

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Департамент «ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ»

Кафедра неорганической химии

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В
СИСТЕМЕ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ – $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ И $\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$ – $\text{Pr}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$**

Допустить к защите:

Магистерская диссертация

Зав. кафедрой:


д. х. н., проф. И. Е. Анимица





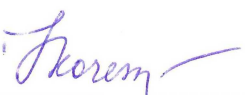
Партина

Григория Сергеевича



Нормоконтролер:

к. х. н., доц. Н. А. Кочетова

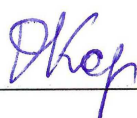


Научные руководители:

д. х. н., проф. И. Е. Анимица



м.н.с. Д. В. Корона



Екатеринбург

2015

РЕФЕРАТ

Работа содержит 79 страниц, 5 таблиц, 44 рисунка, 50 библиографических ссылок.

Данная работа посвящена изучению электрических свойств, химической устойчивости и особенностей разупорядочения в кристаллической решетке фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ ($x=0,85; 1,01; 1,17; 1,33$) и $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ ($x = 0,92; 1,12; 1,33; 1,55$), обладающих кубической структурой дефектного двойного флюорита с некомплектной кислородной подрешеткой.

Фазы получены твердофазным синтезом по керамической технологии, методом РФА установлен фазовый состав, определены параметры кристаллической решетки и предположительный фазовый состав с учетом сдвига параметров. Проведены измерения температурной зависимости проводимости методом импедансной спектроскопии при вариации температуры, парциального давления кислорода P_{O_2} и паров воды $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$. Рассчитаны энергии активации смешанной дырочно-кислородной проводимости и протонной проводимости. Из экспериментальных изотерм проводимости $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ рассчитаны зависимости суммарных ионных чисел переноса $t(\text{ион})$ от P_{O_2} . Для $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ $t(\text{ион})$ измерены методом ЭДС, определен тип доминирующих переносчиков заряда.

Проведена оценка устойчивости керамики $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ к гидролизному разложению и взаимодействию с кислотными газами по приросту зернограничного сопротивления после цикла «гидратация/дегидратация», а также по результатам рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа и исследованием поверхностей образцов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

С помощью термогравиметрического анализа определена степень гидратации $\text{X}_{\text{H}_2\text{O}}$ фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ и степень заполнения структурных вакансий, рассчитаны энтальпии гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$. Влияние P_{O_2} и $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ на потерю массы образцами $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ о подверженности фаз окислению.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	2
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	10
1 Обзор литературы.....	10
1.1 Твердые протонные проводники	10
1.2 Механизмы переноса протонов.....	11
1.3 Керамическая технология как метод синтеза сложных оксидов.....	12
1.4 Особенности структуры и транспортные свойства фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$; $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$	14
2 Постановка задачи работы.....	22
3 Экспериментальные методы исследования	24
3.1 Синтез образцов.....	24
3.1.1 Характеристика исходных материалов.....	24
3.1.2 Методика синтеза образцов	24
3.1.3 Получение брикетированных образцов для исследования.....	25
3.2 Экспериментальные методы исследования	26
3.2.1 Рентгенофазовый анализ и определение плотности	26
3.2.2 Измерение электропроводности.....	27
3.2.2.1 Теоретические основы метода импедансной спектроскопии.....	28
3.2.2.2 Устройство системы задания влажности и системы задания парциального давления кислорода	31
3.2.3 Измерений чисел переноса методом ЭДС.....	33
3.2.4 Термогравиметрия	34
3.2.5 Сканирующая электронная микроскопия	35
4 Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	36
4.1 Данные рентгенофазового анализа	36
4.1.1 Данные РФА $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$	36
4.1.2 Данные РФА $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$	37
4.2 Электропроводность фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$; $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$	41
4.2.1 Релаксация сопротивления и годографы импеданса	41

4.2.2 Оценка устойчивости керамики $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ к гидролизу и взаимодействию с CO_2 по приросту зернограничного сопротивления после цикла «гидратация/дегидратация».....	48
4.2.3 Температурные зависимости электропроводности.....	51
4.2.4 Зависимости проводимости от парциального давления кислорода и расчет ионных чисел переноса.....	59
4.3 Термогравиметрическое определение содержания воды	68
4.4 Оценка химической устойчивости керамики $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$	72
ВЫВОДЫ	74
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ	76

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВТПП – высокотемпературный протонный проводник

НТПП – низкотемпературный протонный проводник

СТПП – среднетемпературный протонный проводник

эВ – электрон-вольт ($1 \text{ эВ} = 96,5 \text{ кДж/моль}$)

ПАВ – поверхностно-активное вещество

РЗЭ – редкоземельный элемент

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент

ЩЗМ – щелочноземельный металл

осч, хч – квалификация веществ «особо чистый», «химически чистый»

РФА – рентгенофазовый анализ

СРЕ – элемент постоянного сдвига фаз

ВТР – вентиль точной регулировки

ЭДС – электродвижущая сила

КЧ – координационное число

P_{O_2} , P_{H_2O} , P_{CO_2} – парциальные давления кислорода, паров воды, углекислого газа, атм

E_a – энергия активации, эВ

$[V_o]$, $V_o^{\bullet\bullet}$, V_{Vo}^X – структурная вакансия кислорода

O_o^X , $O_i^{\prime\prime}$, $O_{Vo}^{\prime\prime}$ – ион кислорода на месте кислорода, в межузлии, на месте вакансии

$(OH)_O$, OH_i^{\prime} – гидроксил на месте кислорода, в межузлии

H_i^{\bullet} – протон в межузлии

e^{\prime} – электрон

h^{\bullet} – дырка

V_i^X – межузлие

La_{5W} – $La_{26,66}W_{5,33}O_{55,995}[V_o]_{0,005}$ ($La_5WO_{10,5}$ - номинальный состав)

$La_{5,2W}$ – $La_{26,84}W_{5,16}O_{55,74}[V_o]_{0,26}$ ($La_{5,2}WO_{10,8}$ - номинальный состав)

$La_{5,25W}$ – $La_{26,88}W_{5,12}O_{55,68}[V_o]_{0,32}$

$La_{5,4W}$ – $La_{27}W_5O_{55,5}[V_o]_{0,5}$ ($La_{5,4}WO_{11,1}$ - номинальный состав)

$La_{5,6W}$ – $La_{27,15}W_{4,85}O_{55,275}[V_o]_{0,725}$ ($La_{5,6}WO_{11,4}$ - номинальный состав)

$Pr_{4,75W}$ – $Pr_{26,44}W_{5,55}O_{56,34}$ ($Pr_{4,75}WO_{10,125}$ - номинальный состав)

Pr_{5W} – $Pr_{26,66}W_{5,33}O_{55,995}[V_o]_{0,005}$ ($Pr_5WO_{10,5}$ - номинальный состав)

$Pr_{5,2W}$ – $Pr_{26,84}W_{5,16}O_{55,74}[V_o]_{0,26}$

$Pr_{5,25W}$ – $Pr_{26,88}W_{5,12}O_{55,68}[V_o]_{0,32}$ ($Pr_{5,25}WO_{10,875}$ - номинальный состав)

$Pr_{5,5W}$ – $Pr_{27,08}W_{4,92}O_{55,38}[V_o]_{0,62}$ ($Pr_{5,5}WO_{11,25}$ - номинальный состав)

d – теоретическая плотность, г/см³
 M – молярная масса формульной единицы твердого раствора, г/моль
 N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹)
 V – объем элементарной ячейки, рассчитанный по данным РФА, см³
 σ, σ_H – общая удельная электропроводность, протонная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹
 h – высота образца, см
 S – площадь основания образца, см²; управляющий сигнал датчика давлений кислорода
 R – сопротивление образца, Ом; молярная газовая постоянная, Дж/моль·К
 T – рабочая температура, К
 Z – импеданс
 U – напряжение, В
 I – ток, А
 δ – сдвиг фаз между напряжением и током; отклонение от стехиометрии
 $\text{Re}(Z)$ – реальная составляющая импеданса
 $\text{Im}(Z)$ – мнимая составляющая импеданса
 C – емкость, Ф
 X_{CPE} – сопротивление элемента CPE, Ом
 n – коэффициент депрессии
 θ – угол между осью $\text{Re}(Z)$ и касательной к полуокружности в точке пересечения с осью $\text{Re}(Z)$
 R_0 – объемное сопротивление, Ом
 C_0 – объемная емкость, Ф
 R_3 – зернограничное сопротивление, Ом
 C_3 – зернограничный элемент с постоянным сдвигом фазы (CPE)
 n_3 – коэффициент зернограничного CPE
 R_4 – электродное сопротивление, Ом
 C_4 – электродный элемент с постоянным сдвигом фазы (CPE)
 n_4 – коэффициент электродного CPE
 E – электродвижущая сила (ЭДС), мВ
 E_0 – электродвижущая сила (ЭДС) датчика давлений кислорода, мВ
 C_i – константы регулирования датчика давлений кислорода, задаваемые пользователем;
 концентрация носителей заряда компонента i , моль/л
 C_p и C_3 – константы регулирования датчика давлений кислорода, задаваемые пользователем

t_0 – текущий момент времени
 C_i^T и C_p^T – константы регулирования управляющим сигналом
 $t(\text{ион}), t(\text{O}), t(\text{H}), t(\text{h})$ - число переноса ионов, кислорода, протонов, дырок
 F – постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹ ($1F = 96485$ Кл·моль⁻¹)
 $d_{\text{рен}}$ – рентгеновская плотность, г/см³
 $d_{\text{изм}}$ –измеренная плотность, г/см³
 r – ионный радиус, нм; средняя длина перескока, м
 a – параметр кубической ячейки, нм
 $z_{\text{H}^+}e$ – заряд, Кл
 c_{H} – объемная концентрация протонов, моль/м³
 u_{H} – электрохимическая подвижность протонов, м² В⁻¹ с⁻¹
 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ - степень гидратации образца, число моль воды на моль вещества
 q_i – заряд i -го носителя
 u_i – подвижность, моль/л
 $C(V)_i$ – концентрация мест доступных для носителей заряда компонента i , моль/л
 ν – частота попыток перескока, с⁻¹
 ΔG – изменение энергии Гиббса, кДж/моль
 ΔH – изменение энтальпии, кДж/моль
 ΔS – изменение энтропии, Дж/(моль·К)
 σ^0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса
 $1/m$ – тангенс угла наклона кривой на диаграмме Броуэра

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, которые в настоящее время находят применение в одной из наиболее бурно развивающихся областей энергетики – водородной энергетике, включают в себя сложные оксиды. Одним из классов таких материалов являются твердые кислородные и протонные электролиты способные функционировать при высоких температурах и низких давлениях. Высокотемпературные протонные твердые электролиты на основе сложных оксидов являются перспективными материалами для использования в промышленном оборудовании. Они могут применяться в качестве плотных керамических мембран для выделения водорода из углеводородного сырья, либо в качестве электролита топливных элементов, датчиков водорода и воды или в катализаторах окислительной сшивки метана.

Поэтому поиск оптимальных составов, обладающих ценными свойствами, привлекает все большее внимание ученых. Синтез новых протонных проводников - важная задача также и с точки зрения изучения механизмов переноса протонов и понимания характерных особенностей структуры, определяющих процессы ионного транспорта. К настоящему моменту разработано множество методов их синтеза, один из которых – традиционную керамическую технологию (реакции в твердой фазе при высокой температуре в течение длительного времени), мы используем в данном исследовании.

Полезные свойства высокотемпературных твердых проводников (ВТПП) сильно зависят даже от незначительных колебаний состава, от дефектов в кристаллической структуре, степени дисперсности. Если закономерности высокотемпературного переноса ионов твердых электролитов в кристаллической решетке соединений различных классов в достаточной степени изучены, и подходы к описанию ионной проводимости в них не противоречат друг другу, то сведения о природе и механизме протонного переноса при низких температурах весьма противоречивы и, как правило, малодоказательны [1]. Такое положение связано, в первую очередь, с уникальностью основного носителя заряда - протона.

Главные проблемы, которые приходится решать при создании ВТПП, - это низкая химическая устойчивость к парам H_2O и CO_2 , низкая спекаемость и высокое сопротивление границ зерен. Обычно при повышении протонной проводимости снижается устойчивость химических соединений. Квазихимический подход к рассмотрению дефектности структуры оксидных систем позволяет описать механизм внедрения воды в кристаллическую решетку, тем самым найти решение практическим вопросам повышения стойкости ВТПП. Оксиды при высоких температурах в газовых средах, содержащих кислород, поглощают его или отдают в зависимости от его

парциального давления P_{O_2} в окружающей атмосфере. При этом они приобретают проводимость р- или n-типа. В атмосферах, содержащих водород или пары воды, последние, в зависимости от природы оксида, в той или иной степени растворяются в его кристалле. Образующиеся дефекты кристаллической структуры определяют возникновение протонной или гидридной проводимости. Пары воды могут оказывать влияние и на другие свойства оксидных материалов, попадая в них при синтезе, в рабочих условиях и при специальной обработке при повышенных температурах [2]. Чем выше степень гидратации, тем лучше протонная проводимость, но существуют и недостатки: из-за протекающего гидролиза возрастает зернограничное сопротивление, понижается термостойкость, происходит разрушение керамики.

На кафедре неорганической химии УрФУ на протяжении 15 лет развиваются исследования в области протонной и кислородной проводимости и, при опоре на теоретические аспекты, ведутся поиски новых составов. Объектами исследования обычно выступают двойные перовскиты со структурными вакансиями в кислородной подрешетке. В последние годы появились данные о более высокой устойчивости к H_2O и CO_2 флюоритоподобных фаз по сравнению с основными известными ВТПП (при этом протонная проводимость вольфраматов лантана ниже приблизительно на порядок степени, чем у цератов и цирконатов Ва). Поэтому появилась возможность предполагать перспективность их применения в качестве ВТПП. Требуется всестороннее изучение электрических свойств, а также химической устойчивости образцов на базе $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$. По аналогии с вольфраматами лантана в данной работе рассматриваются также вольфраматы другого редкоземельного элемента – празеодима.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Твердые протонные проводники

Протонные проводники - электролиты, в которых положительно заряженные частицы, содержащие водород (протоны H^+ , H_3O^+ , NH_4^+) являются носителями тока и разряжаются на катоде при электролизе. Обычно выделяют два основания для их классификации: по формам и состоянию протон-кислородных группировок, а также по рабочим температурам.

1) Классификация по формам и состоянию протон-кислородных группировок.

- Содержат жидкоподобные области или слои воды. Например, «Нафион» $-(CF_2-CF_2)_x-(CF_2-CF)_y-(O-CF_2-CF(CF_2))_m-O-(CF_2)_n-SO_3H$ [3]: одна из полимерных мембран, подвергнутых гидратации для образования жидкоподобной системы $H_2O-H_3O^+$. Протоны в такие системы могут быть введены посредством ионного обмена катионов щелочных металлов.
- Содержат кристаллографически фиксированные протоны, на атоме кислорода локализуются два или три протона. Но такие материалы часто являются неустойчивыми даже при температурах ниже $100\text{ }^\circ\text{C}$ во влажной атмосфере. Примеры: органические и неорганические гидраты, твердые кислоты и гидроксиды, оксогидроксиды, кислые и основные соли.
- Протоны не являются частью структуры и не входят в состав химической формулы, их появление обеспечивается равновесием с H_2 или H_2O -содержащей атмосферой. Примеры: простые и сложные оксиды.

2) Классификация по рабочим температурам.

- Низкотемпературные протонные проводники (НТПП). Средний температурный интервал проявления протонной проводимости: $25\text{ }^\circ\text{C} < T < 150\text{ }^\circ\text{C}$. Протоны (или H_2O , H_3O^+) кристаллографически фиксированы, являются равноправной частью химической формулы. Примеры: полимерные электролиты.
- Среднетемпературные протонные проводники (СТПП). Средний температурный интервал проявления протонной проводимости: $150\text{ }^\circ\text{C} < T < 300\text{ }^\circ\text{C}$. Содержат ОН-группы в структуре. Примеры: твердые кислоты, гидроксиды, кислые и основные соли и их гидраты.
- Высокотемпературные протонные проводники (ВТПП). Средний температурный интервал проявления протонной проводимости: $400\text{ }^\circ\text{C} < T < 800\text{ }^\circ\text{C}$. Протоны

присутствуют в структуре как примесные дефекты, появляются при контакте вещества с водородсодержащей атмосферой. Примеры: простые и сложные оксиды.

ВТПП и НТПП отличаются по рабочим температурам, по механизму возникновения протонной проводимости и по механизму переноса протонов [4].

1.2 Механизмы переноса протонов

В работах [5, 6] перенос протона в электрическом поле рассматривают с двух точек зрения: активационного механизма протонного транспорта (Гротгуса) и экипажного механизма. Существует и, так называемый, эстафетный механизм переноса [5], заключающийся в чередовании прыжков вдоль линии водородной связи и поворотов H^+ -содержащих группировок (например, HSO_4^-). Но данный механизм реализуется, как правило, для класса НТПП (гидраты кислот, кислые соли), поэтому не может быть применен для описания процессов переноса в ВТПП, исследуемых в данной работе.

1. Механизм Гротгуса.

Механизм переноса протона в ВТПП аналогичен эстафетному, но отличается в деталях. В общем случае происходит быстрый процесс переноса протона, как результат чередования его перескоков между эквивалентными протонсодержащими группировками и их поворотом [6]. Выделяются две стадии:

- a. быстрое вращение и переориентация протона в гидроксиле, характеризуется малой величиной энергии активации;
- b. активационный перескок протона от одного атома кислорода к другому – медленная лимитирующая стадия, величина энергии активации для сложных оксидов составляет $\sim 0,5$ эВ.

При низких температурах может доминировать перенос протона посредством туннелирования [7] – безактивационного переноса сквозь энергетический барьер, скорость которого от температуры практически не зависит.

2. Экипажный механизм.

Образующиеся ионы H_3O^+ , NH_4^+ могут перемещаться как единое целое, обеспечивая перенос протона. В твердых телах такой механизм может реализоваться для «открытых» структур (содержащих каналы, слои, полости), в которых возможно прохождение больших ионов и молекул. В ВТПП механизм реализуется при высоких температурах, как утверждается в [6], когда перемещение протона происходит совместно с ионом кислорода, на котором он локализован, то есть можно рассматривать перемещение группы OH^- . Признак реализации механизма: близость энергий активации

переноса протонов и миграции атомов кислорода. Для сложных оксидов энергия активации $E_a \sim 0,8-1,0$ эВ [4].

1.3 Керамическая технология как метод синтеза сложных оксидов

В большинстве случаев, когда ставится задача синтеза сложнооксидных материалов, используется так называемая «стандартная керамическая технология», заключающаяся в тщательном механическом перемешивании исходных компонентов – простых оксидов и повторяющихся циклов – «обжиг-помол» для полного обеспечения твердофазного взаимодействия. Иногда вместо оксидов применяются более легкодоступные соли металлов, входящих в состав конечного продукта – карбонаты, нитраты и другие.

Перед началом синтеза керамики необходимо проанализировать и подготовить исходное сырье, а именно: определить содержание основного вещества, примесей в нем, фазового состава, размера частиц. Навески берут с максимально возможной точностью, как правило, применяя весовые формы веществ. Обычно требуется предварительное прокаливание реагентов для удаления адсорбированной из воздуха влаги, углекислого газа, также нужно учитывать потери при прокаливании.

Смешивание реагентов часто совмещается с их дополнительным измельчением (помолом). Агрегатами, используемыми с этой целью, являются наиболее часто применяемые шаровые или роликовые барабанные и вибрационные мельницы [8]. При реализации процессов измельчения также применяют планетарные (воздействие центробежной силы на мелющие тела и измельчаемые частицы), струйные и вихревые мельницы. Для того чтобы улучшить качество измельчения используют жидкие среды помола (обычно вода, кроме случая гидролитического воздействия на порошки) и добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы жидкости и ПАВ адсорбируются на вновь возникающих поверхностях, препятствуя слипанию частиц вещества.

После помола или смешивания в мокрой среде осуществляют сушку выгруженного из мельниц материала в установках распылительной сушки, виброкипящего слоя и пр., а чаще в металлических (стальных) кюветах, используя специальные сушильные шкафы [9]. Затем идет стадия формования порошков, в данной работе используется статический метод холодного прессования. Основным приспособлением при прессовании металлических порошков является пресс-форма. Схема пресс-формы для холодного одностороннего прессования порошков показана на рис. 1.1.

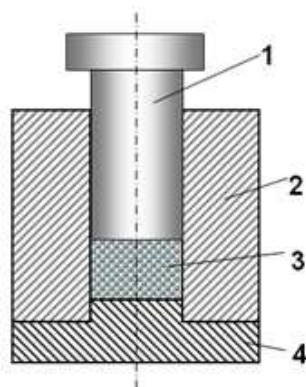


Рисунок 1.1 – Схема пресс-формы для холодного прессования порошков

Пуансон 1 передает давление на порошок 3, помещенный в пресс-форму 2, и он уплотняется. При использовании стальной пресс-формы прессование может быть односторонним или двухсторонним. Во втором случае разность плотности по сечению прессовки будет значительно меньше [8]. Скорость прессования не должна быть слишком высока, так как при этом может происходить захват заготовкой воздуха, не успевшего вытесниться в окружающую среду, что снижает плотность заготовки и приводит к её последующему разрушению. Слишком высокие давления приводят к появлению расслоения заготовок. Достоинствами данного метода формования являются принципиальная простота реализации; возможность автоматизации и механизации с высокой производительностью (2-3 тысячи деталей в час); высокая воспроизводимость размеров заготовок; удаление пластификаторов не требует проведения отдельной операции. Имеются также определенные недостатки: неоднородность распределения плотности; возможность появления расслоения заготовок за счет их пониженной плотности в центральной части; невозможность изготовления изделий высокого класса точности без механической обработки и невозможность получения сложных форм заготовок; высокая стоимость пресс-форм [9].

Следующей стадией синтеза является спекание прессованных образцов. Под спеканием понимают термическую обработку, приводящую к уплотнению свободно насыпанной или спрессованной массы порошка, а также ряд в основном физических процессов, обеспечивающих большее или меньшее заполнение пор [10]. Для проведения данной операции применяются следующие типы оборудования: камерные печи периодического действия, туннельные и вращающиеся печи непрерывного действия [11]. В качестве нагревательных элементов используются металлические сплавы высокого сопротивления, карбидокремниевые, дисилицидмолибденовые и другие нагреватели. В результате спекания порошковое тело, обладающее избыточной свободной энергией,

переходит в более стабильное спеченное тело большей плотности. Движущей силой самопроизвольно протекающего процесса является разность свободных энергий исходного и конечного состояний. После спекания улучшаются физико-химические свойства образцов, в том числе относительная плотность – пористость.

Такая методика достаточно традиционна при получении любых видов керамики, но у нее имеется ряд существенных недостатков. Во-первых, длительная термическая обработка из-за крупной кристалличности и неоднородности смешения компонентов. Поэтому происходит неконтролируемый рост кристаллов, и помимо химической, появляется гранулометрическая неоднородность уже анизотропных зерен в керамике [12, 13].

Недостатки указанной выше технологии вынуждают исследователей разрабатывать и применять «химические методы» получения порошков. Растворные технологии состоят из трех стадий: приготовление прекурсора – обезвоживание – отжиг. Эти методы позволяют получать более однородные по составу керамические материалы за счет смешения исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе. Полученные составы обладают высокой удельной поверхностью, и, следовательно, активны в процессах твердофазного взаимодействия.

1.4 Особенности структуры и транспортные свойства фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$; $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$

Сложнооксидная фаза с общей формулой $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, где x варьируется от 0 до 1,33, обладает кубической структурой типа $\text{Y}_7\text{ReO}_{14}$ (элементарная ячейка $\text{Y}_{28}\text{Re}_4\text{O}_{56}$), которая является сверхструктурой по отношению к обычному флюориту. Для установления структуры использовались дифракционные методы с высокой разрешающей способностью (синхротронное излучение, нейтронная и электронная дифракция). Это позволило не только описать кристаллическую структуру материала, но и установить взаимосвязь структуры с ее свойствами, такими как зависимость проводимости от P_{O_2} и степени гидратации от температуры [14].

Ранее для $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ предполагалась обычная структура флюорита и формула $\text{La}_{6-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_{12+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ с большим содержанием структурных вакансий кислорода [15]. Элементарная ячейка изображена на рис. 1.2. Исходная структура флюорита содержит десять $[\text{VO}]$ ($\text{La}_{28}\text{W}_4\text{O}_{54}[\text{VO}]_{10}$), после релаксации же остается только две ($\text{La}_{28}\text{W}_4\text{O}_{54}[\text{VO}]_2$). Данная конфигурация обладает наименьшей энергией: октаэдры WO_6^{6-} ориентированы в разных направлениях, чтобы обеспечить равномерное распределение кислорода около

узлов, занятых La_1 и La_2 . La_1 координирован восемью ионами кислорода в кубической решетке, в то время как La_2 координируется семью или шестью кислородными ионами в сильно искаженной кубической решетке, ионы кислорода подвижны и перемещаются вдоль кубов. Это означает, что октаэдры WO_6^{6-} могут переориентироваться или отражаться по всем направлениям при высоких температурах. Таким образом, усредненная по времени структура может быть представлена в виде La-кубов, связанных с различно ориентированными W-октаэдрами.

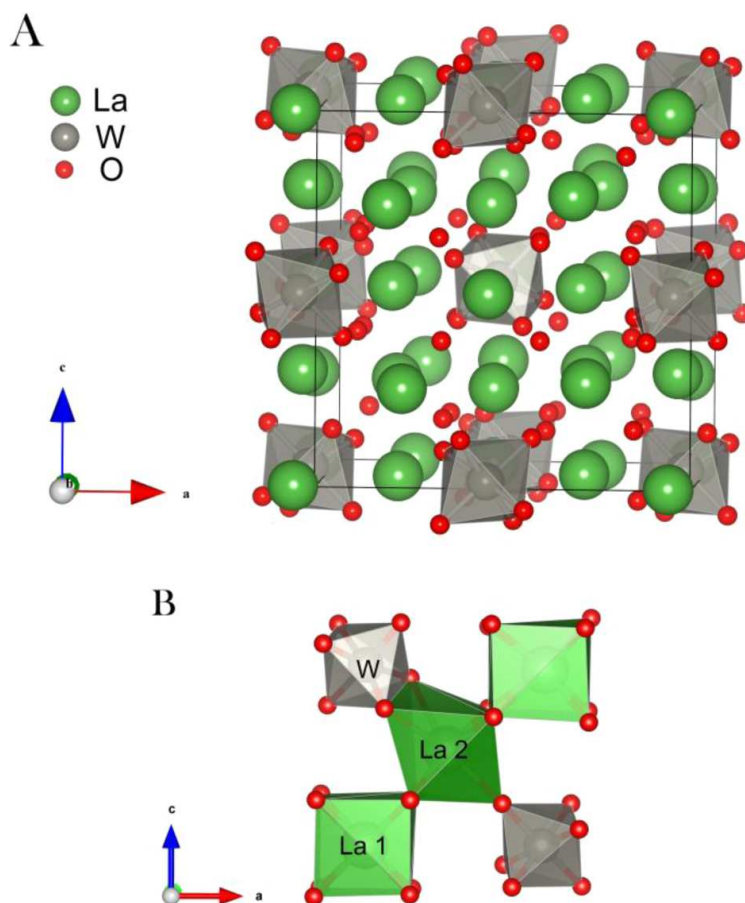


Рисунок 1.2 – (А) – Вид элементарной ячейки $La_{28}W_4O_{54}[V_O]_2$ после релаксации; (В) – выделенная область кристаллической структуры, показывающая сочленение полиэдров [16]

Согласно фазовой диаграмме $La_2O_3-WO_3$ [17] на рис. 1.3, вольфрамат лантана состава La_6WO_{12} ниже $1740^{\circ}C$ разлагается на La_2O_3 и флюоритоподобный кубический твердый раствор на основе $La_{10}W_2O_{21}$. Область гомогенности в разных источниках несколько отличается: по данным [17] при $1400^{\circ}C$ существует твердый раствор от $La_5WO_{10,5}$ до $La_{5,4}WO_{11,1}$, а в [14] – от $La_{5,3}WO_{10,95}$ до $La_{5,7}WO_{11,55}$ после отжига при 1500

$^{\circ}\text{C}$. В работе [15] сказано, что $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ получен однофазным при 1500°C , однако этот результат противоречит данным [14, 17].

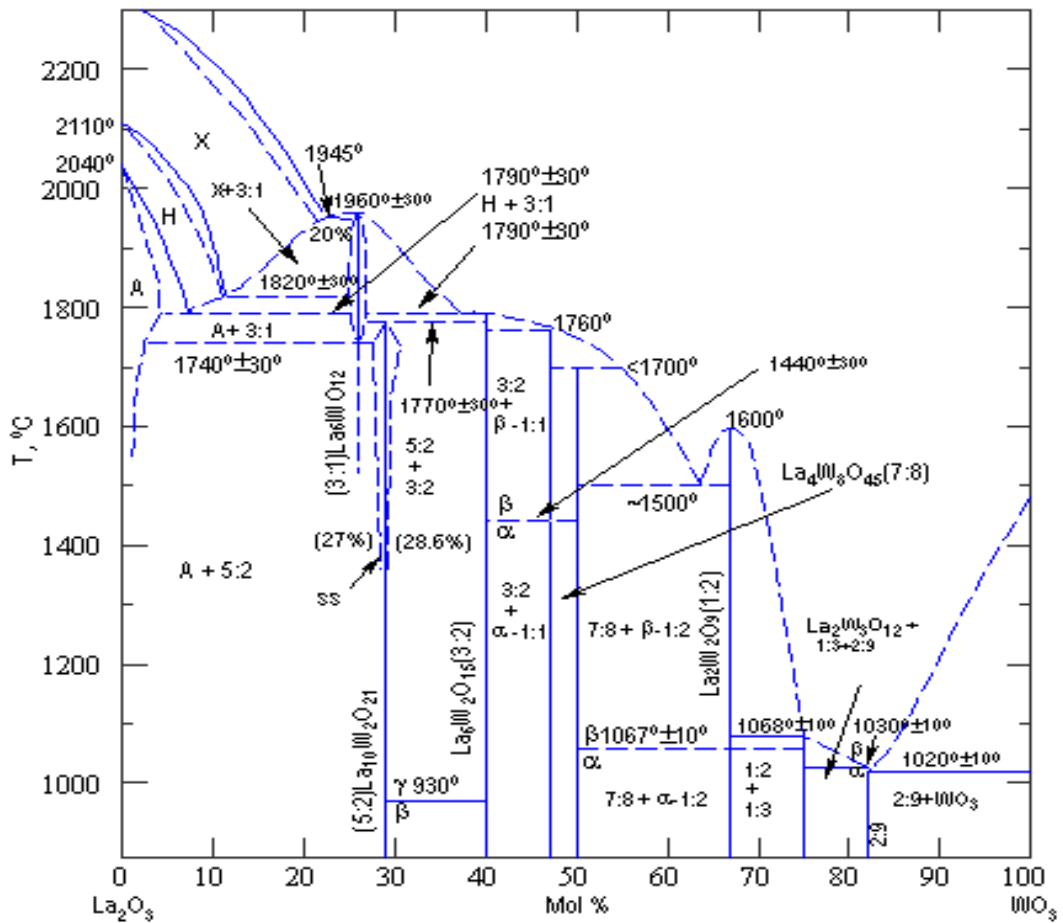


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ [17]

Первое исследование электрических свойств $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ было проведено Yoshimura с сотр. [18]. Изучалась общая электропроводность твердых растворов в системе $\text{CeO}_2\text{--La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ (рис.1.4). Вольфрамат лантана оказался электронным проводником при высоких температурах и ионным проводником при температурах ниже 780°C . На это также указывало различие энергий активаций E_a на низко- и высокотемпературном участках.

В работе [19] вклад протонов в проводимость $\text{La}_{5,8}\text{WO}_{11,7}$ и LaVO_3 изучался в воздушной атмосфере, во влажном водороде и дейтерии. Изотопный эффект H^+/D^+ подтвердил наличие протонной проводимости в $\text{La}_{5,8}\text{WO}_{11,7}$. Более высокая проводимость

во влажном H_2 при высоких температурах на рис. 1.5 объясняется вкладом электронной составляющей.

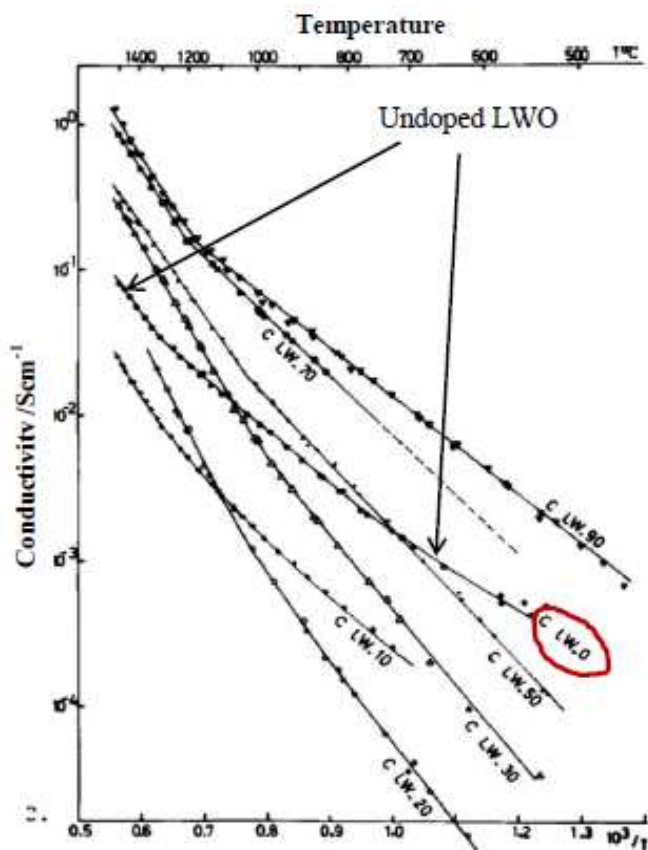


Рисунок 1.4 – Электропроводность твердых растворов $CeO_2-La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ [18]

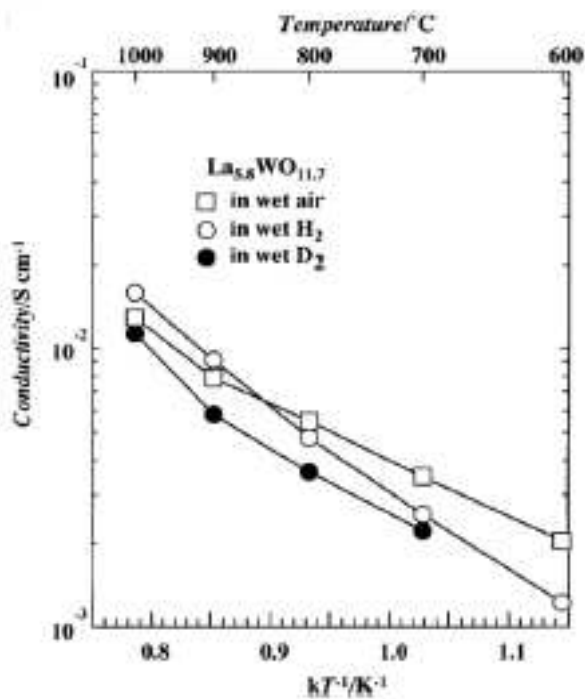


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости электропроводности для $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ в различных атмосферах [19]

Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода изучалась в нескольких работах [15, 19-21]. Плато на зависимостях в средней электролитической области P_{O_2} обнаружено во всем температурном интервале [21] и указывает на ионный характер проводимости $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$. Небольшой рост проводимости $La_{5,8}WO_{11,7}$ и La_6WO_{12} отмечен как при низких, так и при высоких давлениях, что говорит о вкладе электронной и дырочной составляющих проводимости в этих областях. Однако с уменьшением соотношения La/W происходит увеличение концентрации вольфрама, следовательно, плато при средних P_{O_2} сокращается. Это можно объяснить уменьшением количества структурных вакансий и снижением вклада ионной составляющей (проводимости по ионам кислорода и протонам). В результате электронная проводимость становится доминирующей. Данный эффект выражается во все более крутом наклоне зависимостей, изображенных на рис. 1.6 при повышении температуры.

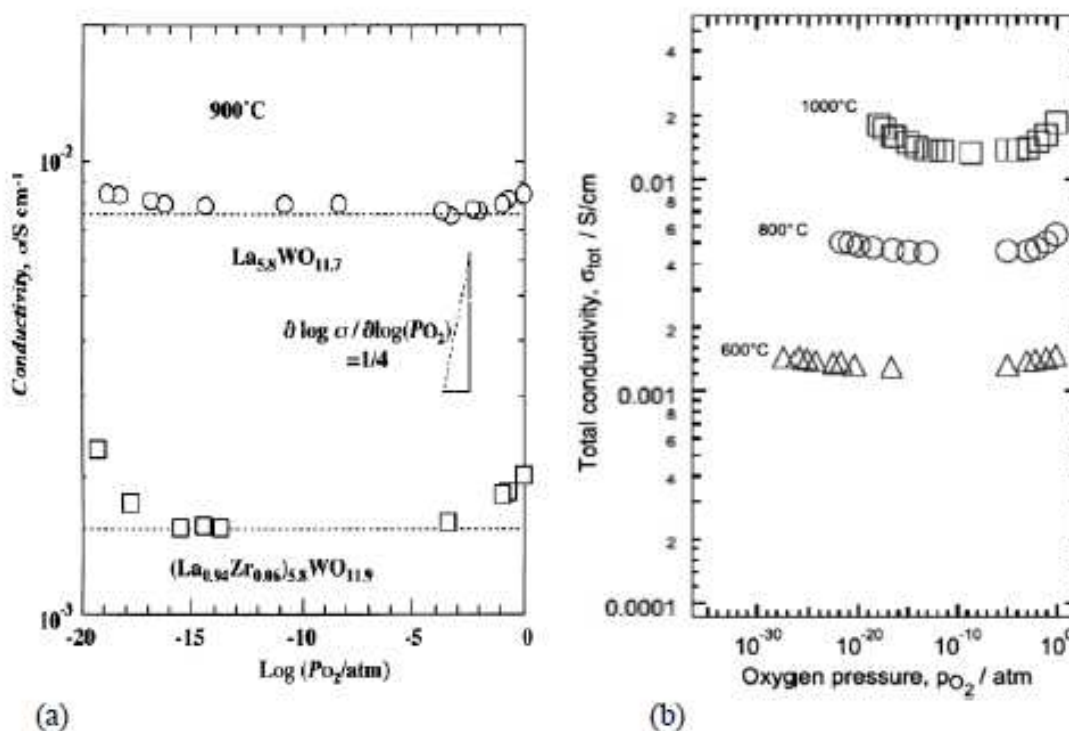


Рисунок 1.6 – Изотермы объемной проводимости от P_{O_2} , измеренные при различных температурах: (a) – $La_{5,8}WO_{11,7}$ [19]; (b) – La_6WO_{12} [20]

В работе [15] транспортные свойства изучались методами измерения чисел переноса, электропроводности как функции температуры, парциальных давлений O_2 и H_2O , термогравиметрии, импедансной спектроскопии с установлением относительного вклада объемной, зернограничной и электродной проводимости. Также применялся изотопный обмен H^+/D^+ , чтобы проследить диффузию протонов в решетке. При высоких

температурах обнаруживается проводимость n-типа в восстановительной атмосфере и проводимость p-типа в окислительной атмосфере. Протонная проводимость в атмосфере влажного водорода у соединения $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ преобладает ниже $900\text{ }^\circ\text{C}$, а вклад кислородной наблюдается лишь в узком температурном интервале. Максимальные значения общей электропроводности составляют $3\text{--}5 \times 10^{-3}\text{ См/см}$.

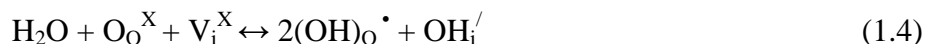
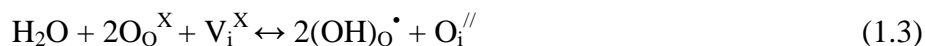
Предполагается, что молекулы воды растворяются в свободных позициях кислородной подрешетки в соответствии с реакцией:



Помимо реакции с водой кислородные вакансии, находящиеся в равновесии с окружением молекул O_2 , могут подвергаться окислению, либо численно сокращаться:



Обратившись к структуре материала, можно сделать предположение о том, что кислородные межузлия способны участвовать в растворении молекул H_2O . Если это так, то возможны две реакции:



В соответствии с этими реакциями $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ растворяет 1 моль воды на 1 моль межузлий. Однако результаты термогравиметрии указывают на взаимодействие с водой только одной из 24 вакансий (2 моль межузлий на 1 моль вольфрамата). Причина отклонения от теоретических значений объясняется в работе [22] на основании более точных данных о структуре $\text{La}_6\text{WO}_{12} = \text{La}_{27,33}\text{W}_{4,66}\text{O}_{55}[\text{V}_\text{O}]_1$ как фазы с $x=2/3$ из области твердых растворов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$. Интересным является то, что кислородные межузлия формируются в результате реакции с H_2O , тем самым повышая кислородную составляющую проводимости.

Гидратация $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ была изучена методом термогравиметрии в работах [23, 24]. Характер термогравиметрических кривых (рис. 1.7) типичен для протонпроводящего материала. Потеря массы образцами $\text{La}_{5,3}\text{WO}_{10,95}$ и $\text{La}_{5,6}\text{WO}_{11,4}$ практически одинакова в восстановительной и окислительной атмосферах, следовательно, не зависит от парциального давления кислорода и указывает на образование только протонных дефектов. В сухой окислительной атмосфере потери массы не зафиксировано. Степень заполнения $[\text{V}_\text{O}]$ отличалась для разных образцов: так, для $\text{La}_{5,3}\text{WO}_{10,95}$ наблюдалось полное заполнение вакансий, а в $\text{La}_{5,6}\text{WO}_{11,4}$ было заполнено только 66%. Причиной этому являлось выделение частиц La_2O_3 , что сокращало количество доступных для гидратации $[\text{V}_\text{O}]$.

Акцепторное допирование $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ионами Ca^{2+} или Sr^{2+} [25, 26] приводит к незначительному снижению ионной электропроводности, в то время как электронная составляющая остаётся постоянной; замещение W^{6+} на Mo^{6+} [27] увеличивает электронную составляющую проводимости, не влияя на протонную; замещение же W^{6+} на Nb^{5+} [28] приводит к росту ионной проводимости за счёт увеличения количества кислородных вакансий. Уменьшение электропроводности с увеличением количества акцепторного допанта связано с замещением кислородных межузлий. Следовательно, меньшим становится количество растворенных в этих позициях протонов или снижается их подвижность. Кроме того, допирующие катионы, занимая La-узлы, могут изменять окружение межузлий в кислородной подрешетке и ухудшать растворение молекул воды. Иное объяснение состоит в том, что малоподвижные ионы допанта захватывают протоны, и значения проводимости снижаются. Захват не влияет на электронную проводимость, поэтому его наличие подтверждается экспериментально по разнице между ионной и электронной проводимостью. Также было обнаружено увеличение энтальпии протонной подвижности при допировании, подтверждающее гипотезу захвата.

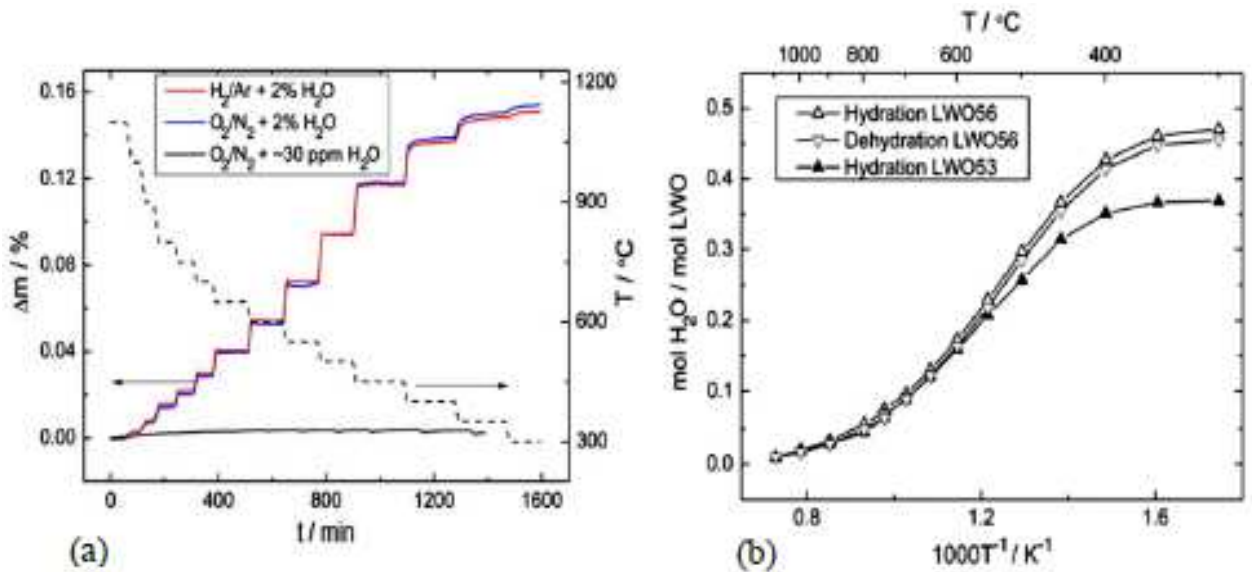


Рисунок 1.7 – (а) – термогравиметрические кривые охлаждения для образца $\text{La}_{5,6}\text{WO}_{11,4}$; (б) – температурная зависимость степени гидратации H_2O во влажной окислительной атмосфере [24]

Таким образом, вольфраматы лантана $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ являются перспективными материалами для водородных технологий и для использования их в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), так как обладают уникальным сочетанием свойств: (1) – высокая протонная проводимость и очень низкое сопротивление границ

зерен; (2) – относительная стабильность в жестких условиях окружающей среды, например, в присутствии кислотных газов CO_2 и H_2S при температуре выше 650°C ; (3) – преимущественно ионная проводимость в восстановительной атмосфере выше 750°C .

В последнее время ведется поиск катодного материала для топливного элемента, совместимого с электролитом $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, например, в работе [22] исследован композит 40% об. $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ + 60% $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), в другой описан Pr_2NiO_4 в качестве лучшего варианта [29]. В данной работе предлагается исследовать вольфраматы празеодима $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ на предмет их применимости в качестве электродного материала. Электрические свойства вольфраматов празеодима не исследованы, но можно ожидать сходство с вольфраматами лантана, так как $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ обладают близкой к $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ структурой. Также предполагается возможность гидратации с образованием протонных носителей заряда. Для $\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$ можно ожидать по аналогии с Pr_6O_{11} более высокой электронной проводимости, благодаря переменной степени окисления +3/+4. Проводимость керамики Pr_6O_{11} по данным [30] составляет около 1,4 См/см при 850°C . Предположительно фазы на основе $\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$ будут смешанными электронно-протонными проводниками. Подобные смешанные проводники могут применяться в качестве селективно проницаемой для водорода мембраны, а также в качестве активирующей добавки для снижения электродного сопротивления твердых электролитов [31, 32].

2 Постановка задачи работы

Известные протонные проводники с перовскитоподобной структурой на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 обладают следующими недостатками: низкой спекаемостью и высоким зернограничным сопротивлением (цирконаты), низкой химической устойчивостью к парам H_2O и CO_2 (цераты). Одной из причин низкой химической устойчивости ВТПП считается присутствие в их составе щелочноземельных металлов (ЩЗМ) [33]. Поэтому предложено два возможных решения проблемы:

- 1) замещение ЩЗМ в перовскитной структуре на редкоземельные или другие элементы;
- 2) использование в качестве ВТПП не перовскитоподобных сложных оксидов.

Недавние исследования показали высокий потенциал протонпроводящих вольфраматов лантаноидов с общей формулой $\text{Ln}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ [14-16, 18-24, 29, 34]. Поэтому была поставлена цель: оценить возможность применения фаз из области твердых растворов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ в качестве протонпроводящих электролитов и фаз из области твердых растворов $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ в качестве электродного материала в ТОТЭ.

Для исследования электрических свойств и химической устойчивости были выбраны 4 фазы с общей формулой $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$:

1. $\text{La}_{26,66}\text{W}_{5,33}\text{O}_{55,995}[\text{V}_\text{O}]_{0,005}$ ($\text{La}_5\text{WO}_{10,5}$ - номинальный состав, далее в тексте будет обозначаться La5W);
2. $\text{La}_{26,84}\text{W}_{5,16}\text{O}_{55,74}[\text{V}_\text{O}]_{0,26}$ ($\text{La}_{5,2}\text{WO}_{10,8}$ - номинальный состав, далее La5,2W);
3. $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55,5}[\text{V}_\text{O}]_{0,5}$ ($\text{La}_{5,4}\text{WO}_{11,1}$ - номинальный состав, далее La5,4W);
4. $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,275}[\text{V}_\text{O}]_{0,725}$ ($\text{La}_{5,6}\text{WO}_{11,4}$ - номинальный состав, далее La5,6W)

и 4 фазы с общей формулой $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$:

1. $\text{Pr}_{26,44}\text{W}_{5,55}\text{O}_{56,34}$ ($\text{Pr}_{4,75}\text{WO}_{10,125}$ - номинальный состав, далее в тексте будет обозначаться Pr4,75W);
2. $\text{Pr}_{26,66}\text{W}_{5,33}\text{O}_{55,995}[\text{V}_\text{O}]_{0,005}$ ($\text{Pr}_5\text{WO}_{10,5}$ - номинальный состав, далее Pr5W);
3. $\text{Pr}_{26,88}\text{W}_{5,12}\text{O}_{55,68}[\text{V}_\text{O}]_{0,32}$ ($\text{Pr}_{5,25}\text{WO}_{10,875}$ - номинальный состав, далее Pr5,25W);
4. $\text{Pr}_{27,08}\text{W}_{4,92}\text{O}_{55,38}[\text{V}_\text{O}]_{0,62}$ ($\text{Pr}_{5,5}\text{WO}_{11,25}$ - номинальный состав, далее Pr5,5W).

Основными задачами данной работы являются:

1. Твердофазный синтез сложнооксидных фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ ($x=0,85; 1,01; 1,17; 1,33$) и $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ ($x = 0,92; 1,12; 1,33; 1,55$) и аттестация полученных образцов методом рентгенофазового анализа.

2. Измерение электропроводности при вариации температуры, влажности и парциального давления кислорода, расчет и экспериментальное определение суммарных ионных чисел переноса носителей заряда.
3. Оценка химической устойчивости образцов керамики при высокой влажности среды.
4. Термогравиметрическое определение степени гидратации образцов, оценка заполнения структурных вакансий кислорода, расчет термодинамических параметров гидратации.

3 Экспериментальные методы исследования

3.1 Синтез образцов

3.1.1 Характеристика исходных материалов

Исходные вещества для получения вольфраматов лантана и празеодима – оксиды лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и оксид вольфрама WO_3 . Сведения о квалификации и условия предварительной подготовки исходных веществ приведены в таблице 3.1. Одна из возможных проблем синтеза – оксид вольфрама легко возгоняется при температуре выше $800\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому предварительно были приняты меры предосторожности, чтобы максимально сократить потери WO_3 . Также известна высокая гигроскопичность оксида лантана (III), в результате масса навески La_2O_3 быстро возрастает на открытом воздухе.

Таблица 3.1 – Режимы предварительной обработки исходных оксидов

Вещество	Цвет	Квалификация	Температура прокаливания, $^\circ\text{C}$	Потеря массы при прокаливании, %
WO_3	желтый	«осч»	600	меньше 1
La_2O_3	белый	«хч»	1100	меньше 15
Pr_6O_{11}	черный	«осч»	700	меньше 3

3.1.2 Методика синтеза образцов

Изначально были рассчитаны примерные навески так, чтобы каждое вещество свободно помещалось в ступке для перетирания (~ 10 г). Затем тигли с веществами прокаливали в течение 3–5 часов в печи при соответствующих температурах с целью полного удаления влаги и углекислого газа и получения устойчивых модификаций оксидов.

Для увеличения точности взятия навесок гигроскопичных соединений применяли горячее взвешивание. Массу безводного La_2O_3 в тигле определяли на аналитических весах типа АДВ-200 с платиновым подвесом, опускаемым в трубчатую печь. Оксид вольфрама (VI) не гигроскопичен, поэтому его навеску брали во вторую очередь. По известной массе La_2O_3 рассчитывали точные навески WO_3 (с точностью $0,0001$ г) и взвешивали их на аналитических весах.

Фазы $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ и $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ были получены твердофазным синтезом по керамической технологии в 3 стадии со ступенчатым повышением температуры по схеме: 24 часа при $900\text{ }^\circ\text{C}$ – 24 часа при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ – 6 часов

при 1500 °С. После каждой стадии термообработки порошки количественно переносили в агатовую ступку и проводили операции перетирания в среде этилового спирта (30-40 минут) до его испарения и образования густой массы. Синтез проводился в печи с нагревателями из карбида кремния.

Для контроля фазового состава для фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ дважды был проведен рентгенофазовый анализ свежеприготовленных веществ: первый – после второго отжига при 1100 °С; второй – после окончательного отжига брикетированных образцов при 1500 °С. Фазовый состав полученных фаз $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ определялся только один раз – после окончательного отжига при 1500 °С.

3.1.3 Получение брикетированных образцов для исследования

Перед прессованием вещества прокаливали при 1100 °С в течение 3 ч, чтобы удалить влагу и CO_2 , закаливали охлаждением в эксикаторе с 800 °С и помещали в герметизированную парафином тару. Затем порошок насыпали в агатовую ступку и добавляли в качестве связующего агента до 1% по массе натурального каучука. Натуральный каучук использовали в виде 10%-го раствора в бензине (резиновый клей марка А производства «Новобыхтим») с дополнительным разбавлением бензином. При высоких температурах натуральный каучук сгорает до углекислого газа и воды, в процессе испарения которых внутри образца могут образовываться трещины. Это может произойти, если добавлено избыточное количество натурального каучука. Полученную смесь тщательно перетирали около 10 минут до полного испарения растворителя.

Далее вещество помещали в цилиндрическую пресс-форму и прессовали при давлении 40–80 атм (1500–3000 кг/см²). Если оно будет выше предельно допустимого значения, то может возникнуть перепрессовка образца, что приведет к его разрушению в дальнейшем. Полученные образцы имели металлические загрязнения на поверхности, оставшиеся от пресс-формы, которые убирали керамическим лезвием.

Чтобы ограничить улетучивание вещества, его взаимодействие с поверхностью тигля, либо осаждение летучих примесей при отжиге, отжиг проводили в засыпке с защитным диском (таблетированный порошок) из оксида алюминия Al_2O_3 . Для этого были отпрессованы 4 таблетки из оксида алюминия для того, чтобы предотвратить взаимодействие синтезированных веществ с дном тигля. Порошок Al_2O_3 перетирали с этиловым спиртом ~15 минут, а затем прессовали под давлением 40 атм (1500 кг/см²). Защитную таблетку Al_2O_3 помещали на дно тигля, на нее помещали жертвенную таблетку вещества. Затем помещали образцовую таблетку на жертвенную, засыпали порошком

вещества и накрывали вторым малым тиглем. Сверху засыпали порошком Al_2O_3 щель между тиглями.

Приготовленные керамические образцы сразу подвергали отжигу с нагревом до $1500\text{ }^{\circ}C$ со скоростью $2\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$ с часовой выдержкой при 100 , 300 и $700\text{ }^{\circ}C$ (последовательное испарение летучих компонентов). Затем в соответствии с [15] следовала выдержка при $1500\text{ }^{\circ}C$ в течение ограниченного времени – 3 часов (во избежание испарения WO_3) и охлаждение со скоростью $2\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$ до $200\text{ }^{\circ}C$. Далее вещества остывали в эксикаторе и помещались в стеклянную тару с цеолитом, герметизированную парафином.

Спекание брикетированных образцов при температуре $1500\text{ }^{\circ}C$ производилось в печи с нагревателями из хромита лантана $La_{1-x}(Sr,Ca)_xCrO_{3-y}$ (ООО «Термокерамика»). С целью увеличения срока службы нагревателей на основе $LaCrO_3$, контакты и зажимы-хомуты выполнялись из серебра.

3.2 Экспериментальные методы исследования

3.2.1 Рентгенофазовый анализ и определение плотности

Фазовый состав продуктов синтеза установили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах ДРОН-4 и Bruker D8 Advance, излучение $Cu(K\alpha)$. Съемка параметров производилась в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^{\circ}$ с шагом $0,05^{\circ}$ и экспозицией 1 с при комнатной температуре.

Определение параметров элементарных ячеек проводили с использованием компьютерных программ XRL-Edit и IDENT, входящих в комплект электронной базы данных ASTM.

В качестве критерия оценки плотности использовалась так называемая относительная плотность образцов – отношение геометрической плотности к рентгеновской (теоретической). Геометрическая плотность равна массе образца, деленной на объем, вычисленный из его геометрических размеров. Размеры образцов измеряли микрометром ($\pm 0,01\text{ мм}$).

Теоретическая плотность d ($г/см^3$) рассчитывалась по формуле:

$$d = \frac{M}{(N_A \cdot V)} \quad (3.1),$$

где M – молярная масса формульной единицы твердого раствора, $г/моль$; N_A – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}\text{ моль}^{-1}$); V – объем элементарной ячейки, рассчитанный по данным РФА, $см^3$.

3.2.2 Измерение электропроводности

Образцы для измерения электропроводности представляли собой диски диаметром ~10 мм и толщиной ~2 мм (для $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$) и цилиндры диаметром ~5 мм и толщиной ~5 мм (для $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$), полученные одноосным прессованием и спеканием при 1500 °С в течение 3 ч во избежание испарения WO_3 . Для нанесения электродов на шлифованные торцевые поверхности образцов использован порошок сплава серебро–палладий (70% Ag–30% Pd) со спиртовым раствором канифоли (1% по массе). Вжигание электродов проведено с медленным нагревом 1–2 °С/мин и выдержкой в течение 3 ч при 1000 °С, что на 100 °С выше температуры последующих экспериментов.

Измерение проводимости электрического тока осуществляли двухконтактным методом на переменном токе частоты 1 КГц с помощью измерителя RLC E7-22 (Тайвань) с программой автоматической записи в текстовый файл. Измерения проводили в диапазоне температур 900–300 °С в атмосферах с различными Pn_2O и Po_2 .

Кроме того, для выделения объемной составляющей проводимости, электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса на переменном токе в интервале частот 100 Гц–1 МГц с использованием импедансметра ИПИ-1 (Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова, Москва). Амплитуда тестового сигнала автоматически варьировалась в пределах 3...300 мВ.

Температуру печи, в которой в ходе экспериментов находились образцы, задавали автоматическим программируемым терморегулятором ТП403 или ТП703 (НПО «Варта», Санкт-Петербург). Автоматическая запись температуры образцов от времени осуществлялась с помощью измерителя с интерфейсом TRM200 (НПО «Овен», Москва).

Удельная электропроводность рассчитывалась по формуле:

$$\lg \sigma = \lg \left(\frac{h}{S} \right) - \lg R \quad (3.2),$$

где σ – общая удельная электропроводность, $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$; h и S , соответственно, высота образца, см; площадь основания образца, cm^2 ; R – сопротивление образца, Ом. Максимальная погрешность измерения удельной электропроводности зависит в основном от ошибки определения геометрических размеров образца и не превышает 3%.

Энергию активации электропроводности E_a определяли по уравнению Френкеля:

$$\lg(\sigma \cdot T) = \text{const} - \frac{E_a}{(2,3 \cdot R \cdot T)} \quad (3.3),$$

где R – молярная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – рабочая температура ячейки, К.

3.2.2.1 Теоретические основы метода импедансной спектроскопии

Общее сопротивление электрической цепи синусоидальному переменному току называется импедансом Z . Измерение сопротивления методом импеданса позволяет определить вклад объема и границ зерен в общее сопротивление образца. В отличие от обычного омического сопротивления импеданс помимо своего абсолютного значения, равного отношению амплитуд переменного напряжения и тока:

$$|Z| = \frac{|\Delta U|}{|\Delta I|} \quad (3.4)$$

определяется также углом сдвига фаз δ между напряжением и током [35].

Для описания импеданса удобно использовать комплексные числа, представляя величину Z в форме:

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z) \quad (3.5),$$

где $i = \sqrt{-1}$, а реальная и мнимая составляющие импеданса соответственно равны:

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cdot \cos \delta; \operatorname{Im}(Z) = |Z| \cdot \sin \delta; \quad (3.6)$$

Моделирование процессов в ячейках с твердыми электролитами требует построения эквивалентных схем. Основная задача исследования при этом сводится к построению эквивалентной схемы, адекватно отражающей электрохимические процессы в ячейке, а также к расчету различных омических и емкостных параметров этой схемы. Выбор эквивалентных схем – наиболее сложный момент при использовании рассматриваемого метода. Одному и тому же виду годографа могут соответствовать несколько схем с различными значениями входящих в них элементов. Например, несколько электрических схем имеют одинаковые частотные зависимости импеданса. Такая неоднозначность несколько снижает значение информации, получаемой в ходе обработки экспериментальных данных [36].

Для разделения реальной и мнимой составляющих электродного импеданса долгое время использовали мост переменного тока. В современных установках, автоматически регистрирующих электрохимический импеданс с разверткой по частоте, то есть частотную зависимость $\operatorname{Re}(Z)$ и $\operatorname{Im}(Z)$, используется Фурье-преобразование возникающего в цепи синусоидального тока при наложении на ячейку строго заданного синусоидального напряжения. Операция Фурье-преобразования осуществляется при помощи быстродействующего компьютера.

При анализе годографов импеданса поликристаллических керамических образцов можно выделить две или три пересекающихся полуокружности, первая из которых выходит из начала координат. Первая полуокружность отсекает на оси $\text{Re}(Z)$ объемное сопротивление, вторая – зернограничное сопротивление, третья полуокружность – электродное сопротивление. В качестве примера на рис. 3.1 представлены импедансные диаграммы для кислородно-ионного проводника $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Каждый полукруг на диаграмме отвечает параллельному сочетанию емкости и сопротивления.

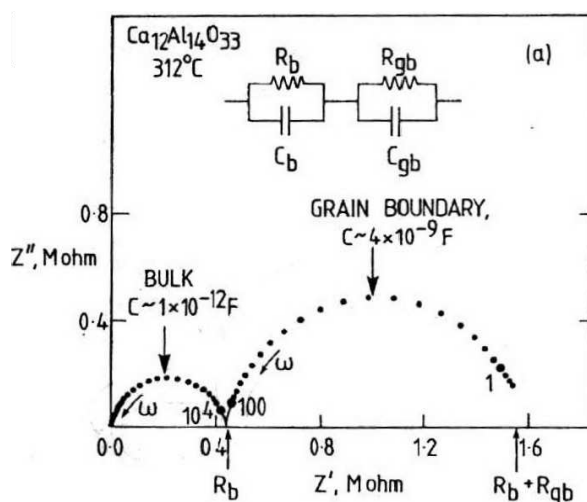


Рисунок 3.1 – Годограф импеданса образца $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Численные значения сопротивлений можно получить из точек пересечения полуокружности с осью $\text{Re}(Z)$, а значения емкостей – из уравнения для максимального значения частоты $\omega_{\text{max}}RC = 1$. Используя эти величины, можно построить температурные зависимости объемной и зернограничной проводимости образца. Для соотнесения экспериментальных величин емкости и теоретически ожидаемых для тех или иных процессов, можно использовать таблицу 3.2 [37].

Таблица 3.2 – Величины емкости и их возможная интерпретация [37]

Емкость C , Ф	Возможное объяснение
10^{-12}	Объемное сопротивление и емкость отдельных зерен
10^{-11}	Вторая фаза
$10^{-11} - 10^{-8}$	Границы зерен
$10^{-10} - 10^{-9}$	Объемное сопротивление ферроэлектриков
$10^{-9} - 10^{-7}$	Поверхностные слои
$10^{-7} - 10^{-5}$	Контакты электрод-образец
10^{-4}	Электрохимические реакции

На годографах импеданса реальных объектов полуокружность часто оказывается смещенной вниз относительно оси $\text{Re}(Z)$. Данное смещение моделируют при помощи замены на эквивалентной электрической схеме емкости C элементом постоянного сдвига фазы CPE . X_{CPE} – сопротивление такого элемента характеризуется коэффициентом депрессии n :

$$X_{CPE} = \frac{1}{CPE(i \cdot \omega)^n} = \left[\frac{\cos(\frac{\pi \cdot n}{2})}{CPE \cdot \omega^n} \right] - i \cdot \left[\frac{\sin(\frac{\pi \cdot n}{2})}{CPE \cdot \omega^n} \right] \quad (3.7)$$

Коэффициент n пропорционален углу θ между осью $\text{Re}(Z)$ и касательной к полуокружности в точке пересечения с осью $\text{Re}(Z)$:

$$n = \frac{2 \cdot \theta}{\pi} \quad (3.8)$$

Обработку полученных импедансных данных и определение объемного и зернограничного сопротивления проводили в программе «Equivalent circuit», либо с помощью Origin 7.0 на основе структурной модели, представленной на рис. 3.2. На данной модели R_0 – объемное сопротивление, C_0 – объемная емкость, R_3 – зернограничное сопротивление, C_3 – зернограничный элемент с постоянным сдвигом фазы (CPE), n_3 – коэффициент зернограничного CPE , R_4 – электродное сопротивление, C_4 – электродный элемент с постоянным сдвигом фазы (CPE), n_4 – коэффициент электродного CPE . Начальные значения параметров для уточнения экспериментальных точек задавались в соответствии с набором пересекающихся полуокружностей, максимально близко описывающих данные импеданса.

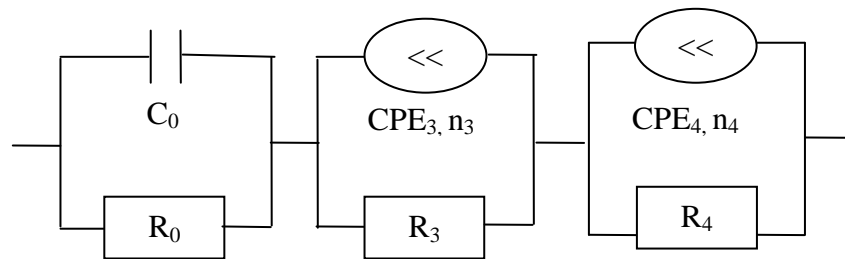


Рисунок 3.2 – Эквивалентная электрическая схема, используемая для описания спектров импеданса

Теоретические значения реальной и мнимой составляющих импеданса рассчитывались по следующим формулам:

$$\text{Re}(Z) = \frac{R_0}{1 + R_0^2 \cdot \omega^2 \cdot C_0^2} + \frac{R_3 \cdot \text{Re}(X_{CPE}) \cdot (R_3 + \text{Re}(X_{CPE}) + R_3 \cdot \{\text{Im}(X_{CPE})\}^2)}{\{R_3 + \text{Re}(X_{CPE})\}^2 + \{\text{Im}(X_{CPE})\}^2} \quad (3.9),$$

$$\text{Im}(Z) = \frac{R_o^2 \cdot \omega \cdot C_o}{1 + R_o^2 \cdot \omega^2 \cdot C_o^2} + \frac{R_3 \cdot \text{Re}(X_{CPE}) \cdot \text{Im}(X_{CPE}) - R_3 \cdot \text{Im}(X_{CPE}) \cdot \{R_3 + \text{Re}(X_{CPE})\}}{\{R_3 + \text{Re}(X_{CPE})\}^2 + \{\text{Im}(X_{CPE})\}^2} \quad (3.10),$$

где R_o и R_3 – соответственно, объемное и зернограничное сопротивление, C_o – объемная емкость, $\text{Re}(X_{CPE})$ и $\text{Im}(X_{CPE})$ – соответственно, действительная и мнимая части импеданса зернограничного CPE из уравнения (3.7).

3.2.2.2 Устройство системы задания влажности и системы задания парциального давления кислорода

Для задания и поддержания атмосферы с определенными значениями парциального давления кислорода P_{O_2} использовали закрытую газовую систему, изолированную от внешней среды с циркуляцией потока воздуха 0,4–1 л/мин по замкнутому контуру. Значения P_{O_2} устанавливались системой, состоящей из следующих частей:

- 1) электрохимического кислородного насоса на базе стабилизированного ZrO_2 ;
- 2) аналогичного электрохимического датчика P_{O_2} ;
- 3) трубчатой печи с термопарой, в которой размещены кислородный насос и датчик O_2 при температуре 700 °С;
- 4) автоматического программируемого регулятора Zirconia-M [38] для управления кислородным насосом и печью по сигналу датчика O_2 и термопары.

Регулятор предназначен для поддержания в замкнутом объеме заданного значения P_{O_2} при помощи электрохимической системы насос-датчик на основе кислородпроводящих твердых электролитов с использованием воздуха в качестве газа сравнения для кислородного датчика и газа-источника кислорода для насоса. Одновременно он также способен поддерживать заданную температуру в электрической печи, содержащей обслуживаемую электрохимическую систему. Общая структура регулятора представлена на рис. 3.3.

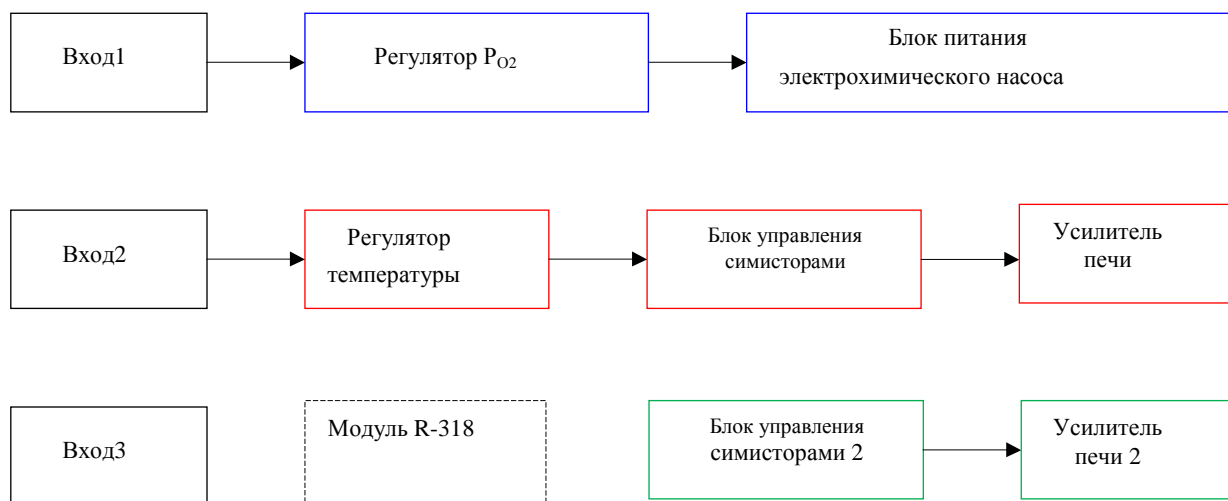


Рисунок 3.3 – Общая структура регулятора Zirconia-M

Устройство содержит три входа для подключения внешних датчиков, числовые значения с которых выводятся на жидкокристаллический индикатор. Входы 1 и 2 соединены с блоками регулирования парциального давления кислорода и температуры, соответственно. Вход 3 может быть использован как самостоятельно, для измерения внешнего напряжения, так и служить для передачи задания в один из блоков регулирования. Блок питания насоса вырабатывает под управлением регулятора давления напряжение U , по следующему закону зависящее от измеренного E и заданного E_0 ЭДС датчика давлений кислорода:

$$U = E_0 + \frac{C_i}{10000} \cdot \int_0^{t_0} (E_0 - E) dt + 10 \cdot C_p \cdot \left(e^{\frac{E_0}{54,6}} - e^{\frac{E}{54,6}} \right) + \frac{C_3}{100} (E_0 - E) \quad (3.11),$$

где C_i , C_p и C_3 – константы регулирования, задаваемые пользователем, а t_0 – текущий момент времени.

Регулятор температуры вырабатывает управляющий сигнал S :

$$S = \left[\frac{C_p^T}{100} \cdot (T_0 - T) + \frac{C_i^T}{10000} \cdot \int_0^{t_0} (T_0 - T) dt \right] \quad (3.12),$$

где C_i^T и C_p^T – константы регулирования, T_0 и T – температура задания и фактическая температура, соответственно. Регулятор автоматически изменяет и выдерживает P_{O_2} в ступенчатом режиме в соответствии с программой задаваемой пользователем, полученные результаты сохраняются в электронной форме.

Атмосфера с влажностью $P_{H_2O} = 10^{-4}$ атм (сухая атмосфера) создавалась циркуляцией воздуха через осушитель – регенерированный, то есть высушенный при 350

$^{\circ}\text{C}$ в закрытой круглодонной колбе цеолит NaX в двух склянках Тищенко (СПТ-250). Цеолит обычно сохраняет постоянную степень осушки несколько суток (влагоемкость составляет около 20 г H_2O на кг). Для предварительной осушки перед цеолитом стояла склянка Тищенко с гранулированным хлоридом кальция CaCl_2 , который регенерируется при 500°C . Для улавливания углекислого газа при создании сухой атмосферы применяли аскарит (гранулированный реагент, содержащий асбест, пропитанный твердым NaOH). Влажность $P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \times 10^{-2}$ атм (влажная атмосфера) создавалась пропусканием воздуха через склянку Дрекслея с насыщенным раствором KBr при 25°C . Для улавливания углекислого газа во влажной атмосфере использовали 15%-й раствор NaOH . Для задания $P_{\text{H}_2\text{O}}$ не использовали кислотные осушающие реагенты H_2SO_4 , P_2O_5 и ZnCl_2 , так как они агрессивны по отношению к датчику влажности. Промежуточные между указанными $P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4} \dots 3 \times 10^{-2}$ атм значения влажности задавали смешиванием двух потоков воздуха с разной влажностью. Они регулируются вентилями точной регулировки (ВТР) и смешиваются в ротаметре РМА-0,063Г, по которому задается их соотношение.

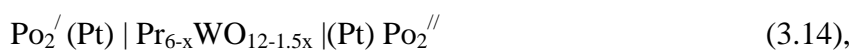
Для измерения влажности используется датчик НН4000 («Honeywell»). На устройство подают постоянное напряжение 5В с источника питания, и оно выдает сигнал в виде постоянного напряжения 1–4 В. Сигнал датчика прямо пропорционален относительной влажности. Абсолютная влажность рассчитывается из относительной с учетом температуры датчика:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{отн. вл.}(\%) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}(t^{\circ}\text{C})_{\text{нас. пар}} \quad (3.13)$$

Датчики влажности и температуры были расположены в трубке, через которую проходит поток воздуха из ротаметра.

3.2.3 Измерение чисел переноса методом ЭДС

Определение суммарных ионных чисел переноса фаз $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ проводили методом ЭДС [39, 40]. Метод основан на измерении электродвижущей силы гальванической ячейки



изображенной на рис. 3.4, в которой роль твердого электролита выполняет образец исследуемого вещества. На один электрод подавался воздух из микрокомпрессора ($P_{\text{O}_2}'=0,21$ атм), на другой – кислород ($P_{\text{O}_2}''=1$ атм) высокой чистоты из баллона. Подачу газов к электродам осуществляли с постоянной скоростью. Изоляция электродных пространств достигалась за счет того, что образец плотно прилегал к алундовой трубке. Таким образом, в электрохимической ячейке создается градиент Po_2 , и сумму ионных

чисел переноса носителей заряда можно рассчитать по формуле Нернста для смешанной проводимости:

$$E = t_{ion} \cdot \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \frac{\ln(P_{O_2}'')}{P_{O_2}'} \quad (3.15),$$

где E – измеренная ЭДС ячейки при градиенте P_{O_2} ; $t_{(ион)}$ – среднее по интервалу $P_{O_2}' \dots P_{O_2}''$ суммарное число переноса ионов; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – рабочая температура, К; F – постоянная Фарадея, Кл; P_{O_2}'' – парциальное давление кислорода, атм; P_{O_2}' – парциальное давление воздуха, атм.

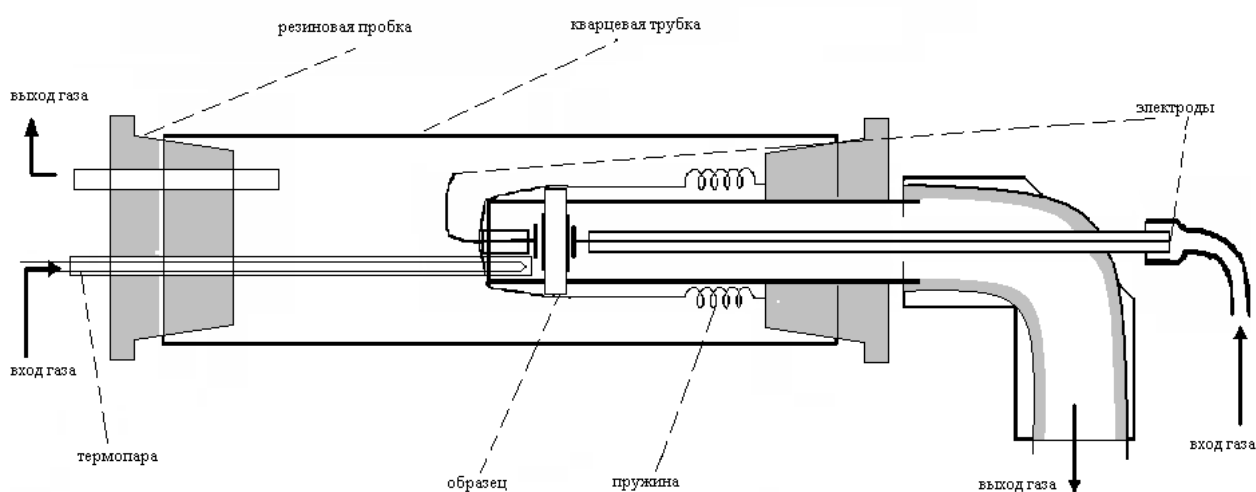


Рисунок 3.4 – Ячейка для определения чисел переноса методом ЭДС для трубчатой печи

3.2.4 Термогравиметрия

Термогравиметрические исследования гидратации фаз $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ проводились в процессе медленного ступенчатого охлаждения с выдержкой через каждые $25^{\circ}C$ в течении 4-х суток в атмосфере влажного ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм) азота с помощью термовесов Purgis 1 TGA (интервал температур $30-980^{\circ}C$, скорость потока азота 100 мл/мин). Термогравиметрия фаз $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ была проведена в тех же самых условиях, а также в атмосфере сухого ($P_{H_2O}=10^{-3}$ атм) азота ($P_{O_2}=10^{-3}$ атм) и в сухом кислороде.

3.2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam, (Carl Zeiss NTS, Германия) в центре коллективного пользования ИЕН УрФУ.

4 Экспериментальные результаты и их обсуждение

4.1 Данные рентгенофазового анализа

4.1.1 Данные РФА $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$

Рентгенограммы, снятые на различных стадиях синтеза, представлены на рис. 4.1. Керамические образцы состава $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, где $x = 1,01; 0,85$ или $\text{La}_{5,4}\text{W}$ и $\text{La}_{5,6}\text{W}$ обладают кубической структурой дефектного двойного флюорита с некомплектной кислородной подрешеткой. Для образцов $\text{La}_{5,4}\text{W}$, $\text{La}_{5,6}\text{W}$ после окончательного отжига при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, кроме основной фазы дефектного двойного флюорита на рентгенограммах присутствуют незначительные пики примесной фазы на уровне фона 3–5%, что согласуется с данными [15]. Образцы номинального состава $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, где $x = 1,33; 1,17$ или La_{5}W и $\text{La}_{5,2}\text{W}$ не являются однофазными после окончательного отжига при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, основные по содержанию фазы обладают кубической флюоритоподобной структурой, при этом также содержится незначительная примесь фазы $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (далее в тексте обозначается La_3W), имеющая ромбическую элементарную ячейку. Значения некоторых рентгеновских параметров полученных фаз представлены в таблице 4.1.

Спекаемость керамики достаточно высока для всех образцов, относительная плотность достигает 95%. Цвет керамических брикетов с увеличением содержания кислородных вакансий меняется от светло-серого (La_5W) до темно-серого ($\text{La}_{5,6}\text{W}$). Это явление объясняется возрастающей дефектностью кристалла, а именно образованием F-центров (или центров окраски), представляющих собой положительно заряженную анионную вакансию, захватившую электрон. Перескакивая на соседние ионы металла, ближайšie к вакансии, электрон последовательно превращает их в нейтральные атомы. Однако вследствие волновых свойств электрона более вероятно, что он будет "размазан" по всем катионным узлам, ближайшим к вакансии. При возбуждении электрон может перейти на более удаленную орбиту. При обратном переходе испускается квант света. Именно такими переходами электронов в F-центрах и обусловлена окраска различных веществ [40].

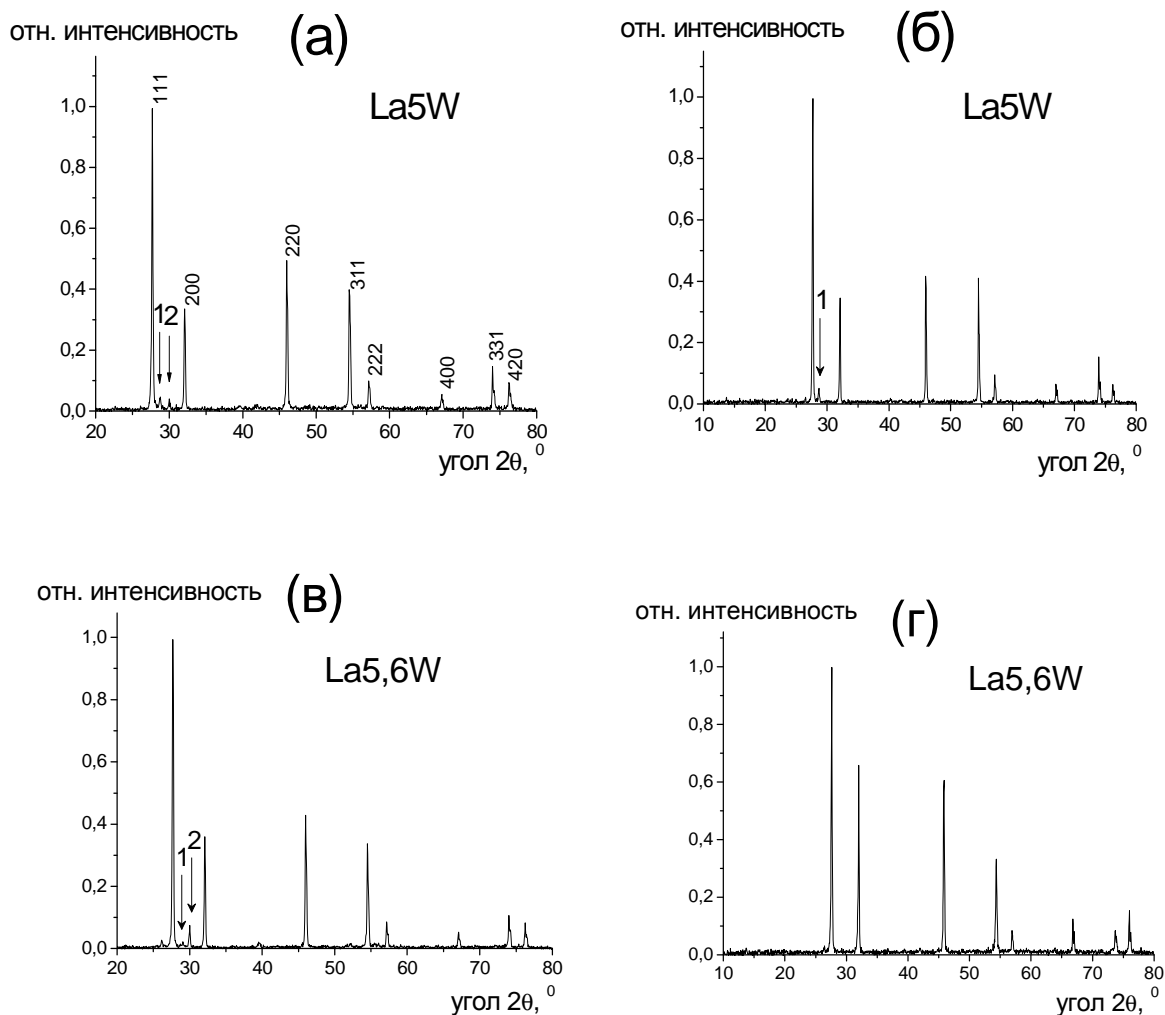
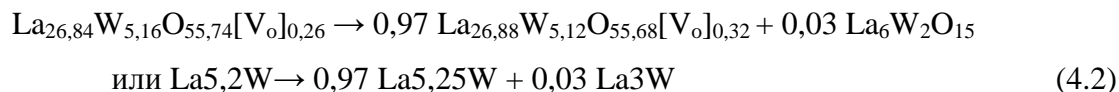
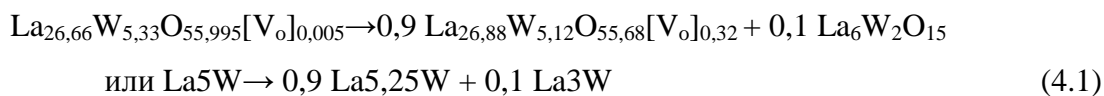


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы образцов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$: а – при $x = 1,33$ – La5W после отжига $1100\text{ }^\circ\text{C}$; б – для $x = 1,33$ – La5W после отжига $1500\text{ }^\circ\text{C}$; в – $x = 0,85$ – La5,6W после отжига $1100\text{ }^\circ\text{C}$; г – $x = 0,85$ – La5,6W после отжига $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Стрелкой указаны примесные фазы (1 – La3W , 2 – La_2O_3)

Таблица 4.1 – Параметры структуры фаз и плотность керамики $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$

Состав	Параметр флюоритной ячейки, нм	Плотность рентгеновская, $d_{\text{рен}}, \text{г/см}^3$	Относительная плотность, $d_{\text{изм}}/d_{\text{рен}}, \%$	Цвет образца
La5W	1,1172	7,02	96	Светло-серый
La5,2W	1,1178	7,01	95	Серый
La5,4W	1,1188	6,64	95	Темно-серый
La5,6W	1,1206	6,55	97	Темно-серый

Если известно содержание примесной фазы, то можно оценить реальный состав основной флюоритоподобной фазы. Расчет содержания примеси La₃W, который производился на основании рентгеновских данных по соотношению интенсивностей пиков, дал следующий состав двухфазных смесей:



Основную кубическую фазу для двухфазных образцов из уравнений (4.1) и (4.2) можно приблизительно представить как $\text{La}_{5,25}\text{W} \equiv \text{La}_{26,88}\text{W}_{5,12}\text{O}_{55,68}[\text{V}_o]_{0,32}$.

При увеличении содержания атомов лантана происходит монотонное увеличение параметра кристаллической решетки. С уменьшением x в $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_O]_{2-1,5x}$ происходит замещение W^{6+} ($kч=6$, $r=0,060$ нм) на La^{3+} ($kч=6$, $r=0,103$ нм) [41], что приводит к росту параметра элементарной ячейки (рис. 4.2).

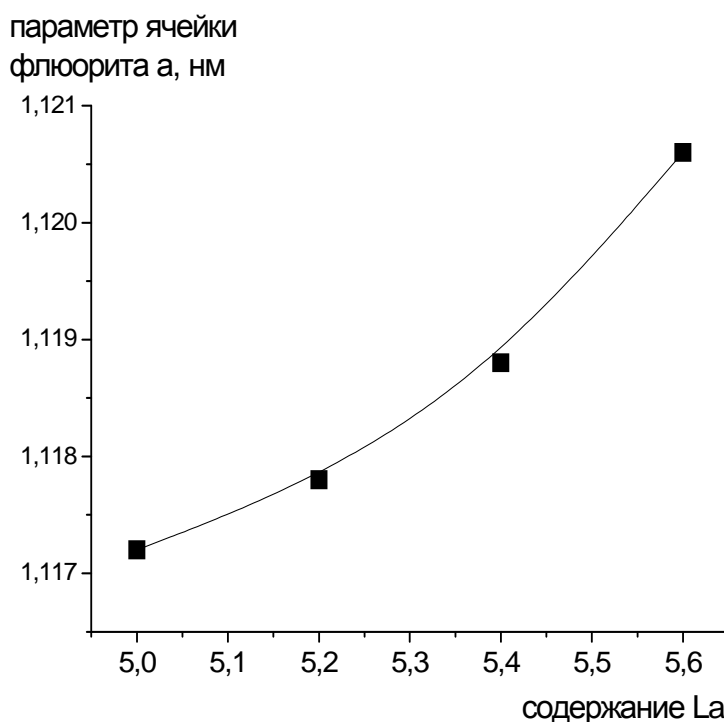


Рисунок 4.2 – Зависимость параметра кубической решетки флюорита $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_O]_{2-1,5x}$ от содержания лантана

4.1.2 Данные РФА $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$

Рентгенограммы образцов состава $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, где $x = 1,25; 1,05; 0,85; 0,65$ или $\text{Pr}_{4,75}\text{W}; \text{Pr}_5\text{W}; \text{Pr}_{5,25}\text{W}; \text{Pr}_{5,5}\text{W}$, соответственно, представлены на рис. 4.3. На всех рентгенограммах можно отметить присутствие основной фазы с кубической флюоритоподобной структурой. Образцы $\text{Pr}_{5,25}\text{W}$, $\text{Pr}_{5,5}\text{W}$ после отжига при 1500°C содержали примесь, их пики на рентгенограмме не превышали уровень фона 3–5%. Они обладают структурой дефектного (наличие структурных вакансий кислорода по аналогии с вольфрамом лантана [14]) двойного (чередование Pr и W в катионной подрешетке) флюорита.

Образцы $\text{Pr}_{4,75}\text{W}$, Pr_5W после отжига при 1500°C оказались неоднородными так как, по-видимому, выпадают из области существования кубического флюоритоподобного твердого раствора. Помимо основной флюоритной фазы для образцов $\text{Pr}_{4,75}\text{W}$, Pr_5W на рис. 4.3 можно видеть значительное содержание примесной фазы $\text{Pr}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ (далее в тексте обозначается Pr_3W).

Спекаемость керамики достаточно высока для всех образцов, относительная плотность достигает 89...93%, как показано в таблице 4.2.

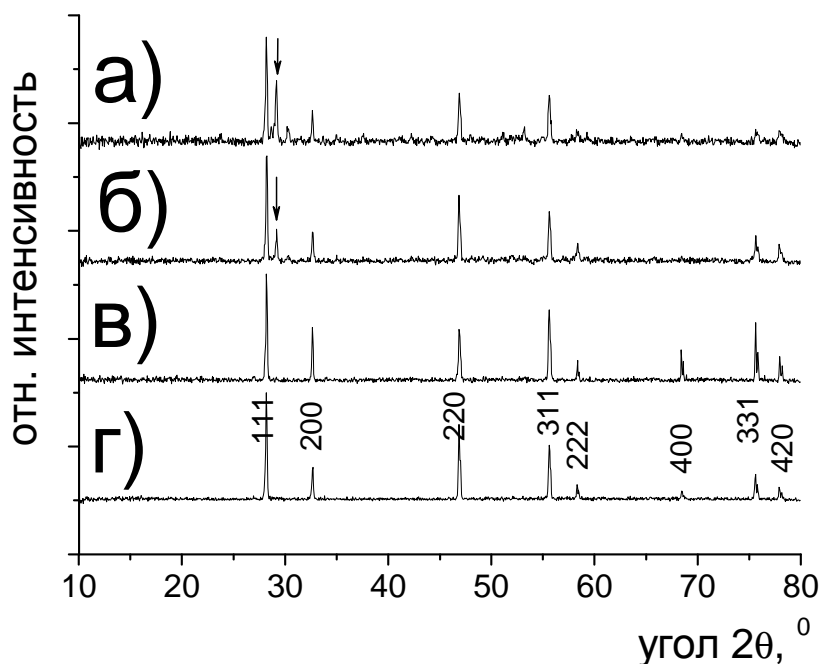
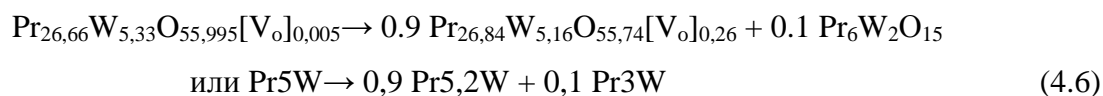
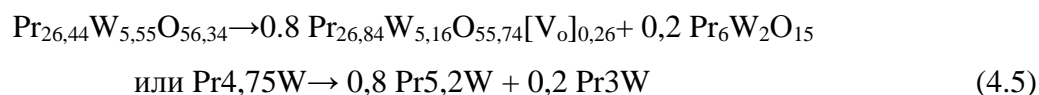


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы образцов $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ после отжига при 1500°C : (а) – $\text{Pr}_{4,75}\text{W}$; (б) – Pr_5W (в) – $\text{Pr}_{5,25}\text{W}$; (г) – $\text{Pr}_{5,5}\text{W}$. Стрелкой указан 100%-й пик основной примеси Pr_3W

Таблица 4.2 – Параметры структуры фаз и плотность керамики $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$

Состав	Параметр флюоритной ячейки, нм	Плотность рентгеновская, $d_{\text{рен}}, \text{г/см}^3$	Относительная плотность, $d_{\text{изм}}/d_{\text{рен}}, \%$	Цвет образца
Pr4,75W	1,0982	7,07	92	черный
Pr5W	1,0982	7,07	89	черный
Pr5,25W	1,1008	7,01	91	черный
Pr5,5W	1,1070	6,9	93	черный

Если принять структуру твердого раствора такой же, как у вольфрамата лантана $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-1,5x} \equiv \text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ [14], можно ожидать увеличения структурных вакансий кислорода с увеличением содержания Pr в соответствии с формулой $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$. Расчет содержания примеси Pr3W, который производился на основании рентгеновских данных по соотношению интенсивностей пиков, дал следующий состав двухфазных смесей:



Основную кубическую фазу для двухфазных образцов из уравнений (4.5) и (4.6) можно приблизительно представить как $\text{Pr}_{5,2}\text{W} \equiv \text{Pr}_{26,84}\text{W}_{5,16}\text{O}_{55,74}[\text{V}_\text{O}]_{0,26}$.

При увеличении содержания атомов празеодима происходит сначала снижение (для неоднородных образцов), затем монотонное увеличение параметра кристаллической решетки. С уменьшением x в $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ происходит замещение W^{6+} ($kч=6$, $r=0,060$ нм) на Pr^{3+} ($kч=6$, $r=0,099$ нм) [41], что приводит к росту параметра элементарной ячейки (рис. 4.4).

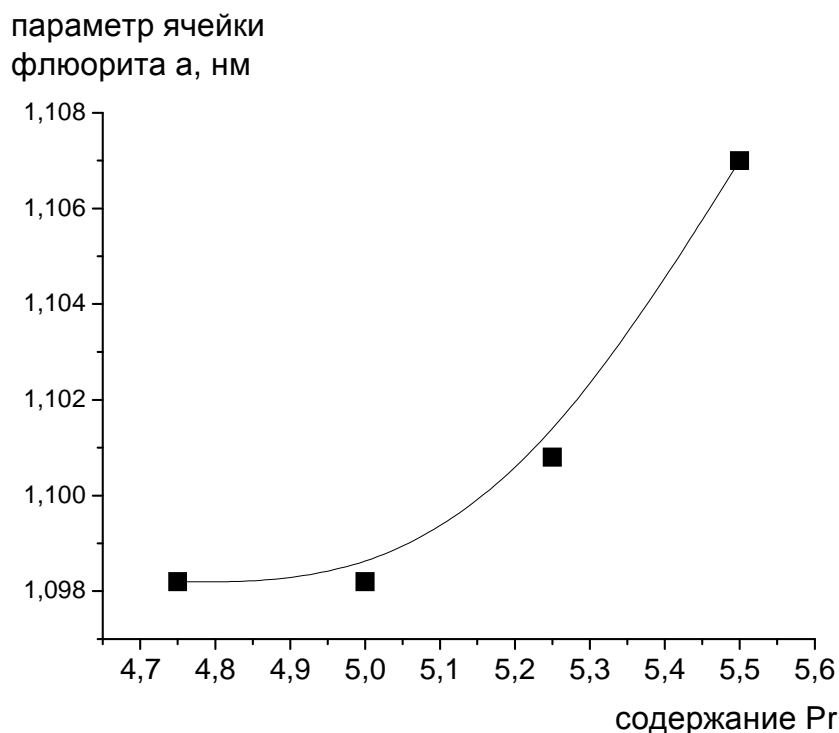


Рисунок 4.4 – Зависимость параметра кубической решетки флюорита $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ от содержания празеодима

4.2 Электропроводность фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$; $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$

4.2.1 Релаксация сопротивления и годографы импеданса

Для получения удовлетворительных результатов эксперимента, прежде всего, необходимо было убедиться в возможности достижения равновесия системой при любой температуре и оценить скорость данного процесса. На рис. 4.5 можно видеть, что с понижением температуры время, за которое устанавливается равновесие в системе, увеличивается, так как происходит уменьшение коэффициентов химической диффузии носителей заряда. Для температур от 900 до 700 °С время наступления равновесного значения сопротивления составляет 3 часа, для интервала температур 700–550 °С время наступления равновесного сопротивления достигает 12 часов, для низких температур – более 12 часов. Нижний предел температуры измерений определяется по времени достижения равновесия.

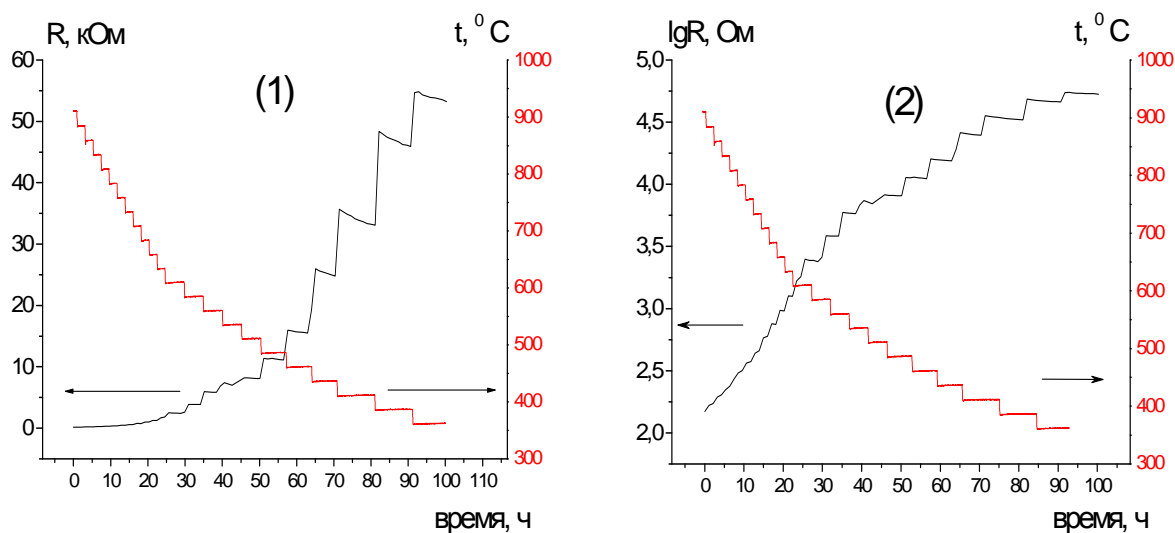


Рисунок 4.5 – Зависимости изменения сопротивления образца La5W от времени – (1) и логарифма сопротивления от времени – (2) при ступенчатом понижении температуры в сухом воздухе ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм)

Измерение сопротивления методом импедансной спектроскопии на переменном токе позволяют определить вклад объема и границ зерен в общее сопротивление образцов. На рис. 4.6 и 4.7 приведены примеры годографов импеданса и сравнение годографов одного и того же образца, полученных в сухой и влажной атмосфере. Основная часть спектров импеданса позволяет рассчитать объемное сопротивление.

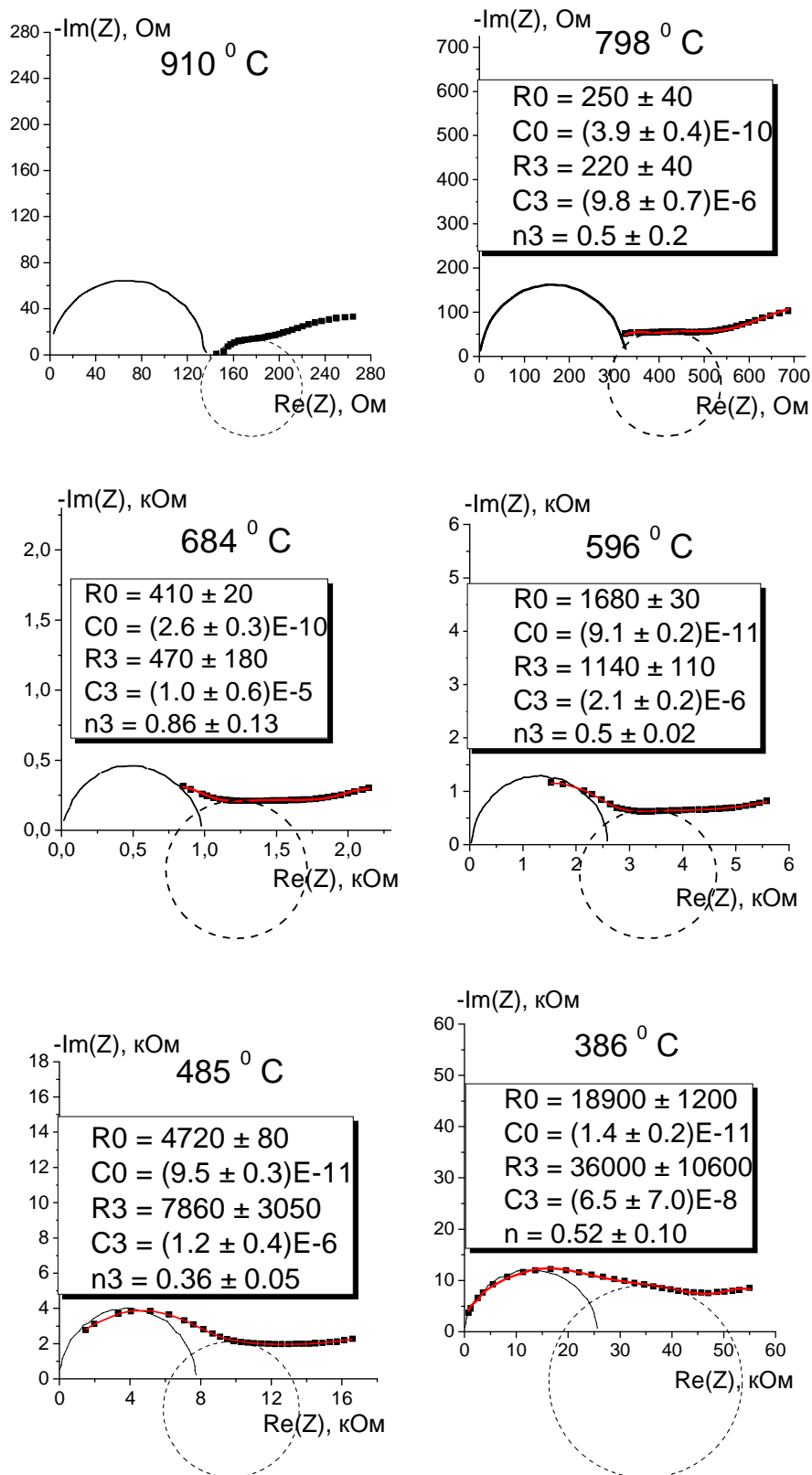


Рисунок 4.6 – Примеры годографов импеданса образца La₅W, измеренных в сухом воздухе (P_{H₂O}=10⁻⁴ атм) при разных температурах и P_{O₂}=0.21 атм. Сплошные круги отсекают на оси Re(Z) объемное сопротивление, пунктирные – зернограничное сопротивление. Лежащая на точках линия – математическая обработка

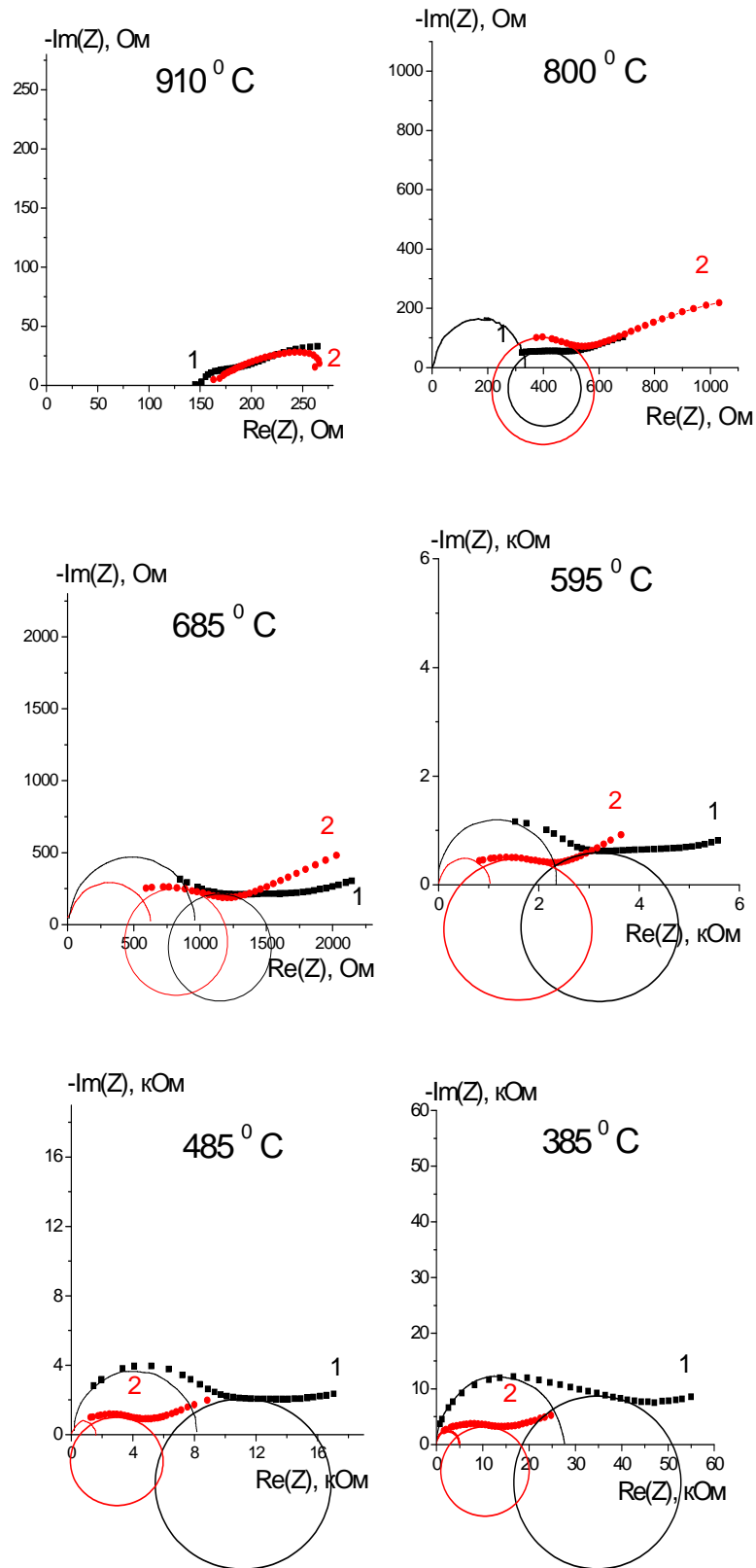


Рисунок 4.7 – Примеры годографов импеданса образца La5W, измеренных при различных температурах и $P_{O_2}=0.21$ атм в (1) – сухом воздухе ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм) и (2) – влажном воздухе ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм). Полуокружности отсекают на оси Re(Z) объемное сопротивление, круги – зернограничное сопротивление

Если сравнить рис. 4.6 и 4.7, то можно отметить, что во влажном воздухе при температурах ниже 600°C значительно уменьшается объемное сопротивление. Зернограничное сопротивление снижается незначительно и становится больше объемного, таким образом, проводимость по межзеренным границам оказывается выше объемной для вольфраматов La. Вероятно, в результате взаимодействия с атмосферными газами H_2O и CO_2 на поверхности зерен керамики образуются гидроксиды и карбонаты лантана, блокирующие протонный перенос, что обуславливает высокое зернограничное сопротивление, являющееся общим недостатком для ВТСП.

На рис. 4.8 приведены примеры годографов импеданса для фаз $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$. Для двухфазных образцов Pr4,75W и Pr5W можно видеть один полукруг, соответствующий объемному сопротивлению (сопротивление, измеренное на частоте 1 кГц равно объемному). Для однофазных образцов Pr5,25W и Pr5,5W можно выделить два полукруга, соответствующих более низкому объемному и в 5 раз большему зернограничному сопротивлению (сопротивление, измеренное на частоте 1 кГц приблизительно равно сумме объемного и зернограничного). Объемное сопротивление, как видно на рис. 4.9, увеличивается при переходе от однофазных образцов Pr5,25W и Pr5,5W к образцам Pr4,75W и Pr5W, содержащим примесную фазу Pr3W, что явно указывает на её низкую проводимость по сравнению с основной кубической фазой Pr5,2W.

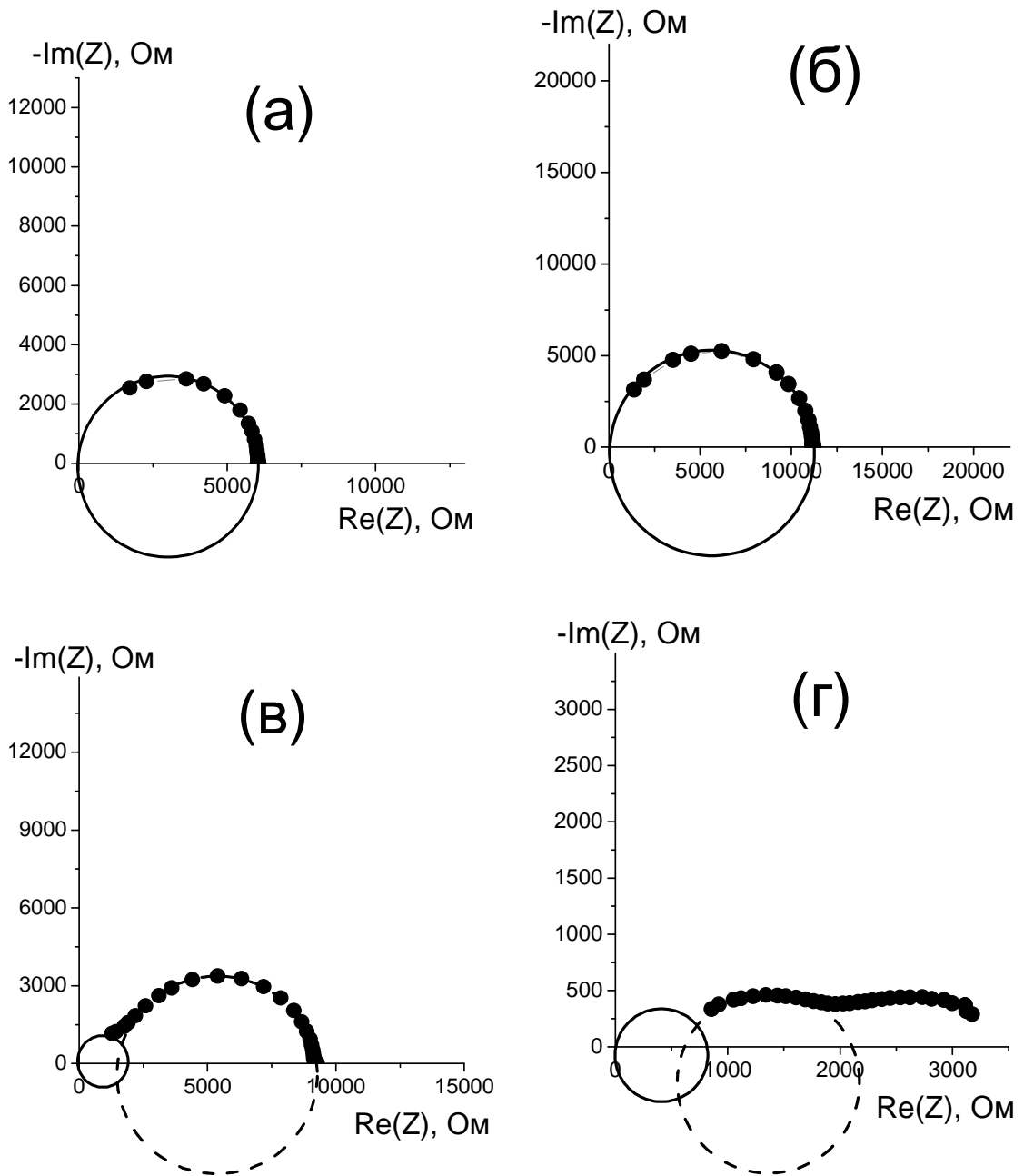


Рисунок 4.8 – Примеры годографов импеданса образцов (а) – Pr4,75W, (б) – Pr5W, (в) – Pr5,25W, (г) – Pr5,5W, измеренных в сухом воздухе ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм) при $300^{\circ}C$ и $P_{O_2}=0,21$ атм. Сплошные круги отсекают на оси $Re(Z)$ объемное сопротивление, пунктирные – зернограничное сопротивление

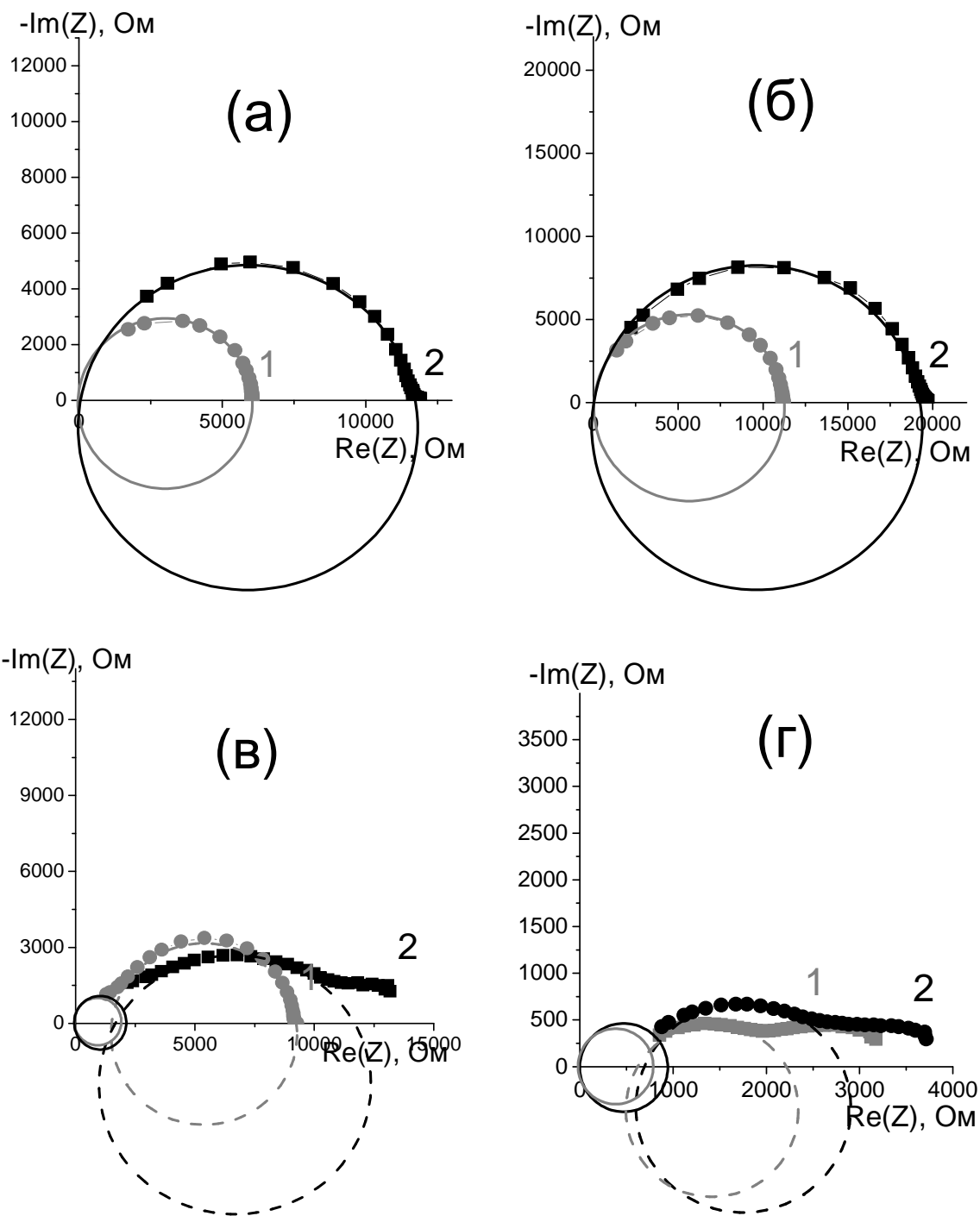


Рисунок 4.9 – Примеры годографов импеданса образцов (а) – Pr_{4,75}W, (б) – Pr₅W, (в) – Pr_{5,25}W, (г) – Pr_{5,5}W, измеренных при 300 °С и $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм: 1 – в сухом воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ атм) и 2 – влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-2}$ атм). Сплошные круги отсекают на оси $\text{Re}(Z)$ объемное сопротивление, пунктирные – зернограничное сопротивление

4.2.2 Оценка устойчивости керамики $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ к гидролизу и взаимодействию с CO_2 по приросту зернограничного сопротивления после цикла «гидратация/дегидратация»

Для оценки устойчивости к гидролизу были проведены измерения электропроводности керамических образцов при циклическом изменении влажности: (1) – сухая атмосфера, (2) – влажная атмосфера, (3) – сухая атмосфера. По данным [15] исследуемые соединения должны быть устойчивы к воздействию H_2O и CO_2 при температуре выше 650°C . Однако проведенное сравнение годографов импеданса до и после выдержки во влажной атмосфере (рис. 4.10 и рис. 4.11) показывает существенную деградацию общей проводимости (за счет прироста границ зерен) уже при $800\text{--}900^\circ\text{C}$. На рис. 4.12 и рис. 4.13 видно, что при повторном измерении зернограничная проводимость при 400°C оказывается ниже примерно в 10 раз.

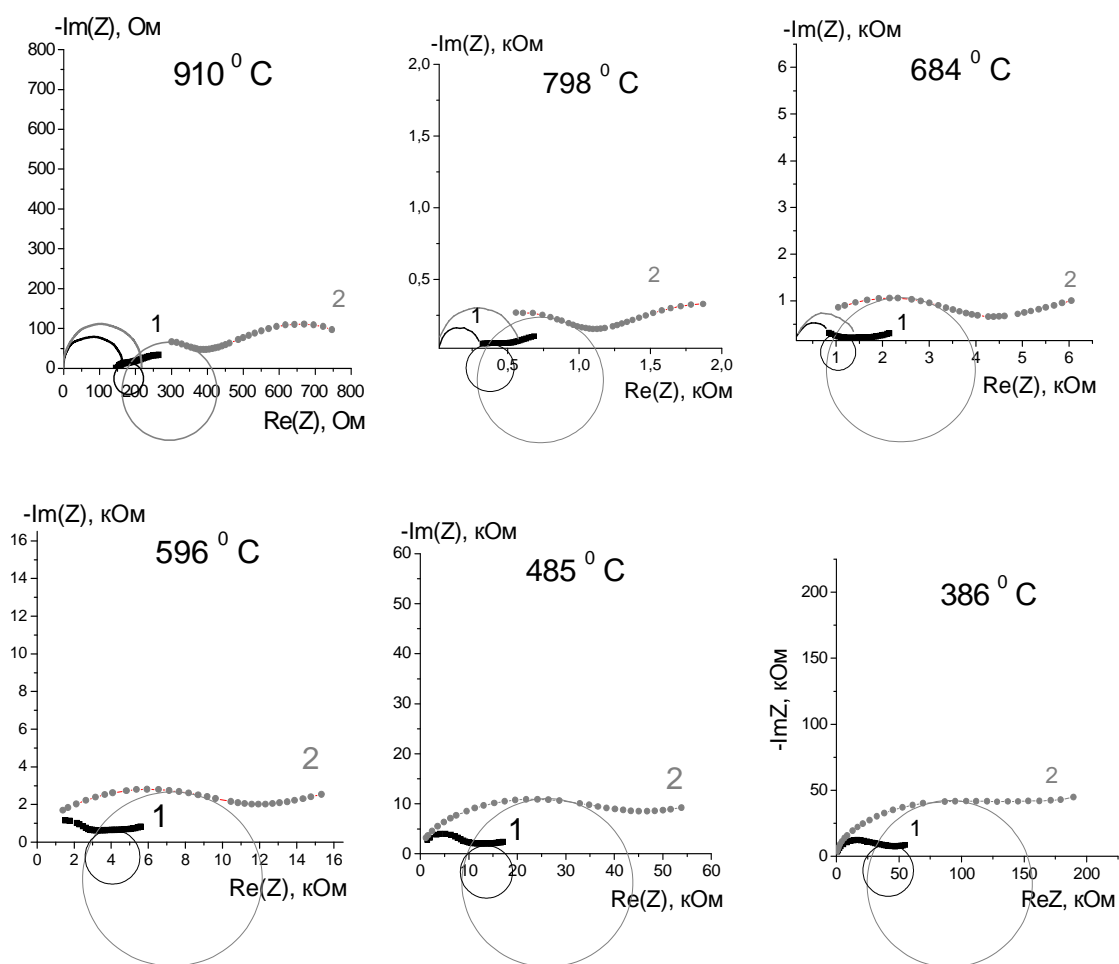


Рисунок 4.10 – Вид годографов импеданса для La_5W , измеренных в сухом воздухе при $P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ атм, $P_{\text{O}_2}=0,21$ атм; 1 – до гидратации; 2 – после гидратации. Полуокруги отсекают на оси $\text{Re}(Z)$ объемное сопротивление, круги – зернограничное сопротивление

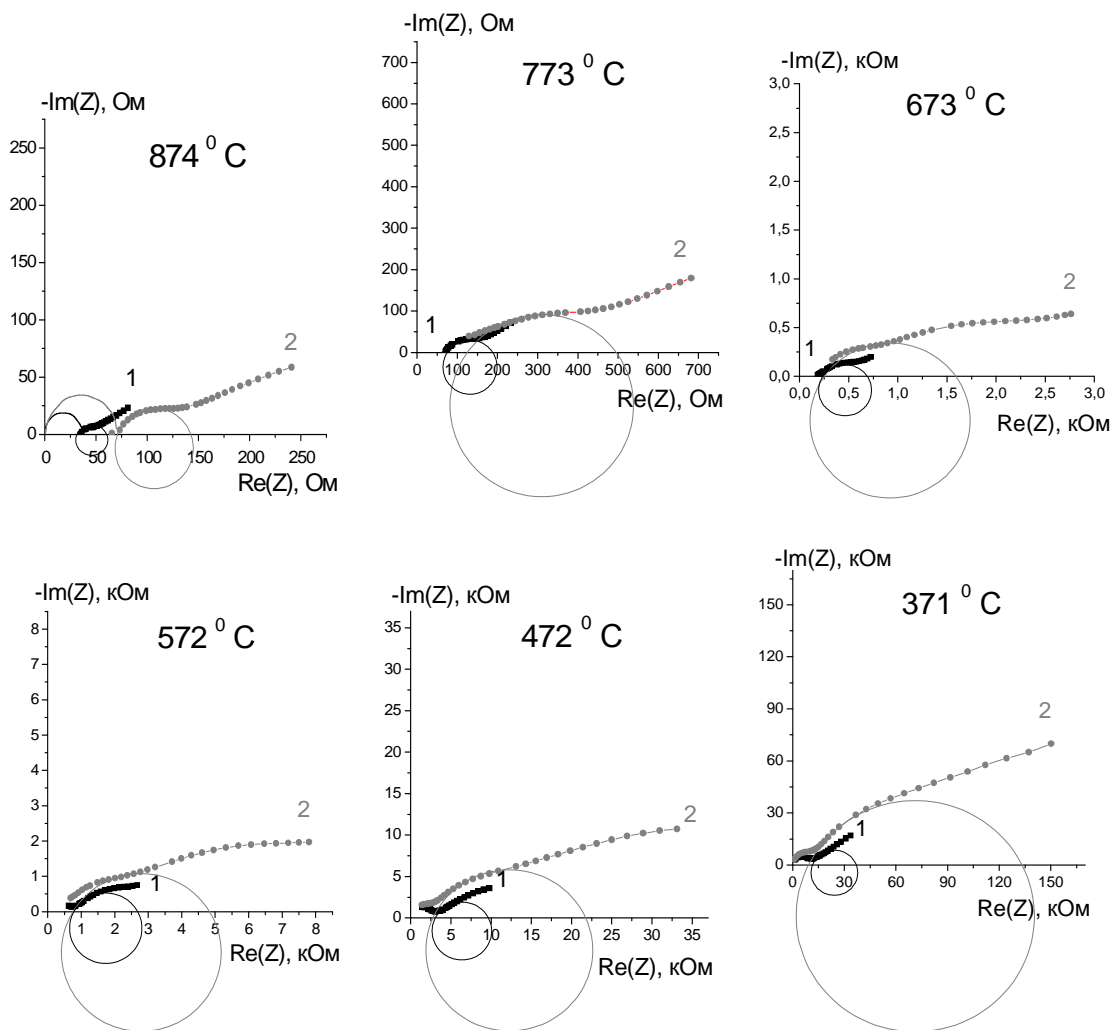


Рисунок 4.11 – Вид годографов импеданса для La_{5,6}W, измеренных в сухом воздухе при P_{H₂O}=10⁻⁴ атм, P_{O₂}=0,21 атм: 1 – до гидратации; 2 – после гидратации. Полуокруги отсекают на оси Re(Z) объемное сопротивление, круги – зернограничное сопротивление

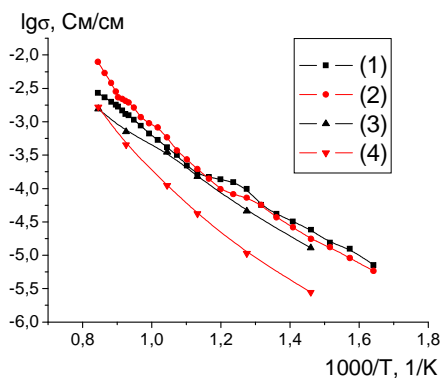


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости объемной и зернограничной проводимости для La₅W, измеренные в сухом воздухе при P_{H₂O}=10⁻⁴ атм, P_{O₂}=0,21 атм: 1 – объемная до гидратации; 2 – зернограничная до гидратации; 3 – объемная после гидратации; 4 – зернограничная после гидратации

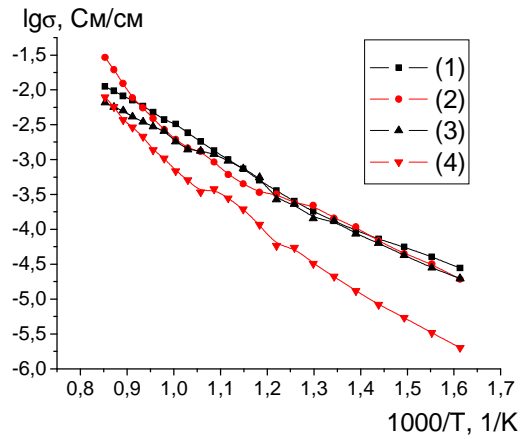


Рисунок 4.13 – Температурные зависимости объемной и зернограничной проводимости для La5,6W, измеренные в сухом воздухе при $P_{H_2O}=10^{-4}$ атм, $P_{O_2}=0,21$ атм: 1 – объемная до гидратации; 2 – зернограничная до гидратации; 3 – объемная после гидратации; 4 – зернограничная после гидратации

Прирост зернограничного сопротивления может замедляться со временем по причине образования на поверхности слоя продуктов, блокирующих диффузию H_2O и CO_2 . Поэтому целесообразно провести сравнение образцов по скорости роста общего сопротивления. На основании рис. 4.14 можно заключить, что образец состава La5,6W отличается относительно высокой устойчивостью к гидролизному разложению, так как прирост его сопротивления наименьший.

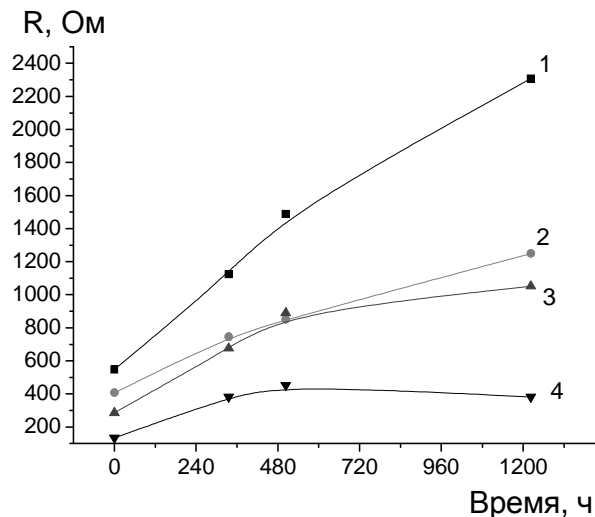


Рисунок 4.14 – Изменение общего сопротивления от времени (1 кГц, $800^{\circ}C$) при гидратации образцов: 1 – La5W; 2 – La5,2W; 3 – La5,4W; 4 – La5,6W (выдержка 60 суток во влажном воздухе с $P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм)

4.2.3 Температурные зависимости электропроводности

На рис. 4.15 изображены температурные зависимости объемной проводимости образцов в сухом и влажном воздухе в сравнении с литературными данными [21] и рассчитанные значения энергии активации E_a . На приведенных графиках можно выделить высокотемпературный и низкотемпературный участки. Высокотемпературный линейный участок примерно в интервале 900–600 °С наблюдается в сухом воздухе. На высокотемпературном участке проводимость всех образцов мало различается для сухого и влажного воздуха. На низкотемпературном участке ниже 600 °С объемная проводимость всех фаз во влажном воздухе выше, чем в сухом, из-за захвата воды и заполнения структурных вакансий гидроксильными ионами (образование межузельных протонов с точки зрения квазихимии). Следствием того, что протоны обладают более высокой подвижностью, чем кислородные ионы, является закономерный рост электропроводности. Наибольшая разница между проводимостью в сухом и во влажном воздухе соответствует фазе La_{5,6}W, наименьшее влияние влажность оказывает на фазу La₅W.

Для всех фаз La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_O]_{2-1,5x} наблюдается увеличение электропроводности с увеличением содержания лантана и вакансий кислорода. Наклоны прямых зависимостей проводимости от температуры на высокотемпературном участке с преобладанием дырочно-кислородной проводимости оказываются близки и соответствуют энергиям активации $E_a=0,84\dots0,98$ эВ.

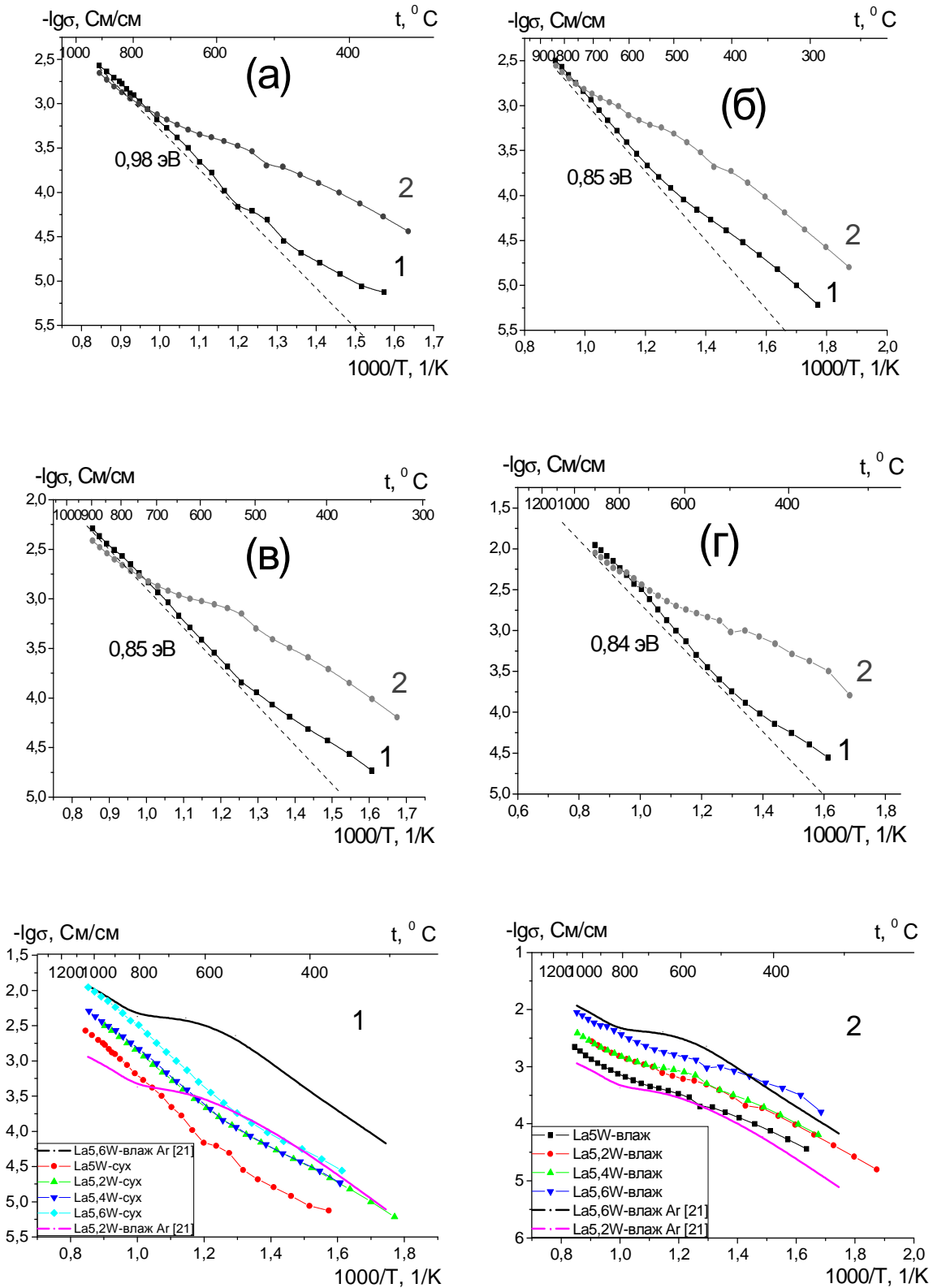


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости общей проводимости в 1 – сухом и во 2 – влажном воздухе и значения энергии активации проводимости для (а) – La5W; (б) – La5,2W; (в) – La5,4W; (г) – La5,6W (пунктирная линия – расчетная проводимость безводных фаз)

Нужно отметить, что с увеличением содержания лантана и структурных вакансий энергия активации уменьшается, а проводимость соответственно возрастает, как показано на рис. 4.16. Такое антисимметричное поведение электропроводности и энергии активации указывает на наличие компенсационного эффекта [37].

Увеличение влажности повышает общую проводимость приблизительно на половину порядка степени за счет внедрения воды в вакантные узлы кристаллической решетки $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ и появления вклада протонов, а увеличение температуры на 200°C – на порядок степени. Наибольшей проводимостью обладает фаза $\text{La}_{5,6}\text{W}$: выше 1000°C в атмосфере, содержащей пары воды, достигаются значения 10^{-2} См/см.

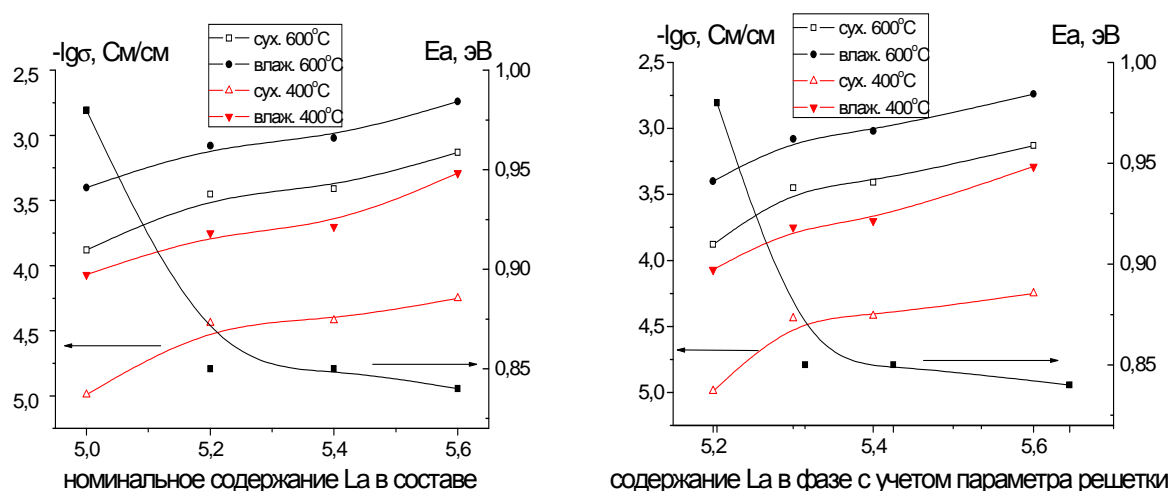


Рисунок 4.16 – Зависимость объемной проводимости и энергии активации от состава для $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ при вариации температуры и влажности

На высокотемпературном участке в сухом воздухе зависимости $\lg\sigma=f(1/T)$, изображенные на рис. 4.15, являются линейными, при снижении температуры происходит отклонение зависимости от линейности, связанное с появлением протонной проводимости σ_H . Линейная часть зависимостей экстраполировалась на низкие температуры (пунктирная линия на рис. 4.15), и затем рассчитывалась протонная проводимость:

$$\sigma_H = \sigma_{\text{общ}} - \sigma_h - \sigma_O \quad (4.9)$$

и протонные числа переноса по разности между проводимостью в сухом и во влажном воздухе:

$$t(H) = \frac{\sigma_H}{\sigma_{\text{общ}}} \quad (4.10)$$

Расчетная протонная проводимость падает с уменьшением содержания вакансий кислорода (рис. 4.17). Расчетные числа переноса протонов практически неизменны при изменении состава (рис. 4.17).

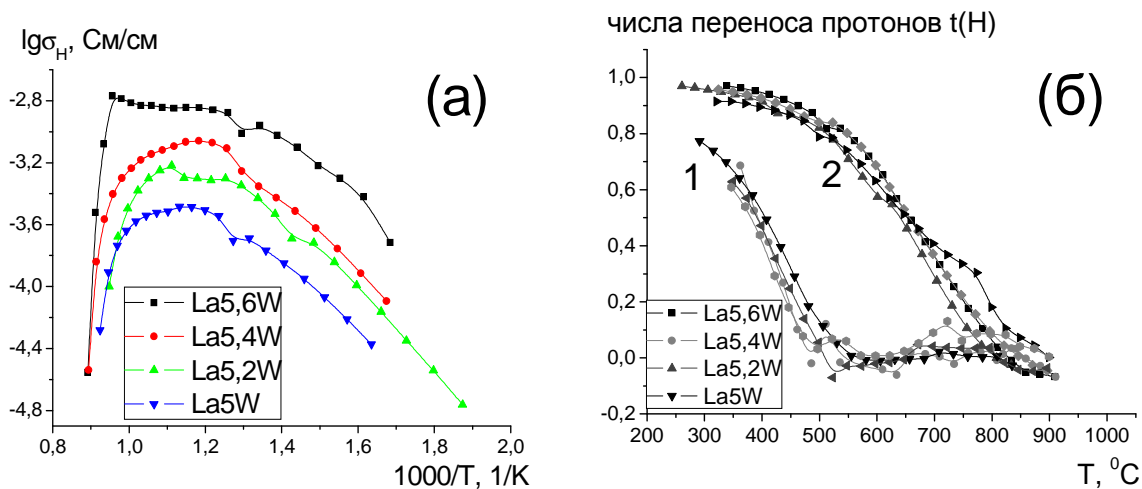


Рисунок 4.17 – (а) – температурные зависимости расчетной протонной проводимости во влажном воздухе ($P_{H_2O} = 3 \times 10^{-2}$ атм); (б) – температурные зависимости расчетных чисел переноса протонов во влажном воздухе ($P_{H_2O} = 3 \times 10^{-2}$ атм) для $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$: 1 – протонные числа переноса $t(H)$; 2 – суммарные ионные числа переноса $t(\text{ион}) = t(H) + t(O) + t(h)$

Особенность протонной проводимости заключается в том, что концентрация протонов зависит от температуры $X_{H_2O} = f(T)$ и вследствие гидратации увеличивается при снижении температуры. Поэтому для оценки энергии активации миграции протонов, данные термогравиметрии $X_{H_2O}(T)$, из которых рассчитывается объемная концентрация носителей c_H , и измерений чисел переноса ($\sigma_H = t(H) \cdot \sigma_{\text{общ}}$) используются совместно.

Уравнение, связывающее протонную проводимость и подвижность $\sigma_H = z_H \cdot e \cdot c_H(T) \cdot u_H(T)$, где σ_H – протонная проводимость, См/см; $z_H \cdot e$ – заряд, Кл; $c_H(T)$ – объемная концентрация протонов, моль/м³; $u_H(T)$ – электрохимическая подвижность протонов, м² В⁻¹ с⁻¹, следовательно:

$$u_H = \frac{\sigma_H}{(z_H \cdot e \cdot c_H)} \quad (4.11)$$

Таким образом, для расчета электрохимической подвижности протонов $u_H(T)$ и определения энергии активации миграции протонов $E_a(H)$ используется уравнение (4.11). Для вольфраматов лантана $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ протонные электрохимические

подвижности представлены на рис. 4.18, энергии активации имеют значения $E_a(H)=0,49\dots0,56$ эВ. Данный интервал $E_a(H)$ является характерным для ВТПП.

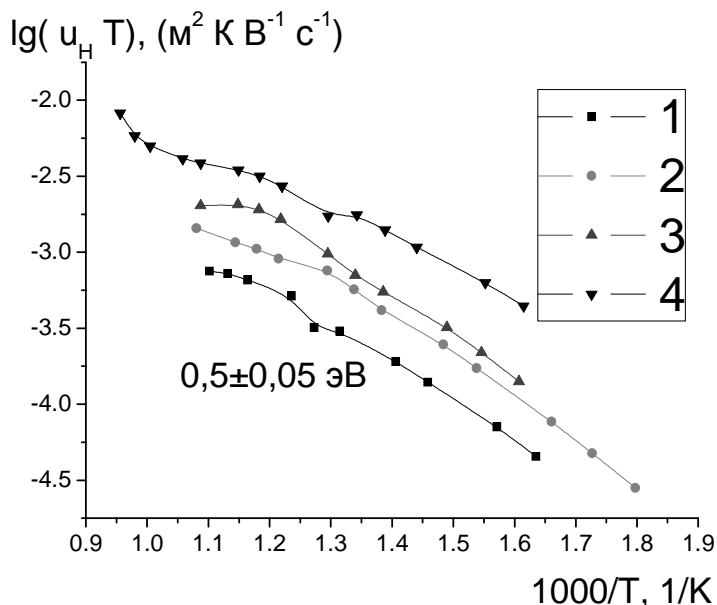
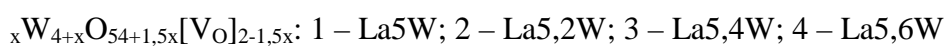


Рисунок 4.18 – Температурная зависимость протонной подвижности и энергии активации протонной проводимости (проводимости, деленной на степень гидратации) La_{28-x}



На рис. 4.19 представлено сравнение температурных зависимостей объемной проводимости $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1.5x}[VO]_{2-1.5x}$, снятых в сухом и влажном воздухе, а также рассчитанные значения энергии активации E_a . Однофазные образцы $Pr_{5,5}W$ и $Pr_{5,25}W$ проявляют вдвое (по логарифму +0,3) более высокую электропроводность по сравнению с неоднородными Pr_5W и $Pr_{4,75}W$. Если принять структуру твердого раствора такой же, как у вольфрамата лантана $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1.5x}[VO]_{2-1.5x}$ [14], можно ожидать увеличения структурных вакансий кислорода с ростом содержания Pr, что объясняет наблюдающееся на рис. 4.19 увеличение электропроводности от $Pr_{4,75}W$ к $Pr_{5,5}W$. При этом основными видами переносчиков заряда являются дырки, небольшой вклад вносят ионы кислорода, что подтверждается результатами измерений суммарных чисел переноса методом ЭДС.

На рис. 4.20 показана температурная зависимость ионных чисел $t(\text{ион})$ переноса для наиболее проводящего образца $Pr_{5,5}W$: отметим, что вклад ионного переноса незначителен во всем интервале температур $900\dots200$ °C, при этом $t(\text{ион})$ возрастают от 0 до 0,02 при снижении температуры.

Как видно из рис. 4.19, электропроводность всех образцов во влажном воздухе ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм) при температурах от 600 до 400 °С снижается по сравнению с проводимостью в сухом воздухе ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм). Это подтверждается также ростом объемной составляющей сопротивления на импедансных кривых (рис. 4.9). В данном интервале температур можно ожидать увеличения взаимодействия $V_O^{\bullet\bullet}$ с парами воды:



При этом из-за заполнения $V_O^{\bullet\bullet}$ молекулами H_2O снижается взаимодействие $V_O^{\bullet\bullet}$ с O_2 с образованием дырок:



Также данный факт можно объяснить исчезновением дырочных носителей, как результат внедрения воды с одновременным выходом кислорода в газовую фазу:



Рост протонной проводимости за счет снижения дырочной приводит к снижению общей проводимости, так как протоны H_i^{\bullet} менее подвижны, чем дырки h^{\bullet} .

Наибольшей проводимостью обладает фаза Pr5,5W: выше 900 °С в атмосфере влажного воздуха достигаются значения 3×10^{-2} См/см. Наклоны прямых зависимостей проводимости от температуры на высокотемпературном участке с преобладанием дырочной проводимости оказываются близки и соответствуют энергиям активации $E_a=0,37 \dots 0,43$ эВ.

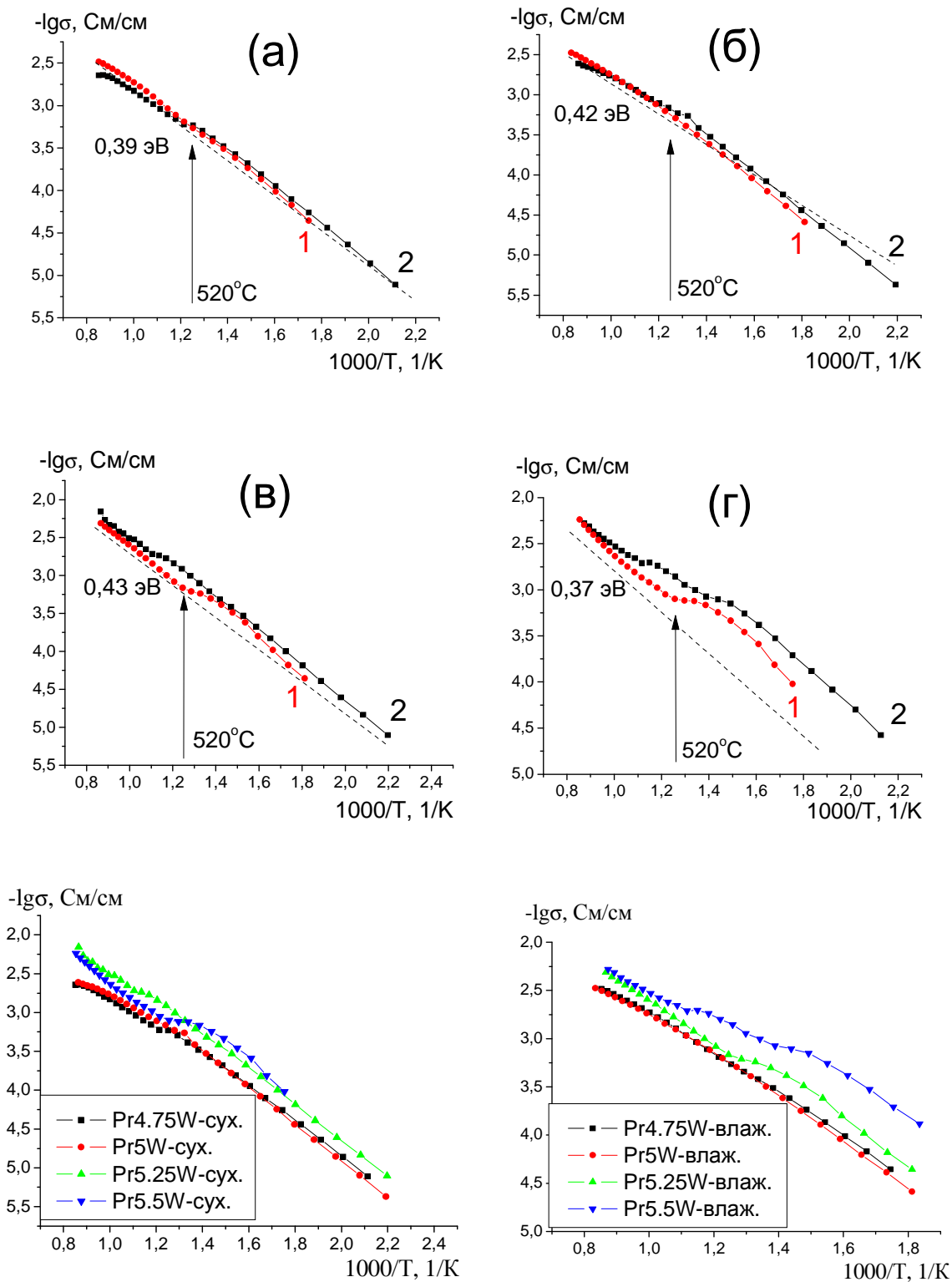


Рисунок 4.19 – Температурные зависимости общей проводимости во 1 – влажном и в 2 – сухом воздухе и значения энергии активации проводимости для (а) – Pr4,75W; (б) – Pr5W; (в) – Pr5,25W; (г) – Pr5,5W. Стрелкой указана температура, при которой происходит отклонение зависимостей от линейного вида

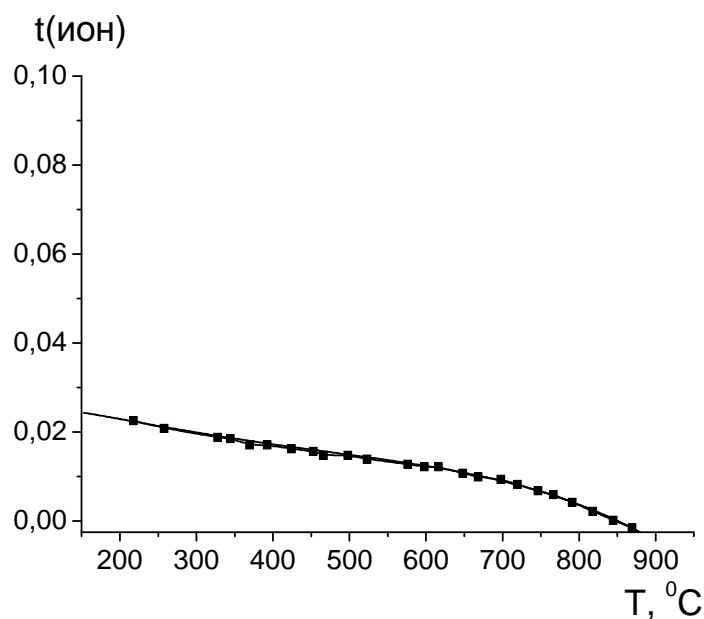


Рисунок 4.20 – Температурные зависимости суммарных ионных чисел переноса в атмосфере влажного ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм) воздуха для Pr5,5W

Проводимость известных ВТПП – допированных цератов и цирконатов бария – выше при 600 °C на порядок по сравнению с рассматриваемыми в данной работе фазами $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ (рис. 4.21). Величина электропроводности Pr5,5W при 600 °C составляет примерно 3×10^{-3} См/см, что в 3 раза выше, чем протонная проводимость La5,6W, а при 850 °C составляет 3×10^{-2} См/см (в 100 раз ниже, чем электронная проводимость Pr_6O_{11} [30]). Однако для практического применения решающее значение может иметь устойчивость величины проводимости при длительной эксплуатации твердооксидного материала, то есть под действием атмосферной воды и кислотных газов. В этом отношении ВТПП на основе $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ или $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ выглядят предпочтительнее цератов и цирконатов. Более того, перспективным продолжением исследований с целью повышения вклада протонной проводимости для материалов на основе $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ может являться изучение смешанного вольфрамата лантана-празеодима. Данный материал мог бы совместить в себе как протонную, так и дырочную проводимость, и в результате иметь высокую водородпроницаемость. С целью повышения вклада электронной проводимости для материалов на основе $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ может оказаться перспективным исследование твердого раствора в системе $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}-Pr_6O_{11}$, который существует по данным [42].

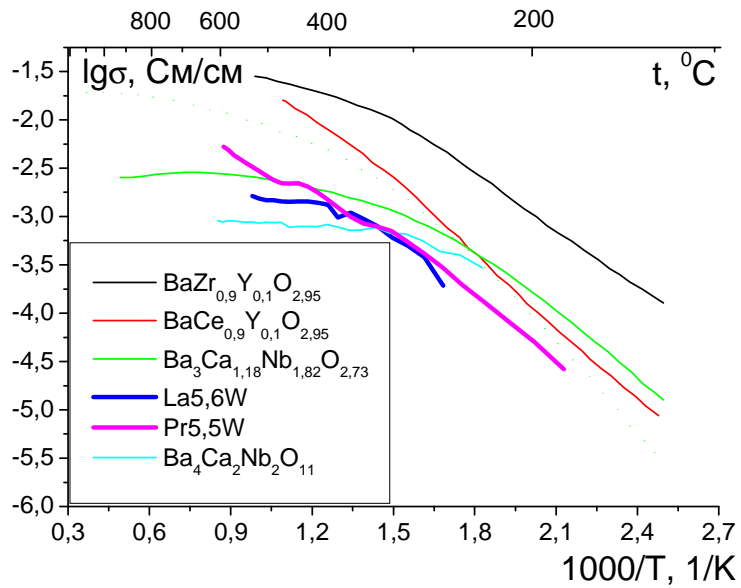


Рисунок 4.21 – Сравнение температурных зависимостей протонной проводимости известных ВТПП [43]

4.2.4 Зависимости проводимости от парциального давления кислорода и расчет ионных чисел переноса

Для двойных флюоритов, содержащих структурные вакансии кислорода более характерен антифренкелевский тип разупорядочения – дефектами в кристалле являются анионные вакансии и анионы, внедренные в межузлия [44].

Сделаем предположение, что основным мотивом атомного разупорядочения как $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, так и $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ являются структурные вакансии кислорода V_{O}^{X} . В соответствии с номенклатурой Крегера-Винка с учетом сохранения числа мест нейтральную структурную вакансию кислорода (вакансия на месте вакансии) V_{O}^{X} следует отличать от вакансии кислорода, захватившей два электрона $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 2e^- = V_{\text{O}}^{\text{X}}$. Тогда собственное атомное разупорядочение задается следующим уравнением:



где V_{O}^{X} – неподвижная вакансия, занимающая определенное место в структуре; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – подвижная положительно заряженная вакансия, которая может занимать любой узел кислородной подрешетки; $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$ – ион кислорода на месте регулярного узла кислородной подрешетки, $\text{O}_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{\bullet\bullet}$ – отрицательно заряженный ион кислорода на месте структурной вакансии.

Электронное разупорядочение задается уравнением:



Подвижные кислородные вакансии могут участвовать в двух процессах: взаимодействовать с кислородом воздуха с образованием дырок по уравнению (4.13), либо взаимодействовать с парами воды с образованием межузельных протонов по уравнению (4.12).

Условия электронейтральности:

Низкие давления кислорода:

$$[e'] = 2[V_{O''}] \quad (4.17)$$

Средние давления кислорода:

$$[V_{O''}] = [O_V^{//}] \quad (4.18)$$

Высокие давления кислорода:

$$2[O_V^{//}] = [h'] \quad (4.19)$$

Уравнение для расчета ионной проводимости по вакансиям [40]:

$$\sigma_i = q_i \cdot C_i \cdot u_i = q_i \cdot C_i \cdot C(V)_i \cdot v_i^2 \cdot r_i \cdot \frac{\exp\left[\frac{-\Delta G_a}{(R \cdot T)}\right]}{(R \cdot T)} \quad (4.20),$$

где q_i – заряд i -го носителя; C_i – концентрация носителей заряда компонента i ; u_i – подвижность, моль/л; $C(V)_i$ – концентрация мест доступных для носителей заряда компонента i , моль/л; v – частота попыток перескока; r – средняя длина перескока; R – молярная газовая постоянная; ΔG_a – свободная энергия активации проводимости; T – абсолютная температура.

Свободная энергия активации проводимости ΔG_a складывается из свободных энергий $\Delta G_{об}$ образования дефектов и их миграции ΔG_m [45]:

$$\Delta G_a = \Delta G_{об} + \Delta G_m; \Delta G_{об} = \Delta H_{об} - T \cdot \Delta S_{об}; \Delta H_a = \Delta H_{об} + \Delta H_m \quad (4.21)$$

В случае, если концентрация носителей заряда C_i достаточно мала, то подвижность дефектов не зависит от парциального давления кислорода P_{O_2} , а функцией P_{O_2} будет являться только C_i . Тогда функциональную зависимость ионной проводимости можно представить в виде:

$$\lg \sigma = \lg \sigma^0 \pm 1/m \cdot P_{O_2} \quad (4.22),$$

где σ^0 и $\pm 1/m$ – константы, зависящие от типа разупорядочения.

Общая проводимость включает в себя парциальные вклады ионной и электронной проводимости. В высоких и низких P_{O_2} преобладают такие переносчики тока, как электроны и дырки. Поэтому общая электропроводность практически равна электронной, так как подвижности электронов и дырок намного выше, чем у ионов кислорода. В средних же областях P_{O_2} общая электропроводность практически равна ионной, так как в

данном случае ток переносят в основном ионы кислорода. Отсюда можно сделать вывод о значении ионных чисел переноса в различных интервалах парциальных давлений. Доля количества электричества, переносимая кислородными ионами стремится к единице в средних P_{O_2} . В остальных областях ионные числа переноса стремятся к нулю из-за преобладания электронно-дырочной проводимости.

Если сравнить экспериментальные данные с диаграммой Броуэра, изображенной на рис. 4.22, то можно будет сделать вывод о характере проводимости исследуемых фаз. Диаграмма показывает изменение концентрации дефектов с увеличением парциального давления кислорода для кристалла с антифренкелевским разупорядочением. При средних P_{O_2} и условии электронейтральности $[V_{O^{\bullet\bullet}}] = [O_{V^{\prime\prime}}]$ в точке пересечения зависимостей $\sigma(\text{ион})$ и $\sigma(h^{\bullet})$ $P_{O_2} = P^0_{O_2}$ и выполняется условие: $\sigma(h^{\bullet}) = \sigma(\text{ион})$. Общая проводимость приближенно определяется выражением:

$$\sigma = \sigma(\text{ион}) + \sigma(h^{\bullet}) = \sigma(\text{ион}) + \sigma(\text{ион}) \cdot (P_{O_2} / P^0_{O_2})^{1/4} \quad (4.23),$$

где $P^0_{O_2}$ – значение P_{O_2} в точке пересечения зависимостей $\sigma(\text{ион})$ и $\sigma(h^{\bullet})$, или в логарифмическом виде:

$$\lg \sigma = \lg[\sigma(\text{ион}) + \sigma(\text{ион}) \cdot 10^{1/4 \times (\lg P_{O_2} - \lg P^0)}] \quad (4.24)$$

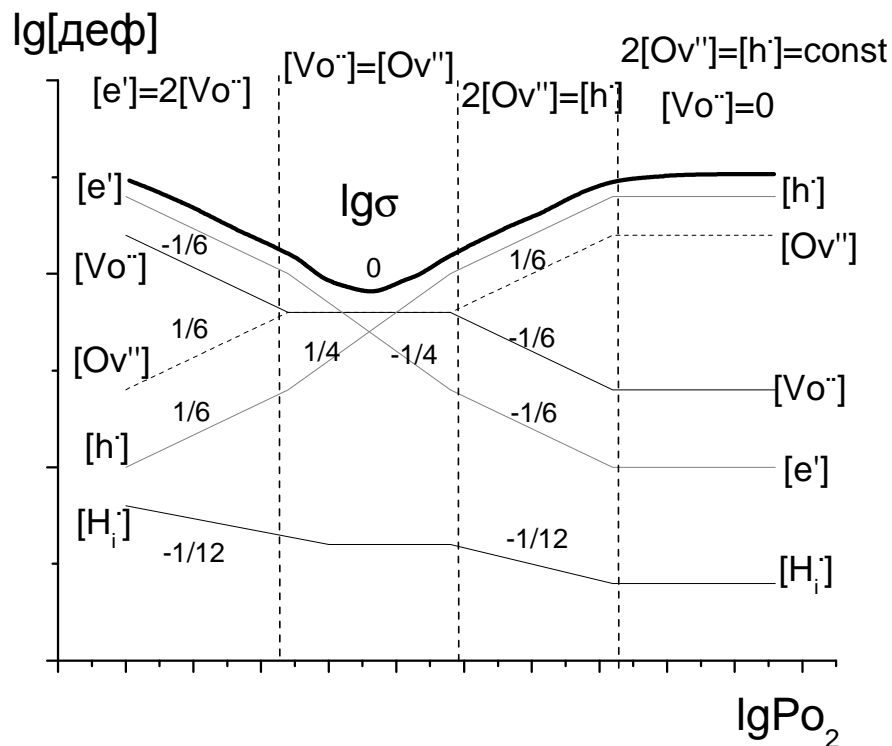


Рисунок 4.22 – Диаграмма Броуэра и теоретическая зависимость электропроводности от

P_{O_2}

Экспериментальные изотермы проводимости (рис. 4.23) относятся к средней электролитической области P_{O_2} с условием электронейтральности $[V_{O^{2+}}] = [O_V^{//}]$ (σ (ион) не зависит от P_{O_2} , $\sigma(h^{\bullet}) \sim P_{O_2}^{1/4}$ и $\sigma(e^{\prime}) \sim P_{O_2}^{-1/4}$) и удовлетворительно описываются уравнениями (4.23) и (4.24).

Таким образом, при атмосферном давлении $P_{O_2}=0,21$ атм и до $P_{O_2}=10^{-5}$ атм все исследуемые составы являются смешанными ионно-дырочными проводниками, а при $P_{O_2}<10^{-5}$ атм – чисто ионными проводниками. Равновесие с парами воды (уравнение (4.12)) смещается вправо при снижении температуры, обуславливая появление протонной проводимости и повышение уровня суммарной (по протонам и по ионам кислорода) ионной проводимости.

Как следует из рис. 4.23, наклон зависимостей, связанный с вкладом дырочной проводимости, монотонно уменьшается при снижении температуры от 850 до 550 °С. Отклонения от монотонной зависимости наблюдаются при самой высокой и при самой низкой температуре измерения. При 900 °С наблюдаемый наклон ниже теоретического, что связано со значительной погрешностью измерений на данной температуре, так как равновесное сопротивление устанавливается медленно (рис. 4.24).

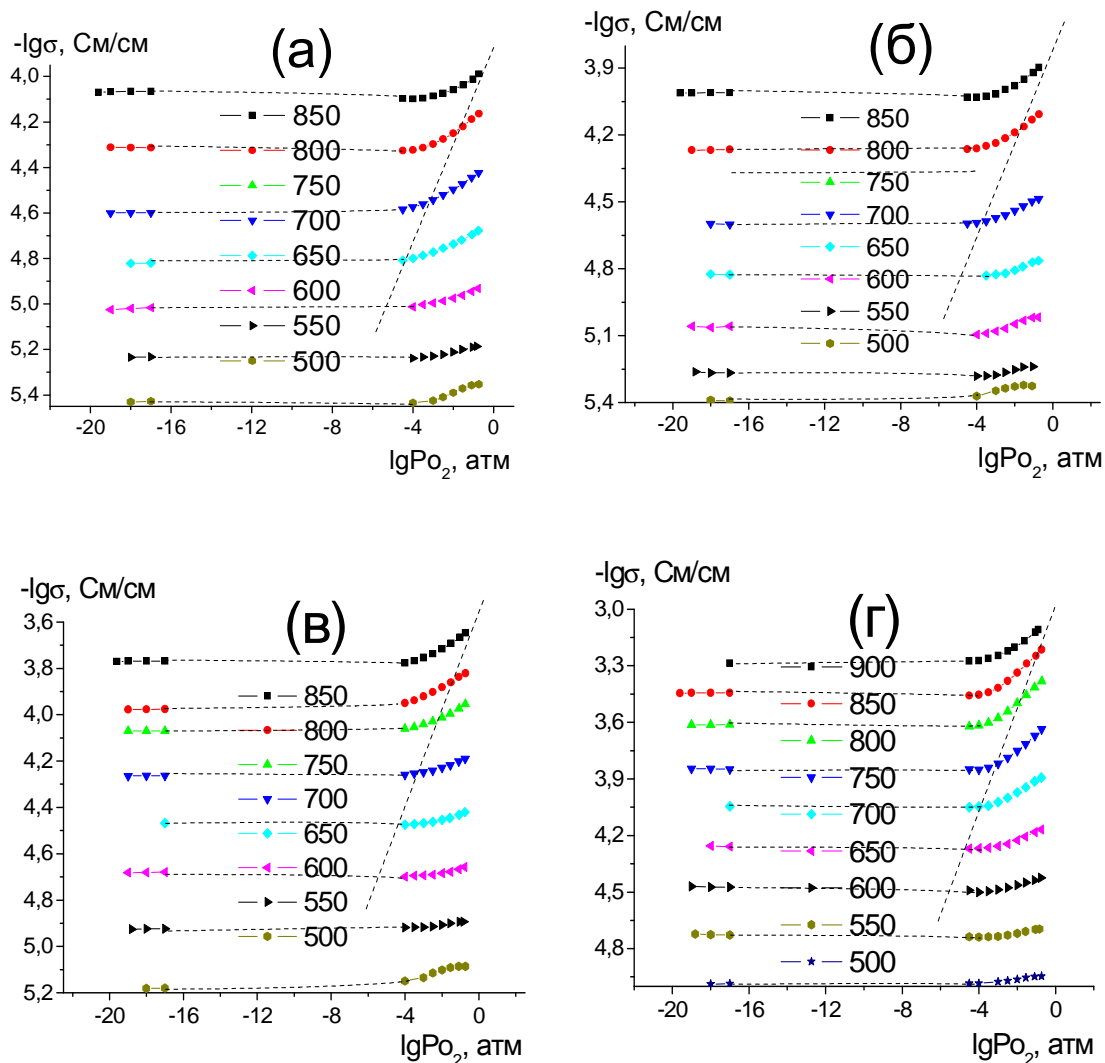


Рисунок 4.23 – Изотермы объемной проводимости от P_{O_2} , измеренные в сухом воздухе ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм) для $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$: (а) – La5W; (б) – La5,2W; (в) – La5,4W; (г) – La5,6W (пунктирной линией обозначен теоретический наклон $1/4$ для дырочной проводимости)

На высоких температурах 800–900 °С при снижении P_{O_2} наряду с ожидаемым ростом сопротивления, наблюдается дрейф сопротивления в сторону снижения, причем данный эффект более всего выражен для состава La5W и снижается по мере увеличения содержания La. Причиной такого поведения сопротивления, по всей видимости, является разложение карбонатных фаз на поверхности образцов из-за понижения P_{CO_2} (и, соответственно, повышения P_{O_2} в системе) в результате протекания реакции:



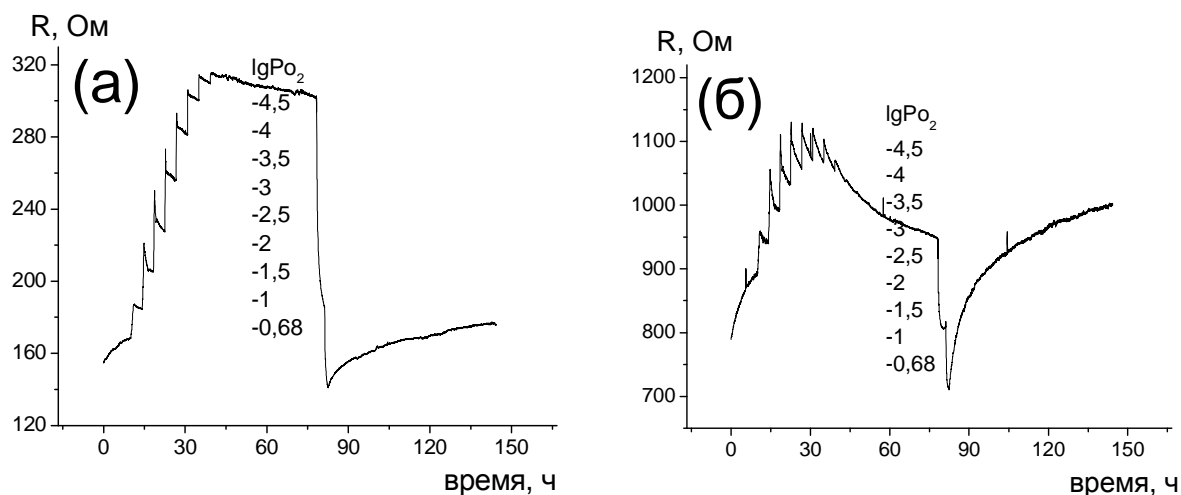


Рисунок 4.24 – Зависимости сопротивления от времени измерения при ступенчатом снижении P_{O_2} при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2O}=10^{-4}$ атм для $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$: (а) – $La_{5,6}W$; (б) – La_5W

При низкой температуре ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) наклоны, наблюдаемые на зависимостях проводимости от P_{O_2} , оказываются выше теоретического по той же причине, что и при измерениях на высоких температурах: медленное достижение равновесия гидратации ведет к погрешности определения равновесного сопротивления. Таким образом, точные измерения на самых высоких и самых низких температурах оказываются невозможны.

Ионные числа переноса для $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ (рис. 4.25) рассчитывались из зависимостей проводимости от P_{O_2} , приведенных на рис. 4.23, в соответствии с уравнением:

$$t(\text{ион}) = \sigma(\text{ион}) / (\sigma(\text{ион}) + \sigma(h^{\bullet})) \quad (4.26)$$

В низких давлениях (где проводимость, соответственно, минимальна) ионные числа переноса практически достигают 1, что подтверждается измерениями методом ЭДС в работе [15]. Рассчитанные суммарные ионные числа переноса для $P_{O_2}=0,21$ атм при снижении температуры увеличиваются с 0,6–0,8 (при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) до 1 (при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Увеличение чисел переноса ионов с понижением температуры объясняется снижением до нуля доли электронного переноса. Температурные зависимости $t(\text{ион})$ для ниобатов бария-кальция, допированных лантаном, приводятся в сравнении с зависимостями для вольфраматов лантана на рис. 4.26. Видно, что уровень ионной проводимости значительно выше для вольфраматов. Гидратация ниобатов начинается с $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как вольфраматов – при довольно высоких температурах – с $750\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Сравнение расчетных протонных и суммарных (протонные+дырочные) ионных чисел переноса в сухом воздухе, приведенное на рис. 4.27, показывает доминирование $t_{O^{2-}}$ во всех фазах вплоть до 500 °С, когда появляется вклад протонной проводимости. Значения кислородных чисел переноса монотонно возрастают от 0,6 при 850 °С до 0,9 при 550 °С и при каждом выбранном значении температуры практически одинаковы для всех исследуемых фаз $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$.

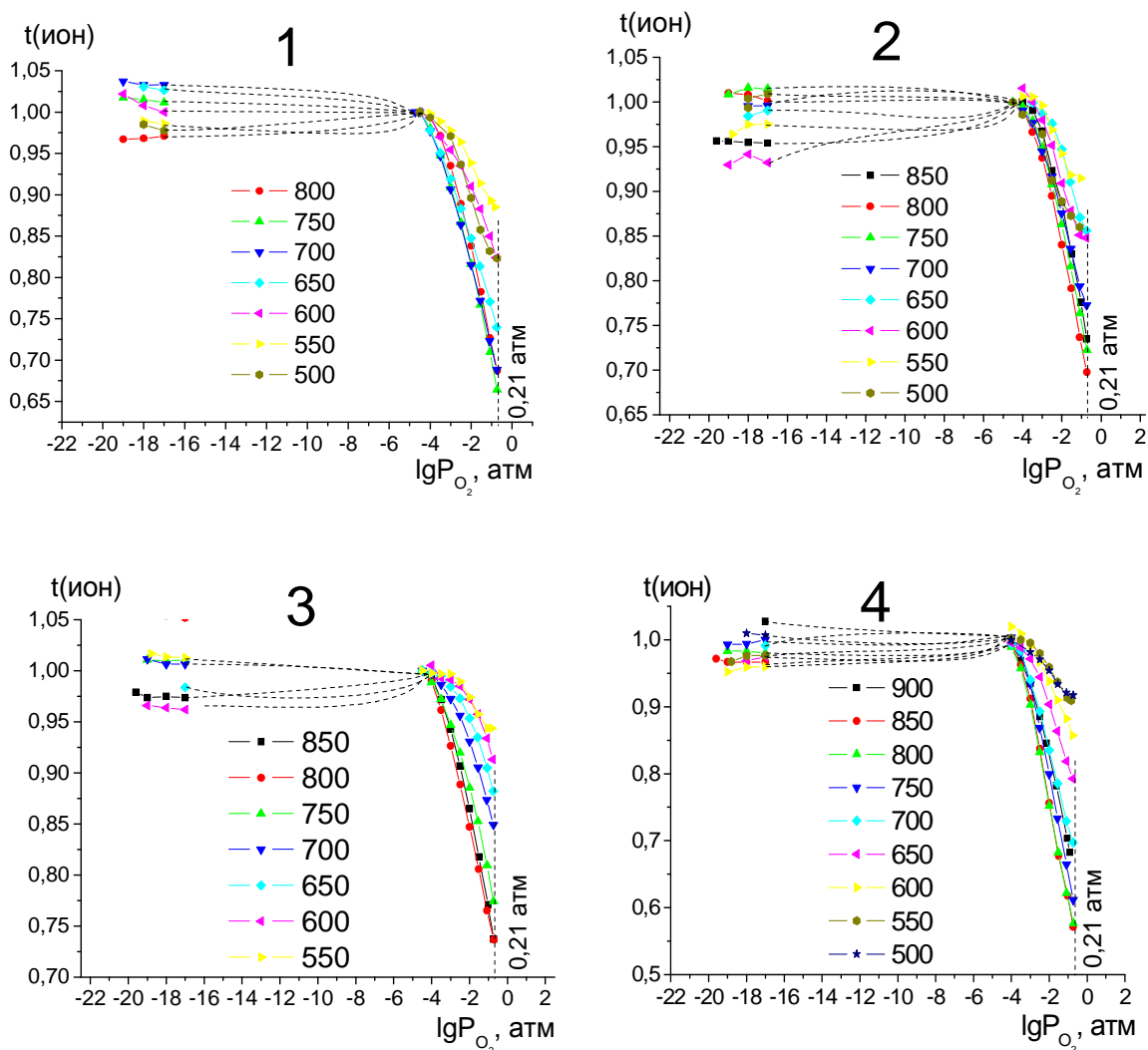


Рисунок 4.25 – Зависимости расчетных ионных чисел переноса $t(\text{ион})$ от парциального давления кислорода ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм) для $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$: 1 – La5W; 2 – La5,2W; 3 – La5,4W; 4 – La5,6W

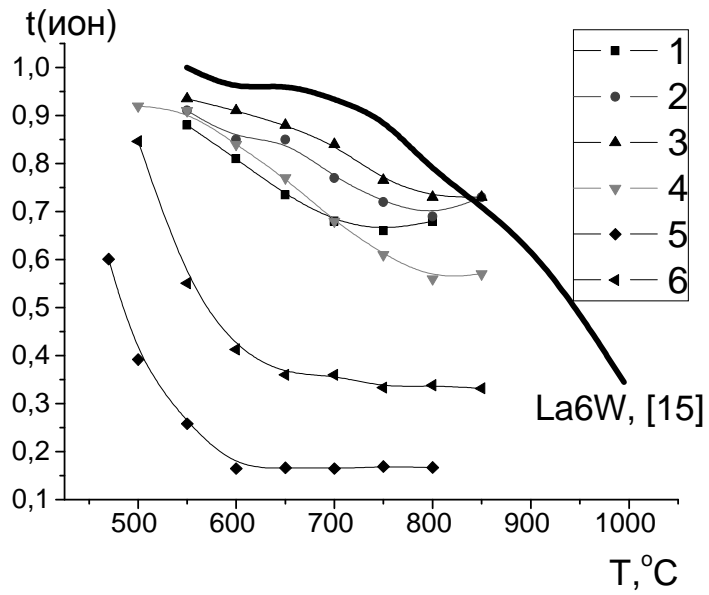


Рисунок 4.26 – Сравнение зависимостей расчетных ионных чисел переноса $t(\text{ион})$ от температуры: 1 – La5W; 2 – La5,2W; 3 – La5,4W; 4 – La5,6W; 5 – $\text{Ba}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,25}$; 6 – $\text{Ba}_{2,5}\text{La}_{1,5}\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,75}$ ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ атм). Сплошной линией обозначены $t(\text{ион})$ для La6W, измеренные методом ЭДС [15]

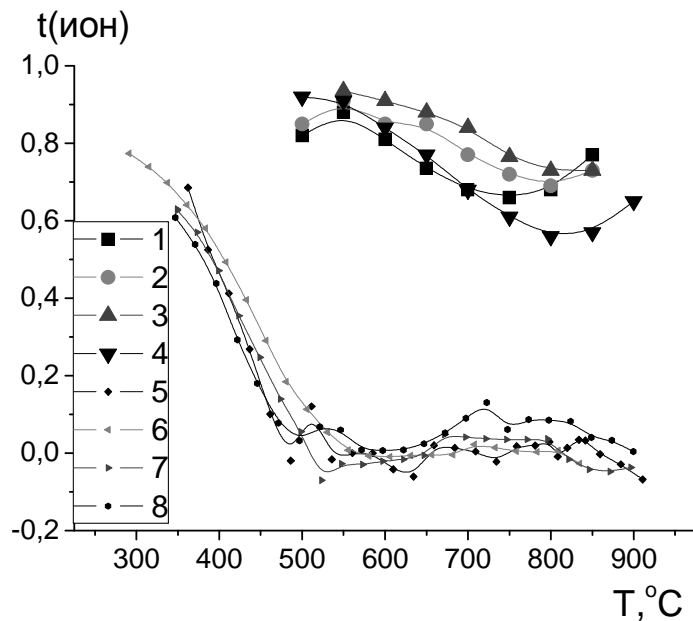


Рисунок 4.27 – Температурные зависимости расчетных протонных и суммарных чисел переноса в атмосфере сухого ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ атм) воздуха: 1, 5 – La5W; 2, 6 – La5,2W; 3, 7 – La5,4W; 4, 8 – La5,6W

На рис. 4.28 представлены экспериментальные изотермы электропроводности керамических образцов $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$. Полученные зависимости имеют вид близкий к линейному (уравнение (4.22)). При высоких температурах 800–900 °С наклон имеет величину $1/m \approx 1/8 \dots 1/12$, при снижении температуры наклон уменьшается и принимает значения $1/m \approx 1/16 \dots 1/50$. Теоретические значения $1/m$ определяются особенностями разупорядочения вольфрамов.

Анализируя полученные зависимости электропроводности, можно сделать вывод, что во всех фазах дырочная проводимость преобладает над ионной. Это подтверждается результатами измерения чисел переноса методом ЭДС. Экспериментальные изотермы относятся к области высоких P_{O_2} , где выполняется приближенное условие электронейтральности $[\text{h}^\bullet] = 2[\text{O}_{\text{V}_\text{O}}^{//}]$, переходящее при полном заполнении вакансий $[\text{V}_\text{O}^{**}] = 0$ к условию $[\text{h}^\bullet] = [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}^{//}] = \text{const}$. Можно сделать предположение, что наблюдаемый на рис. 4.28 наклон в интервале $1/m \approx 1/8 \dots 1/50$ является промежуточным между $1/6$ (условие электронейтральности $[\text{h}^\bullet] = 2[\text{O}_{\text{V}_\text{O}}^{//}]$) и 0 (условие электронейтральности $[\text{h}^\bullet] = [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}^{//}] = \text{const}$). Таким образом, при атмосферном давлении $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм и до $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ атм все исследуемые составы $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ являются дырочными проводниками.

В отличие от вольфрамов лантана $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, для которых доминирующей квазихимической реакцией является реакция подвижных кислородных вакансий с парами воды, указанное в уравнении (4.12), в вольфраматах празеодима $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ наблюдается доминирование взаимодействия с кислородом (уравнение (4.13)). Это можно объяснить способностью Pr^{+3} окисляться до Pr^{+4} :



вследствие чего фазы $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x+\delta}$ обладают нестехиометрией δ в виде избытка кислорода и дырочной проводимостью. Так, $\text{PrO}_{2-\delta}$, напротив, способен восстанавливаться до Pr^{+3} , из-за чего обладает нестехиометрией δ в виде недостатка кислорода и электронной проводимостью n-типа [46].

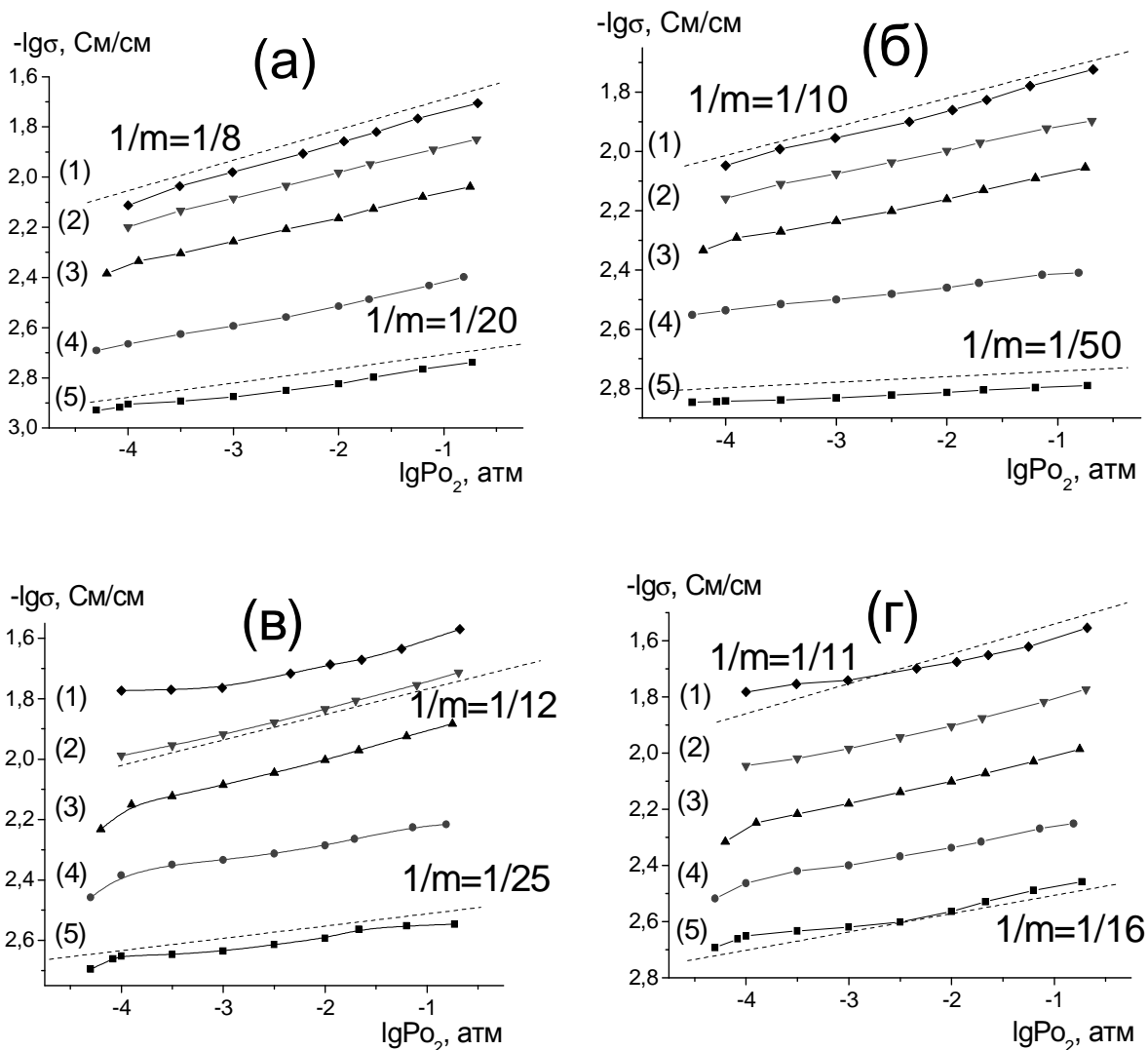


Рисунок 4.28 – Изотермы объемной проводимости от P_{O_2} , измеренные в сухом воздухе ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм) для $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_O]_{2-1,5x}$: (а) – $Pr_{4,75}W$; (б) – $Pr_{5}W$; (в) – $Pr_{5,25}W$; (г) – $Pr_{5,5}W$ (пунктирной линией обозначены расчетные наклоны для дырочной проводимости)

4.3 Термогравиметрическое определение содержания воды

Термогравиметрическим методом было определено отношение количества воды (моль) к количеству вещества (моль), так называемая степень гидратации X_{H_2O} . Максимальная степень гидратации означает выполнение условия $[V_O^{**}] = 0$, то есть соответствует ситуации, когда все вакансии в кислородной подрешетке заполнены молекулами воды.

Для достижения максимальной степени гидратации перетертые порошки $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_O]_{2-1,5x}$ выдерживались в течение суток при температуре $200^\circ C$ во влажной атмосфере (относительная влажность 80%). Измерения проводились в интервале

температур от 980 до 30 °С в потоке влажного ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм, $P_{O_2}=10^{-3}$ атм) азота со скоростью потока 100 мл/мин по следующей схеме: 1) быстрый нагрев со скоростью нагрева 5 °С/мин 2) выдержка 10 часов и 3) медленное ступенчатое охлаждение с выдержкой через каждые 25 °С в течение 4-х суток. Термогравиметрические кривые для образцов $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ получены равновесным охлаждением при ступенчатом снижении температуры с 980 °С до 200 °С с выдержкой на каждой ступени в потоке влажного N_2 ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм, $P_{O_2}=10^{-3}$ атм).

Результаты термогравиметрии $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ приведены на рис. 4.29. При нагреве наблюдается потеря массы всеми образцами за счет протекания дегидратации. При медленном охлаждении во влажной атмосфере происходит увеличение массы за счет протекания двух последовательных процессов: 1) гидратации – внедрения воды в структурные вакансии $[VO]$ от 1000 °С до ~250 °С и 2) хемосорбции на поверхности или поверхностного гидролиза, что проявляется на рис. 4.29 в виде резкого возрастания массы при охлаждении ниже 250 °С.

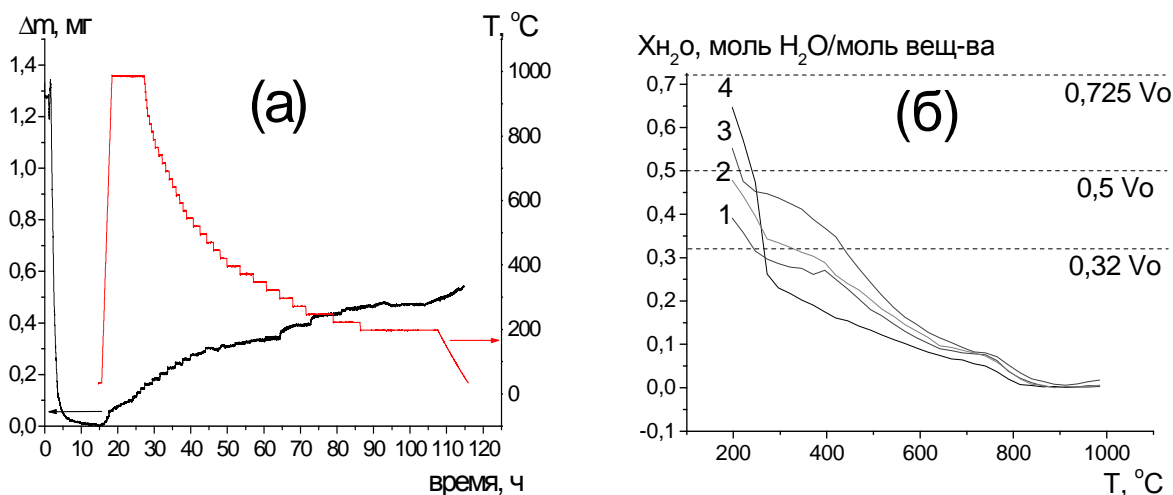


Рисунок 4.29 – (а) – пример исходной зависимости массы и температуры от времени для $La_{5,4}W$ во влажном воздухе ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм); (б) – температурные зависимости степени гидратации образцов $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$: 1 – $La_{5,6}W$ ($[VO]=0,725$); 2 – $La_{5,4}W$ ($[VO]=0,5$); 3 – $La_{5,2}W$ ($[VO]=0,32$); 4 – $La_{5}W$ ($[VO]=0,32$)

При оценке степени заполнения $[VO]$ следует определить их содержание в флюоритоподобной фазе в соответствии с общими формулами твердых растворов ($La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ и $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$). Кроме того, следует учитывать отличие номинального фазового состава и содержания $[VO]$ от реального для неоднородных

образцов (уравнения (4.1), (4.2), (4.5), (4.6)). На рис. 4.29 можно видеть, что при увеличении содержания вакансий в кислородной подрешетке возрастает степень гидратации X_{H_2O} (до 250 °C), но падает степень заполнения $[V_O]$. Полное заполнение вакансий до 250 °C наблюдается для $La_{5,2}W = 0,9 La_{5,25}W + 0,1 La_3W$ ($0,9 La_{26,88}W_{5,12}O_{55,68}[V_O]_{0,32} + 0,1 La_6W_2O_{15}$) и $La_{5,2}W = 0,97 La_{5,25}W + 0,03 La_3W$ ($0,97 La_{26,88}W_{5,12}O_{55,68}[V_O]_{0,32} + 0,03 La_6W_2O_{15}$). Теоретический предел гидратации (полное заполнение вакансий) до 250 °C не достигается для $La_{5,4}W$ ($La_{27}W_5O_{55}[V_O]_{0,5}$) и $La_{5,6}W$ ($La_{27,15}W_{4,85}O_{55,28}[V_O]_{0,72}$), что, скорее всего, связано с наличием второй фазы La_2O_3 , блокирующей доступ к кислородным вакансиям.

В работах [47-49] с использованием термогравиметрических данных и на основании антифренкелевской модели разупорядочения производился расчет термодинамических параметров гидратации $\Delta H_{гидр}$. В соответствии с моделью представленной в [49] константу гидратации можно выразить следующим уравнением:

$$K_{гидр} = (2 \cdot X_{H_2O} / X_{H_2O_M})^2 \cdot P_{H_2O}^{-1} \cdot [1 - X_{H_2O} / X_{H_2O_M}]^{-1} \cdot ([O] / X_{H_2O_M} - 1 - X_{H_2O} / X_{H_2O_M}) \quad (4.28),$$

где $X_{H_2O_M}$ – максимальная степень гидратации.

Энтальпии $\Delta H_{гидр}$, рассчитанные для $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_O]_{2-1,5x}$ по уравнению (4.28), в сравнении с литературными данными для других ВТПП представлены в табл. 4.3. $\Delta H_{гидр}$ снижаются при уменьшении содержания кислородных вакансий. Данная закономерность прослеживается также в работе [50]. Можно заметить, что исследованные вольфраматы лантана по значениям $\Delta H_{гидр}$ сравнимы с допированным индием цирконатом бария $BaZr_{0,9}In_{0,1}O_{2,95}$ и с замещенным лантаном индатом бария $BaLaIn_2O_{5,5}$. Значения $-\Delta H_{гидр}$ в данной работе ниже, чем 90 кДж/моль в [23].

На рис. 4.30 показано, что термогравиметрические кривые охлаждения фаз $Pr_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[V_O]_{2-1,5x}$ примерно одинаковы для всех образцов. При снижении температуры от 980 °C, начиная с 850–900 °C, наблюдается прирост массы ($\Delta m\% = \{m(T) - m(980\text{ }^\circ\text{C})\} / m(980\text{ }^\circ\text{C})$), который достигает примерно 0,1% при 200 °C. Для $Pr_{5,5}W$ не было отмечено существенного изменения термогравиметрической кривой после увеличения влажности на 1,5 порядка степени (рис. 4.30). В то же время увеличение давления кислорода на 3 порядка степени приводит к значительному увеличению прироста массы с 0,8% до 0,17% при 200 °C. В результате можно предположить связь основного прироста массы с поглощением O_2 в соответствии с уравнением (4.13), что также способствует протеканию процесса окисления Pr^{3+} в соответствии с уравнением реакции (4.27).

Таблица 4.3 – Расчетные энтальпии гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ (кДж/моль)

Состав	$-\Delta H_{\text{гидр}}$	Состав	$-\Delta H_{\text{гидр}}$
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$	172 [41]	$\text{Ba}_{1,4}\text{La}_{0,6}\text{In}_2\text{O}_{5,3}$	93 [43]
$\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$	79 [42]	$\text{Ba}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{In}_2\text{O}_{5,4}$	59 [43]
$\text{BaZr}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_{2,95}$	67 [42]	$\text{BaLaIn}_2\text{O}_{5,5}$	47 [43]
$\text{BaZr}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{2,95}$	119 [42]	La5W ($V_{\text{O}}=0,32$)	52
$\text{BaZr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2,925}$	83 [42]	La5,2W ($V_{\text{O}}=0,32$)	64
$\text{Ba}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{In}_2\text{O}_{5,1}$	93 [43]	La5,4W ($V_{\text{O}}=0,5$)	60
$\text{Ba}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{In}_2\text{O}_{5,2}$	96 [43]	La5,6W ($V_{\text{O}}=0,725$)	67

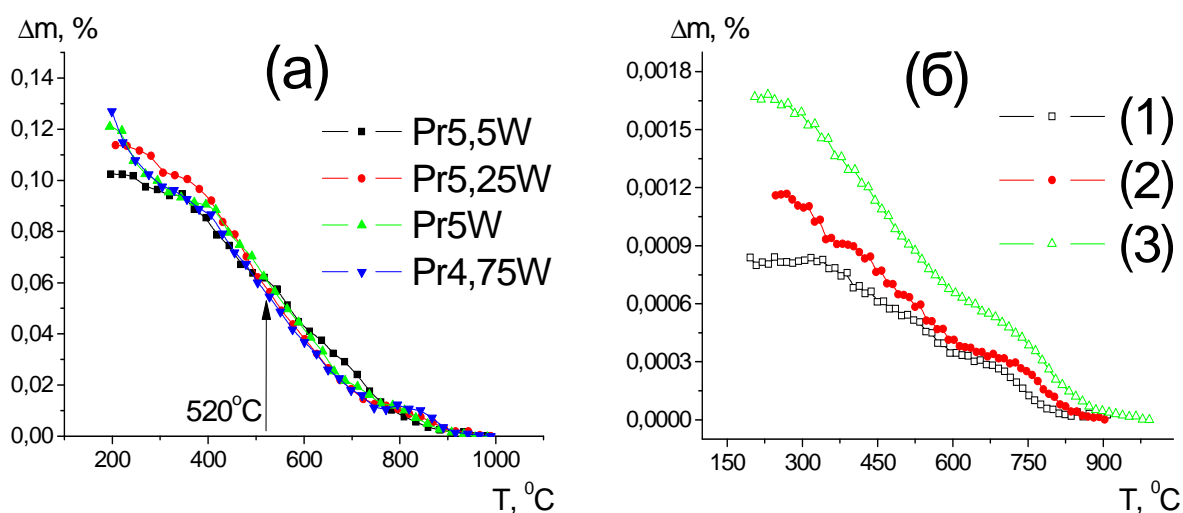


Рисунок 4.30 – Термогравиметрические кривые охлаждения для поликристаллических образцов: (а) – во влажном N_2 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \times 10^{-2}$ атм, $P_{\text{O}_2}=10^{-3}$ атм); (б) – для образца Pr5,5W: (1) – во влажном N_2 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-3}$ атм, $P_{\text{O}_2}=10^{-3}$ атм); (2) – в сухом N_2 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \times 10^{-2}$ атм, $P_{\text{O}_2}=10^{-3}$ атм); (3) – в сухом O_2 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-3}$ атм, $P_{\text{O}_2}=1$ атм). Стрелкой указана средняя температура процесса прироста массы образцов

Данные термогравиметрии согласуются с результатами измерений электропроводности, так как показывают заметное влияние на массу и, соответственно, на стехиометрию образцов парциального давления O_2 и незначительное влияние парциального давления H_2O . Так, среднее значение температуры протекания реакции поглощения кислорода образцами, определенное из термогравиметрических кривых, составляет 520°C . Оно оказалось близким к температурам, при которых происходит

отклонение от линейного вида температурных зависимостей электропроводности $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$, представленных на рис. 4.19, связанное с изменением типа проводимости.

4.4 Оценка химической устойчивости керамики $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$

Образцы $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ отличаются высокой плотностью и химической устойчивостью (нет взаимодействия с корундовым тиглем при 1500°C). Для оценки устойчивости к гидролизному разложению керамические брикетированные образцы были помещены в воду на два месяца. После выдержки в воде были проведены повторные рентгенофазовый (рис. 4.31) и термогравиметрический (рис. 4.32) анализы, поверхности образцов исследованы с помощью оптического и электронного микроскопов. На микрофотографиях (рис. 4.33) поверхности образца $\text{La}_{5,6}\text{W}$ не обнаружено примесных фаз. На рентгенограммах всех фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ – La_{5}W , $\text{La}_{5,2}\text{W}$, $\text{La}_{5,4}\text{W}$, $\text{La}_{5,6}\text{W}$, представленных на рис. 4.31, обнаружено увеличение содержания примесной фазы La_3W . Вероятно, сегрегированные на границах зерен частицы La_2O_3 частично растворяются в воде, что приводит к увеличению содержания примеси La_3W .

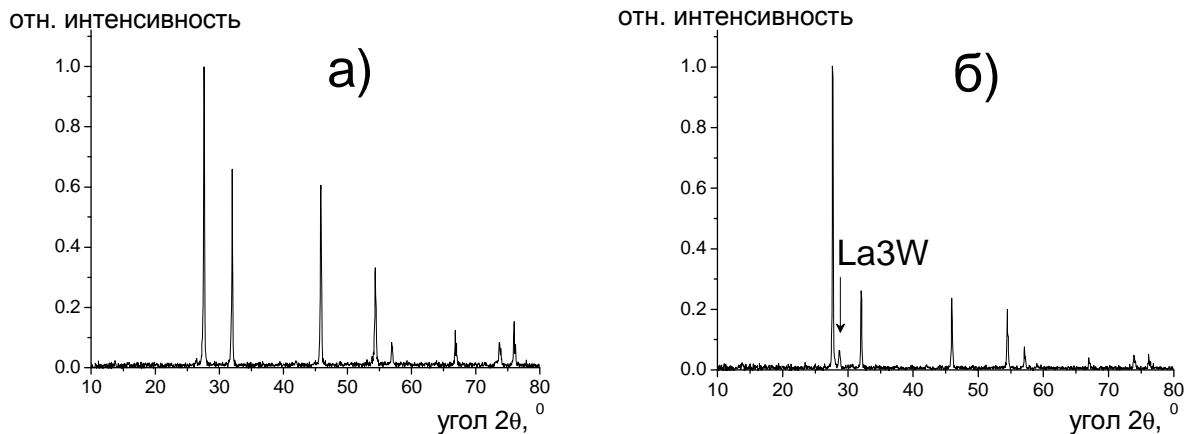


Рисунок 4.31 – Рентгенограммы образца $\text{La}_{5,6}\text{W}$: а) после синтеза; б) после двух месяцев выдержки в воде. Стрелкой указана примесная фаза – La_3W

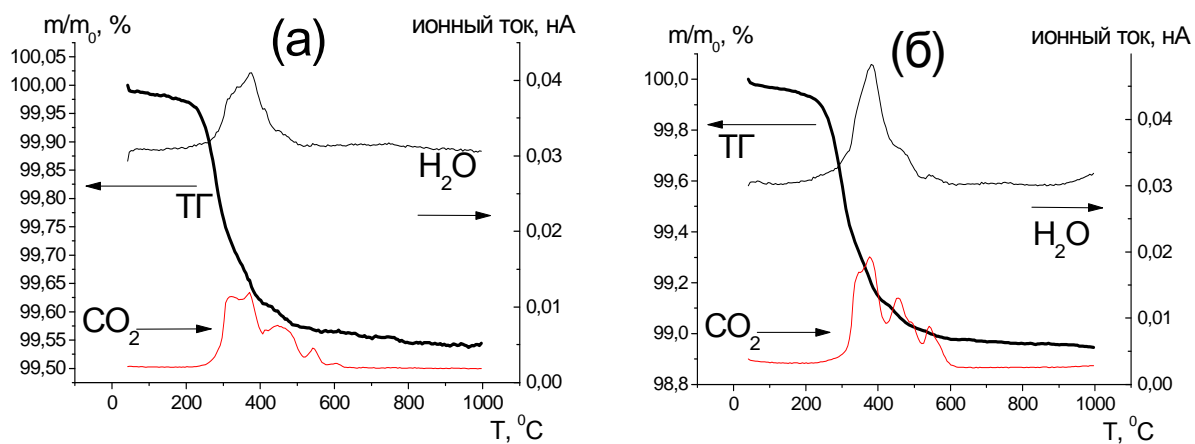


Рисунок 4.32 – Термогравиметрические кривые охлаждения для поликристаллических образцов: (а) – La5,6W; (б) – La5W после двухмесячной выдержки в воде

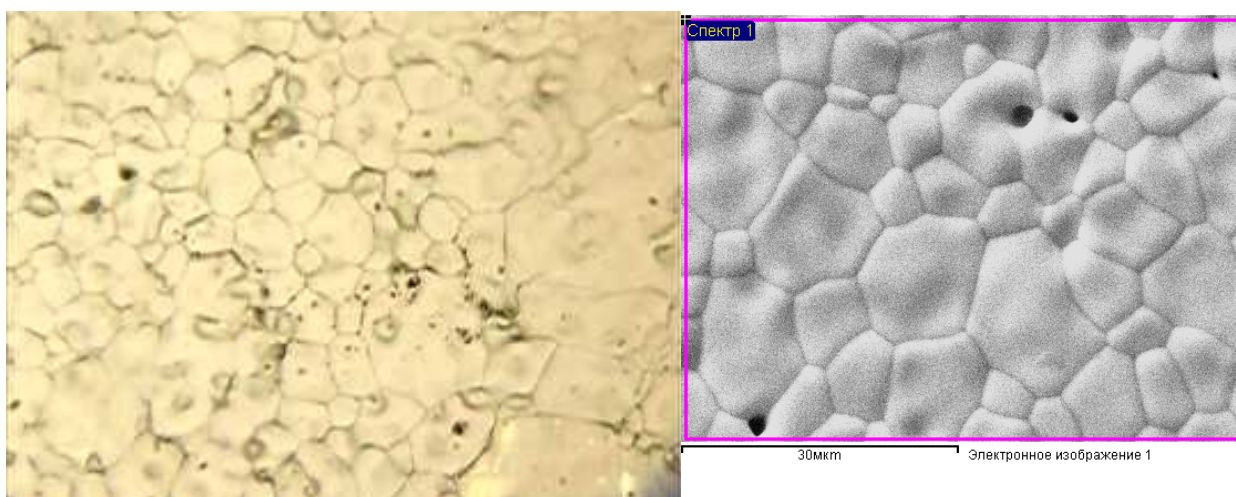


Рисунок 4.33 – Микрофотографии керамики La5,6W: 1 – оптическая (увеличение около 1000 раз, 80×120 мкм); 2 – электронная (увеличение около 2000 раз, 40×60 мкм)

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы фазы из области твердых растворов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ ($x=0,85; 1,01; 1,17; 1,33$). Впервые проведен синтез ряда твердых растворов $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ ($x = 0,92; 1,12; 1,33; 1,55$). Подтверждена ширина области гомогенности $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ ($0,77 \leq x \leq 1,08$).
2. Общая проводимость фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ возрастает с увеличением температуры и числа структурных вакансий кислорода. На высоких температурах ($T > 600$ °C) преобладающей является кислородно-дырочная проводимость. Вклад дырочной проводимости исчезает при $P_{\text{O}_2} < 10^{-5}$ атм. Эффект влияния влажности на проводимость фаз $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ проявляется при $T < 600$ °C: протонный перенос становится доминирующим и возрастает с увеличением содержания $[\text{V}_\text{O}]$, что обусловлено как увеличением числа протонных дефектов, так и их подвижности. Энергии активации протонной проводимости лежат в интервале $E_a(\text{H}) = 0,49 \dots 0,56$ эВ, который соответствует энергетике миграции протонов.
3. Общая проводимость фаз $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ возрастает с увеличением температуры и числа структурных вакансий кислорода. Вклад ионного переноса незначителен (0-2% от общей проводимости) в температурном интервале 200 °C $< T < 900$ °C и в интервале парциальных давлений кислорода 10^{-5} атм $< P_{\text{O}_2} < 0,21$ атм, доминирующими носителями заряда являются дырки. Незначительное уменьшение общей проводимости $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ при $T < 600$ °C во влажном воздухе ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-2}$ атм) связано с замещением дырочных носителей на менее подвижные протонные.
4. При увеличении числа структурных вакансий кислорода $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ возрастает степень гидратации, но падает степень заполнения $[\text{V}_\text{O}]$. Предел гидратации не достигается для однофазных образцов, что, вероятно, связано с наличием сегрегированных на границах зерен примесных фаз, препятствующих внедрению воды.
5. Увеличение P_{O_2} приводит к значительному приросту массы образцов $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$, а при увеличении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ масса практически не изменяется, что указывает на низкий уровень растворения воды в структуре и подверженность фаз $\text{Pr}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ окислению.
6. Фаза $\text{La}_{27,15}\text{W}_{4,85}\text{O}_{55,275}[\text{V}_\text{O}]_{0,725}$ ($\text{La}_5,6\text{W}$) из области твердых растворов $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{V}_\text{O}]_{2-1,5x}$ обладает относительно высокой устойчивостью к гидролизному разложению, что проявляется в незначительном (по сравнению с остальными образцами) падении величины общей электропроводности после двухмесячной выдержки во влажной атмосфере ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-2}$ атм). Деградация общей проводимости образцов La_{28-x}

$xW_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ за счет прироста зернограничного сопротивления начинается при температурах 800–900 °С после цикла «гидратация/дегидратация» и не зависит от состава. Увеличение содержания примесных низкопроводящих фаз в образцах $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}[VO]_{2-1,5x}$ после двухмесячной выдержки в воде свидетельствует об их постепенном гидролизном разложении в агрессивной среде.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Черняк А.В. Твердые протонные электролиты на основе солей с высокосимметричными анионами: свойства и структурные особенности : автореф. дис... канд. хим. наук. – Черногоровка, 2006. – 23 с.
- 2 Асланов Л.А. Влияние воды на свойства оксидов и оксидных материалов // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, № 10. – С. 2593–2607.
- 3 Пономарева В.Г. Композиционные протонные электролиты на основе гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов : дис... д-ра. хим. наук. – Новосибирск, 2009. – 339 с.
- 4 Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нейман А.Я. Материалы для водородной энергетики : учеб. пособие для вузов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2009. – 124 с.
- 5 Ярославцев А.Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 5. – С. 449–455.
- 6 Kruth A., Irvine J. T. S. Water incorporation studies on doped barium cerate perovskites // Solid State Ionics. – 2003. – V. 162–163. – P. 83–91.
- 7 Samgin A.L. Lattice-assisted proton motion in perovskite oxides // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136–137. – P. 291–295.
- 8 Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1988. – 448 с.
- 9 Остроушко А.А. Физико-химические основы получения твердофазных материалов электронной техники. Курс лекций [Электронный ресурс] // URL: virlib.eunnet.net/win/metod_materials/wm7.htm (дата обращения: 26.02.2013).
- 10 Карабасов Ю.С. Новые материалы. – М.: Мисис, 2002. – 733 с.
- 11 Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 470 с.
- 12 Дедловская Е.М., Кузьмина Н.П., Антипов А.Б., Григорьев А.Н., Мартыненко Л.И. Синтез ультрадисперсного $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с использованием метода комплексонатной гомогенизации при СВЧ-воздействии // Журн. неорг. материалы. – 2002. – Т. 38, № 12. – С. 1499–1506.
- 13 Васильев В.Г., Носов А.П., Владимирова Е.В. Влияние метода синтеза на магнитные свойства магниторезистивных манганитов // Тез. докл. Всероссийской конференции IV семинара СО РАН – УрО РАН. «Химия твердого тела и функциональные материалы». ИХТТ – Екатеринбург, 2004. – С. 59.

- 14 Magraso A., Polfus J.M., Frontera C., Canales-Vazquez J., Kalland L., Hervoches C.H., Erdal S., Hancke R., Islam S.S., Norby T. and Haugrud R. Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 1762–1764.
- 15 Haugrud R. Defects and transport properties in $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ (Ln=La, Nd, Gd, Er) // *Solid State Ionics.* – 2007. – V. 178. – P. 555–560.
- 16 Kalland L., Magraso A., Mancini A., Tealdi C. and Malavasi L. Local Structure of Proton-Conducting Lanthanum Tungstate $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$: a Combined Density Functional Theory and Pair Distribution Function Study // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 2378–2384.
- 17 Ефремов В.А. Особенности кристаллохимии молибдатов и вольфраматов РЗЭ // *Успехи химии.* – 1990. – Т. 59, № 7. – С. 1085–1110.
- 18 Yoshimura M., Baumard J.F. Electrical conductivity of solid solutions in the system $\text{CeO}_2\text{--La}_6\text{WO}_{12}$ // *Material Research Bulletin.* – 1975. – V. 10, № 9. – P. 983–988.
- 19 Shimura T., Fujimoto S., Iwahara H. Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 143, № 1. – P. 117–123.
- 20 Haugrud R., Kjolseth C. Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2008. – V. 69, № 7 – P. 1758–1765.
- 21 Erdal S., Kalland L., Hancke R., Polfus J., Haugrud R., Norby T. and Magraso A. Defect structure and its nomenclature for mixed conducting lanthanum tungstates $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$ // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37, № 9. – P. 8051–8055.
- 22 Solis C., Navarrete L., Roitsch S. and Serra J.M. Electrochemical properties of composite fuel cell cathodes for $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-d}$ proton conducting electrolytes // *Journal of Materials Chemistry.* – 2012. – V. 22. – P. 16051–16059.
- 23 Magraso A., Frontera C., Marrero-Lopez D. and Nunez P. New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate” $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ” prepared by freeze-drying synthesis // *Dalton Transactions.* – 2009. – № 46. – P. 10273–10283.
- 24 Hancke R., Magraso A., Norby T., Haugrud R. Hydration of lanthanum tungstate (La/W=5.6 and 5.3) studied by TG and simultaneous TG-DSC // *Solid State Ionics.* – 2013. – V. 231. – P. 25–29.
- 25 Magraso A., Hervoches C.H., Ahmed I., Hull S., Nordstrom J., Skilbred A.W.B. and Haugrud R. In situ high temperature powder neutron diffraction study of undoped and Ca-doped $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$ (x= 0.85) // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 3774.

- 26 Zayas-Rey M.J., dos Santos-Gomez L., Cabeza A., Marrero-Lopez D., Losilla E.R. Proton conductors based on alkaline-earth substituted $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}$ // Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. – P. 6490–6499.
- 27 Amsif M., Magraso A., Marrero-Lopez D., Ruiz-Morales J.C., Canales-Vazquez J., Nunez P. Mo-Substituted Lanthanum Tungstate $\text{La}_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+\delta}$: A Competitive Mixed Electron–Proton Conductor for Gas Separation Membrane Applications // Chem. Mater. – 2012. – V. 24, № 20. – P. 3868–3877.
- 28 Zayas-Rey M.J., dos Santos-Gomez L., Marrero-Lopez D., Leon-Reina L., Canales-Vazquez J., Aranda M.A.G., Losilla E.R. Structural and Conducting Features of Niobium-Doped Lanthanum Tungstate, $\text{La}_{27}(\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{O}_{55.55-\delta}$ // Chem. Mater. – 2013. – V. 25, № 3. – P. 448–456.
- 29 Quarez E., Kravchyk K.V., Joubert O. Compatibility of proton conducting $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ electrolyte with standard cathode materials // Solid State Ionics. – 2012. – V. 216. – P. 19–24.
- 30 Thangadurai V., Huggins R.A., Weppner W. Mixed Ionic-Electronic Conductivity in Phases in the Praseodymium Oxide System // J. Solid State Electrochem. – 2001. – V. 5. – P. 531–537.
- 31 Фадеев Г.И., Калякин А.С., Сомов Ф.С. Стационарные потенциалы электродов твердоэлектролитных элементов в восстановительных химически неравновесных газовых смесях // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 7. – С. 892–896.
- 32 Белов Д.В. Исследование электрических характеристик планарного твердооксидного топливного элемента. – Снежинск, 2003. – С. 334–339.
- 33 Kawasaki Y., Okada S., Ito N., Matsumoto H., Ishihara T. Proton conduction and chemical stability of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5+y}\text{Nb}_{0.5-y})\text{O}_{3-d}$ // Materials Research Bulletin. – 2009. – V. 44. – P. 457–461.
- 34 Yoshimura M. and Rouanet A. Rapid quenching of melts in the system $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ // Mater. Res. Bull. – 1976. – V. 11, № 2. – P. 151–158.
- 35 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебное пособие для студентов вузов. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 624 с.
- 36 Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: уч. пособие. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 70 с.
- 37 Синицын В.В., Баранов А.И. Компенсационный закон для протонных проводников группы $\text{Me}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$ // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 4. – С. 464–468.
- 38 Пат. 2395832 Россия // Удилов А.Е., Вылков А.И. – 2010.

- 39 Sutija D.P., Norby T., Bjornbom P. Transport number determination by the concentration-cell/open circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 77. – P. 167–174.
- 40 Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 310 с.
- 41 Shannon R.D. Ionic radii // *Acta Crystallografica*. – 1976. – V. A32. – P. 751.
- 42 Беляев И.Н., Воропанова Л.А. Сравнение термодинамической устойчивости диоксидов вольфрама и молибдена в их реакциях с оксидами РЗЭ // *Ж. Физ. хим.* – 1977. – Т. L1. – С. 1787–1788.
- 43 Malavasi L., Fisher C.A.J. and Islam M.S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 4370–4387.
- 44 Ure R.W.J. Ionic Conductivity of Calcium Fluoride Crystal // *Journal of Chemical Physics*. – 1957. – V. 26. – P. 1363.
- 45 Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
- 46 Chandrashekar G.V., Mehrotra P.N., Subba Rao G.V., Subbarao E.C., Rao C.N.R. Semiconduction in non-stoichiometric rare earth oxides // *Trans. Faraday Soc.* – 1967. – V. 63. – P. 1295–1301.
- 47 Kreuer K.D., Dippel Th., Baikov Yu.M. and Maier J. Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped BaCeO₃: single crystal analysis // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88. – P. 613–620.
- 48 Kreuer K.D., Adams St., Munch W., Fuchs A., Klock U., Maier J. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145. – P. 295–306.
- 49 Noirault S., Celerier S., Joubert O., Caldes M., Piffard Y. Water incorporation the (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} (0 ≤ x < 0.6) system // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – P. 1353–1359.
- 50 Norby T. Dissolution of Protons in Oxides // *The Korean J. Of Ceramics*. – 1998. – V. 2, № 4. – P. 128–135.