

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Матвеев Егор Станиславович

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

1.4.15. Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: **Анимица Ирина Евгеньевна**  
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Красненко Татьяна Илларионовна**, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем

**Коньшева Елена Юрьевна**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории статистики и кинетики процессов

**Лысков Николай Викторович**, кандидат химических наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (г. Черноголовка), ведущий научный сотрудник лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств отдела функциональных материалов для химических источников энергии

Защита состоится 29 июня 2023 года в 14.00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4699>

Автореферат разослан «    » мая 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда  
Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 индот бария  $Ba_2In_2O_5$  [2–3] со структурой браунмиллерита, электропроводность которого 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  $Ba_2In_2O_5$  при температурах  $>925$  °С. Интерес представляет стабилизация высокопроводящей модификации  $Ba_2In_2O_5$  к более низким температурам. Широко описанный спектр физико-химических свойств и подходов к оптимизации электропроводности  $Ba_2In_2O_5$  определяет его в качестве удобного модельного объекта для исследования влияния различных методов допирования на протонный транспорт.

В настоящее время оптимизация электрических свойств  $Ba_2In_2O_5$  достигается с помощью использования двух принципиально различных подходов. Наиболее изученным является метод гомогенного допирования с изо- и/или гетеровалентным замещением по катионной [4–5] или анионной [6] подрешетке, при котором формируются твердые растворы. Другой подход – метод гетерогенного допирования, при его использовании увеличение электропроводности электролитов достигает 100–1000 раз [8], что обуславливает перспективность его применения и, соответственно, практическую значимость. Использование метода гетерогенного допирования подразумевает формирование композиционных материалов на основе электролитических матриц. При этом класс композиционных электролитов «сложный оксид–сложный оксид» представлен ограниченным количеством литературных источников [7]. Фундаментальный интерес обуславливает расширение систематических исследований комплекса физико-химических свойств сложнооксидных композиционных систем. Данная работа посвящена изучению влияния метода гетерогенного допирования на электрические свойства индота бария  $Ba_2In_2O_5$  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 [7] изучены композиционные электролиты на основе индата бария  $Ba_2In_2O_5$  в квазибинарной эвтектической системе, дано объяснение природы возникновения композиционного эффекта проводимости. В работе [8] получены первичные данные по электропроводности композиционных эвтектических электролитов с добавкой  $Ba_2InNbO_6$ , при этом эффект увеличения их электрической проводимости не раскрывается. Настоящая работа посвящена исследованию свойств композиционных систем на основе  $Ba_2In_2O_5$  и направлена на комплексное изучение эффективности метода гетерогенного допирования на транспортные свойства индата бария  $Ba_2In_2O_5$  и твердых растворов на его основе с различными гетерогенными допантами.

### Цель работы

Установить закономерности влияния гетерогенного допанта на электрические свойства индата бария  $Ba_2In_2O_5$  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  $Ba_2In_2O_5$ ,  $Ba_2InNbO_6$ ,  $Ba_2InAlO_5$ ,  $Ba_4In_6O_{13}$ ; получение композиционных образцов в системах  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InNbO_6$ ,  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InAlO_5$  и  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_4In_6O_{13}$  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 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  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InNbO_6$  с помощью математических моделей.

### Научная новизна

Впервые изучены электрические свойства индивидуальных фаз  $Ba_2InNbO_6$ ,  $Ba_2InAlO_5$ ,  $Ba_4In_6O_{13}$  и установлена природа доминирующего типа проводимости, произведена дифференциация общей проводимости на парциальные вклады.

Для систем  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InNbO_6$ ,  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InAlO_5$  впервые установлена температура эвтектики и построен фрагмент диаграммы состояния.

Изучены электрические свойства композиционных образцов  $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ ,  $(1-z)Ba_2In_{1.57}Al_{0.43}O_5 \cdot zBa_2InAlO_5$  и  $(1-z)Ba_2In_2O_5 \cdot zBa_4In_6O_{13}$  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  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InNbO_6$  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  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  ( $x=0.00-1.00$ ),  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  ( $z=0.00-1.00$ ) и  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  ( $z=0.00-1.00$ ) в интервале температур 200 – 900 °С, парциального давления кислорода  $10^{-16}-0.21$  атм, парциального давления паров воды  $3 \cdot 10^{-5}-0.02$  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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна, обсуждены теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования.

**В первой главе** проведен обзор и анализ литературных данных по композиционным электролитам типа «ионный проводник–изолятор». Показана ограниченность сведений по композиционным (эвтектическим) протонным электролитам на основе сложнооксидных систем.

**Во второй главе** представлены используемые в работе экспериментальные методики. Индивидуальные фазы синтезированы по твердофазной технологии, Ba<sub>2</sub>InNbO<sub>6</sub> также синтезирован растворным методом. Приготовление композиционных образцов проводили в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.

Приготовление композиционных образцов:		
I	Метод <i>in situ</i> : одновременный твердофазный синтез исходных фаз в одной реакционной смеси	Метод <b>механического смешения</b> : 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 1 – Схема приготовления композиционных образцов

Фазовый состав образцов подтверждали методом порошковой рентгеновской дифракции с помощью дифрактометров D8 Advance (Bruker, Германия) и EQUINOX 3000 (Thermo Scientific, США). Морфологию образцов аттестовывали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронных микроскопов Evo LS10 (Carl Zeiss NTS, Германия), JEOL JSM-6390LA (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 (JEOL, Япония), Sigma VP (Carl Zeiss, Германия) и VEGA3 (TESCAN, Чехия), Live Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments). Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания.

Термические свойства были изучены методом термогравиметрического анализа с помощью термоанализатора 409 PC analyzer (Netzsch, Германия) и термогравиметрических весов Pyris 1 TGA (Perkin Elmer, США).

Локальная структура и формы кислородно-водородных групп были определены с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания на спектрометре Alpha 300 AR (WiTec, Германия) и методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) с приставкой Smart Diffuse Reflectance.

Электрические свойства были изучены методом импедансной спектроскопии импедансметром Elns Z-1000P (ООО «Элинс», Россия) в частотном диапазоне 1–10<sup>6</sup> Гц при варьировании температуры, парциального давления паров воды и кислорода. Ионные числа переноса электролитов были определены методом ЭДС при градиенте *p*O<sub>2</sub> и/или *p*H<sub>2</sub>O. Значения *p*H<sub>2</sub>O фиксировали датчиком влажности ННН-4000 (Honeywell, США). Интервал *p*H<sub>2</sub>O=0.02–3·10<sup>-5</sup> атм, границы интервала далее обозначаются как сухая (*p*H<sub>2</sub>O=0.02 атм) и влажная (*p*H<sub>2</sub>O=3·10<sup>-5</sup> атм) атмосфера.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег. № 2968), поддержанным министерством науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677).

**В третьей главе** рассматриваются свойства образцов на основе индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  при гетерогенном допировании  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ .

*Физико-химические свойства индивидуальных фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$*

Структурные особенности индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5[\text{V}_\text{O}]_1$  (1/6 вакантных кислородных позиций) обуславливают поведение его электропроводности, которая при повышении температуры возрастает скачкообразно из-за фазового перехода порядок-беспорядок. Структурный переход сопровождается повышением симметрии ромбическая  $\rightarrow$  тетрагональная (930 °C)  $\rightarrow$  кубическая (1024 °C) (см. рисунок 2а). Наличие вакансий в кислородной подрешетке  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  обуславливает инкорпорирование до 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу, при этом происходит формирование протонных дефектов и протонной проводимости во влажном воздухе (см. рисунок 2б).

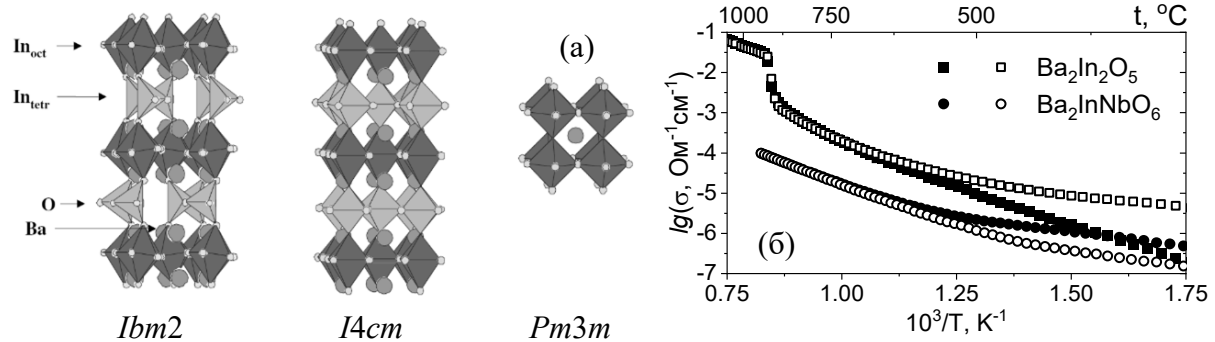


Рисунок 2 – Модификации структуры  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  [5] (а) и политермы электропроводности  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (б) в сухом (закр.симв.) и влажном (откр.симв.) воздухе

Фаза  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  характеризуется кубической симметрией с пр. гр. *Pm3m*,  $a=4.139(5)$  Å. Проводимость  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  смешанная дырочно-ионная (см. рисунок 3): доля ионной проводимости с понижением температуры возрастает и при 500 °C в сухой атмосфере ионное число переноса достигает 0.5. Формирование протонной проводимости во влажной атмосфере обусловлено наличием вакантных кислородных позиций, как результат перераспределения катионов по А- и В-подрешеткам. Вклад переноса протонов увеличивается с понижением температуры и при 500 °C этот вклад доминирует (см. рисунок 3б). Фаза характеризуется незначительной степенью гидратации – 0.02 моль на формульную единицу.

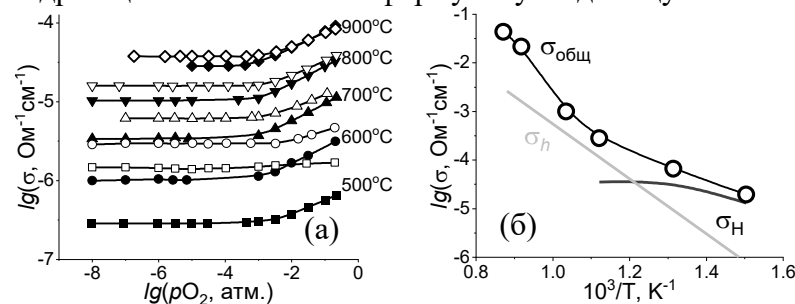


Рисунок 3 – Изотермы электропроводности от  $p_{\text{O}_2}$  (а), общая и парциальные проводимости (б) для  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  в сухом (закр.симв.) и влажном (откр.симв.) воздухе

На основе результатов термического анализа установлено, что в квазибинарной системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  формируется эвтектика состава 75.4 мол.%  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ·24.6 мол.%  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  ( $t_{\text{эвт}}=1355$  °C).

*Физико-химические свойства системы  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$*

Методом РФА установлено, что при получении образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  методом *in situ* происходит:

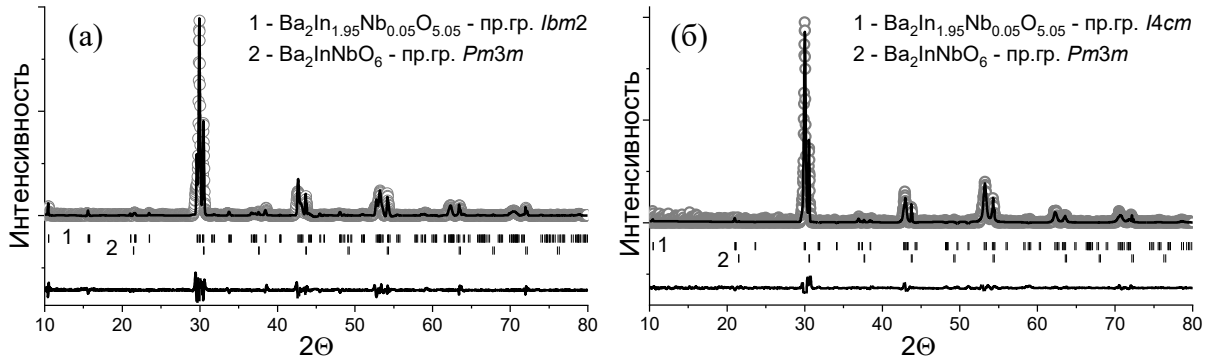
1) образование твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{5+y}$  в узкой области  $0 \leq y \leq 0.05$  (граничный состав  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ ), имеющих ромбическую симметрию (пр. гр. *Ibm2*). В таблице 1 приведены параметры элементарной ячейки, уточненные методом бесструктурного полнопрофильного анализа, для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ .



Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек для образцов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ 

Образец	$t_{\text{обр}}$	$\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{5+y}$				$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	
		пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	пр.гр.	$a, \text{Å}$
$x=0.00$	1300 °C	<i>Ibm2</i>	6.079(5)	16.744(6)	5.950(2)	–	–
$x=0.02$   $y=0.02$	1300 °C	<i>Ibm2</i>	6.040(5)	16.835(7)	5.955(3)	–	–
$x=0.05$   $y=0.05$	1300 °C	<i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.860(7)	5.960(2)	–	–
$x=0.07$   $z=0.02$	1300 °C	<i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.862(2)	5.959(8)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.08$   $z=0.03$	1300 °C	<i>Ibm2</i>	6.025(9)	16.859(3)	5.960(2)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.20$   $z=0.15$	1300 °C	<i>Ibm2</i>	6.026(1)	16.859(5)	5.958(5)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.30$   $z=0.25$	1300 °C	<i>Ibm2</i>	6.025(7)	16.859(6)	5.960(1)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.07$   $z=0.02$	1400 °C	<i>Ibm2</i>	6.025(3)	16.862(7)	5.960(1)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.20$   $z=0.15$	1400 °C	<i>I4cm</i>	5.949(9)	5.949(9)	16.899(5)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)
$x=0.30$   $z=0.25$	1400 °C	<i>I4cm</i>	5.947(3)	5.947(3)	16.901(7)	<i>Pm3m</i>	4.145(4)

2) образование двухфазной области при  $x > 0.05$  (композиционные эвтектические образцы состава  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot z\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ). Все композиционные образцы с  $t_{\text{обр}}=1300 \text{ °C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}$ ) содержат основную фазу с ромбической симметрией (пр. гр. *Ibm2*) и кубическую фазу допанта  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (пр. гр. *Pm3m*). При  $t_{\text{обр}}=1400 \text{ °C}$  (выше  $t_{\text{эвт}}$ ) для образцов с  $x \geq 0.20$  симметрия базовой фазы меняется на тетрагональную (пр.гр. *I4cm*): происходит стабилизация высокосимметричной модификации с разупорядоченными кислородно-ионными вакансиями. На рисунке 4 представлен пример обработки рентгенограмм для образца  $x=0.30$  с  $t_{\text{обр}}$  ниже ( $1300 \text{ °C}$ ) и выше ( $1400 \text{ °C}$ )  $t_{\text{эвт}}=1355 \text{ °C}$ .

Рисунок 4 – Пример обработки рентгенограмм ( $x=0.30$ ) с  $t_{\text{обр}}=1300 \text{ °C}$  (а) и  $1400 \text{ °C}$  (б)

По данным ТГ-анализа все образцы диссоциативно инкорпорируют  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рисунок 5). Граничный твердый раствор ( $x=0.05$ ) интеркалирует 0.95 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу. Для композиционных образцов количество внедряемой воды пропорционально содержанию основной фазы. Концентрация протонов линейно зависит от  $p\text{H}_2\text{O}$ , тангенс угла наклона зависимости  $\lg C_{\text{H}^+} - f(\lg p\text{H}_2\text{O})$  составляет  $\sim 1/3$ , что согласуется с данными для других фаз со структурными вакансиями кислорода и определяется квазихимическим уравнением:



где  $\text{V}_\text{O}^\times$  – структурная вакансия кислорода;  $\text{O}_\text{O}^\times$  – кислород в регулярной позиции;  $\text{O}_\text{i}''$  – кислород на месте структурной вакансии;  $(\text{OH})_\text{O}^\bullet$  – протон, локализованный на ионе кислорода.

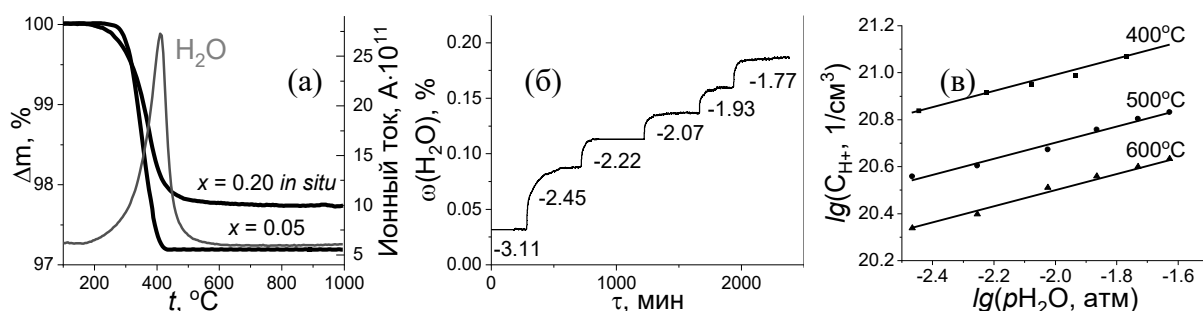


Рисунок 5 – ТГ-кривые и масс-спектр ( $H_2O$ ) (а), релаксационные зависимости содержания воды в образце при стадийном увеличении  $p_{H_2O}$  (значения приведены в поле рисунка) при 400 °С (б) и концентрация протонов  $C_{H^+}$  в зависимости от  $p_{H_2O}$  (в) для образца  $x=0.30$

Методом импедансной спектроскопии изучена общая электропроводность образцов  $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$  на воздухе с различной влажностью (см. рисунок 6).

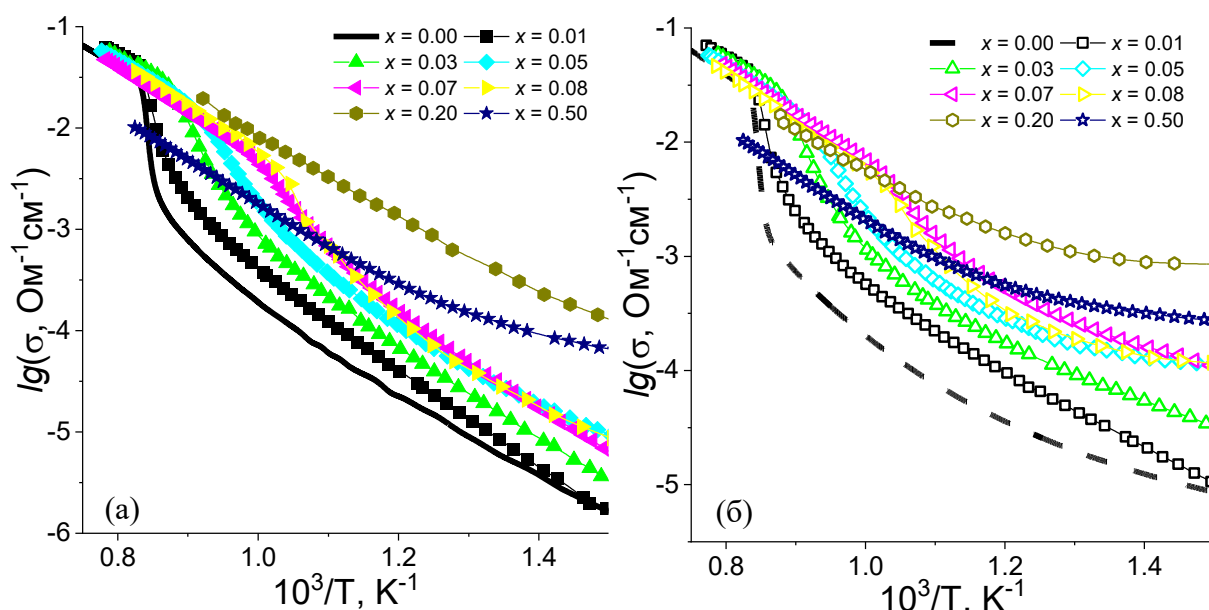


Рисунок 6 – Политермы электропроводности образцов  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InNbO_6$  с  $t_{\text{обп}}=1400$  °С в сухом (закр.симв.) и влажном (откр.симв.) воздухе

Введение добавки  $Ba_2InNbO_6$  приводит к повышению электропроводности образцов (см. рисунок 6), при этом происходит снижение температуры структурного перехода, то есть, расширение высокотемпературного интервала существования тетрагональной модификации; для образцов  $x \geq 0.2$  с  $t_{\text{обп}}=1400$  °С скачков или перегибов на температурной зависимости электропроводности не наблюдается.

Таким образом, для композиционных образцов в системе  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InNbO_6$  установлен композиционный эффект (КЭ) проводимости как в сухой, так и во влажной атмосфере (см. рисунок 7). Обработка керамики при  $t_{\text{обп}}=1400$  °С (выше  $t_{\text{эвт}}$ ) приводит к выраженному эффекту увеличения проводимости (2 порядка величины при 400 °С в сравнении с  $Ba_2In_2O_5$ ) вследствие стабилизации высокопроводящей тетрагональной модификации. Для образцов с  $t_{\text{обп}}=1300$  °С с ромбической симметрией основной фазы эффект увеличения проводимости также наблюдается, но менее выраженный: в сравнении с  $Ba_2In_2O_5$  при 400 °С в сухой атмосфере эффект достигает 3/4 порядка величины, во влажной атмосфере ~1 порядок. Увеличение проводимости для твердых растворов  $Ba_2In_{2-y}Nb_yO_{5+y}$  ( $y \leq 0.05$ , пр.гр. *Ibm2*) достигает ~1/2 порядка, что является результатом снижения концентрации  $[V_O]$ , происходит их частичное статистическое

распределение. Таким образом, высокотемпературная термообработка композиционных образцов приводит к стабилизации высокодефектных состояний, близких по структуре к разупорядоченной высокопроводящей фазе, что подтверждается смещением температуры и сглаживанием скачка проводимости.

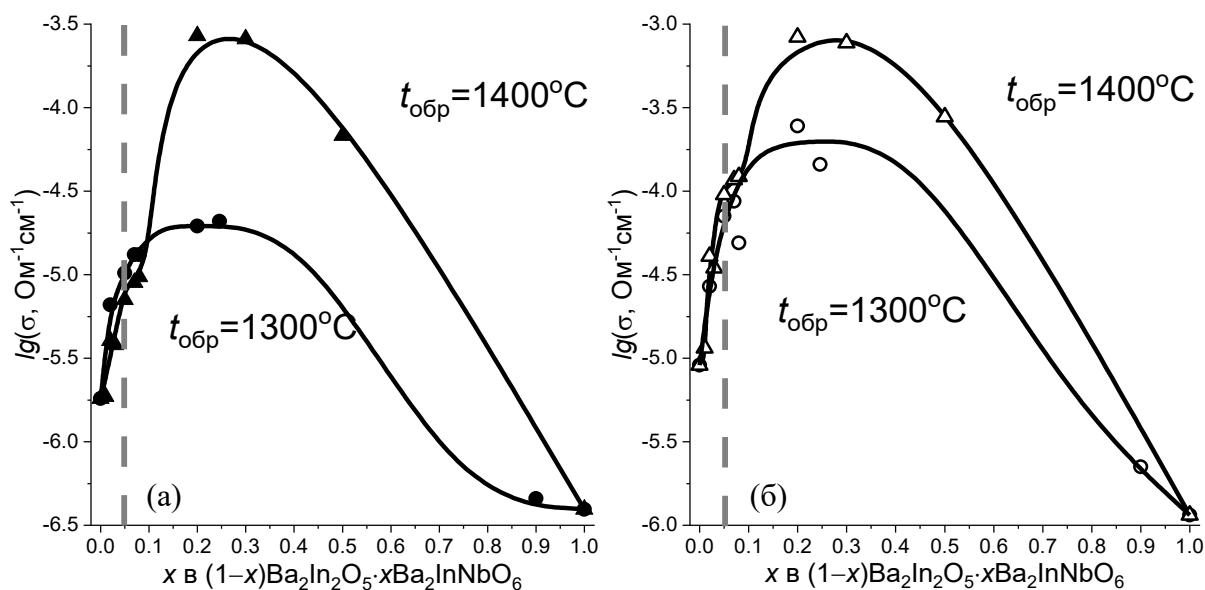


Рисунок 7 – Концентрационная зависимость электропроводности образцов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  в сухом (а) и влажном (б) воздухе при 400 °С. Пунктирной линией показана граница твердых растворов

Изучение морфологии композиционных образцов показало, что обработка выше эвтектической температуры приводит к формированию особой микроструктуры (см. рисунок 8), как результат кристаллизации эвтектического расплава: крупные зерна основной фазы содержат высокодисперсные включения дендритной формы, при увеличении количества гетерогенного допанта вид включений меняется: наблюдаются мелкие кристаллиты полусферической формы размером 20–50 нм. Очевидно, формирование кристаллитов эвтектики субмикронного размера, приводит к увеличению границ контакта кристаллизующихся фаз, что соответственно, способствует образованию разупорядоченных поверхностных состояний и стабилизации высокопроводящих модификаций.

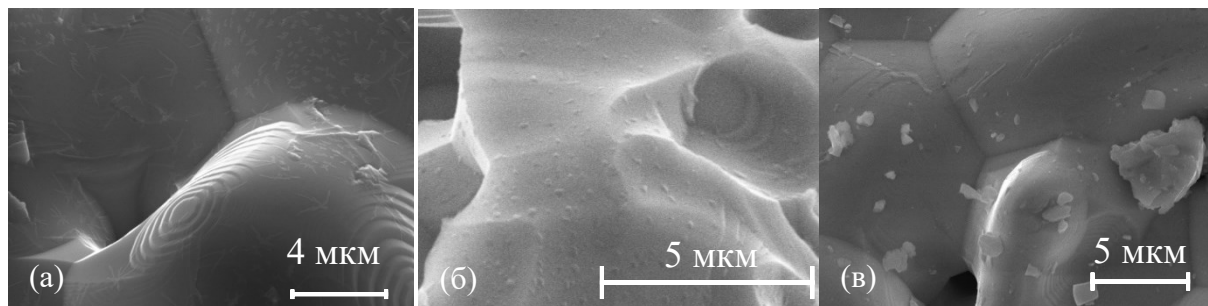


Рисунок 8 – СЭМ-изображение скола керамического образца  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$   $x=0.07$  *in situ* с 1400 °С (а), для образца  $x=0.30$  с  $t_{\text{обр}}=1400$  °С (б) и образца  $x=0.07$  *in situ* с 1300 °С (в)

На рисунке 8в также представлено изображение микроструктуры скола керамики композиционного образца ( $x=0.05$ ,  $z=0.02$ ) *in situ* после обработки при 1300 °С. В этом случае образец характеризуется неоднородностью: содержит крупные спеченные зерна основной фазы и агломерированные включения фазы добавки  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  с неоднородным распределением.

Природа проводимости образцов установлена при изучении электропроводности от  $pO_2$  и  $pH_2O$ , проведен расчет парциальных проводимостей в соответствии с уравнением:  $\sigma^{вл} = \sigma_O + \sigma_H + \sigma_h$ . Композиционные образцы в сухой и влажной атмосфере проявляют преимущественно ионный вклад проводимости, это подтверждается наличием широкого плато зависимостей  $lg\sigma - f(lgpO_2)$  и малым положительным наклоном в окислительных условиях (см. рисунок 9а): в температурном интервале 400–900 °С расчетные кислородно-ионные числа переноса составили  $>0.8$ ; протонная проводимость доминирует ниже 400 °С (см. рисунок 10а).

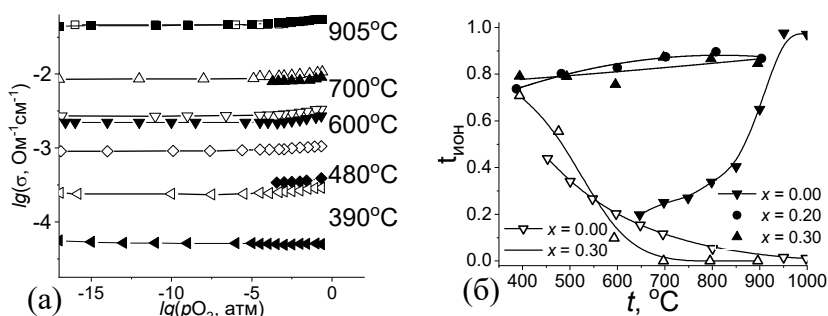


Рисунок 9 – Изотермы электропроводности от  $pO_2$  для образца  $x=0.20$  (а) и политермы рассчитанных суммарных ионных чисел переноса (б) для композитов в системе  $Ba_2In_2O_5 - Ba_2InNbO_6$

Зависимости  $lg\sigma - lg(pH_2O)$  линейны при 400–500 °С (см. рисунок 10б). Значения электропроводности образцов стабильны при выдержке на заданном  $pH_2O$  и обратимы при достаточно малом времени отклика (см. рисунок 10в). Показана перспективность использования изученных композиционных электролитов в качестве функциональных материалов для пароводяного сенсора резистивного типа при 400–500 °С.

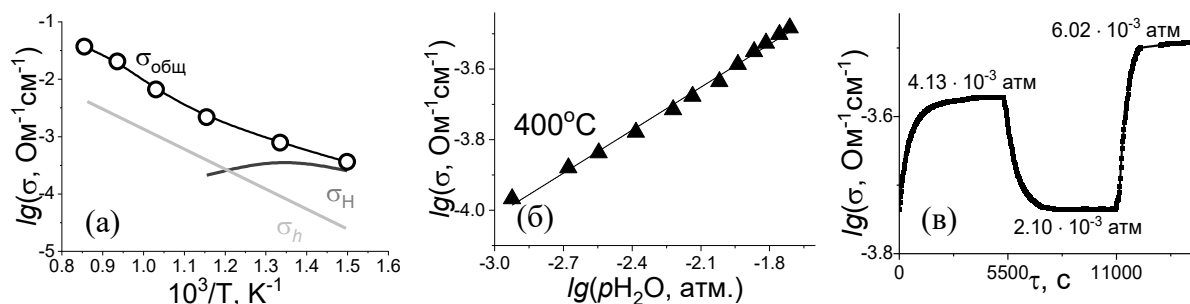


Рисунок 10 – Политермы общей и парциальных проводимостей (а), зависимость общей электропроводности от  $pH_2O$  (б) и релаксационные зависимости электропроводности при увеличении/уменьшении  $pH_2O$  при 400 °С (в) для образца с  $x=0.20$

Проведен расчет проводимости композиционных образцов (см. рисунок 11) по: 1) уравнению смешения (модель I) для композиционных систем «МХ – А»:

$$\sigma = (1 - f)\sigma_1 + f\sigma_2, \quad (2)$$

где  $f$  – объемная доля добавки;  $\sigma_1, \sigma_2$  – электропроводность МХ и А, соответственно.

2) уравнению смешения с учетом изменения микроструктуры композитов (II модель):

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s)\sigma_1^{\alpha(f)} + f_s\sigma_s^{\alpha(f)} + f\sigma_2^{\alpha(f)}, \quad (3)$$

где  $f_s$  и  $\sigma_s$  – объемная доля и электропроводность поверхностного слоя, соответственно.

3) уравнению смешения с учетом появления только поверхностного высокопроводящего слоя (при  $\alpha=1$  уравнение 2 приобретает вид III модели):

$$\sigma = (1 - f - f_s)\sigma_1 + f_s\sigma_s + f\sigma_2 \quad (4)$$

Наиболее удовлетворительное описание концентрационной зависимости достигается при использовании модели II, что подтверждается экспериментом настоящей работы.

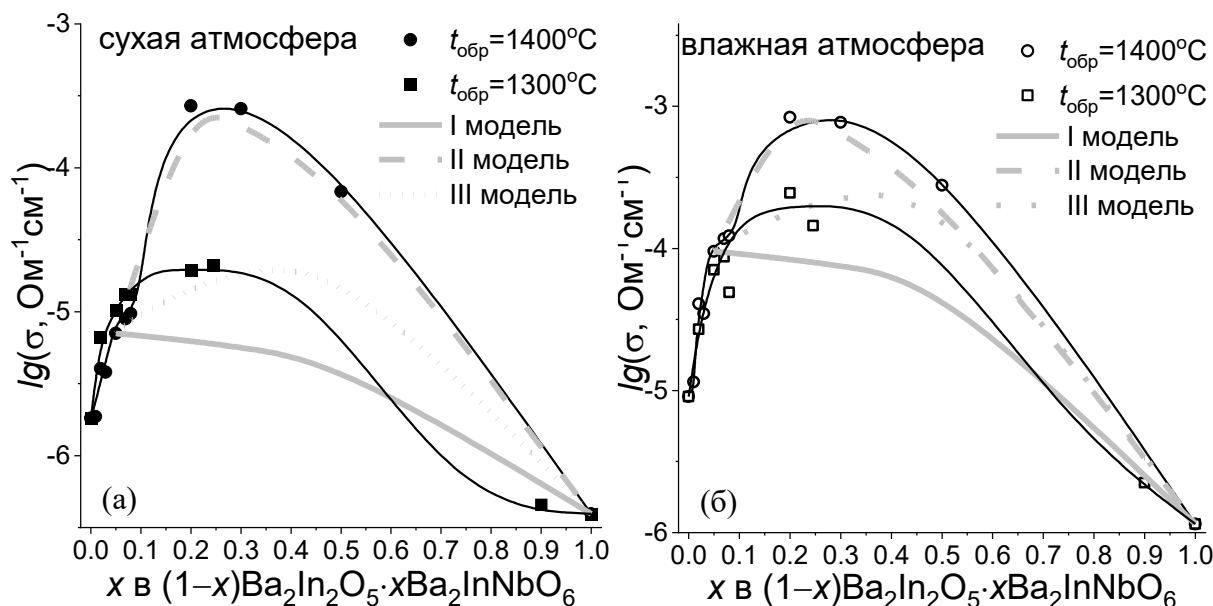


Рисунок 11 – Сопоставление экспериментальных (символы) и рассчитанных (линии) концентрационных зависимостей электропроводности для композитов при 400 °С

Данные общей электропроводности для композиционных образцов, полученных по твердофазной технологии методом *in situ*, совпадают с данными для композитов, полученных методом смешения из исходных фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , где  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  получен по твердофазной технологии (тт). Изменение предыстории синтеза гетерогенного допанта  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  на растворную технологию (тр) приводит к снижению эффекта роста электропроводности композиционных образцов. Данные по электропроводности представлены на рисунке 12а. Использование растворного метода синтеза приводит к активации процессов спекания и росту зерен (см. рисунок 12б), соответственно, доля поверхностных эффектов, ответственных за формирование высокодефектных (высокопроводящих) состояний снижается, и такие образцы проявляют меньшую проводимость.

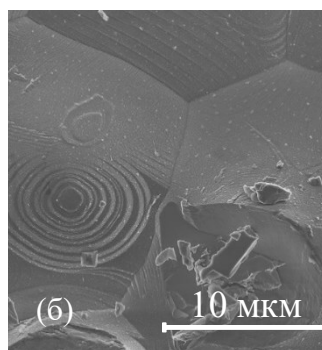
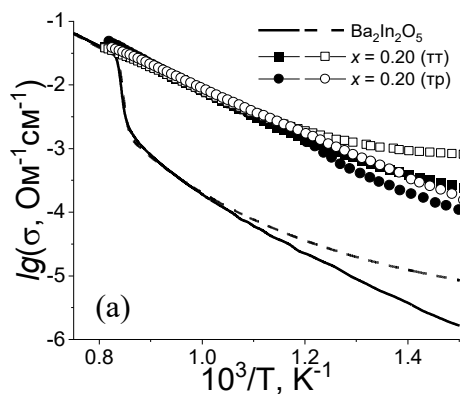


Рисунок 12 – Температурные зависимости электропроводности для образца  $x=0.20$  с различной предысторией синтеза  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  в сравнении с данными для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (а) и СЭМ-изображение скола керамики для образца  $x=0.20$  с полученным растворным методом  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

Для композиционных образцов установлен эффект увеличения химической стабильности во влажном  $\text{CO}_2$ . Введение  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  приводит к возникновению кинетических затруднений при химической деградации базовой фазы в объеме композита.

Таким образом, в системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  наблюдается композиционный эффект проводимости из-за формирования особой микроструктуры композитов в результате кристаллизации эвтектического расплава, и, соответственно, возможности стабилизации высокотемпературных модификаций базовой матрицы. Морфология гетерогенного допанта влияет на величину композиционного эффекта: определяет состояние и относительную долю кристаллических разупорядоченных фаз, кроме того, позволяет повысить величину и долю ионного переноса.

В четвертой главе рассматриваются свойства образцов на основе индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  при гетерогенном допировании  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ .

*Физико-химические свойства фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$*

При изучении фазовых равновесий в системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  установлено формирование твердых растворов  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_5$  с широкой областью гомогенности  $0 \leq y \leq 0.43$ . При увеличении содержания  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  наблюдается двухфазная область  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ . В настоящей работе подтвержден эвтектический характер квазибинарной системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  ( $t_{\text{эвт}}=1255$  °C).

Твердый раствор  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$  и фаза  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  описываются тетрагональной симметрией с пр.гр.  $P4/mmm$ . То есть, для твердого раствора при замещении  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$  вакансии кислорода находятся в частично статистическом расположении. В таблице 2 приведены параметры элементарных ячеек, уточненные методом бесструктурного полнопрофильного анализа, для образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ .

Таблица 2 – Параметры элементарных ячеек для образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

Образец	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$				$\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$			
	пр.гр.	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	пр.гр.	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å
$z=0.00$	$P4/mmm$	4.218(6)	4.218(6)	8.350(6)	$P4/mmm$	–	–	–
$z=0.12$	$P4/mmm$	4.198(9)	4.198(9)	8.276(8)	$P4/mmm$	4.230(9)	4.230(9)	7.729(3)
$z=1.00$	$P4/mmm$	–	–	–	$P4/mmm$	4.238(5)	4.238(5)	7.768(4)

По данным ТГ-анализа все образцы диссоциативно инкорпорируют  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рисунок 13).  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$  внедряет 0.49 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу. Для  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  степень гидратации мала: 0.12 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу.

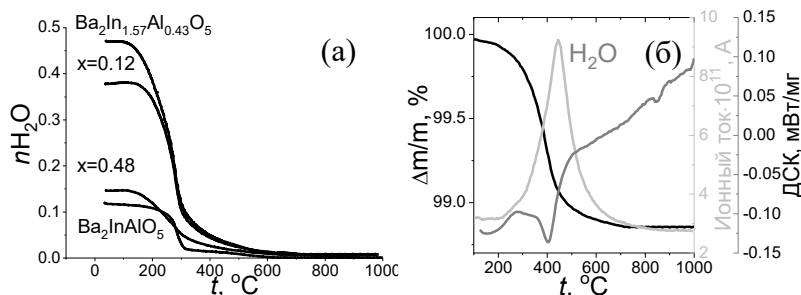


Рисунок 13 – ТГ-кривые, полученные в режиме охлаждения (а) и ТГ-кривая с данными масс-спектра ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и ДСК-сигнала, полученная при нагреве гидратированного образца с  $z=0.12$  (б)

Вид температурных зависимостей общей электропроводности для  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  отличается от  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (см. рисунок 14а). Для  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$  наблюдается незначительный перегиб зависимости (переход кубическая  $\leftrightarrow$  тетрагональная модификация), для  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  – полное исчезновение скачка проводимости. Изовалентное допирование  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+}$  приводит к расширению интервала существования тетрагональной модификации. Общую электропроводность фаз на воздухе можно охарактеризовать как смешанную: ионную (в сухой кислородно-ионную, во влажной с протонным вкладом) и электронную ( $p$ -типа). Для  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  вклад электронной проводимости высок: суммарное ионное число при 600 °C во влажной атмосфере достигает значения 0.5, кажущееся протонное число переноса  $\sim 0.35$  (см. рисунок 14б).

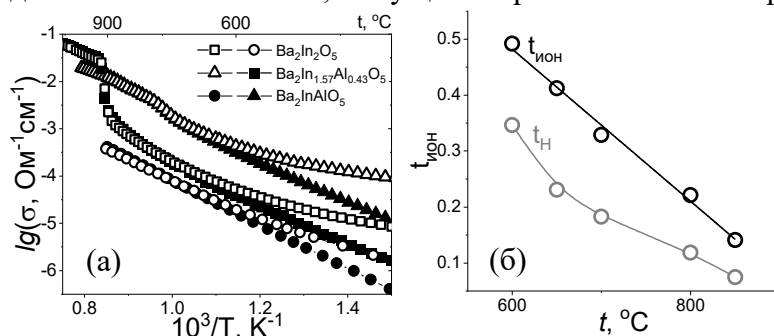


Рисунок 14 – Политермы общей электропроводности (а) и политермы экспериментальных значений ионных чисел переноса (б) во влажной атмосфере для  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , измеренные методом ЭДС

Физико-химические свойства системы  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$

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  $t_{\text{обр}}=1220^\circ\text{C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}$ ) и  $t_{\text{обр}}=1270^\circ\text{C}$  (выше  $t_{\text{эвт}}$ ) подтверждено наличие двух фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  (пр.гр.  $P4/mmm$ ), стабилизации кубической (высокотемпературной) модификации, согласно РФА, не происходит (см. рисунок 15).

Для композиционных образцов наблюдается снижение количества инкорпорируемой воды при увеличении содержания  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  (см. рисунок 13).

Полимеры общей электропроводности на воздухе различной влажности для образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  представлены на рисунке 16а. Для композиционных образцов с  $t_{\text{обр}}=1270^\circ\text{C}$  (выше  $t_{\text{эвт}}$ ) наблюдается повышение общей электропроводности при температурах  $<600^\circ\text{C}$  по сравнению с проводимостью исходных фаз (см. рисунок 16б). КЭ проводимости в сравнении с  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  при  $500^\circ\text{C}$  достигает 1.25 порядка величины общей и 1.6 порядка величины ионной проводимости. Для образцов с  $t_{\text{обр}}=1220^\circ\text{C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}$ ) роста проводимости не наблюдается.

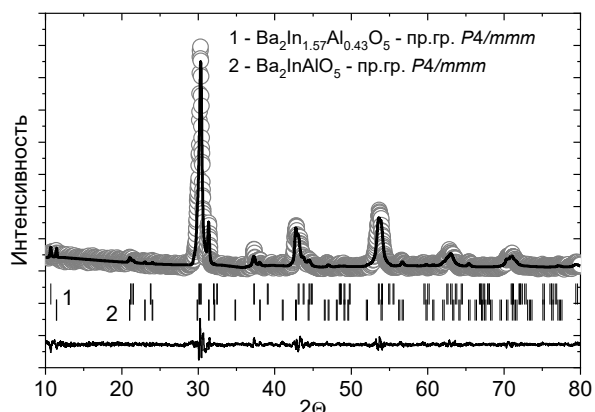


Рисунок 15 – Рентгенограмма образца с  $z=0.30$ , обработанная по бесструктурной модели

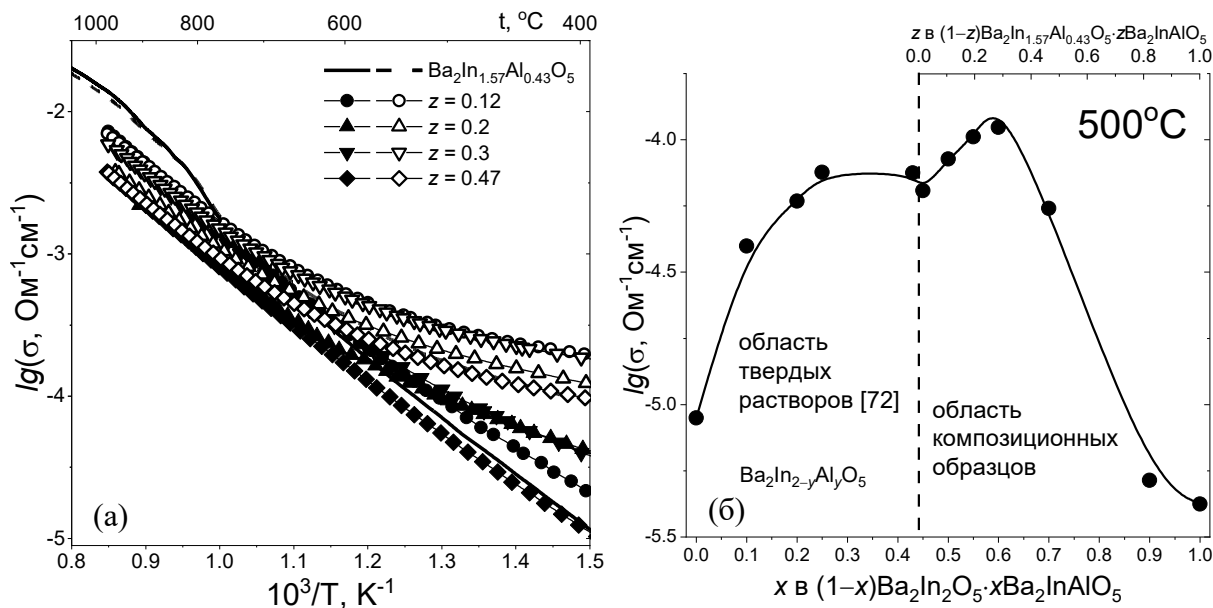


Рисунок 16 – Зависимости электропроводности от температуры (а) и концентрации (б) для образцов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  в сухом (закр.симв.) и влажном (откр.симв.) воздухе

Для образца с  $z=0.12$  с  $t_{\text{обр}}=1270^\circ\text{C}$  (выше  $t_{\text{эвт}}$ ) наблюдается образование особой микроструктуры (см. рисунок 17а). Крупные зерна матричной фазы покрыты слоем нанокристаллитов. Появление нанометровых кристаллитов обусловлено эвтектическим характером плавления системы  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  и  $t_{\text{обр}} > t_{\text{эвт}}$ . Появление этого слоя вносит дополнительный вклад в разупорядочение межзеренного пространства, увеличивает долю высокопроводящих путей миграции. На СЭМ-изображениях образца с  $t_{\text{обр}}=1220^\circ\text{C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}$ ) визуально можно идентифицировать две фазы – базовую (зерна  $\sim 5$ - $10$  мкм) и фазу добавки (мелкие зерна  $\sim 1$  мкм) (см. рисунок 17б).

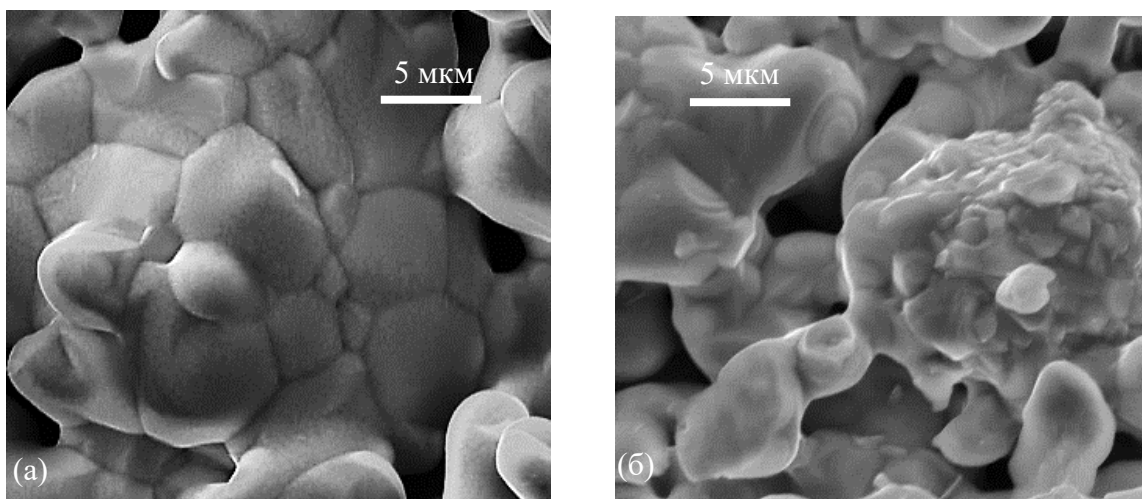


Рисунок 17 – СЭМ-изображения скола таблетки образца  $0.88\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5 \cdot 0.12\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$  с  $t_{\text{обр}} = 1270^\circ\text{C}$  (а) и при  $t_{\text{обр}} = 1220^\circ\text{C}$  (б)

Природа проводимости композиционных образцов является смешанной ионно-дырочной (см. рисунок 18). Методом ЭДС для образца с  $x=0.30$  определены ионные числа переноса во влажной атмосфере. Суммарное ионное число переноса во влажной атмосфере при  $600^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 0.85$ , кажущееся протонное число при  $650^\circ\text{C}$  достигает значения  $0.35$ . Общую электропроводность композиционного образца с  $x=0.30$  во влажной атмосфере можно охарактеризовать как смешанную: ионную (суммарную кислородно-ионную и протонную) и электронную ( $p$ -типа). Ниже  $600^\circ\text{C}$  доминирует ионная проводимость.

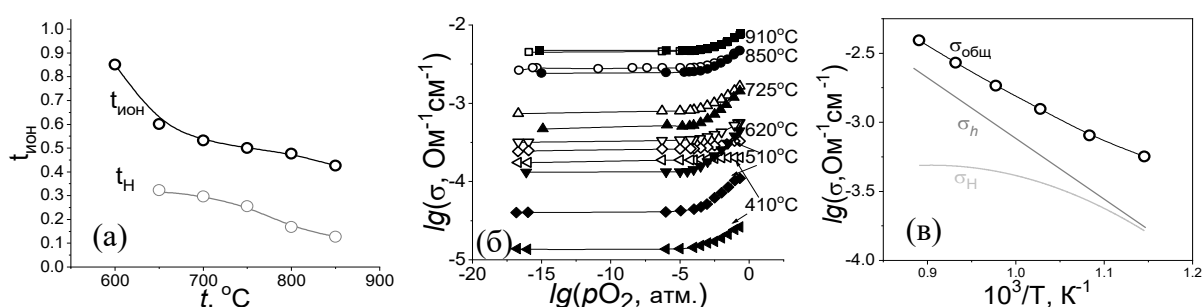


Рисунок 18 – Политермы ионных чисел переноса во влажном воздухе для образца  $x=0.30$ , измеренные методом ЭДС (а), изотермы электропроводности от  $p\text{O}_2$  для образца  $x=0.12$  в сухом (закр.симв.) и влажном (откр.симв.) воздухе (б) и политермы общей и парциальных проводимостей во влажной атмосфере (в)

Таким образом, в системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$  наблюдается композиционный эффект проводимости из-за формирования особой микроструктуры композитов в результате кристаллизации эвтектического расплава, при этом стабилизации высокотемпературной (кубической) модификаций базовой матрицы не наблюдается. Однако в слое нанокристаллитов, возможно, стабилизируется высокодефектное и более разупорядоченное состояние поверхности, что отражается на увеличении ионной проводимости.

**В пятой главе** рассматриваются свойства образцов на основе индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  при гетерогенном допировании  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ .

#### Физико-химические свойства фазы $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Фаза  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  описывается ромбической симметрией с пр гр  $\text{Cmm}2$ . В таблице 3 приведены параметры элементарной ячейки, уточненные методом бесструктурного полнопрофильного анализа, для образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ .



Таблица 3 – Параметры элементарных ячеек для образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Образец	$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$				$\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$			
	пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$z=0.00$	$Ibm2$	6.079(5)	16.744(6)	5.950(2)	–	–	–	–
$z=0.30$	$Ibm2$	6.040(5)	16.835(7)	5.955(3)	$Cmm2$	11.910(7)	11.866(8)	20.576(6)
$z=1.00$	–	–	–	–	$Cmm2$	11.909(3)	11.861(6)	20.572(5)

Для  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  общее количество инкорпорированной воды мало и составляет 0.06 моль на формульную единицу (см. рисунок 19а). Поскольку структура  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  изначально комплектна по кислородно-ионной подрешетке, то незначительные количества внедряющейся воды обусловлены, вероятно, нарушением стехиометрии.

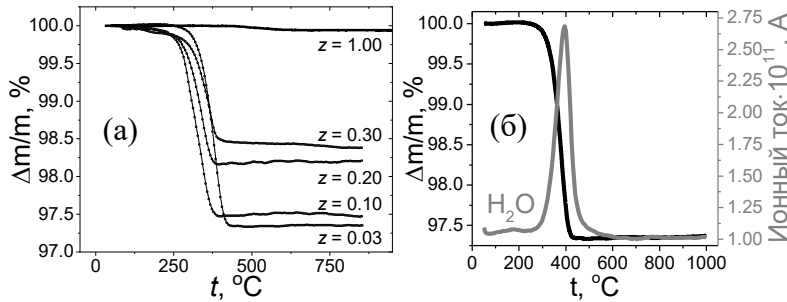


Рисунок 19 – ТГ-кривые, полученные в условиях нагрева, предварительно гидратированных порошков  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  (а) и масс-спектр ( $\text{H}_2\text{O}$ ) для образца с  $z=0.03$  (б)

Природа проводимости индата бария  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  была изучена впервые. Значения общей проводимости для  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  практически во всем температурном интервале сопоставимы со значениями для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (см. рисунок 20а). При этом природа проводимости принципиально иная. При высоких температурах и низких  $p\text{O}_2$  наблюдается электронный вклад ( $n$ -типа) проводимости, что связано с выходом кислорода из структуры оксида (см. рисунок 20б). В области более низких температур и высоких значений  $p\text{O}_2$  появляется ионный вклад. Во влажной атмосфере при появлении протонных дефектов увеличивается электронный вклад из-за увеличения концентрации электронов.  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  является электронно-ионным проводником (см. рисунки 21а и б) со значительным ионным вкладом проводимости в сухой и влажной атмосферах ниже 500 °С, суммарные ионные числа переноса в сухой и влажной атмосферах составляют ~0.60. Кажущееся протонное число переноса при 500 °С достигает значения 0.20.

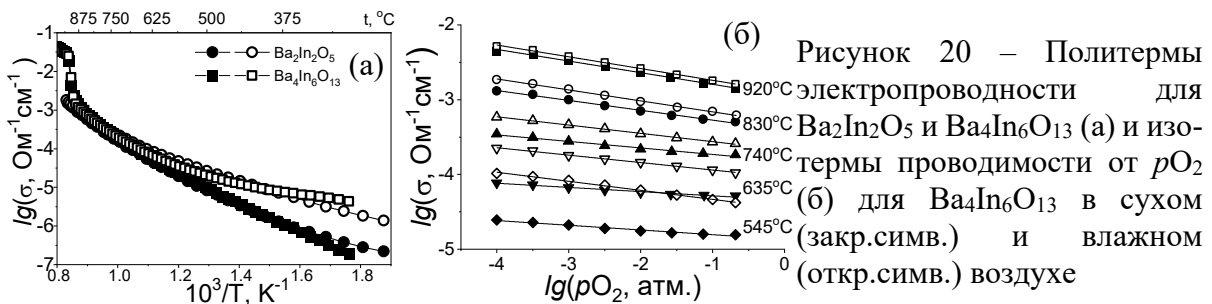


Рисунок 20 – Политермы электропроводности для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  (а) и изотермы проводимости от  $p\text{O}_2$  (б) для  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  в сухом (закр.симв.) и влажном (откр.симв.) воздухе

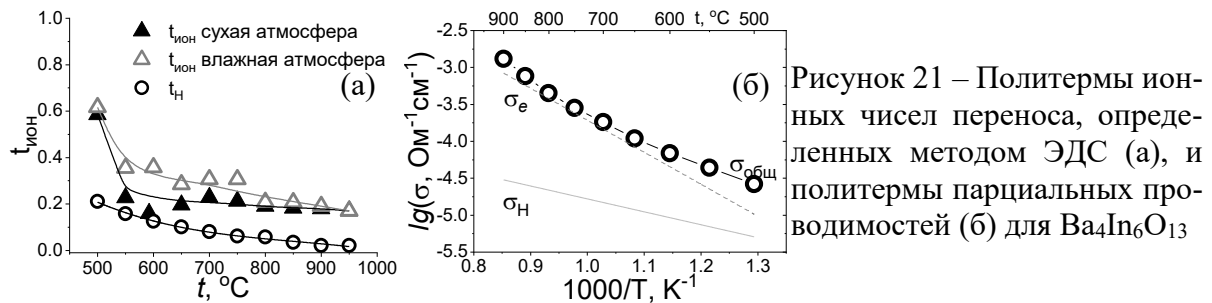


Рисунок 21 – Политермы ионных чисел переноса, определенных методом ЭДС (а), и политермы парциальных проводимостей (б) для  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Физико-химические свойства системы  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$

Композиционные образцы  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  ( $z=0.03-0.30$ ) с  $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}=1375\text{ }^\circ\text{C}$ ) двухфазные (см. рисунок 22), содержат фазы с ромбической симметрией  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  (пр.гр. *Ibm2*) и  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  (пр.гр. *Cmm2*). Введение гетерогенного допанта не приводит к стабилизации тетрагональной высокопроводящей модификации индата бария, сохраняется низкотемпературная модификация  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , в которой вакансии кислорода находятся в упорядоченном состоянии.

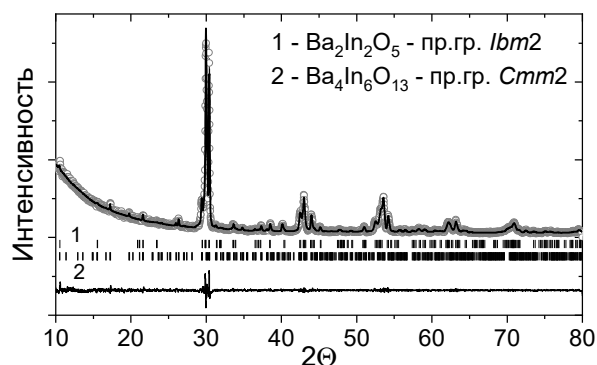


Рисунок 22 – Рентгенограмма образца с  $z=0.30$ , обработанная по бесструктурной модели

Методом ТГ-анализа подтверждено обратимое инкорпорирование воды образцами  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ . При увеличении количества добавки  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  для композиционных образцов наблюдается уменьшение количества  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рисунок 19).

Введение гетерогенной добавки  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  приводит к смещению скачка электропроводности (см. рисунок 23), сопровождающего структурный переход упорядоченной (ромбической) в разупорядоченную (тетрагональную) модификацию  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , в более низкотемпературную область. Значения общей электропроводности всех композиционных образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  ( $z=0.03-0.97$ ) 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  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  (см. рисунок 24). В системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  для образцов с  $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}=1375\text{ }^\circ\text{C}$ ) эффект увеличения проводимости по сравнению с  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  достигает 0.25 порядка величины общей проводимости при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

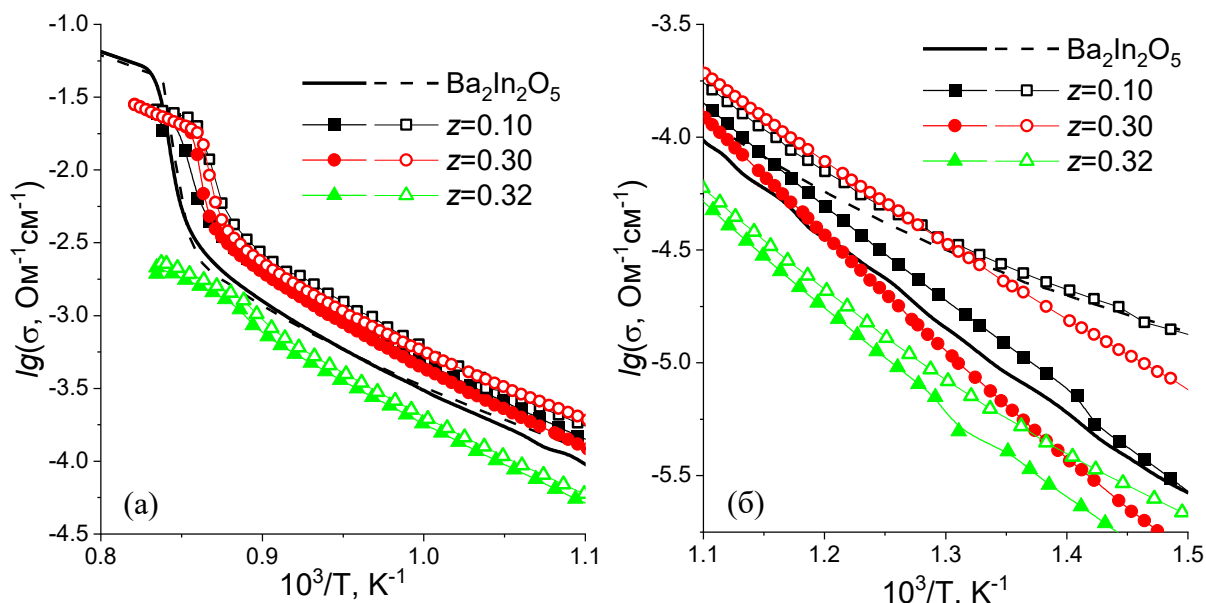


Рисунок 23 – Температурные зависимости общей электропроводности образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  в сравнении в сухом (закр.симв.) и влажном (откр.симв.) воздухе

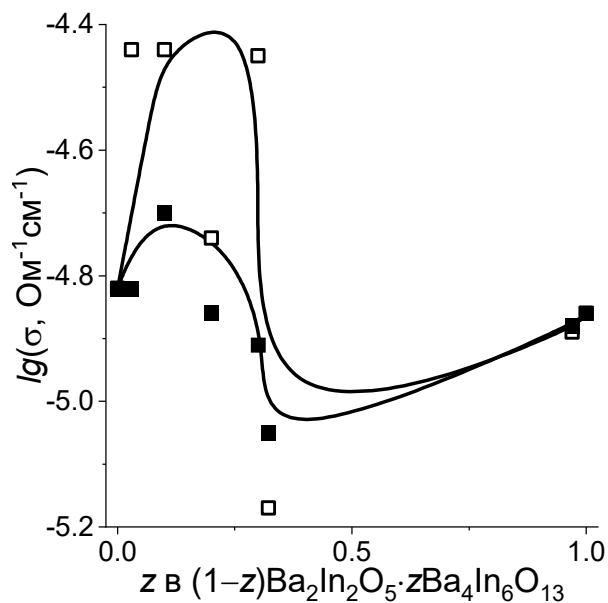


Рисунок 24 – Концентрационные зависимости общей электропроводности образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  в сухом (закр.симв.) и во влажном (откр.симв.) воздухе при  $500\text{ }^\circ\text{C}$

Методом СЭМ проанализированы морфология и микроструктура порошков и сколов керамики образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  (см. рисунок 25). Для композитов на СЭМ-изображениях порошков можно четко идентифицировать частицы различной формы, относящиеся к исходным фазам  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ . При обработке ниже  $t_{\text{эвт}}$  не происходит изменения микроструктуры композиционных образцов: наблюдается двухфазная область с достаточно однородным распределением компонентов.

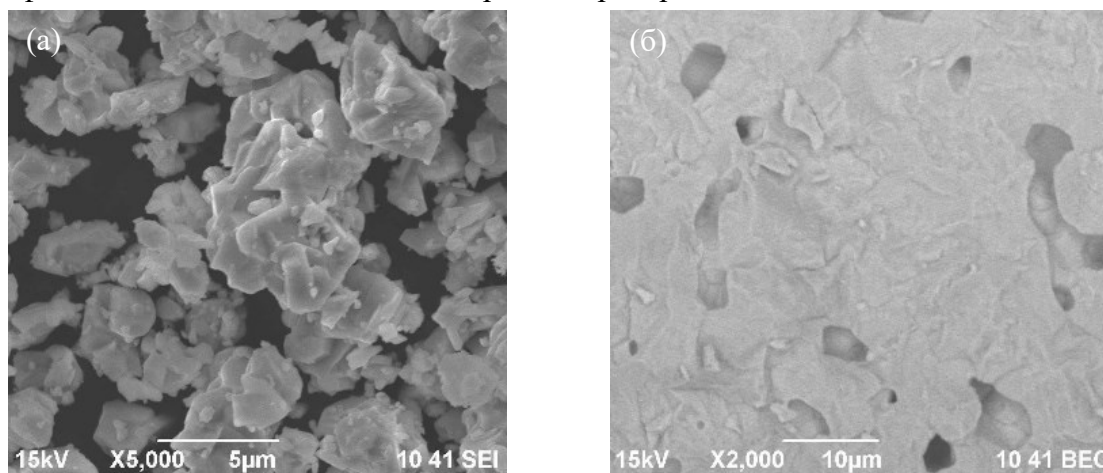


Рисунок 25 – СЭМ-изображения порошка (а) и скола (б) образца с  $z=0.30$  с  $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$

Для образца  $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  методом ЭДС определены ионные числа переноса (см. рисунок 26). В сухой и влажной атмосферах значения ионных чисел переноса возрастают при снижении температуры. Выше  $700\text{ }^\circ\text{C}$  значение ионного числа переноса не превышает 0.20 в сухой и во влажной атмосферах. В сухой атмосфере ниже  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ионный транспорт начинает доминировать, при температуре  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ионное число переноса достигает 95%. Вклад протонной проводимости появляется при температурах ниже  $650\text{ }^\circ\text{C}$  и достигает максимума при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (кажущееся протонное число переноса 0.15). Композиционные образцы  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  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  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Во влажной атмосфере носителями заряда являются ионы кислорода, протоны и электроны, в области средних температур вклад ионных и электронных носителей почти одинаков.

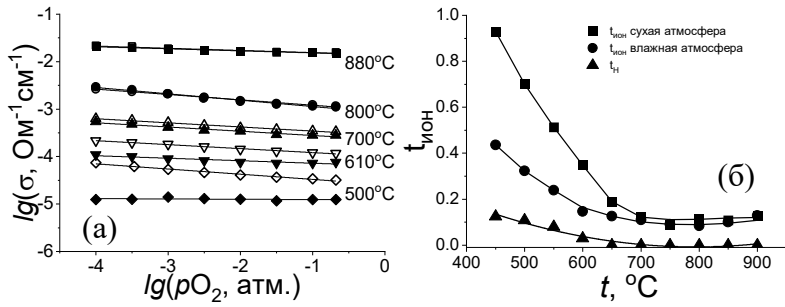


Рисунок 26 – Изотермы электропроводности от  $p_{\text{O}_2}$  в сухой (закр.симв.) и влажной (откр.симв.) атмосфере (а) и политермы ионных чисел переноса, полученных методом ЭДС (б), для образца с  $z=0.30$

Композиты демонстрируют увеличение ионной проводимости по сравнению с исходными  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  (см. рисунок 27). При гетерогенном допировании рост ионной проводимости для образца с  $z=0.30$  достигает 0.6 порядка величины.

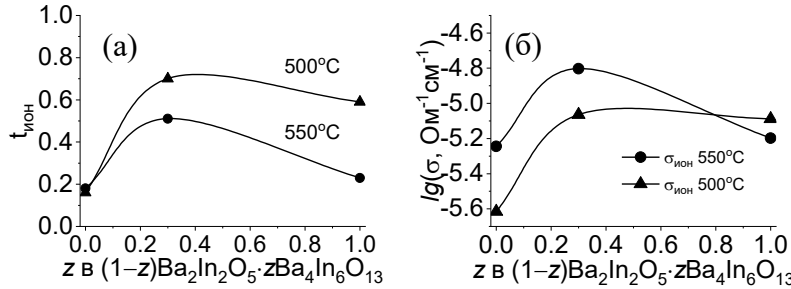


Рисунок 27 – Концентрационные зависимости кислородно-ионных чисел переноса (а) и ионной проводимости (б) образцов  $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  в сухой атмосфере

Таким образом, в системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  наблюдается КЭ 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.

В главе 6 приводится обобщающий анализ природы возникновения КЭ, установленной в настоящей работе, и сравнение с литературными данными.

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 (см. рисунок 28).

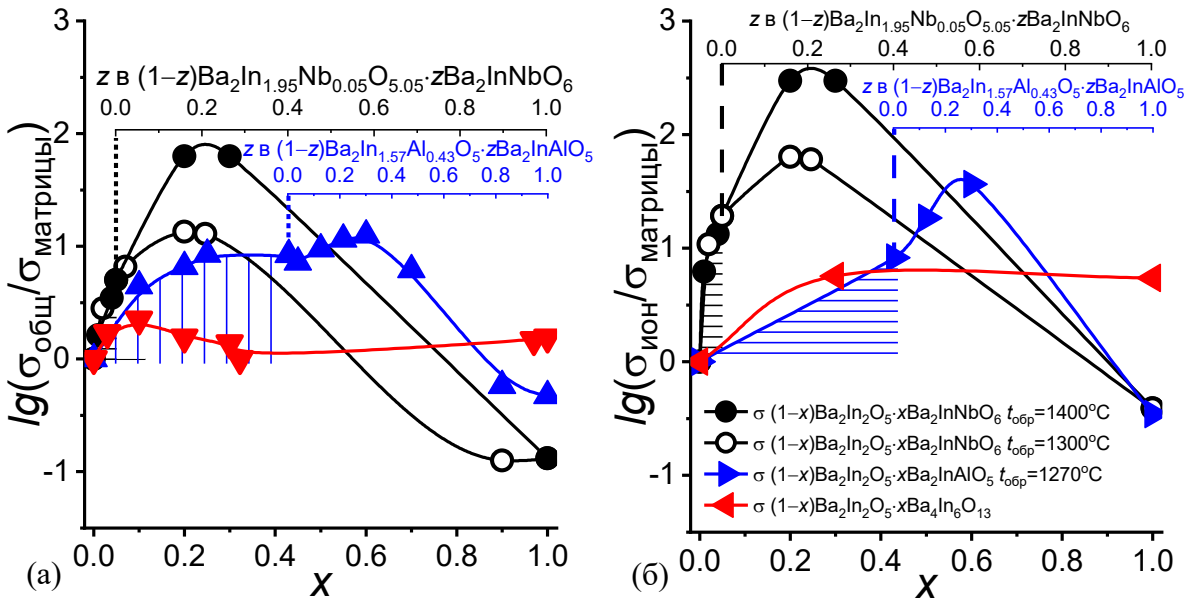


Рисунок 28 – Концентрационные зависимости общей (а) и ионной (б) относительной электропроводности для образцов на основе индата бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и твердых растворов на его основе с различными гетерогенными допантами в сухой атмосфере при  $500^\circ\text{C}$ . Пунктирной линией показана граница твердых растворов

В системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$  увеличение общей электропроводности для образцов с  $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}$ ) по сравнению с  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  составляет 1 порядок величины, ионной – 1.75; для образцов с  $t_{\text{обр}}=1400\text{ }^\circ\text{C}$  (выше  $t_{\text{эвт}}$ ) общая проводимость выше на 1.75 порядка величины, ионная на 2.5. 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  $t_{\text{обр}}=1270\text{ }^\circ\text{C}$  (выше  $t_{\text{эвт}}$ ) эффект увеличения проводимости 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  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . В системе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  для образцов с  $t_{\text{обр}}=1300\text{ }^\circ\text{C}$  (ниже  $t_{\text{эвт}}$ ) эффект увеличения проводимости 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  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Основным фактором, объясняющим природу возникновения КЭ, является формирование кристаллитов с повышенной степенью дефектности (степенью разупорядочения в кислородно-ионной подрешетке) в результате изменения морфологии и микроструктуры композитов при обработке выше  $t_{\text{эвт}}$  (см. рисунок 29): происходит образование и последующая кристаллизация расплава эвтектического состава. Процесс кристаллизации сопровождается образованием на поверхности и в объеме основной фазы кристаллитов субмикронных размеров, при этом возможна стабилизация высокопроводящих модификаций. Величина КЭ 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 КЭ, так как определяет состояние и относительную долю кристаллических разупорядоченных фаз, кроме того, позволяет снизить величину и долю электронной проводимости.

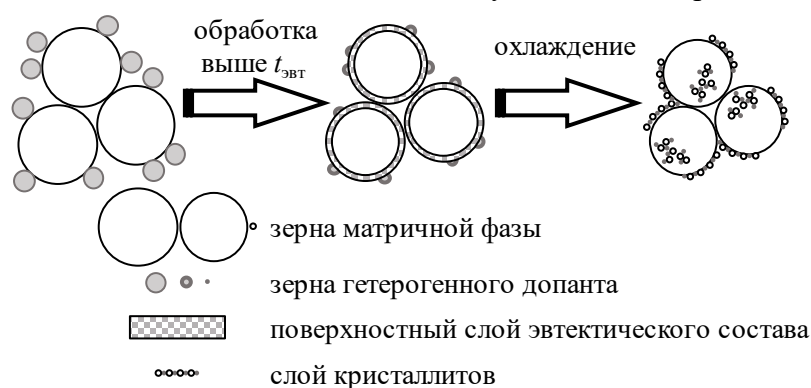


Рисунок 29 – схема образования микроструктуры для композиционной керамики с  $t_{\text{обр}} > t_{\text{эвт}}$

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 значительно 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, рекомендации дальнейшей разработки темы**

Дальнейшие исследования в продолжение настоящей работы будут связаны 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, механи-

ческой прочностью, термической и химической стабильностью) для использования его в качестве материала для электролитической мембраны твердооксидного топливного элемента.

### Цитируемая литература

1. Анимича 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  $Ba_2In_2O_{5+\delta}$  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  $Ba_2In_2O_5$  // Solid State Ionics. – 2002. – V. 149, № 3-4. – P. 247–259.
4. Ito S., Mori T., Yan P. et al. High electrical conductivity in  $Ba_2In_2O_5$  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  $Ba_2In_2O_5$  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  $Ba_2M_{2-x}Cu_xO_{4+d}$ , M= In, Sc Structure and Oxygen Stoichiometry // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – V. 107, № 1. – P. 134–148.
7. Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I. Composite proton-conducting electrolytes in the  $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_2InTaO_6$  system // Solid State Ionics. – 2017. – V. 306. – P. 118–125.
8. Алябышева И. В. Транспортные и термические свойства моно- и гетерофазных составов на основе  $Ba_2In_2O_5$ : дис... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2013.– 147 с.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1) Алябышева И. В., Кочетова Н. А., **Матвеев Е. С.**, Балдина Л. И., Анимича И. Е. Стабилизация разупорядоченной структурной модификации индата бария методом гетерогенного допирования // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – №. 3. – С. 412-414. (0.203 п.л. / 0.041 п.л.)

Alyabysheva I. V., Kochetova N. A., **Matveev E. S.** et al. Stabilizing a disordered structural modification of barium indate by means of heterogenous doping // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2017. – V. 81, №. 3. – P. 384-386. (0.19 п.л. / 0.038 п.л.) (Scopus)

2) Кочетова Н. А., Алябышева И. В., **Матвеев Е. С.**, Анимича И. Е. Протонный транспорт в перовскитах  $Ba_2InMO_6$  (M= Nb, Ta) // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – №. 6. – С. 739-745. (0.4 п.л. / 0.1 п.л.)

Kochetova N. A., Alyabysheva I. V., **Matveev E. S.** et al. Proton transport in perovskites  $Ba_2InMO_6$  (M= Nb, Ta) // Russian Journal of Electrochemistry. – 2017. – V. 53, №. 6. – P. 658-664. (0.4 п.л. / 0.1 п.л.) (Scopus, Web of Science)

3) Алябышева И. В., Кочетова Н. А., **Матвеев Е. С.**, Корона Д. В., Молчанова Н. Г., Анимича И. Е. Транспортные свойства сложного оксида  $Ba_2InAlO_5$  // Электрохимия. – 2022. – Т. 58. – №. 11. – С. 793-801. (0.42 п.л. / 0.07 п.л.)

Alyabysheva I. V., Kochetova N. A., **Matveev E. S.** et al. Transport Properties of Complex Oxide  $Ba_2InAlO_5$  // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58, №. 11. – P. 1033-1040. (0.49 п.л. / 0.082 п.л.) (Scopus, Web of Science)

*Другие публикации:*

4) **Матвеев Е. С.**, Алябышева И.В., Кочетова Н.А. Электрические свойства композиционных электролитов эвтектического состава на основе индата бария // Тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 5-9 сентября 2022 г., с. 77. (0.0507 п.л./0.0169 п.л.)

5) **Матвеев Е. С.**, Алябышева И.В., Кочетова Н.А. Различные подходы к получению композиционных электролитов типа «сложный оксид – сложный оксид» для оптимизации

функциональных характеристик // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», г. Улан-Удэ – оз. Байкал, 1-7 июля 2022 г., с. 354. (0.098 п.л./0.033 п.л.)

6) Кочетова Н. А., Лузанов П. Д., **Матвеев Е. С.**, Корона Д. В. Определение типов носителей тока и расчет парциальных проводимостей в сложном оксиде  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  // Труды 15-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», г. Черноголовка, 30 ноября-07 декабря 2020 г., с. 89 (0.054 п.л./0.018 п.л.)

7) **Матвеев Е. С.**, Орлова К. А., Кочетова Н. А. Плотность и электрические характеристики композиционной керамики на основе протонного проводника  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Актуальные проблемы развития естественных наук. Сборник статей участников XXII Областного конкурса научно-исследовательских работ «Научный Олимп» по направлению «Естественные науки». – Екатеринбург. – 2020. – С. 6-9. (0.11 п.л./0.037 п.л.)

8) **Матвеев Е. С.** Исследование свойств и возможности практического применения протонпроводящих эвтектических композитов типа «сложный оксид – сложный оксид» // Сборник тезисов участников третьей Международной конференции «Наука будущего» и четвертого Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего = наука молодых», г. Сочи, 14-17 мая 2019, с. 56. (0.054 п.л.)

9) Алябышева И. В., **Матвеев Е. С.**, Христова М. О., Кочетова Н. А. Эвтектические композиты на основе стабилизированного индата бария и сложнооксидного гетерогенного допанта // Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам. – 2019. – С. 210. (0.047 п.л./0.012 п.л.)

10) Патрушева Д. А., **Матвеев Е. С.**, Кочетова Н. А. Композиты на основе сложнооксидных фаз в системе  $\text{BaO} - \text{In}_2\text{O}_3$ : термические и электрические свойства // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Том 2, Томск, 2019. с. 54-56. (0.133 п.л./0.044 п.л.)

11) Алябышева И. В., Христова М. О., **Матвеев Е. С.**, Кочетова Н. А., Анимица И. Е. Одновременное гомогенное и гетерогенное допирование как способ улучшения транспортных свойств индата бария // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на Ф50 межфазных границах (ФАГРАН-2021). – 2021. – С. 100-102. (0.1112 п.л./0.028 п.л.)

12) Орлова К. А., **Матвеев Е. С.**, Кочетова Н. А. Эвтектические композиты на основе сложных оксидов в системе  $\text{BaO}-\text{In}_2\text{O}_3$ : приготовление, определение плотности керамики, измерение электропроводности // XXIX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».—Екатеринбург, 2019. – Издательство Уральского университета, 2019. – С. 291-291. (0.058 п.л./0.019 п.л.)

13) **Матвеев Е. С.**, Кочетова Н. А. Влияние гетерогенного допирования на подвижность протонных дефектов в индате бария  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // XXIX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2019. – Издательство Уральского университета, 2019. – С. 284-284. (0.056 п.л./0.028 п.л.)

14) Патрушева Д. А., **Матвеев Е. С.**, Кочетова Н. А. Композиты на основе сложнооксидных фаз в системе  $\text{BaO}-\text{In}_2\text{O}_3$ : термические и электрические свойства // Полифункциональные химические материалы и технологии. – 2019. – С. 54-56. (0.124 п.л./0.041 п.л.)

15) Патрушева Д. А., **Матвеев Е. С.**, Кочетова Н. А. Сравнение термических и электрических свойств образцов сложного оксида  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ , изготовленных по растворной и твердофазной технологиям // XXIX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».—Екатеринбург, 2019. – Издательство Уральского университета, 2019. – С. 295-295. (0.06 п.л./0.02 п.л.)

16) **Матвеев Е. С.**, Орлова, К. А., Христова, М. О. и др. Твердооксидные композиционные электролиты на основе индатов бария различного состава // Физика. Технологии. Инновации. Тезисы докладов (ФТИ-2018). – 2018. – С. 33-34. (0.09 п.л./0.017 п.л.)