

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики
Кафедра физической и неорганической химии

На правах рукописи



Лопатин Дмитрий Александрович

Электроперенос в вольфраматах РЗЭ (лантана, самария, европия и гадолиния)
и композитах на их основе

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент
Гусева Анна Федоровна

Екатеринбург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Структура и транспортные свойства вольфраматов РЗЭ.....	10
1.1.1 Структура и фазовые равновесия вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$).....	10
1.1.2 Транспортные свойства вольфраматов РЗЭ со структурой «дефектного шеелита».....	15
1.2 Композитный эффект проводимости твердых электролитов.....	20
1.3 Расчеты электропроводности композитов с использованием уравнения смешения.....	39
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	49
2.1 Методика синтеза вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$).....	49
2.2 Методика приготовления композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$	49
2.3 Методика измерения электропроводности.....	50
2.4 Измерение чисел переноса методом ЭДС.....	53
2.5 Методика исследования влияния парциального давления кислорода в газовой фазе на электропроводность.....	55
2.6 Методика определения природы носителей заряда и чисел переноса по Тубандту.....	57
2.7 Методика исследования электроповерхностного переноса.....	57
2.8 Методика рентгеновских исследований.....	58
2.9 Методика ТГ и ДСК исследований.....	59
2.10 Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ (СЭМ-ЭДА, ПЭМ).....	59
2.11 Методика определения эффективной плотности керамики.....	60
Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ РЗЭ.....	61
3.1 Фазовая идентификация вольфраматов РЗЭ.....	61
3.2 Результаты ТГ-ДСК исследований вольфраматов РЗЭ.....	65
3.3 Электропроводность $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$	70

3.4 Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе	72
3.5 Зависимость ионной проводимости от природы РЗЭ	76
3.6 Природа носителей заряда в $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (метод Тубандта)	79
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНОГО ПЕРЕНОСА (ЭПП) В СИСТЕМЕ $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)	88
Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$	94
5.1 РФА композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$	94
5.2 Результаты ТГ- и ДСК-исследований	95
5.3 Результаты исследования морфологии и элементного состава образцов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии	96
5.4 Зависимости электропроводности композитов от температуры и давления кислорода в газовой фазе	101
5.5 Определение суммы ионных чисел переноса методом ЭДС	103
Глава 6. РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТОВ $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ СМЕШЕНИЯ	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень разработанности темы

Высокотемпературные кислород-ионные проводники представляют большой интерес благодаря их выдающимся электрическим свойствам, которые могут использоваться в основном для различных электрохимических применений, включая высокотемпературные топливные элементы, ионопроводящие мембраны, газовые датчики и т. д. [1–2]. Метод гомогенного допирования с помощью гетеровалентных добавок, широко используемых для улучшения ионной проводимости, имеет определенные ограничения. Во многих случаях существует низкий предел растворимости допанта в решетке оксидной матрицы. С другой стороны, при высокой концентрации допанта электропроводность твердого электролита может уменьшаться из-за ассоциации дефектов. Другая серьезная проблема традиционных кислород-ионных твердых электролитов – это высокое сопротивление границ их зерен, которое становится низким только в плотной керамике, полученной после длительного высокотемпературного отжига. Добавление гетерогенных оксидов к твердым кислород-ионным электролитам (например, стабилизированного оксида циркония) приводит к уменьшению проводимости [3]. Этот эффект вызван стабилизацией границ зерен и интерфейсов, которые выступают в качестве барьеров для высокого ионного переноса, происходящих в объеме зерна. Аналогичное явление характерно для композиционных материалов на основе суперионных соединений [4–6].

В отличие от суперионных проводников, проводимость плохо проводящих материалов можно сильно увеличить при «гетерогенном допировании», то есть добавлении высокодисперсных инертных частиц, таких как Al_2O_3 , SiO_2 , и т. д., в материалы с образованием композитных твердых электролитов. Увеличение проводимости происходит за счет миграции по границам зерен, которые действуют как каналы проводимости, в отличие от суперионных систем. На сегодняшний день было получено и исследовано огромное количество композитных материалов; обзоры Майера [5], Агравала и Гупты [7], Уварова [8], Ярославцева [9] и др.,

содержат сотни ссылок на литературу, касающуюся получения и транспортных свойств композитных твердых электролитов различного типа. Однако эффект увеличения ионной проводимости хорошо изучен лишь для систем с катионной проводимостью. Композитные твердые электролиты с кислород-ионной проводимостью на основе вольфраматов двух- и трехвалентных металлов впервые были обнаружены Нейманом и др. [10–17]. Резкое увеличение кислород-ионной проводимости наблюдалось при добавлении оксида вольфрама к вольфраматам щелочноземельных металлов со структурой шеелита. Полученный эффект объяснялся распространением WO_3 по границам зерен вольфрамата с образованием поверхностной высокопроводящей кислород-ионной фазы.

Вольфраматы $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = La, Sm, Eu, Gd$) характеризуются низкими потенциальными барьерами для внутримолекулярных перегруппировок тетраэдров WO_4 . Однако природа и характер проводимости вольфраматов РЗЭ со структурой «дефектного» шеелита оставались практически не изученными. Ввиду того, что структура и основные физические свойства $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = La, Sm, Eu, Gd$) подобны вольфраматам щелочноземельных металлов, то можно ожидать, что данные объекты также являются низкопроводящими кислород-ионными проводниками. Поэтому для улучшения ионных транспортных параметров был использован метод гетерогенного допирования для получения композитов с приемлемыми значениями ионной проводимости. Можно предположить, что по аналогии с системами $MeWO_4 - WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) эффект увеличения проводимости будет наблюдаться также в системе $Sm_2(WO_4)_3 - WO_3$.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ и при поддержке гранта РФФИ 14-03-00804_a Эволюция характера и природы проводимости фаз $Me_2(WO_4)_3$ при изменении природы и электронного строения катиона Me (2014-2016 гг.), проект FEUZ-2020-0052.

Цель работы: установление влияния природы РЗЭ и дисперсной добавки на транспортные свойства вольфраматов РЗЭ со структурой $Eu_2(WO_4)_3$ и композитов на их основе.

Задачи диссертационной работы:

1) комплексное изучение транспортных свойств керамических образцов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), включающее исследование общей и парциальной ионной проводимости с использованием метода электрохимического импеданса, измерения ЭДС концентрационных ячеек, анализа зависимостей проводимости от температуры и активности кислорода в газовой фазе;

2) систематическое исследование состава, природы и подвижности носителей заряда в индивидуальных вольфраматах с использованием метода Тубандта;

3) установление механизма электро- и массопереноса в системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) в экспериментах по электроповерхностному переносу, проведенных под действием электрического поля;

4) исследование характера проводимости и морфологии эвтектических композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ и создание модели, которая адекватно описывает транспортные свойства данных композитов.

5) получение экспериментальных свидетельств существования поверхностной микрофазы на границе раздела $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$.

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

1) Впервые получены доказательства кислород-ионной проводимости вольфраматов РЗЭ со структурой «дефектного» шеелита;

2) Впервые доказано образование поверхностной микрофазы на интерфейсе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$;

3) Впервые обнаружен композитный эффект в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$;

4) Впервые предложена модель, которая адекватно описывает концентрационную зависимость ионной проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$.

Практическая значимость

Так как вольфраматы РЗЭ обладают кислород-ионной проводимостью, то их можно использовать в качестве матриц для создания композитных твердых электролитов. Гетерогенное допирование $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ высокодисперсными добавками может использоваться для увеличения ионной проводимости.

Ввиду того, что в результате гетерогенного допирования ионная проводимость возрастает, то данный прием можно использовать как метод получения новых композитных твердых электролитов.

Методология и методы исследования

Для исследования физико-химических свойств синтезированных объектов использованы современные методы исследования и приборы высокой точности. Параметры элементарной ячейки определены методом рентгеновской дифракции (уточнение параметров ячейки проводилось с помощью пакета программ Full Prof-2011); электрические измерения выполнены методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Структура композитов, а также их морфология и элементный состав исследованы методами СЭМ и ПЭМ.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) определение типа носителей заряда, обуславливающих процессы электро- и массопереноса в вольфраматах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$);
- 2) интерпретация процессов, происходящих под воздействием электрического поля на границе раздела $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$);
- 3) эффект резкого увеличения электропроводности при гетерогенном допировании вольфрамата самария оксидом вольфрама.
- 4) определение толщины и состава поверхностной микрофазы, образующейся на межфазной границе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ в композитах $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность результатов обеспечена использованием современного точного оборудования, сравнением полученных данных с литературой по данной

теме и апробацией результатов в рецензируемых изданиях. Результаты данной работы представлены на конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии; Ломоносов 2017; Проблемы теоретической и экспериментальной химии XXVII, XXVIII, XXIX (2017, 2018, 2019 гг.); III Байкальский материаловедческий форум; Association of Sino-Russian Technical Universities ASRTU-2018 in Ekaterinburg; V Международная молодежная научная конференция, посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018; 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry; Юбилейный международный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов"; Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов); 14 International conference "Fundamental problems of solid state ionics".

Личный вклад соискателя. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез керамических образцов, исследование их электротранспортных свойств различными методами и математическая обработка полученных результатов. Автор принимал участие в электронно-микроскопических исследованиях, проводимых в центре коллективного пользования ИЕНиМ УрФУ. Анализ и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем к.х.н. Гусевой А.Ф. при консультации с д.х.н. Анимицей И.Е. Соискатель принимал непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей, входящих в перечень ВАК (из них 6 статей, индексируемые в базах Scopus и Web of Science, 1 в РИНЦ), 1 статья в другом научном журнале и 16 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 125 страниц, 4 таблицы, 71 рисунок и список литературы из 110 наименований.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Структура и транспортные свойства вольфраматов РЗЭ

1.1.1 Структура и фазовые равновесия вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}$)

Известно, что вольфраматы $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ в зависимости от радиуса Me^{3+} кристаллизуются в двух структурных типах [18]. Первый представляет собой ромбическую структуру $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, а другой – структуру типа $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ с моноклинной симметрией. Кристаллические структуры $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ схожи и обе могут характеризоваться наличием изолированных тетраэдров $[\text{WO}_4]$, которые соединены по вершинам с октаэдрами $[\text{ScO}_6]$ или додекаэдрами $[\text{EuO}_8]$, соответственно [18].

Металлы с «маленьким» радиусом (менее 0.103 нм) – Al^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} – образуют вольфраматы структурного типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. Металлы, имеющие «большой» радиус (более 0.108 нм) – Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} – образуют вольфраматы структурного типа $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ – «дефектного» шеелита, в котором $1/3$ узлов Me подрешетки вакантна: $\text{Me}_{2/3}[\text{V}_{\text{Me}}]_{1/3}\text{WO}_4$. Наконец, металлы, имеющие «средний» радиус (0.103 – 0.108 нм) – Ho^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} – имеют две модификации: низкотемпературную типа $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и высокотемпературную типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (см. рисунок 1.1). В ряду от лантана до лютеция уменьшается радиус иона Ln^{3+} и таким образом уменьшается координационное число с 8 до 6 и, как следствие, структура вольфраматов лантанидов изменяется с моноклинной на орторомбическую.

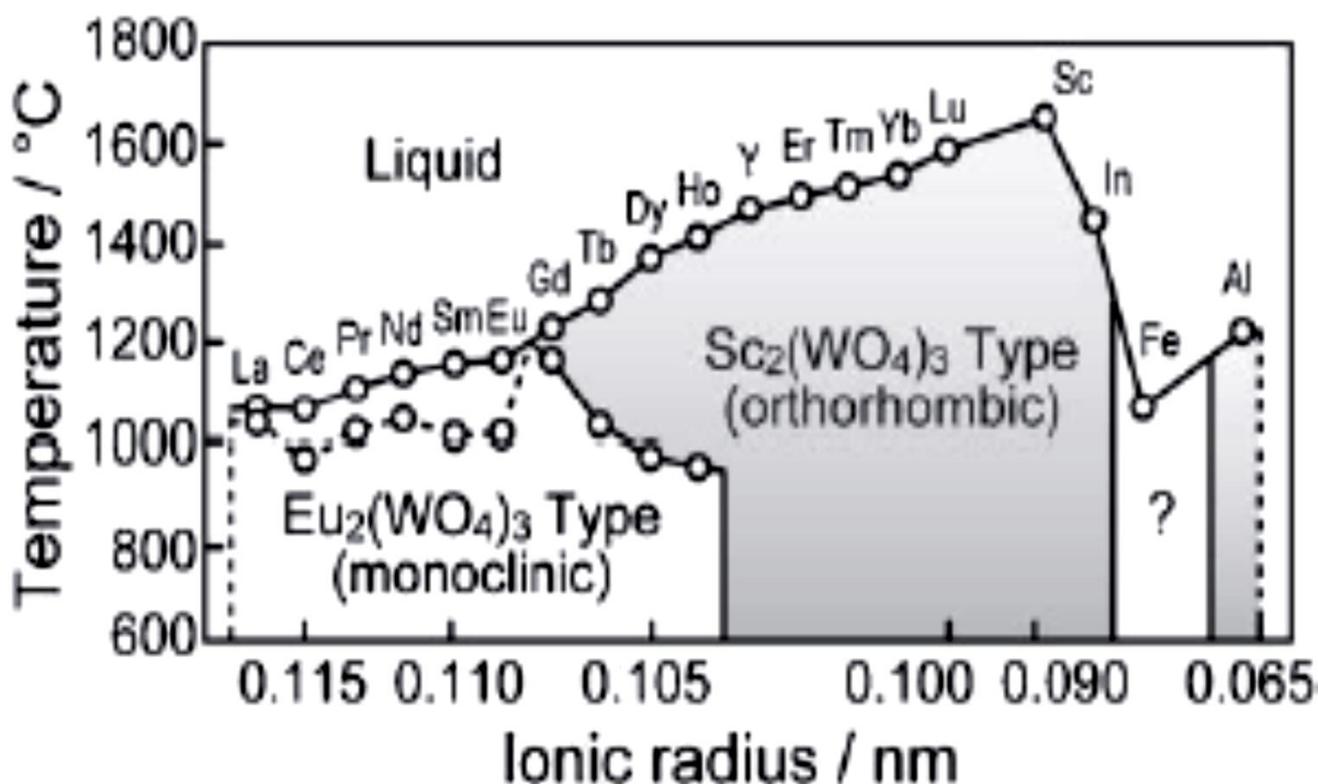


Рисунок 1.1 – Схема фазовых равновесий и эволюции структур $A_2(MO_4)_3$ [19]

Структурный тип $Eu_2(WO_4)_3$ – «дефектного» шеелита – является родственным со структурой шеелита $CaWO_4$, в которой тетраэдры $[WO_4]$ соединены по вершинам с додекаэдрами $[CaO_8]$. При замене трех атомов кальция на два атома трехвалентного металла получается структура «дефектного» шеелита $Me_{2/3}\square_{1/3}(WO_4)_3$, которая может быть рассмотрена, как упорядоченный дефектный вариант с утроенной ячейкой шеелита и одной вакансией Me^{3+} (см. рисунок 1.2). Фазы со структурой типа $\alpha-Eu_2(WO_4)_3$ обладают моноклинной сингонией (пространственная группа $C2/c$ [20]).

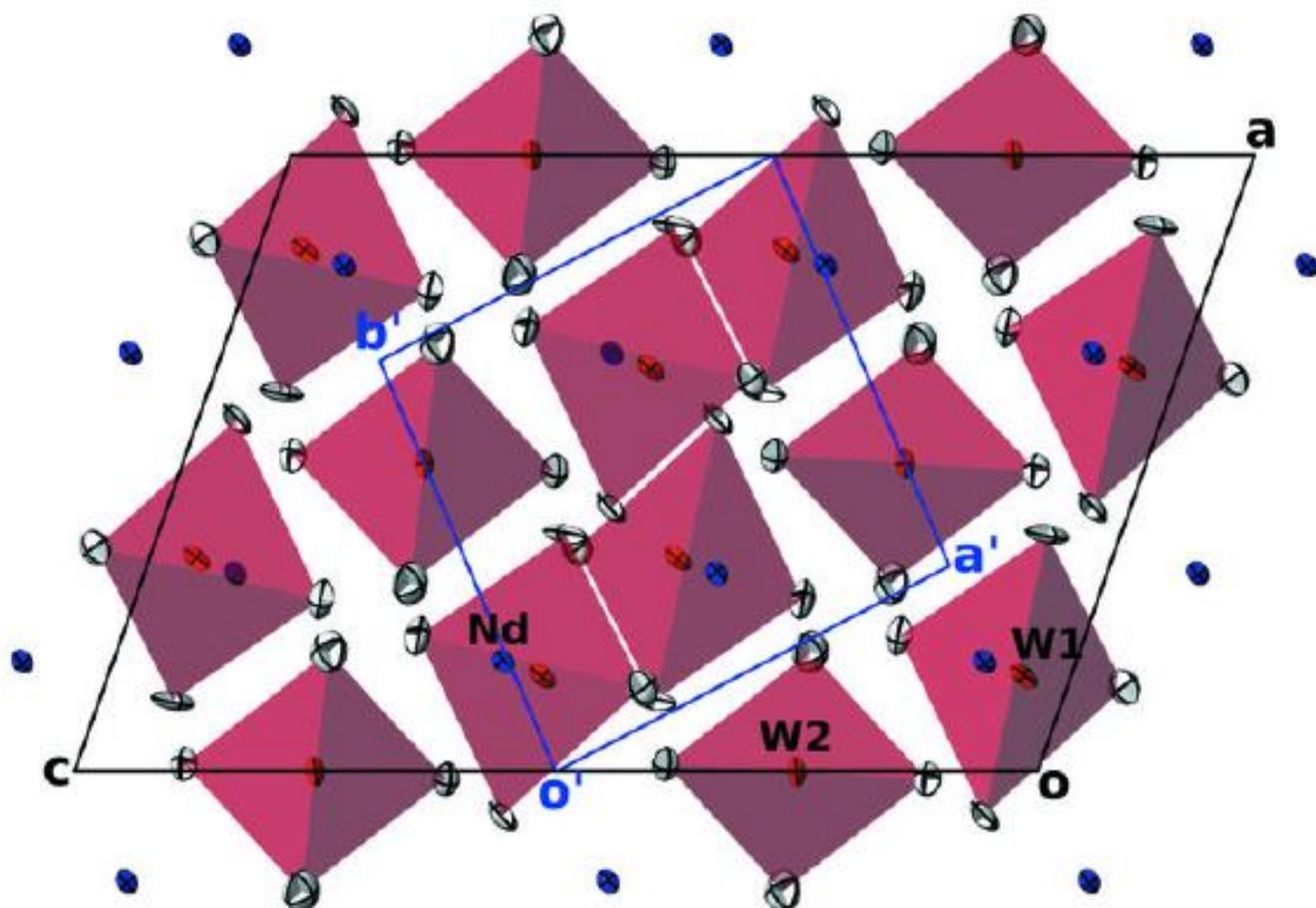


Рисунок 1.2 – Проекция структуры «дефектного» шеелита:
 голубые шары – Me (1/3 их позиций занимают $[V_{Me}^{3+}]$), белые шары – O, красные
 – тетраэдры $[WO_4]$, синими линиями указана проекция элементарной ячейки
 «дефектного» шеелита

Фазовые равновесия в системе $Ln_2O_3 - WO_3$ ($Ln = La, Sm, Gd, Eu$) были изучены в ряде работ [21 – 31].

Фазовая диаграмма системы $La_2O_3 - WO_3$ имеет следующий вид (см. рисунок 1.3):

Система $La_2O_3 - WO_3$ исследована методами ДТА, ВТРФА и микронзондового анализа [22]. Образцы были приготовлены по стандартной керамической технологии. Подтверждено образование соединений $La_2(WO_4)_3$, $La_2W_2O_9$, La_2WO_6 , $La_6W_2O_{15}$, La_6WO_{12} . $La_2(WO_4)_3$ плавится инконгруэнтно при температуре $1090^\circ C$ согласно схеме [23]:



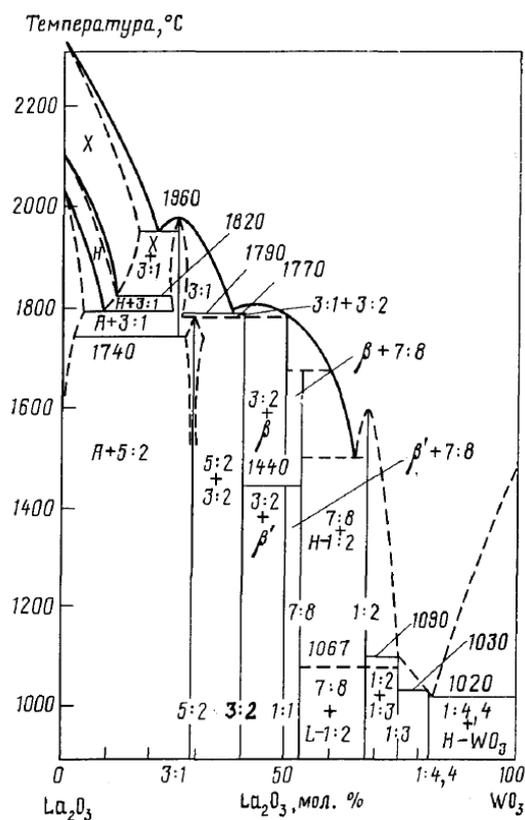


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [21]

$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ претерпевает полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение при температуре 1025°C [20, 23–25].

Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ имеет следующий вид (см. рисунок 1.4):

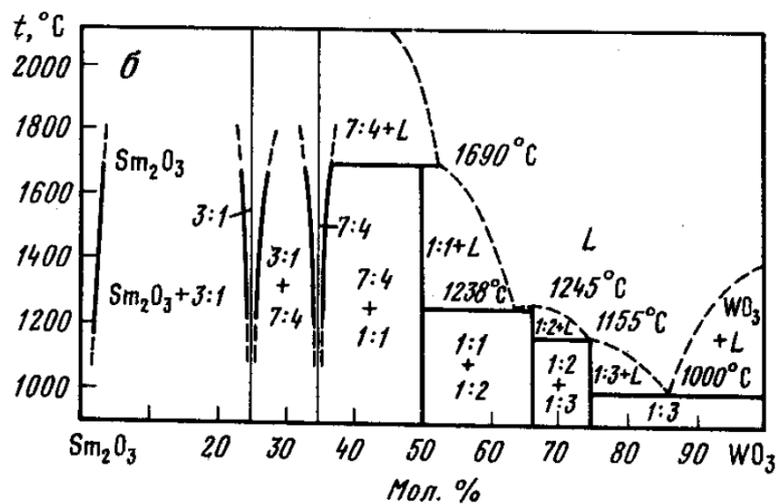


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [26]

Система $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ изучалась авторами многих работ [24, 26–28]. В этой системе были получены соединения с мольным соотношением $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 = 3:1, 7:4, 1:1, 1:2, \text{ и } 1:3$. Установлено что $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ плавится инконгруэнтно при температуре 1155°C [29]. Согласно [30], полиморфных переходов $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ не обнаружено. Температура эвтектической горизонтали составляет $1000 \pm 5^\circ\text{C}$.

Фазовая диаграмма системы $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ до конца не исследована. В системе $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ (см. рисунок 1.5) обнаружены следующие соединения: $\text{Eu}_6\text{WO}_{12}, \text{Eu}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}, \text{Eu}_2\text{WO}_6, \text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. Согласно [31], полиморфных переходов $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ не претерпевает. Температура плавления по данным разных работ лежит в интервале $1165 - 1260^\circ\text{C}$ [21 – 31].

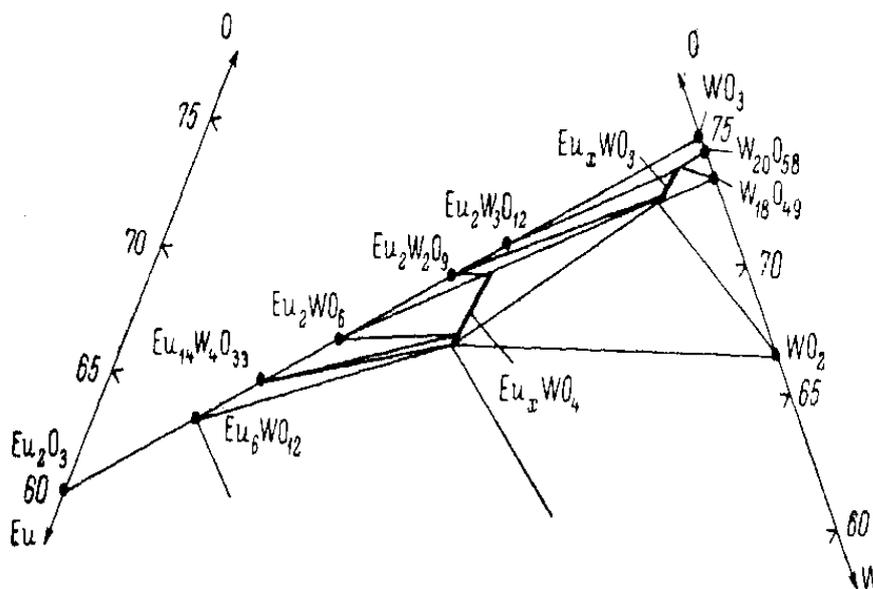


Рисунок 1.5 – Часть фазовой диаграммы системы $\text{Eu} - \text{W} - \text{O}$ при 1100°C [20]

Фазовая диаграмма системы $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ до конца не исследована. В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ обнаружены следующие соединения: $\text{Gd}_6\text{WO}_{12}, \text{Gd}_2\text{WO}_6, \text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. Вольфрамат гадолиния состава $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ при нагревании в воздушной атмосфере до температуры 1290°C плавится конгруэнтно. При температуре 1165°C претерпевает полиморфное превращение из структуры вольфрамата европия в структуру вольфрамата скандия [20].

1.1.2 Транспортные свойства вольфраматов РЗЭ со структурой «дефектного» шеелита

В литературе долгое время дискутировался вопрос о природе проводимости вольфраматов трехвалентных металлов. В работах Иманаки с сотр. [32 – 36] по исследованию характера проводимости фаз со структурой вольфрамата скандия имеется точка зрения, что $Sc_2(WO_4)_3$ имеет квазислоистую структуру. Слоистый остов образован атомами кислорода и металла М, а между слоями располагаются слабо связанные с кислородом атомы трехвалентного металла. Предполагается, что в пределах этих слоев ионы A^{3+} могут легко мигрировать, обуславливая проводимость. Подтверждения ионного характера проводимости даны в работах [32, 33, 35], которые показали, что электропроводность вольфрамата скандия и вольфрамата алюминия не зависит от парциального давления кислорода в широком интервале его изменения. В вольфраматах со структурой $Eu_2(WO_4)_3$, в отличие от вольфраматов со структурой $Sc_2(WO_4)_3$, имеются структурные вакансии в подрешетке Me^{3+} . Поэтому следует ожидать, что проводимость в соединениях со структурным типом «дефектного» шеелита будет осуществляться именно по вакансиям металла. Однако, так ли это, пока не ясно. На настоящий момент в литературе отсутствуют сведения о величине и природе проводимости вольфраматов со структурой «дефектного» шеелита.

Главным доказательством катионной Me^{3+} -проводимости в $Me_2(WO_4)_3$ со структурой $Sc_2(WO_4)_3$ исследователи [18] считают данные постоянно-токового электролиза. Электролизу подвергали керамику вольфраматов алюминия и индия, после электролиза на катодной стороне таблеток методами электронной дифракции на отдельных участках и электронно - зондовым микроанализом были обнаружены оксиды металлов. Однако организация эксперимента и полученные данные вызывают ряд возражений. Во-первых, электролизу подвергали всегда только одну таблетку исследуемого вещества, хотя более надежным представляется метод электролиза по Тубандту (электролиз сборки из двух или трех таблеток), который позволяет точно установить знак заряда частицы-переносчика по изменению масс

секций электрохимической ячейки. Во-вторых, ни в одной из вышеупомянутых работ не было указано, что прианодная область обогащается оксидом вольфрама, хотя именно этот факт был бы надежным свидетельством Me^{3+} -проводимости. Таким образом, несмотря на несомненную практическую ценность результатов исследований японских ученых, нельзя считать их гипотезу о Me^{3+} -проводимости полностью доказанной.

В последнее десятилетие появились сведения, что одним из ионных носителей заряда в $Sc_2(WO_4)_3$ являются ионы WO_4^{2-} . Впервые такое предположение было сделано в работах [37, 38]. К такому же выводу пришел С. Адамс [39], проводивший моделирование ионного переноса в $Sc_2(WO_4)_3$ методом молекулярной статики и динамики с параллельным рентгенографическим исследованием. Расчёты траекторий частиц показывают, что перескоки ионов вольфрама возможны между ближайшими узлами, но для переноса в макроскопическом масштабе необходимо формирование частиц WO_4^{2-} , которые мигрируют по междоузлиям. Те же результаты дал и анализ сумм валентных усилий связей [39]. Процесс переноса катионов скандия оказался энергетически невыгодным.

Полученный в этих работах результат не кажется неожиданным, если принять во внимание данные о превалирующей подвижности вольфрама в соединениях шеелитового семейства и возможности кооперативного W-O переноса. Данные сведения подтвердились авторами [39], исследовавшими перенос заряда в керамике $In_2(WO_4)_3$. Транспортные свойства образцов керамики $In_2(WO_4)_3$ были исследованы в зависимости от температуры и активности кислорода a_{O_2} методом импедансной спектроскопии и двумя вариантами метода ЭДС (с активной нагрузкой и без). Были проведены также эксперименты по Тубандту с Pt и WO_3 – электродами. Был подтвержден преимущественно ионный характер проводимости в $In_2(WO_4)_3$, но никаких доказательств In^{3+} проводимости не приводилось.

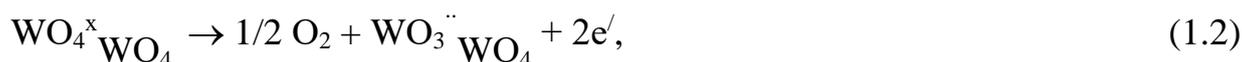
К аналогичным выводам пришли Нейман А.Я. и Чжоу [40] при исследовании переноса заряда в $Sc_2(WO_4)_3$. Данные, полученные при проведении экспериментов

по Тубандту с использованием 3-х секционной ячейки, показали, что перенос вольфрама происходит в форме отрицательно заряженного комплекса WO_4^{2-} .

Модели переноса ионов WO_4^{2-} в вольфраматах двух- и трехвалентных металлов.

Считается, что перенос многозарядных ионов в твердых телах затруднен из-за их высокого поляризующего действия, а перенос анионных группировок и вовсе невозможен из-за их больших размеров; однако в работе [41] предложен необычный механизм кооперативной миграции ионов типа WO_4^{2-} в фазах типа AWO_4 со структурой шеелита.

Модель 1 разработана для описания механизма миграции Mo^{z+} и W^{z+} в структуре шеелита. Основные аспекты модели следующие: состав простейшей подвижной формы, в которой переносится многовалентный атом, отвечает формуле WO_3 . Микромеханизм такого транспорта заключается в последовательном «переползании» комплексов WO_3 при переключении (не разрыве) связей W-O, т.е. перенос многовалентного металла осуществляется совместно с кислородом. При этом состав простейшей подвижной формы, в которой переносится многовалентный атом, отвечает формуле WO_3 . Данные группировки могут образовываться по реакции:



что с формальной точки зрения эквивалентно:



Подвижная форма WO_3 обладает следующими свойствами, облегчающими перенос вольфрама:

- возможно вращение пирамиды WO_3 вокруг W-вершины за счет обмена одного из атомов кислорода с вакантной четвертой позицией (см. рисунок 1.6 (а));

- пирамидальный центр $WO_3 \cdot WO_4^{2-}$ с трехкоординированным атомом W может менять свою форму (по типу инверсии аммиака) путем прохождения W через центр треугольного основания пирамиды из атомов кислорода (см. рисунок 1.6 (б));

– размер WO_3 значительно меньше размеров $[WO_4]^{2-}$ благодаря уменьшению координационного числа W;

– центры WO_3 не имеют заряда (в системе истинных ионных зарядов) и представляют собой "квазимолекулу" WO_3 .

Благодаря последовательному осуществлению инверсии (см. рисунок 1.6 (б)) и переориентации центра (см. рисунок 1.6 (а)) атом W может "переползать" из одного положения в другое путем переключения (не разрыва) связей W-O. Образование дефектов $WO_3 \ddot{W} O_4$, $V_{\cdot O}$ и «переползание» вольфрама по нереконструктивному механизму затрагивает значительную часть кристаллической решетки, что сопровождается нарушением дальнего порядка в области перемещения дефектных комплексов [42]. В пределах данной области геометрические и энергетические ограничения для миграции комплексов $WO_3 \ddot{W} O_4$ значительно слабее, в этой связи совместная диффузия вольфрама и кислорода рассматривается автором [42] как перемещение разупорядоченной (квазижидкой) области кристалла.

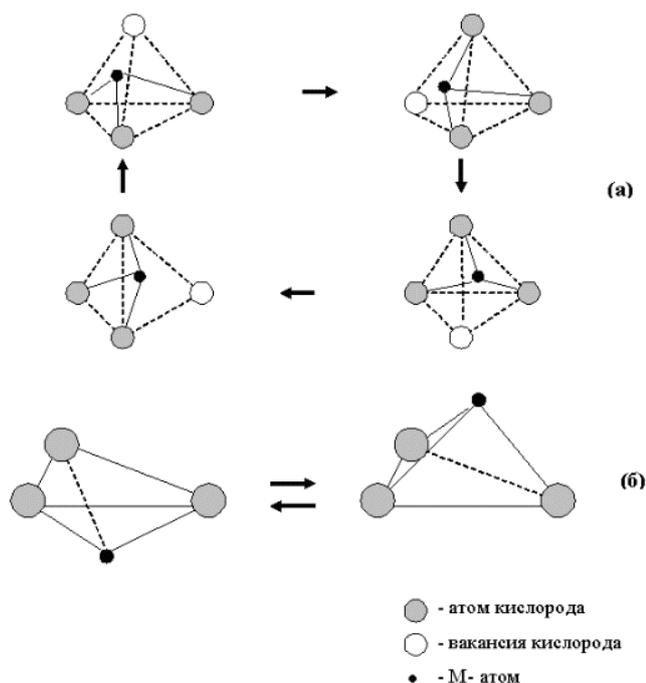


Рисунок 1.6 – (а) Схема переориентации центра WO_3 ; (б) схема инверсии центра

WO_3 [42]

Модель 2. Для переноса анионов WO_4^{2-} в фазах со структурой $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ Адамс и Чжоу предложили механизм, названный ими “Rock&Roll”- механизм [16] (см. рисунок 1.7).

Согласно [16], энергетически наиболее легким мотивом разупорядочения является анти-Френкелевское разупорядочение в $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ подрешетке:



Оказалось, что расчетная подвижность междуузельных дефектов на порядки выше. Поэтому междуузельная миграция $\{\text{WO}_4\}_{\text{int}}''$ оказывается доминирующим механизмом переноса для анионов $\{\text{WO}_4\}^{2-}$. Механизм междуузельного ионного переноса в $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ включает ряд важных моментов. Во-первых, соседние с дефектом группы $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ несколько смещены из своих регулярных положений, чтобы обеспечить пространство для прохождения $\{\text{WO}_4\}_{\text{int}}''$. Во-вторых, согласно данным моделирования, движение группы $\{\text{WO}_4\}^{2-}$ неизбежно сопровождается вращением тетраэдра.

Вращение тетраэдра регистрировалось при моделировании как изменение ориентации W-O-связей, проявляющееся как изменение угла между связью и осью “x”. Данный момент является узловым для модели движения комплексных дефектов в шеелите. Поэтому элементарный акт миграции может рассматриваться как перекачивание (*rolling*) группы $[\text{WO}_4]^{2-}$ на новую позицию [43, 44].

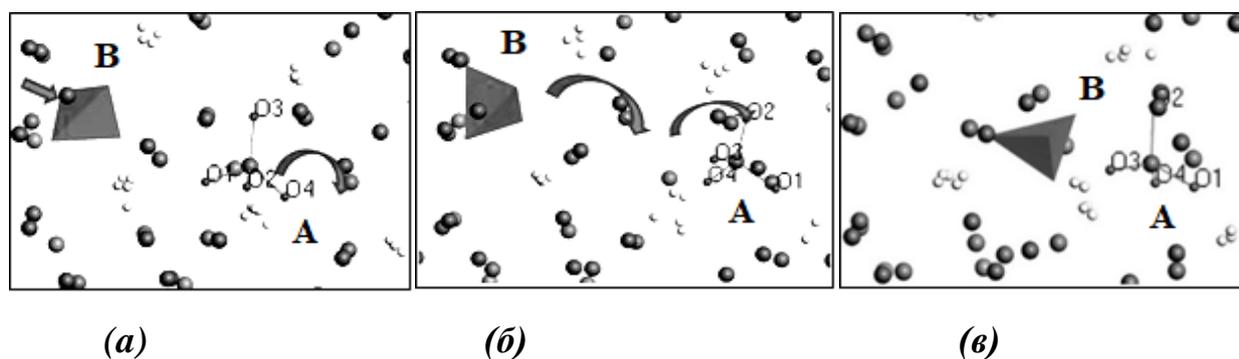


Рисунок 1.7 – “Rock&Roll” механизм миграции $[\text{WO}_4]^{2-}$ в $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. Рисунки показывают элементарные стадии миграции. Направление движения показано стрелками. Регулярный ион WO_4^{2-} -А (шар и стержень) (а) реориентируется и

перекатывается в междоузельную позицию (**б**), затем WO_4^{2-}B (серый тетраэдр) заполняет позицию, которую ранее занимал анион **A** (**в**) [43, 44]

Авторы [43, 44] отмечают, что здесь отсутствует аналогия с известным из литературы механизмом «гребного колеса», описанным для сульфатов и фосфатов, когда вращение тетраэдра облегчает движение ионов щелочного металла. В данном случае весь вращающийся анион $[\text{WO}_4]^{2-}$ является ионным носителем.

Отметим, что модели (W-O)-переноса для MeWO_4 и для $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ получены разными путями. Первый получен на основе экспериментальных данных по диффузии и проводимости, второй является результатом моделирования по методам молекулярной динамики и молекулярной статики. Однако по своей сути оба механизма крайне близки. Перенос многовалентного металла W осуществляется кооперативным не реконструктивным путем, не через разрыв связей W-O, а за счет их переключения – в переходном состоянии атомы W сохраняют связь с ближними атомами кислорода, а подвижной единицей оказывается анионный комплекс, простейшей формой которого является $[\text{WO}_4]^{2-}$. Физической основой данного механизма является большая длина и высокая энергия связи W-O, ее смешанная ковалентно-ионная природа, благодаря чему образуются специфические формы разупорядочения структуры, которые обладают свойствами, облегчающими совместную миграцию W и O.

Таким образом, вопрос о природе носителей в вольфраматах трехвалентных металлах до сих пор однозначно не решен и, в силу противоречивых сведений о его характере, представляет интерес для дальнейших исследований.

1.2 Композитный эффект проводимости твердых электролитов

Композит (от лат. *compositio* – составление) – это многокомпонентный материал, состоящий из матрицы (например, керамической) и армирующего наполнителя (волокна, тонкодисперсные частицы, нитевидные кристаллы, стекло и др.). Подбирая состав и свойства наполнителя и связующего (матрицы), их

соотношение, ориентацию зерен армирующего компонента, можно получить материалы с требуемым сочетанием технологических и эксплуатационных свойств [45].

Твердофазный композитный материал, в общем случае, представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из двух или более реальных твердых фаз, где реальной твердая фаза – это есть совокупность монокристаллов различного размера, содержащих примеси, точечные дефекты, дислокации и поры, а также свободные поверхности в виде трещин, межзеренных и внешних границ.

По характеру связности компонентов композиты можно разделить на композиты с матричной распределенной структурой и статистические композиты.

Матричные распределенные структуры (структуры Максвелловского типа) характеризуются тем, что из двух или нескольких составляющих их фаз одна всегда образует связную матрицу; сколь бы малый объем, эта фаза ни занимала. К числу матричных структур относятся, например, коллоидные растворы и суспензии.

Статистические распределенные структуры отличаются от матричных тем, что составляющие их фазы равноправны. Для композита диэлектрик/проводник возможность образования проводящей матрицы будет определяться соотношением количества частиц проводника и диэлектрика. В том случае, когда частиц проводника больше частиц диэлектрика, система проводит электрический ток. Если наоборот, т.е. в системе преобладают частицы фазы изолятора, то такая система будет диэлектриком. При промежуточном содержании частиц обеих фаз возникают две связные матрицы – проводник и изолятор – и проводимость структуры зависит от относительного объема, занимаемого той или другой фазами [46].

Реальные гетерогенные системы, как правило, характеризуются смешанным типом морфологии.

При исследовании композитов, кроме свойств, присущих каждой индивидуальной фазе, нужно учитывать также свойства границ раздела между разнородными фазами. Если имеет место взаимодействие между фазами, то

поверхность раздела между ними может обладать характеристиками, не свойственными ни одной из индивидуальных фаз.

Композитный эффект – это явление резкого увеличения электропроводности при добавлении к проводнику инертной высокодисперсной фазы.

Композиты «соль-диэлектрик». Первые данные об увеличении проводимости ионной соли в результате гетерогенного допирования были опубликованы в 1973 году Лиангом [47], который модифицировал иодид лития добавками оксида алюминия, оксида кальция и фторида кальция. Было обнаружено, что наиболее высокой проводимостью обладают композиты $(1-x)\text{LiI}-x\text{Al}_2\text{O}_3$. Позднее на основе указанных композитов были разработаны долгоживущие батареи специального назначения, в частности для кардиостимуляторов, со сроком работы более 20 лет. Это обстоятельство инициировало интенсивные научные исследования, и за последующие годы было исследовано большое число композиционных ионных проводников. Эффект увеличения проводимости был обнаружен практически во всех исследованных композитах на основе нормальных (не суперионных) ионных солей (обозначим их MeX): галогениды, нитраты, сульфаты, фосфаты, перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, а также галогениды серебра. Возрастание проводимости при гетерогенном допировании нанодисперсной добавкой (обозначим её A) – оксидами алюминия, висмута (III) и кремния – сопровождается дополнительным увеличением механической прочности полученных твердых электролитов. Поэтому неудивительно, что многие композиты $\text{MeX}-A$ были запатентованы в качестве твердых электролитов для химических источников тока [48, 49], что свидетельствует о перспективности их использования на практике.

Типичная концентрационная зависимость проводимости композитной системы «соль – диэлектрик» показана на рисунке 1.8.

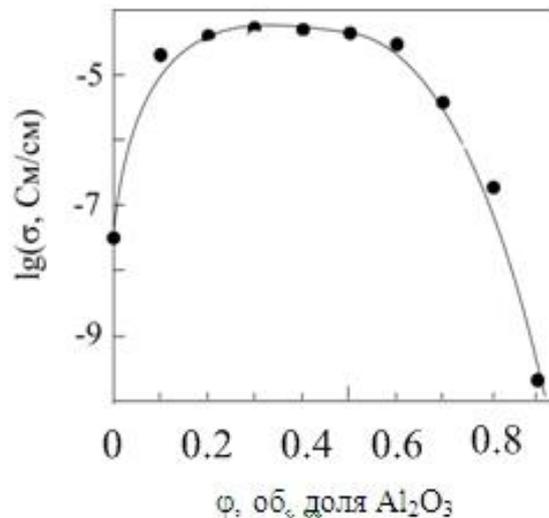


Рисунок 1.8 – Концентрационная зависимость проводимости композита
AgI – Al₂O₃» [50]

Куполообразный ход зависимости проводимости от концентрации дисперсной добавки можно объяснить следующим образом. Согласно графику, показанному на рисунке 1.8, добавление диэлектрика А к соли MeX приводит к образованию высокопроводящих межфазных границ А | MeX, вследствие чего электропроводность резко увеличивается. Вблизи $\varphi \approx 0.3$ начинается пологий максимум проводимости. При $\varphi \geq 0.7$ проводимость начинает снижаться, поскольку происходит разрыв сквозной проводящей матрицы двойного слоя зернами диэлектрика. Дальнейшая добавка А приводит к резкому падению проводимости. В теории композитных систем такую кривую называют зависимостью с двумя порогами перколяции (протекания).

Композиты «сложный оксид (ионный проводник) – простой оксид (полупроводник)». В работах Неймана с сотрудниками [10–17], выполненных в последнее десятилетие, обнаружен новый тип композитов, в которых роль матрицы выполнял низкопроводящий ионный проводник – вольфрамат ЩЗМ, а роль высокодисперсной инертной добавки – полупроводник WO₃, V₂O₅. Для изученных систем наблюдали принципиально иной характер концентрационной зависимости проводимости и чисел переноса, представленных на рисунке 1.9.

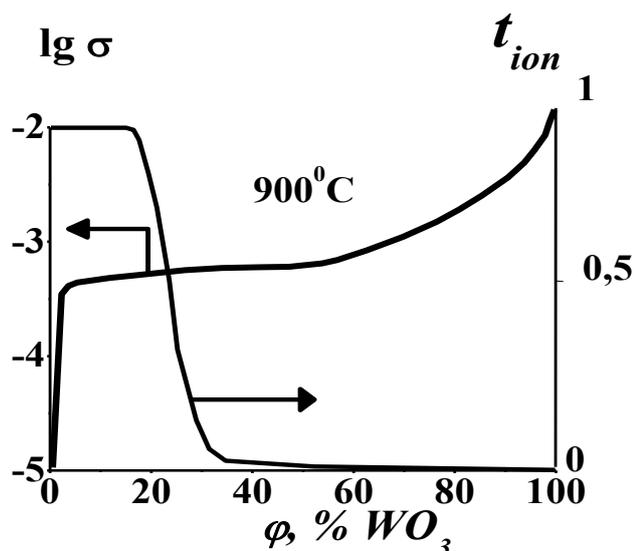


Рисунок 1.9 – Концентрационные зависимости проводимости и чисел переноса ионов для композитов $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [12]

Как видно, добавка менее 1 % полупроводника WO_3 к MeWO_4 приводит к 1.5 – порядковому возрастанию ионной проводимости.

Причиной композитного эффекта являются процессы, происходящие на границе раздела фаз проводник/инертная добавка.

Для объяснения механизма возникновения композитного эффекта проводимости предложены несколько теоретических подходов, базирующихся на представлениях классической коллоидной химии и электрохимии.

1) Теория пространственного заряда.

Сущность теории состоит в том, что на межфазной границе $\text{A} | \text{MeX}$ имеется избыточная концентрация дефектов, вследствие чего межфазные границы обладают повышенной проводимостью.

На поверхности любого ионного кристалла концентрация точечных дефектов значительно превышает объемную концентрацию [51]. Как правило, увеличение концентрации поверхностных дефектов связано с образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля в приповерхностной области кристаллов [51].

Увеличение концентрации точечных дефектов на поверхности ионных кристаллов вследствие образования двойного электрического слоя было предсказано Френкелем [52]. Модель двойного электрического слоя в кристаллах развивалась в работах Т.Б. Гримли [53], К. Леховца [54], К.Л. Кливера [55–57], Р.Б. Поппеля и Д.М. Блейкли [58, 59], И.М. Лифшица и Я.Е. Гегузина [60, 61].

Механизм поверхностного разупорядочения за счет образования вакансий подробно описан Чеботиным В.Н. [62, 63]. Считается, что поверхность кристалла МХ состоит из двух слоев: собственно поверхностного слоя ($S-1$) и монослоя (S) адсорбированных на этой поверхности ионов $(M_M)_S$ и $(X_X)_S$. Образование точечного дефекта (пары вакансий) можно представить следующим образом: катион из электронейтрального плотноупакованного поверхностного слоя $(M_M)_{S-1}$ выходит в регулярный узел на внешнюю поверхность кристалла $(M_M)_S$. При этом он заполняет свободное место, т.е. катионную вакансию на внешней поверхности, оставляя вместо себя вакансию в поверхностном слое.

Описанный выше элементарный процесс можно выразить с помощью квазихимических реакций



Переход иона на поверхность приводит к появлению локального избыточного заряда.

В отсутствии электрического поля общим условием равновесия дефектов в системе является равенство химических потенциалов вакансий на поверхности и в объеме кристалла:

$$(\mu_{VM})_S = \mu_{VM} \quad (1.7)$$

В противном случае возникнут потоки частиц, и будет происходить перераспределение дефектов между объемом и поверхностью. Выражения для химического потенциала дефектов можно записать в виде:

$$(\mu_{VM})_S = (g_{VM})_S + kT \cdot \ln[V_{M'}]_S = \mu_{VM} = g_{VM} + kT \cdot \ln[V_{M'}]_\infty \quad (1.8)$$

$$(\mu_{VX})_S = (g_{VX})_S + kT \cdot \ln[V_{X^\bullet}]_S = \mu_{VX} = g_{VX} + kT \cdot \ln[V_{X^\bullet}]_\infty, \quad (1.9)$$

где $(\mu_{VM})_S$, $(\mu_{VX})_S$, μ_{VM} и μ_{VX} – химические потенциалы катионной и анионной вакансий на поверхности (с индексом S) или в объеме кристалла; $(g_{VM})_S$, $(g_{VX})_S$, g_{VM} и g_{VX} – изменение энергии Гиббса кристалла при независимом образовании единичного дефекта на поверхности или в объеме кристалла; $[V_M']_\infty$, $[V_X^\bullet]_\infty$ – концентрации дефектов в глубине кристалла.

В беспримесном кристалле MX химические потенциалы дефекта Шоттки (пары вакансий $V_M' + V_X^\bullet$) в объеме (μ_0) и на поверхности (μ_S) одинаковы:

$$\mu_0 = \mu_S \quad (1.10)$$

Учитывая, что в объеме кристалла $[V_M']_\infty = [V_X^\bullet]_\infty$ и для незаряженной поверхности $[V_M']_S = [V_X^\bullet]_S$, из выражения

$$(\mu_{VM})_S = (g_{VM})_S + kT \cdot \ln[V_M']_S = \mu_{VM} = g_{VM} + kT \cdot \ln[V_M']_\infty \quad (1.11)$$

следуют стандартные выражения для концентрации термодинамически равновесных дефектов Шоттки в объеме и на поверхности кристалла:

$$[V_M']_\infty = [V_X^\bullet]_\infty = \exp(-g_0/2kT). \quad (1.12)$$

$$[V_M']_{S0} = [V_X^\bullet]_{S0} = \exp(-g_S/2kT); \quad (1.13)$$

концентрации $[j]_{S0}$ относятся к электронейтральной поверхности. Величины g_0 и g_S

$$g_0 = g_{VM} + g_{VX} \quad (1.14)$$

$$g_S = (g_{VM})_S + (g_{VX})_S \quad (1.15)$$

равны изменению энергии Гиббса при образовании дефекта в объеме и на поверхности кристалла, соответственно.

Общая электронейтральность внешней поверхности будет сохраняться лишь в том случае, если процессы образования поверхностных вакансий металла и аниона протекают с одинаковым изменением энергии, т.е. когда

$$(\mu_{VM})_S = (\mu_{VX})_S = g_S/2, \quad (1.16)$$

$$\mu_{VM} = \mu_{VX} = g_0/2; \quad (1.17)$$

Если $(\mu_{VM})_S \neq (\mu_{VX})_S$ (или $\mu_{VM} \neq \mu_{VX}$), то на внешней поверхности кристалла (или в объеме) образуется избыточное количество заряженных дефектов, характеризующихся более низкой энергией образования. В результате в кристалле

возникает электрическое поле, обусловленное существованием избыточного заряда.

Для расчета равновесной концентрации дефектов в электрическом поле вместо химических потенциалов необходимо использовать электрохимические потенциалы

$$(\eta_j = \mu_j + q_j \phi) \quad (1.18)$$

при общем условии равновесия $\eta_j = 0$ для каждого сорта дефектов.

Концентрации вакансий V_M' и V_X^\bullet определяются равенством электрохимических потенциалов на поверхности, $(\eta_{VM})_S$; $(\eta_{VX})_S$ и в объеме кристалла, $(\eta_{VM})_\infty$; $(\eta_{VX})_\infty$:

$$(\eta_{VM})_S = (\eta_{VM})_\infty \quad (1.19)$$

$$(\eta_{VX})_S = (\eta_{VX})_\infty \quad (1.20)$$

В общем случае для нахождения $\Delta\phi_S = \phi_S - \phi_\infty$ наряду с условием постоянства электрохимического потенциала необходимо учитывать еще два дополнительных очень важных условия:

1. Кристалл должен быть в целом электронейтральным, т.е. заряд поверхностного слоя Q_S должен быть равен пространственному заряду Q_d , локализованному в приповерхностной области кристалла, т.е. $Q_S = Q_d$

$$Q_S = e \cdot N_S \cdot ([V_X^\bullet]_S - [V_M']_S) = e \cdot N_S \cdot ([M_M^\bullet]_S - [X_X']_S) = e \cdot N_0 \cdot \int_{S-1}^{\infty} ([V_X^\bullet(x)] - [V_M'(x)]) dx = Q_d \quad (1.21)$$

Значение пространственного заряда определяется интегралом, входящим в указанное выше выражение, интегрирование производится по координате x , направленной вглубь кристалла, нижний предел интегрирования соответствует координате слоя S-1.

2. Распределение потенциала в слое пространственного заряда должно подчиняться решению уравнению Пуассона:

$$d^2\phi(x)/dx^2 = - (1/\epsilon\epsilon_0) \cdot e \cdot N_0 \cdot ([V_X^\bullet(x)] - [V_M'(x)]), \quad (1.22)$$

при заданных граничных условиях; ϵ и ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость кристалла на воздухе и в вакууме, соответственно; N_0 – общее число ионов в единице объема. В результате задача нахождения поверхностного потенциала $\Delta\phi_S$

$= \varphi_s - \varphi_\infty$ решается достаточно сложно и для ее решения требуются дополнительные предположения.

Причиной самопроизвольного равновесного процесса образования электрического потенциала и избыточного заряда на поверхности или в объеме кристалла является различие энергий образования индивидуальных дефектов. В объеме этот заряд компенсируется диффузным слоем противоположно заряженных дефектов, обеспечивающим условие общей электронейтральности кристалла. Возможны две основные первичные причины образования двойного слоя: за счет возникновения потенциала в объеме кристалла, что предполагается в модели Френкеля [52, 54–56], или как следствие поверхностного разупорядочения, что является базовой предпосылкой теории Гегузина-Лифшица [60, 61].

А) Модель Френкеля-Кливера.

Основной предпосылкой модели, предложенной Френкелем [52], является предположение о возможности отдельного и независимого образования дефектов в объеме кристалла вследствие различия их химических потенциалов. Френкель предположил, что в этом случае в объеме кристалла создается электрический потенциал φ_∞ , "который можно рассматривать как контактный скачок потенциала в поверхностном слое кристалла, обусловленный неодинаковой энергией образования положительных и отрицательных дефектов при возникновении их на поверхности" [52]. Наиболее детально данная модель проанализирована в работах Кливера [55–57], поэтому принято называть ее моделью Френкеля-Кливера (ФК). Усовершенствованный вариант модели был предложен в работах Поппеля-Блейкли [58, 59] (ПБ) и ряда последующих авторов [5, 64–72]. В начальном варианте модели было принято, что $\varphi_s \equiv 0$, стадия специфического поверхностного разупорядочения вообще не рассматривается, т.е. $(g_{VM})_s \equiv 0$; $(g_{VX})_s \equiv 0$. Таким образом, поверхность играет роль пассивной среды, в которой без затрат энергии создаются дефекты, в количестве, необходимом для полной компенсации избыточного заряда объема. В этом случае выражения для электрохимических потенциалов дефектов принимают следующий вид:

$$\eta_{VM}(x) = g_{VM} + kT \cdot \ln[V_M'(x)] - e\phi(x) = g_{VM} + kT \cdot \ln[V_M']_{\infty} - e\phi_{\infty} = (\eta_{VM})_{\infty} = 0 \quad (1.23)$$

$$\eta_{VX}(x) = g_{VX} + kT \cdot \ln[V_X^{\bullet}(x)] + e\phi(x) = g_{VX} + kT \cdot \ln[V_X^{\bullet}]_{\infty} + e\phi_{\infty} = (\eta_{VX})_{\infty} = 0 \quad (1.24)$$

Поверхностный потенциал, т.е. разность потенциалов между поверхностью и объемом, определяемый в рамках модели ФК, как $\Delta\phi_S = \phi_S - \phi_{\infty} = -\phi_{\infty}$ равен

$$\phi_S = (g_{VX} - g_{VM})/2e \quad (1.25)$$

Выражение (1.25) замечательно тем, что оно не содержит характеристик, напрямую связанных со свойствами поверхности: величины g_{VM} и g_{VX} , так же как g_0 , являются объемными параметрами вещества, следовательно, и значение ϕ_S должно быть универсальной константой для данного вещества. Однако, хорошо известно, что свойства реальной поверхности определяются рядом специфических факторов: кристаллографическим типом плоскости, дефектами, адсорбированными примесями и т.д., что ставит под сомнение вывод об универсальном характере величины поверхностного потенциала. Попытка решить эту проблему была сделана в модели Поппеля - Блейкли (ПБ) [58, 59], в которой учитывается влияние ограниченного количества доступных поверхностных мест на поверхностный потенциал. В модели ПБ сделано предположение о том, что образование поверхностных дефектов происходит не случайным образом, а только в определенных местах, расположенных, например, на ступенях роста. С ростом температуры, происходит постепенное заполнение поверхностных мест и значение поверхностного потенциала падает до нуля. Температура, при которой наблюдается резкое уменьшение ϕ_{∞} , увеличивается с ростом количества доступных поверхностных мест узлов. Таким образом, даже частичный учет поверхностных свойств кристалла (т.е. ограничение числа доступных поверхностных мест узлов) существенно влияет на значение его поверхностного потенциала.

Б) Модель Гегузина-Лифшица.

Существует и альтернативная модель, предложенная Лифшицем и Гегузиным [60, 61], согласно которой поверхностный потенциал определяется исключительно специфическими свойствами поверхности и напрямую не зависят от объемных характеристик кристалла. Авторы подвергают жесткой критике

подход Френкеля [52], считая, что независимое образование отдельных вакансий в кристалле принципиально невозможно: "понятие энергии активации по отношению к "засасыванию" каждого типа вакансий в отдельности с поверхности бессмысленно, когда рассматривается двухкомпонентная система" [60]. Также считается лишенным физического смысла предположение о наличии постоянного потенциала внутри ионного кристалла на бесконечном удалении от поверхности, т.е. полагается $\varphi_{\infty} \equiv 0$, $g_{VM} \equiv g_{VX}$. Причиной образования поверхностного потенциала считается различие энергии взаимодействия (F_{VM} и F_{VX}) поверхности с различными вакансиями, т.е. в отличие от объема, поверхность может адсорбировать вакансии преимущественно одного типа. Конкретной причины взаимодействия авторы не приводят, считая, что они определяются специфическими характеристиками поверхности (типом поверхности, шероховатостью, адсорбцией, сегрегацией примесей и т.д.).

Физическая причина поверхностного взаимодействия в композитах типа «соль – диэлектрик» заключается в стремлении обеих веществ уменьшить свою поверхностную энергию за счет взаимодействия поверхностных ионов с ионами соседней фазы. Например, поверхностная энергия границы ионной соли MX с оксидом алюминия (обозначим его для простоты А)

$$G_{MX-A}^S = g_{MX-A} \cdot S_{MX-A} \approx E_{M-Al} + E_{Al-X} + E_{M-O} + E_{X-O} \quad (1.26)$$

(g_{MX-A} – удельная энергия границы раздела фаз MX-A) в первом приближении определяется суммой энергий катион - катионного (M^+-Al^{3+}), катион - анионных ($Al^{3+}-X^-$ и M^+-O^{2-}) и анион - анионного ($X^- - O^{2-}$) взаимодействия, E_{M-Al} , E_{X-Al} , E_{M-O} и E_{X-O} соответственно. Для простоты будем считать, что на межфазном контакте соблюдается структурное соответствие между кристаллическими решетками фаз MX и А. Так как энергии E_{M-Al} , E_{X-Al} , E_{M-O} и E_{X-O} различны по величине (вследствие отличия энергий взаимодействия ионных пар M^+-Al^{3+} , $Al^{3+}-X^-$, M^+-O^{2-} и $X^- - O^{2-}$), то идеальная структура граничных слоев, присущая каждой отдельной фазе, будет релаксировать, т.е. искажаться таким образом, чтобы за счет взаимного сближения или удаления отдельных поверхностных атомов поверхностная энергия γ_{MX-A}

достигла минимального значения. Относительная величина отклонений ионов от их идеальных позиций определяется балансом энергий E_i . Так как в оксиде алюминия и большинстве солей MX , размер аниона превышает размер катиона, то можно ожидать, что при условии плотной упаковки на контакте фаз катионы обладают большим свободным объемом и смещаются сильнее, чем анионы. В результате в пространстве между поверхностными слоями образуется промежуточный положительно заряженный слой $(M-A)_s^\bullet$, обогащенный катионами (см. рис. 1.10), и слой катионных вакансий $(V_M')_s$.

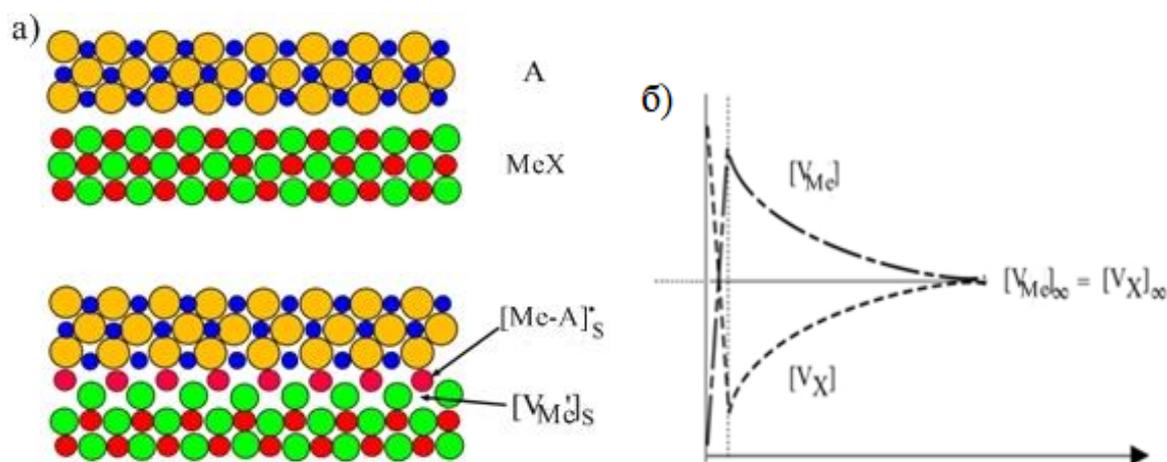


Рисунок 1.10 – Схема образования двойного электрического слоя на межфазной границе $MeX-A$: (а) – верхний рисунок – исходная структура поверхности, внизу – после установления межфазного контакта; (б) – изменение концентрации дефектов и электрического потенциала при переходе от поверхности ионного кристалла к объему [50]

Процесс структурной релаксации ионной соли MX можно записать в виде следующей квазихимической реакции:



которая аналогична реакции (1.5) собственного поверхностного разупорядочения для катионной подрешетки ионной соли. Уравнение (1.27) может быть записано в краткой форме:



Наряду с (1.27) возможен переход междоузельных катионов в межповерхностный слой [73, 74]



в результате которого междоузельные катионы выходят из объема кристалла выходят на поверхность, оставляя в объеме кристалла избыточное количество катионных вакансий.

При повышении температуры катионные вакансии $V_{M'}$ образуют диффузный слой, который и обуславливает ионную проводимость композита. В отличие от собственного поверхностного разупорядочения, на реализацию которого необходимо затратить энергию образования пары поверхностных дефектов, g_s , процессы (1.27) - (1.29) могут происходить самопроизвольно если положительная энергия g_s компенсируется достаточно высоким отрицательным значением энергии адгезии. Реакция (1.27) была предложена впервые Майером [75–78] для объяснения эффекта увеличения ионной проводимости AgCl [75, 76], AgBr [77], TlCl [78] в результате гетерогенного допирования этих солей оксидом алюминия.

По существу, реакции (1.27) - (1.29) представляют собой процесс образования двойного электрического слоя на поверхностях МХ и А. Образование двойного слоя оказывает влияние на свойства обоих компонентов, в том числе инертной добавки, однако гораздо сильнее изменяются свойства ионной соли.

Изменение энергии, Δg_{i-A} , при смещении иона из нормального положения в межповерхностное пространство можно рассматривать как работу зарядения поверхности, поэтому значение Δg_{i-A} будет связано со значением поверхностного потенциала φ_{SA} на границе кристалла МХ

$$\varphi_{SA} \sim -\Delta g_{i-A}/q_i, \quad (1.30)$$

где q_i - заряд смещающегося иона. Так как точное значение φ_{SA} определяется не только величиной Δg_{i-A} , но и вкладом релаксации ионов оксида, выражение (1.30) можно рассматривать лишь как корреляцию между Δg_{i-A} и φ_{SA} : значение поверхностного потенциала растет с увеличением Δg_{i-A} . Так как изменение энергии Δg_{i-A} при хорошей адгезии всегда отрицательно, то и $\varphi_{SA} > 0$ при $q_i > 0$ и $\varphi_{SA} < 0$ при

$q_i < 0$. При $T = 0$ на поверхности МХ, контактирующей с оксидом, будет существовать плотный слой, аналогичный слою Гельмгольца. При повышении температуры катионные вакансии образуют диффузный слой, который и обуславливает повышенную проводимость композита.

Так как ионы плотного слоя связаны с поверхностью А и обладают малой подвижностью, то проводимость МХ в композитах определяется дефектами, доминирующими в диффузном слое. Эта идея лежит в основе модели пространственного заряда, предложенной Джоу и Вагнером [64] и развитой в работах Майера [5, 75–79].

Основываясь на модели Френкеля, Майер проанализировал выражение для пространственного распределения точечных дефектов в диффузном слое ионного кристалла, и показал, что это выражение можно представить в виде:

$$\frac{n_v(x)}{n_{v\infty}} = \frac{n_{i\infty}}{n_i(x)} = \left[\frac{1 + \theta_v \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right)}{1 - \theta_v \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right)} \right]^2 \quad (1.31)$$

n_v и n_i - концентрации катионных вакансий и междуузельных катионов, символ ∞ относится к соответствующим значениям в глубине кристалла.

λ_D - эффективная толщина диффузионного слоя или дебаевская длина экранирования определяется выражением:

$$\lambda_D = [\epsilon\epsilon_0 \cdot kT / (2e^2 \cdot N_0 \cdot [V_{M'}]_{\infty})]^{1/2}, \quad (1.32)$$

где ϵ и ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость кристалла на воздухе и в вакууме, соответственно; λ_D зависит от концентрации дефектов в объеме $[V_{M'}]_{\infty}$.

Параметр θ_v определяется выражением

$$\theta_v = \frac{\frac{n_{v0}}{n_{v\infty}} - 1}{\frac{n_{v0}}{n_{v\infty}} + 1} = \frac{\exp\left(-\frac{e(\varphi_0 - \varphi_{\infty})}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(-\frac{e(\varphi_0 - \varphi_{\infty})}{2kT}\right) + 1}, \quad (1.33)$$

зависит от поверхностного потенциала и изменяется в пределах от -1 до 1. Этот параметр Майер называет «степенью влияния» поверхности на концентрацию

точечных дефектов. Если $\theta_v = 0$, то двойной слой не образуется, т.е. поверхность не влияет на концентрацию дефектов. При $\theta_v = 1$ концентрация катионных вакансий вблизи поверхности (на границе диффузного слоя), n_{v0} , намного превышает соответствующее значение в глубине кристалла $n_{S\infty}$, диффузный слой обогащен катионными вакансиями и обеднен противоположно заряженными дефектами; при $\theta_v = -1$ наблюдается противоположная ситуация. Если на границе раздела протекают квазихимические реакции (1.27) - (1.29), то параметр θ_v резко изменяется, что приводит к резкому увеличению концентрации дефектов в диффузном слое.

Расчет проводимости композитов в рамках модели пространственного заряда.

Для численного расчета проводимости композита МХ-А Майер использовал «brick-wall» модель (рис. 1.11). В рамках данной модели композит рассматривается как кубические блоки соли МХ, покрытые слоем мелких частиц гетерогенной добавки А.

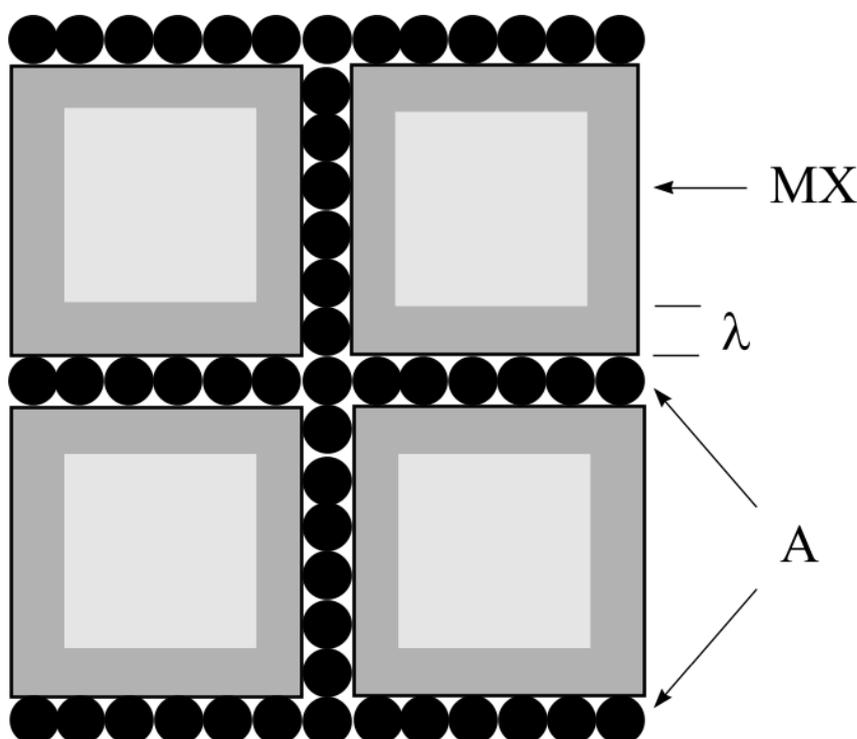


Рисунок 1.11 – «Brick-wall» модель морфологии композита [50]

В этом случае вдоль поверхностей раздела МХ-А образуется сетка перекрывающихся двойных слоев, обогащенных подвижными дефектами. Если размер частиц А равен L_A , то объемная доля, занимаемая образующимися двойными слоями, приблизительно равна $3 \cdot (2\lambda_D/L_A)$. Учитывая, что в реальных композитах двойные слои ориентированы случайным образом и в проводимости принимает участие только некоторая доля проводящих слоев, было предложено следующее выражение для проводимости [5, 75]:

$$\sigma = (1 - f) \sigma_{\infty} + 3e\beta_L \cdot \frac{2\lambda_D}{L} \cdot f \cdot v_v \cdot \sqrt{n_{\infty} n_{V0}}, \quad (1.34)$$

где f – объемное содержание оксида; σ_{∞} – объемная проводимость МХ; v_v – подвижность вакансий; β_L – доля двойных слоев, принимающих участие в проводимости; для статистических смесей значение β_L может варьироваться в пределах от 1/3 до 2/3; n_{∞} и n_{V0} – концентрации дефектов в объеме и на поверхности МХ, соответственно [8]. С помощью этого уравнения и по известным значениям подвижности катионных вакансий Майеру удалось количественно описать экспериментальные данные по проводимости композитов МХ - Al_2O_3 (МХ = $AgCl$, $AgBr$, $TlCl$) в области концентраций $0 < f < 0.20$; параметр β_L был взят равным 0.5; размер частиц оксида алюминия варьировался в пределах 0.06 – 0.3 мкм. Таким образом, модель удовлетворительно описывает проводимость композитов с крупнозернистыми добавками в области малых концентраций.

Недостаток подхода Майера заключается в том, что при переходе к наноразмерным системам появляется ряд новых факторов, оказывающих влияние на транспортные свойства ионных солей. В частности, в ряде систем типа «ионная соль – оксид» в результате межфазного поверхностного взаимодействия в области контакта образуются необычные фазы, обладающие специфической структурой и необычными свойствами.

разделяют два типа перколяции: по узлам или по связям решетки. Значения вероятности протекания для различных решеток различны, тем не менее если эти значения нормировать на единицу объема материала, то значение p оказывается универсальным для всех трехмерных решеток и составляет $p = 0.16 \pm 0.01$ [82]. В рамках перколяционной модели изменение свойств композита рассматривается как концентрационный переход, аналогичный фазовому переходу второго рода в кристаллах. Значения показателей степени t_1 и t_2 являются критическими индексами, т.е. универсальными величинами и зависят только от размерности системы.

Главный недостаток теории перколяции заключается в том, что она достаточно хорошо описывает поведение системы в области порога протекания, но в общем случае не согласуется с точными решениями в предельных случаях $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$, когда свойства системы определяются факторами деполяризации отдельных частиц. Другим существенным ограничением перколяционной модели является то, что модельные расчеты сделаны лишь для отдельных идеальных решеток. Микроструктура реальных композитов гораздо сложнее, что может привести к существенному изменению перколяционных порогов.

3) Образование неавтономной поверхностной фазы на границе раздела.

В работах Неймана и сотрудников [10–17] были изучены композиты состава $MeWO_4 - WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$), а также проведены серии экспериментов с использованием следующей электрохимической ячейки:



После исследования поверхностей керамики данной ячейки методами РФА, ЭСХА, СЭМ-ЭДА, РФЛА и ЭСТР было установлено, что в системах $MeWO_4 - WO_3$ образуются неавтономные контактные фазы, условно обозначенные как $MeW-s$, локализованные на границах раздела $WO_3 | MeWO_4$. Неавтономные фазы не могут существовать в самостоятельном виде, а образуются на границах раздела фаз в результате межфазного поверхностного взаимодействия. Толщина слоя таких фаз не может быть большой, так как она определяется характерной глубиной, на которую распространяется контактное поверхностное взаимодействие.

Предположительно, образующаяся фаза MeW-s имеет состав близкий к MeW_2O_7 или $\text{Me}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$ [84]. Фазы MeW-s имеют высокую кислород - ионную доминирующую проводимость ($\approx 10^{-1}$ См/см при 900°C).

В виду того, что поверхностная энергия WO_3 меньше, чем у MeWO_4 , то происходит процесс твердофазного растекания оксида вольфрама (VI) по границам зерен вольфрамата ЩЗМ с последующим взаимодействием, в результате чего и образуется поверхностная микрофаза MeW-s. Таким образом, в композитах $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ (Me = Ca, Sr, Ba) явление увеличения электропроводности авторы [10–17] связывают с образованием на границе раздела $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ неавтономной поверхностной фазы MeW-s, транспортные свойства которой выше MeWO_4 и WO_3 .

4) Теория аморфизации ионной соли

Основная идея данной теории заключается в том, что на межфазной границе A|MeX в результате твердофазного растекания соли по поверхности зерен мелкодисперсной добавки образуется аморфная фаза, т.е. происходит самопроизвольный переход ионной соли из кристаллического состояния в аморфное.

Образование аморфной фазы на границе раздела A|MeX было обнаружено в работах Пономаревой В.Г. в композитах на основе гидросульфатов и дигидрофосфатов щелочных металлов [85–87]. Аморфная фаза была обнаружена при помощи ИК- и КР-спектроскопии, а затем подтверждена методом РФА.

Аналогичная картина наблюдалась Уваровым [88–89] в композитах AgI- Al_2O_3 . В результате межфазного взаимодействия ионной соли и инертной добавки образуется аморфный межфазный слой, и при достаточно высоком содержании оксида алюминия в композите практически вся соль в нанокompозите переходит в аморфное состояние.

Рост проводимость композитов обусловлен тем, что в аморфном состоянии подвижность компонентов значительно выше, чем в кристаллическом.

1.3 Расчеты электропроводности композитов с использованием уравнения смешения

Теоретический расчет электропроводности композита является сложной задачей, так как проводимость зависит от многих факторов, таких как форма и размер частиц, а также от характера связности компонентов (т.е. композит либо статистически распределенный, либо Максвелловский). Для расчета проводимости композитов Уваровым в работах [8, 90] было предложено обобщенное уравнение смешения:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_s)\sigma_{MX}^{\alpha(f)} + f_s\sigma_S^{\alpha(f)} + f\sigma_A^{\alpha(f)} \quad (1.39)$$

где σ – проводимость композита; σ_{MX} – объемная проводимость чистого ионного проводника, в который вводится гетерогенная добавка; σ_S – удельная проводимость материала поверхностного слоя, расположенного вблизи границы раздела фаз ионный проводник/добавка; σ_A – объемная проводимость оксидной гетерогенной добавки; f – объемная доля гетерогенной добавки.

f_s – объемная доля поверхностной фазы ионного проводника, которую можно оценить в рамках блочной модели с помощью соотношения:

$$f_s = \left(\frac{2\beta\lambda}{L_A} \right) f (1 - f) \quad (1.40)$$

где β – геометрический фактор, определяемый формой единичного блока (для кубической формы $\beta = 3$); λ/L_A – отношение эффективной толщины поверхностного слоя к размеру блока, в данном случае он считается равным размеру частиц гетерогенной добавки;

В случае, когда $\lambda/L_A \ll 1$ или $\sigma_S \ll \sigma_b$, σ_A уравнение (1.39) переходит в уравнение смешения для двухфазной смеси вида

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f)\sigma_{MX}^{\alpha(f)} + f\sigma_A^{\alpha(f)} \quad (1.41)$$

Важнейшим показателем, определяющим вид уравнений (1.39) и (1.41) является показатель степени α , определяемый морфологией композита. Специальные случаи:

- слоистый композит, ориентированный строго параллельно силовым линиям приложенного электрического поля $\alpha = 1$ (схема параллельного соединения сопротивлений)

$$\sigma = [1 - f - f_s] \sigma_b + f_s \sigma_s + f \sigma_A \quad (1.42)$$

- для слоистого композита, ориентированного в перпендикулярном направлении $\alpha = -1$ (схема последовательного подключения сопротивлений):

$$\sigma^{-1} = [1 - f - f_s] \sigma_b^{-1} + f_s \sigma_s^{-1} + f \sigma_A^{-1} \quad (1.43)$$

- для случайного перемешивания компонентов (двухфазной смеси) известно уравнение Лихтенекера [91] ($\alpha \rightarrow 0$)

$$\lg \sigma = (1 - f) \lg \sigma_b + f \lg \sigma_A \quad (1.44)$$

- в случае статистической (двухфазной) смеси по Ландау-Лифшицу [92] должно быть

$$\sigma^{1/3} = [1 - f] \sigma_b^{1/3} + f \sigma_A^{1/3} \quad (1.45)$$

Точные решения уравнения Максвелла-Гарнетта приводят к показателям степени $\alpha \rightarrow 2/3$ со стороны фазы проводника ($f \rightarrow 0$) и $\alpha \rightarrow -1/3$ со стороны фазы изолятора ($f \rightarrow 1$). Т.е. показатель Ландау-Лифшица – просто среднее арифметическое между $2/3$ и $-1/3$.

Так как показатель степени не универсален, он изменяется с ростом f . Тогда в первом приближении можно предположить, что

$$\alpha \equiv \alpha(f) = \alpha_1(1 - f) + \alpha_2 f \quad (1.46)$$

В этом случае мы описываем как предельные случаи ($\alpha = \alpha_1$ при $f \rightarrow 0$; $\alpha = \alpha_2$ при $f = 1$) и учитываем постепенное изменение морфологии композита при увеличении концентрации добавки. Подставляя это уравнение в (1.39) получаем общее выражение, описывающее проводимость как простых двухфазных смесей, так и композиционных твердых электролитов.

Особую проблему при обработке данных вызывает теоретическая оценка чисел переноса. Дело в том, что обычная формула

$$t_i = \sigma_i / \sigma \quad (1.47)$$

применима лишь в случае идеального параллельного соединения компонентов. Если компоненты подключены последовательно, то преимущественный вклад в проводимость будут вносить наиболее *медленные* носители, т.е. формула для чисел переноса будет иметь вид

$$t_i = (\sigma_i/\sigma)^{-1}. \quad (1.48)$$

Таким образом, величина t_i , как и проводимость, определяется морфологией композита! Следовательно, резонно предположить, что общая формула для чисел переноса будет описываться обобщенным уравнением:

$$t_i = (\sigma_i/\sigma)^{\alpha(f)}. \quad (1.49)$$

с тем же показателем степени, что и в уравнении (1.46).

В зависимости от способа распределения частиц инертной добавки между частицами ионной соли возможны 3 случая:

1) Композиты с произвольным распределением частиц

Из уравнений (1.39) и (1.40) получают уравнение смешения для проводимости композитного электролита со случайным распределением частиц [93]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1-f)(1-\gamma f)\sigma_{MX}^{\alpha(f)} + \gamma f(1-f)\sigma_S^{\alpha(f)} + f\sigma_A^{\alpha(f)}, \quad (1.50)$$

где $\gamma=2\beta/L_A$.

При разумных значениях параметров $\alpha_1 > 0$, $\sigma_S \gg \sigma_b$ первый порог перколяции p_1 близок к нулю, а второй порог перколяции p_2 представляет собой большой интервал значений содержания дисперсной добавки, которому соответствует широкий максимум на концентрационной зависимости проводимости. В работе [93] Уваров на примере композитов AgI-Al₂O₃ показал, что теоретические расчеты с помощью уравнения (1.50) хорошо описывают экспериментальные кривые (рис. 1.13).

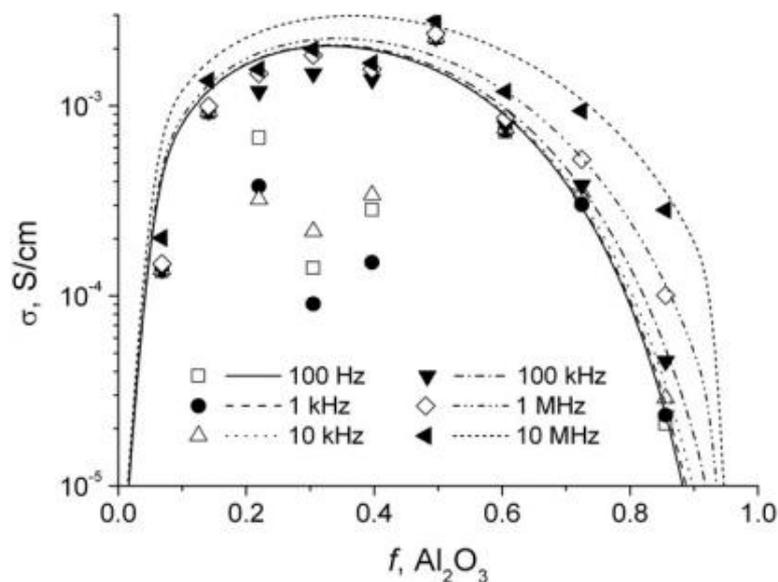


Рисунок 1.13 – Концентрационные зависимости проводимости композитов AgI – Al₂O₃ (точки – эксперимент, линии – расчет) [93]

Однако, в случае особой морфологии композита, в частности, когда композит содержит упорядоченные субструктурные единицы с сильно различающимися транспортными свойствами, параметры α_1 и α_2 не могут учитывать реальную морфологию композита [93].

2) Композиты, в которых инертная фаза А распространяется вдоль границ зерен соли МХ

В композитах на основе оксидов добавка А может иметь относительно высокую подвижность и во время спекания легко распространяется по границам зерен другого оксидного компонента, который в этом случае также будет называться МХ. Поскольку никакого химического взаимодействия не происходит, то все границы зерен МХ будут заполнены тонким слоем фазы А. Физические свойства обеих фаз МХ и А вблизи границы МХ|А изменяются из-за взаимодействия межфазных поверхностей. Области интерфейса могут рассматриваться как неавтономная фаза, стабилизированная взаимодействием двух поверхностей. Поскольку объемная доля пространства между границами зерен мала, все границы зерен заполняются при низкой концентрации А и при

дальнейшем увеличении объемной доли А процесс растекания прекращается, и композит ведет себя как обычная статистическая смесь МХ-А. Действительно, в таких композитах существуют три фазы: МХ, А и фаза А|МХ_с, расположенная на границах зерен МХ, покрытых А. В свою очередь, объемная доля интерфейсной фазы f_s включает вклады фазы А, расположенной на границах зерен, f_{A-S} и подповерхностные области МХ, f_{S-MX} . Поскольку фаза интерфейса А|МХ_с распределена равномерно по границам зерен МХ, ее объемная доля может быть оценена простым соотношением:

$$f_s = f_{S-A} + f_{S-MX} = f(1+\delta) \quad \text{при } f \leq f_{\max} \quad (1.51)$$

$$f_s = f_{S-A-\max} + f_{S-MX-\max} = f_{\max}(1+\delta) \quad \text{при } f > f_{\max} \quad (1.52)$$

где f_{\max} – максимальная объемная доля фазы А, «поглощенной» границами зерна; δ – относительное увеличение объема фазы А|МХ_с из-за образования приповерхностных областей МХ. Для этого случая уравнение (1.39) имеет вид:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_{S-MX})\sigma_{MX}^{\alpha(f)} + (f_{S-MX} + f_{S-A})\sigma_{A|MX}^{\alpha(f)} + (f - f_{S-A})\sigma_A^{\alpha(f)}, \quad (1.53)$$

где $\sigma_{A|MX}$ – проводимость межфазной фазы; $\alpha(f)$ определяется соотношением (1.46). При $f \leq f_{\max}$ компонент А полностью распределяется по границам зерен и $f = f_{S-A}$. В этом случае (для $\sigma_S \gg \sigma_{MX}$) уравнение (1.53) можно упростить:

$$\sigma \approx (f(1+\delta))^{1/\alpha(f)} \sigma_{A|MX} \quad (1.54)$$

При $f > f_{\max}$ все зерна МХ покрыты «поверхностной фазой» А|МХ_с, и эти частицы статистически смешиваются с частицами А. При $f > f_{\max}$ и $\sigma_S \gg \sigma_{MX}$ уравнение смешивания (1.53) можно представить в виде

$$\sigma^{\alpha(f)} = f_{\max}(1+\delta)\sigma_{A|MX}^{\alpha(f)} + (f - f_{S-A})\sigma_A^{\alpha(f)} \quad (1.55)$$

Теоретический расчет по уравнению (1.53), произведенный Уваровым в работе [93] для композитов ВаWO₄ – WO₃ показал удовлетворительные результаты (рис. 1.14).

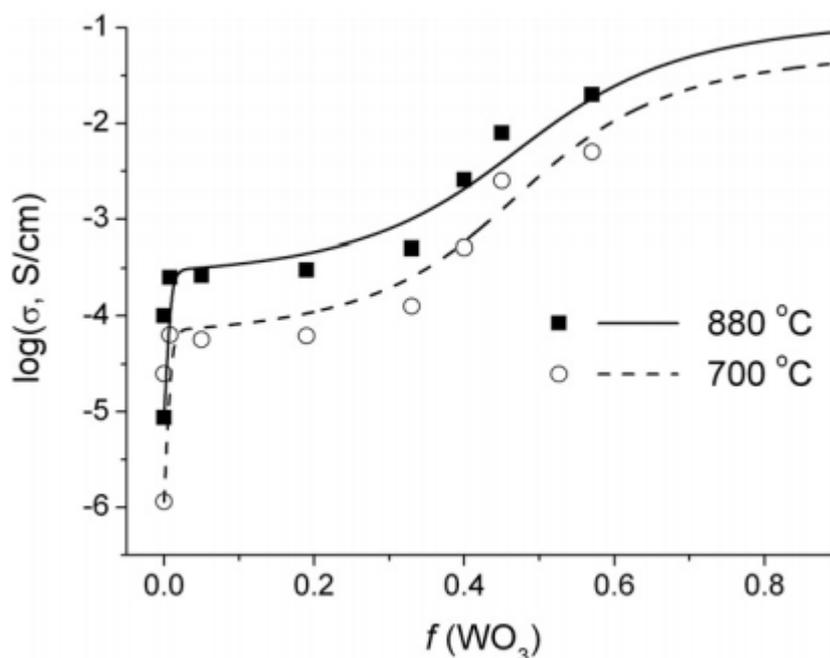


Рисунок 1.14 – Концентрационные зависимости проводимости композитов $\text{BaWO}_4 - \text{WO}_3$ (точки – эксперимент, линии – расчет) [93]

3) Композиты, образованные заполнением пористой матрицы А ионной солью МХ

Пористые матрицы являются подходящими системами для получения различных функциональных материалов, включая композитные твердые электролиты. Композиты, образованные заполнением пористой матрицы А ионной солью МХ, являются примером таких материалов. Как обычно, распределение пор по размерам и объем пор являются ключевыми морфологическими параметрами, определяющими свойства матрицы. Если размер пор составляет менее 1–3 нм и адгезия между МХ и поверхностью А достаточно высока, ионная соль проникает в поры и ее транспортные свойства резко изменяются [8, 94–95]. Следовательно, часть ионной соли, расположенная внутри пор, может рассматриваться как поверхностная высокопроводящая фаза, а ее объемная доля равна f_s . Аналогично рассмотренному выше случаю зависимость f_s от объемной доли добавки А можно разделить на две области. При низкой концентрации А все поры пористой матрицы полностью заполнены ионной солью МХ, а количество поверхностной фазы ограничено общим количеством пор, следовательно, концентрацией А:

$$f_s = f\eta \quad \text{при } f < f_{\max} \quad (1.56)$$

где η – относительная объемная доля пор, доступных для заполнения по МХ (если весь объем пор заполнен, то η – пористость матрицы). При $f > f_{\max}$ все поры заполняются, и дальнейшее увеличение добавки А приводит к образованию незаполненных пор или к вскрытию пор. В этом случае ионная соль полностью находится в порах, и значение f_s ограничено общей объемной долей МХ:

$$f_s = (1 - f) \quad \text{при } f \geq f_{\max} \quad (1.57)$$

Анализ показывает, что $f_{\max} = 1/(1 + \eta)$. Затем проводимость композита можно оценить отдельно для каждой области, используя уравнение смешения (1.41), предполагая, что $\sigma_{MX}, \sigma_S \gg \sigma_A$. При $f \leq f_{\max}$ его можно представить в виде:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f\eta)\sigma_{MX}^{\alpha(f)} + f\eta\sigma_S^{\alpha(f)} \quad (1.58)$$

где $\alpha(f)$ определяется соотношением (1.46). При $f = f_{\max}$ первое слагаемое в (1.58) становится равным нулю, а проводимость достигает максимального значения, равного

$$\sigma_{\max} = \eta^{1/\alpha(f_{\max})}\sigma_S \quad (1.60)$$

При $f \geq f_{\max}$ композит состоит только из матрицы А, содержащей заполненные и пустые поры. Для такого композита можно переписать уравнение (1.41) в виде:

$$\sigma^{\alpha'(\varphi)} = (1 - \varphi)\sigma_{\max}^{\alpha'(\varphi)} + \varphi\sigma_A^{\alpha'(\varphi)} \quad (1.61)$$

где $\alpha'(\varphi) = \alpha_1'(1 - \varphi) + \alpha_2'\varphi$; $-1 \leq \alpha_1', \alpha_2' \leq 1$; φ – относительная доля матрицы, содержащей пустые поры; объемные доли φ и f связаны соотношением:

$$\varphi = \frac{f - f_{\max}}{1 - f_{\max}} = \frac{f(1 + \eta) - 1}{\eta} \quad (1.62)$$

φ равно 0 и 1 при $f = f_{\max}$ и $f = 1$ соответственно.

Теоретические зависимости, полученные Уваровым [93] из уравнений (1.58) и (1.61) для композитов LiI-SiO₂, в сравнении с экспериментальными, представлены на рис. 1.15.

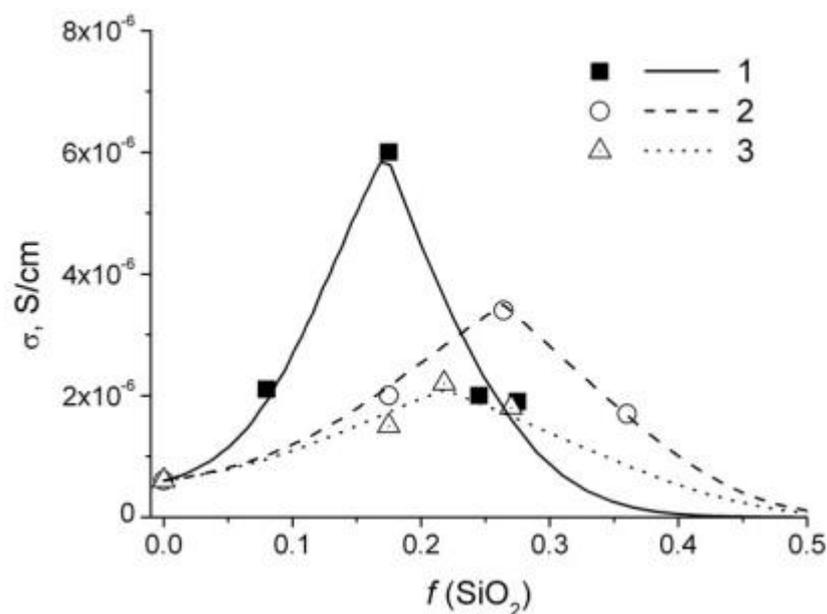


Рисунок 1.15 – Концентрационные зависимости проводимости композитов LiI – SiO₂ с мезопористым кремнеземом (точки – эксперимент, линии – расчет) [93]

Концентрационные зависимости имеют максимумы проводимости при $f = f_{\max}$. Чтобы проверить достоверность модели, Уваров [93] применил уравнения (1.58) и (1.61) к данным, представленным авторами для композитов LiI-SiO₂ с мезопористым кремнеземом [96]. Авторами представлены данные об объеме пор, позволяющие определить положение максимума. Как видно из рис. 1.15, модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные проводимости.

Таким образом, с помощью уравнения смешения Уварову в работах [90, 93] удалось количественно описать экспериментальные данные по проводимости композитов всех тех типов: а) композиты с произвольным распределением частиц MX– Al₂O₃ (MX = LiI [47], AgI [93], AgCl [97]); б) композиты, в которых инертная фаза А распространяется вдоль границ зерен соли MX [93]; в) композиты, образованные заполнением пористой матрицы ионной солью MX [93]. Автор отмечает, что для корректного расчета проводимости межфазного слоя, толщина данного слоя должна определяться независимо, т.е. экспериментальным путем [90].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ представляют интерес в качестве оптических, лазерных, каталитических, сенсорных, электронных материалов и детекторов элементарных частиц.

В литературе имеются сведения о характере проводимости и типе носителей заряда вольфраматов $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ со структурой $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. В работах Адамса и Неймана [39] комплексом методов доказано, что вольфраматы $\text{Me}^{3+}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me}^{3+} = \text{Sc}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}$) со структурой $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ являются преимущественно ионными проводниками, в которых электроперенос осуществляется ионами кислорода O^{2-} и полианионами WO_4^{2-} , а ионы Me^{3+} не являются подвижными частицами. Электроперенос в вольфраматах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ со структурой $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ «дефектного» шеелита не исследован.

Поэтому *целью* настоящей работы стало установление влияния природы РЗЭ и дисперсной добавки на транспортные свойства вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) со структурой $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и композитов на их основе.

В рамках поставленной цели решались следующие основные *задачи*:

1) комплексное изучение транспортных свойств керамических образцов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, включающее исследование общей и парциальной ионной проводимости с использованием метода электрохимического импеданса, измерения ЭДС концентрационных ячеек, анализа зависимостей проводимости от температуры и активности кислорода в газовой фазе;

2) систематическое исследование состава, природы и подвижности носителей заряда в индивидуальных вольфраматах с использованием метода Тубандта;

3) установление механизма электро- и массопереноса в системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) в экспериментах по электроповерхностному переносу;

4) исследование характера проводимости и морфологии эвтектических композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ и создание модели, которая адекватно описывает транспортные свойства данных композитов;

5) получение экспериментальных свидетельств существования поверхностной микрофазы на границе раздела $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика синтеза вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)

Вольфраматы лантана, самария, европия и гадолиния синтезированы по стандартной керамической технологии. Оксиды лантана, самария, европия и гадолиния предварительно отжигали при температуре 1000°C в течение 10 часов для удаления структурной воды. Исходные компоненты, а именно оксиды РЗЭ (La_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3) и WO_3 , квалификации «ос.ч.», взятые в соответствующих пропорциях, перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта и отжигали, последовательно увеличивая температуру ($700\dots 1000^\circ\text{C}$ – для вольфраматов лантана, самария, европия и $700\dots 1100^\circ\text{C}$ – для вольфрамата гадолиния), с промежуточными перетираниями; время отжига на каждой стадии от 10 до 48 часов.

2.2 Методика приготовления композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$

Композиты $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$, где $\varphi = 0 - 0.66$ – об. доли получены механическим смешением (соотношения объемной и мольной доли представлены в таблице 2.1).

$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 , взятые в соответствующих пропорциях, перетирали в ступке с добавлением этилового спирта.

Брикетирование порошков проводили на ручном гидравлическом прессе под давлением ~ 6 МПа в стальной пресс-форме. Керамику композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ спекали при 910°C в течение 5 часов с медленным нагревом продолжительностью 6 часов и охлаждением 6 часов. Далее таблетки шлифовали до получения ровных плоскопараллельных поверхностей.

Таблица 2.1 – Соотношение объемной и мольной доли в композитах



$(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$			
x , мол. %	x , мол. доля	φ , об. %	φ , об. доля
0	0	0	0.0
10	0.10	2	0.02
20	0.20	5	0.05
30	0.30	9	0.09
35	0.35	11	0.11
40	0.40	13	0.13
50	0.50	18	0.18
55	0.55	21	0.21
70	0.70	34	0.34
90	0.90	66	0.66
100	1	100	1

2.3 Методика измерения электропроводности

Измерение электропроводности проводили двухконтактным методом как с помощью моста переменного тока Е7-22 на частоте $f = 1$ кГц, так и методом электрохимического импеданса при помощи импедансметра Z-1000P (ЗАО «Элинс», г. Черноголовка) на частотах 100 Гц – 1 МГц (амплитуда тестового сигнала автоматически варьируется в интервале 3...300 мВ) в ячейке с платиновыми электродами (см. рис. 2.1).

Платиновые электроды наносили на торцы таблеток в виде пасты и подвергали отжигу в течение получаса при температуре 900°C.

Основной формой представления результатов при измерениях методом импедансной спектроскопии является годограф импеданса, то есть зависимость мнимой составляющей от действительной составляющей сопротивления в

симметричных координатах. Эквивалентную схему ячейки подбирали с использованием программы Z-view soft ware (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

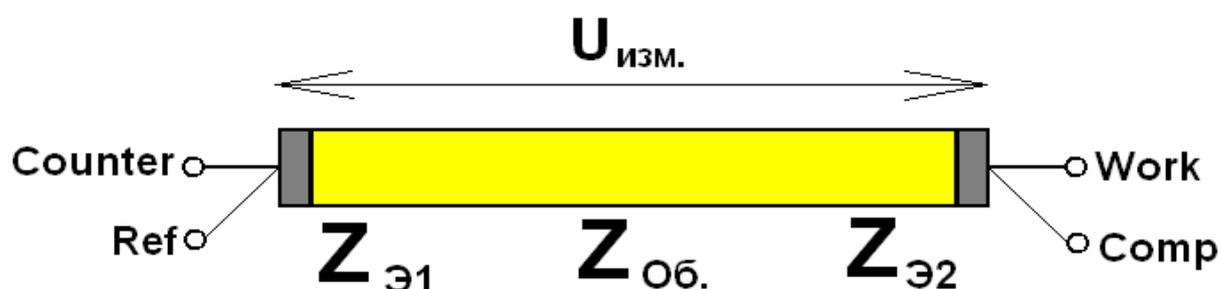


Рисунок 2.1 – Двухэлектродная ячейка для измерения электропроводности

Для измерений ячейку с образцом разогревали до максимальной температуры эксперимента, затем охлаждали со скоростью 3°C/мин, выдерживая при каждой температуре некоторое время для достижения равновесия, определяемого по величине независящего от времени электросопротивления. Температурный интервал исследования 450–1040°C. Показания снимались через каждые 25 – 30°C.

Расчет электропроводности проводили по формуле 2.1:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (2.1)$$

В логарифмическом виде:

$$\lg \sigma = \lg \frac{l}{S} - \lg R \quad (2.2)$$

где σ – электрическая проводимость, R –электрическое сопротивление; l - толщина образца; S -площадь поперечного сечения образца (для цилиндрического образца равна πr^2 , где r – радиус образца).

Значения сопротивления определялись либо из анализа спектров импеданса, либо при непосредственном измерении на частоте 1 кГц. Максимальная погрешность измерения удельной электропроводности в основном определялась ошибкой определения геометрических размеров образца и не превышала 3%.

Основы метода электрохимического импеданса

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

$$I=U/R \quad (2.3)$$

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

$$I=i\omega CU, \quad (2.4)$$

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

$$I=U/ Z^*(\omega), \quad (2.5)$$

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

$$Z^*(\omega) = Z' - iZ'', \quad (2.6)$$

где $i=\sqrt{-1}$.

При последовательном соединении сопротивления и ёмкости оно определяется выражением:

$$Z^*(\omega) = R+1/i\omega C = R - i/\omega C \quad (2.7)$$

При параллельном соединении R и C складываются обратные величины омического и ёмкостного сопротивления, рассчитывают обратную величину импеданса - адмиттанс цепи A^* . Импеданс при этом представляется следующим образом:

$$Z^*(\omega) = (A^*)^{-1} = R/[1+(i\omega RC)^2]-R(\omega RC/[1+(i\omega RC)^2]) \quad (2.8)$$

Графическая зависимость $Z^*(\omega)$ в координатах Z' и Z'' называется годографом импеданса или его спектром. В простейшем случае при параллельном соединении R и C годограф импеданса представляет собой окружность с центром, лежащим на оси Z' , при их последовательном соединении – луч, идущий параллельно оси Z'' [98-100].

Для поликристаллических керамических образцов годограф (график в координатах Найквиста $ImZ = f(ReZ)$) обычно имеет форму двух или трех пересекающихся полуокружностей, первая из которых выходит из начала координат. Первая полуокружность отсекает на оси ReZ – объёмное сопротивление, вторая – зернограничное, третья полуокружность – электродное сопротивление. Так получают начальные значения параметров импеданса, для последующего уточнения с помощью математической обработки.

При построении годографа импеданса реальных объектов часто оказывается, что полуокружность смещена вниз. Это смещение моделируют при помощи замены на схеме емкости C (Φ) элементом постоянного сдвига фазы с двумя параметрами CPE (Φ) и экспоненциальным фактором n . X_{CPE} (Ом) – это сопротивление CPE , оно задается уравнением

$$X_{CPE} = 1/CPE (i\omega)^n = [\cos(n\pi/2)/CPE \cdot \omega^n] - i \cdot [\sin(n\pi/2)/CPE \cdot \omega^n], \quad (2.9)$$

Электрические параметры исследуемых фаз были рассчитаны с использованием компьютерной программы Z-view soft ware в предположении «блочно-слоевой» модели образца.

2.4 Измерение чисел переноса методом ЭДС

Для определения суммы ионных чисел переноса по методу ЭДС была использована концентрационная гальваническая ячейка



Для задания градиента парциального давления кислорода один из электродов принудительно омывался воздухом с помощью микрокомпрессора ($P'_{O_2} = 0.21$ атм), другой – кислородом ($P''_{O_2} = 1$ атм). Подачу газов к электродам осуществляли с постоянной скоростью. Поток газов регулировали с помощью ротаметров. Изоляция электродных газовых пространств достигалась путем тщательной шлифовки и прижатия образца к алундовой трубке. Сумму ионных чисел

переноса вычисляли по формуле Нернста для проводников со смешанной проводимостью:

$$E_m = \frac{RT}{4F} \sum t_i \cdot \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'}$$
(2.11)

Схема установки для измерений чисел переноса представлена на рис. 2.2:

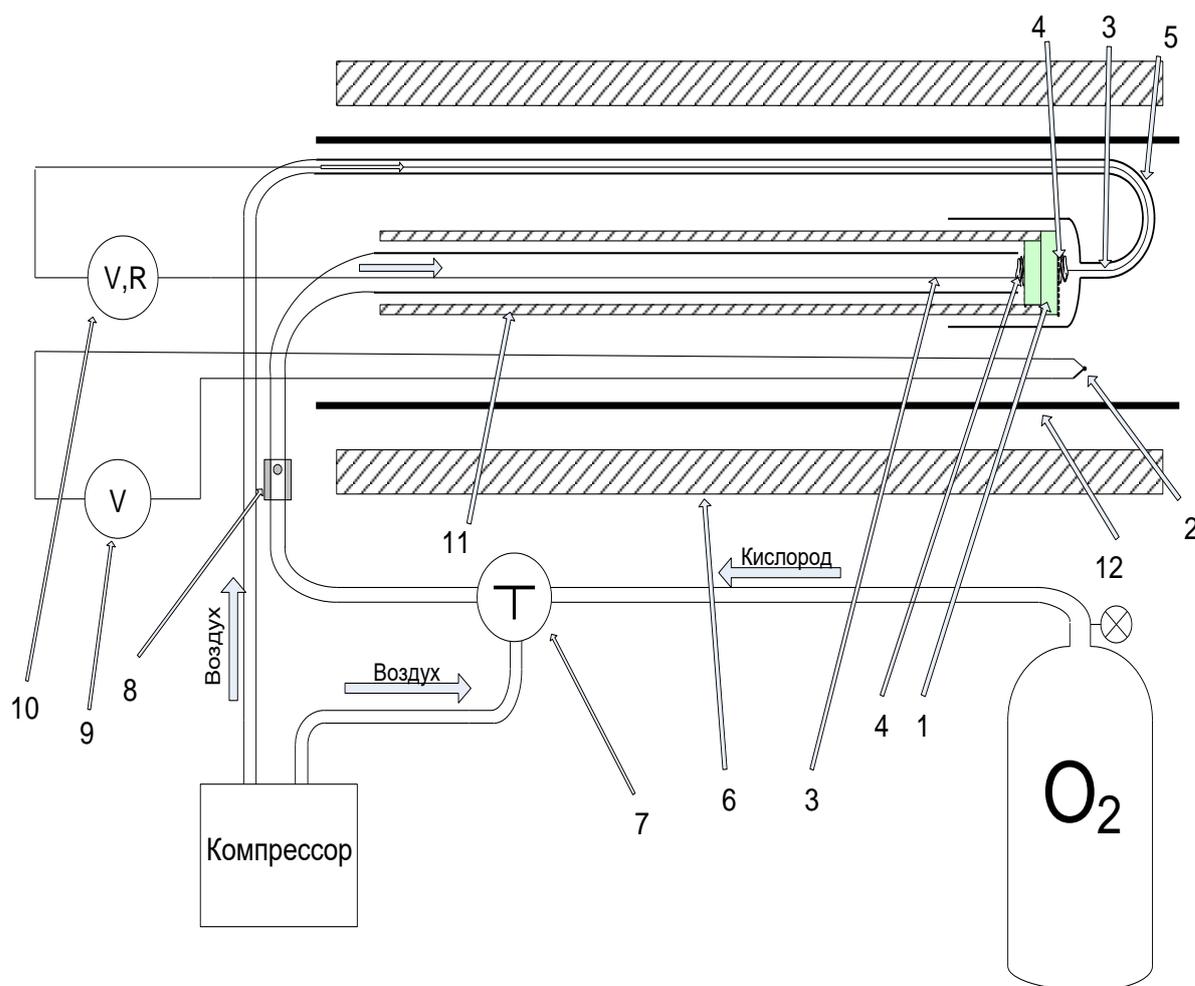


Рисунок 2.2 – Схема установки для измерений чисел переноса:

1 – исследуемый образец, 2 – термопара (ТПП), 3 – Pt – токоподводы, 4 – Pt – электроды, 5 – насадка из кварца, 6 – печь, 7 – 3-х ходовой кран, 8 – датчик воздушного потока, 9 - вольтметр В7-40/5, 10 – мультиметр MotechMT4080A, 11 – алундовая трубка, 12 – кварцевая трубка

2.5 Методика исследования влияния парциального давления кислорода в газовой фазе на электропроводность

Для изучения влияния парциального давления кислорода P_{O_2} на проводимость использовали установку, позволяющую проводить измерения при заданном P_{O_2} в интервале температур 700 – 950°C. В ходе эксперимента температуру печи задавали терморегулятором "Варта" ТП703 (погрешность не превышает $\pm 2^\circ\text{C}$). Давление кислорода задавали и контролировали с помощью кислородного насоса и датчика, изготовленных из твёрдого электролита на основе стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$.

Конструкционная схема ячейки представлена на рисунке 2.3. На алундовую трубу (1), помещенную в печь с силиковыми нагревателями (2), надеты водоохлаждаемые фланцы (3). К крышкам фланцев присоединены пробирки из твёрдого электролита (4) (электрохимический насос) и (10) (датчик). Платиновые токоподводы (5), соединённые с платиновыми поверхностями пробирок, позволяли измерять ЭДС (датчик), величина которой связана с парциальным давлением кислорода вне и внутри ячейки соотношением:

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p(O_2)_{(яч)}}{p(O_2)_{(воздух)}}, \quad (2.12)$$

где $p(O_2)_{(яч)}$ – значение парциального давления кислорода в ячейке, $p(O_2)_{(воздух)}$ – значение парциального давления кислорода в воздухе.

ЭДС измеряли при помощи цифрового вольтметра В7-40/3. Измерения проводили с интервалом 20-40 мВ. В качестве электрода сравнения использовали воздушный электрод, и значения парциального давления кислорода рассчитывали по формуле:

$$\lg p_{O_2} = \frac{-20.16}{T} E(\text{mV}) - 0.69, \quad (2.13)$$

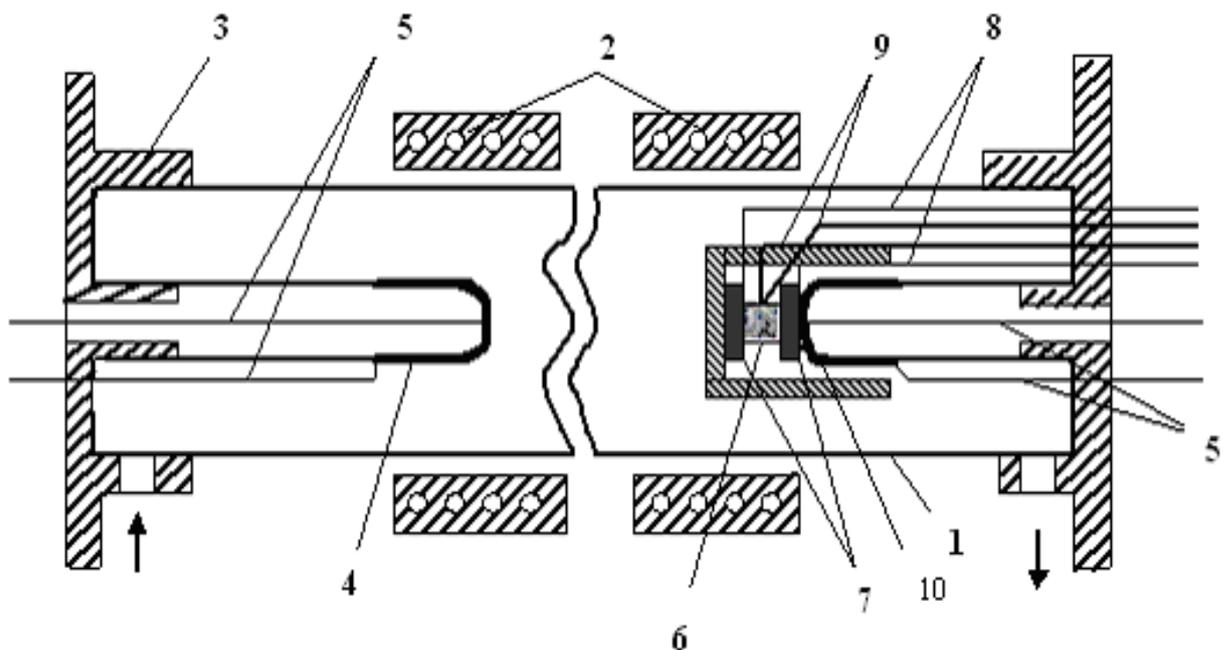


Рисунок 2.3 – Схема ячейки для измерения зависимости электропроводности от активности кислорода в газовой фазе

Непосредственно вблизи датчика (10) расположен образец (6), помещенный между двумя платиновыми электродами (7), токосъемы которых (8) выведены из ячейки и позволяют фиксировать сопротивление образца. Температура вблизи исследуемого объекта контролируется термопарой (9).

Значение P_{O_2} задавали с помощью прибора ZirconiaM, электрическое сопротивление измеряли с помощью моста переменного тока E7-22 на частоте $f = 1$ кГц.

О достижении равновесия в системе «образец – газовая фаза» при $T = \text{const}$ и $P_{O_2} = \text{const}$ судили по постоянству значений измеряемой величины сопротивления. Сопротивление образца измеряли мостом переменного тока.

Точность измерения P_{O_2} определяется условиями работы датчика: при $P_{O_2} = 10^{-5} \dots 1$ и $600-1000^\circ\text{C}$ она составляет 0.36 - 3.6 %.

2.6 Методика определения природы носителей заряда и чисел переноса по Тубандту

В классическом варианте метод Тубандта представляет собой электролиз сборки из трёх таблеток исследуемого вещества с контролем изменения масс секций в результате электролиза. По изменению масс крайних таблеток судят о направлении массопереноса под влиянием электрического тока, по изменению массы центральной таблетки – о летучести исследуемого образца. В настоящей работе определение летучести $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ проводили отдельно, поэтому была использована двухсекционная ячейка:

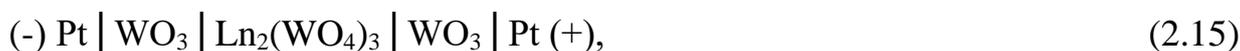


Эксперимент проводили при температуре 950°C , на ячейку накладывали напряжение $U = 300 \text{ В}$, сила тока I варьировалась от 1.89 мА до 1.92 мА . Пропущенный через ячейку заряд Q составлял от 80 до 86 Кл .

Контроль за развитием процесса осуществляли весовым методом. Взвешивание проводили до и после отжига на аналитических весах BL60S «Sartorius» с точностью до 0.0001 г .

2.7 Методика исследования электроповерхностного переноса

Экспериментальные данные по электроповерхностному переносу (сокращенно ЭПП) получены с помощью симметричной электрохимической ячейки:



состоящей из последовательно прижатых друг к другу керамических образцов WO_3 и $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), зажатых между пластинчатыми платиновыми электродами, при температуре 880°C . Эксперименты проводили как в гальваностатических, так и в потенциостатических условиях. Силу тока в гальваностатических опытах поддерживали равной $I = 1 \text{ мА}$, потенциостатические эксперименты проводили при постоянном напряжении, $U = 300 \text{ В}$, а силу тока,

протекающего через ячейку, измеряли мультиметром марки Mastech – 60 с интервалом 1 минута в течение первых 15 минут эксперимента, когда сила тока сильно менялась, а затем (когда ток стабилизировался) - с произвольным интервалом 30 – 60 мин.

Подготовленную к эксперименту систему помещали в предварительно разогретую печь. Температура в печи в процессе отжига поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью регулятора ТР Варта ТП-403 и термопары ТПП. Время выхода на изотермический режим не превышало 5-10 минут. После этого на систему подавалось постоянное напряжение (или ток) от источника питания Б5-50.

Контроль за развитием процесса осуществляли весовым методом. Взвешивание проводили до и после отжига на аналитических весах BL60S «Sartorius» с точностью до 0.0001 г.

2.8 Методика рентгеновских исследований

Метод РФА основан на том, что каждой индивидуальной фазе соответствует свой набор межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей рассеяния (I/I_0). Межплоскостные расстояния рассчитывали по формуле Вульфа-Брэггов:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.16)$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей; n – порядок отражения ($n=1$); λ – длина волны падающего излучения. Определение фазового состава образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА с шагом $0,05^\circ/\text{сек}$ и выдержкой в каждой точке 5 секунд в интервале углов $9^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли при помощи программы Match 3 и рентгеновской базы данных PDF-2.0. Погрешность определения – 5% отн. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда [101, 102] с помощью программы

“Fullprof 2011”. В основе этой программы лежит сравнение экспериментального профиля дифрактограмм с теоретически рассчитанным для данной структуры. При этом могут быть уточнены как профильные параметры (полуширины линий, масштабный коэффициент, параметр функции, описывающий профиль, постоянные кристаллической ячейки, коэффициенты фона, общий тепловой фактор), так и структурные параметры (координаты атомов, заселенность позиций). Критериями качества уточнения являлись факторы сходимости: R_{Br} – брэгговский, R_f – структурный. Уточнение кристаллической структуры было выполнено методом Ритвелда с использованием профильных функций псевдо-Войта в режиме бесструктурного уточнения Ле Бейля.

2.9 Методика ТГ и ДСК исследований

Термогравиметрические и ДСК исследования проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC LUXX с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 AËOLOS. Данный прибор позволяет синхронно проводить термогравиметрический и калориметрический анализ при температурах от комнатной и до 1550°C. Съемку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева от 40 до 1180°C в атмосфере аргона. Скорость изменения температуры составляла 10°/мин.

2.10 Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ (СЭМ-ЭДА, ПЭМ)

Электронно-микроскопическое исследование керамических образцов до и после экспериментов, а также исследование элементного состава образцов проводили с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam, CarlZeissNTS, Германия (ЦКП ИЕН УрФУ) и JEM 2010 (ЦКП «НЦИК» института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН). Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратно-рассеянных электронов

(режим BES) и вторичных электронов (режим SEI). Наличие волнодисперсионного микроанализатора позволило провести энергодисперсионный анализ для качественного и количественного элементного анализа поверхности, режим EDX (EDS).

2.11 Методика определения эффективной плотности керамики

Эффективную плотность керамики определяли по геометрическим размерам и массе образца. Серию образцов (не менее 10 штук) взвешивали на аналитических весах BL60S «Sartorius» с точностью до 0.0001 г, измеряли микрометром, точность которого не превышала 0.01 мм, их толщину и диаметр, вычисляли объем. Для вычисления эффективной плотности керамики использовали формулу:

$$\rho_{\text{эфф.}} = \frac{m}{V}, \quad (2.17)$$

где $\rho_{\text{эфф}}$ – эффективная плотность керамики, m – масса образца, V – объем образца.

После проведения серии измерений брали среднее арифметическое значение эффективной плотности. Отклонение от среднеарифметического значения не превышало 3%.

Относительную плотность керамических образцов вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{эфф}}}{\rho_{\text{теор}}} 100\%, \quad (2.18)$$

где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность керамики, $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическое (рентгенографическое) значение плотности вещества.

3.1 Фазовая идентификация вольфраматов РЗЭ

Все исследуемые в работе образцы аттестованы методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы синтезированных в настоящей работе вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) представлены на рисунках 3.1 – 3.4.

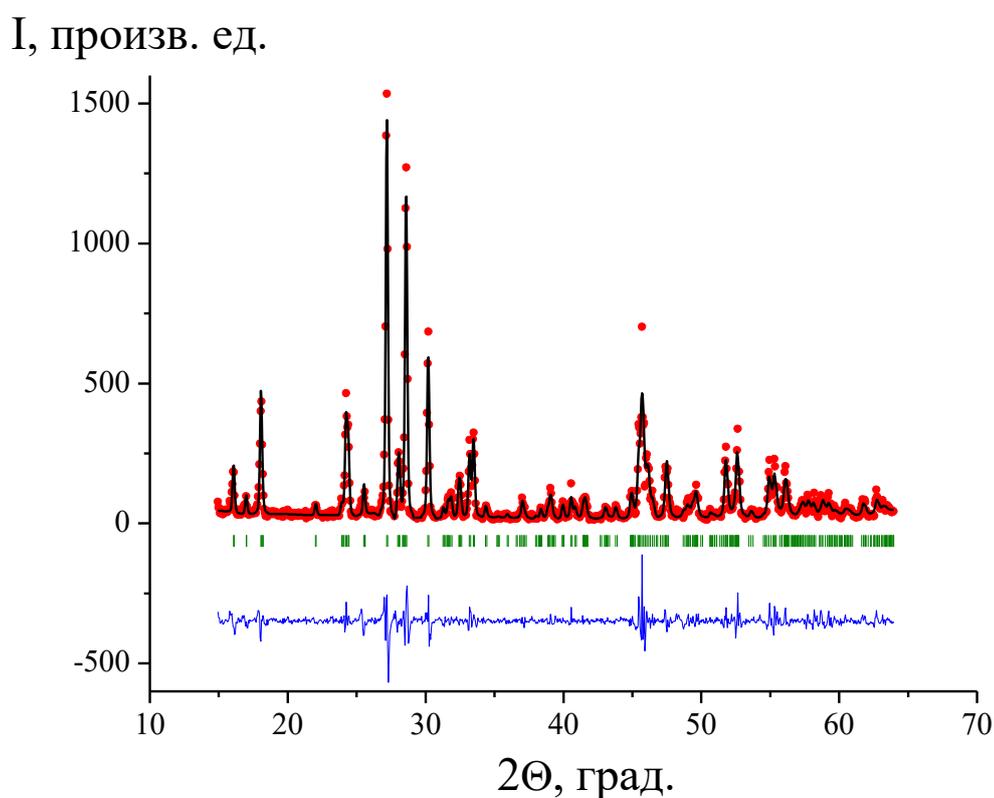


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; зеленые штрихи – угловые положения рефлексов; черная линия – расчетный профиль; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

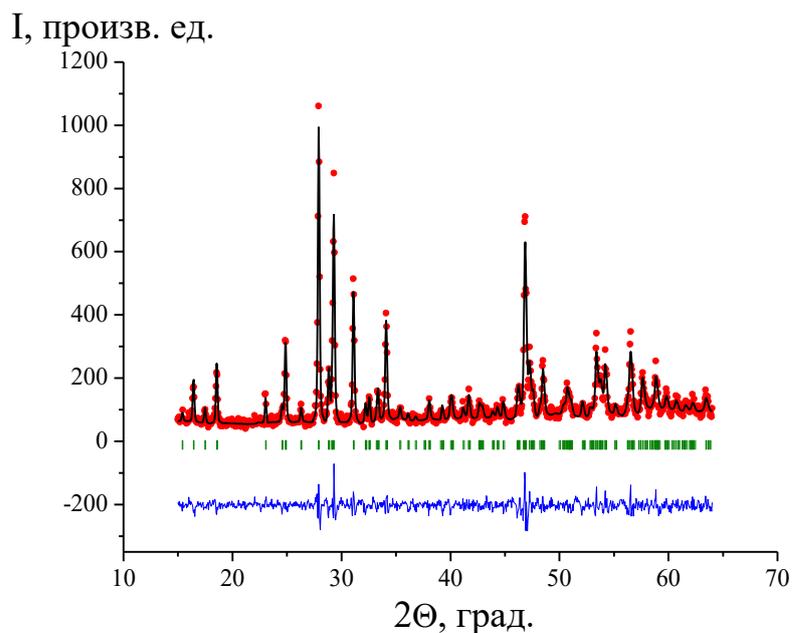


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; зеленые штрихи – угловые положения рефлексов; черная линия – расчетный профиль; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

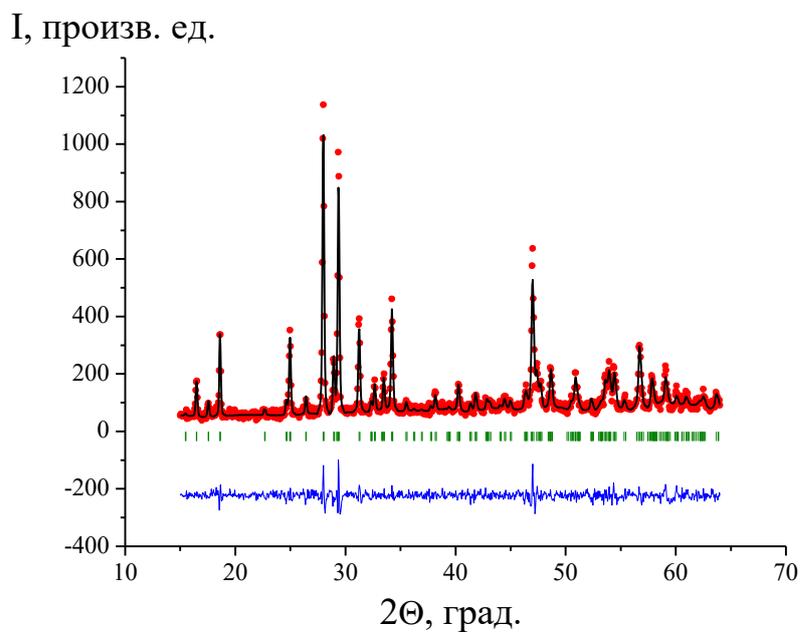


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; зеленые штрихи – угловые положения

рефлексов; черная линия – расчетный профиль; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

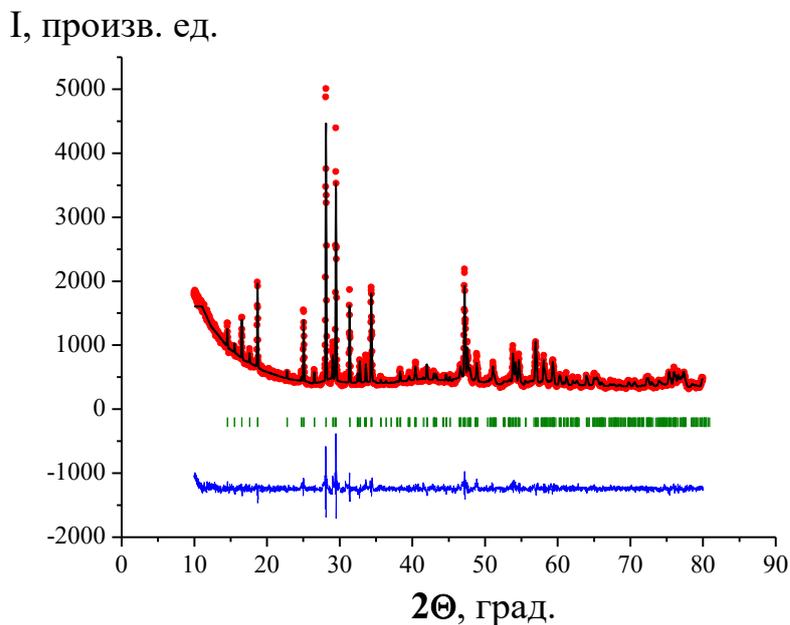


Рисунок 3.4 – Рентгенограмма $Gd_2(WO_4)_3$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; зеленые штрихи – угловые положения рефлексов; черная линия – расчетный профиль; синяя линия – разница между экспериментальными данными и теоретическим профилем

Из представленных рентгенограмм видно, что синтезированные вольфраматы РЗЭ не содержат каких-либо примесных фаз. Этот факт подтверждается удовлетворительным согласованием теоретически рассчитанного профиля и экспериментальных данных, при этом значение ошибки χ^2 (фактора сходимости) находилось в пределах 2.3 – 3.5. Таким образом можно сделать вывод, что все исследуемые вольфраматы получены однофазными.

Параметры элементарных ячеек $Ln_2(WO_4)_3$ (табл. 3.1) были определены экспериментально методом Ритвелда [101, 102] в рамках структуры вольфрамата европия с пространственной группой $C2/c$. Из табл. 3.1 видно, что параметры элементарных ячеек закономерно уменьшаются с увеличением порядкового номера РЗЭ. Вследствие уменьшения ионного радиуса от лантана к гадолинию

происходит уменьшение и объема элементарных ячеек в ряду $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ - $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ - $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ - $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$.

Таблица 3.1 – Параметры и объем элементарных ячеек вольфраматов РЗЭ, рассчитанные по методу Ритвелда

Фаза	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	a , Å	b , Å	c , Å	β	V , Å ³	R_{Br} , %	R_{f} , %
$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$	6.63	7.87(7)	11.84(1)	11.67(5)	109.2°	1027.481	14.89	12.97
$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$	7.32	7.69(2)	11.49(6)	11.46(1)	109.7°	954.147	14.25	11.29
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	7.37	7.68(0)	11.45(7)	11.41(3)	109.6°	946.040	12.70	11.35
$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$	7.48	7.67(2)	11.40(9)	11.44(1)	109.6°	943.401	14.73	12.68

Было произведено сравнение экспериментальных значений параметров элементарных ячеек с данными, представленными в литературе (табл. 3.2).

Таблица 3.2. – Параметры элементарных ячеек вольфраматов РЗЭ, описанные в литературе [20, 23, 103]

Фаза	a	b	c	β
$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$	7.878	11.839	11.657	109.3°
$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$	7.684	11.465	11.426	109.8°
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	7.665	11.441	11.406	109.6°
$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$	7.656	11.413	11.388	109.6°

Следует отметить, что значения параметров, вычисленных по методу Ритвелда удовлетворительно согласуются с данными, описанными в литературе, что еще раз подтверждает однофазность полученных вольфраматов.

3.2 Результаты ТГ-ДСК исследований вольфраматов РЗЭ

Результаты ТГ-исследования образцов представлены на рис. 3.5 – 3.8.

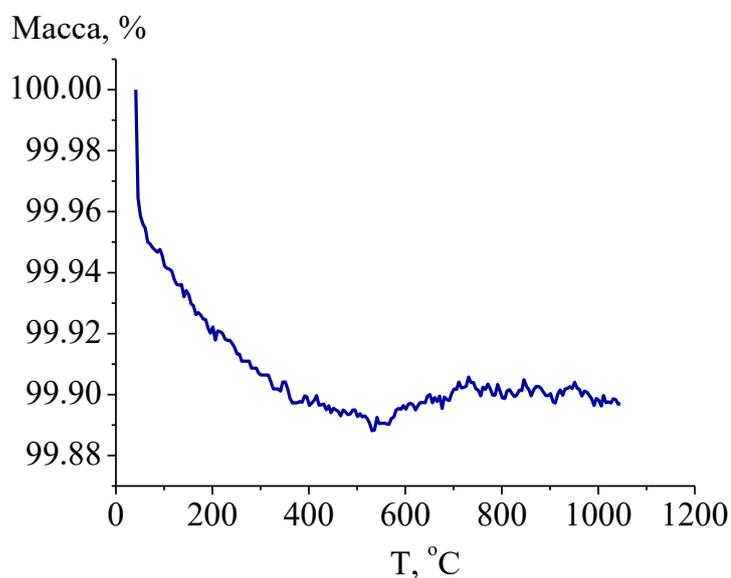


Рисунок 3.5 – Данные термогравиметрии $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

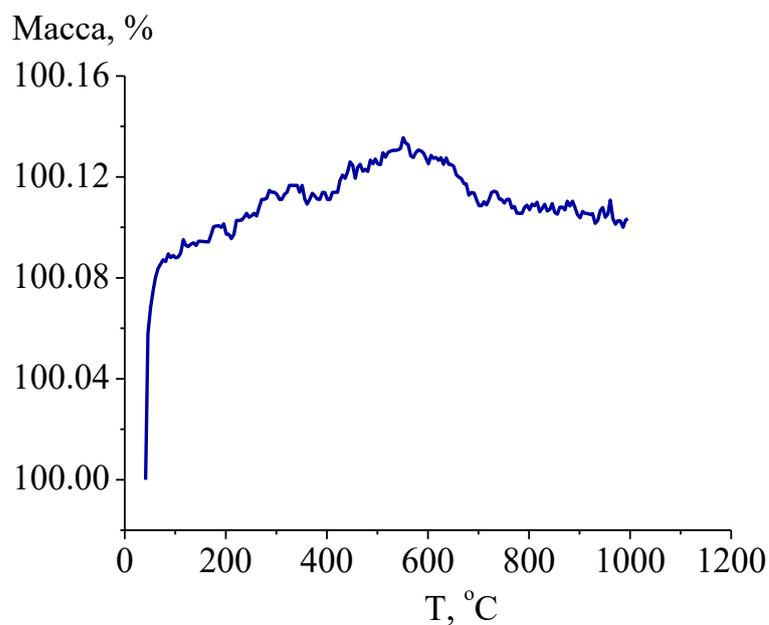


Рисунок 3.6 – Данные термогравиметрии $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

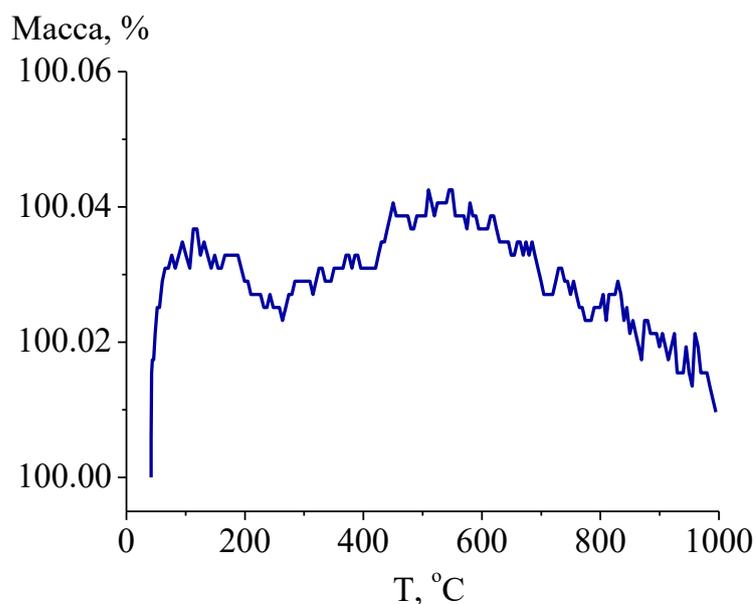


Рисунок 3.7 – Данные термогравиметрии $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

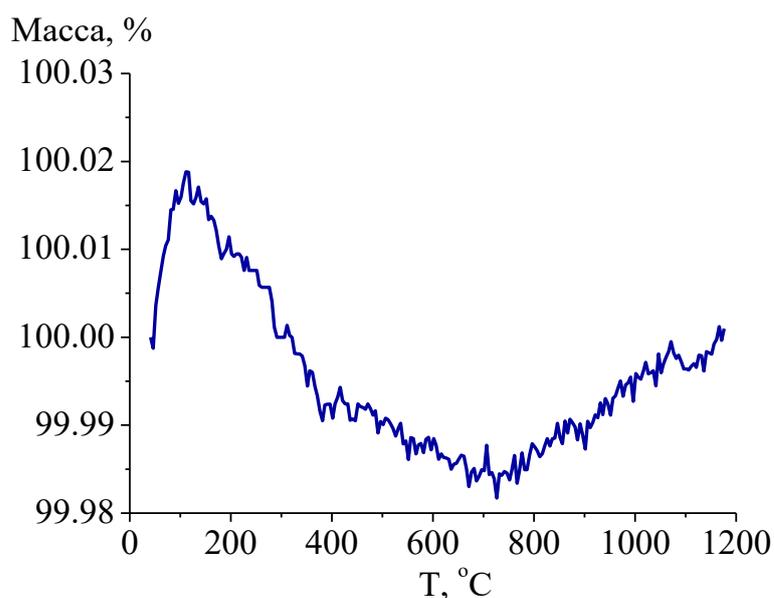


Рисунок 3.8 – Данные термогравиметрии $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

Из рис. 3.5 – 3.8 видно резкое уменьшение массы вольфрамата лантана и резкое уменьшение массы вольфраматов самария, европия и гадолиния. Такое изменение массы исследуемых объектов связано с ошибкой при запуске спектрометра, которая возникает при подаче аргона на образец. Поэтому первая

точка на кривой термогравиметрии считается недостоверной и массе равной 100% соответствует вторая точка. С учетом этого изменение массы всех вольфрамов на кривых ТГ составляет менее 0.05%, в то время как погрешность прибора не превышает 0.1% по массе. Таким образом, массу образцов можно считать неизменной во всем исследуемом температурном интервале.

Результаты ДСК-исследования вольфрамов РЗЭ представлены на рис. 3.9 – 3.12.

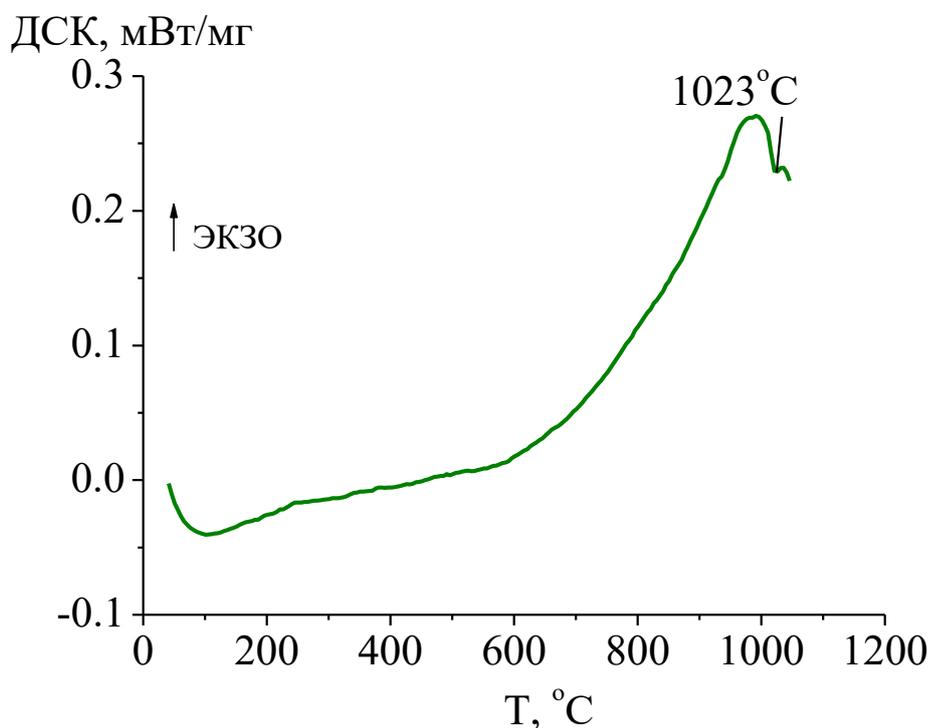


Рисунок 3.9 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии La₂(WO₄)₃, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

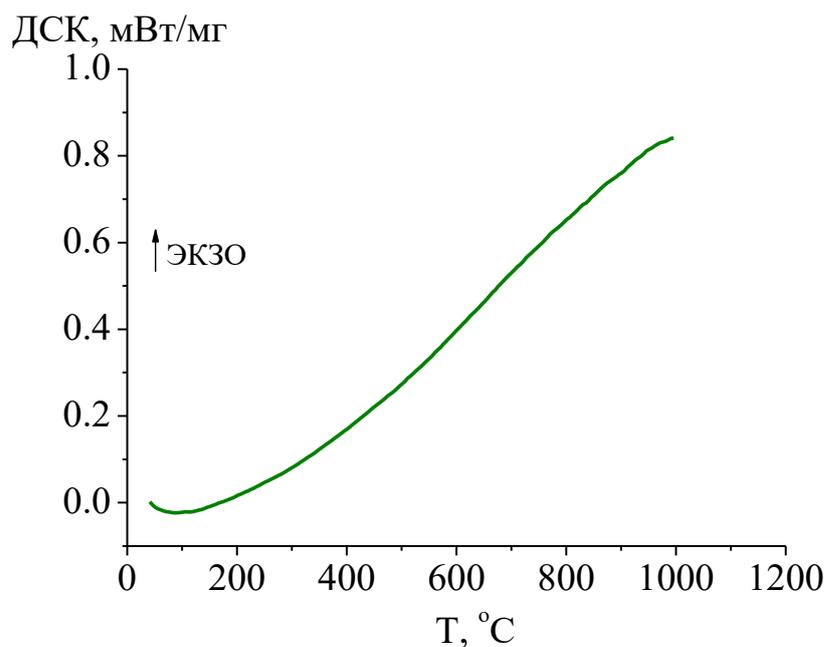


Рисунок 3.10 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

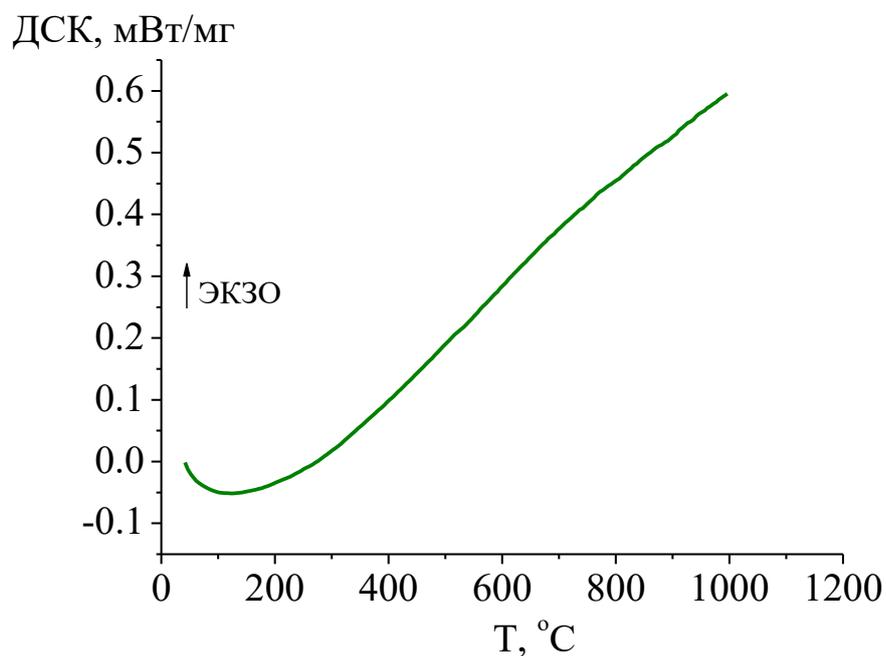


Рисунок 3.11 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

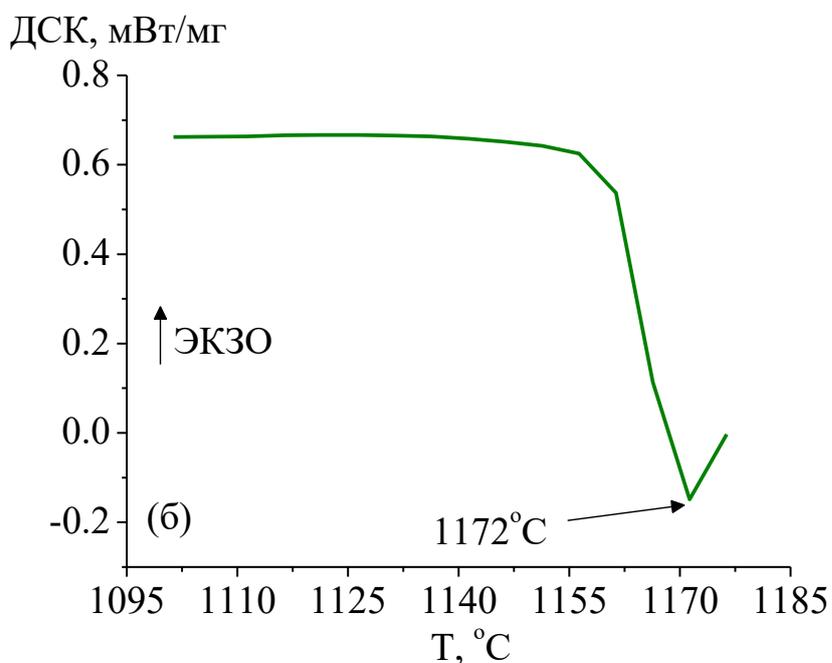
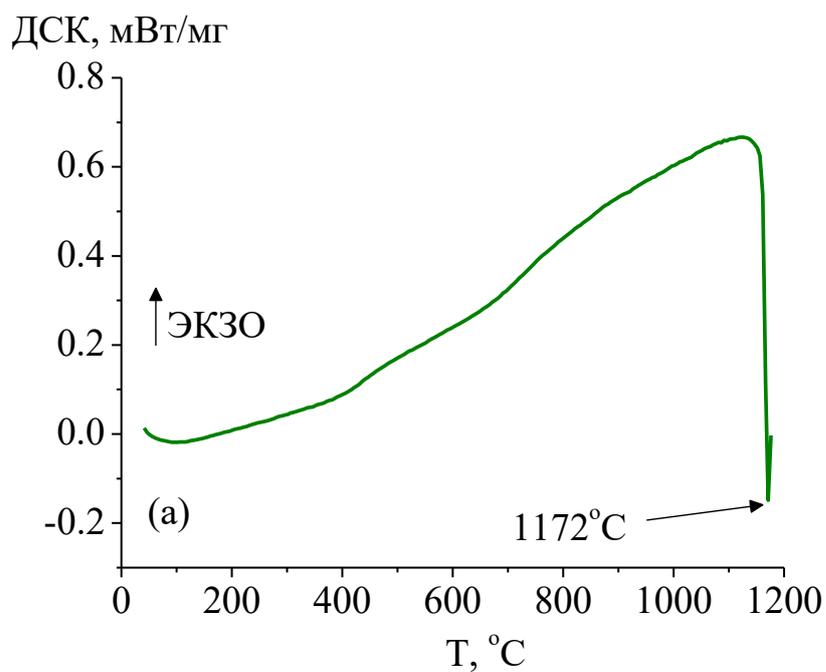


Рисунок 3.12 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии $Gd_2(WO_4)_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

Эндотермический эффект при температуре близкой к 100°C для всех вольфраматов вероятно связан с десорбцией паров воды.

На кривой ДСК $La_2(WO_4)_3$ наблюдается эндотермический эффект при температуре 1023°C , который обусловлен полиморфным превращением $\alpha \rightarrow \beta$,

описанным в [20, 23–25]. Перегиб при температуре 1000°C – это есть начало эндотермического эффекта, описанного выше.

В случае $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ тепловые эффекты не обнаружены, что подтверждает отсутствие каких-либо фазовых переходов или полиморфных превращений согласно результатам, представленных в литературе [20, 23–25]. Эндотермический эффект при 1172°C на кривой ДСК для $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ можно интерпретировать как фазовое превращение из структуры низкотемпературного «дефектного» шеелита $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ в структуру высокотемпературного типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [20, 23].

Таким образом, на кривых ДСК в исследуемом интервале температур 600 – 1000°C у вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния не было обнаружено никаких посторонних тепловых эффектов, за исключением тех, что обсуждались выше, что косвенно подтверждает их однофазность.

3.3 Электропроводность $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Электропроводность образца $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ измеряли методом импедансной спектроскопии. Пример годографа импеданса представлен на рис 3.13.

Основной интервал исследуемых частот представлен одной полуокружностью, исходящей из нуля координат, значение емкости, рассчитанное из максимума полуокружности, характеризовалось небольшими величинами ($\sim 10^{-11}$ Ф). Поэтому отнесение этой полуокружности сделано к объемным свойствам электролита [98-100], и расчеты сопротивления (соответственно, объемного) проводили для данной полуокружности. По сопротивлению рассчитывали удельную электропроводность исследуемых веществ.

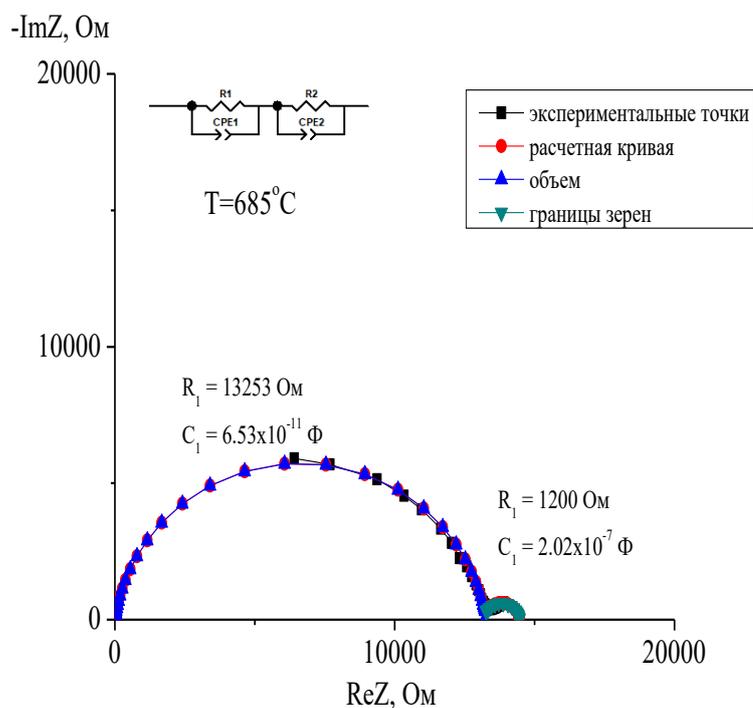


Рисунок 3.13 – Годограф импеданса $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и соответствующая процессам эквивалентная схема

Температурная зависимость общей проводимости полученных вольфраматов $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ показана на рис. 3.14.

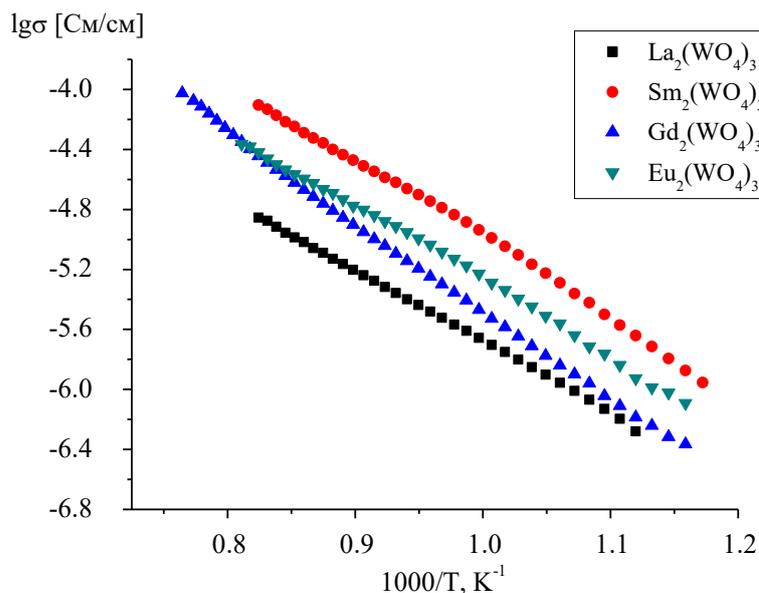


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость общей проводимости $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Для установления вклада ионной проводимости были проведены исследования зависимости проводимости $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ от давления кислорода в газовой фазе и определение ионных чисел переноса методом ЭДС.

3.4 Зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе

Изотермы проводимости $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ в зависимости от парциального давления кислорода представлены на рисунках 3.15 – 3.18.

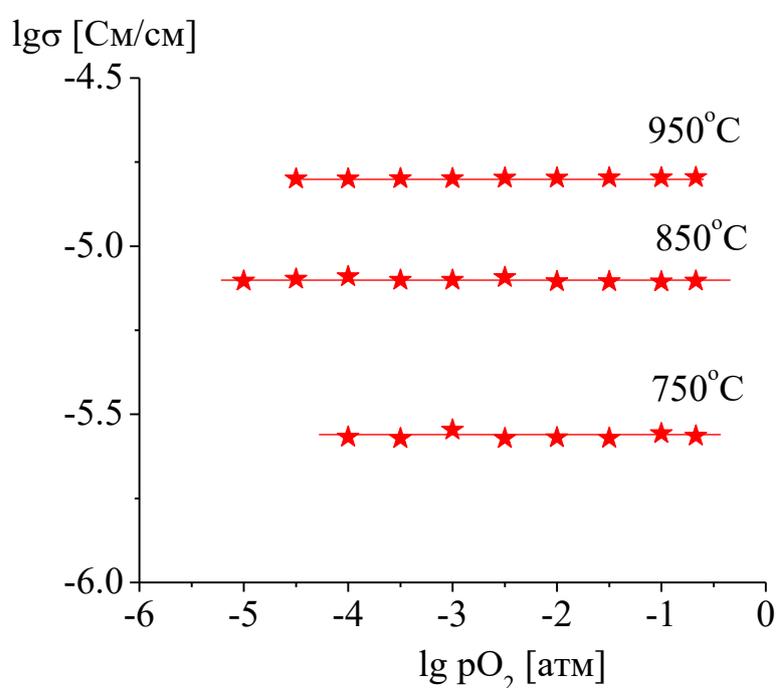


Рисунок 3.15 – Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе для $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$

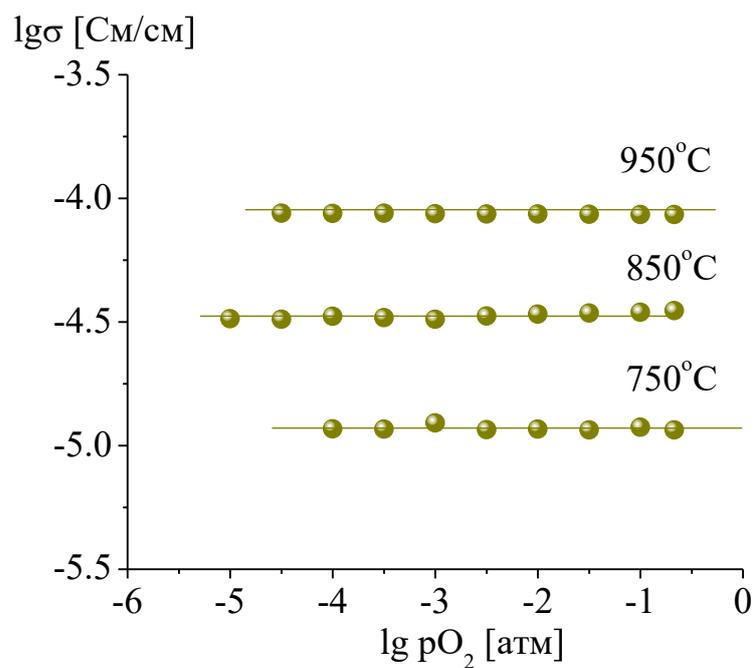


Рисунок 3.16 – Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе для $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$

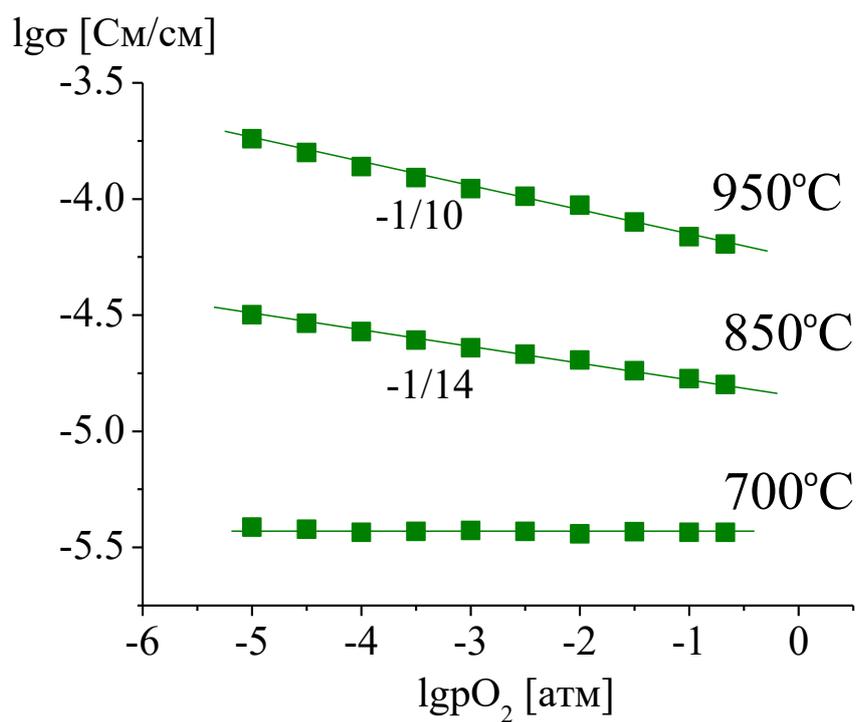


Рисунок 3.17 – Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе для $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$

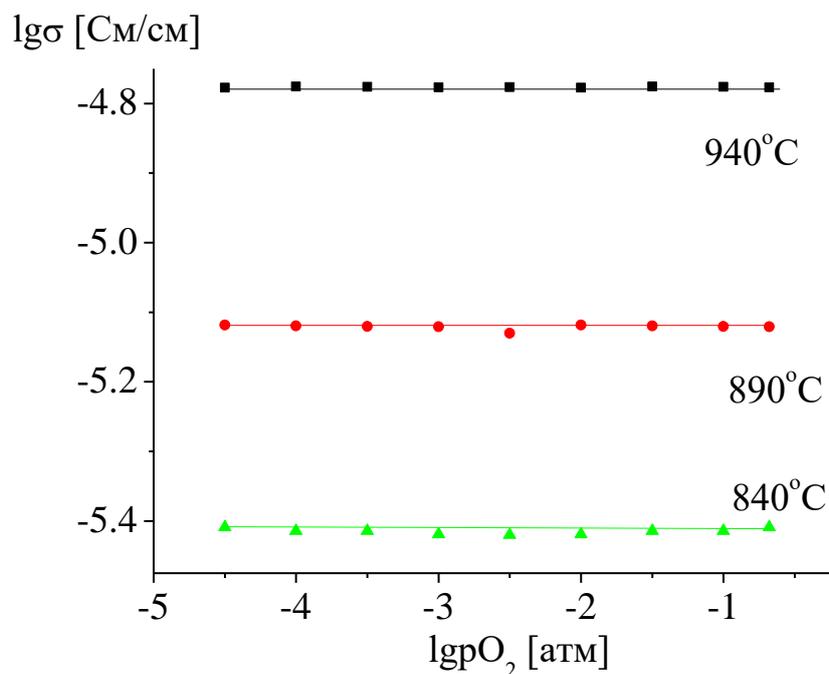
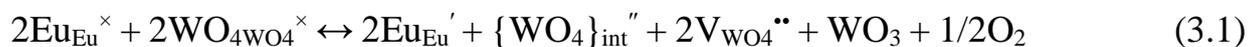


Рисунок 3.18 – Зависимость электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе для $Gd_2(WO_4)_3$

Как видно, электропроводность вольфраматов лантана, самария и гадолиния практически не зависит от давления кислорода, что свидетельствует об ионном характере проводимости исследуемых объектов.

Для $Eu_2(WO_4)_3$ отрицательный наклон на зависимости $lg\sigma - lgpO_2$ показывает наличие небольшого вклада электронной проводимости n-типа, который уменьшается с понижением температуры. Наличие электронного вклада может быть связано с возможностью изменения европием степени окисления. Данный процесс можно представить следующим квазихимическим уравнением:



Сумма ионных чисел переноса измерена методом ЭДС в интервале температур 700 – 950°C (рис. 3.19). Ввиду недостаточной плотности керамики (эффективная плотность $\approx 80\%$) данный метод использовали в качестве оценочного для вольфраматов $La_2(WO_4)_3$ и $Eu_2(WO_4)_3$.

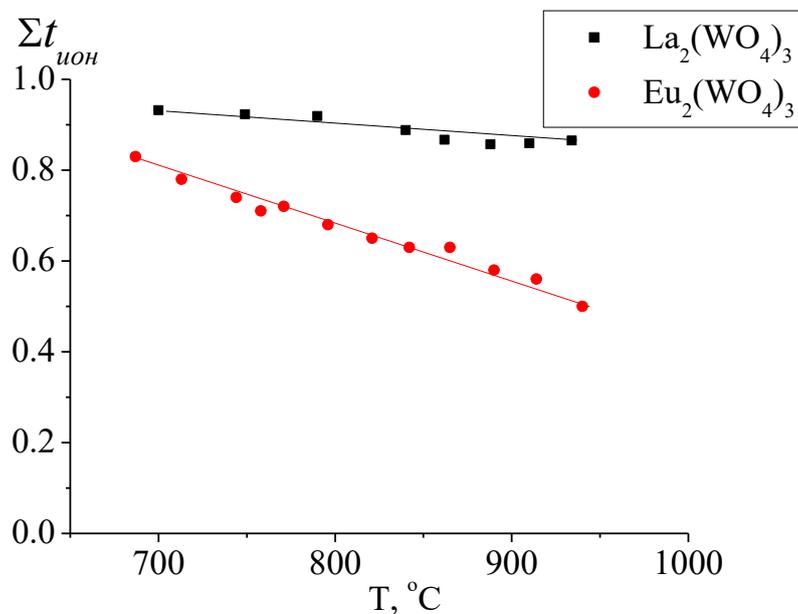


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости чисел переноса $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ в сухой атмосфере

Из рис. 3.19. видно, что сумма ионных чисел переноса $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ в исследованном температурном интервале составляет 0.9 – 0.95, т.е. весьма близка к 1 (проводимость преимущественно ионная). Сумма ионных чисел переноса $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ с увеличением температуры от 700°C до 950°C падает от 0.85 (преимущественно ионная проводимость) до 0.5 (смешанная ионно-электронная проводимость).

Сравнение этих результатов с результатами экспериментов по измерению зависимостей проводимости от парциального давления кислорода демонстрирует заниженные значения ионных чисел переноса, полученных методом ЭДС. Так, сумма ионных чисел переноса вольфрамата европия, рассчитанная из зависимости $\lg \sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ (рис. 3.17) при температурах 700°C, 850°C и 950°C составляет соответственно 1, 0.87 и 0.77, что на 15 – 25% выше, чем значения, полученные методом ЭДС.

С учетом того, что сумма ионных чисел переноса, измеренная методом ЭДС, всегда имеет заниженное значение для керамики, т.к. из-за открытой пористости таблеток кислород диффундирует через образец, можно полагать, что данные двух

независимых методов (ЭДС и измерение электропроводности при разных парциальных давлениях кислорода) удовлетворительно согласуются. Для вольфраматов лантана, самария и гадолиния характерна преимущественно ионная проводимость во всем интервале температур; $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ обладает смешанной ионно-электронной проводимостью. Такое поведение $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ может быть связано с тем, что Eu^{3+} может легче изменять свою степень окисления ($\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$), что вызывает больший вклад электронной компоненты по сравнению с $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, для которых степень окисления Ln^{+3} является стабильной.

3.5 Зависимость ионной проводимости от природы РЗЭ

Исходя из значений суммы ионных чисел переноса, вычисленных из зависимости $\lg\sigma - \lg p\text{O}_2$ (для $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ $\sum t_i = 1$, для $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ $\sum t_i = 0.77 - 1$) и значений общей проводимости (рис. 3.14), получены политермы ионной проводимости вольфраматов РЗЭ, представленные на рис. 3.20.

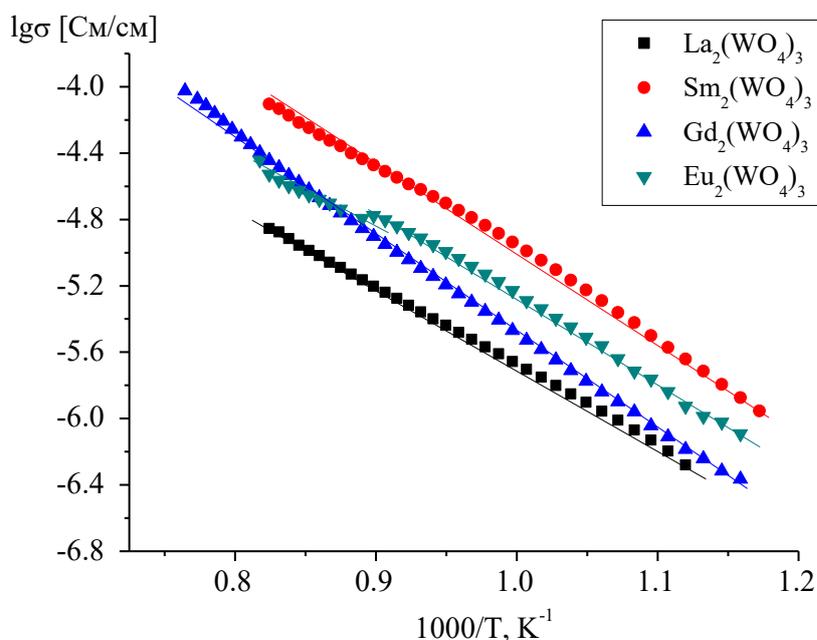


Рисунок 3.20 – Температурная зависимость ионной проводимости $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Для определения энергии активации проводимости данные обрабатывали по уравнению Аррениуса

$$\sigma = \sigma^0 \exp(-E_A/RT), \quad (3.2)$$

где σ – величина проводимости, σ^0 – предэкспоненциальный множитель, E_A – эффективная энергия активации (температурный коэффициент) проводимости, R – молярная газовая постоянная, T – температура в кельвинах.

Для всех вольфраматов РЗЭ, кроме $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, политермы проводимости представлены одним участком. У вольфрамата европия присутствует высокотемпературный участок с низкой энергией активации, природа которого пока не поддается трактовке (в данном интервале температур у $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ отсутствуют полиморфные превращения).

Энергия активации в исследованном интервале температур составляет 1.00 эВ для $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, 1.10 эВ для $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и 1.18 эВ для $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. В случае $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ энергия активации для высокотемпературного и низкотемпературного участков составила 0.89 эВ и 1.00 эВ, соответственно. Электропроводность уменьшается в ряду $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$.

На рисунке 3.21 представлена зависимость ионной проводимости вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ от кристаллического радиуса (КЧ = 8) $[\text{Ln}^{3+}]$.

Как видно из рис. 3.21, ионная проводимость $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ увеличивается с увеличением ионного радиуса от Gd^{3+} к Sm^{3+} , затем от Sm^{3+} к La^{3+} резко уменьшается. Данную зависимость можно объяснить следующим образом: при увеличении ионного радиуса Ln^{3+} увеличивается длина связи Ln-O, в связи с чем облегчается ее разрыв, что приводит к увеличению подвижности O^{2-} - ионов. Но, с другой стороны, рост радиуса Ln^{3+} приводит к уменьшению свободного объема миграции ионов кислорода. В результате эти два противодействующих фактора приводят к тому, что зависимость проводимости вольфраматов РЗЭ от радиуса Ln^{3+} является немонотонной, имеет характер кривой с максимумом. Самую высокую проводимость среди исследованных вольфраматов РЗЭ имеет $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$. По-видимому, для структуры «дефектного» шеелита, размеры иона самария являются оптимальными для создания условий для быстрого транспорта O^{2-} .

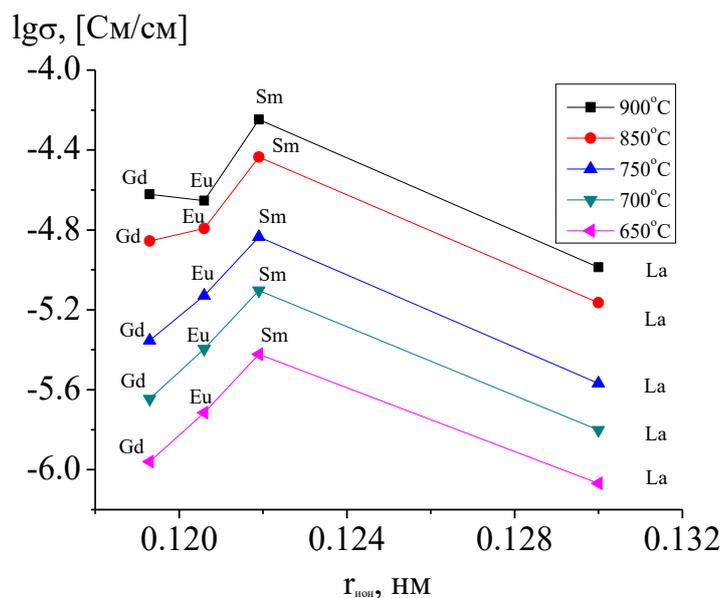


Рисунок 3.21 – Зависимость ионной проводимости вольфраматов РЗЭ от радиуса Ln^{3+} на воздухе

Немонотонное изменение проводимости изоструктурных соединений от радиуса катиона не является чем-то необычным и описано литературе. Так, Иманака с сотр. [18] установил, что зависимость электропроводности вольфраматов РЗЭ со структурой $Sc_2(WO_4)_3$ имеет вид кривой с максимумом, рис. 3.22.

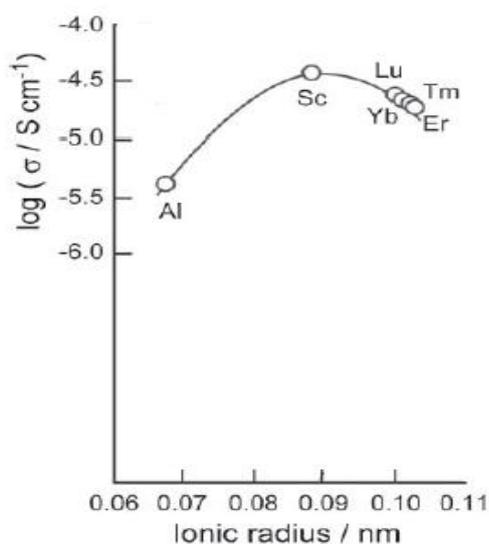


Рисунок 3.22 – Электропроводность вольфраматов $Me_2(WO_4)_3$ со структурой вольфрамата скандия при температуре 600°C [18]

3.6 Природа носителей заряда в $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (метод Тубандта)

Природу ионов – носителей заряда в $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ устанавливали методом Тубандта.

Электролиз $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ по Тубандту проводили при температуре 950°C , в двухсекционном варианте, на ячейку (3.3) подавали напряжение $U = 300 \text{ В}$:



В ходе эксперимента значения силы тока постепенно стабилизировались. Значение количества электричества, пропущенного через ячейку, рассчитывали по силе тока и времени по формуле 3.4:

$$Q = I \cdot \tau \quad (3.4)$$

Диаграммы изменения масс вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния представлены на рисунках 3.23 – 3.26:

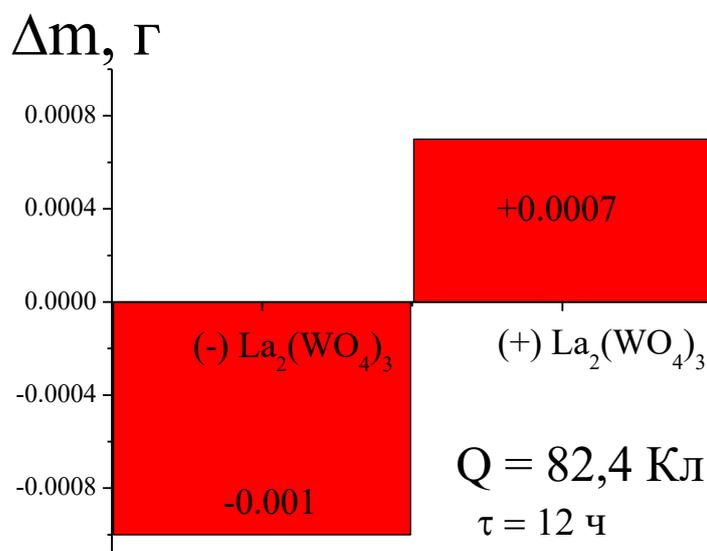


Рисунок 3.23 – Диаграмма изменения масс $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$

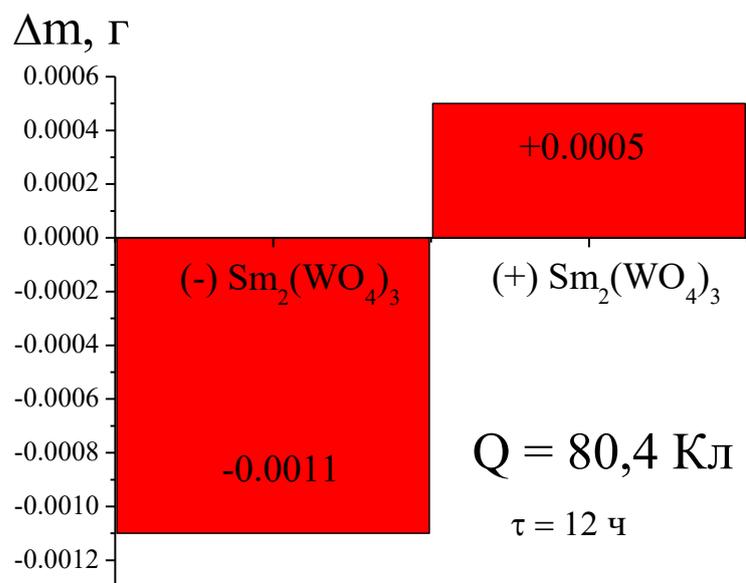


Рисунок 3.24 – Диаграмма изменения масс $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$

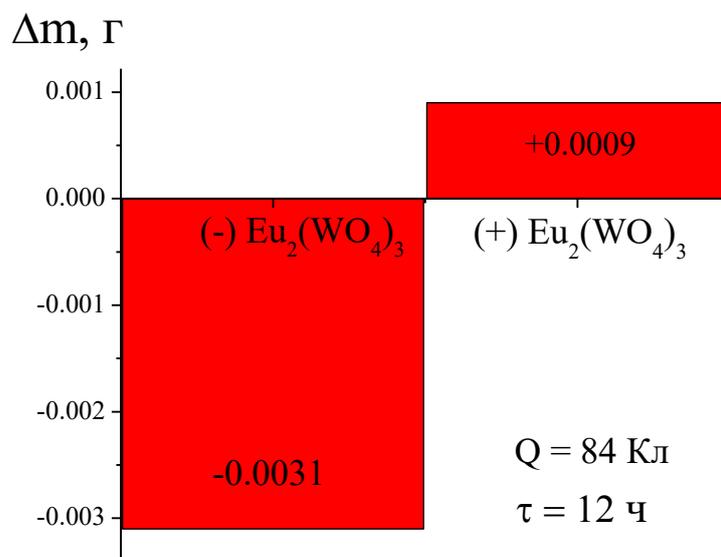


Рисунок 3.25 – Диаграмма изменения масс $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$

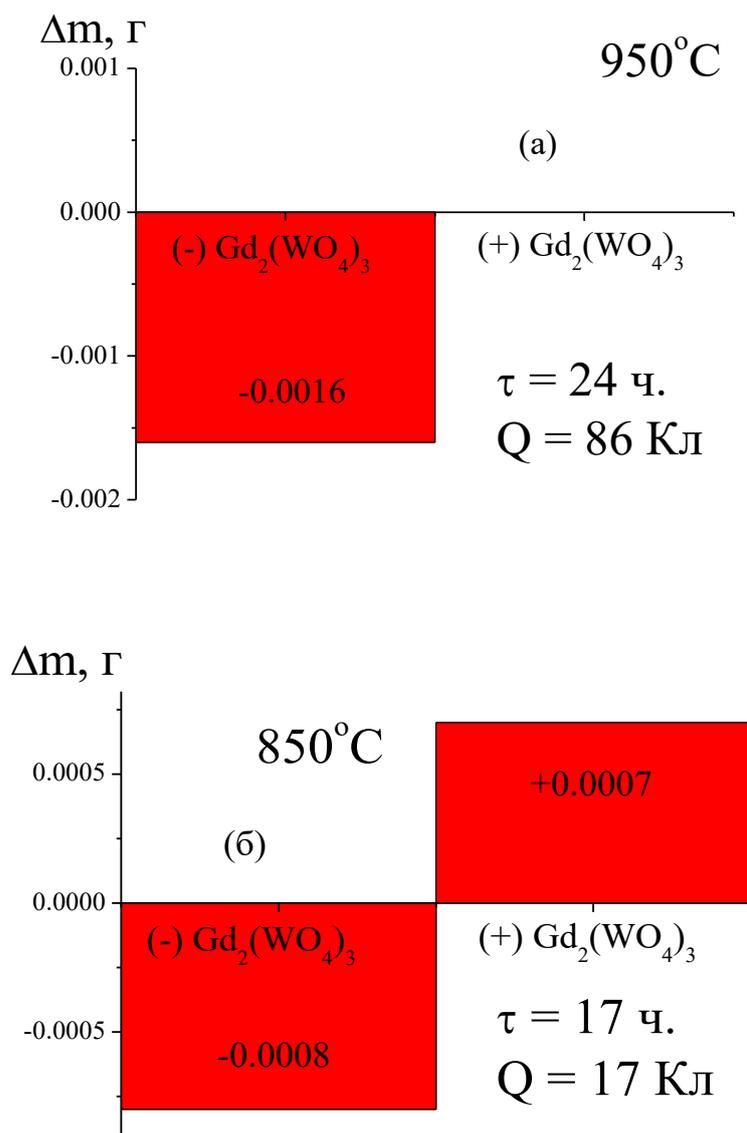


Рисунок 3.26 – Диаграмма изменения масс $Gd_2(WO_4)_3$

Как видно из приведенных диаграмм, пропускание электрического тока через систему (3.3) приводило к стабильному, но не большому по значению, уменьшению массы катодной секции, при этом масса анодной секции либо увеличивалась, либо не изменялась.

Зависимости изменения масс катодных секций $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = La, Sm, Eu$) от количества электричества представлены на рис. 3.27 – 3.29.

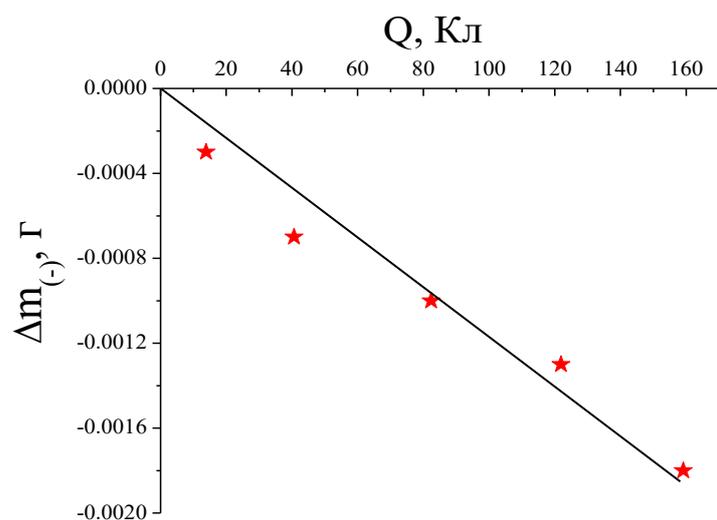


Рисунок 3.27 – Зависимость изменения масс катодных секций $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ от количества пропущенного электричества при температуре 950°C

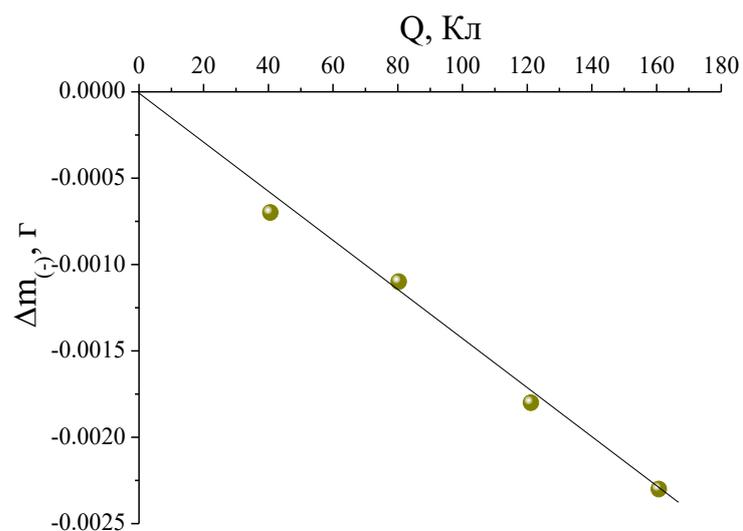


Рисунок 3.28 – Зависимость изменения масс катодных секций $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ от количества пропущенного электричества при температуре 950°C

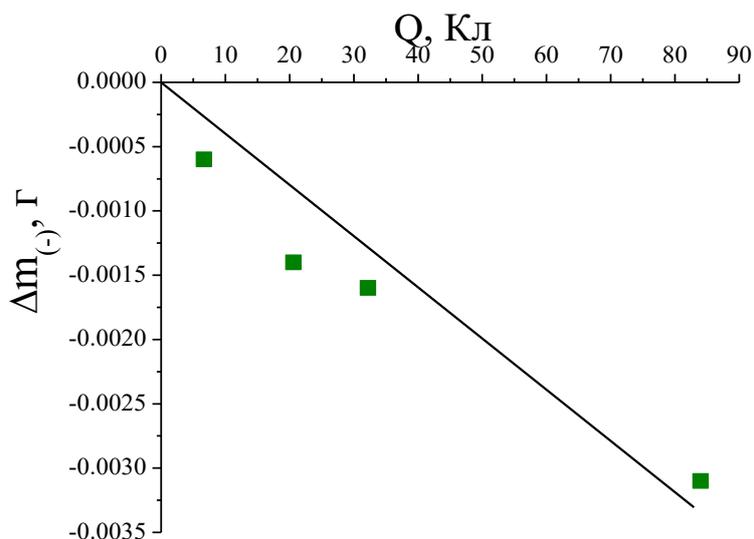
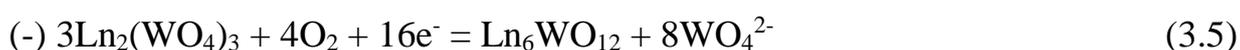


Рисунок 3.29 – Зависимость изменения масс катодных секций $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ от количества пропущенного электричества при температуре 950°C

Воспроизводимое уменьшение массы катодной секции вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния свидетельствует о переносе отрицательно заряженных ионов. Так как перенос иона кислорода не может привести к изменению массы образцов, то наблюдаемое в эксперименте изменение масс секций, по-видимому, обусловлено переносом $[\text{WO}_4]^{2-}$. В этом случае на катоде должна образоваться фаза, обогащенная Ln, а на аноде – фаза, обогащенная W. Это предположение подтвердилось экспериментально.

После экспериментов с вольфраматами $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, со стороны контакта анодного брикета с электродом было обнаружено изменение цвета. Анодный брикет со стороны платинового электрода приобретал зеленоватую окраску, характерную для оксида вольфрама WO_3 , что подтверждается рентгенографическим исследованием по поверхности брикета. Таким образом, в анодной секции выкристаллизовывался оксид вольфрама. Это представляется логичным, поскольку в диаграмме состояния $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ (Ln – Sm, Eu, Gd) отсутствуют какие-либо промежуточные фазы [20]. Исходя из этого, можно предположить следующие электродные реакции:





Несколько иная картина наблюдалась для вольфрамата $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. Во-первых, после эксперимента не было зафиксировано никаких визуальных изменений контактирующих брикетов. Во-вторых, рентгенофазовый анализ брикетов вольфрамата лантана со стороны их контакта с электродами показал наличие фазы $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ (т.е. фазы, обогащенной вольфрамом) в прианодной области и $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ (т.е. фазы, обогащенной лантаном) – в прикатодной. Данные РФА приэлектродных областей представлены на рисунках 3.30 – 3.31:

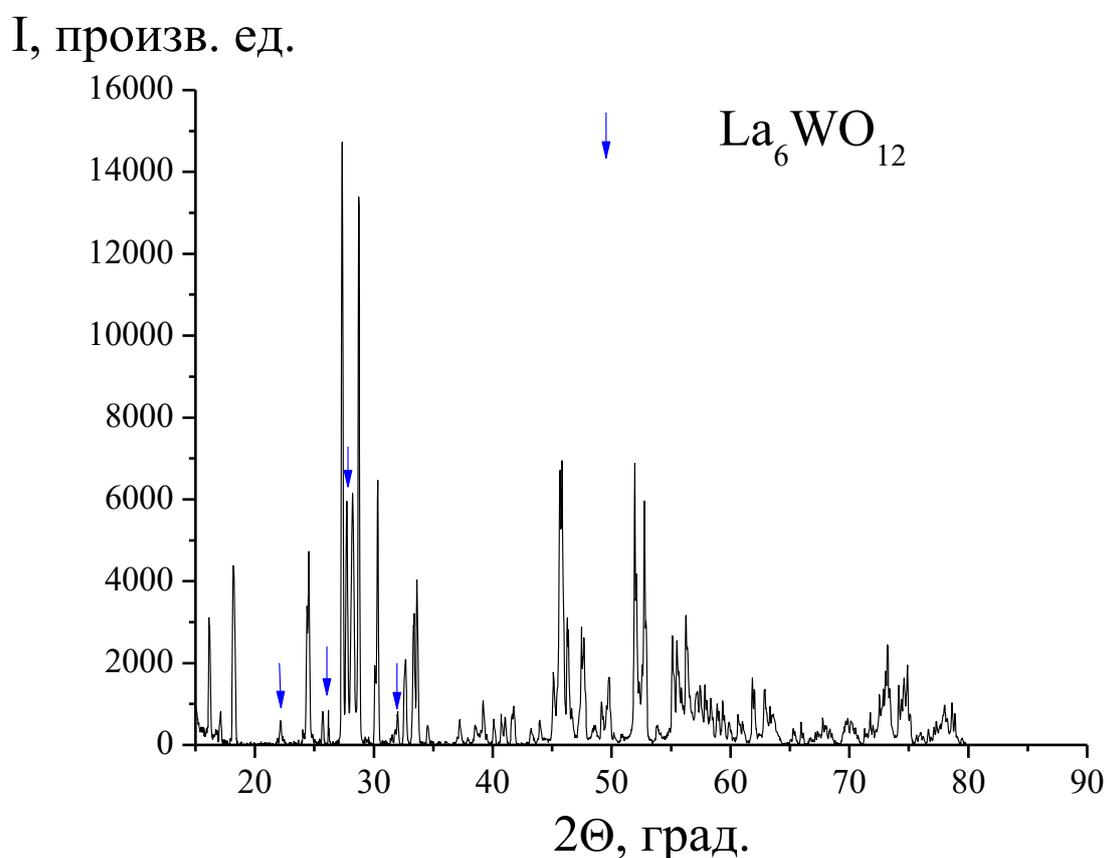


Рисунок 3.30 – Данные РФА поверхности катодной секции $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ со стороны электрода

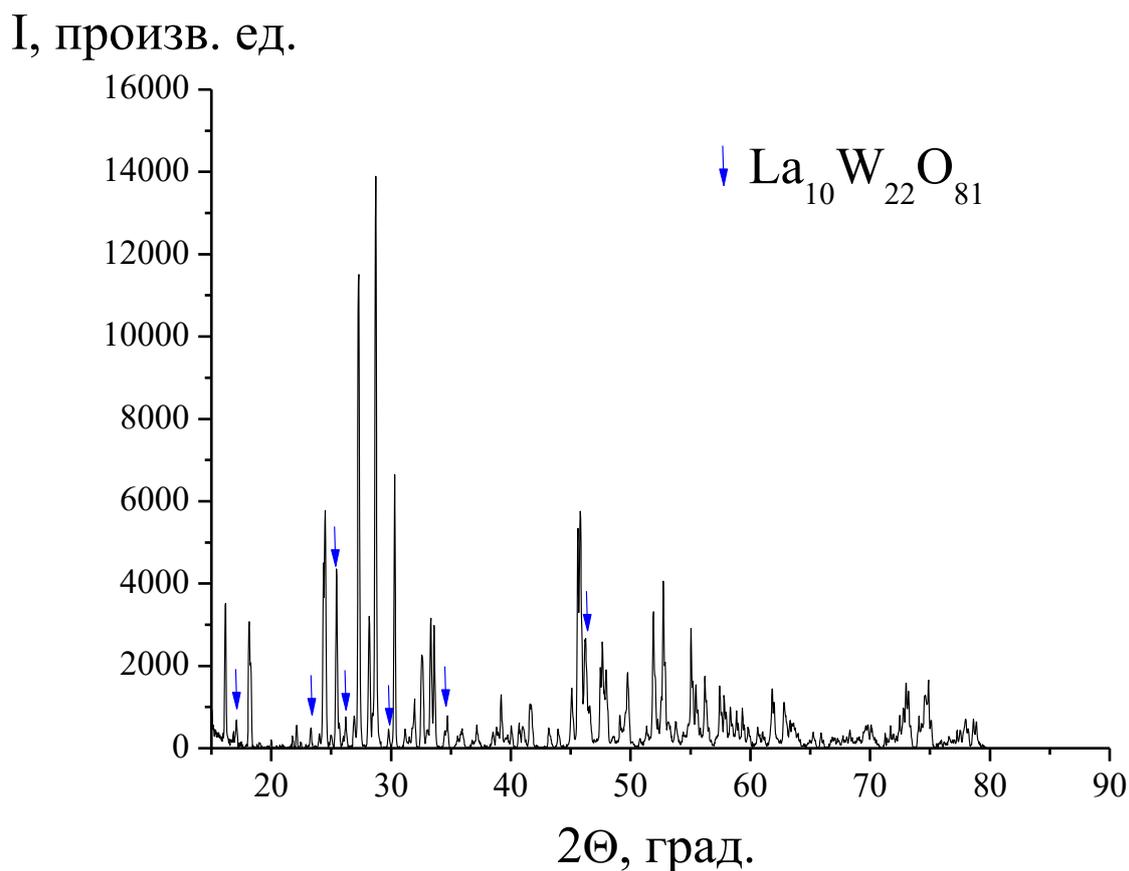
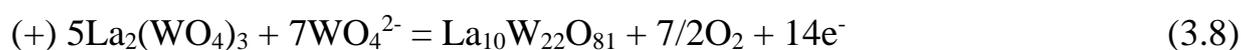
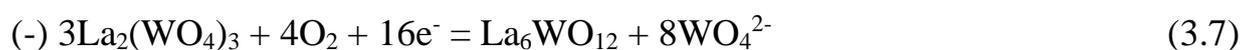


Рисунок 3.31 – Данные РФА поверхности анодной секции $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ со стороны электрода

Исходя из этих данных, можно предположить следующие электродные реакции:



Согласно фазовой диаграмме системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [20, 23], фазы $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ и $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ являются ближайшими по составу к фазе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$.

Изменение массы катодной секции во всех опытах было существенно больше, чем изменение массы анодной секции. Разница масс катодной и анодной секции связана с частичной возгонкой оксида вольфрама, давление паров которого при температуре эксперимента (950°C) составляет 1.8×10^{-8} атм. [105]. Для ячейки с $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ при температуре 950°C , по-видимому, происходила полная возгонка WO_3 из анодной секции. Это связано с тем, что для пропускания тока через ячейку

(3.3) требовался достаточно длительный отжиг (24 часа). Проведя эксперимент по методу Тубандта для ячейки $(-)\text{Pt} \mid \text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3 \mid \text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3 \mid \text{Pt}(+)$ при более низкой температуре (850°C), мы получили типичную картину убыли массы катодной секции и прироста массы анодной (рис. 3.26 б), причем в данном случае разница изменения масс катодной и анодной секций была пренебрежимо мала, в отличие от экспериментов при 950°C . Этот факт является дополнительным доказательством того, что разница изменения масс катодной и анодной секции связана с возгонкой WO_3 .

Используя закон Фарадея и полагая, что величина убыли массы катодной секции $\Delta m^{(-)}$ равна массе WO_3 , связанной с миграцией ионов WO_4^{2-} , были рассчитаны числа переноса вольфрамат-ионов $[\text{WO}_4]^{2-}$ по формуле:

$$t_{\text{WO}_4^{2-}} = \frac{\Delta m^{(-)}}{M_{\text{WO}_3}} \cdot z_{\text{WO}_4^{2-}} \cdot \frac{F}{Q}, \quad (3.9)$$

где M_{WO_3} – молярная масса WO_3 (г/моль), $z = 2$, Q – количество электричества, пропущенного через систему (Кл), F – число Фарадея.

В формулу подставляли M_{WO_3} , а не M_{WO_4} , поскольку, согласно уравнению реакции (3.6), убыль массы катодной секции обусловлена переносом оксида вольфрама:

$$\Delta m^{(-)} = m(\text{WO}_4^{2-}) - m(\frac{1}{2}\text{O}_2) \quad (3.10)$$

Числа переноса вольфрамат-иона, рассчитанные по уравнению (3.9) для вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния, приведены в таблице 3.3. Из таблицы видно, что для всех вольфраматов число переноса вольфрамат-иона незначительно и составляет от 1 до 5%.

Полученные данные указывают на то, что $[\text{WO}_4]^{2-}$ не вносит существенного вклада в электроперенос, следовательно, доминирующий перенос в исследуемых системах осуществляется частицами, не вносящими вклад в изменение массы. Очевидно, что этими носителями являются ионы кислорода, т.е. $t_{\text{O}^{2-}} \gg t_{\text{WO}_4^{2-}}$.

Таблица 3.3 – Числа переноса вольфрамат-иона для $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при температуре 950°C

$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$	$t_{\text{WO}_4^{2-}}$
$\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$	0.01
$\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$	0.01
$\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$	0.05
$\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$	0.04

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНОГО ПЕРЕНОСА (ЭПП) В СИСТЕМЕ $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)

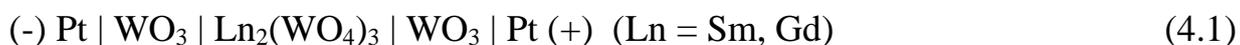
Для понимания процессов формирования композитов в эвтектических системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ весьма информативным является исследование процессов электро- и массопереноса на межфазной границе $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 | \text{WO}_3$. С этой целью в настоящей работе предпринято исследование электроповерхностного переноса в системе $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$).

Так как ранее в литературе было показано, что композиты на основе вольфраматов щелочноземельных металлов $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ являются композитами с матричной распределенной структурой, т.е. WO_3 «растекается» по границам зерен MeWO_4 [10–17], то, возможно, подобные явления будут иметь место и в системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$. Поэтому было исследовано явление распространения WO_3 по границам зерен керамики $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, в результате которого образуется композит $(1-\varphi)\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$.

Эксперименты по втягиванию оксида вольфрама в керамику $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ проводили как в спонтанных условиях, так и под действием электрического поля. В отсутствие тока эффект был пренебрежимо мал, однако при пропускании электрического тока существенно усиливался. Явление твердофазного растекания одного твердого вещества по поверхности другого в электрическом поле называется электроповерхностным переносом; ранее оно было подробно исследовано для систем $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ [10–17].

В настоящей работе электроповерхностный перенос был подробно изучен для эвтектических систем $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$).

Эксперименты по втягиванию оксида вольфрама в керамику вольфраматов самария и гадолиния под действием электрического поля проводили в электрохимической ячейке (4.1) при температуре 880°C .



При пропускании электрического тока через ячейку (4.1) во всех экспериментах происходило уменьшение массы таблеток WO_3 и увеличение массы

$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). Во всех опытах убыль массы катодной секции WO_3 была существенно больше, чем анодной, что свидетельствует о миграции оксида вольфрама в анионной форме (WO_4^{2-}). Типичная диаграмма изменения масс секций ячейки (4.1) представлена на рис. 4.1.

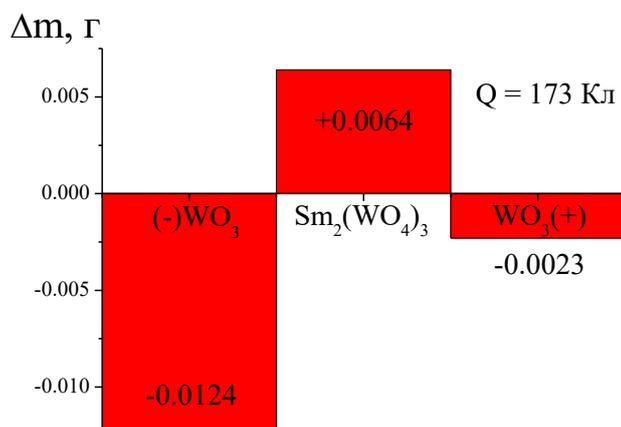


Рисунок 4.1 – Диаграмма изменения масс в ячейке (4.1) после экспериментов по ЭПП

Как видно из диаграммы, увеличение массы таблетки $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ меньше, чем суммарная убыль массы WO_3 , что объясняется летучестью оксида вольфрама (давление паров WO_3 при 880°C составляет 2.0×10^{-11} атм. [106]) и длительностью экспериментов (от 24 до 48 ч). Для оценки массы WO_3 , сублимировавшего за время проведения эксперимента, был проведен контрольный опыт: предварительно взвешенный керамический образец оксида вольфрама такой же массы, как в эксперименте по ЭПП, отжигали в печи в течение 24 ч при 880°C . Убыль массы WO_3 составила 0.0014 г, что близко к разнице изменения масс $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 (0.0013 г) при $Q = 18$ Кл, $\tau = 24$ ч.

Схема твердофазного растекания оксида вольфрама по внутренней поверхности керамики вольфрамата самария (гадолиния) с образованием двухфазного композита представлена на рис. 4.2.

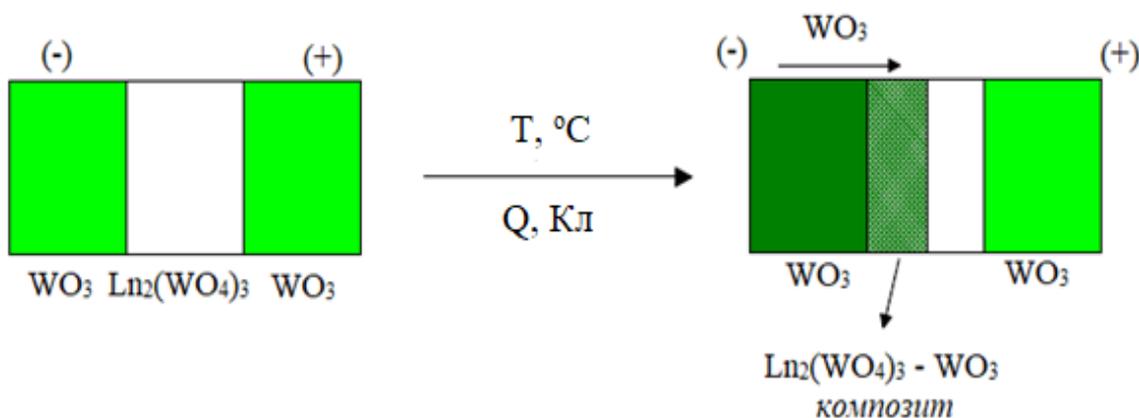


Рисунок 4.2 – Схема образования композита в результате твердофазного растекания оксида вольфрама по поверхности керамики вольфрамата и изменение окраски брикетов до и после эксперимента

Контактные поверхности керамики вольфраматов самария и гадолиния, изначально бесцветные, после пропускания электрического тока через ячейку (4.1) приобретали зеленую окраску, характерную для WO_3 . На сколах таблеток $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ со стороны катода фиксировали образование зеленого слоя, толщина которого увеличивалась с ростом количества электричества, пропущенного через ячейку. Данные РФА сколов таблеток $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) после экспериментов по ЭПП показали наличие двух фаз – вольфрамата самария (или гадолиния) и оксида вольфрама.

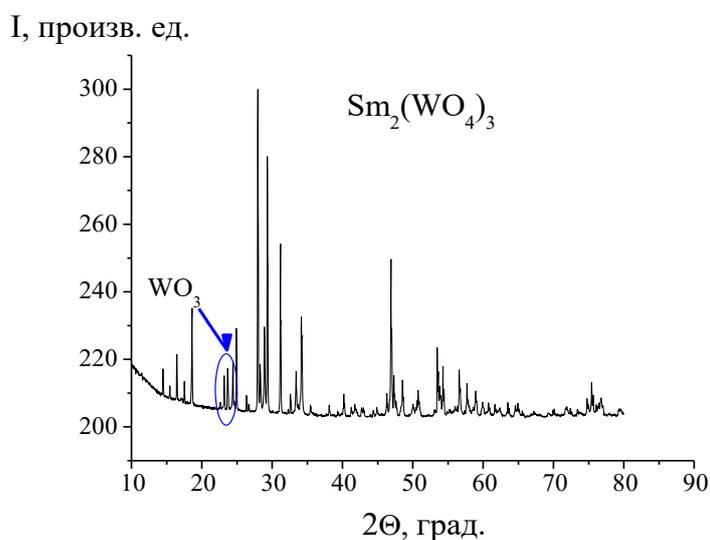


Рисунок 4.3 – РФА скола таблетки $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ после ЭПП

Изменение массы керамики $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) было прямо пропорционально количеству электричества, пропущенного через ячейку (4.1), рис. 4.4.

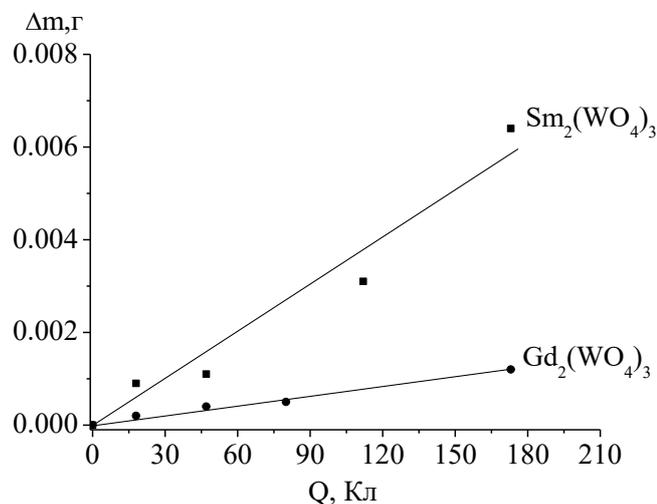


Рисунок 4.4 – Зависимость изменения массы $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ от количества электричества, пропущенного через ячейку (4.1)

Анализ данных, приведенных на рис. 4.4, показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на процесс втягивания WO_3 в керамику $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ была существенно выше, чем в керамику $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. При одинаковом количестве электричества (173 Кл) увеличение массы $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ (0.0064 г) было приблизительно в 5 раз больше, чем $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ (0.0012 г). Причина столь большой разницы скорости электроповерхностного переноса в исследуемых системах, вероятно, связана с различными электрическими свойствами непосредственно самих интерфейсов, а также с различной пористостью $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. Как было установлено в работе [107], скорость ЭПП прямо пропорциональна пористости керамики, определяющей величину сечения для поверхностного переноса массы и заряда. Так как керамика $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, используемая в опытах, была более пористой (эффективная плотность 77%), чем керамика $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ (эффективная плотность 89%), то процесс втягивания оксида вольфрама в брикет вольфрамата самария происходил с большей скоростью.

СЭМ-изображение скола керамического образца $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ после экспериментов по ЭПП ($Q = 173$ Кл) представлено на рис. 4.5. На изображении видны вкрапления мелких зерен оксида вольфрама размером 1–3 мкм между крупными зернами (10–20 мкм) вольфрамата самария.

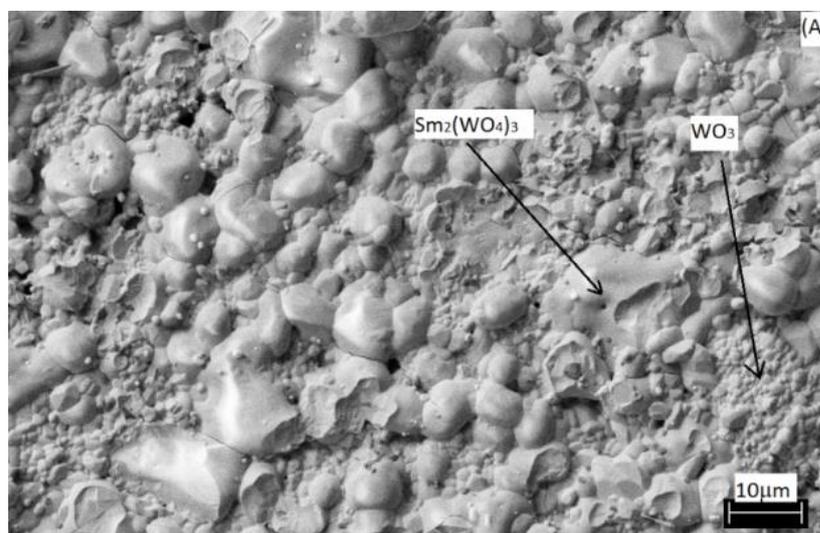


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображение скола керамического образца $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ после экспериментов по ЭПП ($Q = 173$ Кл)

Результаты ЭДА-исследования скола керамических образцов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) после эксперимента по ЭПП представлены на рис. 4.6 и 4.7.

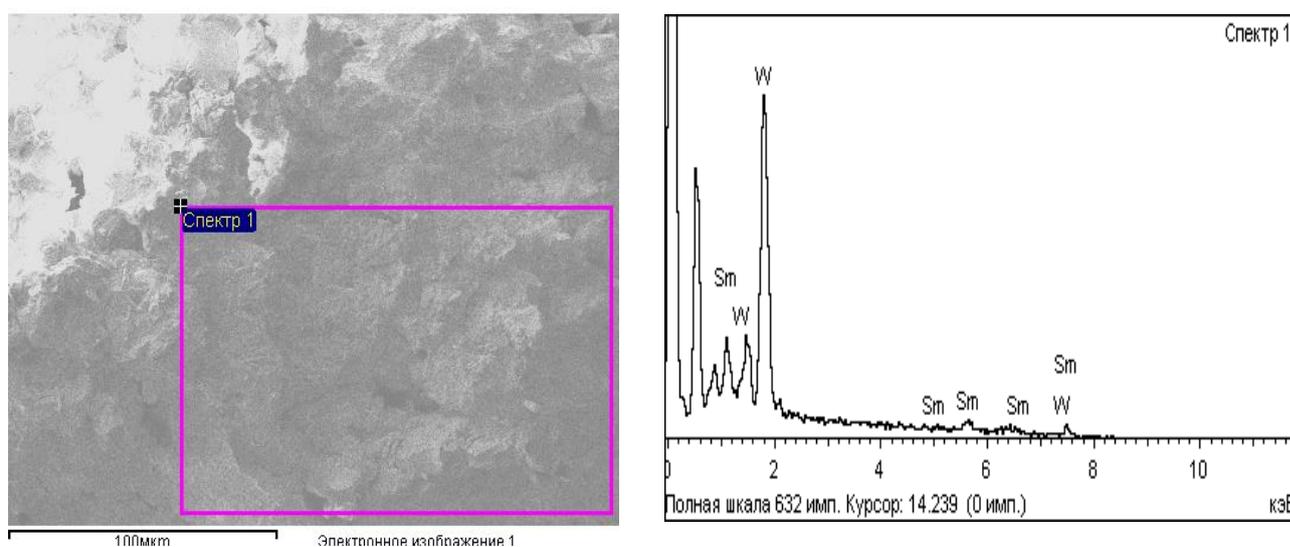


Рисунок 4.6 – ЭДА исследование скола керамики $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ после экспериментов по ЭПП ($Q = 173$ Кл)

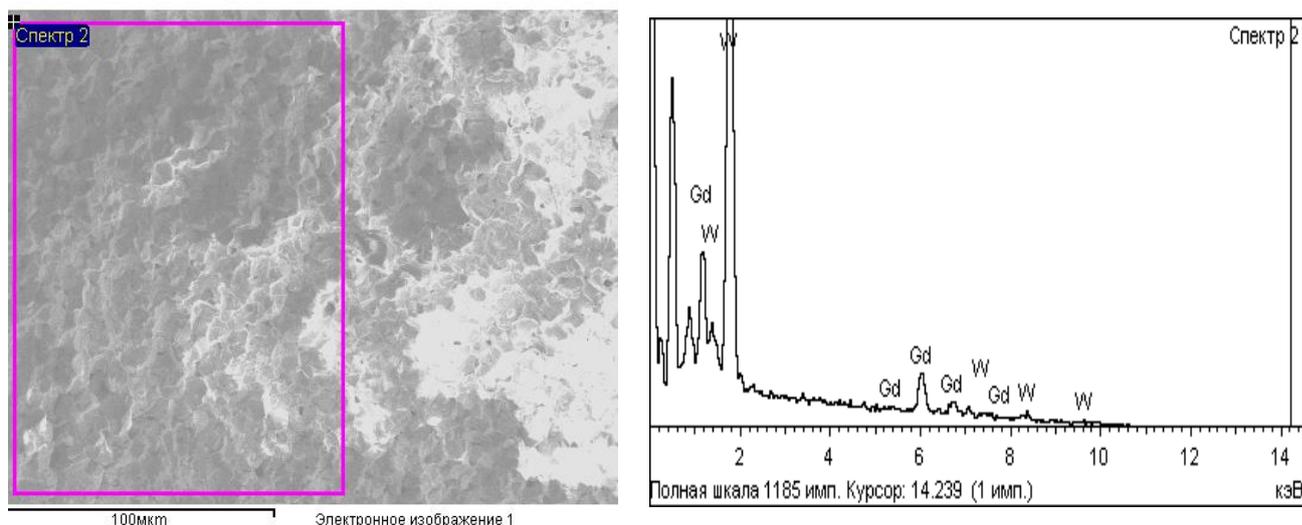


Рисунок 4.7 – ЭДА исследование скола керамики $Gd_2(WO_4)_3$ после экспериментов по ЭПП ($Q = 173$ Кл)

ЭДА-исследование скола таблеток $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = Sm, Gd$) после эксперимента по ЭПП показало, что атомное отношение $W/Sm \approx 3$, $W/Gd \approx 4.6$ (стехиометрическое соотношение в вольфраматах $Ln_2(WO_4)_3$ $W/Ln = 1.5$). Этот факт показывает, что в результате ЭПП образец действительно обогащается оксидом вольфрама.

Таким образом, в ходе электроповерхностного переноса в системах $Me_2(WO_4)_3-WO_3$ ($Me = Sm, Gd$) образуется двухфазный композит, состоящий из $Sm_2(WO_4)_3$ (или $Gd_2(WO_4)_3$) и WO_3 .

Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$

Поскольку $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ имеет самую высокую проводимость среди исследованных вольфраматов РЗЭ, он был выбран в качестве матрицы для создания композитов.

5.1 РФА композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$

Рентгенограммы оксида вольфрама, вольфрамата самария и композитов разного состава ($0.82\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.18\text{WO}_3$ и $0.91\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.09\text{WO}_3$) представлены на рис. 5.1.

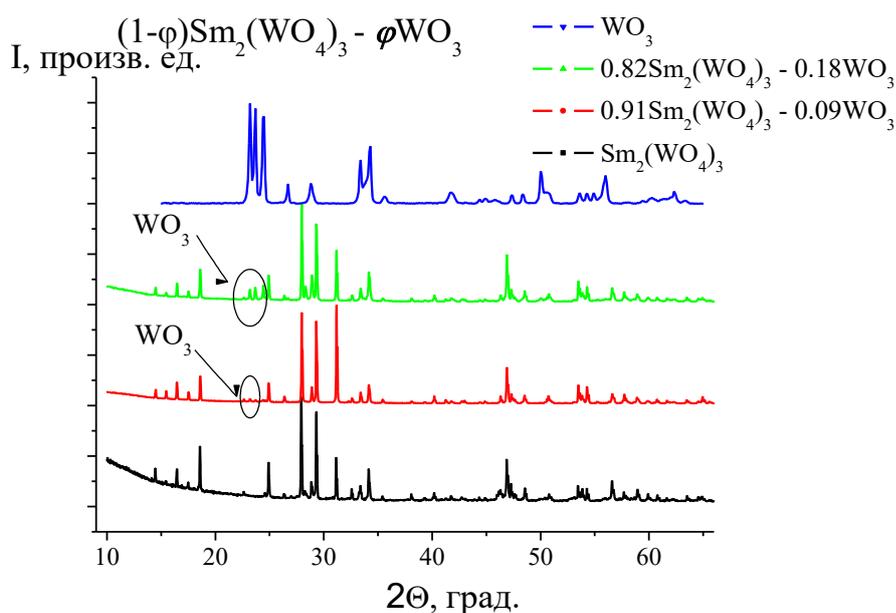


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы композитов $0.91\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.09\text{WO}_3$, $0.82\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.18\text{WO}_3$ и исходных компонентов

Как видно из рис. 5.1, композит содержит две фазы: $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 ; с увеличением содержания оксида вольфрама в композите интенсивность его основных рефлексов возрастает.

5.2 Результаты ТГ- и ДСК-исследований

Согласно данным ТГ композита $0.87\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.13\text{WO}_3$ (рис. 5.2) масса образца практически неизменна во всем исследуемом температурном интервале.

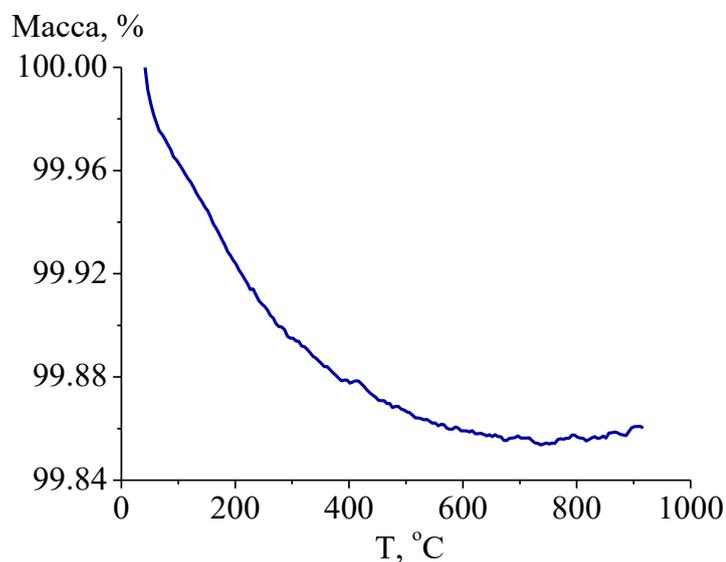


Рисунок 5.2 – Данные термогравиметрии композита $0.87\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.13\text{WO}_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

Результаты ДСК исследования представлены на рис. 5.3.

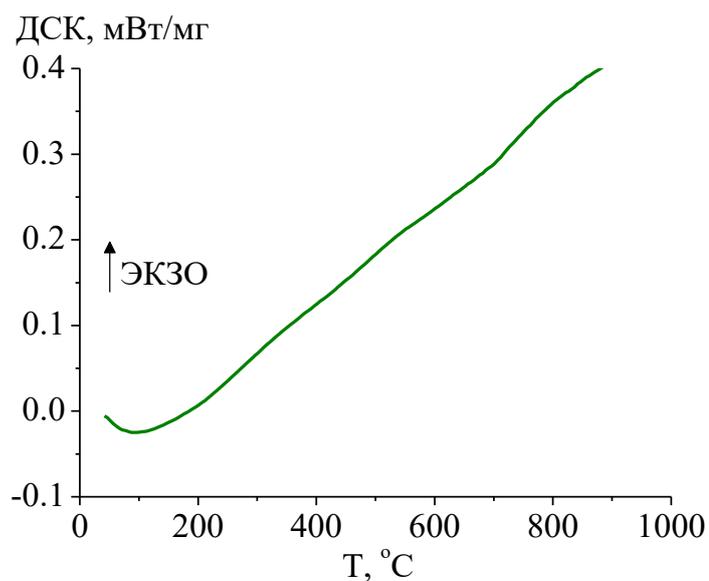


Рисунок 5.3 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии композита $0.87\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.13\text{WO}_3$, полученные в атмосфере аргона в режиме нагрева

На кривой ДСК композита отсутствуют какие-либо тепловые эффекты. Этот факт свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия компонентов композита во всей области исследуемых температур, а также хорошо согласуется с тем фактом, что диаграмма системы $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3\text{--WO}_3$ является простой эвтектической [20].

5.3 Результаты исследования морфологии и элементного состава образцов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии

СЭМ-изображения сколов брикетов $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, WO_3 и $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ представлены на рисунках 5.4 – 5.7.

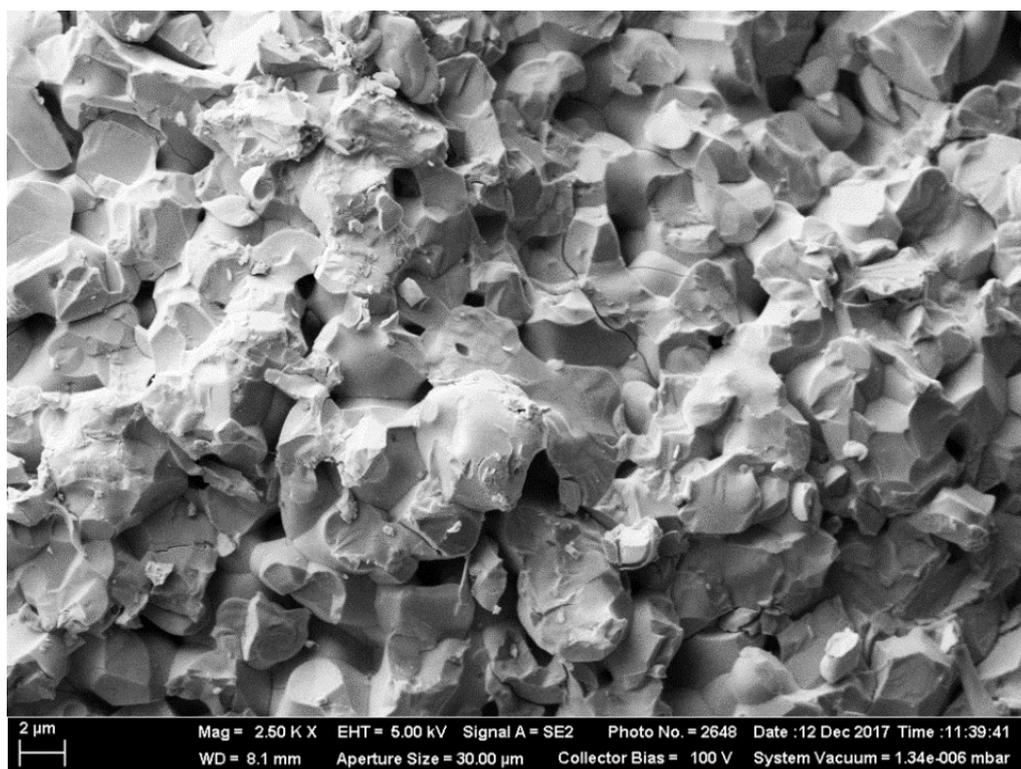


Рисунок 5.4 – СЭМ-изображение скола брикета $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$

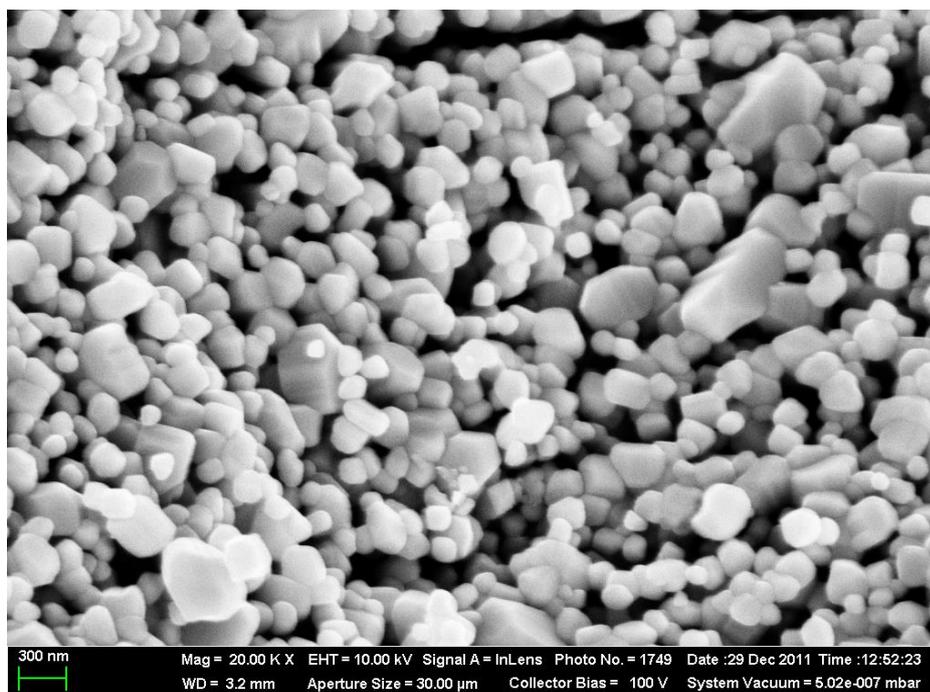


Рисунок 5.5 – СЭМ-изображение порошка WO₃

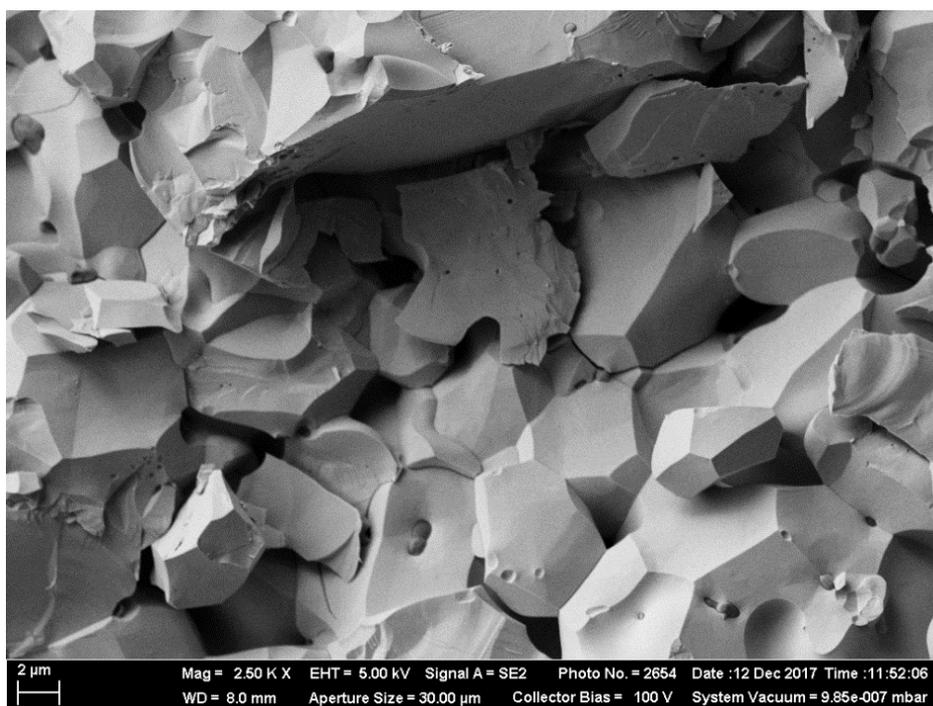


Рисунок 5.6 – СЭМ-изображение скола брикета 0.95Sm₂(WO₄)₃ – 0.05WO₃

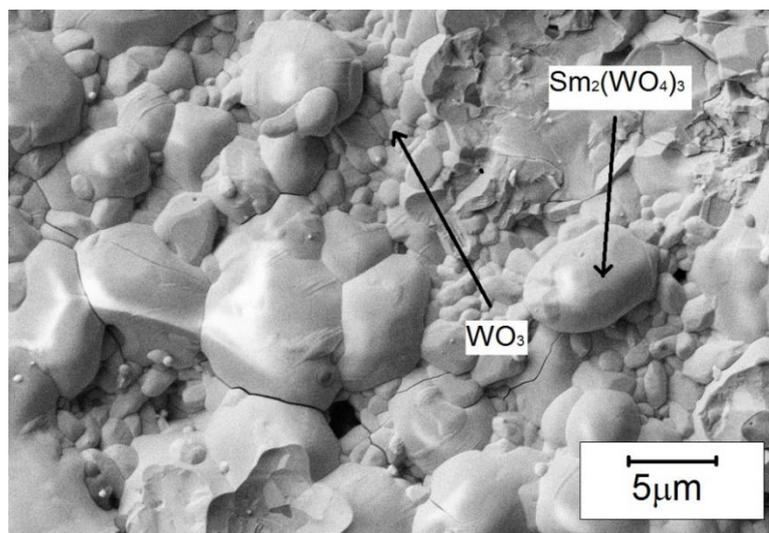
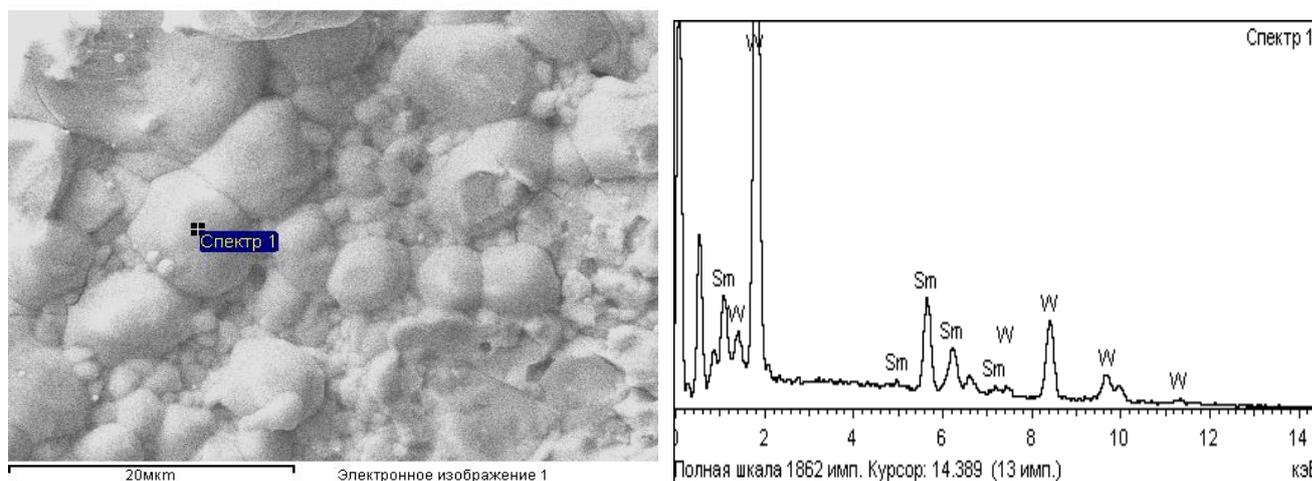


Рисунок 5.7 – СЭМ-изображение скола брикета $0.66\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.34\text{WO}_3$

При малом содержании оксида вольфрама (5 об. %) зерна оксида вольфрама на СЭМ-изображении отсутствуют (см. рисунок 5.6), что может быть связано с твердофазным растеканием оксида вольфрама по поверхности зерен вольфрамата самария. Композиты с большим содержанием оксида вольфрама (более 13 об. %) состоят из крупных зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и мелких зерен WO_3 (см. рисунок 5.7). По данным СЭМ, размер крупных зёрен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ лежит в пределах от 2 до 10 мкм, размер мелких зерен WO_3 существенно меньше – 100 – 500 нм.

Результаты ЭДА-исследования композита с содержанием оксида вольфрама 34 об. % представлены на рис. 5.8 (а, б).

а)



б)

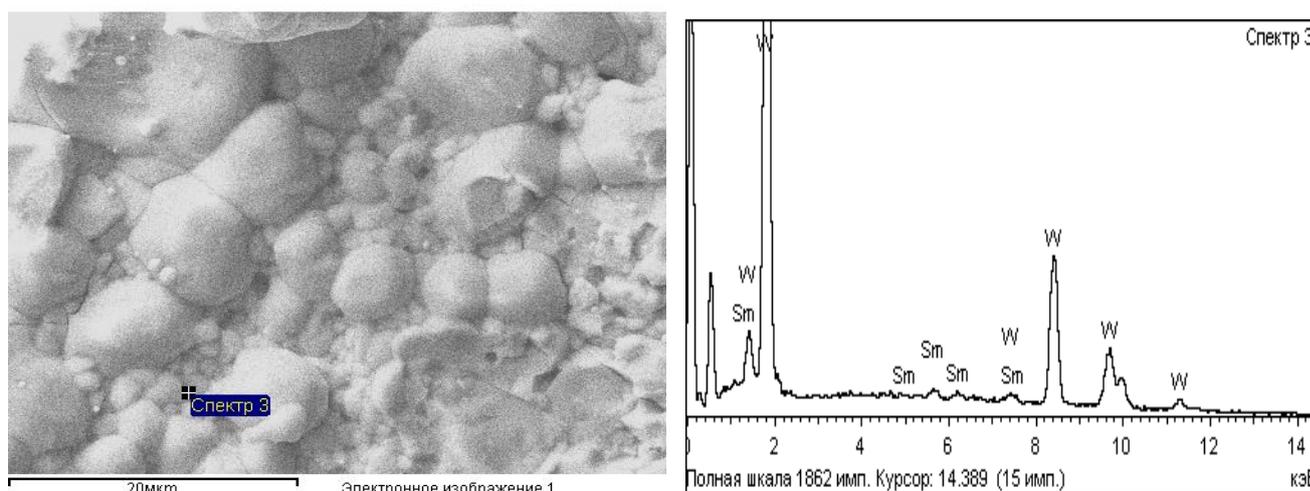


Рисунок 5.8 – ЭДА исследование скола брикета $0.66\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.34\text{WO}_3$: а) крупные зерна; б) мелкие зерна

Спектр был снят с поверхности крупных зерен (вольфрамат самария) и мелких зерен (оксид вольфрама).

Данные ЭДА показывают, что атомное соотношение W/Sm на поверхности зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ в композите составляет 2.5 – 3.5 (стехиометрическое соотношение 1.5), т.е. поверхность зёрен вольфрамата самария в композите существенно обогащена оксидом вольфрама. Этот факт можно трактовать таким образом, что на поверхности зерен вольфрамата самария образуется поверхностная микрофаза «X» предположительного состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$.

ЭДА поверхности мелких зерен показал, что соотношение $\text{W}/\text{Sm} = 97/3$, т.е. с учетом погрешности метода можно считать, что это чистый WO_3 .

Доказательство существования поверхностной микрофазы «X», образующейся в месте контакта $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3 , было также получено методом ПЭМ (см. рис. 5.9).

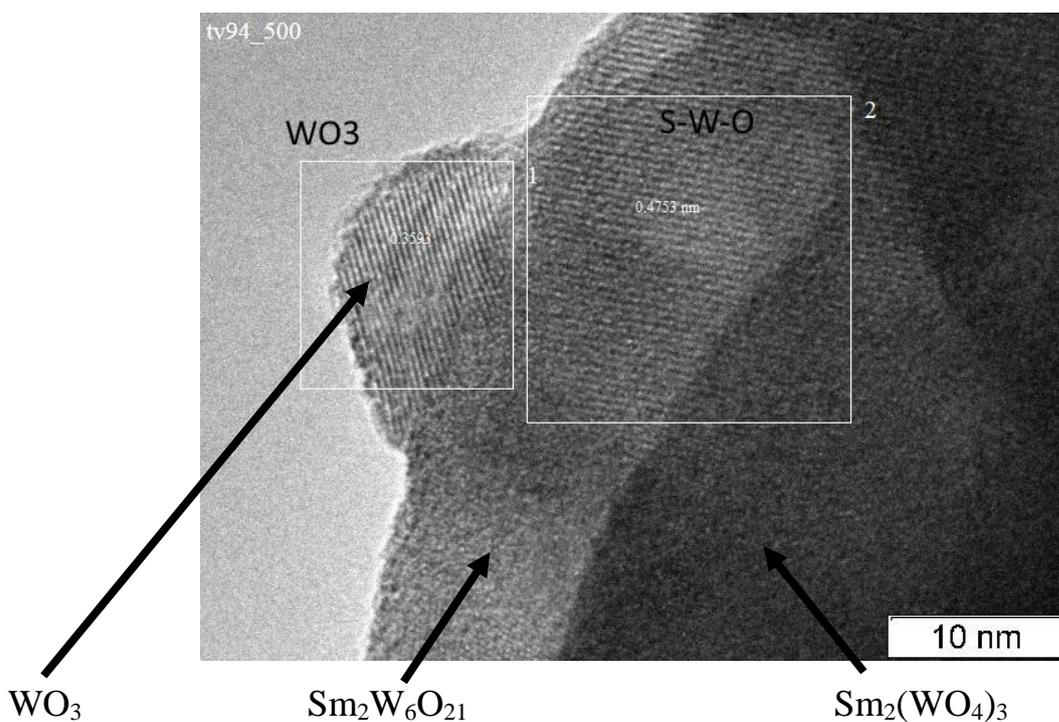


Рисунок 5.9 – ПЭМ-изображение интерфейса $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$

На ПЭМ изображении четко видна граница раздела фаз $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и микрофазы «X». Атомное соотношение W/Sm в поверхностной микрофазе «X», определенное в методе ПЭМ, приблизительно равно 3. Это позволило сделать вывод о том, что предположительный состав микрофазы – $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$. Такая фаза отсутствует на фазовой диаграмме $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ [20], но, вероятно, при определенных условиях может образовываться на поверхности зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$. Как видно из рис. 5.9, толщина поверхностной фазы состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ составляет около 10 нм.

Следует отметить также, что образование полиоксоанинов характерно для вольфрама (VI) в водных растворах [108], и гексавольфрамат-ион $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ является одной из устойчивых форм в кислых водных растворах. В литературе также имеются сведения об образовании изополисоединений в твердофазных системах. Так, в порошковой смеси MoO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обнаружено, что после отжига в токе влажного кислорода происходит образование фазы, содержащей гептамолибдат-ион $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [109].

5.4 Зависимости электропроводности композитов от температуры и давления кислорода в газовой фазе

Политермы проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ разных составов представлены на рисунке 5.10.

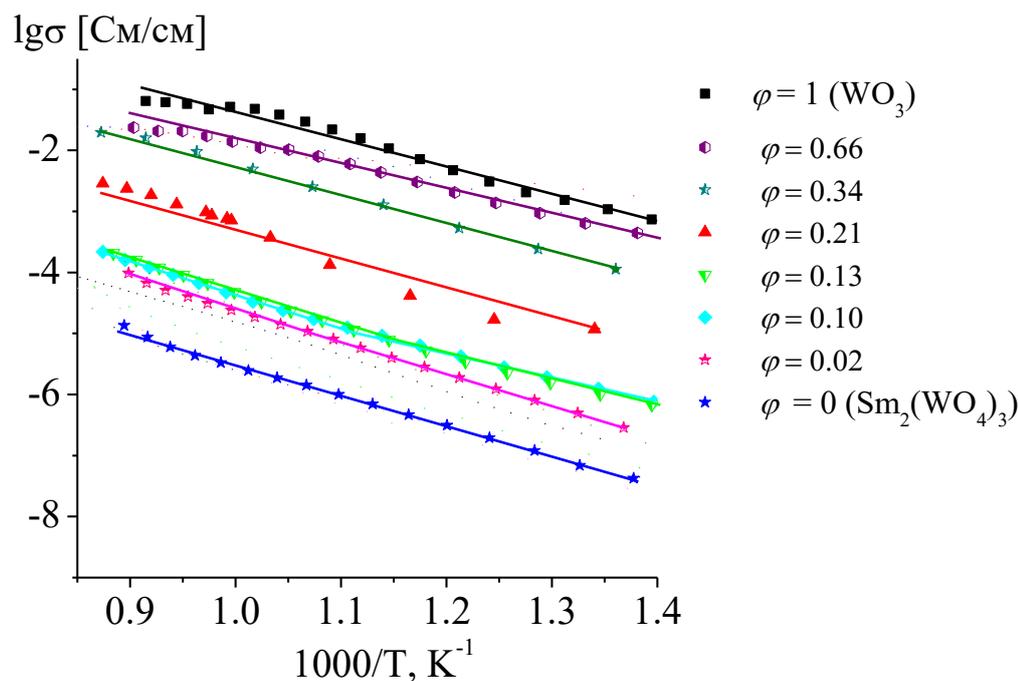
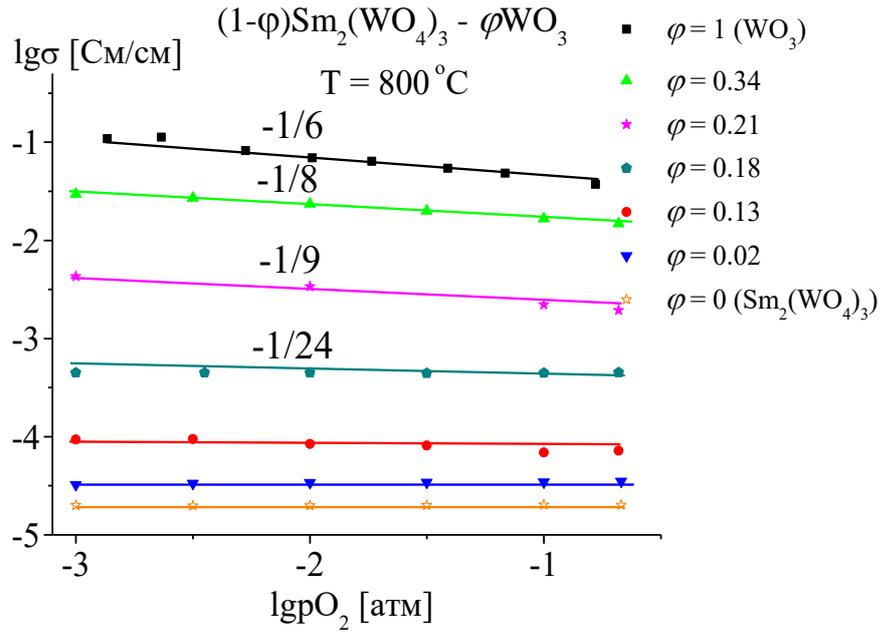


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости электропроводности композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$, $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и WO_3

Как видно из рисунка 5.10, в интервале температур 450 – 900°C энергия активации составляет приблизительно 1.1 эВ, и проводимость композитов растет с увеличением содержания WO_3 , приближаясь к электропроводности оксида вольфрама.

Для того, чтобы установить характер проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$, были измерены зависимости их электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе P_{O_2} в температурном интервале 800 – 900°C, представленные на рисунке 5.11.

а)



б)

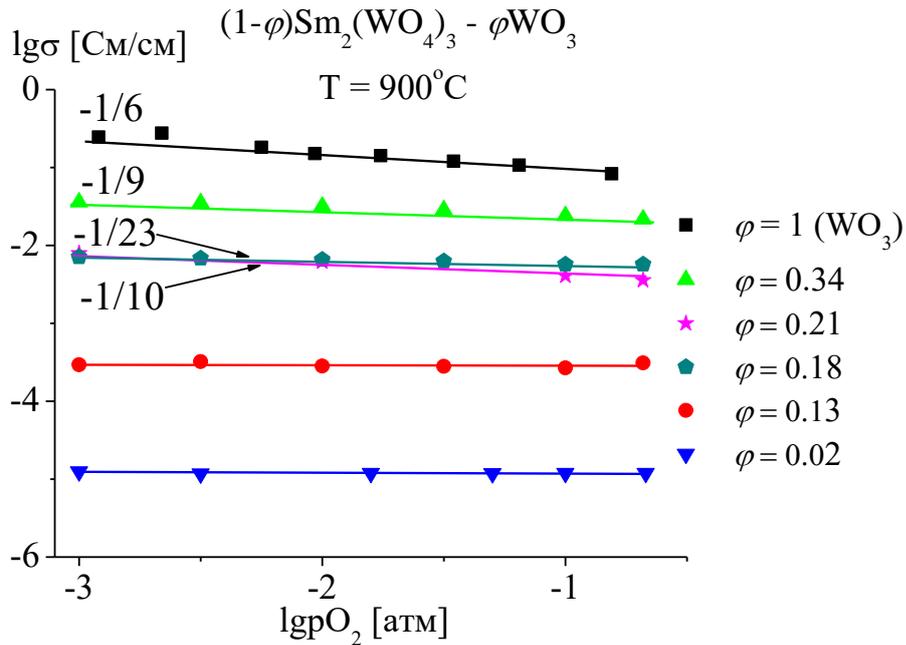


Рисунок 5.11 – Зависимость проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от давления кислорода в газовой фазе при температурах: а) 800°C и б) 900°C. Дробь на графике означает тангенс угла наклона, равный отношению $d\lg\sigma/d\lg P_{O_2}$

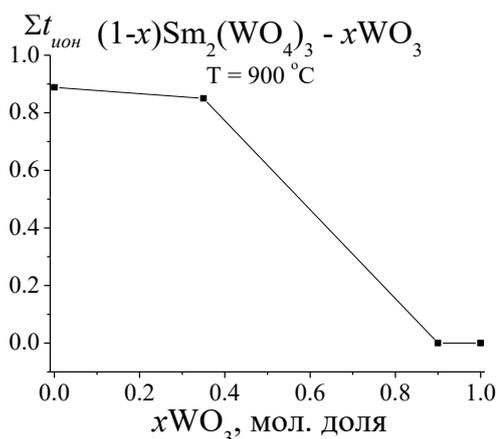
На рисунке 5.11 можно видеть, что проводимость композитов с содержанием WO₃ менее 0.13 об. доли (0.40 мол. доли) не зависит от давления кислорода, что

указывает на ее ионный характер. При содержании WO_3 более 0.13 объемных долей (0.40 мол.) зависимость $\lg\sigma - \lg\rho_{O_2}$ имеет отрицательный наклон, что свидетельствует о наличии вклада электронной проводимости n-типа (WO_3 – электронный проводник n-типа). Таким образом, область электролитической проводимости композитов ограничена 0.13 об. % (0.40 мол. %) доли WO_3 .

5.5 Определение суммы ионных чисел переноса методом ЭДС

Зависимость суммы ионных чисел переноса $\Sigma t_{ион}$ (метод ЭДС) композитов $(1-\varphi)Sm_2(WO_4)_3 - \varphi WO_3$ от мольной и объемной доли WO_3 при $T = 900^\circ C$ представлена на рисунке 5.12.

а)



б)

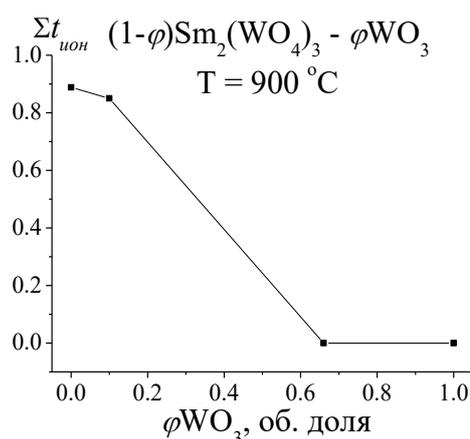


Рисунок 5.12 — Зависимость суммы ионных чисел переноса $\Sigma t_{ион}$ (метод ЭДС) $(1-\varphi)Sm_2(WO_4)_3 - \varphi WO_3$ от а) мольной и б) объемной доли WO_3

Сумма ионных чисел переноса $(1-\varphi)Sm_2(WO_4)_3 - \varphi WO_3$ с $\varphi < 0.13$ составляет 0.85 – 0.9; далее при увеличении содержания WO_3 в композите происходит резкий спад и $\Sigma t_{ион}$ становится близкой к нулю.

С учетом того, что сумма ионных чисел переноса, измеренная методом ЭДС, всегда имеет заниженное значение для керамики, т.к. из-за открытой пористости брикетов кислород диффундирует через образец, можно полагать, что в композитах с объемным содержанием WO_3 $\varphi < 0.13$ доминирует ионный перенос.

Этот вывод хорошо согласуется с результатами измерения зависимости проводимости $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ от парциального давления кислорода в газовой фазе.

Глава 6. РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТОВ (1-φ)Sm₂(WO₄)₃ – φWO₃ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ СМЕШЕНИЯ

Зависимость проводимости композитов от объемной доли оксида вольфрама представлена на рисунке 6.1.

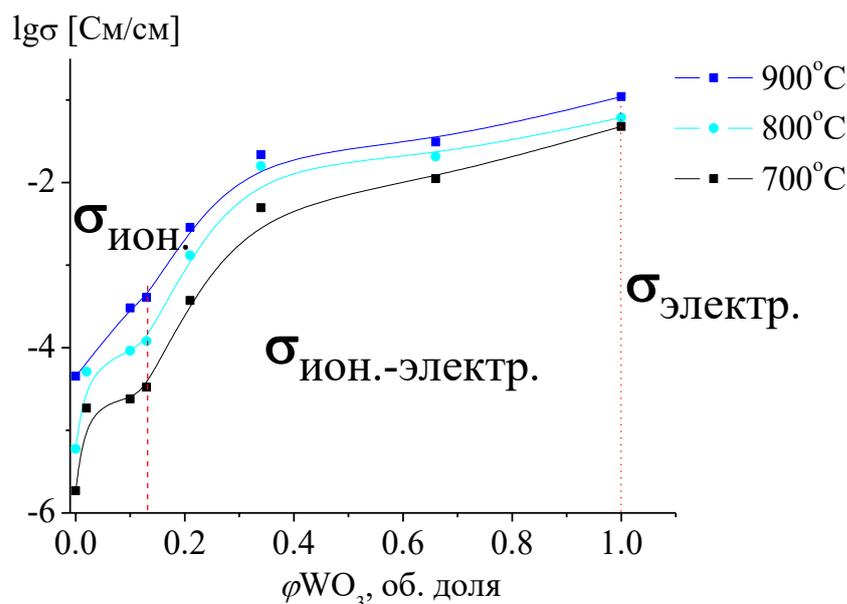


Рисунок 6.1 – Зависимость электропроводности композитов $(1-\phi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \phi\text{WO}_3$ от объемной доли WO_3 (точки – экспериментальные значения, линии – теоретический расчет)

По совокупности всех экспериментов данную зависимость можно разделить на 2 участка: 1) $\phi < 0.13$; 2) $\phi > 0.13$.

Область низких концентраций, т.е. где $\phi \leq 0.13$ – это область электролитической проводимости композитов $(1-\phi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \phi\text{WO}_3$, установленная с помощью метода ЭДС и измерениями электропроводности в зависимости от давления кислорода. При малых концентрациях оксида вольфрама композит состоит из двух фаз: $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и поверхностной микрофазы «X» предположительного состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$.

Схематично процесс твердофазного растекания оксида вольфрама по границам зерен вольфрамата самария с образованием поверхностной микрофазы представлен на рис. 6.2.

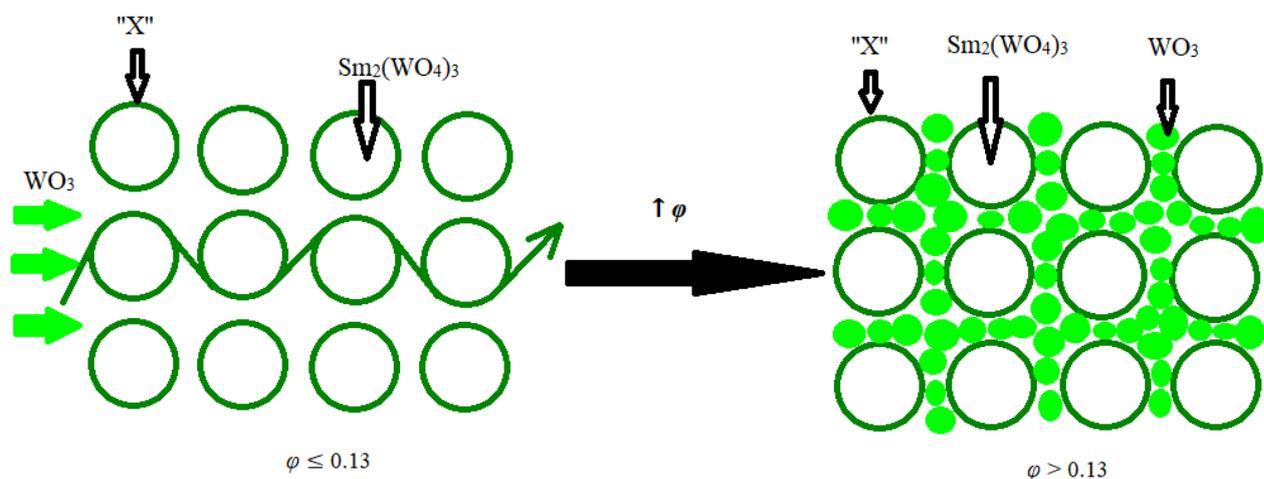


Рисунок 6.2 – Процесс твердофазного растекания оксида вольфрама по границам зерен вольфрамата самария

Согласно рис. 6.2, при содержании оксида вольфрама до 13 объемных процентов на зернах $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ образуется пленка поверхностной микрофазы «X». При увеличении добавки WO_3 толщина пленки поверхностной микрофазы достигает предельного значения, после чего избыточный WO_3 образует самостоятельные зерна.

С учетом изменения характера морфологии композитов при последовательном увеличении содержания дисперсной добавки и существования поверхностной фазы «X» концентрационную зависимость проводимости композитов можно интерпретировать в рамках модели, предложенной в работе Уварова [93].

В области низких концентраций весь WO_3 растекается по границам зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ с образованием поверхностной фазы «X». Это предположение подтверждается результатами СЭМ-ЭДА, представленных в предыдущей главе. Предполагая, что фаза интерфейса равномерно покрывает поверхность каждого

зерна $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, можно оценить проводимость композита в рамках «brick-wall» модели [5, 110], используя эквивалентную схему, представленную на рис. 6.3.

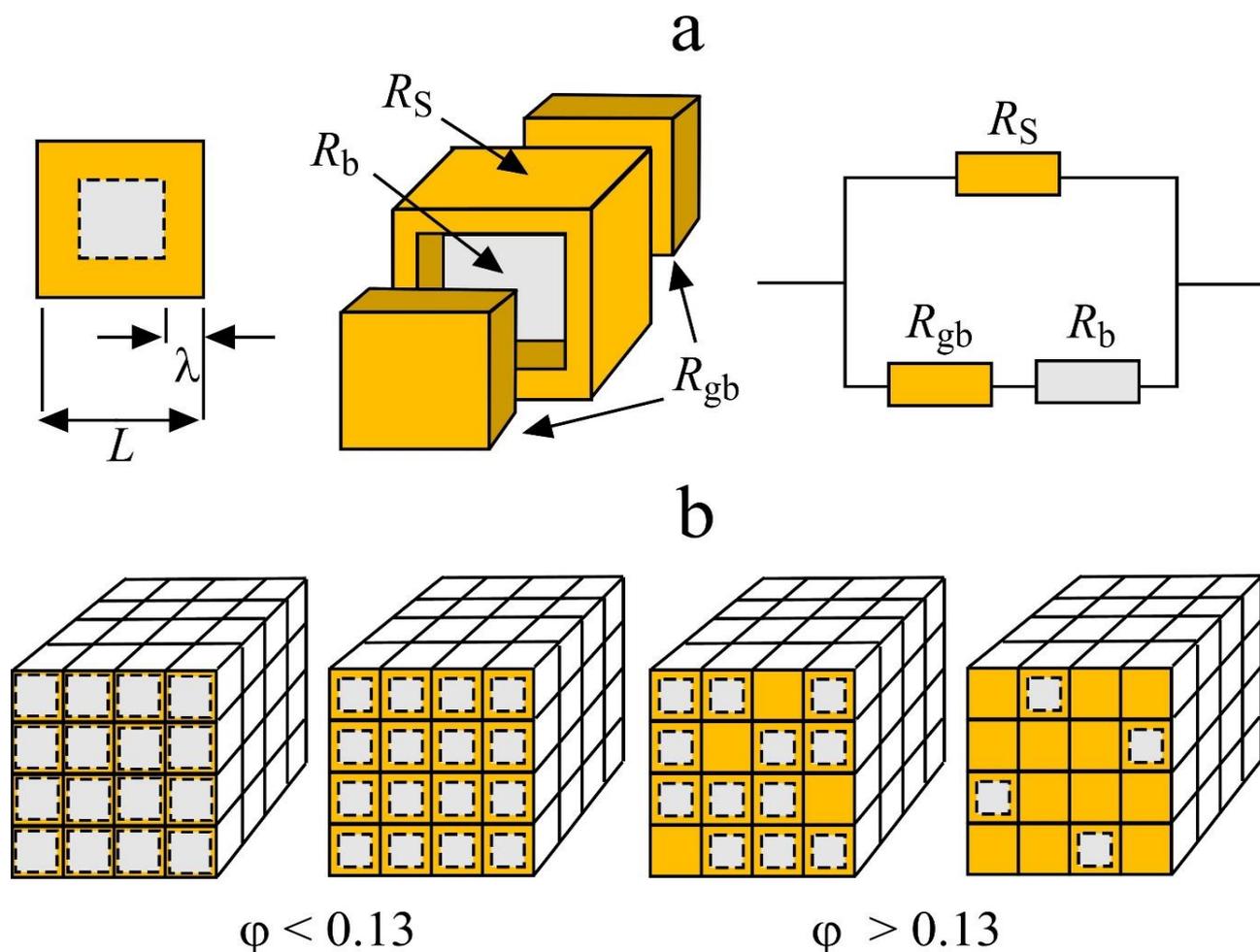


Рисунок 6.3 – Представление композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ в рамках «brick-wall» модели: а) поперечное сечение элементарного кубического блока, соответствующего вкладу зернограничного сопротивления (R_{gb}), поверхностного сопротивления (R_s) и объемного сопротивления (R_b) в общее удельное сопротивление и эквивалентную цепь для оценки общего удельного сопротивления; б) схематическое изображение композитов для низких и высоких концентраций WO_3 .

Согласно эквивалентной схеме, представленной на рис. 6.3, объемное сопротивление единичного блока составляет

$$R_b = [\sigma_1 \cdot (1-2\alpha) \cdot L]^{-1}, \quad (6.1)$$

зернограничное сопротивление поверхностных слоев, направленных перпендикулярно электрическому полю

$$R_{gb} = [\sigma_S \cdot (1-2\alpha)^2 / 2\alpha \cdot L]^{-1}, \quad (6.2)$$

сопротивление поверхностных слоев, направленных параллельно электрическому полю

$$R_S = [\sigma_S \cdot 4\alpha \cdot (1-\alpha) \cdot L]^{-1}, \quad (6.3)$$

$\alpha = \lambda/L$, где λ и L - толщина поверхностного слоя микрофазы X и размер единичного блока (зерна) $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, σ_S и σ_1 – поверхностная и объемная проводимости, соответственно. Предполагается также, что формирование поверхностного слоя не меняет значение параметра L .

Используя схему для последовательного и параллельного соединения, представленную на рис. 6.3, выражение для общего сопротивления можно представить в виде:

$$R_{\text{общ}}^{-1} = R_S^{-1} + (R_b + R_{gb})^{-1} \quad (6.4)$$

Пренебрегая вкладом зернограничной составляющей, преобразуем уравнение (6.4) и запишем в следующем виде:

$$R_{\text{общ}}^{-1} = R_S^{-1} + R_b^{-1} \quad (6.5)$$

С другой стороны, общее сопротивление связано с электропроводностью:

$$\sigma = L(R_{\text{общ}}L^2)^{-1} = (R_{\text{общ}}L)^{-1} \quad (6.6)$$

Подставляя уравнения (6.1), (6.3) и (6.6) в (6.5) и полагая, что $\alpha < 0.1$ и $\sigma_S > \sigma_1$, получим уравнение для электропроводности композита:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_S \cdot 4\alpha(1-\alpha) \quad (6.7)$$

В «brick-wall» модели параметр α связан с объемной долей поверхностной фазы «X», f_S , или с общей объемной долей WO_3 , φ , как

$$\varphi = f_S = 1 - (1 - 2\alpha)^3 \quad (6.8)$$

При малых α можно найти, что $\alpha(1-\alpha) \approx \varphi/6$ и уравнение (6.7) может быть выражено в простой форме:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_s \cdot \frac{2}{3} \varphi \quad (6.9)$$

Проводимость описывается этим уравнением только тогда, когда толщина поверхностного слоя λ (а также объемная доля фазы интерфейса) ниже некоторого предельного значения λ_{\max} (соответствующего предельной объемной доле $f_{S\max}$). При $\lambda = \lambda_{\max}$ (или $\varphi = f_s = f_{S\max}$) и $\sigma_s \gg \sigma_1$ все зерна $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ покрыты поверхностным слоем $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ максимальной толщины, и проводимость достигает максимального значения, приблизительно равного $\sigma_{S\max} = \sigma_s \cdot 2/3 \cdot f_{S\max}$. Ионная проводимость композита, содержащего 13 об. % WO_3 , более чем на порядок выше электропроводности $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$.

При содержании WO_3 **более 13 об.%** электропроводность композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ резко возрастает, а вклад ионной составляющей в проводимость падает, что соответствует образованию сплошной пленки оксида вольфрама на поверхности зерен вольфрамата самария. При содержании WO_3 более 13 об. % композит состоит из трех фаз: $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$, поверхностная микрофаза с предположительным составом $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ и WO_3 . Электропроводность композита близка к электропроводности чистого оксида вольфрама, а сумма ионных чисел переноса близка к нулю (WO_3 – чисто электронный проводник).

При высокой концентрации WO_3 ($\varphi > f_{S\max}$) избыток WO_3 находится в форме отдельных частиц, и систему можно рассматривать как традиционный двухфазный композит, образованный двумя компонентами: ядро/оболочка ($\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3/\langle\langle X \rangle\rangle$) и фаза WO_3 . Проводимость такого композита может быть оценена с использованием обобщенного уравнения смешения [90, 93]

$$\sigma^{\alpha(\theta)} = \sigma_{S\max}^{\alpha(\theta)} (1-\theta) + \sigma_2^{\alpha(\theta)} \theta, \quad (6.10)$$

где σ_2 - проводимость WO_3 , θ - объемная доля WO_3 ; показатель $0 \leq \alpha(\theta) \leq 1$ определяется соотношением

$$\alpha(\theta) = \alpha_1 (1-\theta) + \alpha_2 \theta \quad (6.11)$$

и определяется параметрами α_1 и α_2 ($0 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$), которые зависят от конкретной морфологии композита в предельных случаях $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow \infty$ соответственно. Объемная доля θ может быть выражена как $\theta = (\varphi - f_{S_{\max}})/(1 - f_{S_{\max}})$, где $\varphi > f_{S_{\max}}$.

На рис. 6.1 представлены результаты расчета проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ с помощью уравнений (6.9) и (6.10). Для расчета электропроводности были использованы следующие параметры: $\alpha_1=0.50$, $\alpha_2=0.95$; $\sigma_1=7 \cdot 10^{-6}$ См/см, $\sigma_2=4.4 \cdot 10^{-2}$ См/см и $\sigma_S=1.5 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 800°C . При данных параметрах α_1 , α_2 , σ_1 , σ_2 и σ_S теоретические значения проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ хорошо согласуются с экспериментальными. Значения параметров α_1 и α_2 одинаковы для всех исследуемых композитов, что говорит об их морфологической однородности.

Таким образом, уравнения (6.9) и (6.10), удовлетворительно описывают поведение проводимости исследуемых композитов в зависимости от температуры и объемной доли WO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование транспортных и физико-химических свойств вольфраматов лантана, самария, европия и гадолиния, а также бинарных систем $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1) Впервые исследована проводимость и определены числа переноса в керамических образцах вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Методом Тубандта установлен незначительный вклад частицы WO_4^{2-} в электроперенос и, таким образом, установлено, что основными носителями заряда в вольфраматах РЗЭ являются анионы O^{2-} .

2) Установлено, что в самопроизвольных условиях и при наложении электрического поля в бинарных системах $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) происходит распространение WO_3 в анионной форме (WO_4^{2-}) по границам зерен $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$. Экспериментально показано, что при электроповерхностной миграции количество WO_3 , перенесенное на внутреннюю поверхность керамики $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, определяется величиной электрического заряда, прошедшего через систему.

3) Обнаружен композитный эффект в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$: добавление до 13 объемных процентов полупроводника WO_3 к ионному проводнику $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ приводит к росту кислород-ионной проводимости системы более чем на порядок.

4) Получены доказательства образования высокопроводящей поверхностной микрофазы на межфазной границе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ предположительного состава $\text{Sm}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$, играющей роль связной матрицы в композите $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ и ответственной за его высокие транспортные свойства.

5) Предложена модель, которая адекватно описывает концентрационную зависимость ионной проводимости композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$. При помощи уравнения смешения произведены количественные расчеты электропроводности. Полученные теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными.

Дальнейшая работа будет посвящена получению новых композитных материалов на основе вольфраматов РЗЭ с использованием других дисперсных добавок, отличающихся от оксида вольфрама структурой и рядом физико-химических свойств: величиной и характером проводимости, температурой плавления, величиной поверхностной энергии. В частности, предполагается использование в качестве дисперсных добавок оксидов кремния и титана (IV), оксида алюминия, оксида ванадия (V). На основе проведенных исследований кристаллической структуры, морфологии, состава поверхности, транспортных свойств будут установлены основные закономерности формирования ионной проводимости в композитах на основе вольфраматов РЗЭ и факторы, обеспечивающие значимый уровень электролитических свойств. В идеале возможно создание композитного материала на основе вольфрамата РЗЭ, обладающего высокой ионной проводимостью, для использования его в качестве твердого электролита в мембранах электрохимических устройств.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a, b, c, β	– параметры элементарной ячейки
L	– ширина области пространственного заряда, нм
$\rho_{отн}$	– относительная плотность вещества, %
$\rho_{теор}$	– рентгеновская плотность вещества, г/см ³
$\rho_{эксп}$	– экспериментальная плотность вещества, г/см ³
σ	– электропроводность, См/см
$\sigma_{общ}$	– общая электропроводность, См/см
$\Sigma t_{ион}$	– сумма ионных чисел переноса
φ (об. доля)	– объемная доля добавки в композите
E	– ЭДС – электродвижущая сила, (U, В)
E_A	– эффективная энергия активации (температурный коэффициент) проводимости, эВ
F	– постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль
Ln	– лантанид
Me	– металл
P_{O_2}	– парциальное давление кислорода, атм.
R	– универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль*К
T	– температура
x (мол. доля)	– мольная доля добавки в композите
ВТРФА	– высокотемпературный рентгенофазовый анализ
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА	– дифференциальный термический анализ
КЧ	– координационное число
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
РЗЭ	– редкоземельный элемент
РФА	– рентгенофазовый анализ
РФЛА	– рентгенофлуоресцентный анализ
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия

ТГ	– термогравиметрия
ЩЗМ	– щелочно-земельный металл
ЭДА	– энергодисперсионный анализ
ЭДС	– электродвижущая сила
ЭПП	– электроповерхностный перенос
ЭСТР	– эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда
ЭСХА	– электронная спектроскопия для химического анализа

Соответствие внесистемных единиц измерения системным

1 эВ	= $1.602\ 176\ 487(40) \cdot 10^{-19}$ Дж
1 ч	= 3600 с
1 Å	= $1 \cdot 10^{-10}$ м
1 См	= $1\ \text{Ом}^{-1}$
1°C	= 274.15 К

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishihara T. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells [Text] / Ishihara T. – L.: Springer, 2009. – P. 302.
2. Tarancón A. Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperatures [Text] / Tarancón A. // *Energies*. – 2009. – V. 2, № 4. – P. 1130 – 1150.
3. Lee J.-H. Highly resistive intergranular phases in solid electrolytes: an overview [Text] / Lee J.-H. // *Monatsh. Chem.* – 2009. – V. 140, № 9. – P. 1081 – 1094.
4. Guo X. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria [Text] / Guo X., Waser R. // *Progress in Materials Science*. – 2006. – V. 51. – P. 151 – 210.
5. Maier J. Ionic conduction in space charge regions [Text] / Maier J. // *Progress in Solid State Chemistry* – 1995. – V. 23. – P. 171 – 263.
6. Gregori G. Ion conduction and redistribution at grain boundaries in oxide systems [Text] / Gregori G., Merkle R., Maier J. // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 89. – P. 252 – 305.
7. Agrawal R.C. Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview [Text] / Agrawal R.C., Gupta R.K. // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34. – P. 1131 – 1162.
8. Uvarov N.F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies [Text] / Uvarov N.F. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – V. 15, № 2. – P. 367 – 389.
9. Yaroslavtsev A.B. Composite materials with ionic conductivity: from inorganic composites to hybrid membranes [Text] / Yaroslavtsev A.B. // *Russian Chemical Reviews*. – 2009. – V. 78, № 11. – P. 1013 – 1029.
10. Нейман А.Я. Проводимость и числа переноса метакомпозитов $\text{MeWO}_4 \cdot \text{WO}_3$ (Me – Ca, Sr, Ba) [Текст] / Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Шарафутдинов А.Р., Костиков Ю.П. // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 680 – 693.

11. Neiman A.Ya. Solid state surface and interface spreading: An experimental study [Text] / Neiman A.Ya., Uvarov N.F., Pestereva N.N. // Solid State Ionics. – 2007. – V. 177. – P. 3361 – 3369.
12. Пестерева Н.Н. Числа переноса носителей и ионная проводимость эвтектических метакомпозитов $\{MeWO_4 \cdot xWO_3\}$ (Me=Sr, Ba) [Текст] / Пестерева Н.Н., Жукова А.Ю, Нейман А.Я. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 11. – С. 1379 – 1386.
13. А.Я. Нейман. Проводимость композитных материалов на основе $Me_2(WO_4)_3$ и WO_3 (Me = Sc, In) [Текст] / А.Я. Нейман, А.В. Карапетян, Н.Н. Пестерева // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 66 – 77.
14. Neiman A.Ya. Surface diffusion, migration, and conjugated processes at heterophase interfaces between WO_3 and $MeWO_4$ (Me = Ca, Sr, Ba) [Text] // Neiman A.Ya, Pestereva N.N., Tsipis E.V. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – V. 43. – P. 672 – 681.
15. Pestereva N.N. Effect of MWO_4 (M = Ca, Sr, Ba) dispersion on the interfacial processes in $(+/-)WO_3|MWO_4|WO_3(-/+)$ cells and transport properties of metacomposite phases [Text] / Pestereva N.N., Safonova I.G. Nokhrin S.S., Neiman A.Ya. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 940 – 946.
16. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах $Me^{2+}\{WO_4\}$ (Ca, Sr, Ba) и $M^{3+}\{WO_4\}_3$ (Al, Sc, In) по данным метода тубандта [Текст] / А.Я. Нейман, Н.Н. Пестерева, Ю. Чжоу (Y. Zhou) [и др.] // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 999 – 1012.
17. Neiman A.Ya. Electrosurface transfer of WO_3 into $CaWO_4$ ceramics it [Text] / Neiman A.Ya., Konisheva E.Yu. // Solid State Ionics. – 1998. – V. 110, № 1-2. – P. 211– 219.
18. Imanaka N. Development of multivalent ion conducting solid electrolytes [Text] / Imanaka N., Tamura S. // The Chemical Society of Japan. – 2011. – V. 84, № 4. – P. 353–362.
19. Adachi G. Rare earth ion conduction in solids [Text] / Adachi G., Imanaka N., Tamura S. // Journal of alloys and compounds. – 2001. – V. 323–324. – P. 534–539.

20. Григорьева. Л.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4. [Текст] / Григорьева Л.Ф. – Л.: Наука, 1988. – 348 с.
21. Yoshimura M. Characterization and high-temperature phase relations of $3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ and $5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ [Text] / Yoshimura M., Rouanet A., Sibieude F. // High Temperatures - High Pressures. – 1975. – V. 7, № 2. – P. 227–234.
22. Yoshimura M. High temperature phase relation in the system $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [Text] / Yoshimura M., Rouanet A. // Materials Research Bulletin. – 1976. – V. 11, № 2. – P. 151–158.
23. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы [Текст] / Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. [и др.]. – М.: Наука, 1991. – С. 51–58.
24. Роде Е.Я., Балагина Г.М., Иванова М.М., Карпов В.Н. // Жур. Неорг. Хим. – 1968. – Т. 13, № 5. – С. 1451–1456.
25. Иванова М.М., Балагина Г.М., Роде Е.Я. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, № 5. – С. 914–919.
26. Chang L.L.J. High temperature phase equilibria in the systems $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{W} - \text{WO}_3$ / Chang L.L.J., Scroger M.J., Phillips B. // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1966. – V. 28. – P. 1179–1184.
27. Трунов В.К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов [Текст] / Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
28. Summerville E., Drennan J., Bevan D. J. M. // J. phys. colloq. – 1977. – V. 7. – P. 200-206.
29. Lassner E. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. / Lassner E., Schubert W.-D. – New York: Kluwer Academic // Plenum Publishers, 1999. – P. 434.
30. Brixner L.H. Crystal growth and precision lattice constants of some $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ -type rare earth tungstates [Text] / Brixner L.H., Sleight A.W. // Materials Research Bulletin. – 1973. – V. 8, №10. – P. 1269-1273.

31. ЯНОВСКИЙ В. К., ВОРОНКОВА В. И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. –1983. –Т. 19, № 3. – С. 416–422.
32. Kobayashi Y. Quantitative demonstration of Al^{3+} ion conduction in $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ solids [Text] / Kobayashi Y., Tamura S., Imanaka N., Adachi G. // Solid State Ionics. – 1998. – V. 113–115. – P. 545–552.
33. Extraordinary high trivalent Al^{3+} ion conduction in solids [Text] / Imanaka N., Hasegawa Y., Yamaguchi M. [et al.] // Chemistry of Materials. – 2002. – V. 14, № 11. – P. 4481–4483.
34. Trivalent Ion Conduction in Molybdates Having $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Type Structure [Text] / Imanaka N., Ueda T., Okazaki Yu., [et al.] // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – P. 1910–1913.
35. Imanaka N. Trivalent ion conducting solid electrolytes [Text] / Imanaka N., Kobayashi Y., Tamura S., Adachi G. // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136–137. – P. 319–324.
36. Imanaka N. Electrochemical In_2O_3 single crystal growth [Text] / Imanaka N., Masui T., Kim Yo. W., Adachi G. // Journal of Crystal Growth. – 2004. – V. 264. – P. 134–138.
37. Нейман А.Я. Электрохимический подход к твердофазным реакциям и межфазным транспортным процессам [Текст] / Нейман А.Я., Гусева А.Ф. // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, №11. – С. 1388–1396.
38. Adams S. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ is a WO_4^{2-} ion conducting solid [Text] / Adams S. // Private communication. – 2005.
39. Charge Transport by Polyatomic Anion Diffusion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [Text] / Zhou Y., Adams S., Rao R.P. [et al.] // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – P. 6335–6345.
40. Zhou Y. Novel polyanion conduction in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ type negative thermal expansion oxides [Text] / Zhou Y., Neiman A., Adams S. // Basic Solid State Physics. – 2011. – V. 248. – P. 130–135.

41. Evans J. S. O. Negative Thermal Expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [Text] / Evans J. S. O., Mary T.A., Sleight A.W. // Journal of solid state chemistry. – 1998. – V. 137. – P. 148–160.
42. Нейман А.Я. Разупорядочение и процессы переноса в молибдатах и вольфраматах. Кристаллохимический аспект [Текст] / Нейман А.Я., Ефремов В.А. – Свердловск: Рукопись представлена Урал. ун-том. Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 803 XII-87, 1987. – 34 с.
43. Zhou K. Mechanism of defect formation and polyanion transport in solid scandium tungstate type oxides [Text] / Zhou K., Rao P., Adams S. // Chemical Monthly. – 2009. – V.140, № 9. – P. 1017–1023.
44. Zhou Y. Intrinsic polyatomic defects in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [Text] / Zhou Y., Rao P., Adams S. // Solid State Ionics. – 2011. – V. 192, № 1. – P. 34–37.
45. Кнунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь [Текст] / Кнунянц И.Л. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
46. Укше Е.А. Импеданс распределенных структур с твердыми электролитами. Исследования в области химии ионных расплавов и твердых электролитов [Текст] / Укше Е.А., Укше А.Е., Букун Н.Г. – Киев: Наукова думка, 1985. – С. 3–17.
47. C.C. Liang. Conduction characteristics of the lithium iodide - aluminium oxide solid electrolytes [Text] / C.C. Liang // Journal of Electrochemical Society. – 1973. – V. 120, № 10. – P. 1289–1292.
48. C.C. Liang, US Patent H01M 6/18, № 3 713 897, 1973.
49. V.V.Owens, H.J.Hanson, US Patent H01M 6/18, № 4 007 122, 1977.
50. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты [Текст] / Уваров Н.Ф. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
51. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на поверхности. Ч. 1 [Текст] / К. Хауффе – М.: изд-во ИЛ, 1962. – 415 с.
52. Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я.И. Френкель. – М.: Изд. АН СССР, 1945. – 592 с.

53. Grimley T.B. The contact between a solid and an electrolyte [Text] / Grimley T.B. // Proceedings of the Royal Society A (London). – 1950. – V. 201, №. 1064. – P. 40–61.
54. K. Lehovec. Space charge layer distribution of lattice defects at the surface of ionic crystal [Text] / K. Lehovec // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – P. 1123–1128.
55. K.L. Kliewer. Space charge in ionic crystals. I. General approach with application to NaCl [Text] / K.L. Kliewer, K.S. Koehler // Physical Review A. – 1965. – V. 140, №.4. – P. 1226–1240.
56. K.L. Kliewer. Space charge in ionic crystals - III. Silver halides containing divalent cations [Text] / K.L. Kliewer // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – P. 705–717.
57. K.L. Kliewer. Space charge in ionic crystals – IV. Interstitial-producing impurities in the silver halides [Text] / K.L. Kliewer // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – P. 719–725.
58. R.B. Poeppel. Origin of equilibrium space charge potentials in ionic crystals [Text] / R.B. Poeppel, J.M. Blakely // Surface Science. – 1969. – V. 15. – P. 507–523.
59. J. Blackely. Space charge regions at silver halides surface: Effects of divalent impurities and halogen pressure [Text] / J. Blackely, S .Danyluk // Surface Science. – 1969. – V. 40. – P. 37–60.
60. И.М. Лифшиц. Поверхностные явления в ионных кристаллах [Текст] / И.М. Лифшиц, Я.Е. Гегузин // ФТТ. – 1965. – Т. 7, №1. – С. 62-74.
61. И.М. Лифшиц. Поверхностные явления и диффузионный механизм движения дефектов в ионных кристаллах. Поверхностная диффузия и растекание [Текст] / И.М. Лифшиц, А.М. Косевич, Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1969. – С. 243–263.
62. Чеботин В.Н. Теория двойного электрического слоя в твердых электролитах [Текст] / Чеботин В.Н., Соловьева Л.М., Ремез И.Д. // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 8. – С. 1198–1204.

63. В.Н. Чеботин. Электрохимия твердых электролитов [Текст] / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – М.: Химия, 1976. – 311 с.
64. T. Jow. The effect of dispersed alumina particles on the electrical conductivity of cuprous chloride [Text] / T. Jow, J.B. Wagner // Journal of the Electrochemical Society. – 1979. – V. 126, № 11. – P.1963–1972.
65. N.J. Dudney. Effect of interfacial space charge polarization on the ionic conductivity of composite electrolytes [Text] / N.J. Dudney // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – V. 68, № 10. – P. 538–545.
66. L. Slifkin. Surface and dislocation effects on diffusion in ionic crystals [Text] / L. Slifkin // Diffusion in Materials. – 1990. – V. 179. – P. 471–483.
67. Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов [Текст] / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
68. Macdonald J.R. Interfacial space charge and capacitance in ionic crystals: Intrinsic conductors [Text] / Macdonald J.R., Franceschetti D.R., Lehnen A.R. // Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 73. – P. 5272.
69. Ханефт А.В. Модель образования дефектов по Френкелю на поверхности ионных кристаллов [Текст] / Ханефт А.В., Жогин И.Л., Кригер В.Г. // Поверхность. – 1990. – Т. 6. – С. 65–71.
70. Ханефт А.В. Влияние поверхностного заряда и размеров микрокристаллов на ионную проводимость и поверхностный потенциал в бромиде серебра [Текст] / Ханефт А.В. // Журнал научной и прикладной фотографии. – 2000. – Т. 45, №2. – С. 67–72.
71. Ханефт А.В. Образование вакансий на поверхности и в объеме ионного кристалла [Текст] / Ханефт А.В., Кригер В.Г. // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64, № 9. – С. 2424–2429.
72. Jamnik J. Interfaces in solid ionic conductors: Equilibrium and small signal picture [Text] / Jamnik J., Maier J., Pejovnik S. // Solid State Ionics. – 1995. – V. 75. – P. 51–58.

73. D.S. McLachlan. A new interpretation of percolation conductivity results with large critical regimes [Text] / D.S. McLachlan // Solid State Communications. – 1986. – V. 60, № 10. – P. 821–825.

74. A. Bunde. Monte Carlo studies of ionic conductors containing an insulating second phase [Text] / A. Bunde, W. Dietrich, E. Roman // Solid State Ionics. – 1986. – V. 18/19. – P. 147–150.

75. J. Maier. Space charge regions in solid two-phase systems and their conduction contribution – I. Conductance enhancement in the system ionic conductor–“inert” phase and application on AgCl:Al₂O₃ and AgCl:SiO₂ [Text] / J. Maier // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1985. – V. 46. – P. 309–320.

76. J. Maier. Enhancement of the ionic conductivity in solid - solid - dispersions by surfaceinduced defects [Text] / J. Maier // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1984. – V. 88. – P. 1057–1062.

77. J. Maier. Heterogeneous doping of silver bromide [Text] / J. Maier // Materials Research Bulletin. – 1985. – V. 20. – P. 383–392.

78. J. Maier. Ionic transport in heterogeneously and homogeneously doped thallium(I)-chloride [Text] / J. Maier, B. Reichert // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1986. – V. 90. – P. 666–670.

79. J. Maier. Defect chemistry and conductivity effects in heterogeneous solids electrolytes [Text] / J. Maier // Journal of the Electrochemical Society. – 1987. – V. 134. – P. 1524–1535.

80. S. Kirkpatrick. Percolation and conduction. I. Transport theory of percolation processes [Text] / S. Kirkpatrick // Reviews of Modern Physics. – 1973. – V. 45, № 4. – P. 574–578.

81. Б.И. Шкловский. Электронные свойства легированных полупроводников [Текст] / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

82. D.S. McLachlan. Electrical resistivity of composites [Text] / D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 73, № 8. – P. 2187–2203.

83. T. Nakayama. Dynamical properties of fractal networks: Scaling, numerical simulations, and physical realizations [Text] / T. Nakayama, K. Yakubo, R. L. Orbach // Review of Modern Physics. – 1994. – V. 66. – P. 381.
84. Нейман А.Я. Электроповерхностные явления в твёрдофазных системах [Текст] / Нейман А.Я. // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, №12. – С. 2119–2134.
85. Ponomareva V.G. Effect of the excess protons on the electrotransport, structural and thermodynamic properties of CsH_2PO_4 [Text] / Ponomareva V.G., Lavrova G.V. // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 304. – P. 90-95.
86. Ponomareva V.G. Superprotonic CsH_2PO_4 – CsHSO_4 solid solutions [Text] / Ponomareva V.G., Bagryantseva I.N. // Inorganic Materials. – 2012. – Vol. 48. – P. 187-194.
87. Bagryantseva I.N. Transport and structural properties of $(1-x)\text{CsHSO}_4$ – $x\text{KH}_2\text{PO}_4$ mixed compounds [Text] / Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G. // Solid State Ionics. – 2012. – Vol. 225. – P. 250-254.
88. Uvarov N.F. Stabilization of New Phases in Ion-Conducting Nanocomposites [Text] / Uvarov N.F., Vanek P. // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2000. – V. 8, № 5-6. – P. 319–326.
89. Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phases in AgI- Al_2O_3 composites [Text] / N.F. Uvarov, P. Vanek, M. Savinov [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – V. 127, № 3-4. – P. 253–267.
90. N.F. Uvarov. Estimation of composites conductivity using a general mixing rule [Text] / N.F. Uvarov // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137, № 2. – P. 1267–1272.
91. K. Lichtenecker. Die Ableitung der logarithmischen Mischungsregel aus dem Maxwell-Rayleighschen Schrankenwertverfahren [Text] / K. Lichtenecker // Kolloidchemische Beihefte. – 1926. – V. 23, № 1-9. – P. 285–291.
92. L.D. Landau. Electrodynamics of Continuous Media [Text] / L.D. Landau, E.M. Lifshitz. – Moscow: GITTL, 1957. – 474 p.

93. N.F. Uvarov. Estimation of electrical properties of composite solid electrolytes of different morphologies [Text] / N.F. Uvarov // *Solid State Ionics*. – 2017. – Vol. 302 – P. 19–24.
94. Interface-Stabilized States of Silver Iodide in AgI-Al₂O₃ Composites [Text] / N.F. Uvarov, B.B. Bokhonov, A.A. Politov [et al.] // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 2000. – V. 8, № 5-6. – P. 327–332.
95. V.G. Ponomareva. The influence of heterogeneous dopant porous structure on the properties of protonic solid electrolyte in the CsHSO₄-SiO₂ system [Text] / V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 118, № 2. – P. 317–323.
96. H. Yamada. Nano-structured Li-ionic conductive composite solid electrolyte synthesized by using mesoporous SiO₂ [Text] / H. Yamada, I. Moriguchi, T. Kudo // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176, № 9-10. – P. 945–953.
97. N.F. Uvarov. Composite Ionic Conductors AgCl-Al₂O₃ [Text] / N.F. Uvarov, V.G. Ponomareva // *Doklady Russ. Acad. Sci.* – 1997. – V. 351. – P. 358.
98. Букун Н.Г. Частотный анализ импеданса и определение элементов эквивалентных схем в системах с твердыми электролитами [Текст] / Н.Г. Букун, А.Е. Укше, Е.А. Укше // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29. – С. 110-116.
99. Жуковский В.М. Импедансная спектроскопия твердых электролитических материалов. Методическое пособие для студентов и аспирантов специализации «Химия твердого тела» [Текст] / В.М. Жуковский, О.В. Бушкова // Екатеринбург, УрГУ, 2000. 35 с.
100. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов [и др.]; отв. ред. Е. Б. Будевски, отв. ред. В. Е. Казаринов. — М.: Наука, 1991. — 335 с. : ил. — Библиогр. в конце гл. — Прил.: с. 324–327. — ISBN 5-02-001945-3.
101. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [Text] / Rietveld H.M. // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

102. Rodriguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction [Text] / Rodriguez-Carvajal J. // *Physica B Condensed Matter*. – 1993. – V. 192. – P. 55–69.
103. Казенас Е.К. Испарение оксидов [Текст] / Казенас Е.К., Цветков Ю.В. – М.: Наука, 1997. – 543 с.
104. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [Text] / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A* 32. –1976. – P. 751–767.
105. Халиуллин Ш.М. Высокотемпературная проводимость керамики состава $Y_2(WO_4)_3$ и особенности структуры [Текст] / Халиуллин Ш.М., Халиуллина А.Ш., Нейман А.Я. // *Химическая физика*. – 2016. – Том 35, № 2. – с. 70–77.
106. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов [Текст] / Самсонов Г.В. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.
107. А.Я. Нейман. Электроповерхностный перенос в системе $CaWO_4|WO_3$ [Текст] / А.Я. Нейман, Е.Ю. Коньшева // *Электрохимия*. – 1998. – Т.34. – С. 272–279.
108. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Т. 3. Химия переходных элементов [Текст] / Третьяков Ю.Д. – М.: Академия, 2007. – 352 с.
109. Leyrer J. Solid-solid wetting and formation of monolayers in supported oxide systems [Text] / Leyrer J., Margraf R., Taglauer E., Knozinger H. // *Surface Science*. – 1988. – V. 201, № 3. – P. 603–623.
110. N.F. Uvarov. Effect of Morphology and Particle Size on the Ionic Conductivities of Composite Solid Electrolytes [Text] / N.F. Uvarov V.P. Isupov, V. Sharma, A.K. Shukla // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 51, № 1-2 – P. 41–52.