведены для сухой (см. рисунок 5.23а и б) и влажной атмосфере (см. рисунок 5.24а и б).

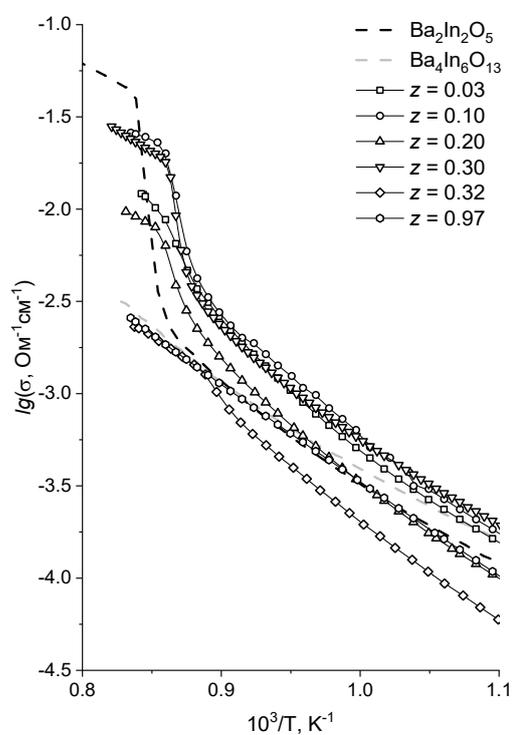


(a)

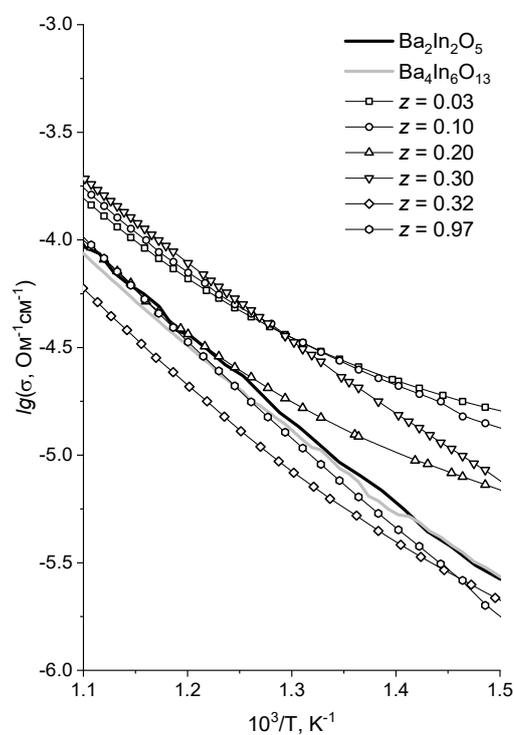


(б)

Рисунок 5.23 – Температурные зависимости общей электропроводности образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой атмосфере



(в)



(Г)

Рисунок 5.24 – Температурные зависимости общей электропроводности образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ во влажной атмосфере

Отметим, что значения электропроводности приведены с учетом поправки на пористость образцов для корректности сравнения. Установлено, что наличие гетерогенной добавки приводит к смещению скачка электропроводности, сопровождающего структурный переход упорядоченной (орторомбической) в разупорядоченную (тетрагональную) модификацию $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, в более низкотемпературную область. Значения общей электропроводности всех композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03-0.970$) практически во всех исследуемых условиях выше электропроводности индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Максимальные значения электропроводности достигаются для композиционных образцов с 10 и 30 мол.% гетерогенной добавки $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. На рисунке 5.25 представлены зависимости общей электропроводности этих композиционных образцов в сравнении с данными для индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

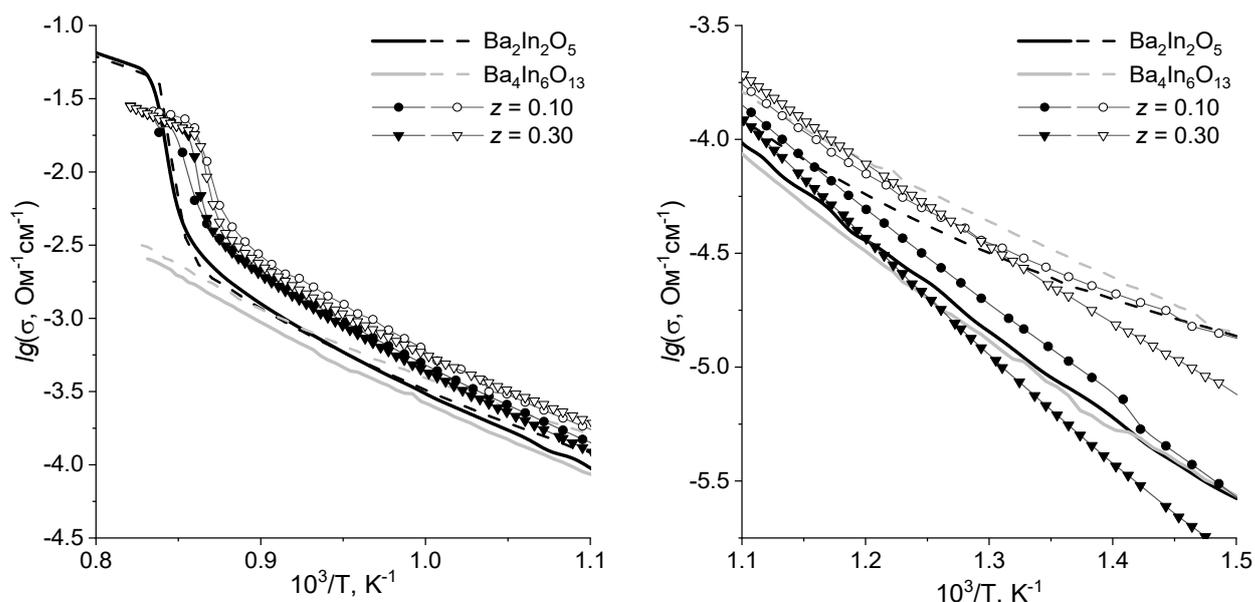


Рисунок 5.25 – Температурные зависимости общей электропроводности образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой и влажной атмосферах

Зависимости электропроводности при изменении парциального давления кислорода

Для понимания природы проводимости композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ получены зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе. При этом общая электропроводность от $p\text{O}_2$ изучалась для композиционных образцов с

количественным преобладанием фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (состав с $z=0.30$). На рисунке 5.26 приведены зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. В области температур до 600–800 °С наблюдается отрицательный тангенс угла наклона зависимостей, что может свидетельствовать о наличии вклада электронного переноса n -типа. При температурах ниже 600 °С общая электропроводность в сухой атмосфере не зависит от значений $p\text{O}_2$, что может отражать доминирование ионного переноса. Во влажной атмосфере наблюдается более выраженный отрицательный наклон полученных зависимостей общей электропроводности, свидетельствующий о большем вкладе электронной (n -типа) проводимости при повышении влажности.

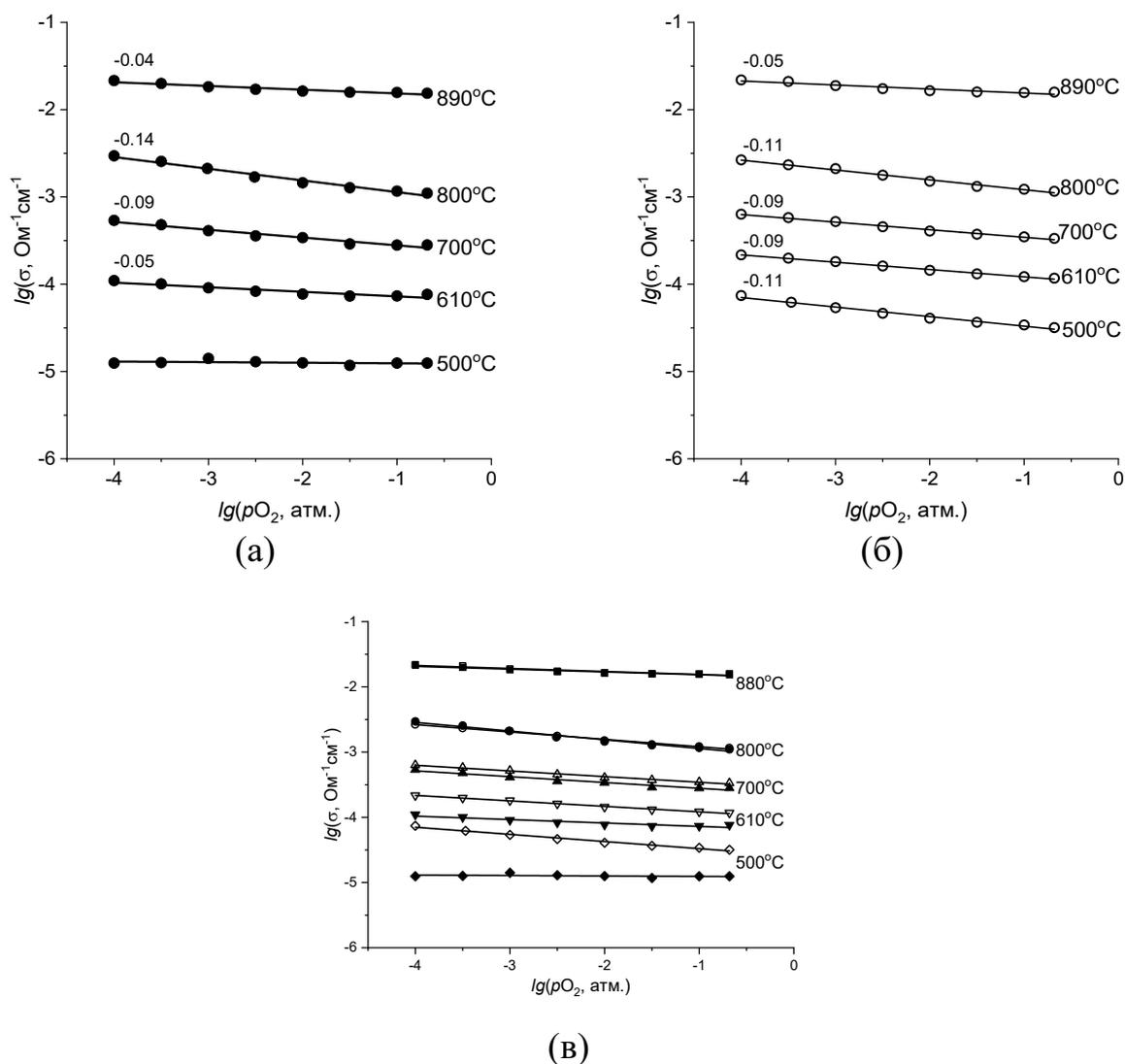


Рисунок 5.26 – Изотермические зависимости общей электропроводности от парциального давления кислорода для $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой (закрытые символы) и влажной (открытые символы) атмосфере

Сходные закономерности зависимости электропроводности от pO_2 были выявлены для фазы $Ba_4In_6O_{13}$. Общая электропроводность образца $0.7Ba_2In_2O_5 \cdot 0.3Ba_4In_6O_{13}$ при температурах выше ~ 900 °С практически не зависит от парциального давления кислорода в сухой и влажной атмосферах, что может свидетельствовать о преимущественно ионном переносе и обусловлено преобладанием фазы $Ba_2In_2O_5$. На температурной зависимости (см. рисунки 5.24–5.26а) при этих значениях температуры наблюдается скачок проводимости из-за структурного перехода $Ba_2In_2O_5$ в разупорядоченное состояние (тетрагональную модификацию).

Таким образом, можно предполагать, что композиционные образцы в сухой атмосфере при температурах ниже 600 °С являются преимущественно ионными проводниками. Во влажной атмосфере возрастает общая проводимость, но при этом увеличивается вклад переноса электронов.

Зависимости чисел переноса

На рисунке 5.27 приведены зависимости экспериментально измеренных значений суммарных ионных чисел переноса в сухой и влажной атмосферах и кажущегося протонного числа переноса для композита $0.7Ba_2In_2O_5 \cdot 0.3Ba_4In_6O_{13}$. В сухой и влажной атмосферах (см. рисунок 5.27а) значения чисел переноса возрастают при снижении температуры. В области высоких температур (>700 °С) значение ионного числа переноса невелико, вклад ионной проводимости в общую электропроводность не превышает 20% в сухой и во влажной атмосферах. В сухой атмосфере при температуре ниже 600 °С ионный транспорт начинает доминировать, при температуре 450 °С ионное число переноса достигает 95%. Рассмотрение природы исходных $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_4In_6O_{13}$ позволяет предполагать преимущественно кислородно-ионную проводимость для композиционного электролита. Во влажной атмосфере суммарное ионное число переноса ниже и достигает 45% при 450 °С, основной вклад проводимости определяется электронными дефектами. На рисунке 5.27б представлена температурная зависимость t_H в сопоставлении с суммарным ионным числом переноса во влажной атмосфере. Вклад протонной проводимости появляется при

температурах ниже 650 °С и достигает максимума при 450 °С (вклад протонной проводимости в общую электропроводность ~15%).

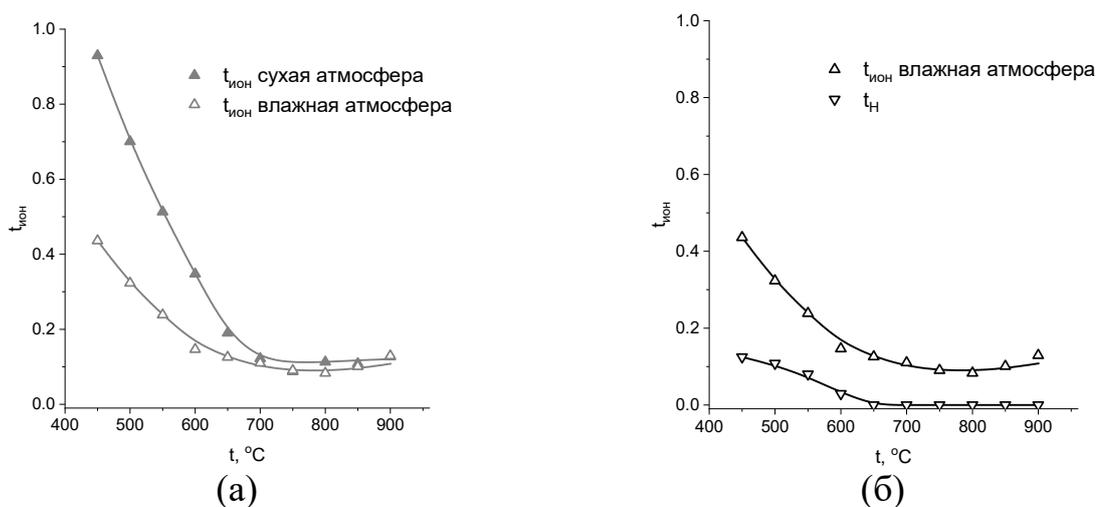


Рисунок 5.27 – Температурные зависимости суммарного числа переноса ионов в атмосферах различной влажности (а) и суммарного числа переноса ионов и кажущегося числа переноса протонов во влажной атмосфере (б) образца $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Таким образом, композиционные образцы по характеру проводимости в большей степени сходны с фазой $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ и являются ионно-электронными проводниками. В сухой атмосфере носителями заряда являются ионы кислорода и электроны, ионная проводимость начинает доминировать при температурах ниже 600 °С. Во влажной атмосфере заряд переносят ионы кислорода, протоны и электроны, в области средних температур вклад ионных и электронных носителей почти одинаков.

Концентрационные зависимости электропроводности образцов

На рисунке 5.28 представлены концентрационные зависимости общей проводимости для образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.00-1.00$). Концентрационная зависимость носит немонотонный характер с выраженным максимумом. Электропроводность образца с $z=0.33$ ниже по сравнению с проводимостью исходных $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, что обусловлено высокой плотностью полученной керамики. Сложный характер концентрационной зависимости обусловлен разной природой проводимости исходных фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (ионно-дырочный проводник) и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (ионно-электронный проводник). В

зависимости от мольного соотношения исходных компонентов в составе композита и от $p\text{H}_2\text{O}$ и температуры меняются вклады ионной (кислородно-ионной и протонной) и электронной (n - и p -типа) проводимости.

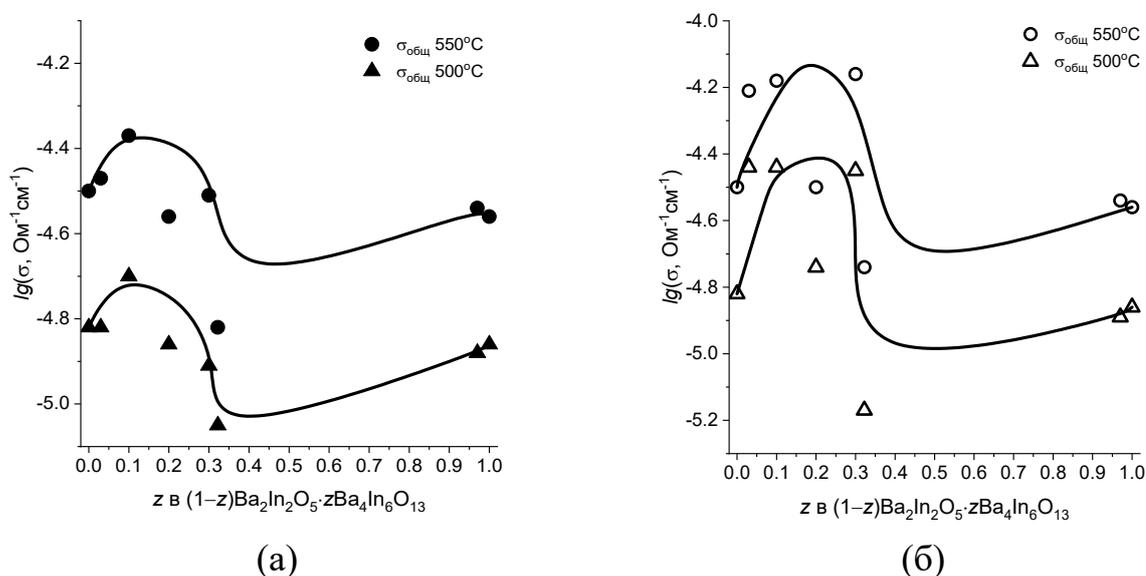


Рисунок 5.28 – Концентрационные зависимости общей электропроводности образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой (а) и во влажной (б) атмосферах

На рисунке 5.29а представлена концентрационная зависимость кислородно-ионных чисел переноса в сухой атмосфере. Для композиционного образца с $z=0.30$ показан рост ионного вклада проводимости по сравнению с исходными $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. На рисунке 5.29б приведена зависимость ионной проводимости в сухой атмосфере для данного композита в сравнении с исходными фазами. Можно видеть, что в области температур ниже 600 °С величина ионной проводимости для композита также возрастает, разница значений составляет до 1/2 порядка величины. Увеличение вклада и величины ионной проводимости в сухой атмосфере, вероятно, можно ожидать для всех композиционных образцов, что и определяет рост их общей проводимости. Таким образом, что в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ наблюдается композиционный эффект проводимости. К причинам возникновения КЭ можно отнести образование более дефектного слоя на контакте фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, что способствует увеличению подвижности ионных носителей и, соответственно, приводит к росту ионной проводимости.

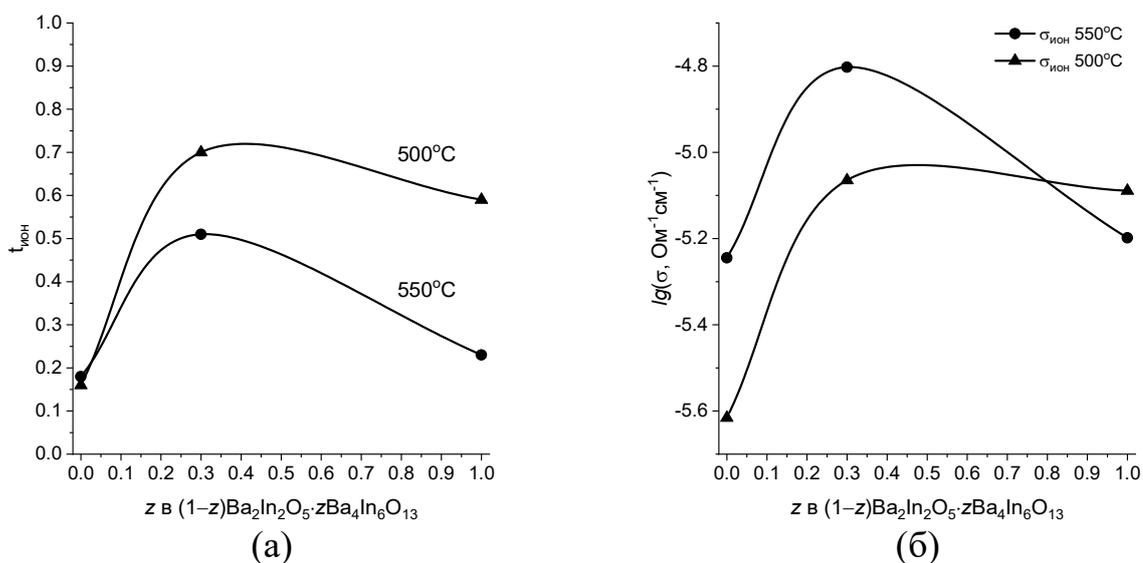


Рисунок 5.29 – Концентрационные зависимости кислородно-ионных чисел переноса (а) и ионной электропроводности (б) образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой атмосфере

Анализ результатов, полученных во влажной атмосфере, более сложен, поскольку появление протонных дефектов, как было выявлено, сопряжено с ростом концентрации электронных дефектов и увеличением электронной составляющей проводимости. Ионные числа переноса во влажной атмосфере для композита снижаются в сравнении с $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, величина ионной проводимости почти не изменяется, либо незначительно снижается (см. рисунок 5.30).

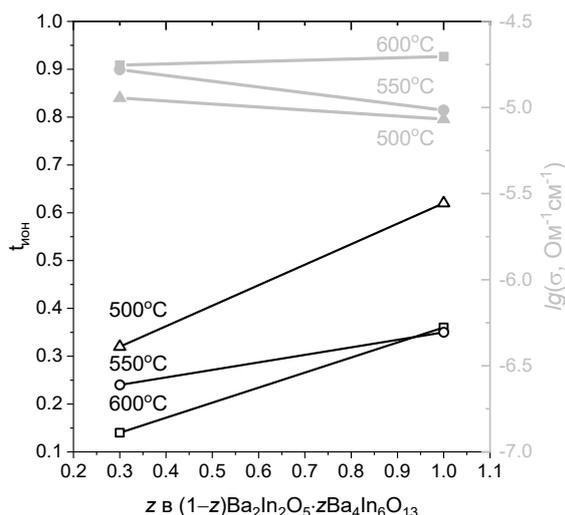


Рисунок 5.30 – Концентрационные зависимости суммарных ионных чисел переноса (черные символы) и ионной электропроводности (серые символы) образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ во влажной атмосфере

Следует предположить, что рост общей проводимости во влажной атмосфере связан, с увеличением вклада и величины электронного переноса. Фаза $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ способна к внедрению воды, это приводит к увеличению концентрации протонных дефектов в композитах, по сравнению с $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, что может способствовать росту концентрации электронных носителей в области контакта двух фаз.

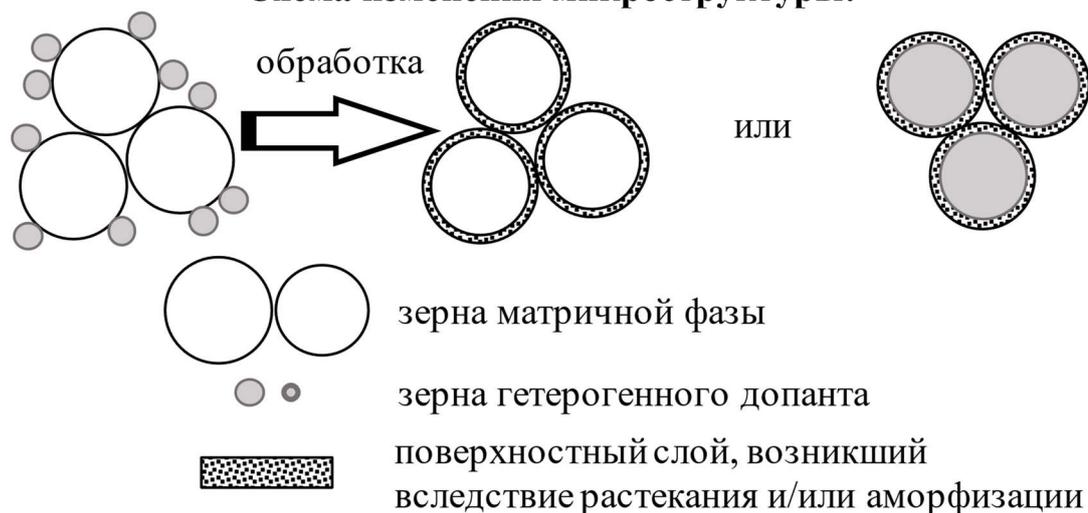
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проводимость ионных соединений – солей, а также оксидных и сложнооксидных фаз – в большинстве случаев увеличивается при их гетерогенном допировании дисперсным диэлектриком, химически инертным по отношению к базовой матрице [26–70]. При этом соотношение вкладов поверхностных и объемных свойств для фазы-допанта имеет очень большое значение [33, 34]. В связи с этим, свойства композиционных электролитов в большей степени определяются морфологией частиц гетерогенного допанта и характером взаимодействия компонентов композита на поверхности раздела фаз. Использование эвтектических систем «матричная фаза–гетерогенный допант» для получения композиционных электролитов позволяет, с одной стороны, обеспечить химическую инертность этих фаз (на макроскопическом уровне), а с другой – дает возможность, варьируя способ термообработки, получить композиционный электролит с особой микроструктурой, отличной от структуры матричной фазы, которая формируется в процессе кристаллизации эвтектики.

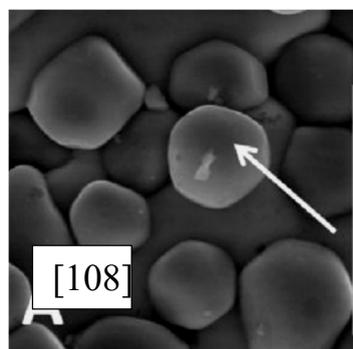
Обобщая литературный материал по описанию композиционного эффекта (КЭ) увеличения проводимости электролитов при гетерогенном допировании, можно выделить несколько основных типов морфологических особенностей композиционных электролитических систем. На рисунках 6.1–6.3 приведены схемы, иллюстрирующие различные механизмы образования особой микроструктуры композиционных твердых электролитов.

Так, например, причиной возникновения композиционного эффекта проводимости в системах «ионная соль–простой/сложный оксид» или «простой/сложный оксид–соль» (см. рисунок 6.1) является твердофазное растекание и/или аморфизация солевой фазы по другому компоненту композиционного электролита [51, 60–62, 125, 126] (более подробное описание представлено в главе 1). Для систем «ионная соль–простой/сложный оксид» происходит стабилизация высокотемпературной (ВТ-модификации) и, соответственно, высокопроводящей модификации ионной соли.

Схема изменения микроструктуры:



(а)



(б)

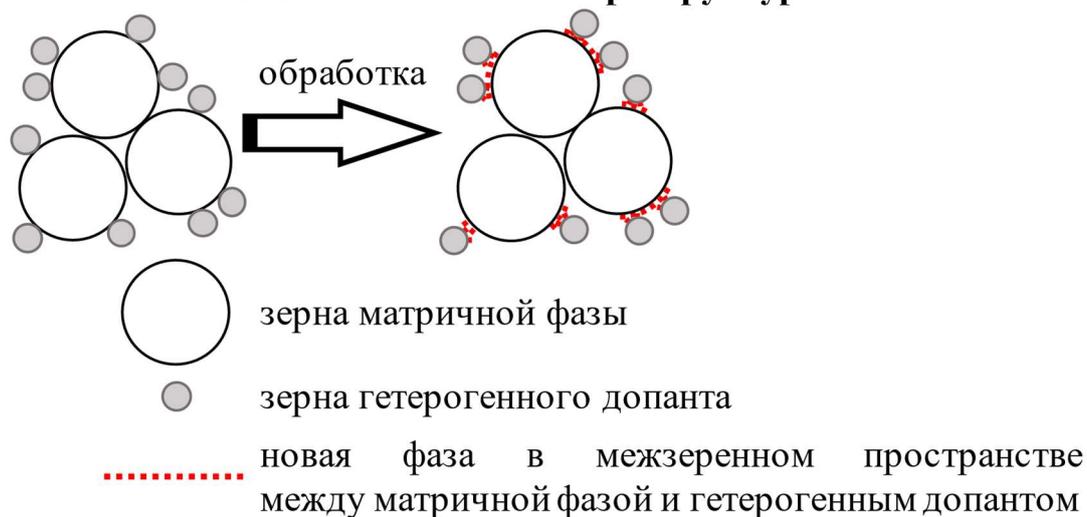
CsH₂PO₄–SrZrO₃ [51],BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃–BaWO₄ [60–62, 125]AgI –Al₂O₃ [126]

Причина КЭ: стабилизация VT-модификации ионной соли

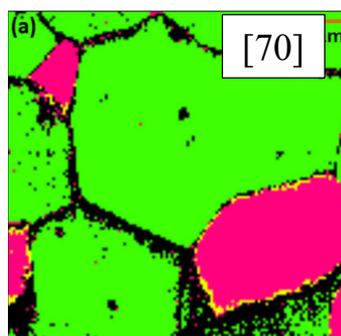
Рисунок 6.1 – Схема образования различной микроструктуры композиционных электролитов – а, СЭМ-изображение, система и источник – б

В композиционных электролитах на основе молибдатов и вольфраматов $M(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4-(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_3$ и $M_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$ при твердофазном растекании и формировании композита с матричной распределенной структурой в межзеренном пространстве между базовой фазой и гетерогенным допантом наблюдается образование новой неавтономной высокопроводящей поверхностной микрофазы *иного состава* по сравнению с исходными фазами [80, 127], что определяет значительное увеличение ионной проводимости композиционных образцов. Образование *неавтономной высокопроводящей поверхностной микрофазы иного состава* наблюдалось также в системе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [70] даже в отсутствии твердофазного растекания, но лишь в местах контакта зерен двух фаз (см. рисунок 6.2).

Схема изменения микроструктуры:



(a)



$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{--}\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [70],
 $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3\text{--}\text{WO}_3$ [80],
 $\text{SrMoO}_4\text{--}\text{MoO}_3$ [127]

(б)

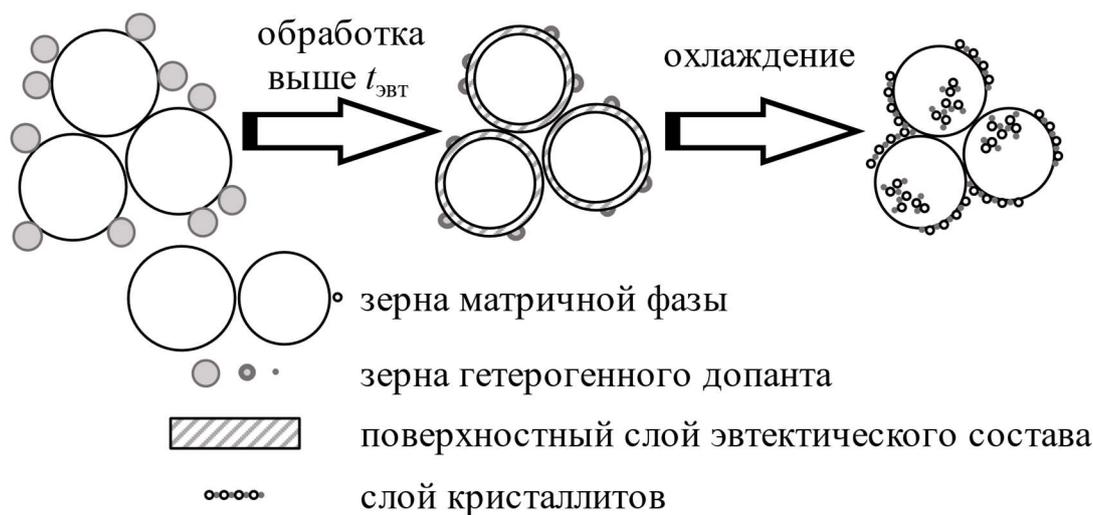
Причина КЭ: образование новой высокопроводящей фазы, отличной по составу от исходных фаз

Рисунок 6.2 – Схема образования различной микроструктуры композиционных электролитов – а, СЭМ-изображение, система и источник – б

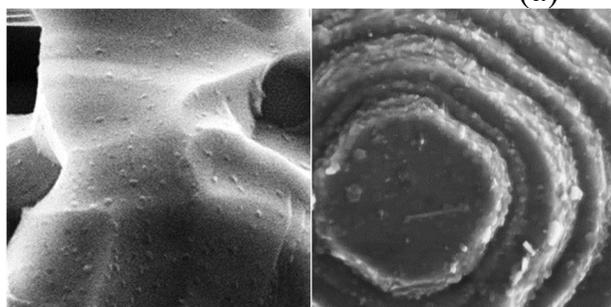
Для композиционных эвтектических систем с базовой фазой индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе с различными сложнооксидными гетерогенными допантами, изученными в настоящей работе, установлено наличие композиционного эффекта. Показано, что основным фактором, объясняющим природу возникновения композиционного эффекта, является формирование кристаллитов с повышенной степенью дефектности (степенью разупорядочения в кислородно-ионной подрешетке), как результат изменения морфологии и микроструктуры композиционных образцов при обработке выше температуры эвтектики (см. рисунок 6.3). Обработка композиционных образцов при температуре выше эвтектики ($t_{\text{эвт}}$) приводит к образованию и последующей кристаллизации расплава эвтектического состава. Процесс кристаллизации

сопровождается образованием на поверхности и в объеме основной фазы кристаллитов субмикронных размеров, при этом возможна стабилизация высокопроводящих модификаций. Для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ установлено, что увеличение дисперсности зерен приводит к стабилизации высокотемпературной тетрагональной и даже кубической модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с полным разупорядоченным состоянием в кислородно-ионной подрешетке [102].

Схема изменения микроструктуры:



(a)



(б)



Причина КЭ: образование кристаллических разупорядоченных фаз при кристаллизации эвтектики с размером зерен субмикронного размера

Рисунок 6.3 – Схема образования различной микроструктуры композиционных электролитов – а, СЭМ-изображение и система – б

На рисунках 6.4–6.7 приведены концентрационные зависимости относительной общей или ионной проводимостей для изученных в работе композиционных эвтектических образцов на основе систем $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Для каждой системы показан эффект увеличения проводимости как общей, так и ионной (см. рисунок 6.2). Стоит

отметить, что экспериментальные значения электропроводности для композиционных образцов не являются суммой проводимостей базовой фазы и фазы-допанта с учетом их объемной доли (см. уравнение 3.14).

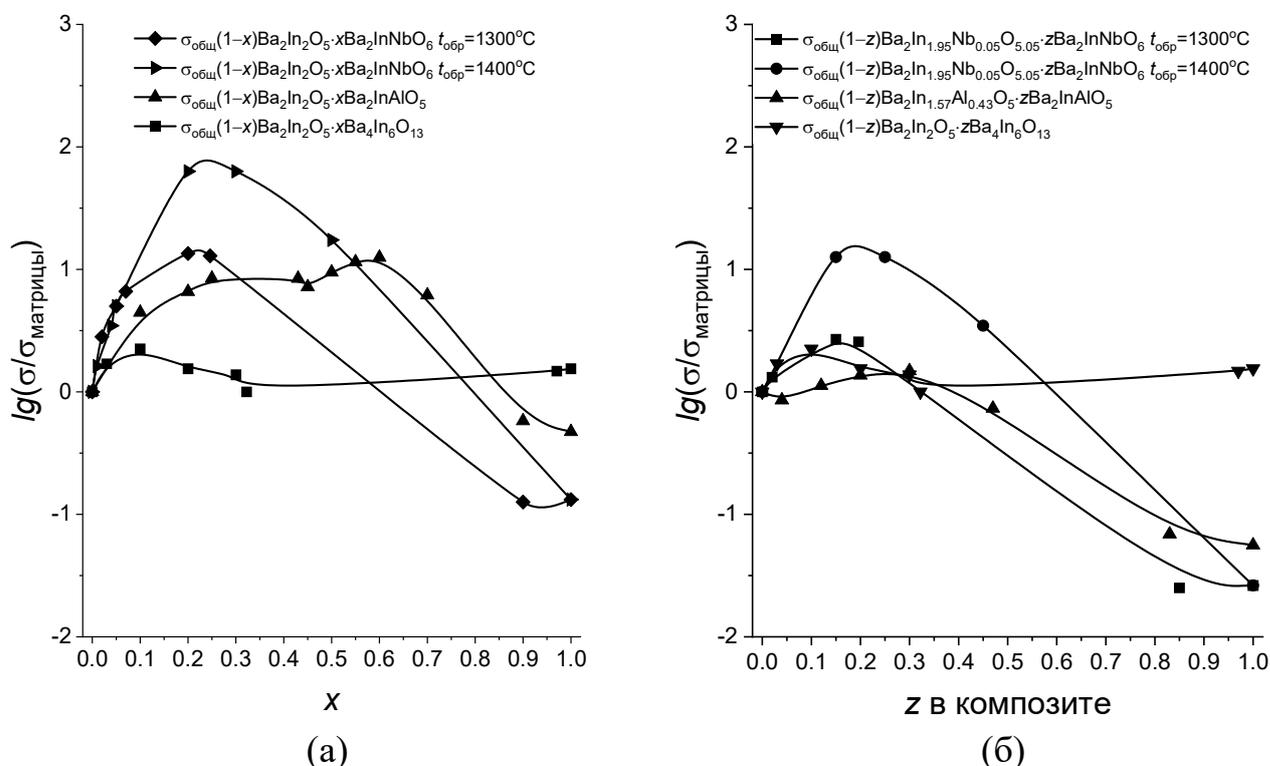


Рисунок 6.4 – Концентрационные зависимости общей относительной электропроводности (относительно индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – а, относительно граничного твердого раствора при возможности его образования – б) образцов в сухой атмосфере воздуха при температуре 500°C

Наибольший эффект увеличения проводимости достигается для системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (см. рисунок 6.5) как по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (для образцов с $t_{\text{обр}}=1300^\circ\text{C}$ эффект увеличения общей проводимости составляет 1 порядок величины, ионной – 1.75; для образцов с $t_{\text{обр}}=1400^\circ\text{C}$ общая проводимость выше на 1.75 порядка величины, ионная на 2.5), так и по сравнению с формирующимся в квазибинарной системе граничным твердым раствором состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_5$ (для образцов с $t_{\text{обр}}=1300^\circ\text{C}$ эффект увеличения общей и ионной проводимости составляет около 0.5 порядка; для образцов с $t_{\text{обр}}=1400^\circ\text{C}$ общая и ионная проводимость выше на ~ 1.25 порядка величины) при 500°C . Значительный эффект увеличения проводимости для образцов с $t_{\text{обр}}=1400^\circ\text{C}$ можно объяснить следующим механизмом: при кристаллизации расплава эвтектического состава

происходит стабилизация тетрагональной модификации базовой фазы. Однако, эффект увеличения проводимости (хотя и менее выраженный) наблюдается и для образцов с $t_{обп}=1300$ °С, то есть, ниже эвтектики. Можно предполагать, что высокотемпературная термообработка образцов приводит к частичной стабилизации высокодефектных состояний, близких по структуре к разупорядоченной высокопроводящей фазе, при этом РФА-исследования не позволяют установить их наличие вследствие незначительного количества.

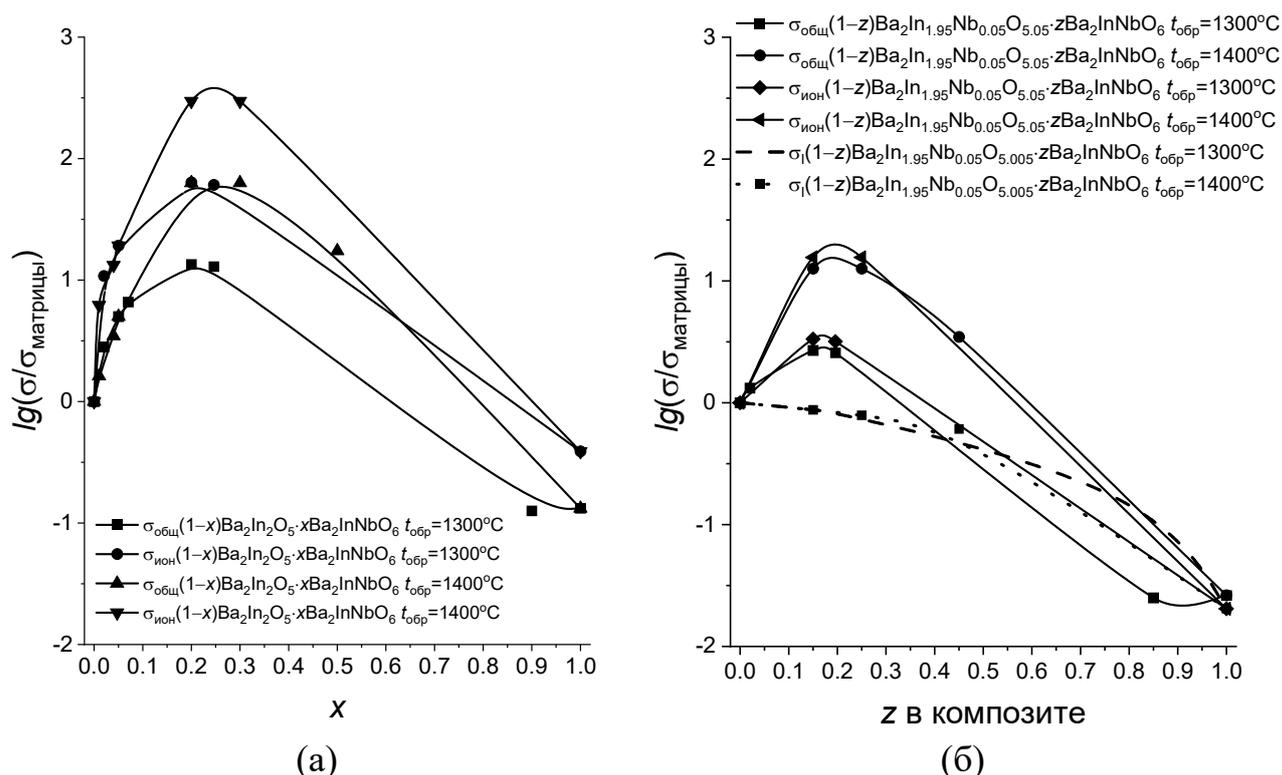


Рисунок 6.5 – Концентрационные зависимости общей и ионной относительной электропроводности (относительно индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – а, относительно $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.005}$ – б) для образцов с гетерогенным допантом $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сухой атмосфере при 500 °С. Штрихпунктирная линия – модельная концентрационная зависимость ионной проводимости композиционных образцов, расчет по уравнению смешения (см. уравнение 3.14)

В системе $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5-\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ для образцов с $t_{обп}=1270$ °С эффект увеличения проводимости (см. рисунок 6.6) по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ достигает 1.25 порядка величины общей и 1.6 порядка величины ионной проводимости при 500°C . По сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ увеличение общей проводимости достигает 0.2 порядка величины, ионной – 0.6 при 500 °С. В отличие от системы

$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с очень узкой областью гомогенности, в которой сохраняется низкотемпературная модификация индата бария, замещение индия на алюминий реализуется в достаточно широких концентрациях, и стабилизация тетрагональной модификации происходит уже в пределах области гомогенности. Ни в одной из изученных систем нами не было обнаружено присутствие кубической модификации, возможно, по причине достаточно сложной задачи ее идентификации из рентгеновских данных. Тем не менее, в композитах $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ наблюдается повышение проводимости. Вероятно, нельзя исключать образование высокодефектных состояний, близких по структуре к разупорядоченной высокопроводящей кубической фазе, что является причиной роста электропроводности.

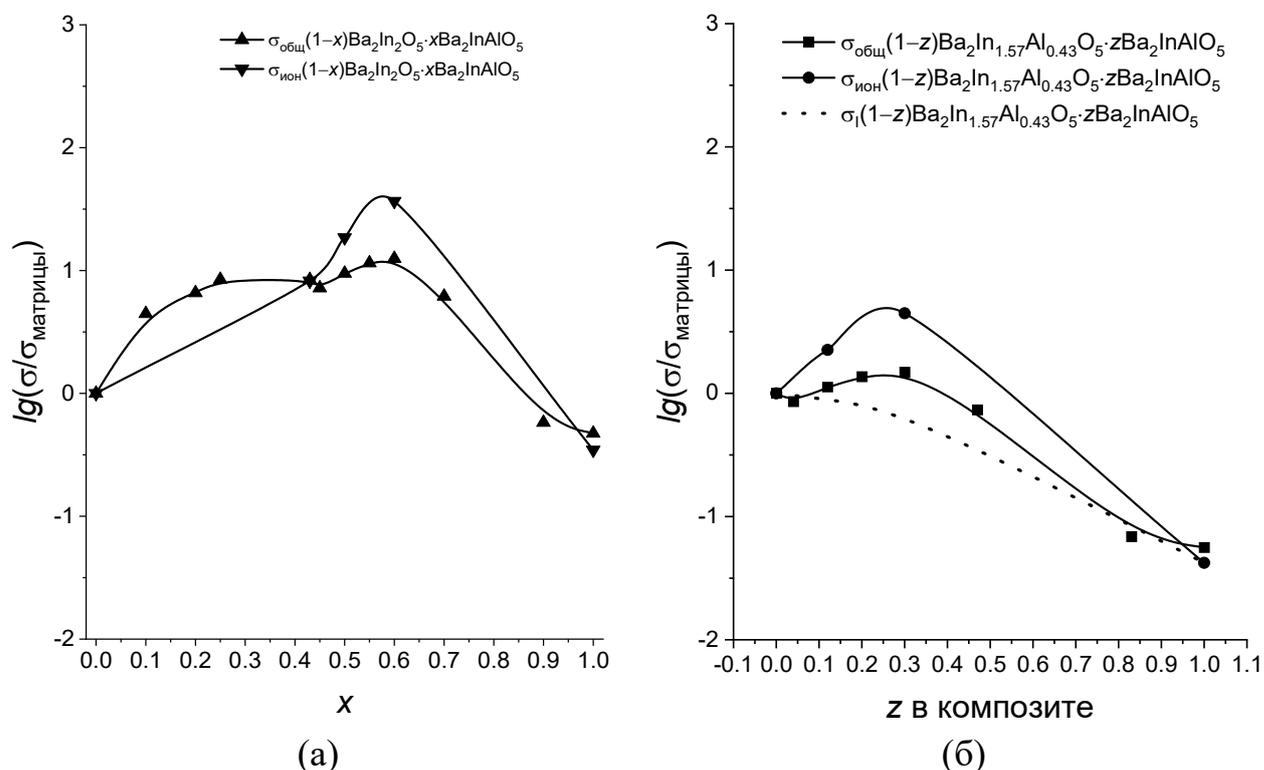


Рисунок 6.6 – Концентрационные зависимости общей и ионной относительной электропроводности (относительно индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – а, относительно $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – б) для образцов с гетерогенным допантом $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ в сухой атмосфере при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Штрихпунктирная линия – модельная концентрационная зависимость ионной проводимости композиционных образцов, расчет по уравнению смешения (см. уравнение 3.14)

В системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ для образцов с $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$, что ниже температуры эвтектики, эффект увеличения проводимости (см. рисунок 6.7) по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ достигает 0.25 порядка величины общей и 0.6 порядка величины ионной проводимости при $500\text{ }^\circ\text{C}$. При этом, обращая внимание на различие природы проводимости исходных $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (ионные проводники с электронным вкладом p - и n -типа, соответственно), необходимо сделать акцент на изменении именно ионной проводимости композиционных образцов. Введение гетерогенного допанта обуславливает увеличение ионной проводимости композиционных образцов.

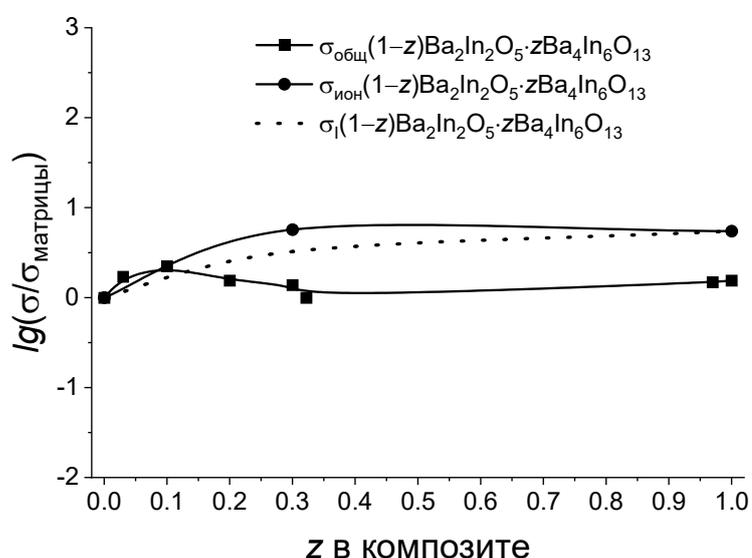


Рисунок 6.7 – Концентрационные зависимости общей и ионной относительной электропроводности для образцов с гетерогенным допантом $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ в сухой атмосфере при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Штрихпунктирная линия – модельная концентрационная зависимость ионной проводимости композиционных образцов, расчет по уравнению смешения (см. уравнение 3.14)

Таким образом, показано, что формирование композиционных электролитов на основе квазибинарных эвтектических сложнооксидных систем приводит к увеличению ионной проводимости и возникновению композиционного эффекта. В процессе термообработки композитов происходит изменение микроструктуры и образование разупорядоченных кристаллических фаз субмикронного размера. Величина эффекта увеличения проводимости определяется как особой морфологией композитов, формирование которой

происходит в результате кристаллизации эвтектического расплава, так и возможностью стабилизации высокотемпературных модификаций базовой кристаллической матрицы. Природа гетерогенного допанта влияет на величину композиционного эффекта, так как определяет состояние и относительную долю кристаллических разупорядоченных фаз, кроме того, позволяет снизить величину и долю электронной проводимости.

Проведенные исследования показали перспективность метода гетерогенного допирования для эвтектических сложнооксидных систем, который позволяет получить высокопроводящие (кислородно-ионные и протонные) электролиты с контролируемыми для возможных рабочих условий характеристиками. В целом, можно сказать, что наблюдается корреляция свойств различных неорганических систем по изменению их объемных свойств при переходе в высокодисперсное состояние.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе было проведено комплексное исследование свойств композиционных эвтектических образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе с различными гетерогенными допантами ($\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$). В соответствии с полученными результатами сформулированы основные выводы:

1. Установлены оптимальные условия приготовления композиционных образцов. Ключевую роль в формировании свойств композиционных эвтектических электролитов играет температура обработки керамики, это значительно отражается на микроструктуре композиционных образцов. При этом использование разных методов получения композиционных образцов (метод *in situ*, при одновременном твердофазном синтезе исходных компонентов, или метод смешения из исходных компонентов с различной предысторией синтеза) позволяет шире влиять на микроструктуру образцов, соответственно, на оптимизацию их свойств.

2. Впервые изучены термические свойства композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Установлено, что все изученные образцы способны к диссоциативному инкорпорированию паров воды из газовой фазы, количество воды определяется только содержанием основной фазы композиционного образца.

3. Изучены электрические свойства композиционных образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. Установлен композиционный эффект проводимости для всех образцов как в сухой, так и во влажной атмосфере. Величина композиционного эффекта общей электропроводности для системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ составляет 1–2 порядка величины, для систем $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ примерно 1/4 порядка величины. Для всех композиционных образцов наблюдается увеличение доли кислородно-ионной проводимости в сухой атмосфере по сравнению с проводимостью для матричной

фазы и гетерогенной добавки. Для композиционных образцов в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ также наблюдается повышение вклада ионного (суммарного кислородно-ионного и протонного) переноса во влажной атмосфере.

4. Установлена взаимосвязь «величина электропроводности композиционного электролита–метод приготовления». Композиционный эффект проводимости наблюдается для композиционных эвтектических образцов с температурой обработки как ниже, так и выше температуры эвтектики. При этом величина композиционного эффекта проводимости для композиционных образцов с температурой обработки выше эвтектической существенно больше. Причиной увеличения проводимости является возможность формирования межфазных границ с разупорядоченным состоянием.

5. На примере композиционных образцов в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ показана взаимосвязь между величиной композиционного эффекта и структурой матричной фазы. Для матричной фазы при создании композита происходит стабилизация высокотемпературной модификации, что значимо отражается на увеличении электропроводности.

6. На примере композиционных образцов в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ показана взаимосвязь между величиной композиционного эффекта и природой электропроводности гетерогенного допанта. Композиционный эффект проводимости сопровождается увеличением ионной проводимости композиционных образцов и не зависит от электрической природы гетерогенного допанта.

7. Получение композиционных образцов в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ способствует увеличению химической стойкости образцов как результат кинетических затруднений карбонизации керамики из-за наличия эффекта капсулирования матричной фазы.

8. Проведено тестирование керамики состава $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($x=0.20, 0.30$) в качестве электролита для сенсора

влажности. Высокая чувствительностью проводимости к присутствию паров воды в атмосфере, стабильные и воспроизводимые характеристики, хорошая обратимость значений при смене $p_{\text{H}_2\text{O}}$ позволяют рекомендовать данный состав для создания высокотемпературного пароводяного сенсора резистивного типа в интервале рабочих температур 400–500 °С, $3.5 \cdot 10^{-3} \leq p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 2 \cdot 10^{-2}$ атм, при $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшая работа в продолжение настоящей исследовательской работы будет связана с изучением композиционных электролитов на основе эвтектических систем «сложный оксид–сложный оксид». Ввиду ограниченности уже описанных подобных композиционных систем их изучение несколько затруднено. При этом интерес представляет расширение базы по влиянию природы (как химической природы, так и природы проводимости) гетерогенного допанта на свойства матричной фазы и, как следствие, композиционных электролитов. Также интересен механизм изменения микроструктурных и морфологических свойств в композиционных электролитах, которые сопутствуют увеличению именно кислородно-ионного и протонного вклада проводимости и, соответственно, величине композиционного эффекта проводимости. В перспективе расширение изученности этой темы приведет к получению композиционного эвтектического электролитического материала с оптимальным набором рабочих характеристик (высокими ионной проводимостью, механической прочностью, термической и химической стабильностью) для использования его в качестве материала для электролитической мембраны твердооксидного топливного элемента.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки

r – радиус атома (кристаллический или ионный по Шеннону [106]); Å

τ – время; с, мин

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

КР – спектроскопия комбинационного рассеивания

ИК – инфракрасный спектроскопия

ТГ – термогравиметрический анализ

пр.гр. – пространственная группа

φ – объемная доля

ат.% – атомная доля

x, y, z – мольная доля

мол.% – мольная доля

ω – массовая доля

мас.% – массовая доля

t – температура, °С

$t_{\text{эвт}}$ – температура эвтектики квазибинарной системы, °С

$t_{\text{обр}}$	– температура обработки керамических образцов, °С
T	– температура, К
t	– суммарное число переноса
$t_{\text{ион}}$	– ионное число переноса
t_{O_2}	– кислородно-ионное число переноса
t_{H}	– протонное число переноса
(Т)	– обозначение исходного компонента композиционного образца, полученного по твердофазной технологии
(р)	– обозначение исходного компонента композиционного образца, полученного по растворной технологии
(ТТ)	– обозначение композиционного образца, приготовленного методом смешения из синтезированных по твердофазной технологии исходных компонентов
(Тр)	– обозначение композиционного образца, приготовленного методом смешения из синтезированных по твердофазной и растворной технологиям матричной фазы и гетерогенного допанта, соответственно
<i>in situ</i>	– метод приготовления композиционного образца, при котором происходит одновременный синтез исходных компонентов в реакционной смеси
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	– парциальное давление паров воды, атм
p_{O_2}	– парциальное давление кислорода, атм
$\rho_{\text{к}}$	– кажущаяся плотность, г/см ³
$\rho_{\text{ж}}$	– плотность жидкости, в которой производится гидростатическое взвешивание, г/см ³
$\rho_{\text{ист}}$	– истинная плотность, г/см ³

$\rho_{\text{отн}}, \rho_{\text{отн}}(\text{гидр})$	– относительная плотность, %
m_i	– масса, г
$\Pi_{\text{закр}}$	– закрытая пористость, %
$\Pi_{\text{откр}}$	– открытая пористость, %
$\Pi_{\text{общ}}$	– общая пористость, %
R	– сопротивление, Ом
C	– емкость, Ф
$\sigma_{\text{общ}}$	– общая электрическая проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹
$\sigma_{\text{ион}}$	– ионная проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹
$(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}}$	– ионная проводимость в сухой атмосфере, Ом ⁻¹ см ⁻¹
$(\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}}$	– ионная проводимость во влажной атмосфере, Ом ⁻¹ см ⁻¹
σ_h	– дырочная (<i>p</i> -типа) проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹
σ_e	– электронная (<i>n</i> -типа) проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹
σ_{O_2}	– кислородно-ионная проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹
σ_{H}	– протонная проводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹
E_A	– энергия активации, эВ
C_{H^+}	– подвижность протонных дефектов, 1/см ³
Z''	– сопротивление действительной части спектра импеданса, Ом
Z'	– сопротивление мнимой части спектра импеданса, Ом
μ_{H^+}	– подвижность протонных дефектов, см ² /(В·с)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Анимица И. Е., Кочетова Н. А., Нейман А. Я. Материалы для водородной энергетики. – Изд-во Уральского ун-та, 2009.
2. Rolle A., Giridharan N. V., Roussel P. et al. Oxide Ion Conduction in Oxygen Rich Doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5+\delta}$ Brownmillerite // MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2004. – V. 835.
3. Speakman S. A., Richardson J. W., Mitchell B. J. et al. In-situ diffraction study of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics. – 2002. – V. 149, № 3-4. – P. 247–259.
4. Ito S., Mori T., Yan P. et al. High electrical conductivity in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ brownmillerite based materials induced by design of a Frenkel defect structure // RSC Advances. – 2017. – V. 7, № 8. – P. 4688–4696.
5. Fisher W., Reck G., Schober T. Structural transformation of the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study // Solid State Ionics. – 1999. – V. 116, № 3-4. – P. 211–215.
6. Gregory D. H., Weller M. T. Phases in the System $\text{Ba}_2\text{M}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+d}$, M= In, Sc Structure and Oxygen Stoichiometry // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – V. 107, № 1. – P. 134–148.
7. Fischer W., Reck G., Schober T. Phase Transition of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in Humid Air Studied by In-Situ X-Ray Powder Diffraction // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2000. – V. 321. – P. 363–367.
8. Shin J. F., Orera A., Apperley D. C. et al. 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.
9. Tenailleau C., Pring A., Moussa S. M. et al. Composition-induced structural phase transitions in the $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) system // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V. 178. – P. 882–891.
10. Noirault S., Celerier S., Joubert O. et al. Water incorporation into the $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x-1-x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) system // Solid State Ionics. – 2007. – V. 178, № 23-24. – P. 1353–1359.

11. Shin J.F., Apperley D.C., Slater P.R.: Silicon doping in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Example of a beneficial effect of silicon incorporation on oxide ion/proton conductivity // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22, № 21. – P. 5945–5948.
12. Kochetova N. A., Alyabysheva I. V., Belova K. G. et al. Thermal and spectroscopic properties of $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ solid solutions // *Inorganic Materials*. – 2015. – V. 51, № 11. – P. 1120–1126.
13. Mancini A., Shin J. F., Orera A. et al. Insight into the local structure of barium indate oxide-ion conductors // *Dalton Transactions*. – 2012. – V. 41, № 1. – P. 50–53.
14. Martinez J. R., Mohn C. E., Stølen S. et al. $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$: Proton sites, disorder and vibrational properties // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180, № 12. – P. 3388–3392.
15. Schober T., Friedrich J., Krug F. Phase transformation in the oxygen and proton conductor $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in humid atmospheres below 300°C // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 99, № 1-2. – P. 9–13.
16. Hashimoto T., Inagaki Y., Kishi A. et al. Absorption and secession of H_2O and CO_2 on $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and their effects on crystal structure // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 128, № 1-4. – P. 227–231.
17. Zhang G. B., Smyth D. M. Protonic conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 82, № 3-4. – P. 153–160.
18. Zhang G. B., Smyth D. M. Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity – $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 82, № 3-4. – P. 161–172.
19. Noirault S., Quarez E., Piffard Y. et al. Water incorporation into the $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sc}^{3+}$ $0 \leq x < 0.5$ and $\text{M} = \text{Y}^{3+}$ $0 \leq x < 0.35$) system and protonic conduction // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180, № 20-22. – P. 1157–1163.
20. Hideshima N., Hashizume K. Effect of partial substitution of In by Zr, Ti and Hf on protonic conductivity of $\text{BaInO}_{2.5}$ // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181, № 37-38. – P. 1659–1664.

21. Animitsa I., Tarasova N., Filinkova Ya. Electrical properties of the fluorine-doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 207. – P. 29–37.
22. Yamamura H., Yamada Y., Mori T. et al. Order-disorder transition of oxygen vacancy in brawnmillerite system // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 108. – P. 377–381.
23. Ta T. Q., Tsuji T., Yamamura Y. Thermal and electrical properties of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ substituted for In site by rare earth elements // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 408. – P. 253–256.
24. Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I. Composite proton-conducting electrolytes in the $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ system // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 118–125.
25. Алябышева И. В. Транспортные и термические свойства моно-и гетерофазных составов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: дис... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2013. – 147 с.
26. Liang C. C. Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1973. – V. 120, № 10. – P. 1289–1298.
27. Mateyshina Yu., Alekseev D., Uvarov N. The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 25. – P. 373–376.
28. Alekseev D. V., Mateyshina Yu. G., Komarov V. Yu. et al. Synthesis and characterization of solid composite electrolytes LiClO_4 – Nanodiamonds // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 31. – P. 576–579.
29. Ponomareva V. G., Shutova E. S., Lavrova G. V. Electrical conductivity and thermal stability of $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4/x\text{SiPyO}_z$ ($x = 0.2-0.7$) composites // *Inorganic Materials*– 2008. – V. 44. – P. 1009–1014.
30. Muroyama H., Matsui T., Kikuchi R. et al. Influence of the supporting matrix on the electrochemical properties of $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ composites at intermediate temperatures // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 39. – P. 15532–15536.

31. Matsui T., Kukino, T., Kikuchi R. et al. Composite effects of silicon pyrophosphate as a supporting matrix for $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ electrolytes at intermediate temperatures // *Electrochimica acta*. – 2006. – V. 51, № 18. – P. 3719–3723.
32. Kikuchi R., Ogawa A., Matsuoka T. et al. Interfacial conduction mechanism of cesium hydrogen phosphate and silicon pyrophosphate composite electrolytes for intermediate-temperature fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 285. – P. 160–164.
33. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. – Изд-во Сибирского отд-ния РАН, 2008. – 258 с.
34. Лаврова Г. В. Протонные композиционные электролиты на основе гидросульфатов щелочных металлов : дис... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2001. – 157 с.
35. Ponomareva V. G., Lavrova G. V. Influence of dispersed TiO_2 on protonic conductivity of CsHSO_4 // *Solid State Ionics*. – 1998. – V.106. – P. 137–141.
36. Ponomareva V. G., Shutova E. S. High-temperature behavior of CsH_2PO_4 and $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ composites // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178, № 7-10. – P. 729–734.
37. Chang M. R., Shahi K., Wagner Jr J. B. The Effect of Particle Size on the Electrical Conductivity of $\text{CuCl}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ Composites // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1984. – V. 131, № 5. – P. 1213.
38. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Изд-во АН СССР, 1959. – 460 с.
39. Kliewer K. L., Koehler J. S. Space charge in ionic crystals. I. General approach with application to NaCl . // *Physical Review*. – 1965. – V. 140, № 4A. – P. A1226–1240.
40. Kliewer K. L. Space charge in ionic crystals—III. Silver halides containing divalent cations // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27, № 4. – P. 705–717.

41. Kliewer K. L. Space charge in ionic crystals – IV. Interstitial-producing impurities in the silver halides. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1966. – V. 27, № 4. – P. 719-725.
42. Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е. Поверхностные явления в ионных кристаллах // *ФТТ*. – 1965. – Т. 7, № 1. – С. 62–74.
43. Лифшиц И. М., Косевич А. М., Гегузин Я. Е. Поверхностные явления и диффузионный механизм движения дефектов в ионных кристаллах // *Поверхностная диффузия и растекание* – 1969. – С. 243–263.
44. Maier J. Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution—I. Conductance enhancement in the system ionic conductor-‘inert’phase and application on AgCl:Al₂O₃ and AgCl:SiO₂ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1985. – V. 46, № 3. – P. 309–320.
45. Maier J. Enhancement of the Ionic Conductivity in Solid-Solid-Dispersions by Surface Induced Defects // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1984. – V. 88, № 11. – P. 1057–1062.
46. Maier J. Heterogeneous doping of silver bromide (AgBr:Al₂O₃) // *Materials research bulletin*. – 1985. – V. 20, № 4. – P. 383–392.
47. Maier J., Reichert B. Ionic Transport in Heterogeneously and Homogeneously Doped Thallium (I)-Chloride // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1986. – V. 90, № 8. – P. 666–670.
48. Jow T., Wagner J. B. The effect of dispersed alumina particles on the electrical conductivity of cuprous chloride // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1979. – V. 126, № 11. – P. 1963–1972.
49. Maier J. Defect chemistry and conductivity effects in heterogeneous solid electrolytes // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1987. – V. 134, № 6. – P. 1524–1535.
50. Maier J. Ionic conduction in space charge regions // *Progress in solid state chemistry*. – 1995. – V. 23, № 3. – P. 171–263.

51. Lavrova G. V., Shutova E. S., Ponomareva V. G. et al. Proton conductivity and interphase interaction in $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-SrZrO}_3$ composites // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – V. 49, № 7. – P. 718–724.
52. Mateyshina Y. G., Alekseev D. V., Khusnutdinov V. R. et al. Mechanochemical synthesis of inert component for composite solid electrolytes $\text{CsNO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 12. – P. 13–16.
53. Kim J. T., Lee T. H., Park K. Y. et al. Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 275. – P. 563–572.
54. Yao C., Meng J., Liu X. et al. Enhanced ionic conductivity in Gd-doped ceria and $(\text{Li/Na})_2\text{SO}_4$ composite electrolytes for solid oxide fuel cells // *Solid State Sciences*. – 2015. – V. 49. – P. 90–96.
55. Li T., Wang K., Yuan Y. et al. Interface dominated conductivity change in $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ composite electrolyte // *Solid State Ionics*. – 2019. – V. 331. – P. 12–17.
56. Raza R., Abbas G., Wang X. et al. Electrochemical study of the composite electrolyte based on samaria-doped ceria and containing yttria as a second phase // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. 188, № 1. – P. 58–63.
57. Singh P. Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized via glycine-nitrate method // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43, № 15. – P. 11692–11698.
58. Li B., Liu S., Liu X. et al. Electrical properties of SDC-BCY composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – V. 39, № 26. – P. 14376–14380.
59. Wang H., Zhang L., Liu X. et al. Electrochemical study on $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{-BaCe}_{0.83}\text{Y}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ composite electrolyte // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 632. – P. 686–694.
60. Łącz A., Pasierb P. Synthesis and properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}\text{-BaWO}_4$ composite protonic conductors // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2013. – V. 113, № 1. – P. 405–412.

61. Lacz A., Pasierb P. Electrical properties and chemical stability of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃-BaWO₄ composites synthesized by co-sintering and impregnation method // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 302. – P. 152–157.
62. Lacz A., Silarska K., Piecha I. et al. Structure, chemical stability and electrical properties of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} proton conductors impregnated with Ba₃(PO₄)₂ // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41, № 31. – P. 13726–13735.
63. Hei Y., Huang J., Wang C. et al. Novel doped barium cerate–carbonate composite electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cells // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – V. 39, № 26. – P. 14328–14333.
64. Xiong X., Lei X., Zhang C. et al. Synergetic proton conduction in BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-carbonate composite electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 279. – P. 66–71.
65. Zhang W., Yuan M., Wang H. et al. High-performance intermediate temperature fuel cells of new SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-α}-inorganic salt composite electrolytes // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 677. – P. 38–41.
66. Wang H., Liu J. Low temperature synthesis of novel SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-α}-chlorides composite electrolytes for intermediate temperature protonic ceramics fuel cells // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42, № 16. – P. 18136–18140.
67. Liu F., Dang J., Hou J. et al. Study on new BaCe_{0.7}In_{0.3}O_{3-δ}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} composite electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 639. – P. 252–258.
68. Park K. Y., Lee T. H., Jo S. et al. Electrical and physical properties of composite BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-d}-Nd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 336. – P. 437–446.
69. Huang X., Liu C., Lu Y. et al. Li-Garnet composite ceramic electrolyte and its solid-state Li-S battery // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 382. – P. 190–197.

70. Porotnikova N., Khrustov A., Farlenkov A. et al. Promising $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ – $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Composite Oxygen-Ionic Electrolytes: Interphase Phenomena // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – V. 14, № 4. – P. 6180–6193.
71. Нейман А. Я., Пестерева Н. Н., Шарафутдинов А. Р. и др. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\text{MeWO}_4 \cdot \text{WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba) // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 680–693.
72. Neiman A. Ya., Uvarov N. F., Pestereva N. N. Solid state surface and interface spreading: An experimental study // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 177. – P. 3361–3369.
73. Пестерева Н. Н., Жукова А. Ю, Нейман А. Я. Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпозитов $\{\text{MeWO}_4 \cdot x\text{WO}_3\}$ (Me= Sr, Ba) // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 11. – С. 1379–1386.
74. Нейман А. Я., Карапетян А. В., Пестерева Н. Н. Проводимость композитных материалов на основе $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 (Me = Sc, In) // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 66–77.
75. Neiman A. Ya, Pestereva N. N., Tsipis E. V. Surface diffusion, migration, and conjugated processes at heterophase interfaces between WO_3 and MeWO_4 (Me = Ca, Sr, Ba) // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2007. – V. 43. – P. 672–681.
76. Pestereva N. N., Safonova I. G. Nokhrin S. S. et al. Effect of MWO_4 (M = Ca, Sr, Ba) dispersion on the interfacial processes in $(+/-)\text{WO}_3|\text{MWO}_4|\text{WO}_3(-/+)$ cells and transport properties of metacomposite phases // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 55, № 6. – P. 940–946.
77. Нейман А. Я., Пестерева Н. Н., Чжоу Ю. и др. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $\text{Me}^{2+}\{\text{WO}_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $\text{M}^{3+}\{\text{WO}_4\}_3$ (Al, Sc, In) по данным метода тубандта // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 999–1012.
78. Neiman A. Ya., Konisheva E. Yu. Electrosurface transfer of WO_3 into CaWO_4 ceramics it // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 110, № 1-2. – P. 211–219.

79. Guseva A. F., Pestereva N. N., Vostrotina E. L. et al. Ionic Conductivity of Solid Solutions and Composites Based on $\text{Sm}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56, № 5. – P. 447–451.
80. Guseva A. F., Pestereva N. N., Lopatin D. A. et al. Transport processes on the $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Gd}$) interphase boundary // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – V. 93, № 3. – P. 555–560.
81. Belousov V. V. Grain boundary wetting in ceramic cuprates // Journal of materials science. – 2005. – V. 40, №. 9. – P. 2361–2365.
82. Fedorov S. V., Belousov V. V., Vorobiev A. V. Transport properties of $\text{BiVO}_4\text{--V}_2\text{O}_5$ liquid-channel grain-boundary structures // Journal of the Electrochemical Society. – 2008. – V. 155, №. 12. – P. F241.
83. Белоусов В. В., Федоров С. В. Ускоренный массоперенос с участием жидкой фазы в твердых телах // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, №. 1. – С. 44–64.
84. Lyskov N. V., Metlin Y. G., Belousov V. V. et al. Transport properties of $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$ ceramic composites // Solid State Ionics. – 2004. – V. 166, №. 1-2. – P. 207–212.
85. Belousov V. V., Fedorov S. V., Vorobiev A. V. The oxygen permeation of solid/melt composite $\text{BiVO}_4\text{--}10 \text{ wt}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ membrane // Journal of the Electrochemical Society. – 2011. – V. 158, №. 6. – P. B601.
86. Kul'bakin I., Belousov V., Fedorov S. et al. Solid/melt $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3$ composites as ion transport membranes for oxygen separation from air // Materials Letters. – 2012. – V. 67, №. 1. – P. 139–141.
87. Кульбакин, И. В., Федоров, С. В., Воробьев, А. В. и др. Транспортные свойства композитов $\text{ZrV}_2\text{O}_7\text{--V}_2\text{O}_5$ с жидкоканальной зернограничной структурой // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, №. 9. – С. 982–982.
88. Spesivtseva I. V., Kochetova N. A., Gorbunova E. M. et al. Solid solutions of $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$: Structural evolution and hydration processes // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 85, № 10. – P. 1689–1694.

89. Кочетова Н. А., Алябышева И. В., Анимица И. Е. Протонная проводимость твердых растворов $\text{Ba}_2(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51, № 9. – С. 994–994.
90. Христова М. О., Алябышева И. В. Фазовый состав и электрические свойства образцов Al-допированного индата бария // *Актуальные проблемы развития естественных наук*. – 2020. – С. 48–50.
91. Yamamura H., Hamazaki H., Kakinuma K. Order-disorder transition and electrical conductivity of the brownmillerite solid-solutions system $\text{Ba}_2(\text{In},\text{M})_2\text{O}_5$ (M=Ga, Al) // *J. Korean Phys. Soc.* – 1999. – V. 35. – P. 200–204.
92. Müller-Buschbaum H., Abed M. $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$: Ein weiterer Strukturtyp bei Ox-ometallaten der Formel $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_5$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1990. – V. 591, № 1. – P. 174–180.
93. Kalinina T. A., Lykova L. N., Kovba L. M. et al. Phase diagrams of BaO- In_2O_3 system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1983. – V. 28, № 2. – P. 466–470.
94. Yoshiasa A., Takeno S., Iishi K. $\text{Ba}_2\text{In}_6\text{O}_{13}$: a compound with distorted square pyramidal InO_5 coordination polyhedra // *Mineralogical Journal*. – 1992. – V. 16, № 1. – P. 40–48.
95. Abakumov A. M., Rossell M. D., Gutnikova O. Y. et al. Superspace description, crystal structures, and electric conductivity of the $\text{Ba}_4\text{In}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{13-x/2}$ solid solutions // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20, № 13. – P. 4457–4467.
96. Boukamp, B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical system // *Solid State Ionics*. 1986. – V. 20. – P. 31–44.
97. Fleig J., Maier J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model // *Journal of European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19. – P. 693–696.
98. Abrantes J. C., Labrincha J. A., Frade J. R. An alternative representation of impedance spectra of ceramics // *Materials Research Bulletin*. – 2000. – V. 35, № 5. – P. 727–740.

99. Vecherskii S. I., Tabatchikova S. N., Antonov B. D. et al. Electrical conductivity of $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) oxides // *Inorganic Materials*. – 2011. – V. 47, № 12. – P. 1356–1360.
100. Iwahara H., Uchida H., Maeda N. Studies on solid electrolyte gas cells with high-temperature-type proton conductor and oxide ion conductor // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 11, № 2. – P. 109–115.
101. Norby T. EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28. – P. 1586–1591.
102. Iwahara H. Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 52, № 1-3. – P. 99–104.
103. Dunyushkina L. A., Kuz'min A. V., Balakireva V. B. et al. Electrical conduction nature and phase transition in $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.5$) // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – V. 42, № 4. – P. 375–380.
104. Pérez-Coll D., Heras-Juaristi G., Fagg D. P. et al. Transport-number determination of a protonic ceramic electrolyte membrane via electrode-polarisation correction with the Gorelov method // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 245. – P. 445–455.
105. Горелов В. П., Балакирева В. Б., Кузьмин А. В. Парциальные проводимости в перовскитах $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0.03-0.20$) в окислительной атмосфере // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 1. – С. 14–20.
106. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. A32. – P. 751–767.
107. Yin J., Zou Z., Ye J. Photophysical and photocatalytic properties of $\text{MIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107, № 1. – P. 61–65.

108. Galasso F. S., Layden G. K., Flinchbaugh D. E. $Ba(B_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ ordered perovskite-type compounds, possible new laser host materials // *The Journal of Chemical Physics*. – 1966. – V. 44, № 7. – P. 2703–2707.

109. Андреев О. В., Русейкина А. В., Харитонов В. П. Использование треугольника Таммана, микроструктуры для определения нонвариантных точек в системе $Cu_2S-EuLaCuS_3$ // *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*. – 2009, № 6. – С. 257–262.

110. Baller F. Züchtung und Charakterisierung der Mischkristalle $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ und der Kristalle $Ba_2(In, Nb)O_6$ und $(Na, Bi)Ti_2O_6$. – Shaker, 1996.

111. Корона Д. В., Нейман А. Я., Анимица И. Е. и др. Влияние влажности на проводимость фазы $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и твердых растворов на ее основе // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, №5. – С. 622–628.

112. Animitsa I., Norby T., Marion S. et al. Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – P. 357–364.

113. Norby T., Ch. 11: Proton Conductivity in Perovskite Oxides // *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* // Springer, Boston, MA, 2009. – P. 217–241.

114. Yamazaki Y., Yang C. K., Haile S. M. Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium-doped barium zirconate // *Scripta Materialia*. – 2011. – V. 65, № 2. – P. 102–107.

115. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.

116. Кочетова Н. А., Анимица И. Е., Нейман А. Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 177–182.

117. Quarez E., Noirault S., Caldes M. T. et al. Water incorporation and proton conductivity in titanium substituted barium indate // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V.195. – P. 1136.

118. Анимица И. Е. Высокотемпературные протонные проводники на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки : дис. ... д-ра хим. наук / И. Е. Анимица ; Урал. Фед. Ун-т – УрФУ – Екатеринбург, 2011. – 303.

119. Rey J. F. Q., Ferreira F. F., Muccillo E. N. S. Primary particle size effect on phase transition in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179, № 21-26. – P. 1029–1031.

120. Lazic B., Kahlenberg V., Kaindl R. et al. On the symmetry of $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ –X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11, № 1. – P. 77–84.

121. Bielecki J., Parker S. F., Mazzei L. et al. Structure and dehydration mechanism of the proton conducting oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_x$ // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – Т. 4, № 4. – С. 1224–1232.

122. Sata N., Ishigame M., Shin S. Optical absorption spectra of acceptordoped SrZrO_3 and SrTiO_3 perovskite-type proton conductors // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86. – P. 629–632.

123. Анимица И. Е., Кочетова Н. А. Квазихимическое описание процессов дефектообразования в оксидах: учебное пособие. – 2019.

124. Jankovic J., Wilkinson D. P., Hui R. Proton conductivity and stability of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ in hydrogen containing atmospheres // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – V. 158, № 1. – P. B61.

125. Lacz A., Pasierb P. Reaction mechanism in solid $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ –liquid BaWO_4 system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 723. – P. 288–294.

126. Lee J. S., Adams S., Maier J. Transport and Phase Transition Characteristics in $\text{AgI}:\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Electrolytes Evidence for a Highly Conducting 7-Layer AgI Polytype // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – V. 147, №. 6. – P. 2407.

127. Koteneva E. A., Pestereva N. N., Astapova, D. V. et al. Transport properties of $\text{SrMoO}_4/\text{MoO}_3$ composites // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – V. 53, №. 2. – P. 187–195.