На правах рукописи

ШЛЯХТИНА АННА ВИКТОРОВНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПИРОХЛОРОВ

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н. Семенова

Научный консультант:

академик АИН, доктор химических наук Щербакова Лидия Григорьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Садыков Владислав Александрович
доктор химических наук, старший научный сотрудник Стрелецкий Андрей Николаевич
доктор химических наук, старший научный сотрудник Чайкина Марина Васильевна

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова (г. Москва)

Защита состоится “9” июня 2010 г. в 10 часов на заседании Диссертационного совета Д 003.044.01 Учреждения Российской академии наук Института химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу:
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Автореферат разослан “7” мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Т.П. Шахтшнейдер

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание новых материалов с максимально высокой кислород-ионной проводимостью является важнейшей проблемой современного материаловедения в связи с разработкой новых источников электроэнергии, преобразующих химическую энергию в электрическую. Такие материалы могут быть использованы для разнообразных электрохимических приложений, включающих высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), мембраны для выделения кислорода, газовые сенсоры. Стабилизированный оксид циркония ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3) со структурой флюорита - наиболее известный и практически используемый твердый электролит в современных ТОТЭ. Однако его эксплуатация при высоких температурах ~ 1000ºС как в качестве электролита, так и в составе материала анода ТОТЭ - Ni/ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3), ограничена из-за заметной деградации кислород-ионной проводимости после 1000-2000 ч использования. В связи с этим является актуальным поиск новых термостойких твердых электролитов, которые обладали бы кислород-ионной проводимостью ~ 0.02 - 0.2 См/см при более низких температурах ~ 700ºС.

Перспективными материалами для поиска новых твердых электролитов являются соединения со структурой пирохлора $Ln_2M_2O_{7-\delta}$, существующие в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf), и обладающие собственной, т.е. непримесной кислород-ионной проводимостью. Известно, что собственные ионные проводники более устойчивы к деградации, чем твердые электролиты с примесным типом проводимости. В цирконатах РЗЭ $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln= Nd, Sm-Gd) со структурой пирохлора впервые обнаружены фазовые переходы типа порядок-беспорядок пирохлор-дефектный флюорит [1] и связанная с ними кислород-ионная проводимость высокотемпературных модификаций [2], сравнимая с проводимостью стабилизированного иттрием оксида циркония ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3). Значительно меньше изучены гафнаты $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Nd, Sm-Gd) и титанаты РЗЭ со структурой пирохлора $R_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Y, Gd-Lu). К моменту проведения настоящей работы существовали недостаточные и неполные сведения о полиморфизме и высокотемпературной кислород-ионной проводимости в семействе редкоземельных пирохлоров, а систематические исследования не проводились. Однако структура пирохлора $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) является перспективной для проведения направленного поиска новых твердых электролитов. В ней возможно образование антиструктурных дефектов в позициях катионов ($0 \rightarrow Ln_M^{\prime} + M_{Ln}^{\bullet}$), которые способствуют возникновению кислородных вакансий ($0 \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + O_i^{\prime\prime}$), что приводит к значительному росту кислород-ионной составляющей проводимости. Такой тип образования вакансий

кислорода в структуре пирохлора отличен от механизма их возникновения в известном твердом электролите флюоритоподобном ZrO_2, стабилизированном иттрием ($Y_2O_{3\rightarrow ZrO2} \rightarrow 2Y_{Zr}^{'} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^x$). Структура пирохлора допускает значительные изменения соотношения средних ионных радиусов в Ln^{3+} и M^{4+} позициях пирохлоров $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf), что наряду с повышением температуры позволяет осуществлять тонкие изменения степени порядка (количества дефектов) в структуре соединений, влияющие на их электрические свойства.

Систематический и направленный поиск твердых электролитов со структурой пирохлора в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) является актуальной задачей для получения новых стабильных при 700-900ºС кислородпроводящих материалов с целью их дальнейшего практического использования.

Работа проводилась в ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (01-03-33315-а, 07-03-00716-а), Программы Президиума Российской Академии Наук “Синтез неорганических веществ с контролируемыми свойствами и функциональных материалов на их основе” и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН “Создание новых металлических, керамических, стекло - , полимерных и композиционных материалов”.

Цель работы – направленный синтез кислородпроводящих соединений и твердых растворов со структурой дефектного пирохлора на основе $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf) и установление взаимосвязи между их составом, кристаллическим строением и кислород-ионной проводимостью.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**: синтез соединений и твердых растворов с использованием методов механоактивации и совместного осаждения, которые способствуют созданию разупорядоченных состояний в кубических оксидах со структурой пирохлора; отжиг прекурсоров в широком температурном интервале для получения структуры пирохлора с различной степенью порядка в катионной и кислородной подрешетках; поиск прогнозируемых кислородпроводящих соединений и твердых растворов путем изучения фазовых диаграмм систем Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf); применение изовалентного и гетеровалентного замещений в обе катионные позиции структуры пирохлора $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Lu, M= Ti, Zr, Hf) для получения различных композиций с высокими значениями кислород-ионной проводимости; определение областей термодинамической устойчивости новых кислородпроводящих соединений и твердых растворов и оптимальных путей их синтеза; исследование проводящих характеристик синтезированных пирохлоров (определение общей, объемной, зернограничной, ионной и электронной составляющих

проводимости); выявление основных кристаллохимических тенденций в обширном классе кислородпроводящих дефектных пирохлоров $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Lu, M= Ti, Zr, Hf; x= 0, 0.1) и установление взаимосвязи состав - структура - кислород-ионная проводимость с целью прогнозирования потенциальных новых твердых электролитов в структурном классе пирохлора.

<u>Объектами исследования являлись</u>

Соединения и твердые растворы $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu, x=0-0.81) и $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Tb; M= Zr, Hf; x= 0-0.29), а также твердые растворы на основе $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu) с замещением в Ln^{3+} или Ti^{4+} позиции: $(Ln_{1-x}A_x)_2(Ti_{1-y}B_y)_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu, A=Sc, Ca, Sr, Mg, Zn; B= In, Ga; x=0-0.1; y=0-0.2).

<u>Научная новизна</u>

- Значительно расширен класс кислород-ионных проводников со структурой пирохлора. Синтезированы новые кислородпроводящие соединения - титанаты $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) и гафнаты $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd) РЗЭ со структурой разупорядоченного пирохлора, содержащей парные антиструктурные катионные дефекты и кислородные вакансии.
- Впервые при использовании механоактивации получены гафнаты гадолиния и европия ($Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$) со структурой разупорядоченного по катионам и анионам пирохлора с оптимальным уровнем катионного беспорядка (8-16% антиструктурных пар $Ln_{Hf}'+Hf_{Ln}^{\bullet}$ (Ln= Eu, Gd)) и значительной кислород-ионной проводимостью (до 5×10^{-3} См/см при 780ºС), близкой к проводимости высокопроводящих цирконатов. Применение механической активации для получения соединений и твердых растворов $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd; x=0, 0.1) выявило преимущество этого метода при синтезе кислородпроводящих фаз кубической структуры с высокой степенью ковалентности связи металл IVa подгруппы-кислород.
- В титанатах РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu) впервые обнаружен фазовый переход типа порядок-беспорядок пирохлор-дефектный флюорит при 1400-1650ºС. Таким образом, термодинамические переходы типа порядок-беспорядок являются характерной особенностью фаз $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) во всем семействе редкоземельных пирохлоров. В результате перехода образуется фаза со структурой разупорядоченного по катионам и анионам пирохлора, обладающая высокой кислород-ионной проводимостью.
- Впервые изучен необычный и сложный полиморфизм пирохлороподобных соединений и твердых растворов $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0, 0.1). Обнаружены не только термодинамические фазовые переходы типа порядок-

беспорядок, но и кинетические (ростовые) фазовые переходы типа разупорядочения. В результате этих переходов образуются фазы со структурой дефектного пирохлора, содержащие парные антиструктурные дефекты в катионной и вакансии кислорода в анионной подрешетке.

- Впервые установлено, что титанаты $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu), гафнаты $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd), как и ранее известные цирконаты $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Gd) со структурой пирохлора, являются собственными ионными проводниками при повышенных температурах, что свидетельствует об общности природы кислород-ионной проводимости семейства редкоземельных пирохлоров.
- В системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln=Sm-Lu; M=Ti, Hf) при использовании изовалентного и гетеровалентного замещения в Ln^{3+} и M^{4+} позиции собственных ионных проводников титанатов и гафнатов РЗЭ синтезировано 53 новых кислород-ионных проводника с уровнем проводимости, сопоставимым с проводимостью известного твердого электролита ZrO_2 (9 мол.% Y_2O_3) на воздухе ~ 1×10^{-3} - 1×10^{-2} См/см при 750ºС. Впервые получен твердый раствор $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$ с высоким значением ионной проводимости (~ 2×10^{-2} См/см при 750ºС) - максимальным среди всех известных сегодня соединений и твердых растворов в исследуемом семействе пирохлоров.
- На основании полученных в настоящей работе данных проведен анализ всей совокупности информации о кислород-ионной проводимости семейства редкоземельных пирохлоров $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.74) и впервые показано, что максимальной кислород-ионной проводимостью обладают соединения и твердые растворы со структурой разупорядоченного пирохлора. Фазы со структурой дефектного флюорита F* (фаза, в структуре которой размер области локального упорядочения пирохлора может быть определен только спектроскопическими исследованиями), образующиеся в результате фазовых переходов пирохлор-дефектный флюорит или на границе области изоморфной смесимости $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ – Ln_2O_3 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) при высоких концентрациях Ln_2O_3 (40-67 мол.%), показали на порядок меньшую ионную проводимость.
- Предложено объяснение механизма кислород-ионной проводимости новых ионных проводников $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.67) и $(Yb_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (x=0-0.1) со структурой пирохлора. Для $(Yb_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (x= 0.05, 0.1) методом дифракции нейтронов получены данные о расположении кислородных вакансий в структуре, подтверждающие вакансионный механизм кислород-ионной проводимости в пирохлорах.

- На основе анализа проводимости семейства кислород-ионных проводников со структурой пирохлора, расширенного в результате настоящего исследования, предложен новый подход, объясняющий взаимосвязь величины кислород-ионной проводимости и некоторых параметров кристаллической структуры пирохлоров $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf). К таким параметрам относятся минимальная разница между радиусами ионов в позициях Ln^{3+} и M^{4+} и степень ковалентности связи металл IVa подгруппы – кислород. В соединениях с высокой степенью ковалентности связи металл IVa подгруппы – кислород роль геометрического фактора возрастает. Предложенный подход обеспечивает дальнейший поиск потенциальных твердых электролитов в этом семействе.

<u>Практическая значимость работы.</u>

1. Разработана методика высокотемпературного синтеза, в результате использования которой получены новые, неизвестные ранее в этом качестве кислородпроводящие соединения и твердые растворы со структурой разупорядоченного пирохлора - $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu; x=0-0.44) с величиной кислород-ионной проводимости ~ 1×10^{-3}-1×10^{-2} См/см при 750ºС и $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Eu-Tb; x= 0; 0.1) с максимальной проводимостью до 5×10^{-3} См/см при 780ºС. Результаты измерений кислород-ионной проводимости подтверждены в различных лабораториях, в том числе, в университете г. Авейро и политехническом институте г. Виана до Кастело (Португалия), университете Ла Лагуна (Испания), Институте поверхности и тонких пленок г. Висмар (Германия). Новые материалы могут быть использованы в кислородпроводящих мембранах, кислородных сенсорах, в качестве твердого электролита и электродных материалов для ТОТЭ. В частности, к использованию для высокотемпературных электрохимических приложений предложены материалы из 8-ми новых систем, в которых образуются пирохлороподобные твердые растворы с высоким уровнем кислород-ионной проводимости.
2. Показана эффективность метода механической активации исходных оксидов для синтеза кислородпроводящих пирохлороподобных соединений и твердых растворов с ковалентным характером связи подвижного аниона и атома металла IVa подгруппы (Hf-O). Впервые синтезированы высокопроводящие разупорядоченные по катионам и анионам гафнаты $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd; x= 0, 0.1), кислород-ионная проводимость которых достигает уровня цирконатов (~ 5×10^{-3} при 780°С), что позволяет рекомендовать их для практического использования в качестве электролитов ТОТЭ.
3. Построены схемы полиморфных переходов для $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf).
4. Результаты анализа функциональной взаимосвязи состав-структура-кислород-ионная проводимость в семействе исследованных пирохлоров, образованных РЗЭ и металлами

IVa подгруппы Периодической системы позволяют прогнозировать свойства потенциальных твердых электролитов с высокой кислород-ионной проводимостью в других, например, в многочисленных тройных и четверных оксидах со структурой пирохлора. Поиск новых кислород-ионных проводников следует вести среди пирохлоров с минимальной разницей средних ионных радиусов катионов в позициях Ln и M и преимущественно ковалентным характером связи металл IVa подгруппы - кислород.

5. Оптимальное *гетеровалентное замещение двухвалентными катионами в Ln позицию* $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) привело к синтезу твердых растворов $(Yb_{0.9}A_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$ (A=Ca, Mg) с максимально высокой кислород-ионной проводимостью в семействе пирохлоров (~ 0.2 См/см при 1000°C), что впервые позволяет рассматривать пирохлоры как реальную альтернативу твердым элетролитам со структурой флюорита и перовскита и рекомендовать для практического использования в ТОТЭ.

<u>Основные положения, выносимые на защиту.</u>

1. Направленный синтез новых твердых электролитов со структурой пирохлора в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) с использованием различных способов создания вакансий кислорода в этой структуре.
2. Условия получения новых кислородпроводящих соединений и твердых растворов со структурой дефектного пирохлора, их рентгенографические и электрофизические свойства, в частности кислород-ионная проводимость.
3. Установленная корреляционная взаимосвязь состав-структура-свойство на примере твердых электролитов семейства редкоземельных пирохлоров.

<u>Публикации.</u> Результаты исследования изложены в 68 научных публикациях в отечественных и зарубежных изданиях и сборниках трудов Российских и Международных конференций. В том числе – в 33 статьях в журналах, рекомендуемых для публикации докторских диссертаций, и 35 тезисах. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

<u>Апробация.</u> Результаты исследования были доложены на VII, XII European Conference on Solid State Chemistry (Madrid, 1999, Munster 2009), III, IV INCOME (Prague, 2000, Braunschweig, 2003), 2, 3, 4 Международных Симпозиумах “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (Сочи, 2001, 2002, 2003), 6, 7, 9 Международных Совещаниях “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2002, 2004, 2008), VI European Conference on application of polar dielectrics (Aveiro, 2002), VIII Conference on high temperature chemistry oxides and silicates (Saint-Petersburg, 2002), OSSEP/ESF Workshop “Ionic and mixture conductors: methods and processes.” (Aveiro, 2003), OSSEP/ESF Meeting “Electrode processes and kinetics in SOFCs” (Rome, 2004), OSSEP/ESF Workshop “Defect

Chemistry" (Einhoven, 2004), OSSEP/ESF FINAL Workshop "Optimisation of solid state processes for all aspects of hydrogen oxidation" (Tenerife, 2004), Materiais 2005 (Aveiro, 2005), 15-th, 16-th, 17-th International Conference on Solid State Ionics (Baden-Baden, 2005, Shanghai, 2007, Toronto, 2009), 3rd International symposium on environment (Athens, 2008), 43 Зимней Школе ПИЯФ (Санкт-Петербург, 2009), 216-th ECS Meeting (Vienna, 2009), Всероссийской конференции "Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение" (Москва, 2009).

Личный вклад автора. Диссертация является итогом интенсивных исследований, проведенных автором в последнее десятилетие. Выбор направления работы, постановка задач, идея проведения систематического исследования и поиска новых твердых электролитов в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Hf) с фазовыми переходами типа порядок-беспорядок пирохлор-дефектный флюорит, исследование процесса фазообразования, синтез рентгеноаморфных прекурсоров и оптимизация условий высокотемпературного отжига для получения кислородпроводящих модификаций осуществлены автором, также как и первые оценочные измерения электропроводности новых твердых электролитов. Большое влияние на формирование концепции настоящей работы оказала научный консультант д.х.н. Л.Г. Щербакова (ИХФ РАН). На отдельных этапах в работе принимали участие А.В. Левченко (ИПХФ РАН), И. В. Колбанев, М.В. Богуславский (ИХФ РАН), С.Ю. Стефанович, А.В. Кнотько (Химический факультет МГУ).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 185 страницах, включает 12 таблиц, 100 рисунков, список цитированной литературы состоит из 227 наименований.

Благодарности.

Ряд исследований был проведен совместно с сотрудниками Политехнического института г. Виано де Кастело и Университета г. Авейро (Португалия) Ж. Абрантесом, В. Хартоном; сотрудником ИБХФ РАН О.К. Карягиной; сотрудниками ПИЯФ РАН В.А. Труновым, А.Е. Соколовым; сотрудником Университета Ла Лагуна (Испания) С.Н. Саввиным; аспирантом Д.А. Беловым (Химический факультет МГУ), за что автор выражает им глубокую благодарность. Особую признательность автор выражает И.В. Колбаневу и д.х.н., проф. П.Ю. Бутягину (ИХФ РАН) за многолетнюю поддержку, доброжелательное отношение и полезные критические замечания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор направления исследований, рассмотрена их актуальность, сформулированы цели и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

I. Физико-химические аспекты исследования кислород-ионной проводимости в соединениях со структурой пирохлора

В первой главе, представляющей собой обзор литературы, рассмотрены физико-химические аспекты и современное состояние исследований известных суперионных соединений и твердых растворов со структурой пирохлора. Особое внимание уделено рассмотрению основ кристаллохимии пирохлора и флюорита, фазовых диаграмм систем Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu, M= Ti, Zr, Hf), проведен анализ известных литературных данных о высокотемпературной проводимости семейства редкоземельных пирохлоров, рассмотрены представления о механизме кислород-ионной проводимости в этих соединениях.

Представлено описание кристаллических структур флюорита и пирохлора, принадлежащих одному и тому же структурному гомологическому ряду. Приведены варианты изображения структуры пирохлора, которые позволяют получить представление о расположении основных каналов кислород-ионной проводимости. Обсуждаются возможные механизмы образования точечных дефектов (парных антиструктурных катионных дефектов и Френкелевских пар) в структуре пирохлора $A_2B_2O_{7-\delta}$. Исходя из известных механизмов образования кислородных вакансий, для “конструирования” дефектных пирохлоров на основе $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) могут быть использованы следующие приемы:

1) применение таких методов синтеза как растворная гомогенизация и механохимическая активация, позволяющие получать рентгеноаморфные прекурсоры [3];

2) использование температурного фактора для создания структуры с разной степенью беспорядка у соединений с близкими размерами ионных радиусов катионов, занимающих Ln и M позиции в $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) [2, 4-8];

3) повышение давления как способ разупорядочения структуры пирохлора [9, 10];

4) воздействие ионизированного излучения, например (1 МэВ Kr^+, 2 МэВ Au^{2+}, 0.6 МэВ Bi^+, 1.5 МэВ Xe^+, 0.6 МэВ Ar^+) [11, 12];

5) изовалентное и гетеровалентное замещение в Ln и M позиции $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) [6-8, 13, 14].

Обсуждаются явления изоморфизма, полиморфизма и морфотропии в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf). Приведены данные о кинетических (ростовых) фазовых переходах типа упорядочения и разупорядочения [15]. Проведено сопоставление фазовых переходов 2-го рода типа порядок-беспорядок в нестехиометрических оксидных фазах и мартенситных превращений в сплавах. Вводится понятие антифазных микродоменов как областей локального упорядочения в нестехиометрических сложных оксидах со структурой флюорита.

Полиморфные превращения типа порядок-беспорядок пирохлор-дефектный флюорит впервые установлены для цирконатов и гафнатов $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Nd, Sm, Gd; M= Zr, Hf) при 1530-2400ºC [1]. Термодинамические фазовые переходы типа порядок-беспорядок пирохлор-дефектный флюорит в $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Nd, Sm, Gd; M= Zr, Hf) относятся к фазовым переходам второго рода, поскольку сопровождаются сравнительно небольшими изменениями кристаллической структуры (флюорит и пирохлор являются структурными гомологами). Отмечено образование метастабильных флюоритоподобных фаз из соосажденных прекурсоров вместо пирохлороподобных при температурах ~ 650-700ºC для цирконатов $Sm_2Zr_2O_{7-\delta}$, $Gd_2Zr_2O_{7-\delta}$ [3].

Проанализированы литературные данные о переходах типа порядок-беспорядок пирохлор-дефектный флюорит, инициированных изовалентным замещением в твердых растворах $(Tb_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$ и $Y_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$, $Y_2(Zr_xSn_{1-x})_2O_7$, $(Sc_xYb_{1-x})_2Ti_2O_7$ [7, 8, 16], у которых при x >0.4 наблюдался значительный рост кислород-ионной проводимости до 1×10^{-2} См/см при 1000ºC. В [7, 8] методом высокотемпературной нейтронной дифракции показана взаимосвязь между парными антиструктурными дефектами и вакансиями кислорода в структуре пирохлоров. Для оценки степени структурного беспорядка в пирохлорах использованы такие характеристики, как энергия формирования точечных дефектов, температура перехода порядок-беспорядок, значение свободной координаты x для кислорода, занимающего позицию 48f в структуре пирохлора.

Представлены литературные данные о величине ионной проводимости соединений и твердых растворов со структурами пирохлора и флюорита, образующихся в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln=Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) [2, 6, 7, 16-21]. Механизм кислород-ионной проводимости в пирохлорах является дискуссионным. Однако большинство авторов полагает [4, 5], что высокая проводимость $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln= Nd, Sm-Gd), $Gd_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ и $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ при $y \geq 0.4$ обусловлена наличием разупорядочения в их структуре, т.е. образованием парных антиструктурных дефектов катионной подрешетки и связанным с этим образованием вакансий кислорода. Высокотемпературное нейтронографическое

исследование $Nd_2Hf_2O_{7-\delta}$ показало [22], что разупорядочения только одной кислородной подсистемы недостаточно для получения высокой кислород-ионной проводимости.

Рассмотрены проблемы деградации современных материалов для ТОТЭ, пути их преодоления для создания эффективных ТОТЭ электрохимического окисления углеводородов, и, в частности, метана.

II. Получение материалов и методы исследования

Во второй главе обоснован выбор объектов, охарактеризованы основные методы синтеза, описаны методы исследования и идентификации исходных реагентов и конечных продуктов. Приведена общая характеристика методов гомогенизации, используемых при получении соединений и твердых растворов $Ln_{2+x}(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Gd-Lu; x=0-0.81), $Ln_{2+x}(Zr_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Tb; x=0-0.29), $(Sm_{2-x}Zr_x)Zr_2O_{7-\delta}$, $Ln_{2+x}(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Tb; x=0-0.1), $((Ln_{1-x}A_x)_2(Ti_{1-y}B_y)_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu, A=Sc, Ca, Sr, Mg, Zn; B= In, Ga; x=0-0.1; y=0-0.2). В связи с тем, что в состав синтезируемых соединений и твердых растворов входят сложные многозарядные ионы, целесообразным является использование методов синтеза, основанных на химической и интенсивной механической гомогенизации исходных компонентов. В результате применения химических методов гомогенизации смешение компонентов происходит на атомном уровне, а интенсивное механическое воздействие приводит к достаточно высокой однородности распределения исходных компонентов и их значительной активации (вплоть до формирования рентгеноаморфного состояния из кристаллического). Кроме того, в случае использования указанных методов формируется, как правило, особое высокодисперсное состояние исходных реакционных смесей. При этом однофазные образцы обычно имеют особую микрокристаллическую и дефектную структуру.

В качестве исходных реагентов использовали R_2O_3 (R= Sm-Lu, Sc) чистота 99.9%; CaO (чда), $CaCO_3$ (чда), $Sr(NO_3)_2$ (ч), ZnO (осч), MgO (осч), In_2O_3 (осч), Ga_2O_3 (осч); $TiCl_4$ (осч), TiO_2 (хч) , ZrO_2(осч), HfO_2 (осч), NH_4OH (чда), NH_4HCO_3 (чда), HCl (осч).

Синтез прекурсоров из раствора проводили методом обратного осаждения, когда к раствору аммиака добавляли раствор хлоридов РЗЭ и металла IVa подгруппы. Осадки центрифугировали, промывали горячей водой и сушили на воздухе при 100ºС – 24 ч; либо замораживали и проводили сушку замороженных осадков в сублиматоре. Дальнейшую термообработку порошков проводили при 650 или 740ºС (2 ч). Одновременно большинство образцов синтезировали из механоактивированной смеси оксидов. Помол производили в эксцентриковой вибромельнице конструкции Аронова (объем барабанов

120 см^3, навеска 21 г, отношение объема шаров к навеске -15, амплитуда 5 мм, частота 50 Гц, энергонапряженность - 3 Вт/г).

Прессование соосажденных прекурсоров проводили при 10 МПа, а прессование механоактивированных смесей оксидов при 20-26 МПа. Температуру синтеза керамики варьировали в интервале 850-1750ºС от 1 до 10ч. Отжиг проводили на воздухе.

Прекурсоры, полученные методом совместного осаждения и механоактивацией, исследовали методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ) на приборах SETARAM TG-DTA-92 и SETSYS EVOLUTION 16/18 (Setaram) в комбинации с OmniStar GSD 301 (Pfeiffer).

Методы рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА) (ДРОН-3М, Cu K_α –излучение, интервал 2θ 13-80º), ИК-спектроскопии (Specord M-80), нейтронографии (48-ми детекторный суперпозиционный нейтронный дифрактометр, установленный на пучке №9 реактора ВВР-М ПИЯФ РАН) использованы для исследования структурных характеристик новых кислородпроводящих материалов. РСА с уточнением по Ритвельду проводили в соответствии с [23, 24].

Микроструктуру материалов исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO SUPRA 50 VP.

Для контроля химического состава исследуемых керамик использован метод лазерной масс-спектроскопии (ЭМАЛ 2). В ряде случаев использовали рентгенофлюоресцентный анализ (спектрометр Толоконникова, Ag анод, без вакуума).

Предварительно электропроводность измеряли двухконтактным методом на частоте 1МГц в интервале температур 350-950ºС с помощью моста переменного тока TESLA BM-431E. Ряд образцов исследовали на частотах 1Гц, 10Гц, 1кГц,…,1МГц на автоматизированном мосте переменного тока RLC.

Более точные измерения проводимости образцов керамики $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.67) осуществляли методом импеданс-спектроскопии в ячейках Pt /$Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$/Pt на импедансметре мостового типа (Hewlett-Packard 4284A) в диапазоне частот от 20 Гц до 1МГц в температурном интервале от 300 до 1000ºС на воздухе. Для получения зависимости общей проводимости образцов от парциального давления кислорода через систему пропускали смесь 95% N_2 и 5% H_2 для достижения парциального давления кислорода ~ 10^{-13}-10^{-17} Па, затем поток газа отключался, и сразу после этого проводили импедансометрические измерения с интервалом 10 мин до тех пор, пока парциальное давление кислорода не возрастало до 10^5 Па. Для некоторых образцов измерения проводили на воздухе в температурном интервале 400-900°С двухконтактным методом в измерительной ячейке NorECs ProboStat (сигнал фиксировался при помощи

Beta-N импеданс-анализатора в частотном диапазоне от 0.01 Гц до 3 МГц) или же в интервале температур 300-1000°С на импедансметре Zahner GmbH IM6E в диапазоне частот 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой 10 – 50 мВ.

Метод импеданс-спектроскопии использовали для разделения объемной и зернограничной составляющих проводимости и определения ионных чисел переноса в исследуемых материалах. Электронную составляющую проводимости определяли методом ион-блокирующих электродов Хебба-Вагнера при температурах 700, 800, 900 и 1000ºС, а ионную – по разнице между общей и электронной.

III. Новые кислород-ионные проводники $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) и твердые растворы на их основе

<u>В третьей главе</u> представлены экспериментальные результаты исследования структуры и свойств новых кислород-ионных проводников на основе $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu), впервые обнаруженных в системах Ln_2O_3-TiO_2 (Ln= Dy-Lu).

Особенности фазообразования и кислород-ионная проводимость $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Gd-Lu).

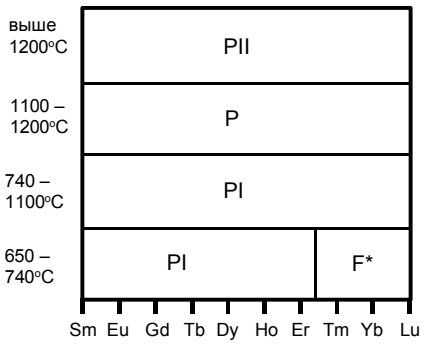

Рис.1. Схема фазовых превращений для соосажденных прекурсоров с соотношением Ln:Ti =1 и Ln:Ti = 2.1:1.9 (Ln= Sm-Lu) в температурном интервале 650 -1670ºС.

Появление неупорядоченной структуры пирохлора возможно при кристаллизации $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf) из рентгеноаморфных прекурсоров. В этом случае причиной появления разупорядоченной структуры пирохлора является ухудшение статистического отбора (селекции) атомов разного сорта Ln и M в соответствующие позиции структуры пирохлора при достаточно высокой скорости роста кристаллитов и близости ионных радиусов Ln^{3+} и M^{4+}. Наряду с дефектами катионной подрешетки в неупорядоченной структуре пирохлора существуют, как правило, и вакансии кислорода:

$$Ln_{Ln}^{x} + M_{M}^{x} \rightarrow Ln_{M}^{'} + M_{Ln}^{\bullet} \quad (1);$$

$$O_{o}^{\times} \rightarrow V_{O(48f)}^{\bullet\bullet} + O_{i\,(8b)}^{''} \quad (2).$$

При исследовании процесса фазообразования соединений $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Gd-Lu) из рентгеноаморфного состояния обнаружен сложный полиморфизм (рис.1), заключающийся в образовании, по крайней мере, двух полиморфных модификаций PI и PII (пирохлоры), в

структуре которых присутствуют дефекты катионной и анионной подрешеток, и одной флюоритоподобной, дифракционная картина которой соответствует структуре флюорита (РФА, РСА), но, по данным ИК-спектроскопии, в ней существуют области с локальным упорядочением пирохлора. Впервые обнаружены кинетические (ростовые) фазовые переходы типа разупорядочения при 650-740°С и термодинамические фазовые переходы типа порядок-беспорядок смешанного типа при 1400-1670°С.

Согласно данным РФА, из соосажденных прекурсоров с соотношением катионов Ln:Ti = 1 (Ln= Tm, Yb, Lu) при 650-740°С образуется флюоритоподобная фаза F* вместо пирохлороподобной (рис.1). В ИК-спектрах F*-$Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Tm-Lu) отсутствуют типичные для структуры пирохлора полосы поглощения при 310 и 610 $см^{-1}$, однако, остается слабый максимум при 380 $см^{-1}$, который свидетельствует о возможном наличии в фазе F* областей с локальным упорядочением по типу пирохлора (антифазных микродоменов). При более высокой температуре 740°С<t<1100°С наблюдается формирование структуры пирохлора PI, которая не является полностью упорядоченной, характеризуется снижением интенсивности сверхструктурных линий пирохлора (111), (311), (331), и лишь в узком температурном интервале 1100<T<1200°С существует фаза с совершенной структурой пирохлора P (рис.1). Фаза со структурой разупорядоченного пирохлора PI, образующаяся выше 740°С, детально исследована методом РСА с уточнением по Ритвельду для $Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Табл.1). В образцах, полученных закалкой в жидкий азот от температур 860°С и 1050°С, обнаружено 18.2% и 6.7% парных антиструктурных дефектов $Lu_{Ti}^{\prime}$ и $Ti_{Lu}^{\bullet}$, соответственно (Табл.1). Таким образом, при температурах 740-1050°С доказано существование разупорядоченных пирохлоров PI с антиструктурными парами в катионной подрешетке.

В случае титанатов более легких РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Er) при 650-740°С образования флюоритоподобных фаз F* не обнаружено, и из рентгеноаморфного прекурсора кристаллизуется $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Er) с разупорядоченной структурой пирохлора (рис.1).

Фазовые переходы F* → PI → P относятся к кинетическим (ростовым) фазовым переходам типа разупорядочения [15]. В процессе кристаллизации атомы Ln^{3+} (Tm-Lu) и Ti^{4+} не успевают занять позиции, в которых они обычно находятся в упорядоченной структуре пирохлора ($КЧ_{Ln}$=8; $КЧ_{Ti}$=6), прежде чем сформируется следующий слой атомов. В результате в целом по объему складывается картина разупорядоченного твердого раствора F* (РФА). При увеличении разницы между ионными радиусами атомов Ln^{3+} и Ti^{4+} вероятность того, что атомы займут присущие им в структуре пирохлора

Таблица 1. Характеристика $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Yb, Lu) и твердых растворов на их основе, синтезированных в различных условиях (данные РСА получены при комнатной температуре).

Соединение	Метод синтеза, $T_{синтеза}$, условия охлажд.	Модификация	Позиция Ln	Позиция M	a, Å	Плотность, ρ, %	Цвет
$Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$	соос., 860ºC, 1	PI	0.8282Lu +0.1818Ti	0.8282Ti+ 0.1818Lu	10.002(1)	45	белый
$Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$	соос., 1050ºC, 1	PI	0.9335Lu +0.0665Ti	0.9335Ti+ 0.0665Lu	9.998(1)	46.8	белый
$Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$	соос., 1600ºC, 2	P	0.992Lu+ 0.008Ti	0.992Ti+ 0.008Lu	10.0141(4)	91.5	беж.
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	соос., 1400ºC, 2	P	-	-	10.025(1)	92.5	беж.
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	соос., 1600ºC, 2	PII	-	-		93	светло -кор.
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	соос., 1670ºC, 2	PII	-	-	10.018(2)	93	темно -роз.
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	ма, 1600ºC, 2	PII	0.955Yb+ 0.045Ti	0.955Ti+ 0.045Yb	10.0204(4)	92	темно - сирен.
$(Yb_{0.91}Sc_{0.09})_2Ti_2O_{7-\delta}$	соос., 1600ºC, 2	PII	0.875Yb+ 0.035Ti+0 .09Sc	0.965Ti+ 0.035Yb	10.0082(5)	90.2	кор.
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	тф, 1600ºC, 2	PII	0.993Yb+ 0.007Ti	0.993Ti+0 .007Yb	10.034(1)	-	кор.
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	тф, 1600ºC, 3	PII	0.987Yb+ 0.013Ti	0.987Ti+ 0.013Yb	10.034(1)	-	кор.
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	тф, 1600ºC, 4	PII	0.986Yb+ 0.014Ti	0.986Ti+ 0.014Yb	10.035(2)	-	кор.

Режимы охлаждения: 1– закалка в N_2, 2- скорость охлаждения 1-2.2. К/мин, 3- 3К/мин, 4- 10 К/мин. Методы: соос.-соосаждение, ма-механоактивация, тф-твердофазный.

позиции возрастает, и поэтому для титанатов более легких РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Er) из соосажденных аморфных прекурсоров образуется разупорядоченный пирохлор PI (рис. 1). В интервале температур 1100-1200°С практически для всех $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu) существуют соединения с совершенной структурой пирохлора P (рис.1), но при дальнейшем подъеме температуры вновь отмечаются процессы ее разупорядочения как в катионной, так и в анионной подрешетке согласно ур-ям (1) и (2) (Табл. 1).

Таблица 2. Температура фазовых переходов типа порядок-беспорядок пирохлор-дефектный флюорит и температура плавления $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Nd, Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf).

Соединение	Температура перехода порядок-беспорядок , ºС	Температура плавления, ºС
$Nd_2Zr_2O_{7-\delta}$	2300 [1]	2400 [27]
$Sm_2Zr_2O_{7-\delta}$	2200 [1]	2300 [25]
$Gd_2Zr_2O_{7-\delta}$	1530 [1]	2500 [25]
$Nd_2Hf_2O_{7-\delta}$	2400 [25]	2700 [25]
$Sm_2Hf_2O_{7-\delta}$	-	2550 [26]
$Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$	2400 [26]	2700 [26]
$Dy_2Ti_2O_{7-\delta}$	1400 [наст. раб]	1800 [27]
$Ho_2Ti_2O_{7-\delta}$	1400 [наст. раб]	1800 [27]
$Er_2Ti_2O_{7-\delta}$	1600 [наст. раб]	1700 [наст. раб]
$Tm_2Ti_2O_{7-\delta}$	1600-1670 [наст. раб]	1700 [наст. раб]
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	1600 [наст. раб]	1700 [наст. раб]
$Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$	1650-1670 [наст. раб]	1700 [наст. раб]

Термодинамические фазовые переходы типа порядок-беспорядок P → PII впервые обнаружены для титанатов РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Tm, Yb, Lu) при синтезе их вблизи температуры плавления (Табл.2). Кислород-ионная проводимость установлена в метастабильной высокотемпературной модификации $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Tm-Lu) - PII, полученной при 1600-1670ºС, которая при комнатной температуре характеризуется снижением интенсивности сверхструктурных линий пирохлора (311) и (331), что проявляется в уменьшении соотношений I_{311}/I_{222} и I_{331}/I_{222} (рис.2). Элементарная ячейка структуры пирохлора достаточно сложная, включает 88 атомов, и поэтому разупорядочение кислородной решетки сохраняется и после охлаждения. Таким образом, в результате термодинамического фазового перехода типа порядок-беспорядок при высоких температурах синтеза ($t \geq 1600$ºС) образуются $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Tm-Lu) с разупорядоченной структурой пирохлора PII, которая характеризуется наличием парных антиструктурных дефектов катионной подрешетки и связанных с ними вакансий

кислорода в соответствии с (1) и (2). Подобный результат впервые получен для образцов $(Sc_xYb_{1-x})_2Ti_2O_7$ (x=0; 0.09; 0.2; 0.3), синтезированных с использованием метода Печини при 1000ºС при исследовании их методом высокотемпературной дифракции нейтронов в интервале 800-1450ºС [8]. Хотя такие переходы связаны с изменениями как в кислородной, так и в катионной решетке, однако, парные антистуктурные дефекты $Ln_{Ti}'+Ti_{Ln}^{\bullet}$ в титанатах тяжелых РЗЭ часто исчезают в процессе медленного охлаждения или при длительном хранении из-за значительной разницы в ионных радиусах Ln^{3+} (R_{Tm}^{3+} $_{КЧ\ 8}$ = 0.994 Å; R_{Yb}^{3+} $_{КЧ\ 8}$ = 0.985 Å; R_{Lu}^{3+} $_{КЧ\ 8}$ = 0.977 Å [28]) и Ti^{4+} (R_{Ti}^{4+} $_{КЧ\ 6}$ = 0.605 Å) (Табл. 1). Температура перехода в $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Ho-Lu) уменьшается с ростом ионного радиуса лантаноида, и для $Ho_2Ti_2O_{7-\delta}$ составляет 1400ºС (Табл.2). Высокотемпературные полиморфные модификации $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) со структурой дефектного флюорита при t≥ 1700ºС не получены ни для одного $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu), так как при этих температурах титанаты РЗЭ плавились (Табл.2).

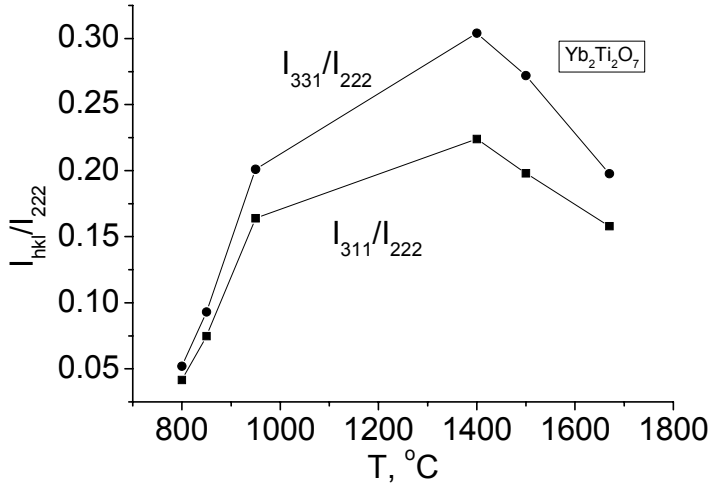

Рис.2. Температурные зависимости относительной интенсивности сверхструктурных линий пирохлора (311) и (331) от температуры синтеза $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$.

Соединения $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) со структурой пирохлора, в которой содержатся вакансии кислорода, являются потенциальными перспективными кислород-ионными проводниками. Исследование кислород-ионной проводимости соединений со структурой PI не проводили, поскольку получить высокоплотные образцы, необходимые для такого исследования при температурах 740-1000ºС, пока не удалось. Основное внимание уделено изучению проводимости высокотемпературных

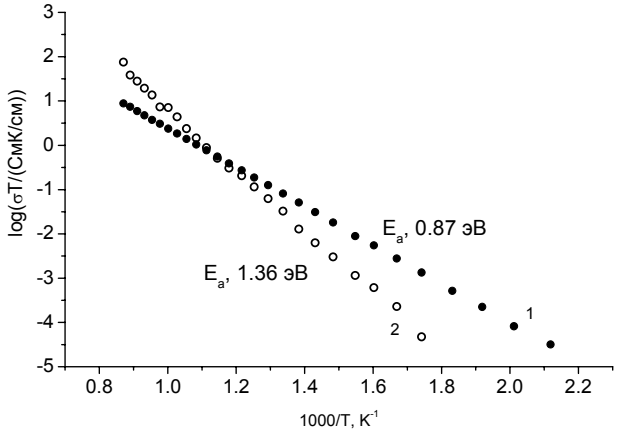

Рис.3. Температурная зависимость объемной (темные символы) и зернограничной (светлые символы) составляющих электрической проводимости для $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$ ($T_{син.}$=1670ºС).

модификаций $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) со структурой PII, полученных при температурах, близким к эвтектическим (Табл.1). На рис.3 представлена Аррениусовская зависимость для объемной и зернограничной составляющих проводимости $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$, полученного при 1670°C. Величина энергии активации объемной проводимости 0.87 (рис. 3), что близко к значениям, известным для кислород-ионных проводников со структурой пирохлора [6]. Значение объемной проводимости при 750°C для образцов $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Ho- Lu), синтезированных при 1650°C (кривая 1) и более низкой температуре 1600°C (кривая 2), представлены на рис.4. Анализируя данные о величине объемной проводимости $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Ho-Lu), можно заключить, что проводимость $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Ho-Lu) возрастает с уменьшением радиуса РЗЭ и достигает максимальных значений для $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$ и $Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$. Возникновение кислород-ионной проводимости в $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Ho-Lu) определяется температурой синтеза титанатов РЗЭ. Высокую проводимость демонстрируют $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Ho-Yb), полученные с использованием соосаждения и последующего отжига при 1600ºC (Табл.1). $Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$ приобретает кислородпроводящие свойства при увеличении температуры термообработки до 1650ºC. Отжиг $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Er-Lu) при 1700ºC привел к плавлению образцов. Таким образом, температурный интервал, в котором можно получить кислород-ионные проводники $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Er-Lu), достаточно узкий (Табл. 2).

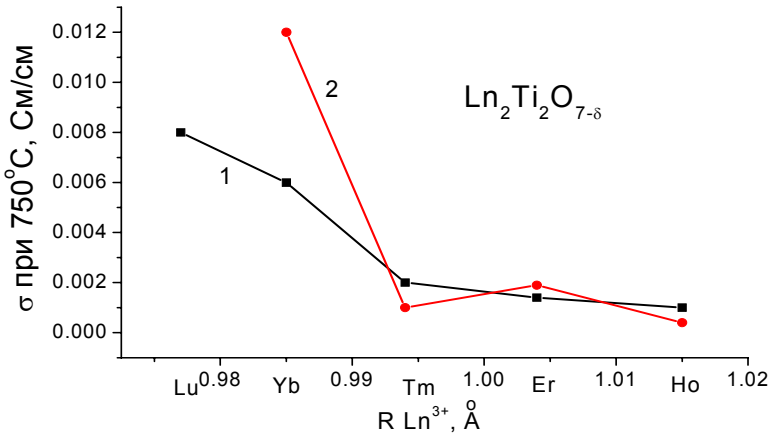

Рис.4. Зависимость проводимости при 750ºC для образцов $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Ho-Lu), синтезированных при 1650 (кривая 1) и 1600ºC (кривая 2) от ионного радиуса РЗЭ.

Продолжительная термообработка (240 ч) при температуре работы реального ТОТЭ ~ 860°C образца $Tm_2Ti_2O_{7-\delta}$, синтезированного при 1670°C, не приводит к каким-либо значительным изменениям в характере Аррениусовской зависимости, и ионная проводимость сохраняет прежнее значение ~ 2×10^{-3} См/см при 750°C (измерения на частоте 1 МГц).

Широкий изоморфизм в системах Ln_2O_3 - TiO_2. Кислород-ионная проводимость твердых растворов с изовалентным и гетеровалентным замещением в Ln и Ti позиции $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu).

Проведены исследования структуры и проводимости твердых растворов на основе кислородпроводящих титанатов РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu), полученных путем гетеровалентного или изовалентного замещения в различные позиции катионов структуры пирохлора. Возникновение несобственной (примесной) проводимости в сложных оксидах возможно при *гетеровалентном замещении в позиции катионов,* и механизмы образования "полезных" вакансий кислорода при этом следующие:

а) *гетеровалентное замещение в позиции M^{4+} трехвалентными катионами Ln^{3+}*, например, для случая $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) (подобный механизм образования вакансий кислорода реализуется для известного твердого электролита ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3)):

$$(2-x)MO_2+(1+x/2)Ln_2O_3 \rightarrow (2-x)M_M^x+xLn_M^{\prime} + 2Ln_{Ln}^x + (7-x/2)O_O^x + x/2\mathbf{V_O^{\bullet\bullet}} \quad (3);$$

б) *гетеровалентное замещение в позиции Ln^{3+} двухвалентными катионами D^{2+}*, например, для случая $(Ln_{2-x}D_x)Ti_2O_{7-\delta}$ (D= Ca, Mg, Zn):

$$4DO+4Ln_{Ln}^{\times}+2Ti_{Ti}^{\times}+ 3O_O^{\times} \rightarrow 4D_{Ln}^{\prime} + 2Ln_{Ti}^{\prime} + 3\mathbf{V_O^{\bullet\bullet}} +Ln_2Ti_2O_7 \quad (4);$$

в) *гетеровалентное замещение в позиции M^{4+}двухвалентными ионами D^{2+}*, например, для $Ln_2(Ti_{2-x}D_x)O_{7-\delta}$ (D= Ca, Mg, Zn), и в этом случае уравнение выглядит следующим образом:

$$4DO+2Ln_{Ln}^{\times}+ 4\ Ti_{Ti}^{\times} + 3O_O^{\times} \rightarrow 4D_{Ti}^{\prime\prime}+ 2\ Ti_{Ln}^{\bullet} + 3\mathbf{V_O^{\bullet\bullet}} + Ln_2Ti_2O_7 \quad (5).$$

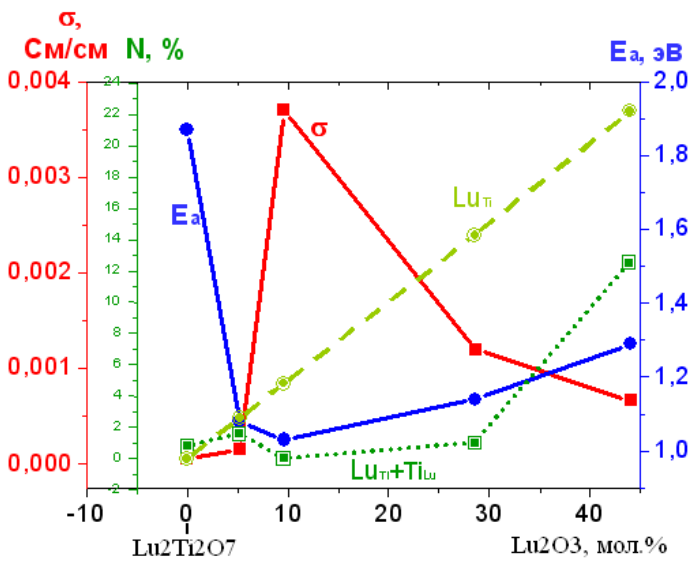

Рис.5. Зависимость объемной составляющей проводимости (σ) при 800ºС, E_a, непарных антиструктурных дефектов $Lu_{Ti}^{\prime}$, антиструктурных пар $Lu_{Ti}^{\prime}+Ti_{Lu}^{\bullet}$ для $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.05, 0.1, 0.29, 0.44) от концентрации Lu_2O_3 (0 мол.% Lu_2O_3 по оси X соответствует составу $Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$ с 33.3 мол.%

Изовалентное замещение в структуре пирохлора $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) проводилось таким образом, чтобы уменьшить разницу между средними ионными радиусами катионов, занимающих Ln^{3+} и M^{4+} позиции, и создать условия для возникновения дефектов в структуре пирохлора согласно ур-ям (1) и (2).

В работе синтезированы и изучены твердые растворы $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ с *гетеровалентным замещением трехвалентными катионами Ln^{3+} в подрешетку Ti^{4+}* (ур-е 3), принадлежащие широкой области изоморфной смесимости $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ – Ln_2O_3 (Ln= Ho-Lu). Проводимость серии твердых растворов - $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.05, 0.1, 0.29, 0.44, 0.63), полученных при 1600ºС при использовании метода соосаждения с последующей сублимационной сушкой, впервые исследована импеданс-спектроскопией.

На рис.5 представлены данные, иллюстрирующие взаимосвязь между величиной проводимости (σ) при 800ºС, энергией активации проводимости E_a, количеством антиструктурных пар $Lu_{Ti}'+Ti_{Lu}^{\bullet}$, непарных антиструктурных дефектов Lu_{Ti}' и составом твердых растворов $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-\delta}$ (x= 0-0.44). Видно, что максимальной проводимостью обладает пирохлороподобный твердый раствор $Lu_2(Ti_{1.9}Lu_{0.1})O_{6.95}$ (x=0.1) с минимальной энергией активации ионной составляющей проводимости 1.03 эВ. В структуре кислородпроводящих твердых растворов с x=0.1, 0.29, согласно РСА, обнаружено 0.8 и 2.4% вакансий в позициях кислорода O2 (48f).

Комбинирование данных по общей проводимости, полученных при различных парциальных давлениях кислорода, и результатов измерений электронной проводимости методом ион-блокирующих электродов Хебба - Вагнера, позволили провести оценку ионных чисел переноса (рис.6) и впервые доказать, что твердые растворы $Lu_2(Ti_{1.9}Lu_{0.1})O_{6.95}$ с x=0.1 и $Lu_2(Ti_{1.71}Lu_{0.29})O_{6.86}$ с x=0.29 являются чисто ионными проводниками (ионные числа переноса ~ 1) при парциальных давлениях кислорода выше чем 10^{-5} Па.

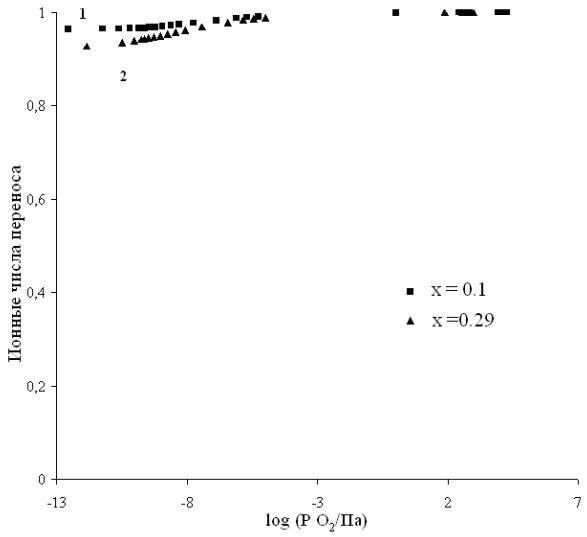

Рис.6. Ионные числа переноса как функция парциального давления кислорода для $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-\delta}$ (x=0.1; 0.29) при 1000ºС.

В результате проведенных экспериментов впервые установлено, что в системе Lu_2O_3-TiO_2 существует обширная область составов с ионной проводимостью по кислороду, которая по своей величине и энергии активации (рис.4-6) может быть классифицирована для большинства из них как суперионная. Эти составы находятся внутри области изоморфной смесимости $Lu_2Ti_2O_{7-\delta}$ - Lu_2O_3 с содержанием Lu_2O_3 от 33.3% до 44 мол.% и приобретают свойства суперионных проводников по кислороду в результате высокотемпературного отжига в интервале 1400-1750°С, в зависимости от состава. Максимальные значения ионной проводимости

характерны для образцов стехиометрического и близкого к нему состава $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-\delta}$ (x= 0 и 0.1), синтезированных при температурах 1600 - 1650°C. По достигнутым значениям ионной проводимости новые материалы сопоставимы с известным твердым электролитом ZrO_2 (9 мол.%Y_2O_3).

Кислород-ионная проводимость новых твердых электролитов $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ (x= 0-0.29) исследована более подробно, поскольку именно в этой системе обнаружены максимальные значения ионной проводимости среди $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu; x=0-0.67).

На рис.7 представлены основные зависимости проводимости от парциального давления кислорода для $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.18, 0.29). Видно плато преимущественно ионной проводимости ($10^{-10}<pO_2<10^{-5}$ Па) и электронная проводимость *n*-типа, которая ответственна за увеличение общей проводимости в сильно восстановительных условиях. Электронная проводимость *p*-типа остается незначительной во всем интервале измерений, в том числе и в окислительных условиях. Обнаружено, что энергия активации зернограничной проводимости практически не зависит от концентрации Yb_2O_3. Вакансии кислорода образуются в $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.29) согласно уравнению (3), их количество возрастает с концентрацией Yb_2O_3, что, казалось, должно обеспечить рост кислород-ионной составляющей проводимости. Кроме того, частичная занятость позиции титана катионами иттербия с большим ионным радиусом может способствовать образованию дополнительных вакансий кислорода согласно ур-ям (1, 2), как это было обнаружено для $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ [7]. Однако, максимальная проводимость установлена у $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$, и с увеличением концентрации Yb_2O_3 ее величина падает (рис.7). Скорее всего, этот факт следует приписать процессу ассоциации дефектов в $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.29) согласно уравнению (6):

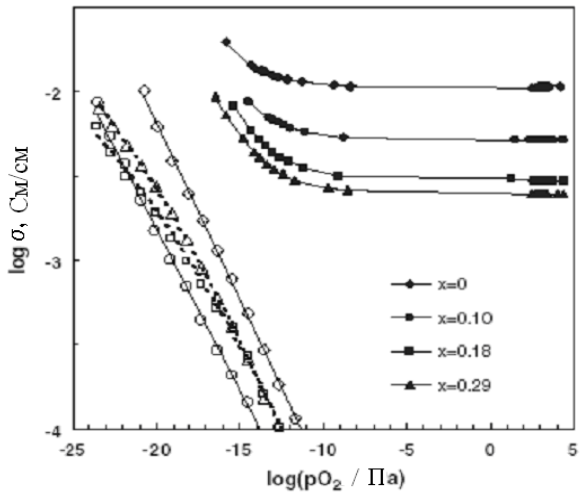

Рис.7. Общая проводимость (темные символы) и n-тип проводимости (светлые символы) при 800ºC как функция парциального давления кислорода для $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.1, 0.18, 0.29) (соосаждение, $T_{синт.}$=1600 ºC).

$$Yb_{Ti}' + V_O^{\bullet\bullet} \leftrightarrow (Yb_{Ti}V_O)^{\bullet} \qquad (6)$$

Падение ионной проводимости с увеличением концентрации Yb вызвано снижением подвижности вакансий кислорода, а не уменьшением их количества. Такой же характер изменения проводимости с ростом концентрации Er_2O_3 обнаружен и для $Er_2(Ti_{2-x}Er_x)O_{7-\delta}$ (x=0, 0.1). Наиболее высокую проводимость при температурах выше 740ºС показал образец стехиометрического состава $Er_2Ti_2O_{7-\delta}$, синтезированный при 1600ºС. Несмотря на явные различия микроструктур, $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$, спеченый при 1690ºС, состоял из нанозерен 50-150 нм; образцы $Er_2Ti_2O_{7-\delta}$ и $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$, полученные при 1600ºС - из крупных зерен ~ 2-8 мкм, - заметной разницы в значениях их проводимости не отмечено. Последнее подтверждает отсутствие влияния размерного фактора на проводимость исследуемых образцов, по крайней мере, для материалов с размером зерен 50 нм и выше. С использованием метода ион-блокирующих электродов Хебба-Вагнера получена зависимость ионных чисел переноса нового твердого электролита $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$ от парциального давления кислорода (рис.8) и доказано, что при давлении кислорода выше чем 10^{-5} Па и температуре 1000ºС $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$ является чисто кислород-ионным проводником (числа переноса по кислороду ~1).

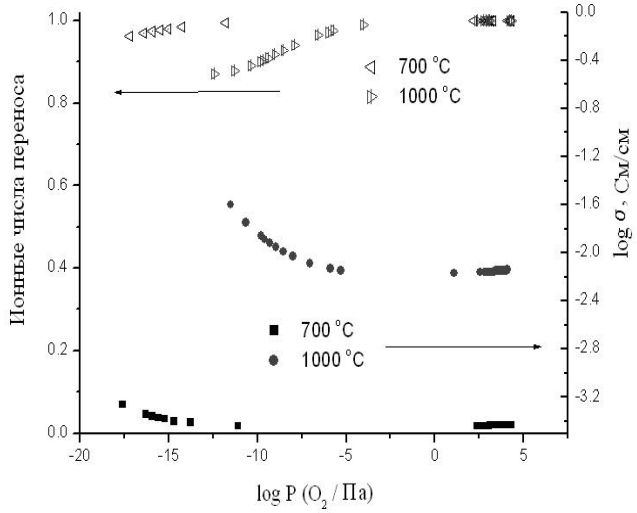

Рис.8. Общая проводимость и ионные числа переноса по кислороду как функция парциального давления кислорода для $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$, синтезированного при 1600ºС.

Таблица 3. Характеристика твердых растворов $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$, полученных из соосажденного прекурсора при температурах 850, 1600ºС (по данным РСА при комнатной температуре).

Состав	Метод синтеза, $T_{синтеза}$, условия охлажд.	Модификация	Позиция Ln	Позиция M	a, Å	Цвет
$Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$	соос., 850ºС, 2	PI	0.815Er+ 0.185Ti	0.767Ti+ 0.233Er	10.105(2)	роз.
	соос., 1600ºС, 2	PII	0.971Er+ 0.029Ti	0.923Er+ 0.077Ti	10.0965(3)	темно- роз.

Режим охлаждения: 2- скорость охлаждения (2.2. К/мин).

Данные РСА с уточнением по Ритвельду показали, что кислородпроводящая модификация $Er_2(Ti_{2-x}Er_x)O_{7-\delta}$ (x= 0.1), образующаяся при температурах t>1200ºC (Табл.3), имеет структуру разупорядоченного по катионам и анионам пирохлора PII, содержит 2.9% катионных антиструктурных пар и 0.8% вакансий кислорода в 48f позициях.

Зависимость проводимости нового твердого электролита $Ho_2(Ti_{1.9}Ho_{0.1})O_{6.95}$, отожженного при различных температурах (1400 и 1600ºC), как функции парциального давления кислорода, изучена в интервале температур 700-1000ºC. Для $Ho_2(Ti_{1.9}Ho_{0.1})O_{6.95}$, $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$, как и для $Yb_2(Ti_{1.9}Yb_{0.1})O_{6.95}$, характерна преимущественно ионная проводимость, значение которой не зависит в широком интервале от парциального давления кислорода, и появление значительной проводимости *n*-типа при низких парциальных давлениях кислорода. Установлено, что новый твердый электролит $Ho_2(Ti_{1.9}Ho_{0.1})O_{6.95}$, синтезированный при 1600°C, имеет чисто ионную проводимость 2×10^{-2} См/см при 1000°C и $P_{O2} > 10^{-2}$Па, а синтезированный при 1400°C- более низкую 5×10^{-3} См/см при тех же условиях. Количество антиструктурных пар в образце, синтезированном при 1600°C, составляет 4.3%, а количество вакансий кислорода в 48f позициях – 0.8% (данные РСА). На рис.9. представлена зависимость объемной проводимости при 800ºC и энергии активации от ионного радиуса РЗЭ для пирохлороподобных твердых растворов $Ln_2(Ti_{1.9}Ln_{0.1})O_{6.95}$ (Ln= Dy-Lu). Обнаружено, что максимальной ионной проводимостью (4.7×10^{-3} См/см при 800ºC) и минимальной энергией активации ~1 эВ обладает твердый раствор $Yb_2(Ti_{1.9}Yb_{0.1})O_{6.95}$.

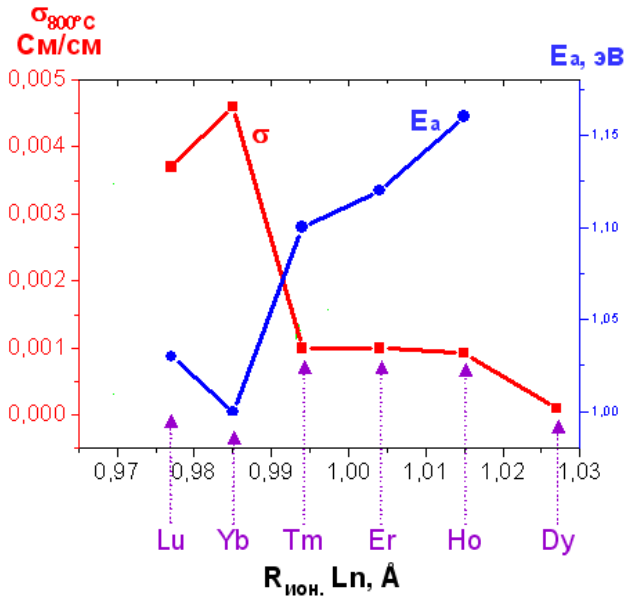

Рис.9. Зависимость объемной проводимости при 800ºC, энергии активации от ионного радиуса Ln^{3+} для пирохлороподобных твердых растворов $Ln_2(Ti_{1.9}Ln_{0.1})O_{6.95}$ (соосаждение, 1600ºC).

Проведено сравнение объемной проводимости твердых растворов $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Ho-Lu; x=0-0.81), принадлежащих противоположным границам области изоморфной смесимости $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ - Ln_2O_3 (Ln= Ho-Lu). У твердых растворов тяжелых РЗЭ $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Er-Lu; x=0-0.67) наблюдается переход от структуры пирохлора к структуре флюорита при ~ 50 мол.% Ln_2O_3 (x=0.67). $Ho_2(Ti_{2-x}Ho_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.81) отличаются от остальных твердых растворов тем, что вплоть до 54 мол.% Ho_2O_3 (x=0.81) они сохраняют

пирохлороподобную структуру (т.н. глубокодопированные твердые растворы), и переход во флюорит происходит при более высоких концентрациях Ho_2O_3. Зависимость объемной составляющей проводимости при 800ºС от концентрации Ln_2O_3 (мол.%) для серии твердых растворов $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Ho-Lu; x=0-0.74), синтезированных при 1600°С, представлена на рис. 10. Видно, что наиболее высокой проводимостью среди $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.74; Ln= Er-Lu) характеризуются $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Yb, Lu; x=0, 0.1), т.е. титанаты тяжелых РЗЭ с соотношением Ln:Ti, близким к единице. Очевидно, что высокотемпературные модификации тяжелых РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Yb, Lu) имеют оптимальные концентрации парных антиструктурных дефектов и кислородных вакансий, которые образуются в них согласно уравнениям (1) и (2) (Табл.1). Возникновение кислородных вакансий в позиции 48f в соответствии с (2) и высокая подвижность кислорода в структуре пирохлора $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Yb, Lu), образованной с участием катионов тяжелых РЗЭ, приводят к значениям проводимости, близким и иногда превышающим проводимость ZrO_2, стабилизированного 9 мол.% Y_2O_3.

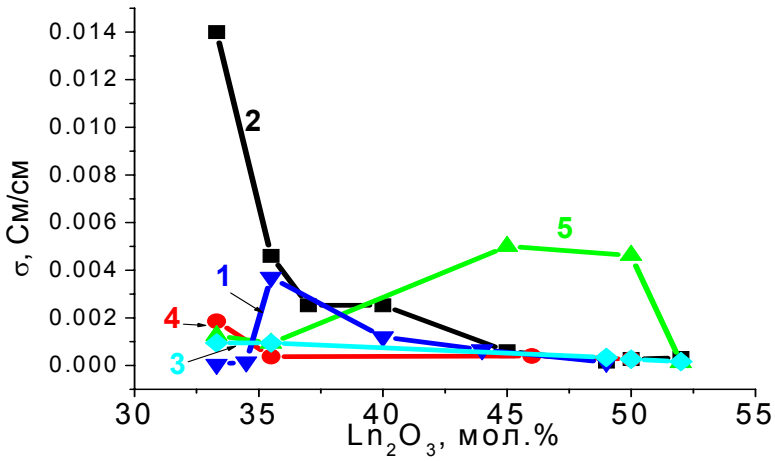

Рис.10. Объемная проводимость при 800ºС (1) $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.63), (2) $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.74), (3) $Tm_2(Ti_{2-x}Tm_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.74), (4) $Er_2(Ti_{2-x}Er_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.67), (5) $Ho_2(Ti_{2-x}Ho_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.74).

Флюоритоподобные $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Er-Lu; 0.44 <x≤ 67) имеют меньшую проводимость чем пирохлороподобные $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Er-Lu; x=0-0.1), что объясняется отсутствием достаточного количества кислородных вакансий в позициях 48f, которые необходимы для перемещения ионов кислорода в структуре пирохлора.

Среди $Ho_2(Ti_{2-x}Ho_x)O_{7-\delta}$ (x=0-0.81) (Но относится к РЗЭ середины ряда наряду с Dy и Gd) максимальной проводимостью обладают пирохлороподобные твердые растворы с x= 0.48-0.67. Подобную ситуацию наблюдали для $Y_2(Ti_{2-x}Y_x)O_{7-\delta}$ (ионные радиусы по Шеннону Y^{3+} ($RY^{3+}_{КЧ\ 8}$ = 1.019 Å) и Ho^{3+} ($RHo^{3+}_{КЧ\ 8}$ = 1.015 Å) близки [28]), когда максимальную проводимость показали твердые растворы с x=0.3-0.48 со структурой пирохлора [17]. Высокий уровень проводимости объясняется в этом случае наличием

кислородных вакансий не только в позициях 48f (ур-е 2), но и в позициях 8a [29] в соответствии с ур-ем (6):

$$O_O^{\times} \rightarrow V_{O(8a)}^{\bullet\bullet} + O_{i(8b)}^{''} \qquad (6)$$

Представлены данные об ионной проводимости твердых растворов на основе $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$ *с гетеровалентным замещением в позицию* Ti^{4+} *трехвалентными катионами* In^{3+} *и* Ga^{3+} ($Yb_2(Ti_{1-x}B_x)_2O_{7-\delta}$ (B= In, Ga; x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4)). В этих твердых растворах, как и в приведенных выше $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Er-Lu; x=0-0.67), принадлежащих области широкого изоморфизма $Ln_2Ti_2O_{7-\delta} – Ln_2O_3$ (Ln= Er-Lu), отмечено падение ионной проводимости с ростом концентрации индия и галлия.

В результате *гетеровалентного замещения в подрешетку* Ti^{4+} *трехвалентными катионами* Ln^{3+} *,* In^{3+}*,* Ga^{3+} на основе $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy, Ho, Yb) синтезирован класс новых кислородпроводящих соединений переменного состава со структурой пирохлора $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu; x=0-0.67) и $Yb_2(Ti_{1-x}B_x)_2O_{7-\delta}$ (B= In, Ga; x=0, 0.1, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4).

Создание кислородных вакансий в структуре пирохлора возможно при введении катионов более низкой валентности не только в позицию M^{4+}, но и в позицию Ln^{3+} согласно ур-ям 4, 5.

Гетеровалентное замещение двухвалентными катионами в Ln позицию титанатов $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) на проводимость оказалось более эффективным нежели *гетеровалентное замещение трехвалентными катионами в Ti позицию*, рассмотренное выше. Обнаружено, что при акцепторном легировании лантаноидной подрешетки $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ двухвалентными ионами Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} согласно ур-ю (4), проводимость в $(Ln_{1-x}A_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy, Ho, Yb; A= Ca, Mg, Zn x= 0; 0.01; 0.02; 0.04; 0.05; 0.07; 0.1) возрастает с концентрацией A и достигает максимума при x=0.1. Твердые растворы $(Ln_{1-x}A_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy, Ho, Yb; A= Ca, Mg, Zn; x= 0; 0.01; 0.02; 0.04; 0.05; 0.07; 0.1) - новые высокотемпературные проводники семейства пирохлоров, получены различными методами - механоактивации, соосаждения и твердофазного синтеза с последующей термообработкой при 1400-1600ºС (Табл.4).

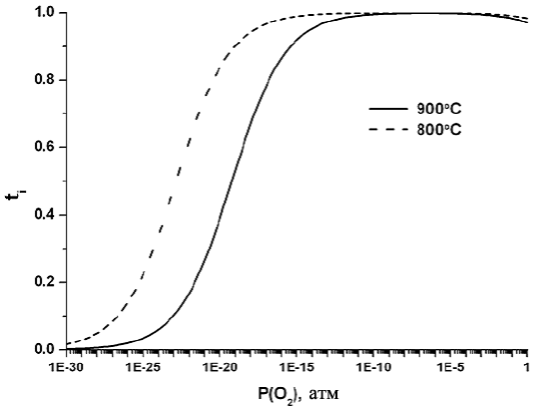

Рис.11. Ионные числа переноса (t_i) для $(Ho_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$.

Таблица 4. Параметр элементарной ячейки, энергия активации проводимости, объемная и зернограничная составляющие проводимости пирохлороподобных твердых растворов $(Ln_{1-x}A_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy, Ho, Yb; A= Ca, Mg, Zn).

Состав	№	x=	Метод и температура синтеза (*)	a, Å	Проводимость при 800˚C, См/см		Энергия активации, эВ	
					Объемн.	Г.З.	Об.	Г.З.
$Ho_2Ti_2O_7$	1	0	тф, 1600 ˚C	10.100(1)	1.56×10^{-4}	1.57×10^{-4}	0.96	1.02
	2	0	соос., 1600 ˚C	10.097(1)	5.60×10^{-4}	1.61×10^{-3}	0.94	1.16
$(Ho_{1-x}Mg_x)_2Ti_2O_{7-x/2}$	3	0.04	тф, 1600 ˚C	10.092(2)	2.83×10^{-3}	1.65×10^{-2}	0.96	1.27
	4	0.1	тф, 1600 ˚C	10.096(2)	6.34×10^{-3}	-	1.02	-
$(Ho_{1-x}Zn_x)_2Ti_2O_{7-x/2}$	5	0.04	тф, 1600 ˚C	10.099(2)	7.37×10^{-4}	7.15×10^{-4}	0.94	1.08
	6	0.07	тф, 1600 ˚C	10.094(2)	1.91×10^{-3}	2.1×10^{-3}	0.96	1.16
$(Ho_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-x/2}$	8	0.01	соос., 1400 ˚C	10.098(1)	1.18×10^{-3}	1.23×10^{-4}	0.94	1.06
	9	0.01	соос., 1600 ˚C	-	1.8×10^{-3}	2.75×10^{-4}	0.91	1.03
	10	0.02	соос., 1600 ˚C	-	4.76×10^{-4}	8.06×10^{-4}	0.94	1.33
	11	0.04	соос., 1400 ˚C	10.098(1)	8.21×10^{-3}	2.41×10^{-2}	0.88	1.24
	12	0.04	соос., 1600 ˚C	10.100(1)	2.98×10^{-3}	-	0.97	-
	13	0.1	соос., 1400 ˚C	10.099(1)	6.87×10^{-3}	3.9×10^{-2}	0.97	1.13
	14	0.1	соос., 1600 ˚C	-	8.69×10^{-3}	-	1.01	-
$Dy_2Ti_2O_7$	16	0	тф, 1600 ˚C	-	8.19×10^{-4}	6.71×10^{-4}	0.98	1.05
	17	0	соос., 1400 ˚C	10.1135(8)	1.22×10^{-3}	1.51×10^{-3}	0.82	1.10
	18	0	соос., 1600 ˚C	10.1167(7)	2.37×10^{-3}	9.85×10^{-2}	0.87	1.17
$(Dy_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-x/2}$	22	0.02	соос., 1400 ˚C	10.1205(6)	3.6×10^{-3}	3.36×10^{-2}	0.90	1.31
	23	0.02	соос., 1600 ˚C	10.1298(1)	4.74×10^{-3}	8.94×10^{-2}	0.95	1.55
	24	0.04	тф, 1600 ˚C	-	3.09×10^{-3}	4.94×10^{-3}	0.94	1.02
	25	0.04	соос., 1400 ˚C	10.1289(8)	3.07×10^{-3}	5.63×10^{-3}	0.96	1.23
	26	0.04	соос., 1600 ˚C	10.1262(1)	8.51×10^{-3}	8.48×10^{-2}	0.95	1.51
	27	0.1	тф, 1400 ˚C	-	2.14×10^{-3}	-	0.89	1.12
	29	0.1	ма, 1400˚C	-	9.66×10^{-3}	-	0.97	1.11
	30	0.1	соос., 1400 ˚C	-	6.98×10^{-3}	-	0.89	1.24
	31	0.1	соос., 1600 ˚C	10.131(1)	9.87×10^{-3}	-	0.99	1.39
$(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$	32	0.1	ма, 1400˚C	10.1045(1)	3.4×10^{-2}	-	0.72	-
$(Yb_{0.9}Mg_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$	33	0.1	ма, 1400˚C	10.006(2)	9.84×10^{-3}	1.0×10^{-1}	0.81	1.17

*- тф - твердофазный, ма – механическая активация, соос.- соосаждение.

Значение общей, объемной и зернограничной проводимости кальций-замещенных титанатов середины РЗЭ ряда $(Ln_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy, Ho; x= 0-0.1)) в основном выше у образцов, отожженных при более высоких температурах ~1600ºС. Для $(Ln_{1-x}A_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Yb, Dy, Ho; A= Ca, Mg, Zn; x=0-0.1) из данных импеданс-спектроскопии определены энергии активации объемной и зернограничной проводимости, которые находятся в пределах 0.72-1.02 эВ и 1.02-1.55 эВ, соответственно, что типично для кислород-ионных проводников. Для $(Ho_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$ определены ионные числа переноса ~1 при парциальных давлениях O_2 выше чем 10^{-10}атм и температуре 800-900ºС (рис.11). Впервые синтезирован твердый раствор $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$ с проводимостью, равной ~ 2×10^{-2} См/см при 750ºС, максимальной не только среди титанатов $(Ln_{1-x}A_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Yb, Dy, Ho; A= Ca, Mg, Zn; x=0-0.1), но и среди всех известных соединений $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf) со структурой пирохлора. Проводимость $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$, полученного с использованием механоактивации и последующего отжига при 1400ºС выше, чем проводимость известных твердых электролитов семейства пирохлоров $(Gd_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_7$ (x=0.1) и $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$ (x≥0.4) [13, 14]. Методом нейтронографии показано внедрение кальция в позицию иттербия структуры пирохлора $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$, образование вакансий кислорода O2 в позиции 48f и появление кислорода O3 в номинально свободной позиции структуры пирохлора 8b (Табл.5). Ионная проводимость $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$ превышает значение, полученное для известного твердого электролита ZrO_2 (9 мол.% Y_2O_3) и всего семейства пирохлороподобных материалов на основе $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf).

Таблица 5. Кристаллографические характеристики и коэффициенты заселенности позиций катионов $(Yb_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (x=0, 0.05, 0.1) (данные нейтронной дифракции при комнатной температуре).

Состав	X	Позиция лантаноида	Позиция металла	Позиция O2 (48f)	Позиция O3 (8b)	a, Å
$Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$	0	-	-	1	1	10.0905(1)
$(Yb_{0.95}Ca_{0.05})_2Ti_2O_{7-\delta}$	0.05	0.96(1)Yb+ 0.05(1)Ca	-	0.98(2)	0.05(1)	10.0958(1)
$(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{7-\delta}$	0.1	0.91(1)Yb+ 0.10(1)Ca	-	0.97(2)	0.10(1)	10.10446(8)

Использование метода механоактивации при синтезе прекурсоров и приема гетеровалентного замещения в подрешетку Ln двухвалентными катионами привело к синтезу рекордно проводящего суперионика со структурой пирохлора $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$.

В работе подробно изучено влияние способа синтеза (механически активированные или соосажденные прекурсороры) и *изовалентного замещения Sc^{3+} в Yb подрешетку* на проводимость $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$ для серии $(Yb_{1-x}Sc_x)_2Ti_2O_7$ (x=0; 0.09; 0.3). Обнаружена взаимосвязь между высокотемпературной ионной проводимостью в $(Yb_{1-x}Sc_x)_2Ti_2O_7$ (x=0; 0.09; 0.3) и парными антиструктурными дефектами в катионной подрешетке твердых растворов. Одинаково высокую кислород-ионную проводимость показали $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$, синтезированный с использованием механической активации, и твердый раствор $(Yb_{0.91}Sc_{0.09})_2Ti_2O_7$, полученный из соосажденного прекурсора, в которых содержалось ~ 3.5 - 4.5 % парных антиструктурных дефектов в катионной подрешетке (Табл.1). Приведены данные о кислород-ионной проводимости двойных титанатов РЗЭ $LnYTi_2O_7$ (Ln=Dy, Ho), которые также представляют собой пример твердых растворов *с изовалентным замещением Ln (Dy, Ho) в Y подрешетку* $Y_2Ti_2O_{7-\delta}$ (рис.12). Двойные титанаты $DyYTi_2O_7$ и $HoYTi_2O_7$ синтезировали при 1600ºС из механически активированных оксидов для ускорения процесса фазообразования и получения оптимальной концентрации дефектов в исследуемых пирохлороподобных материалах. Объемная и зернограничная проводимость $LnYTi_2O_7$ (Ln= Dy, Ho) определены впервые. Показано, что введение катиона Ho^{3+} с меньшим ионным радиусом ($RHo^{3+}_{Кч\ 8}$ = 0.015Å) в позицию Y^{3+} ($RY^{3+}_{Кч\ 8}$ = 0.017Å) титаната иттрия $Y_2Ti_2O_{7-\delta}$ привело к возрастанию объемной проводимости в $HoYTi_2O_7$ почти на порядок (1×10^{-3} См/см при 750°С) по сравнению с $Y_2Ti_2O_{7-\delta}$ (2×10^{-4} См/см при 750°С), тогда как проводимость $DyYTi_2O_7$ ($RDy^{3+}_{Кч\ 8}$ = 0.027Å) практически не изменилась (рис.12).

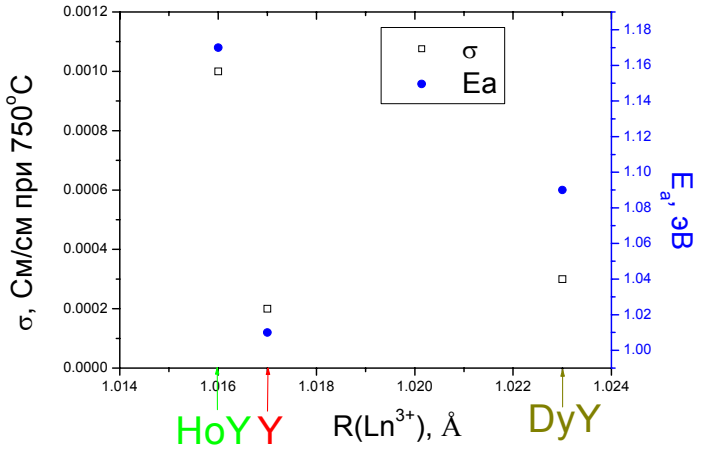

Рис.12. Зависимость объемной проводимости при 750ºС и энергии активации от среднего радиуса Ln^{3+} в $LnYTi_2O_7$ (Ln=Dy, Ho) и $Y_2Ti_2O_{7-\delta}$.

IY. Кислород-ионная проводимость $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Tb; M= Zr, Hf; x=0-0.29) в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Tb; M=Zr, Hf).

<u>В четвертой главе</u> обсуждается полиморфизм и кислород-ионная проводимость соединений и твердых растворов гафнатов и цирконатов РЗЭ - $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Tb; M= Zr, Hf; x=0-0.29) - в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Tb; M=Zr, Hf).

Полиморфизм $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd, Tb; x=0, 0.1)

Первая часть четвертой главы посвящена особенностям образования гафнатов $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Gd, Tb) и твердых растворов $Ln_2(Hf_{1.9}Ln_{0.1})O_{6.95}$ (Ln= Sm, Eu) со структурой пирохлора, принадлежащих области изоморфной смесимости $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ – Ln_2O_3, из механически активированных прекурсоров. Как и для титанатов РЗЭ (рис. 1), обнаружен сложный полиморфизм соединений и твердых растворов замещения $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Tb; x=0, 0.1) (рис.13).

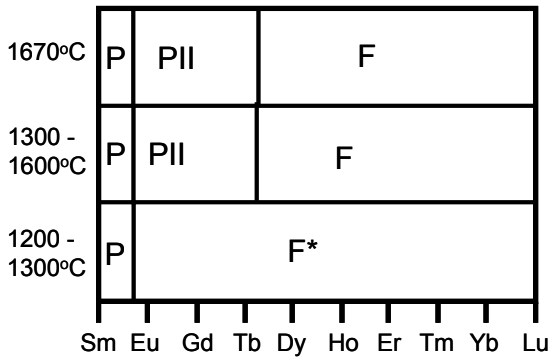

Рис.13. Схема фазовых превращений для прекурсоров с соотношением Ln:Hf=1 и Ln:Hf = 2.1:1.9 (Ln= Sm-Lu), полученных с использованием механической активации в температурном интервале1200-1670ºC.

Кинетические (ростовые) фазовые переходы типа разупорядочения из флюоритоподобной фазы F* в фазу со структурой разупорядоченного пирохлора, подобные обнаруженным ранее в $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Tm-Lu) (рис.1) и $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln=Sm, Gd) [3] (рис.14), существуют и в гафнатах РЗЭ $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd, Tb). Согласно данным РФА, РСА и ИК-спектроскопии в $Tb_2Hf_2O_{7-\delta}$, $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$ при температуре ~ 1200-1300°C наблюдается полиморфное превращение из флюоритоподобной метастабильной фазы F* в фазу со структурой разупорядоченного пирохлора PII (рис.13). Гафнаты, синтезированные с использованием механической активации, разупорядочены в большей степени, чем титанаты (образующиеся в гафнатах антиструктурные пары стабильны во времени), и области существования фазы со структурой упорядоченного пирохлора P в них не обнаружено. Методом РСА с уточнением по Ритвельду при комнатной температуре установлено, что $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$ со структурой PII содержит 8 % антиструктурных пар $Gd_{Hf}^{\prime}$ $+Hf_{Gd}^{\bullet}$, а в $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$ обнаружено 16 % парных $Eu_{Hf}^{\prime}$ $+Hf_{Eu}^{\bullet}$ дефектов (Табл. 6).

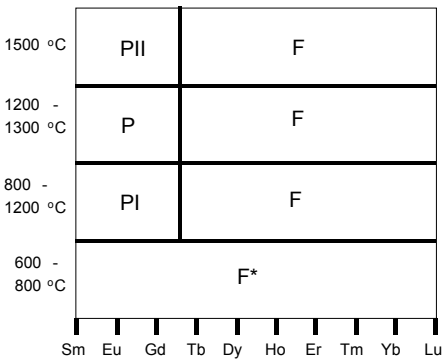

Рис.14. Схема фазовых превращений для соосажденных прекурсоров с соотношением Ln:Zr =1 (Ln= Sm-Lu) в температурном интервале 600-1500ºC (по данным [3, 27]).

Очевидно, что синтез сложных оксидов с использованием механоактивации, наряду с факторами минимальной разницы в радиусах РЗЭ ($RGd^{3+}_{КЧ\ 8}$ = 1.053 Å; $REu^{3+}_{КЧ\ 8}$ = 1.066 Å) и металла IVa подгруппы ($RHf^{4+}_{КЧ\ 6}$ = 0.71 Å) и температуры, способствует стабилизации

структурного беспорядка катионной подрешетки гафнатов. Исключением является $Sm_2Hf_2O_{7-\delta}$, у которого температура разупорядочения находится выше температуры его плавления (Табл. 2) [26]. Для твердого раствора на основе гафната самария - $Sm_2(Hf_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$ образования флюоритоподобной фазы F* не обнаружено, и непосредственно из механически активированного прекурсора при 1200ºС кристаллизуется фаза со структурой пирохлора, в которой отсутствуют дефекты в катионной подрешетке.

Таблица 6. Кристаллографические характеристики и коэффициенты заселенности позиций катионов в $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd; M= Zr, Hf) и твердых растворах на их основе, синтезированных при 1600ºС (данные РСА при комнатной температуре).

Формула	Позиция Ln	Позиция M	a, Å
$Sm_2Zr_2O_{7-\delta}$	0.919Sm+0.081Zr	0.919Zr+0.081Sm	10.5789(3)
$Eu_2Zr_2O_{7-\delta}$	0.95Eu+0.05Zr	0.95Zr+0.05Eu	10.5393(8)
$Gd_2Zr_2O_{7-\delta}$	0.78Gd+0.22Zr	0.78Zr+0.22Gd	10.5169(3)
$Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$	0.92Gd+0.08Hf	0.92Hf+0.08Gd	10.5186(3)
$Eu_2Hf_{1.9}Eu_{0.1}O_{6.95}$	0.84Eu+0.16Hf	0.79Hf+0.21Eu	10.4847(3)
$Sm_2Hf_{1.9}Sm_{0.1}O_{6.95}$	1.00Sm	0.952Hf+0.048Sm	10.573(3)
$Sm_2Zr_{1.9}Sm_{0.1}O_{6.95}$	0.91Sm+0.1Zr	0.86Zr+0.14Sm	10.6005(3)
$Sm_2Zr_{1.71}Sm_{0.29}O_{6.86}$	0.87Sm+0.13Zr	0.73Zr+0.28Sm	10.6376(3)

В температурном интервале 25 - 1200°С подробно изучен механизм образования $Tb_2Hf_2O_{7-\delta}$ из механоактивированной смеси Tb_2O_3+2HfO_2. Согласно РСА гафнат тербия, полученный при 1200°С, имел структуру флюорита, но в ИК-спектрах обнаружены типичные для структуры пирохлора полосы поглощения (360 $см^{-1}$, 580 $см^{-1}$), что свидетельствует о присутствии областей локального упорядочения со структурой пирохлора в матрице флюорита F* ($TbHfO_{4-\delta}$). Аналогичная картина ранее наблюдалось в титанатах тяжелых РЗЭ (рис.1). При более высокой температуре 1670°С образуется $Tb_2Hf_2O_{7-\delta}$ со структурой пирохлора, т.е. области локального упорядочения пирохлора $Tb_2Hf_2O_{7-\delta}$ в этих условиях увеличиваются, и на дифрактограммах появляются сверхструктурные линии пирохлора (111), (311).

Таким образом, в гафнатах $Tb_2Hf_2O_{7-\delta}$, $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$, синтезированных при t≥1200°С из механически активированной смеси оксидов, наблюдаются кинетические (ростовые) переходы типа разупорядочения, приводящие к образованию фаз со структурой пирохлора, содержащей парные антиструктурные дефекты катионной подрешетки и связанные с ними вакансии кислорода – потенциальных кислород-ионных проводников.

Исследование проводимости $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd, Tb; x=0, 0.1)

Приводятся данные по кислород-ионной проводимости твердых растворов гафнатов $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd, Tb; x=0, 0.1), полученных при различных температурах. В этом случае образование разупорядоченных пирохлоров связано с использованием механоактивации на стадии приготовления прекурсоров и воздействием температурного фактора.

Проводимость образцов $Ln_2(Hf_{1.9}Ln_{0.1})O_{6.95}$ (Ln= Sm, Eu), $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, $Tb_2Hf_2O_{7-\delta}$, полученных при 1200, 1600 и 1670°C из механически активированных оксидов и различных по структуре согласно данным РФА и РСА, измерена через декаду частот в интервале от 1 кГЦ до 1МГц. Проводимость $Tb_2Hf_2O_{7-\delta}$, синтезированного при температуре 1200°C, наиболее высокая и составляет 3×10^{-3} См/см при 780°C. Однако, ее характер - смешанный, с преобладанием электронной составляющей, что типично для $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (M= Ti, Zr, Hf), где Ln имеет переменную валентность. Проводимость $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$, $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, полученных при более высокой температуре 1600°C и имеющих структуру разупорядоченного по катионам и анионам пирохлора (Табл. 6), возрастает примерно на порядок по сравнению с флюоритоподобными образцами, синтезированными при 1200°C, и составляет ~ 5.0×10^{-3} См/см для $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$ и 2.5×10^{-3} См/см для $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$ при 780°C (рис.15). Проводимость $Sm_2(Hf_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$, в котором не существует флюоритоподобная фаза со структурой F* при 1200°C, самая низкая ~1.5×10^{-4} См/см при 780°C. В образцах с высокой проводимостью - $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$, количество антиструктурных пар $Ln_{Hf}' + Hf_{Ln}^{\bullet}$ (Ln= Eu, Gd) составляло 8 и 16 мол.%, соответственно, а в $Sm_2(Hf_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$, который показал на порядок меньшую проводимость, антиструктурные пары отсутствовали (Табл. 6). Как правило, также как в титанатах тяжелых РЗЭ и цирконатах середины редкоземельного ряда, образованию высокотемпературной разупорядоченной кислородпроводящей модификации PII в $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd, Tb; x=0, 0.1) предшествует образование флюоритоподобной фазы F*.

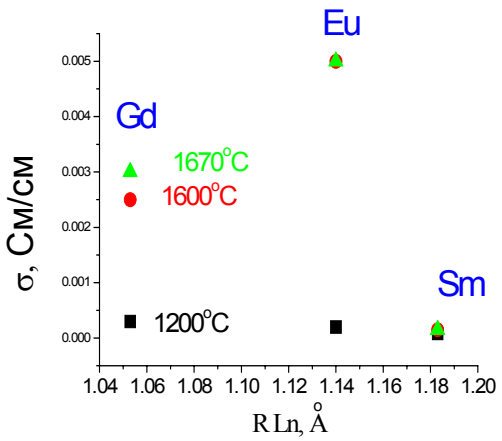

Рис.15. Проводимость при 780ºC для образцов $Sm_2(Hf_{1.9}Sm_{0.1})O_{6..95}$, $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$, $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, синтезированных при различных температурах: 1200, 1600, 1670ºC.

Гафнаты РЗЭ, синтезированные с использованием механической активации исходных оксидов, обладают заметно более высокой проводимостью по сравнению с

образцами, полученными ранее с использованием методов совместного осаждения и традиционного твердофазного синтеза [18, 19]. Так, для $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, полученного ранее в [19], проводимость при 840ºС составляла 8×10^{-4} См/см, тогда как для $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$, синтезированного в настоящей работе, величина проводимости ~ 2.5×10^{-3} См/см при 780ºС. Очевидно, что механическая активация способствует образованию кислородных вакансий и антиструктурных пар в гафнатах согласно ур-ям (1) и (2).

По уточненным Аррениусовским зависимостям объемной и зернограничной проводимости, полученным с использованием метода импеданс-спектроскопии, высокий уровень проводимости в новых твердых электролитах $Eu_2(Hf_{1.9}Eu_{0.1})O_{6.95}$ и $Gd_2Hf_2O_{7-\delta}$ со структурой PII был подтвержден (5×10^{-3} и 2.5×10^{-3} См/см при 780ºС, соответственно).

Полиморфизм и исследование проводимости $Ln_2(Zr_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd)

Обсуждается взаимосвязь состав-структура-кислород-ионная проводимость твердых растворов, принадлежащих области изоморфной смесимости $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ – Ln_2O_3 (Ln= Sm, Eu, Gd). Образование кислородных вакансий происходит в цирконатах $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd) согласно ур-ям (1) и (2) [4, 5], а в твердых растворах замещения $Ln_2(Zr_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd; x=0-0.29) согласно ур-ю (3).

В соответствии с данными РФА $Sm_2(Zr_{2-x}Sm_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.1, 0.16, 0.29, т.е. содержащие 33.3, 35.5, 37, 40 мол.% Sm_2O_3), синтезированные при 1600°С, имеют структуру пирохлора, и параметр элементарной ячейки *a* растет с увеличением концентрации Sm в соответствии с законом Вегарда (Табл. 6).

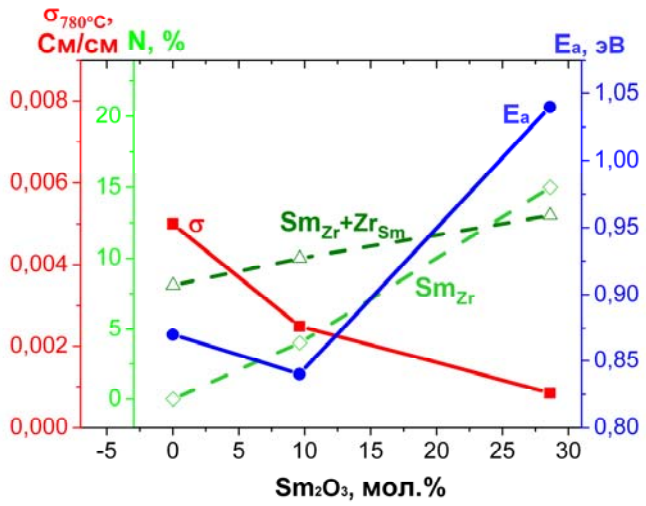

Рис.16. Зависимость проводимости (σ) при 780ºС, энергии активации (E_a), числа парных и непарных антиструктурных дефектов от мол.% Sm_2O_3 для серии $Sm_2(Zr_{2-x}Sm_x)O_{7-\delta}$ (x= 0; 0.1; 0.29) (0 мол.% Sm_2O_3 соответствует $Sm_2Zr_2O_{7-\delta}$ с 33.3 мол.% Sm_2O_3).

На рис. 16 представлена зависимость общей проводимости при 780ºС, энергии активации, числа парных ($Sm_{Zr}^{\prime}$ + $Zr_{Sm}^{\bullet}$) и непарных ($Sm_{Zr}^{\prime}$) антиструктурных дефектов от концентрации Sm_2O_3 для серии $Sm_2(Zr_{2-x}Sm_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.1, 0.29). Отмечено, что с увеличением содержания Sm_2O_3 в ряду твердых растворов происходит снижение общей проводимости, как и для $Yb_2(Ti_{2-}$

$_xYb_x)O_{7-\delta}$ с ростом содержания Yb_2O_3 (рис.7). Оценка проводимости для $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Gd) показала, что максимальными значениями отличаются $Gd_2Zr_2O_{7-\delta}$ и $Eu_2Zr_2O_{7-\delta}$, в которых обнаружено 22 и 5% антиструктурных пар $Ln_{Zr}' + Zr_{Ln}^{\bullet}$, соответственно (Табл. 6). Несколько меньшую проводимость показал $Sm_2Zr_2O_{7-\delta}$ с количеством антиструктурных пар $Sm_{Zr}' + Zr_{Sm}^{\bullet}$ ~ 8.1%.

Тенденция к разупорядочению фаз со структурой пирохлора с уменьшением ионного радиуса РЗЭ от Sm к Eu и Gd усиливается ($R_{Sm}^{3+} > R_{Eu}^{3+} > R_{Gd}^{3+}$) и наиболее выражена для $Gd_2(Zr_{2-x}Gd_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.1, 0.16). В отличие от $Ln_2(Zr_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu; x= 0-0.16), на дифрактограммах которых присутствуют выраженные сверхструктурные линии пирохлора, в образцах $Gd_2(Zr_{1.84}Gd_{0.16})O_{6.92}$ обнаружены в основном дифракционные линии флюорита, а из отражений, принадлежащих структуре пирохлора - только очень слабые линии (111) и (311). Таким образом, в отличие от $Sm_2(Zr_{2-x}Sm_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.1, 0.16, 0.29), которые обладают структурой пирохлора во всем диапазоне концентраций вплоть до 40 мол.% Sm_2O_3, у $Gd_2(Zr_{2-x}Gd_x)O_{7-\delta}$ (x= 0, 0.1, 0.16) переход от структуры пирохлора (составы с x=0, 0.1) к флюоритоподобной структуре (состав с x=0.16) более выражен. Такой результат вполне объясним, поскольку известно, что размер областей локального упорядочения пирохлора в цирконатах снижается с уменьшением радиуса РЗЭ от самария к гадолинию [1, 16], и происходит морфотропный переход - цирконаты первой половины ряда $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Gd) имеют структуру пирохлора, а цирконаты второй половины ряда РЗЭ $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln=Tb-Lu) - структуру флюорита.

По мере уменьшения среднего ионного радиуса атома в Ln позиции от Sm до Gd в ряду $Ln_2(Zr_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Gd; x=0-0.16) для всех изученных составов проявляется тенденция к росту проводимости. Максимальная ионная проводимость $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln=Sm-Gd) обусловлена собственным катионным и анионным разупорядочением структуры пирохлора, что в данном случае связано с выраженным ионным характером связи Zr-O [30, 31]. При этом $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Gd) содержит оптимальное количество парных антиструктурных дефектов Ln_{Zr}' и $Zr_{Ln}^{\bullet}$ (~5-22 ат.%) (Табл. 6), которые, в свою очередь, связаны с кислородным транспортом [4, 5]. Образцы $Ln_2(Zr_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd; x=0, 0.1) с высокой ионной проводимостью имеют структуру разупорядоченного по катионам и анионам пирохлора. $Ln_2(Zr_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm, Eu, Gd; x=0.16-0.29), которые находятся непосредственно на границе области изоморфной смесимости $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ – Ln_2O_3 (Ln= Sm, Eu, Gd) при высокой концентрации x=0.16-0.29, и по структуре близки к флюориту (Fm-3m), обладают более низкой проводимостью. Таким образом, как и в случае титанатов РЗЭ, высокой ионной проводимостью отличаются

цирконаты РЗЭ с меньшим ионным радиусом $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln=Eu, Gd) с соотношением Ln:Zr ~ 1.

V. Современное состояние проблемы кислород-ионной проводимости в семействе редкоземельных пирохлоров

<u>В пятой главе</u> проведено обобщение данных по кислород-ионной проводимости в семействе редкоземельных пирохлоров с учетом результатов настоящего исследования и обсуждаются некоторые структурные аспекты кислород-ионной проводимости пирохлороподобных $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0, 0.1).

Аррениусовские зависимости проводимости известных ионных (катионных и анионных) проводников с учетом данных для лучшего кислород-ионного проводника среди пирохлоров $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$, синтезированного в настоящей работе, приведены на рис.17 [32].

Проведенные ранее исследования [4, 5, 7, 8] показали, что высокотемпературная кислород-ионная проводимость некоторых соединений и твердых растворов со структурой пирохлора определяется, в первую очередь, возможностью образования в структуре достаточного количества кислородных вакансий, через которые осуществляется прыжковый механизм проводимости при повышении температуры, и наличием высокоподвижных анионов кислорода, движение которых обеспечивает перенос кислорода в структуре. Установлено, что образованию кислородных вакансий в ранее изученных пирохлорах $R_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_{7-\delta}$ (R= Y, Gd) и $(Yb_{1-x}Sc_x)Ti_2O_{7-\delta}$ [4, 5, 8] способствуют, в основном, два фактора. Первый - близость средних ионных радиусов атомов в позиции лантаноида и в позиции металла IVa подгруппы Периодической системы, и второй - температура. Показано, что в структуре пирохлора $Ln_2M_2O_{7-\delta}$

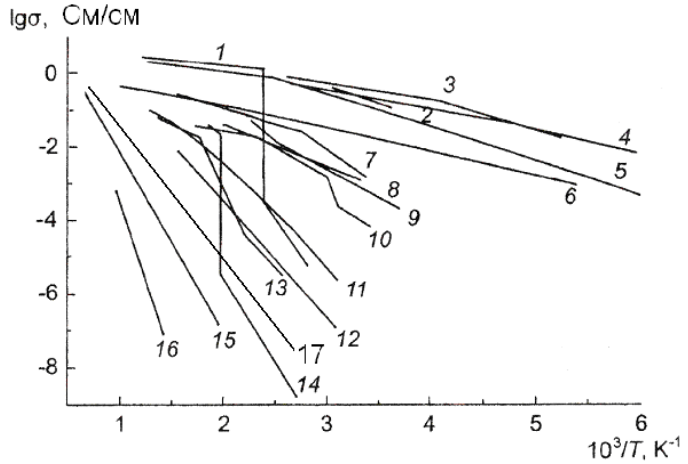

Рис.17. Температурные зависимости проводимости суперионных проводников [32]. 1 – AgI, 2 – $H_3Mo_{12}PO_{40}$, 3 - $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$, 4 – $RbAg_4I_5$, 5 – Na-β''-Al_2O_3, 6 - Na-β-Al_2O_3, 7- $PbSnF_4$, 8 – Li_3N, 9 – Nasicon, 10 – $Na_3Sc_2(PO_4)_3$, 11 – Lisicon, 12 – $Sr_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$, 13 - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, 14 – CsH_2PO_4, 15 – $(ZrO_2)_{0.85}(Y_2O_3)_{0.15}$, 16 – CaF_2, 17- $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$ (настоящая работа).

возникновение антиструктурных дефектов в катионной подрешетке способствует появлению дополнительных вакансий кислорода O2 в позиции 48f [4, 5]. Поиск новых твердых электролитов предлагалось проводить среди соединений со структурой пирохлора с преимущественно ионным характером связи M-O (M=Ti, Zr, Hf), т.е. в основном среди цирконатов РЗЭ, поскольку ионный характер связи усиливается в направлении Sn^{4+}-O, Ti^{4+}-O, Hf^{4+}-O, Zr^{4+}-O [30, 31]. Анализ результатов систематического исследования ионной проводимости в $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0, 0.1), проведенный в настоящей работе, показывает, что ситуация более сложная. Сравнивая величины ионной проводимости изученных пирохлоров при 800ºC (рис.18, 19), можно сделать вывод о максимальной проводимости титаната иттербия $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$ среди всех исследованных соединений и твердых растворов $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0, 0.1). Поскольку измерения проводили в одном и том же температурном интервале 300-950ºC, то способность к образованию вакансий кислорода определялась индивидуальными кристаллическими свойствами соединений и твердых растворов $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.67), а именно: близостью ионных радиусов лантаноида и металла IVa подгруппы и степенью ковалентности связи металл IVa подгруппы-кислород. При этом разница в ионных радиусах катионов для $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$ - наибольшая по сравнению с высокопроводящими

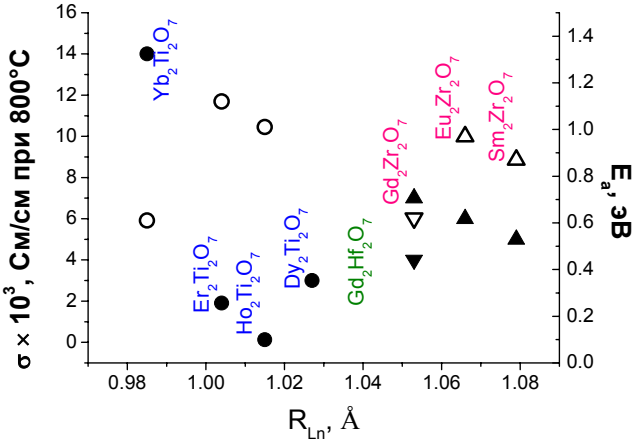

Рис.18. Зависимость величины ионной проводимости (темные символы) и энергии активации (светлые символы) от радиуса лантаноида для $Ln_2M_2O_7$ (Ln= Sm-Yb; M= Ti, Zr, Hf).

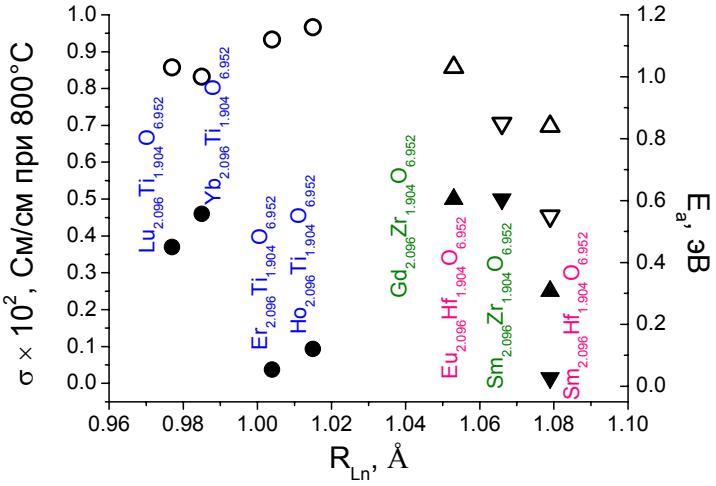

Рис. 19. Зависимость величины ионной проводимости (темные символы) и энергии активации (светлые символы) от радиуса лантаноида для твердых растворов $Ln_2(M_{1.9}Ln_{0.1})O_{6.95}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf).

$Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd; M= Zr, Hf), а степень ковалентности связи Ti - O является самой высокой среди M - O (M= Ti, Zr, Hf) в $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0, 0.1).

Размеры каналов проводимости обычно определяются межатомными расстояниями и размерами катионов металлов в структуре сложных кислородпроводящих оксидов. Например, в перовскитах ABO_3 с увеличением ионного радиуса катионов размер каналов проводимости увеличивается [33]. Для пирохлоров реализуется иная ситуация. Максимальную проводимость показывают соединения $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln=Yb, Lu, M=Ti), $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd; M=Zr, Hf) (рис. 18). Для титанатов тяжелых РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Yb, Lu) с высокой степенью ковалентности связи Ti-O наибольшее значение имеет геометрический фактор, а именно близость ионных радиусов ионов РЗЭ и титана и легкость образования антиструктурных пар. Образование антиструктурных дефектов в катионной подрешетке титанатов тяжелых редкоземельных элементов $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Yb, Lu) приводит к тому, что в гексагональной пустоте структуры пирохлора оказывается Ti^{4+} в нетипичном для него окружении с координационным числом КЧ = 8. При этом Ti^{4+} сдвигается из центральной позиции так, чтобы сохранить в ближайшем окружении 6 соседних ионов (типичное КЧ Ti^{4+}=6), в результате чего размер канала проводимости увеличивается. Похожую ситуацию наблюдали в так называемых “смещенно-перемещенных” титанатах со структурой пирохлора в [34-36]. Можно предположить, что в титанатах тяжелых РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Yb, Lu) с преимущественно ковалентным характером связи ионов кислорода и металла IVa подгруппы, в которых легко образуются антиструктурные пары, параметры ионного переноса определяются, в основном, соотношением размеров подвижного иона кислорода и каналов проводимости. Для остальных титанатов $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Gd-Tm) проводимость уменьшается с увеличением ΔR и достигает минимума у $Gd_2Ti_2O_{7-\delta}$ [13] и $Sm_2Ti_2O_{7-\delta}$ (исключением является титанат диспрозия). В то же время, для цирконатов лантаноидов (связь Zr-O носит ионный характер) параметры ионного переноса зависят от энергии самой химической связи Zr-O, и роль геометрического фактора менее существенна. Так, в ряде последних работ показано, что ионная проводимость в ряду цирконатов возрастает с увеличением разницы между ионными радиусами лантаноида и металла IVa подгруппы Периодической системы [37, 38].

Следует обратить внимание на различающуюся на порядок ионную проводимость $Sm_2(Zr_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$ (2.3×10^{-3} См/см при 780ºС) и $Sm_2(Hf_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$ (1.5×10^{-4} См/см при 780ºС) (рис.19). В случае аналогичных твердых растворов европия и гадолиния значения ионной проводимости цирконатов и гафнатов близки. Причина этих различий

заключается, по-видимому, в совокупности влияния 2-х факторов: 1) значительное возрастание ковалентности связи Hf-O по сравнению с Zr-O и 2) возрастание роли геометрического фактора - разница в ионных радиусах Sm^{3+} и Hf^{4+} более существенна по сравнению с разницей в радиусах Eu^{3+} и Hf^{4+} и Gd^{3+} и Hf^{4+}, что препятствует образованию антиструктурных пар и связанных с ними кислородных вакансий в $Sm_2(Hf_{1.9}Sm_{0.1})O_{6.95}$.

Таким образом, на величину кислород-ионной проводимости пирохлоров $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) влияют два основных фактора: геометрический и энергетический. К первому относятся антиструктурные дефекты катионной подрешетки и вакансии кислорода, возможность образования которых определяется близостью размеров ионных радиусов катионов, а ко второму – степень ковалентности связи металл IVa подгруппы-кислород. Роль геометрического фактора возрастает по мере увеличения степени ковалентности связи подвижного аниона кислорода и катиона металла IVa подгруппы - M-O (M= Ti, Zr, Hf) в цепочках кислородных октаэдров MO_6 (M= Ti, Zr, Hf), являющихся основным структурным мотивом в пирохлоре.

Заключение

<u>В заключении</u> обсуждаются основные закономерности, связанные с изменением величины кислород-ионной проводимости в соединениях переменного состава $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.67) со структурой пирохлора.

Анализ значений кислород-ионной проводимости множества пирохлоров, полученных в системах Ln_2O_3-MO_2 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf), показал, что высокая кислород-ионная проводимость соединений и твердых растворов $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.29) со структурой пирохлора связана с термодинамическими фазовыми переходами типа порядок-беспорядок или кинетическими (ростовыми) фазовыми переходами, в результате которых образуется пирохлороподобная фаза с разупорядоченной катионной и анионной подрешеткой (антиструктурные дефекты и вакансии кислорода). Дальнейшее повышение температуры синтеза $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Tb; M= Zr, Hf) приводило к образованию дефектных флюоритов F*, проводимость которых существенно ниже, чем у разупорядоченных пирохлоров [2]. Для пирохлороподобных твердых растворов $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; $0<x<0.29$), кислородпроводящая фаза существует в более широком интервале температуре, чем для соединений $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf). Впервые установлено, что номинально стехиометрические титанаты $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu) и гафнаты $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd) являются собственными ионными проводниками, также как цирконаты $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Gd).

В области изоморфной смесимости $Ln_2M_2O_{7-\delta}$-Ln_2O_3 (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) твердые растворы со структурой дефектного флюорита с высокими значениями x -$Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0.29-0.67) в большинстве случаев обладали на порядок меньшей проводимостью, чем пирохлороподобные $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.1). Таким образом, установлено, что образование кислородпроводящих фаз с высокой проводимостью в этих системах происходит в результате фазовых переходов порядок-беспорядок пирохлор P – разупорядоченный пирохлор PII, тогда как флюоритоподобные твердые растворы $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; $0.29<x\leq0.67$) в изученных системах проводят на порядок хуже, чем пирохлороподобные $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.1). Максимальная кислород-ионная проводимость среди всех исследованных соединений и твердых растворов $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf; x=0-0.81) обнаружена в титанате иттербия $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$ (1.4×10^{-2} См/см при 800ºС) и твердых растворах на его основе $Yb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-\delta}$ ($0<x\leq0.1$) (~ 5×10^{-3} См/см при 800ºС), $(Yb_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_7$ (x=0.05, 0.1) (до 4×10^{-2} См/см при 800ºС).

Цитированная литература

1. Michel, D. Etude de la transformation ordre-desordre de la structure fluorite a la structure pyrochlore pour des phases (1-x) $ZrO_{2-x}Ln_2O_3$ / D. Michel, M. Perez Y Jorba, R. Collongues // Mat. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 1457-1468.

2. van Dijk, T. Electrical Conductivity of Fluorite and Pyrochlore $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ (Ln= Gd, Nd) Solid Solution / T. van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 58. P. 115-125.

3. Фомина, Л.Н. Механизм образования соединений $Sm_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора / Л.Н. Фомина, С.Ф. Пальгуев // Журнал неорган. Химии. 1977. Т. 22. С. 326-330.

4. Fast-Ion Conducting $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ Pyrochlores:Neutron Rietveld Analysis of Disorder Induced by Zr Substitution / C. Heremans, B.J. Wuensch, J.K. Stalik, E.P. Prince // Solid State Chem. 1995. Vol. 117. P. 108-121.

5. Wilde, R.J. Defect and diffusion in pyrochlore structural oxides / R.J. Wilde, C.R.A. Catlow // Solid State Ionics. 1998. Vol. 112. P. 173-183.

6. van Dijk, M.P. Oxygen ion and mixed conductivity compounds with the fluorite and pyrochlore structure / M.P. van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burggraaf // Solid State Ionics. 1983. Vol. 9/10. P. 913-919.

7. Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature / B.J. Wuensch, K.W. Eberman, C. Heremans, E. M. Ku, P. Onnerud, E.M.E. Yeo, S. Haile, J. K. Stalik, J.D. Jorgensen // Solid State Ionics. 2000. Vol. 129. P. 111-133.

8. Eberman, K.W. Order-disorder transformations induced by composition and temperature change in $(Sc_zYb_{1-z})_2Ti_2O_7$ pyrochlores, prospective fuel cell materials / K.W. Eberman, B.J. Wuensch, J.D. Jorgensen // Solid State Ionics. 2002. Vol. 148. P. 521-526.

9. Pressure-induced structural transitions in Tb-pyrochlore oxides / R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M. F. Nicol, K.C. Kam, A.K. Cheetham, J.S. Gardner // Appl. Physics Letters. 2006. Vol. 88. P. 031903.

10. Zhang, F.X. Structural changes and pressure-induced amorphization in rare earth titanates $RE_2Ti_2O_7$ (RE:Gd, Sm) with pyrochlore structure / F.X. Zhang, S.K. Saxena // Chem. Physics Letters. 2005. Vol. 413. P. 248-251.

11. Heavy-ion irradiation effects in $Gd_2(Ti_{2-x}Zr_x)O_7$ pyrochlores / B.D. Begg, N.J. Hess, D.E. McCready, S. Thevuthasan, W.J. Weber // J. of Nuclear Mater. 2001. Vol. 289. P. 188-193.

12. Ion Irradiation Effects for Two Pyrochlore Compositions: $Gd_2Ti_2O_7$ and $Gd_2Zr_2O_7$ / S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, K.V. Govindan Kutty // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. Vol. 540. P. 355-360.

13. Kramer, S.A. A novel titanate-based oxygen ion conductor: $Gd_2Ti_2O_7$ / S.A. Kramer, H.L. Tuller // Solid State Ionics. 1995. Vol. 82. P. 15-23.

14. Moon, P.K. Ionic conductivity in the $Gd_2Ti_2O_7$-$Gd_2Zr_2O_7$ System / P.K. Moon, H.L. Tuller // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28-30. P. 470-474.

15. Штукенберг, А.Г. Кинетическое упорядочение и ростовая диссимметризация кристаллических твердых растворов / А.Г. Штукенберг, Ю.О. Пунин, О.В. Франк-Каменецкая // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1212-1234.

16. van Dijk, M.P. Pyrochlore Microdomain Formation in Fluorite Oxides / M.P. van Dijk, F.C. Mijlhoff, A.J. Burgraaf // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 62. P. 377-385.

17. Electrical Conductivity of the system Y_2O_3-TiO_2 / K. Uematsu, K. Shinozaki, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato // J. Am. Cer. Soc. 1979. Vol. 62. № ¾. P. 219-221.

18. Волченкова, З.С. Электропроводность и числа переноса в образцах системы HfO_2-Gd_2O_3 / З.С. Волченкова, Д.С. Зубанкова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 7. С. 1175-1179.

19. Kiruthika, G.V.M. Effect of aliovalent ion substitution on the oxide ion conductivity in rare-earth pyrohafnates $RE_{2-x}Sr_xHf_2O_{7-\delta}$ and $RE_2Hf_{2-x}Al_x O_{7-\delta}$ (RE=Gd and Nd; x=0, 0.1 and 0.2) /

G.V.M. Kiruthika, K.V. Govindan Kutty, U.V. Varadarju // Solid State Ionics. 1998. Vol. 110. P. 335-340.

20. Brixner, L.H. Preparation and Properties of the $Ln_2Ti_2O_7$-Type Rare Earth Titanates / L.H. Brixner // Inorg.Chem. 1964. Vol. 3. P. 1065-1069.

21. Uehara, T. Stability and antiphase domain structure of the pyrochlore solid solution in the ZrO_2-Gd_2O_3 system / T. Uehara, K. Koto, F. Kanamaru // Solid State Ionics. 1987. Vol. 23. P. 137-143.

22. Ubic, R. Oxide ion disorder in $Nd_2Hf_2O_7$ / R. Ubic, I. Abrahams, Y. Hu // J. Am. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91. P. 235-239.

23. Izumi, F. The Rietveld method. / F. Izumi. Yong., R. A., Ed., Oxford : Oxford University Press., 1993.

24. Rodriguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // Physica B. 1993. Vol. 192. P. 55-69.

25. Арсентьев, П.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты / П.А. Арсентьев [и др.]. - М. : Изд.-во Наука, 1985. 261 с.

26. Шевченко, А.В. Системы HfO_2 с оксидами самария, гадолиния, тербия и диспрозия при высоких температурах / А.В. Шевченко, Л.М. Лопато, Л.В. Назаренко // Известия АНССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. С. 1862-1866.

27. Комисарова, Л.Н. Соединения редкоземельных элементов Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / Л.Н. Комиссарова [и др.]. - М. : Наука, 1984. 235 с.

28. Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969. B 25. P. 925-946.

29. Long- and short-range order in stuffed titanates pyrochlores / G.C. Lau, T.M. McQueen, Q. Huang, H.W. Zandbergen, R.J. Cava // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 45-50.

30. Pruneda, M. First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores / M. Pruneda, E. Artacho // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 085107.

31. Panero, W.R. First-prciples calculation of defect-formation energies in the $Y_2(Ti, Sn, Zr)_2O_7$ pyrochlore / W.R. Panero, L. Stixrude, R.C. Ewing // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 054110.

32. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. СПб: Изд-во Санкт-Петербургский Университет, 2000. Т. 1. 408 с.

33. Альмухаметов, Р.Ф. Кристаллические особенности быстрого ионного переноса в твеордых электролитах со структурой перовскита / Р.Ф. Альмухаметов, Р.А. Якшибаев, А.Р. Абдуллин // Сборник трудов 10-ого Международного Симпозиум “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”. Ростов на Дону: Изд-во РГПУ, 2007. С. 23-26.

34. Nguyen, B. Relaxor dielectric properties of a $(Ca_{1.5}Ti_{0.5})(NbTi)O_7$ “ misplaced-displacive” cubic pyrochlore synthesized via metallorganic decomposition / B. Nguyen, Y. Liu, R.L. Wither // Solid State Commun. 2008. Vol. 145. P. 72-76.
35. Pyrochlore formation, phase relations, and properties in the $CaO-TiO_2$- $(Nb,Ta)_2O_5$ system / R.S. Roth, T.A. Vanderah, P. Bordet, I.E. Grey, W.G. Mumme, L. Cai, J.C. Nino // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 406-414.
36. Pyrochlore type semiconducting ceramic oxides in Ca-Ce-Ti-M-O system (M= Nb or Ta) – Structure, microstructure and electrical properties / M. Deepa, P. Prabhakar Rao, A.N. Radhakrishnan, K.S. Sibi, P.Koshy // Mater. Res. Bull. 2009. Vol. 44. P. 1481-1488.
37. The effect homovalent A-site substitution on the ionic conductivity of pyrochlore-type $Gd_2Zr_2O_7$ / J.A. Diaz-Guillen, A.F. Fuentes, M.R. Diaz-Guillen, J.M. Almanza, J. Santamaria, C. Leon // J. Power Sourses. 2009. Vol. 186. P. 349-352.
38. Electrical conductivity anomaly around fluorite-pyrochlore phase boundary / H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, K. Nomura // Solid State Ionics. 2003. Vol. 158. P. 359-365.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые получены новые кислород-ионные проводники со структурой дефектного пирохлора - титанаты РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu) и гафнаты РЗЭ $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd) и твердые растворы на их основе. Для создания дефектных (разупорядоченных) пирохлоров использованы методы синтеза, способствующие стабилизации разупорядоченной структуры пирохлора; отжиг прекурсоров в широком температурном интервале, позволяющий контролируемо изменять концентрацию дефектов в структуре; изовалентное и гетеровалентное замещение в Ln^{3+} и M^{4+} позиции титанатов и гафнатов РЗЭ ($Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu), $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln=Eu, Gd)).

2. Показано, что для получения дефектных пирохлоров, обладающих кислород-ионной проводимостью, важную роль играют методы синтеза прекурсоров (механоактивация и соосаждение). Указанные методы способствуют стабилизации разупорядоченных состояний (дефекты катионной и кислородной подрешеток) в кубических сложных оксидах. Отжиг рентгеноаморфных прекурсоров, полученных соосаждением и механоактивацией в широком температурном интервале 25-1670ºС, позволяет получать пирохлоры с разной степенью порядка. Механоактивация исходных оксидов оказалась наиболее эффективна для получения разупорядоченных пирохлоров $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Hf) с высокой степенью ковалентности связи M-O (M= Ti, Hf). Так, впервые получены гафнаты РЗЭ $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd; x=0, 0.1) с кислород-ионной

проводимостью (до 5×10^{-3} См/см при 780ºС), близкой к проводимости высокопроводящих цирконатов.

3. Впервые изучены особенности фазообразования и полиморфизма в соединениях переменного состава $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf; x=0, 0.1).

- Для большинства титанатов и цирконатов РЗЭ со структурой пирохлора при их синтезе из соосажденных прекурсоров реализуется кинетический (ростовой) фазовый переход типа разупорядочения F*→PI→P (флюоритоподобная фаза-низкотемпературный разупорядоченный пирохлор-упорядоченный пирохлор). Температура кинетического (ростового) перехода для них составляет 700-800ºС.

Для гафнатов РЗЭ $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd; x=0, 0.1), синтезированных с использованием механической активации в интервале 25-1670ºС область существования фазы со структурой упорядоченного пирохлора P не обнаружена, и кинетический (ростовой) переход F*→ PII (флюоритоподобная фаза-высокотемпературный разупорядоченный пирохлор) происходит при температурах выше 1200ºС.

- Для всего семейства пирохлоров РЗЭ $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf; x=0, 0.1) установлены термодинамические фазовые переходы типа порядок-беспорядок P→PII (упорядоченный пирохлор - высокотемпературный разупорядоченный пирохлор), в результате которых образуется кислород-проводящая модификация со структурой PII. Фаза со структурой PII сохраняется в метастабильном состоянии при комнатной температуре. Температура перехода составляет 1400-2400ºС, в зависимости от системы.

Показано, что упорядоченные пирохлоры $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu) испытывают фазовый переход типа порядок-беспорядок P→PII до температуры плавления. Температура фазового перехода приближается к температуре плавления в ряду титанатов $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu) с уменьшением ионного радиуса РЗЭ.

4. Новые твердые электролиты - титанаты РЗЭ $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln= Dy-Lu) и гафнаты РЗЭ $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln= Eu, Gd) являются собственными ионными проводниками при повышенных температурах, как и ранее известные кислородпроводящие цирконаты РЗЭ $Ln_2Zr_2O_{7-\delta}$ (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd).

5. Благодаря синтезу твердых растворов замещения на основе новых собственных кислород-ионных проводников титанатов и гафнатов РЗЭ ($Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) и $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln=Eu, Gd)) значительно расширен круг высокотемпературных кислород-ионных проводников. Исследовано 26 систем, синтезировано около пятидесяти новых твердых электролитов семейства редкоземельных пирохлоров. В результате гетеровалентного и изовалентного замещения в Ln^{3+}и M^{4+} позиции структуры пирохлоров $Ln_2Ti_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu) и $Ln_2Hf_2O_{7-\delta}$ (Ln=Eu, Gd) синтезированы новые суперионики со

структурой пирохлора - $(Ln_{1-x}A_x)_2(Ti_{1-y}B_y)_2O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu, A=Sc, Ca, Sr, Mg, Zn; B= In, Ga; x=0-0.1; y=0-0.2), $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Dy-Lu, x=0-0.67), $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln=Eu, Gd; x= 0; 0.1) - с уровнем проводимости, близким к проводимости известного твердого электролита ZrO_2 (9 мол.% Y_2O_3) на воздухе ~ 1×10^{-3} - 1×10^{-2} См/см при 750ºС. Получен твердый раствор $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.95}$, имеющий максимальное значение проводимости среди всех известных пирохлоров ~2×10^{-2} См/см при 750ºС.

6. Подтвержден вакансионный механизм кислородного транспорта в новых ионных проводниках $(Yb_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (x=0, 0.05, 0.1). При исследовании твердых растворов замещения $(Yb_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ (x= 0.05, 0.1) методом дифракции нейтронов обнаружено появление дополнительных вакансий кислорода в позициях структуры пирохлора 48f и 8b, являющихся основными для кислород-ионного переноса.

7. Показано, что фазы со структурой дефектного флюорита F*, образующиеся при высоких концентрациях Ln_2O_3 в $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Gd, Er-Lu; M=Ti, Zr, Hf; x=0.29-0.67) как и фазы со структурой дефектного флюорита F*, образующиеся в области сверхвысоких температур t>> 1670ºС в цирконатах и гафнатах РЗЭ $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Tb; M= Zr, Hf; x=0, 0.1), имеют более низкую проводимость, чем дефектные пирохлоры $Ln_2M_2O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf).

8. На основе полученных в настоящей работе данных показано, что максимальную проводимость среди соединений со структурой пирохлора демонстрирует соединение с выраженным ковалентным характером связи M-O и Ln-O – $Yb_2Ti_2O_{7-\delta}$. Таким образом, установлено, что именно степень ковалентности химической связи подвижных ионов кислорода и металла M-O (M= Ti, Zr, Hf) влияет на величину кислород-ионной проводимости соединений и твердых растворов $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf; x=0-0.67). Близость ионных радиусов катионов РЗЭ и металлов IVa подгруппы Периодической системы способствует образованию антиструктурных дефектов катионной подрешетки и вакансий кислорода в анионной. Значимость этого фактора возрастает при увеличении степени ковалентности связи подвижного аниона кислорода и катиона металла IVa подгруппы - M-O (M=Ti, Zr, Hf).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Особенности криохимического метода синтеза титанатов редкоземельных элементов / Л.Г. Мамсурова, В.П. Шабатин, А.В. Шляхтина, Л.Г. Щербакова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25 С. 637-641.

2. Влияние дефектов и микронапряжений на свойства ВТСП – керамики $YBa_2Cu_3O_x$ / Шляхтина А.В., Колбанев И.В., Щербакова Л.Г., Олейников Н.Н. // Материаловедение. 1998. Т. 10. С. 24-27.

3. Механизм образования титанатов редкоземельных элементов с использованием метода механической активации / А.В. Шляхтина, И.В. Колбанев, Л.Г. Щербакова, Н.А. Минаева // Химическая физика. 2001. Т. 20. С. 94-97.

4. Эволюция структуры $YBa_2Cu_3O_x$ в процессе синтеза с использованием механической активации / Шляхтина А.В., Щербакова Л.Г., Колбанев И.В., Кнотько А.В. // Материаловедение. 2002. Т. 8. С. 2-6.

5. Шляхтина, А.В. Структурные переходы порядок-беспорядок в $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Lu, Gd) / А.В. Шляхтина, Л.Г. Щербакова, А.В. Кнотько // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 520-525.

6. Shlyakhtina, A.V. Studies of new order-disorder structural transitions in $Ln_2M_2O_7$ (Ln = Lu, Gd; M = Ti) / A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.V. Knotko // Ferroelectrics. 2003. Vol. 294. P. 175-190.

7. Mechanically-Activated Synthesis and Mixed Conductivity of $TbMO_{4-\delta}$ (M = Zr, Hf) Ceramics / E.V. Tsipis, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, I.V. Kolbanev, V.V. Kharton, N.P. Vyshatko, J. R. Frade // Journal of Electroceramics. 2003. Vol. 10. P. 153-164.

8. Шляхтина, А.В. Исследование фазовых превращений порядок-беспорядок в соединениях $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Lu, Yb, Tm, Gd) / А.В. Шляхтина, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2004. Т.40. С. 59-65.

9. Study of the fluorite-pyrochlore-fluorite phase transitions in $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Lu, Yb, Tm) / A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.V. Knotko, A.V. Steblevskii // Journal of Solid State Electrochemistry. 2004. Vol. 8/9. P. 661-666.

10. Высокотемпературный переход в $Tm_2Ti_2O_7$ / А.В. Шляхтина, А.В. Кнотько, Л.Л. Ларина, С.А. Боричев, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. С. 1495-1500.

11. Новые ионные проводники $Ln_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln = Dy-Lu, x = 0.132) / А.В. Шляхтина, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. С. 1501-1504.

12. Ионная проводимость в системе Lu_2O_3–TiO_2 / А.В. Шляхтина, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, А.В. Кнотько, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 324-331.

13. Влияние дефектов структуры на электропроводность $(Yb_{1-x}Sc_x)_2Ti_2O_7$ (x=0, 0.09, 0.3) / А.В. Шляхтина, А.В. Кнотько, М.В. Богуславский, С.Ю. Стефанович, И.В. Колбанев, Д.В. Перышков, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 479-484.

14. Шляхтина, А.В. Ионная проводимость высокотемпературной модификации $Lu_2Ti_2O_7$ / А.В. Шляхтина, А.Е. Укше, Л.Г. Щербакова // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 298-303.
15. Synthesis and conductivity of $Yb_2Ti_2O_7$ nanoceramics / A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P. 1653-1656.
16. Effect of the synthesis procedure, doping and non-stoichiometry on the order-disorder transformation in $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln=Tm-Lu) oxygen-ion conductors / A.V. Shlyakhtina, A.V. Knotko, M.V. Boguslavskii, S.Yu. Stefanovich, D.V. Peryshkov, I.V. Kolbanev, L.G. Shcherbakova // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P. 2297-2304.
17. Ионная проводимость твердых растворов $Ln_{2+x}Zr_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln=Sm-Gd) / А.В. Шляхтина, И.В. Колбанев, А.В. Кнотко, М.В. Богуславский, С.Ю. Стефанович, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 975-984.
18. Ionic and electronic conductivity of $Yb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ materials / J.C.C. Abrantes, A. Levchenko, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.L. Horovistiz, D.P. Fagg, J.R. Frade // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1785-1788.
19. New Oxide-Ion Conductors $Ln_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln=Dy-Lu, x=0.096) / A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, A.V. Levchenko, S.Yu. Stefanovich, A.V. Knotko, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova // Materials Science Forum. 2006. Vols. 514-516. P. 422-426.
20. Microstructure and Electrical Conductivity of $Yb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ / A. Levchenko, J.C.C. Abrantes, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, A.L. Horovistiz, J.R. Frade // Materials Science Forum. 2006. Vols. 514-516. P. 417-421.
21. Synthesis and electrical transport of $Lu_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ oxide-ion conductors / A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, A.V. Levchenko, A.V. Knotko, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1149-1155.
22. Особенности структуры и электропроводность $Ln_{2+x}Hf_{2-x}O_{7-x/2}$ (Ln=Sm-Gd, x=0, 0.096) / А.В. Шляхтина, М.В. Богуславский, С.Ю. Стефанович, И.В. Колбанев, А.В. Кнотько, О.К. Карягина, С.А. Борисов, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. С. 579-586.
23. Влияние гетеровалентного замещения на электропроводность $(Yb_{1-x}M_x)Ti_2O_7$ (M-Ca, Ba; x=0, 0.05, 0.1) / А.В. Шляхтина, И.В. Колбанев, А.В. Кнотько, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. С. 587-590.
24. Effect of non-stoichiometry and synthesis temperature on the structure and conductivity of $Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-x/2}$(Ln= Sm-Gd; M= Zr, Hf; x=0-0.286) / A.V. Shlyakhtina, A.V. Knotko, M.V. Boguslavskii, S.Yu. Stefanovich, I.V. Kolbanev, L.L. Larina, L.G. Shcherbakova // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178. P. 59-66.

25. Order-Disorder Phase Transitions and High Temperature Oxide Ion Conductivity of $Er_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ (x=0, 0.096) / A.V. Shlyakhtina, A.V. Levchenko, J.C.C. Abrantes, V.Yu. Bychkov, V.N. Korchak, V.A. Rassulov, L.L. Larina, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova // Materials Research Bulletin. 2007. Vol. 42. P. 742-752.

26. Синтез и высокотемпературная проводимость $Ln_2Ti_2O_7$ и $LnYTi_2O_7$ (Ln= Dy, Ho) / А.В. Шляхтина, С.Н. Саввин, А.В. Левченко, И.В. Колбанев, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. С. 354-359.

27. Effect of the Ca-doping on the Electrical Conductivity of Oxide Ion Conductor $Yb_2Ti_2O_7$ / A.V. Shlyakhtina, Petra Fedtke, Andreas Busch, I.V. Kolbanev, Torsten Barfels, Marion Wienecke, A.E. Sokolov, V.I. Ulianov, V.A Trounov., L.G. Shcherbakova // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 1004-1009.

28. Heavily Doped Oxygen-ion Conducting $Ln_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-\delta}$ (Ln= Ho-Lu; x=0.44-0.81) pyrochlores: Crystal Structure, Microstructure and Electrical Conductivity / A.V. Shlyakhtina, S.N. Savvin, A.V. Levchenko, M.V. Boguslavskii, L.G. Shcherbakova // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 985-991.

29. Исследование эволюции кристаллической структуры кислородпроводящих твердых растворов $(Yb_{1-x}Ca_x)_2Ti_2O_7$ (x= 0, 0.05, 0.1) методом дифракции нейтронов / А.В. Шляхтина, А.Е. Соколов, В.А. Ульянов, В.А. Трунов, М.В. Богуславский, А.В. Левченко, Л.Г. Щербакова // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 22-27.

30. Effects of composition and frozen-in conditions on bulk and grain boundary conductivity of $Yb_2Ti_2O_7$-based materials / A.L. Horovistiz, J.C.C. Abrantes, M.V. Boguslavskii, A.V. Shlyakhtina, D.P. Fagg, L.G. Shcherbakova, J.R. Frade // Solid State Ionics. 2009. Vol. 180. P.774-777.

31. Ordering processes in Ln_2TiO_5 (Ln=Dy-Lu): The role of thermal history / A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova // J. of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 479. P. 6-10.

32. Acceptor doping of $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Dy, Ho, Yb) pyrochlores with divalent cations (Mg, Ca, Sr, Zn) / D.A. Belov, A.V. Shlyakhtina, S.Yu. Stefanovich, I.V. Kolbanev, Yu.A. Belousov, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova // Materials Research Bulletin. 2009. Vol. 44. P. 1613-1620.

33. Ionic and Electronic Conductivity of $(Ho_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.9}$ / S.N. Savvin, D.A. Belov, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbakova, J.C. Ruiz-Morales, P. Nunez // ECS Transactions. 2009. Vol. 25 (2). P. 2699-2706.