

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СО СТРУКТУРНЫМИ И МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ОБРАЗЦОВ В КВАЗИБИНАРНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$

© 2024 г. Е. С. Матвеев^{а,*}, Н. А. Кочетова^а, И. В. Алябышева^а, И. Е. Анимица^а

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru

Поступила в редакцию 12.06.2024 г.

После доработки 02.09.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

Изучены структурные и морфологические особенности образцов в эвтектической системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ при обработке ниже и выше температуры эвтектики. Установлено наличие узкой области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ($x \leq 0.05$) и формирование композитов состава $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. В композитах с $y \geq 0.15$ в качестве основной фазы стабилизируется структура с разупорядоченным расположением вакансий кислорода. Общая электропроводность в атмосфере сухого воздуха определяется преимущественно кислородно-ионным переносом и возрастает как для твердого раствора, так и для композитов; максимальный ее рост на ~2 порядка наблюдается для композиционных образцов с $y = 0.15, 0.25$, обработанных выше температуры эвтектики. Увеличение электропроводности обусловлено совокупным влиянием структурных и морфологических факторов. Композиты, обработанные выше эвтектической температуры, характеризуются особой морфологией. На поверхности зерен основной фазы в ходе кристаллизации эвтектики формируется слой кристаллитов субмикронного размера, что определяет появление композиционного эффекта электропроводности.

Ключевые слова: сложные оксиды, кислородно-ионная проводимость, композиционные эвтектические электролиты

DOI: 10.31857/S0044457X24120215, EDN: IUFXUA

ВВЕДЕНИЕ

В рамках постепенного перераспределения вкладов традиционных и возобновляемых источников энергии в Российской Федерации принята концепция развития водородной энергетики с планированием до 2035 года. Одним из предполагаемых результатов развития этой концепции является разработка и промышленное производство топливных элементов (ТЭ) – устройств преобразования химической энергии в электрическую. Среди разнообразных типов ТЭ твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее перспективными источниками энергии [1], поскольку они могут работать на многих видах топлива и не нуждаются в дорогих Pt-содержащих катализаторах.

К настоящему времени наиболее подготовленными для практического применения являются ТОТЭ, в которых в качестве электролитической мембраны используется допированный ZrO_2 . Однако реализация высоких значений кислородно-ионного переноса достигается в высокотемпературном интервале 900–1000°C [2], что может приводить к ускоренным процессам химической деградации и, соответственно, к снижению срока службы мембраны ТОТЭ. Поэтому интерес представляет поиск соединений, проявляющих высокие значения O^{2-} -ионной электропроводности в среднем интервале температур, для создания среднетемпературных ТОТЭ. В качестве перспективных материалов интенсивно изучаются сложнооксидные соединения с перовскитной или перовскитоподобной

структурой [2–4], характеризующейся наличием вакансий кислорода, что обеспечивает доминирующую электропроводность по ионам кислорода.

Перспективным перовскитоподобным сложным оксидом является индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [5], у которого количество структурных вакансий кислорода составляет 1 моль на формульную единицу. Поэтому потенциально он может проявлять высокую кислородно-ионную проводимость, однако структурные особенности индата бария предполагают упорядоченное расположение вакансий кислорода при температурах $< 925^\circ\text{C}$ (ромбическая сингония, пр. гр. $Ibm2$ [6]), что определяет низкие значения электропроводности. Выше 925°C структура индата бария претерпевает переход типа порядок–беспорядок, происходит разупорядочение вакансий кислорода (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4cm$ [6]), что обеспечивает появление преимущественно кислородно-ионного переноса [5] и значительный рост электропроводности.

Для возможных электрохимических приложений необходима стабилизация разупорядоченной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ до среднетемпературного интервала ($400\text{--}700^\circ\text{C}$) с сохранением высоких значений кислородно-ионного транспорта. Для модифицирования индата бария применяют метод гомогенного допирования: изо- [7, 8] и гетеровалентного [9–12] по Ва- и In-подрешеткам и анионного [13, 14], что приводит к повышению симметрии структуры и улучшению электрических свойств. Принципиально другим подходом является метод гетерогенного допирования – введение химически инертного допанта, т.е. получение композиционных образцов. Этот метод успешно применяется для различных оксидных и солевых систем [15–18], в том числе для эвтектических систем на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [19–21] с добавками $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ [19], $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ [20] и $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ [21], где наблюдается увеличение ионной проводимости на 2–3 порядка. Для систем $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InTaO}_6$ [20] и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ [21] раскрыта природа композиционного эффекта, которая заключается в формировании особой микроструктуры керамики на основе композитов вследствие обработки при температуре выше эвтектической. При исследовании фазовых равновесий в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$

[8, 21] было установлено формирование композиционной области между граничным твердым раствором и фазой гетерогенного допанта $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$, т.е. улучшение электрических свойств происходило как в результате гомогенного допирования с образованием твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$, так и вследствие гетерогенного допирования. Композиционные образцы в эвтектической системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ [19] представляют интерес, поскольку проявляют высокие значения электропроводности. Однако исследования ограниченного количества составов не позволили доказать существование твердого раствора; была измерена только общая электропроводность без однозначного подтверждения ее ионной природы и не были установлены причины повышения электропроводности.

Настоящая работа посвящена исследованию фазового состава, морфологии образцов, формирующихся в квазибинарной эвтектической системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$, и их электрических свойств в атмосфере сухого воздуха для установления причин возникновения композиционного эффекта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы состава $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, где $x = 0.00, 0.02, 0.05, 0.07, 0.08, 0.20, 0.30, 0.90, 1.00$, получали твердофазным методом. Шихту, полученную смешением BaCO_3 (ос. ч. 7–4), In_2O_3 (ос. ч. 12–3) и Nb_2O_5 (ос. ч. 8–2) в стехиометрическом соотношении, подвергали изотермической выдержке в интервале температур $800\text{--}1300^\circ\text{C}$ (стадии с шагом 100°C и обработкой в течение 24 ч). До начала синтеза и между изотермическими выдержками шихту подвергали гомогенизации в среде этанола в течение 1 ч в агатовой ступке. Полученные порошки формовали в брикеты с помощью ручного пресса ПЛГ-12 (LabTools, Россия) и обрабатывали при температурах выше и ниже температуры эвтектики системы (при 1300 и 1400°C соответственно) в течение 24 ч. Относительную плотность керамических образцов оценивали методом гидростатического взвешивания.

Перед аттестацией фазового состава образцы подвергали предварительной обработке (осушали) с целью исключить влияние процесса гидратации на структуру фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [22]. Предва-

рительную обработку образцов в атмосфере сухого воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм) выполняли по схеме: нагрев до 900°C , охлаждение до 400°C со скоростью 2 град/мин, выдержка в течение 2 ч, извлечение при температуре 400°C и герметизация. Рентгенограммы, полученные методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия), обрабатывали с помощью программного обеспечения FullProf по бесструктурной модели методом Ле Бейла.

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 20–50 мол. % фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Съемку проводили в одинаковых условиях: начальная температура съемки 1380°C , скорость охлаждения 2 град/мин, масса образца (порошка) 3.5 г.

Исследование морфологии порошков и керамических сколов образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 (Tescan, Чехия) с системой AztecLive Standard Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) для проведения микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Съемку вели при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм, используя вторичное электронное излучение.

Электрические свойства изучали методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Elins Z-1000P (ООО “Элинс”, Россия) в частотном диапазоне $0.1\text{--}10^6$ Гц при изменении температуры ($200\text{--}900^\circ\text{C}$) и парциального давления кислорода ($10^{-20}\text{--}0.21$ атм). Обработку годографов проводили с помощью программы ZView 2 (Scribner Associates, Inc.). Для установления сухой атмосферы ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм) использовали систему последовательного пропускания воздуха через реактив Аскарит, содержащий твердую щелочь для предотвращения карбонизации образцов, и P_2O_5 . Парциальное давление паров воды определяли с помощью датчика влажности HIN-4000 (Honeywell, США). Парциальное давление кислорода задавали и контролировали с помощью выносных кислородного насоса и датчика, изготовленных на основе допированного иттрием ZrO_2 , оснащенных регулятором

Zirconia-M (ООО “Исследовательские технологии”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение фазовых равновесий

Методом рентгенофазового анализа (рис. 1) в образцах $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $x \leq 0.05$ определяется одна фаза, изоструктурная индия бария. Наблюдаемые смещения положения пиков (рис. 1б) могут быть связаны с изменением параметров элементарной ячейки в результате частичного замещения индия на ниобий. Результат позволяет предположить наличие узкой области гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ($0 < x \leq 0.05$). Предположение подтвердили дальнейшие исследования методом СЭМ (см. ниже), поэтому данные образцы обрабатывали как однофазные.

Для образцов с $x > 0.05$ установлено формирование двухфазной области: помимо твердого раствора, положения пиков для которого не изменяются, фиксируется фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, количество которой закономерно возрастает с увеличением x .

Для уточнения температуры эвтектики и эвтектического состава для квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ были получены кривые охлаждения (рис. 2а) образцов с $x = 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$, которые использовали для построения треугольника Таммана [23] (рис. 2б). Начальная температура съемки была выше температуры эвтектики, но ниже температуры плавления системы, за исключением образца с $x = 0.30$ (температура полного перехода в жидкое состояние составила 1410°C). При построении треугольника Таммана была учтена возможность образования твердого раствора в узкой области составов.

Эвтектический состав соответствует следующему соотношению исходных фаз: 75.6 мас. % $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 24.4$ мас. % $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ или 75.4 мол. % $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 24.6$ мол. % $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. На основании литературных данных по температурам плавления индивидуальных фаз [24, 25], данных дифференциальной сканирующей калориметрии из работы [19] и результатов настоящего исследования был построен фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$, представленный на рис. 2в.

На основании анализа рентгеновских данных установлено, что твердый раствор

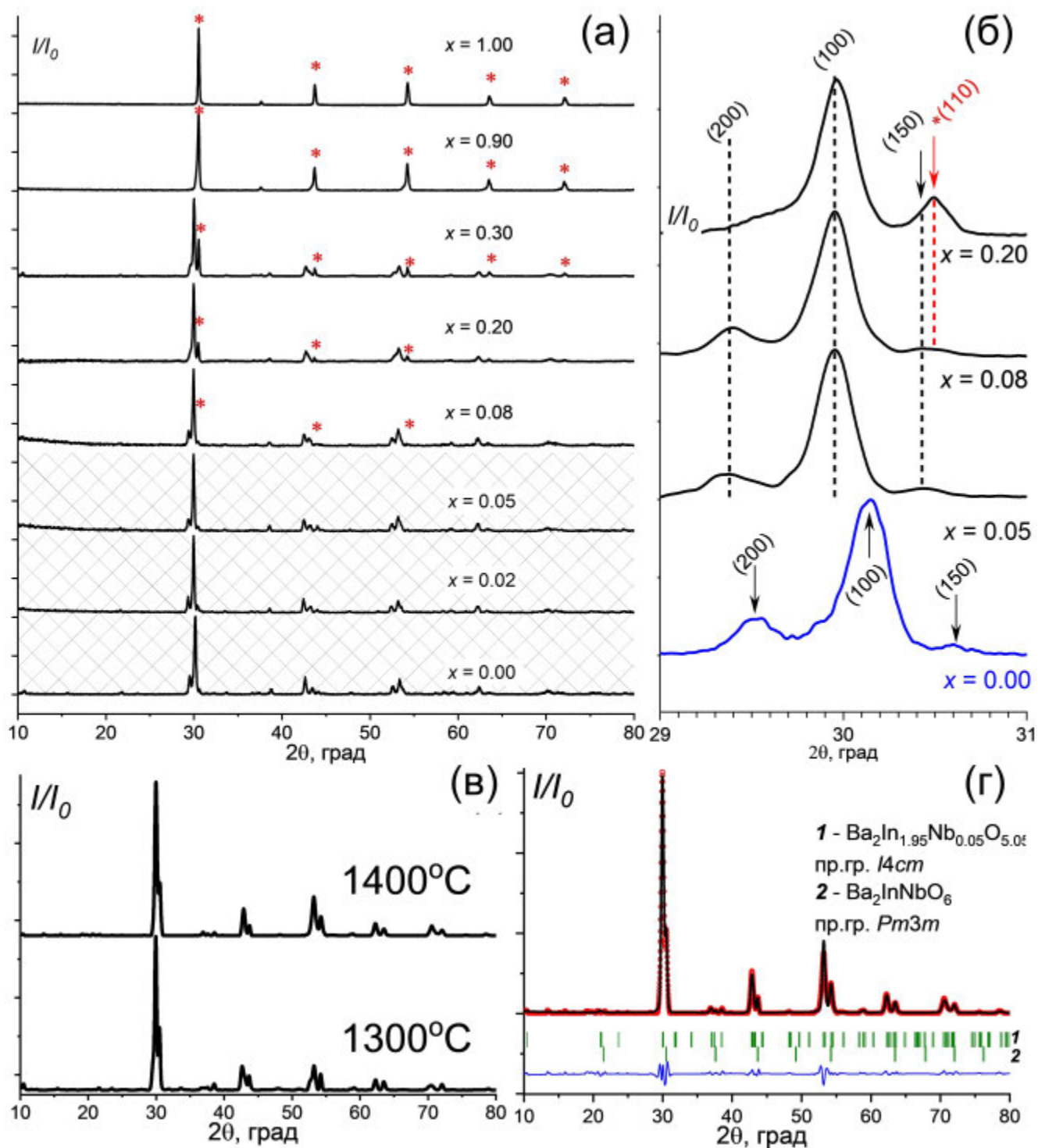


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ после обработки при 1300°C в сравнении с данными для $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (а); заштрихованная область — область твердого раствора с общей формулой $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$; звездочками обозначены рефлексы, относящиеся к фазе $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Сравнение вида рентгенограмм в интервале углов 29°–31° для образцов с $x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.20$ с $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$ (б). Сопоставление вида рентгенограмм для образца с $x = 0.30$ с $t_{\text{обр}} = 1300$ и 1400°C (в). Пример обработки рентгенограммы для образца с $x = 0.30$ с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ (г).

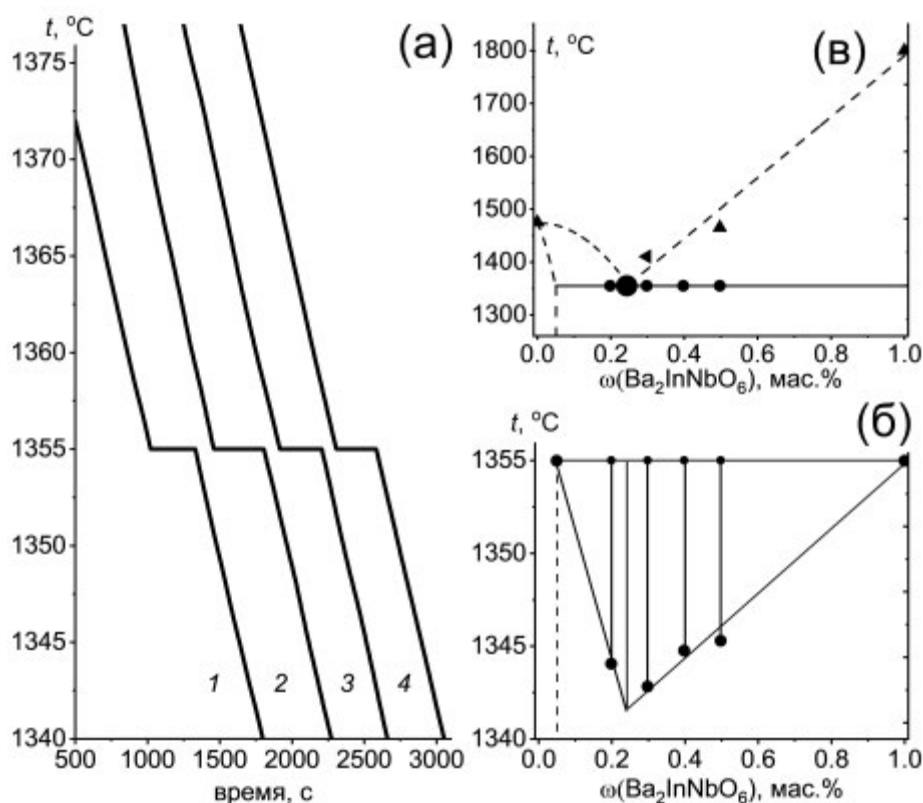


Рис. 2. Кривые охлаждения образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$: $x = 0.20$ (1); 0.30 (2); 0.40 (3); 0.50 (4) (а), треугольник Таммана (б) и фрагмент диаграммы состояния квазибинарной эвтектической системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ (в).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$, где $x \leq 0.05$

Образец	$t_{\text{обр}}$	$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$					
		пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{\AA}^3$
$x = 0.00$	1300°C	<i>Ibm2</i>	6.079(5)	16.744(6)	5.950(2)	0.978	605.7(2)
$x = 0.02$	1300°C/1400°C	<i>Ibm2</i>	6.040(5)	16.835(7)	5.955(3)	0.985	605.6(3)
$x = 0.05$	1300°C/1400°C	<i>Ibm2</i>	6.025(5)	16.860(7)	5.960(2)	0.989	605.5(2)

$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ($0 < x \leq 0.05$) изоструктурен индату бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, имеет ромбическую сингонию и наиболее точно может быть описан пр. гр. *Ibm2* (табл. 1). Замещение позиций In^{3+} ионом Nb^{5+} , имеющим меньший радиус ($r(\text{In}^{3+}) = 0.94 \text{\AA}$, $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.78 \text{\AA}$ (для КЧ = 6) [26]), по мере увеличения концентрации допанта приводит к снижению объема элементарной ячейки. Большой заряд допанта компенсируется увеличением числа атомов кислорода, т.е. происходит частичное заполнение структурных кислородных вакансий, приводящее к их локальному разупорядочению. В связи с этим параметры элементарной ячейки меняются

сложным образом: происходит незначительное снижение параметра a и некоторое увеличение параметров b и c . Отношение параметров c/a стремится к единице, что отражает уменьшение ромбических искажений.

В образцах с $x > 0.05$ (рис. 1, табл. 2) фиксируется основная фаза, которая, вероятно, соответствует твердому раствору состава близкого к $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$, и фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, описываемая кубической структурой одинарного перовскита. Параметр элементарной ячейки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ $a = 4.145(4) \text{\AA}$, что согласуется с данными [27, 28]. Таким образом, более корректное описание композиционной области соответ-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, где $x > 0.05$, с температурой обработки 1300 и 1400°C

Образец		$t_{\text{обр}}$	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$				$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	
			пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	пр. гр.	$a, \text{\AA}$
$x = 0.07$	$y = 0.02$	1300°C	$Ibm2$	6.025(5)	16.862(2)	5.959(8)	$Pm3m$	4.145(4)
		1400°C	$Ibm2$	6.025(3)	16.862(7)	5.960(1)	$Pm3m$	4.145(4)
$x = 0.20$	$y = 0.15$	1300°C	$Ibm2$	6.026(1)	16.859(5)	5.958(5)	$Pm3m$	4.145(4)
		1400°C	$I4cm$	5.949(9)	5.949(9)	16.899(5)	$Pm3m$	4.145(4)
$x = 0.30$	$y = 0.25$	1300°C	$Ibm2$	6.025(7)	16.859(6)	5.960(1)	$Pm3m$	4.145(4)
		1400°C	$I4cm$	5.947(3)	5.947(3)	16.901(7)	$Pm3m$	4.145(4)
$x = 1.00$		1300°C	—				$Pm3m$	4.145(4)

ствуется общей формуле $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Для образцов с небольшим содержанием второй фазы ($x < 0.20$, $y < 0.25$) и температурой обработки 1300 и 1400°C принципиального отличия в рентгеновских данных нет. Для образцов с большим значением x , обработанных выше температуры эвтектики ($t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$), установлено, что структура матричной фазы изменяется (рис. 1в, г) и становится тетрагональной (пр. гр. *I4cm*), что соответствует высокотемпературной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с разупорядоченным расположением кислородных вакансий [6].

Морфология и микроструктура образцов

СЭМ-изображения сколов керамики образцов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ($0 < x \leq 0.05$) представлены однородными зёрнами размером ~ 10 мкм с характерной террасоподобной структурой (рис. 3а, 3б), присутствие зерен иной морфологии не наблюдается, межзеренная область чистая, что дополнительно подтверждает образование твердого раствора. Композиционные образцы морфологически неоднородны: на сколе керамического образца с $x = 0.07$ ($t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$) наблюдаются крупные зёрна 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 (1–2 мкм) частицы фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (рис. 3в). На рис. 3г представлено СЭМ-изображение порошка образца с $x = 0.20$. Для него также можно различить округлые зёрна основной фазы твердого раствора и меньшие по размеру зёрна неправильной формы, относящиеся к фазе $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

В различных областях съёмки фиксируется элементный состав (табл. 3), близкий либо к составу твердого раствора $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$, либо к составу фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

Для композиционных образцов обработка при 1400°C (обработка выше эвтектической температуры) приводит к существенному изменению микроструктуры (рис. 4). Для образцов с $x = 0.07$ и 0.20 на поверхности матричной фазы наблюдается слой из кристаллитов, появившихся вследствие кристаллизации расплава эвтектического состава, при этом отдельные зёрна гетерогенного допанта в явном виде не выявлены. На СЭМ-изображениях композита с малым содержанием второй фазы ($x = 0.07$) наблюдаются крупные зёрна основной фазы с покрытием из высокодисперсных включений дендритной формы. При увеличении количества второй фазы вид включений меняется: для образца с $x = 0.20$ наблюдаются мелкие кристаллиты полусферической формы размером 20–50 нм.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Типичный вид годографов импеданса для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ представлен на рис. 5а. Годографы импеданса во всем температурном интервале съёмки представлены фрагментами несимметричной дуги, отражающей суммарный вклад объемного и зернограничного сопротивления.

Увеличение значения x приводит к изменению поведения электропроводности образцов в зависимости от температуры (рис. 6). При высоких температурах в области структурного пере-

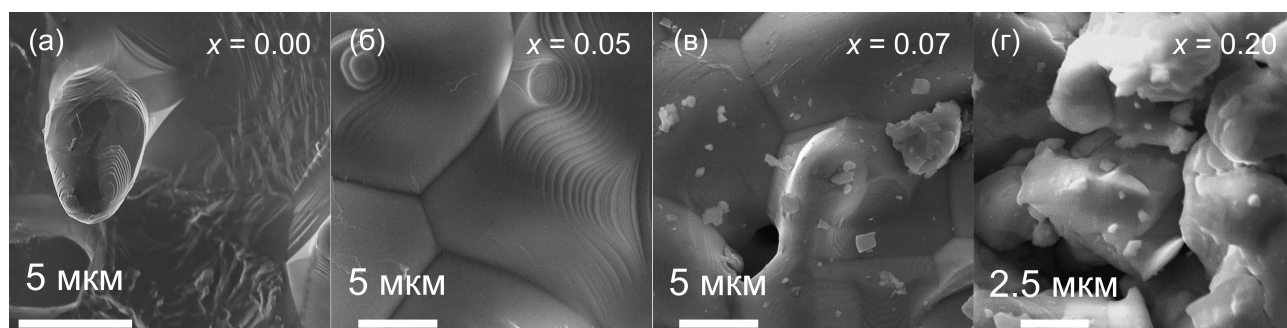


Рис. 3. СЭМ-изображения скола керамических образцов с $x = 0.00$ (а), 0.05 (б), 0.07 (в) и порошка образца с $x = 0.20$ (г) с $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Элементный состав образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, где $x = 0.05, 0.07$ и 0.20

Образец		Теоретическое содержание, ат. %			Эксперимент. содержание, ат. %		
		Ba	In	Nb	Ba	In	Nb
$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$		50	48.7	1.3	52.4	46.3	1.3
$x = 0.07$	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$	50	48.7	1.3	52.7	46.3	1.0
Керамика	$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	50	25	25	—	—	—
$x = 0.20$	$\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$	50	48.7	1.3	50.1	47.8	2.1
Порошок	$\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$	50	25	25	47.3	28.2	24.5

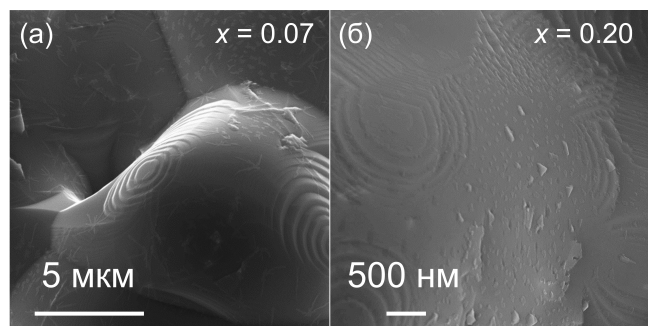


Рис. 4. СЭМ-изображения скола керамических образцов с $x = 0.07$ (а), 0.20 (б) с обработкой при 1400°C .

хода порядок—беспорядок (заштрихованное поле на рис. 6), где для индата бария наблюдается скачок электропроводности, для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ наблюдается уменьшение величины этого скачка и его смещение в низкотемпературную область. Для составов с малым значением x (как твердых растворов, так и композитов с малым содержанием гетерогенной добавки) сохраняется скачок на зависимостях электропроводности, соответствующий структурному переходу основной фазы из ромбической модификации в тетрагональную. Для гетерогенных образцов $x \geq 0.2$ с темпе-

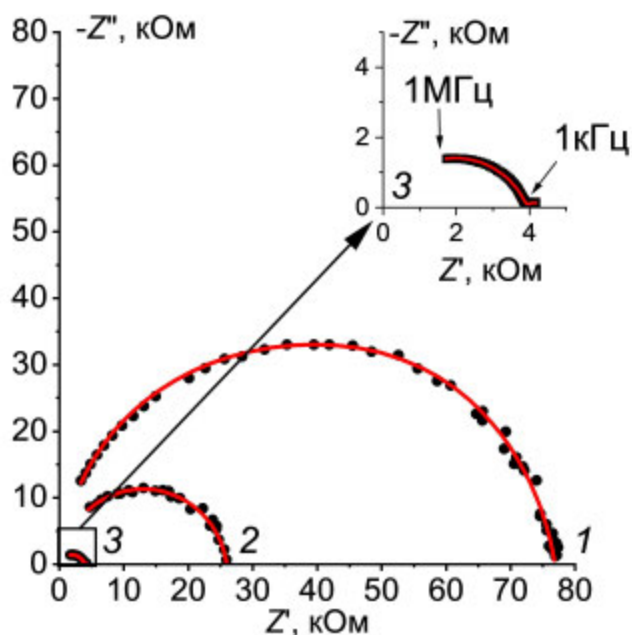


Рис. 5. Типичный вид годографов импеданса образцов с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ и $x = 0.02$ (1), 0.05 (2), 0.20 (3), данные приведены для температуры 400°C .

ратурой обработки выше эвтектической (1400°C) (рис. 6б) скачков или перегибов на температурной зависимости электропроводности не наблю-

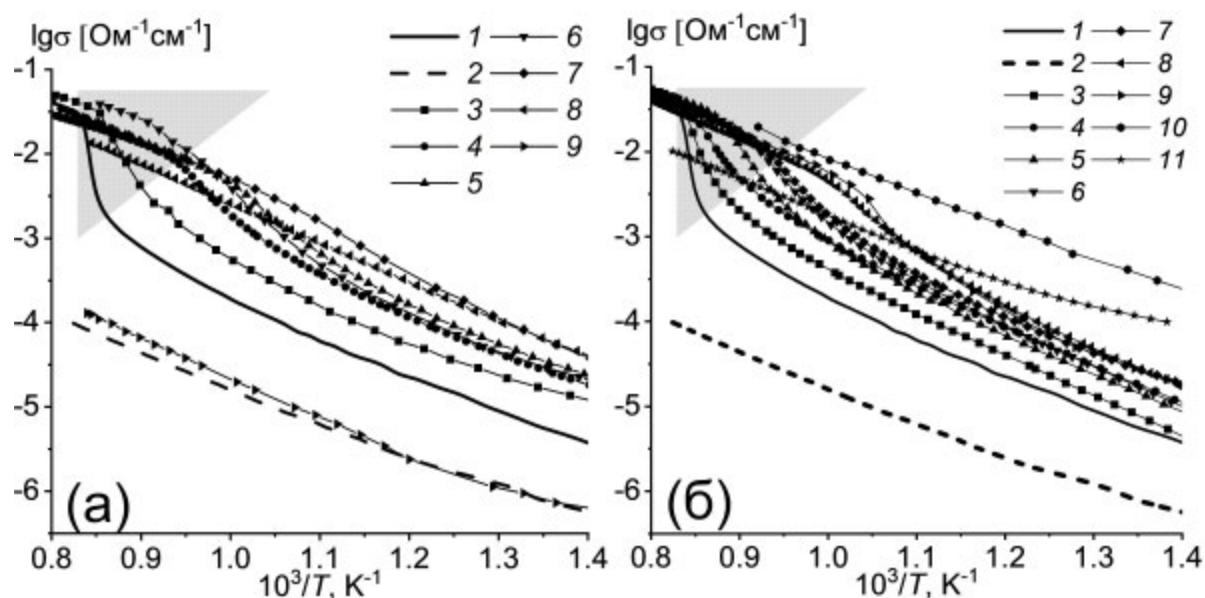


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $t_{\text{обр}} = 1300^\circ\text{C}$ и $x = 0.00$ (1); 1.00 (2); 0.02 (3); 0.05 (4); 0.07 (5); 0.08 (6); 0.20 (7); 0.30 (8); 0.90 (9) (а), с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ и $x = 0.00$ (1); 1.00 (2); 0.01 (3); 0.02 (4); 0.03 (5); 0.04 (6); 0.05 (7); 0.07 (8); 0.08 (9); 0.20 (10); 0.50 (11) (б). Заштрихованная область – область структурного перехода типа порядок–беспорядок для матричной фазы.

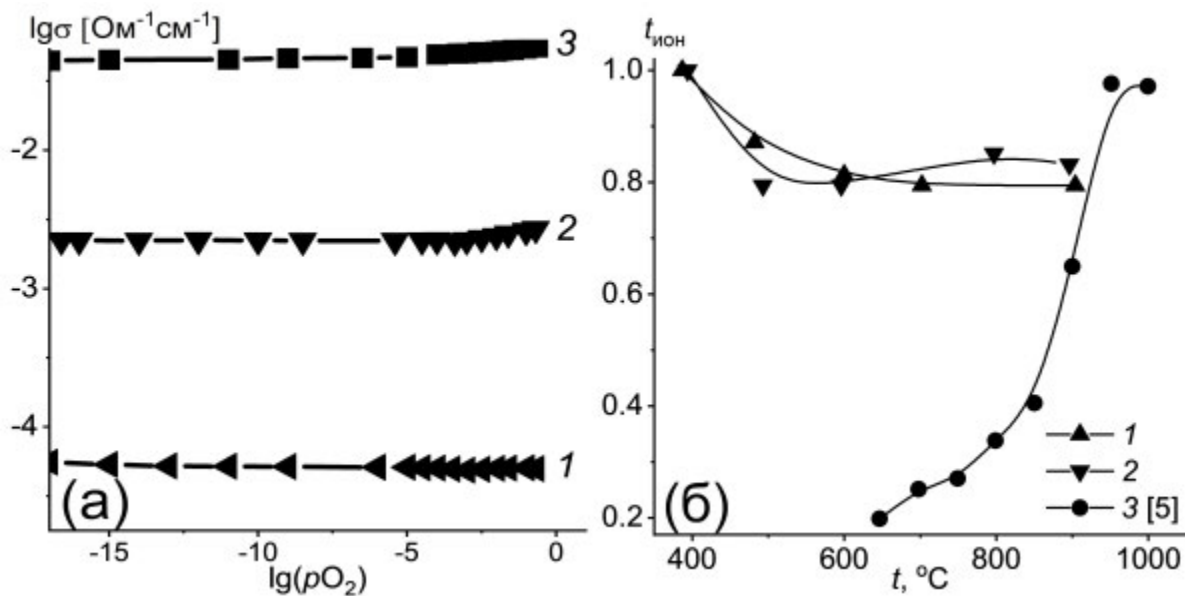


Рис. 7. Изотермы зависимости электропроводности от парциального давления кислорода для образца с $x = 0.20$ с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$: 1 – 390°C ; 2 – 600°C ; 3 – 905°C (а); политермы рассчитанных ионных чисел переноса для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ с $x = 0.20$ (1), 0.30 (2) (б) в сравнении с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (3) [5].

дается, что соответствует рентгеновским данным. Для композитов с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ происходит стабилизация разупорядоченной высокопроводящей модификации основной фазы.

При исследовании электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода в широком температурном интервале подтвержден преимущественно ионный характер элек-

тропроводности образцов (рис. 7а). Изотермические зависимости электропроводности почти не зависят от $p\text{O}_2$ (наблюдается широкое плато электролитической проводимости), только в области высокого парциального давления кислорода наблюдается небольшой положительный наклон, что говорит о незначительном вкладе электронной проводимости p -типа. Учиты-

вая, что электропроводность фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ [5] и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ [28] в сухом воздухе определяется кислородно-ионным и дырочным переносом, можно утверждать, что для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ при температурах 400–900°C в широком интервале $p\text{O}_2 = 10^{-15}$ –0.21 атм в сухой атмосфере доминирует кислородно-ионный перенос.

Расчет ионных чисел переноса проводили на основе данных по электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода, применяя подход, описанный в работе [29]. Электролитическая проводимость в сухой атмосфере определяется кислородно-ионным переносом. Следовательно, значения кислородно-ионной проводимости можно определить из электролитической области. Для расчета ионных чисел переноса использовали отношение значений кислородно-ионной и общей электропроводности. Расчетные ионные числа переноса в атмосфере сухого воздуха для композиционных образцов при температурах <900°C значительно выше, чем для индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (рис. 7б).

Построена концентрационная зависимость общей электропроводности (рис. 8). Чтобы исключить влияние на электропроводность разницы в плотности керамических образцов, обработанных при разных температурах, при варьировании содержания добавки $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$,

выполнены измерения относительной плотности (ρ), открытой ($\Pi_{\text{откр}}$), закрытой ($\Pi_{\text{закр}}$) и общей пористости ($\Pi_{\text{общ}}$) методом гидростатического взвешивания. Результаты представлены в табл. 4.

Таким образом, плотность керамических образцов значимо не изменяется, а варьируется в пределах 77.5–85.8%, т.е. не может оказывать существенного влияния на значения электропроводности.

Для области твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ($x \leq 0.05$) рост электропроводности можно интерпретировать с точки зрения донорного замещения ионов In^{3+} на Nb^{5+} . Количество вакансий в кислородно-ионной подрешетке немного уменьшается, но из-за эффекта их локального разупорядочения при снижении концентрации происходит увеличение подвижности ионов кислорода, что обеспечивает рост электропроводности. Аналогичные эффекты наблюдаются при замещении позиций индия в $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ другими донорными допантами [12, 30, 31]. Температура обработки керамики не оказывает существенного влияния на значения электропроводности твердых растворов.

Для композиционных образцов с температурой обработки 1300°C (ниже эвтектической температуры) независимо от содержания гетерогенного допанта, а также для композиционных об-

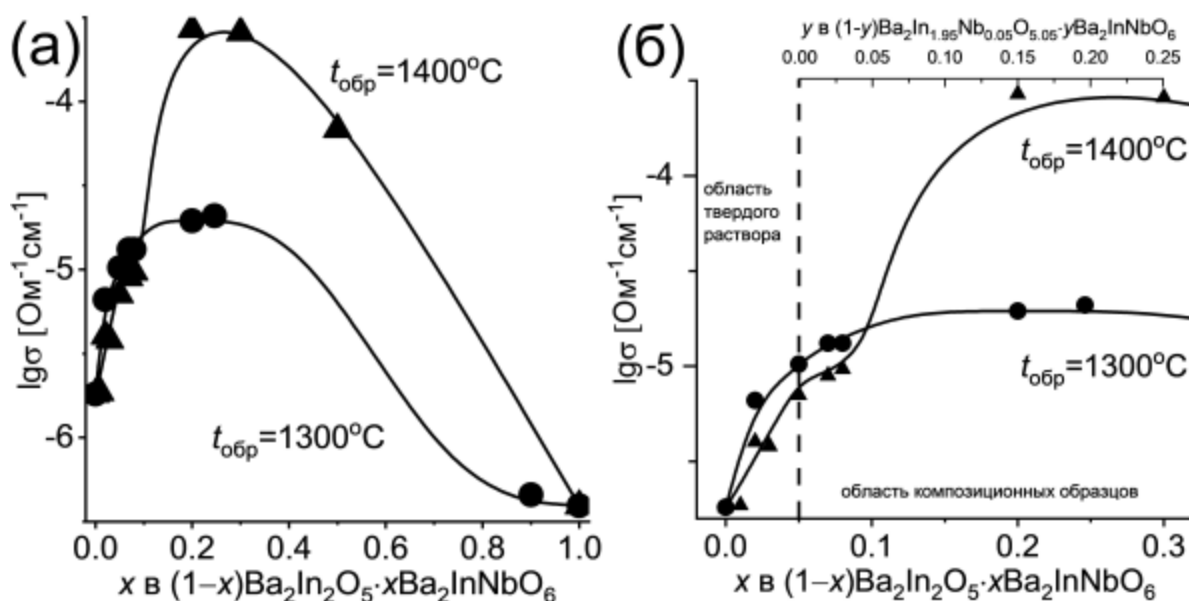


Рис. 8. Концентрационная зависимость общей электропроводности образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в сухой атмосфере воздуха при 500°C в интервале $0.00 \leq x \leq 1.00$ (а) и в интервале $0.00 \leq x \leq 0.30$ (б)

Таблица 4. Результаты определения плотности и пористости методом гидростатического взвешивания для образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, где $x = 0.05, 0.07$ и 0.20 , с различной температурой термообработки

x ($t_{\text{обр}}$)	ρ , %	$P_{\text{откр}}$, %	$P_{\text{закр}}$, %	$P_{\text{общ}}$, %
0.05 (1300°C)	83.5	10.34	6.18	16.52
0.05 (1400°C)	83.8	11.43	4.80	16.23
0.07 (1300°C)	84.2	9.13	6.66	15.79
0.07 (1400°C)	86.0	3.35	10.67	14.02
0.20 (1300°C)	77.5	14.35	8.17	22.52
0.20 (1400°C)	85.8	2.66	11.53	14.19

разцов с $x < 0.20$ ($y < 0.15$) с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ происходит незначительное увеличение электропроводности. Существенное увеличение электропроводности фиксируется для композиционных образцов с $x \geq 0.20$ – 0.30 ($y \geq 0.15$ – 0.25) с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ (выше эвтектической температуры): увеличение электропроводности по сравнению с индатом бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ достигает 2 порядков, а по сравнению с граничным твердым раствором $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ эффект составляет около 1 порядка. При дальнейшем увеличении содержания низкопроводящей фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ электропроводность композиционных образцов закономерно снижается.

Поведение концентрационной зависимости электропроводности, а именно ее прохождение через максимум, обусловлено: 1) гомогенным допированием в случае твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ($x < 0.20$) и 2) гетерогенным допированием для композиционных образцов $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ ($y \geq 0.15$) с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ (выше эвтектической).

Обсуждение природы композиционного эффекта

В настоящей работе возникновение композиционного эффекта проводимости обусловлено изменением морфологии и микроструктуры композиционных образцов в ходе термообработки. Обработка композиционных образцов при температуре выше эвтектической приводит к образованию расплава эвтектического состава и его последующей кристаллизации в ходе охлаждения. Это сопровождается образованием на поверхности основной фазы слоя кристаллитов субмикронного размера.

С одной стороны, появление слоя кристаллитов может приводить к росту электропровод-

ности за счет размерного эффекта: на каждом из кристаллитов образуется более разупорядоченный приповерхностный слой, в котором значительно облегчены процессы миграции ионных носителей. Для индата бария установлено, что уменьшение зерен до наноразмерного состояния приводит к стабилизации тетрагональной модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ с разупорядоченной кислородно-ионной подрешеткой [32]. В нашем случае основная фаза является твердым раствором на основе индата бария состава $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$, что уже определяет частичное разупорядочение кислородных вакансий вследствие уменьшения их концентрации, а потому облегчает стабилизацию тетрагональной модификации при уменьшении размера зерен. Действительно, на температурных зависимостях электропроводности композиционных образцов с $0.05 < x < 0.20$ с $t_{\text{обр}} = 1400^\circ\text{C}$ эффект резкого изменения электропроводности, сопровождающий для матричной фазы структурный переход порядок–беспорядок, сглажен и смещен в область низких температур.

С другой стороны, эффект резкого увеличения электропроводности для композиционных образцов с $x = 0.2, 0.3$ связан преимущественно с переходом основной фазы твердого раствора в разупорядоченную тетрагональную модификацию. Стабилизацию разупорядоченной структуры в присутствии второй фазы при обработке выше температуры эвтектики можно попытаться объяснить в рамках теории пространственного заряда [33]. Возникновение высокой концентрации точечных дефектов в приповерхностной области приводит к формированию двойного электрического слоя (ДЭС) в межфазном пространстве. При достижении определенного коли-

чественного состава образцов при $x \geq 0.20$ возникает состояние суперпозиции: сильное межфазное взаимодействие слоя кристаллитов с поверхностью матричной фазы приводит к глубокому перекрыванию ДЭС [34–37] и, вероятно, индуцирует структурный переход в разупорядоченное высокопроводящее состояние, что подтверждается методом рентгенофазового анализа — зафиксирована тетрагональная модификация основной фазы твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование фазового состава, морфологических особенностей и электрических свойств образцов в квазибинарной эвтектической системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Установлено влияние совместного гомогенного и гетерогенного допирования сложного оксида индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на его структурные и морфологические особенности, что обуславливает поведение электрических свойств. Установлено формирование узкой области гомогенности в системе $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ до $x \leq 0.05$ с общей формулой твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$, а также композиционной области с $x > 0.05$ $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. Морфология и микроструктура композиционных образцов зависят от температуры обработки. При обработке выше температуры эвтектики зерна основной фазы твердого раствора покрыты слоем кристаллитов субмикронного размера, образующихся в ходе кристаллизации эвтектики.

Доказано, что общая электропроводность в атмосфере сухого воздуха определяется преимущественно переносом ионов кислорода. Эффект увеличения электропроводности образцов обусловлен следующими факторами: 1) для однофазных составов с $x \leq 0.05$ влияние оказывает донорное замещение части позиций индия на ионы ниобия, что снижает количество вакансий, приводит к локальному разупорядочению в кислородно-ионной подрешетке и увеличивает подвижность ионов кислорода; 2) при $x > 0.05$ для гетерогенных образцов $(1-y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ наблюдается композиционный эффект проводимости, обусловленный формированием специфической морфологии в процессе термообработки, что при $x \geq 0.20$ ($y \geq 0.15$) сопровождается стабилизаци-

ей высокотемпературной модификации матричной фазы. Наибольший эффект увеличения электропроводности достигается для композиционных образцов с $x = 0.20, 0.30$ ($y = 0.15, 0.25$), обработанных при температуре выше эвтектической. Для состава с $x = 0.20$ ($y = 0.15$) при температуре 700°C электропроводность в сухом воздухе равна $6.5 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект №123031300049-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laguna-Bercero M.A.* // J. Power Sources. 2012. V. 203. P. 4.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>
2. *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 627.
<https://doi.org/10.1070/RCR5014>
3. *Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 77. P. 73222.
<https://doi.org/10.1039/C6RA13347A>
4. *Касьянова А.В., Руденко А.О., Лягаева Ю.Г. и др.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. V. 11. № 2. P. 83.
<https://doi.org/10.1134/S221811722102005X>
5. *Zhang G.* // Solid State Ion. 1995. V. 82. № 3–4. P. 161.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00196-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00196-2)
6. *Speakman S.* // Solid State Ionics. 2002. V. 149. № 3–4. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00175-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00175-3)
7. *Noirault S., Quarez E., Piffard Y. et al.* // Solid State Ionics. 2009. V. 180. № 20–22. P. 1157.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.06.010>
8. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Animitsa I.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 51. № 9. P. 877.
<https://doi.org/10.1134/S1023193515090086>
9. *Mancini A., Shin J.F., Orera A. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 1. P. 50.
<https://doi.org/10.1039/C1DT11660F>
10. *Pring A., Tarantino S.C., Tenailleau C. et al.* // Am. Mineral. 2008. V. 93. № 4. P. 591.
<https://doi.org/10.2138/am.2008.2610>
11. *Ito S., Mori T., Yan P. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 8. P. 4688.
<https://doi.org/10.1039/C6RA27418H>

12. *Rolle A., Giridharan N.V., Roussel P. et al.* // MRS Proceedings. 2004. V. 835. P. K2.4.
<https://doi.org/10.1557/PROC-835-K2.4>
13. *Shin J.F., Orera A., Apperley D.C. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 3. P. 874.
<https://doi.org/10.1039/C0JM01978J>
14. *Tarasova N., Animitsa I.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 739. P. 353.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.317>
15. *Uvarov N.F.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. № 2. P. 367.
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4>
16. *Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 12. P. 1276.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516120025>
17. *Guseva A.F., Pestereva N.N., Pyrlík E.V. et al.* // Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 6. P. 612.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522060036>
18. *Guseva A.F., Pestereva N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 3. P. 363.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622602525>
19. *Alyabysheva I.V., Kochetova N.A., Matveev E.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci: Phys. 2017. V. 81. № 3. P. 384.
<https://doi.org/10.3103/S1062873817030030>
20. *Kochetova N., Alyabysheva I., Animitsa I.* // Solid State Ionics. 2017. V. 306. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.021>
21. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al.* // J. Siberian Federal University. Chem. 2023. V. 16. № 3. P. 383.
22. *Martinez J.-R., Mohn C.E., Stølen S. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 12. P. 3388.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.09.034>
23. *Ruseikina A.V., Andreev O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 611.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1705021X>
24. *Kalinina T.A., Lykova L.N., Kovba L.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1983. V. 28. № 2. P. 466.
25. *Baller F.* Dissertation in Chemistry. Universitat Osnabruck, Osnabruck, 1996.
26. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
27. *Yin J., Zou Z., Ye J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 1. P. 61.
<https://doi.org/10.1021/jp026403y>
28. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Matveev E.S. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 6. P. 658.
<https://doi.org/10.1134/S102319351706009X>
29. *Quarez E., Noirault S., Caldes M.T. et al.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 4. P. 1136.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.086>
30. *Kochetova N.A., Alyabysheva I.V., Belova K.G. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 11. P. 1120.
<https://doi.org/10.1134/S0020168515110047>
31. *Hideshima N., Hashizume K.* // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 37–38. P. 1659.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.029>
32. *Rey J.F.Q., Ferreira F.F., Muccillo E.N.S.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 21–26. P. 1029.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.007>
33. *Maier J.* // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. № 3. P. 171.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(95\)00004-E](https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E)
34. *Maier J.* // Electrochem. 2000. V. 68. № 6. P. 395.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.68.395>
35. *Maier J.* // Solid State Ionics. 2003. V. 157. № 1–4. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00229-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00229-1)
36. *Maier J.* // Nat. Mater. 2005. V. 4. № 11. P. 805.
<https://doi.org/10.1038/nmat1513>
37. *Maier J.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 348.
<https://doi.org/10.1021/cm4021657>

**CORRELATION BETWEEN ELECTRICAL PROPERTIES
AND STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS
OF SAMPLES IN THE QUASI-BINARY EUTECTIC SYSTEM**

$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$

E. S. Matveev^{a,*}, N. A. Kochetova^a, I. V. Alyabysheva^a, I. E. Animitsa^a

^aUral Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: Egor.Matveev@urfu.ru

The structural and morphological properties of samples in the eutectic system $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ were studied when processed below and above the eutectic temperature. Has been determined the presence of a narrow region of homogeneity – solid solution $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5+x}$ ($x \leq 0.05$) and the formation of composites of composition $(1 - y)\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05} \cdot y\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$. In composites with $y \geq 0.15$ for the main phase, a structure with a disordered arrangement of oxygen vacancies is stabilized. The total electrical conductivity in a dry air atmosphere is determined primarily by oxygen-ion transfer and increases for both solid solution and composites; the maximum increase by ~ 2 orders of magnitude is observed for composite samples with $y = 0.15, 0.25$, processed above the eutectic temperature. The increase in electrical conductivity is due to the combined influence of structural and morphological factors. Composites processed above the eutectic temperature are characterized by a special morphology – a layer of submicron-sized crystallites is formed on the surface of the grains of the main phase during crystallization of the eutectic, which determines the appearance of the compositional effect of electrical conductivity.

Keywords: complex oxides, oxygen-ion conductivity, composite eutectic electrolytes