

**PINR RAS WINTER SCHOOL**

**12-18 March, 2009**

***НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ СО  
СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА***

***$Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-x/2}$  ( $Ln=Sm-Lu$ ;  $M=Ti-Hf$ ;  $x=0-0.67$ ):***

***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА***

***А.В. Шляхтина, Л.Г. Щербакова***

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН**

# Структурные классы кислород-ионных проводников

1. Флюорит: стабилизированный  $ZrO_2$  (9 мол.%  $Y_2O_3$ ),  $\delta$ -  $Bi_2O_3$
2. Пирохлор:  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln = Nd, Sm-Gd$ );  $Gd_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$
3. Перовскит и браунмиллерит:  $LaGaO_3(Sr)$ ,  $Ba_2In_2O_5$
4. Фазы Ауривиллиуса:  $Bi_4V_2O_{11}$ , BIMEVOX ( $Bi_4V_{2-2x}Me_xO_y$ )
5. Семейство  $La_2Mo_2O_9$
6. Катиондефицитные апатиты:  $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$

## Центральная проблема, рассматриваемая в настоящей работе

**Систематический поиск твердых электролитов  
в  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$  ( Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf).  
Установление эмпирической  
взаимосвязи между составом,  
температурой термообработки,  
кристаллохимическим строением  
и кислород-ионной проводимостью  
в перспективных пирохлороподобных  
материалах  $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$   
(Ln= Sm-Lu; M=Ti-Hf;  $x=0\text{-}0.67$ ).**

# Схема поиска и исследования кислородпроводящих соединений в системах $Ln_2O_3$ - $MO_2$ ( $Ln=Sm-Lu$ ; $M=Ti-Hf$ ).

Анализ структуры пирохлора. Дефектообразование.



## Синтез

Соосаждение      Механоактивация

Получение образцов керамики:  
роль температуры отжига

Использование диаграмм состояния для выбора составов

Исследование процесса фазообразования: фазовый рентгеновский анализ; ИК спектроскопия; ДТА, ТГ, дилатометрия

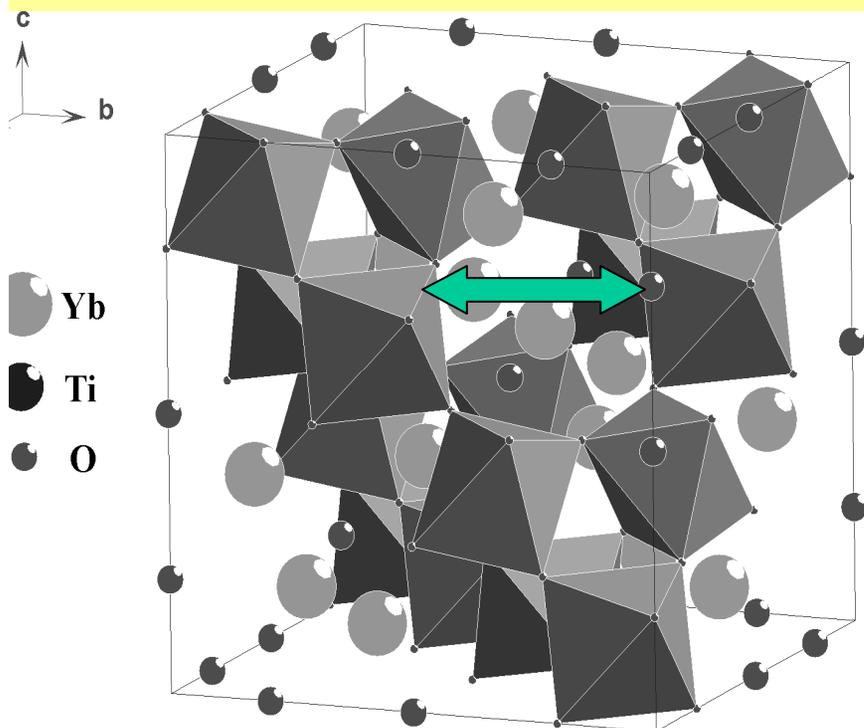
## Исследование физических свойств

Проблема взаимосвязи состав-структура-свойства

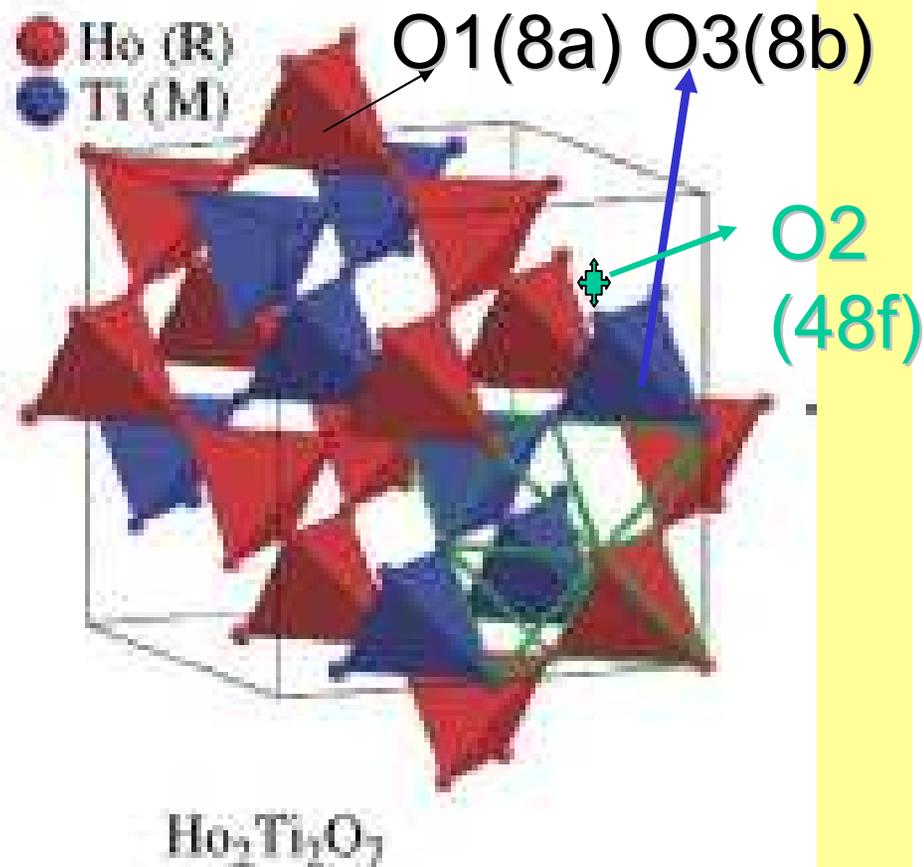
Импеданс-спектроскопия; кислород-ионная проводимость

Исследование структуры керамики: РСА – анализ антиструктурных дефектов в катионной подрешетке; нейтронография-дефекты по кислороду

# СТРУКТУРА ПИРОХЛОРА



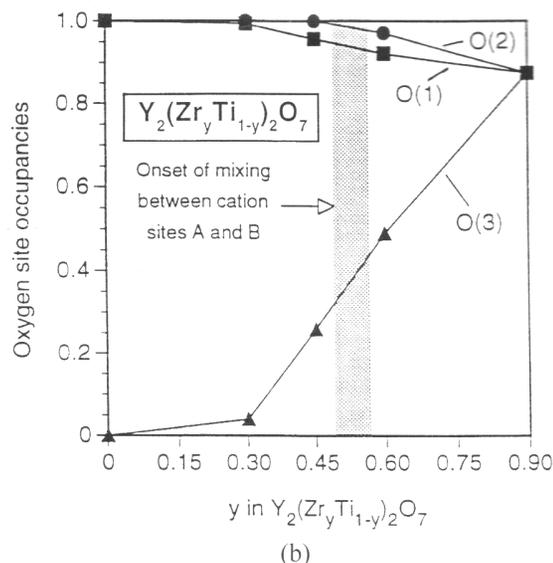
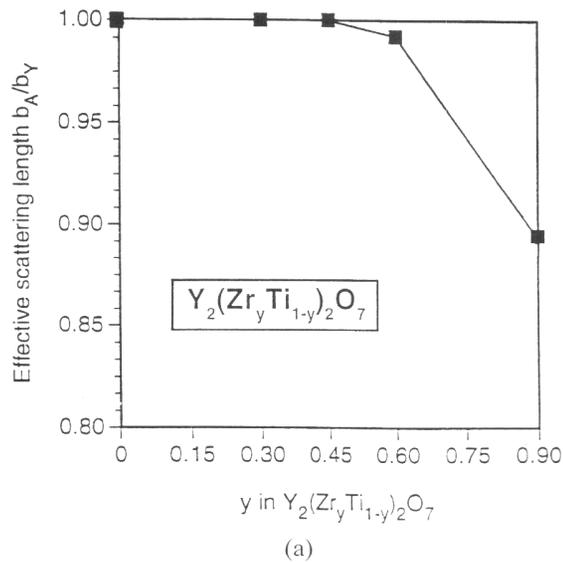
Представление в виде  
цепочек октаэдров  $\text{TiO}_6$



Представление в виде  
цепочек тетраэдров  $\text{Ln}_4\text{O}$   
и  $\text{Ti}_4\text{O}$ . [G.C. Lau et al., Solid State  
Chem. 170 (2006) 2126-2125]

# Антиструктурные дефекты в пирохлорах $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ )

B.J. Wuensch et al. / Solid Stat



Синтез  $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$ ) (изовалентное замещение). При ( $y > 0.4$ ) **отмечен рост** ионной проводимости на 2.5 порядка и при  $1000^\circ\text{C}$  ионная составляющая достигла  $1 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ . Исследования Вюнша(США) показали, что катионные антиструктурные дефекты возникают после того, как анионная решетка разупорядочена.

2 фактора приводят к смещению катионов и возникновению антиструктурных дефектов

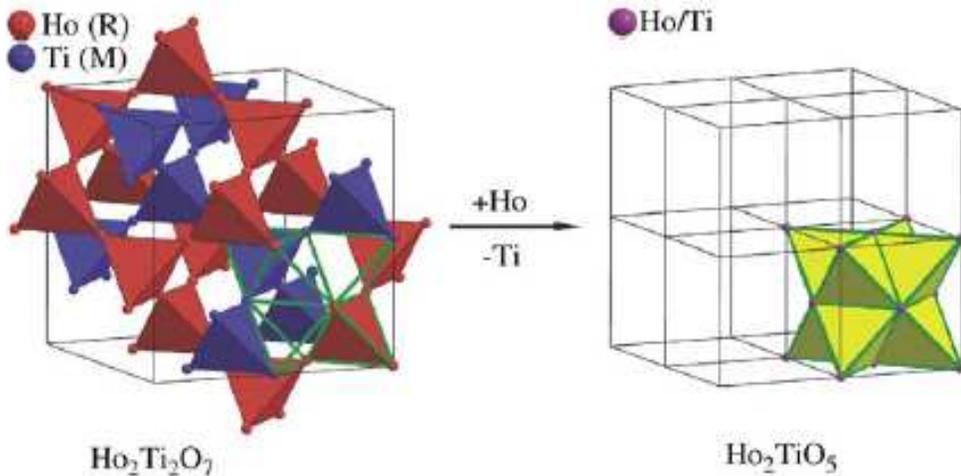
- (1)  $\Delta R = R\text{Ln}^{3+} - R\text{M}^{4+} \downarrow$
- (2) Температура  $\uparrow$

# Фазовый переход порядок-беспорядок

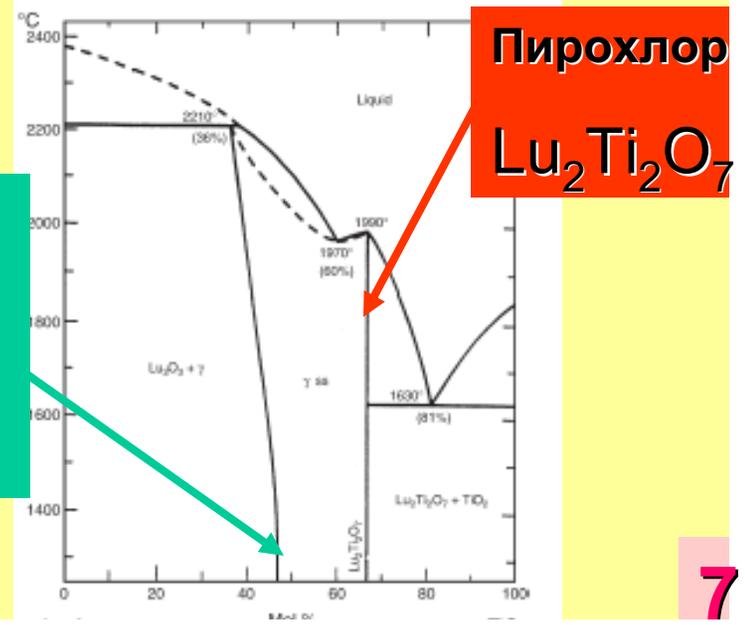
## $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ; $x=0-0.67$ )

### в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MO}_2$ ( $\text{M} = \text{Ti-Hf}$ )

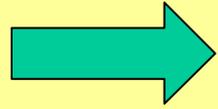
1. Известны высокотемпературные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в  $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$ ;  $\text{M} = \text{Zr, Hf}$ ).
2. Известна кислород-ионная проводимость  $\text{Ln}_{2+x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd}$ ), величина которой  $\sim 8-5 \times 10^{-3}$  См/см при  $780^\circ\text{C}$ .
3. Построены фазовые диаграммы всех исследуемых систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MO}_2$ . Известны непрерывные переходы порядок-беспорядок  $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ;  $x=0-0.67$ )



F\*  
твёрдые  
растворы



# Методы синтеза и методы исследования сложных оксидов в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ( $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$ ); $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ ( $\text{Ln} = \text{Sm-Tb}$ ; $\text{M} = \text{Zr, Hf}$ ).



**Выбор основных методов синтеза:  
соосаждение и механоактивация**



**Термообработка**

**Методы исследования:**

- Рентгенофазовый анализ; рентгеноструктурный анализ(уточнение по Ритвельду; нейтронография; дифракция электронов; ИК- спектроскопия
- Контроль состава: лазерная масс-спектропия, рентгенофлуоресцентный анализ
- Электронная микроскопия: СЭМ; ТЭМ
- ДТА, ТГ
- Методы исследования проводимости:  
двухконтактный метод на дискретных частотах 1Гц до 1МГц  
и импеданс-спектроскопия, м-д Хебба-Вагнера при 300-1000°C

# СИНТЕЗ

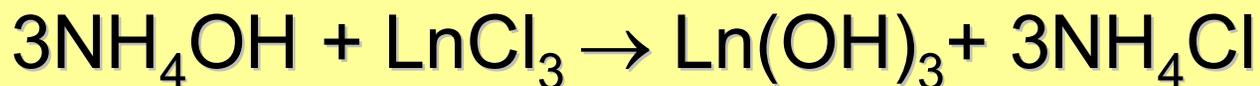
## 1. Соосаждение:

Приготовление растворов  $\text{LnCl}_3$  и  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$  :



Определение титров: гравиметрия

Осаждение,  $\text{pH} = 10-11$ :

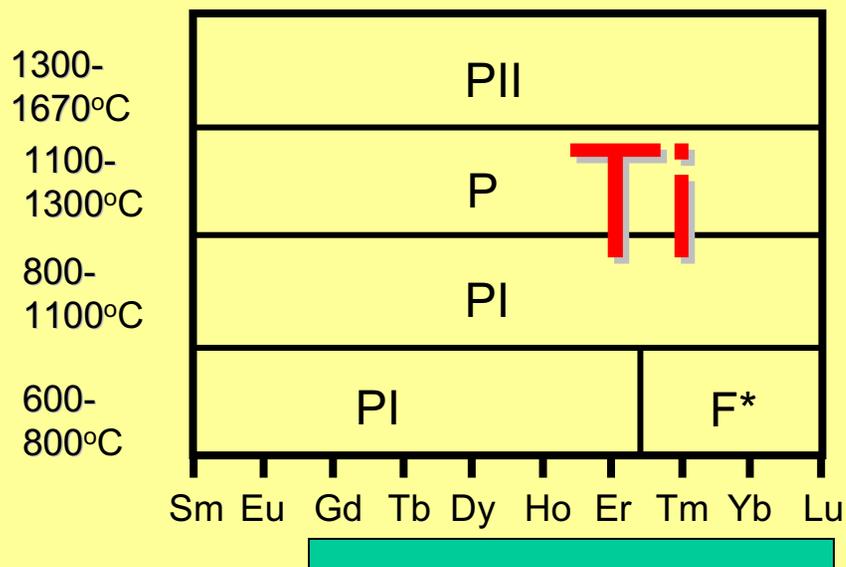


## 2. Механоактивация:

$\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{MO}_2 \rightarrow$  аморфизация в результате  
механовоздействия или механосинтез

**Цель - получение рентгеноаморфных прекурсоров**

# СХЕМА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf; x=0-0.286)



F\*  
PI  
PII

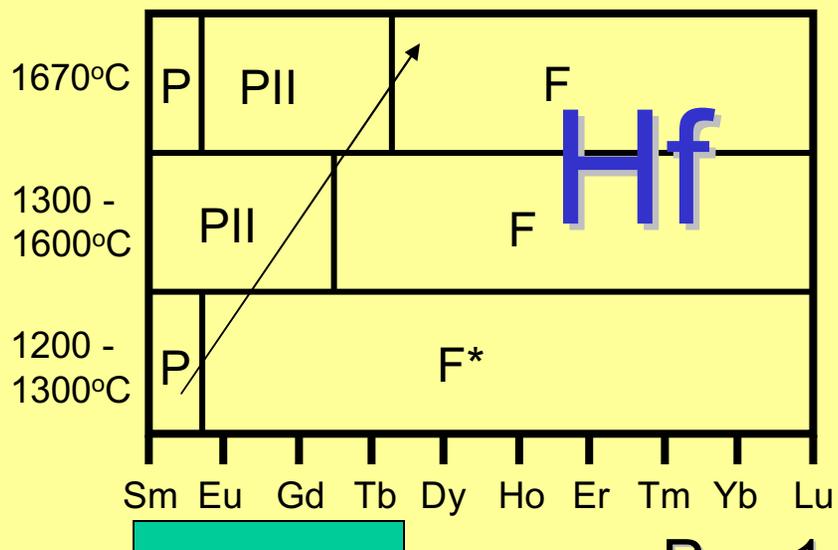
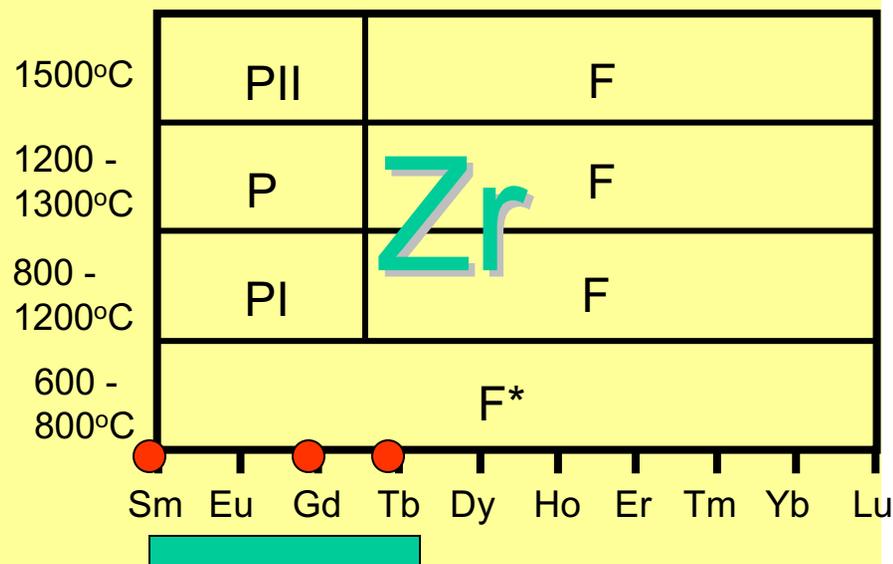


Рис.1

Возможность постепенного изменения радиусов в Ln и M позиции пироксенов  $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  (Ln= Sm-Lu; M=Ti, Zr, Hf; x=0-0.286) позволяет осуществлять очень тонкие изменения порядка в структуре исследуемых пироксенов и наблюдать, как это отражается на свойствах. При исследовании фазообразования из рентгеноаморфных прекурсоров выявлено **3 новых модификации**.

# Характеристика низкотемпературных фаз со структурой $F^*$ , $PI$ в системах $Ln_2O_3 - TiO_2$

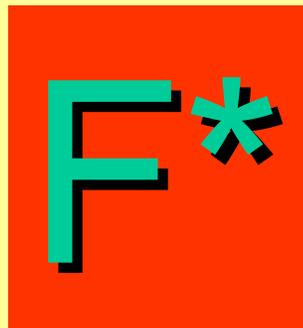
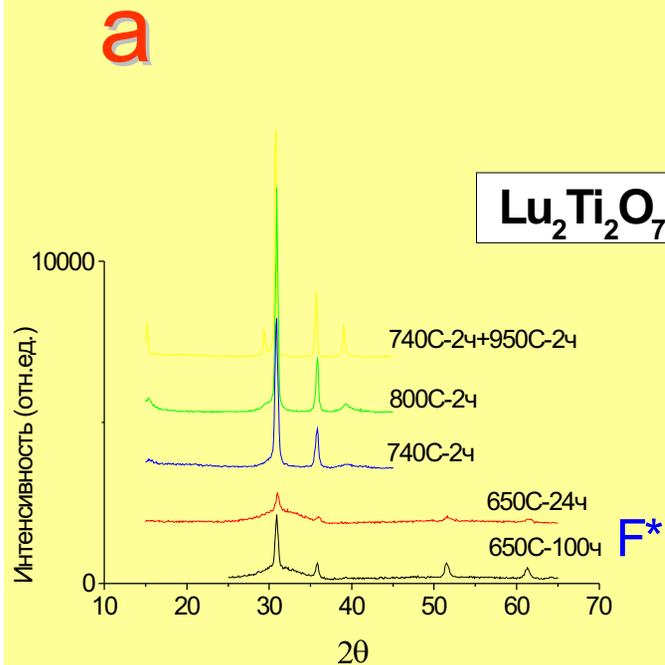


Рис.2. Данные РФА, РСА  $Ln_2Ti_2O_7$  ( $Ln = Lu(a), Gd(б)$ ) полученных при 650-950°C

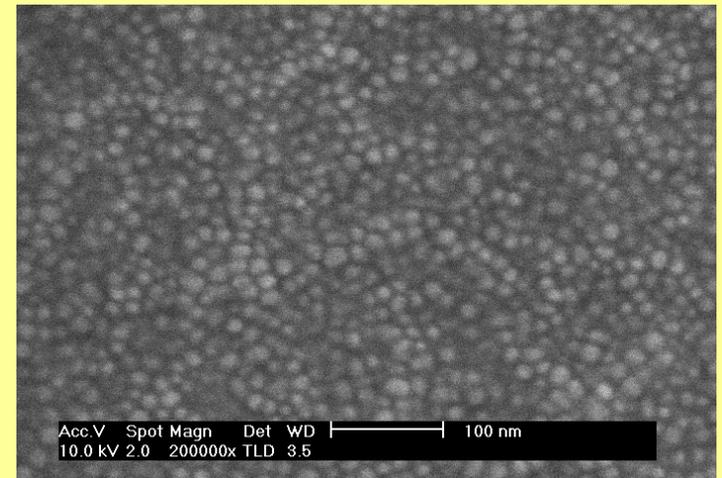
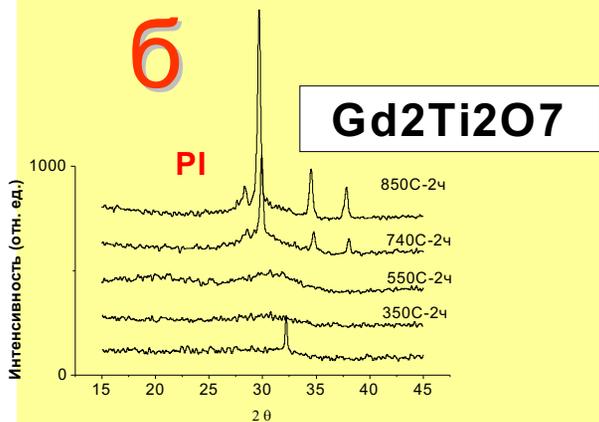


Рис.3. Данные СЭМ для керамики  $Lu_2Ti_2O_7$  (740°C-2ч+950°C-2ч)



РСА данные для  $Lu_2Ti_2O_7$

850°C+закалка в  $N_2$

18%  $Lu(Ti) + Ti(Lu)$

1050°C+закалка в  $N_2$

6%  $Lu(Ti) + Ti(Lu)$

# Исследование низкотемпературной флюоритоподобной фазы $F^*$ в $Tb_2Hf_2O_7$ , синтезированном при $1200^\circ C$

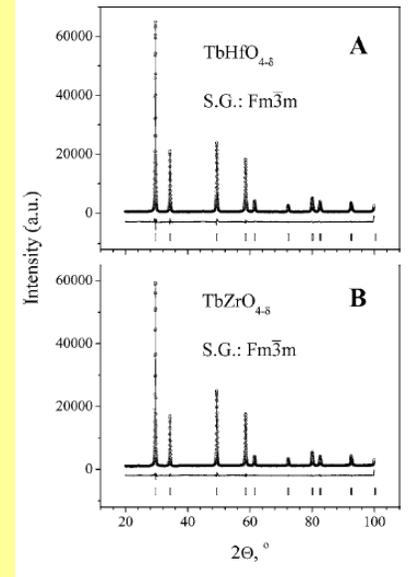
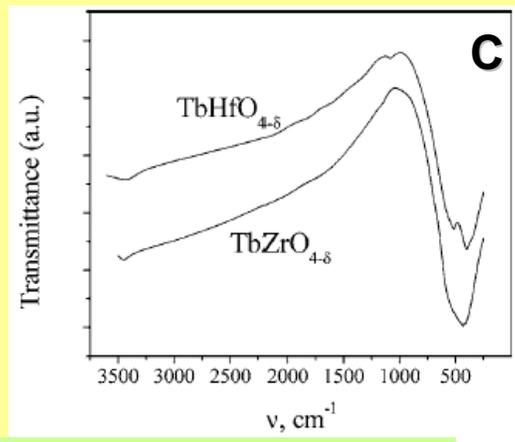
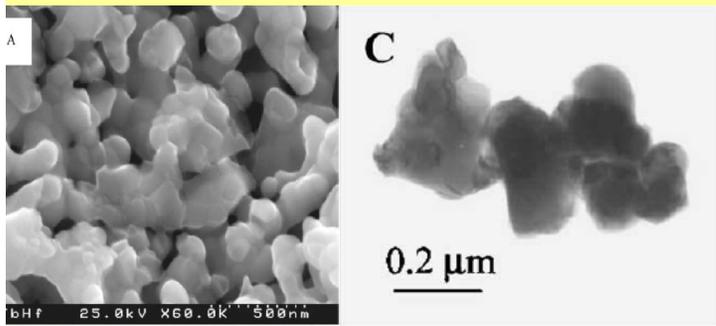


Рис.4. СЭМ(A) и ТЭМ(C) данные для  $Tb_2Hf_2O_7$ , полученного при  $1200^\circ C$ -6ч.

Рис.5. ИК и РСА спектры для  $Tb_2Hf_2O_7$  и  $Tb_2Zr_2O_7$ , полученных при  $1200^\circ C$ -6ч.

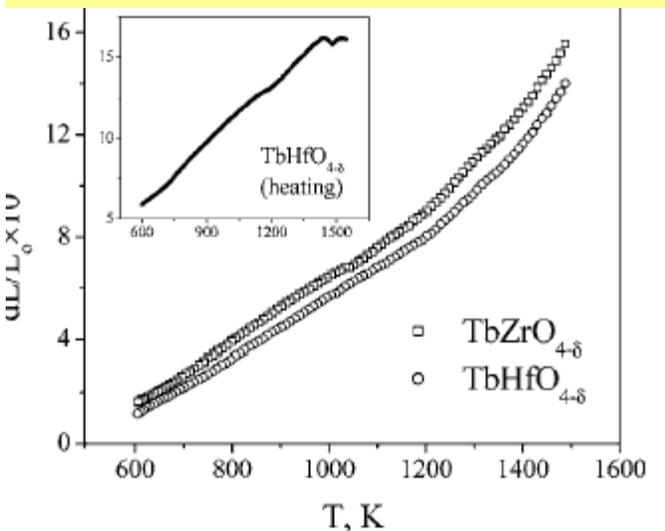
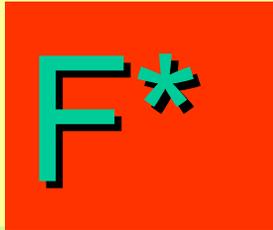


Рис.6. Данные дилатометрии при охлаждении на воздухе  $Tb_2Hf_2O_7$  и  $Tb_2Zr_2O_7$  и при нагревании  $Tb_2Hf_2O_7$  до  $1330^\circ C$ .  $Tb_2Hf_2O_7$ , синтезированный при  $1200^\circ C$  представляет собой флюоритоподобную матрицу, содержащую микродомены пирохлора

## Характеристика фазы PII. Высокотемпературный переход порядок-беспорядок в $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$ ).

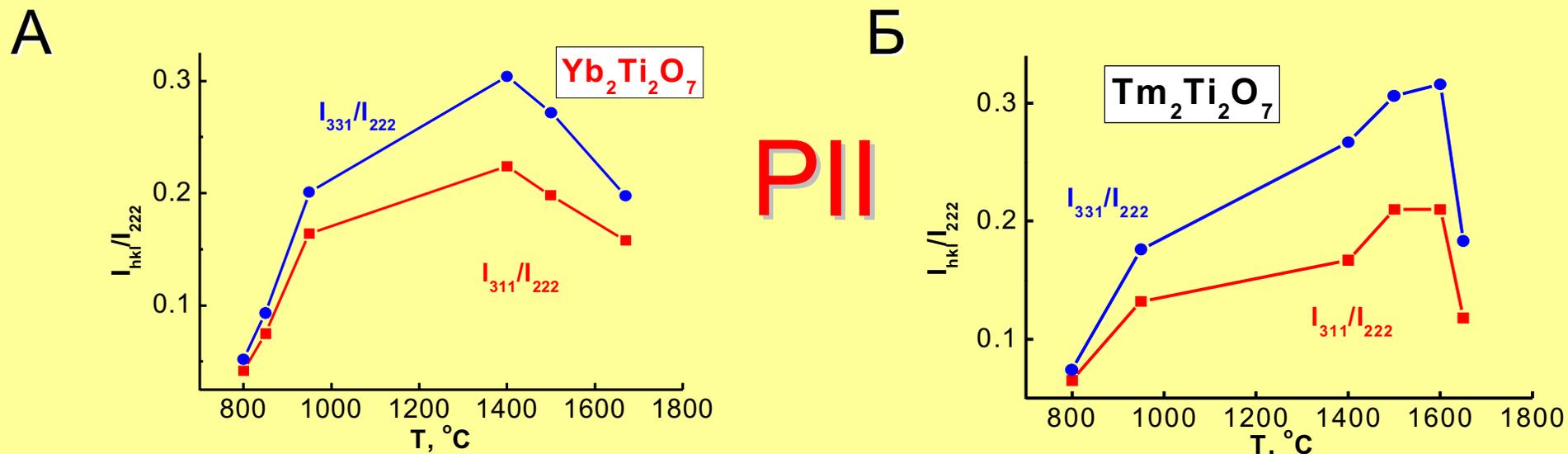
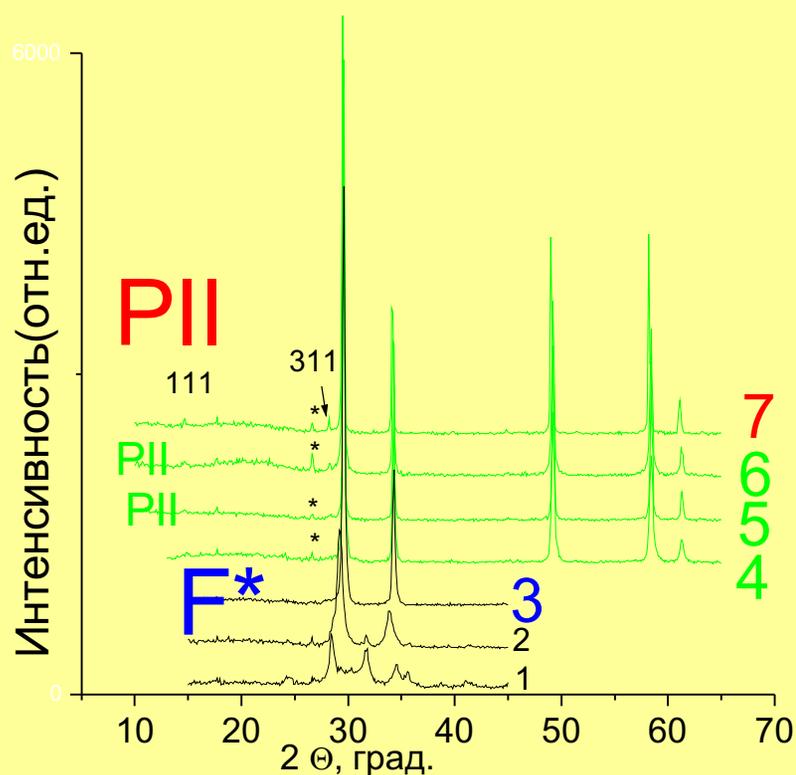


Рис.7. Зависимость относительных интенсивностей сверхструктурных отражений пирохлора (311) и (331) от температуры синтеза для  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (А) и  $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Б) (метод-соосаждение).

Для  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$ ) обнаружено высокотемпературное превращение из фазы со структурой пирохлора (P) в разупорядоченный пирохлор (PII) (разупорядочение в катионной и в анионной подрешетке)

# Характеристика фазы **P11**. **Высокотемпературный фазовый переход порядок-беспорядок в $\text{Eu}_{2.096}\text{Hf}_{1.904}\text{O}_{6.952}$**



**Рис.8.** Дифрактограммы исходных смесей оксидов после механической активации (1) и продуктов термообработки (2-7) в интервале 1000-1670°C для образцов состава  $\text{Eu}_{2.096}\text{Hf}_{1.904}\text{O}_{6.952}$ , полученного при 25°C(1), отожженных при 1000°C(2), 1200°C(3), 1300°C(4), 1450°C(5), 1600°C(6), 1670°C(7).

# Исследование проводимости высокотемпературных модификаций $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln- Ho-Lu) PII (импеданс-спектроскопия).

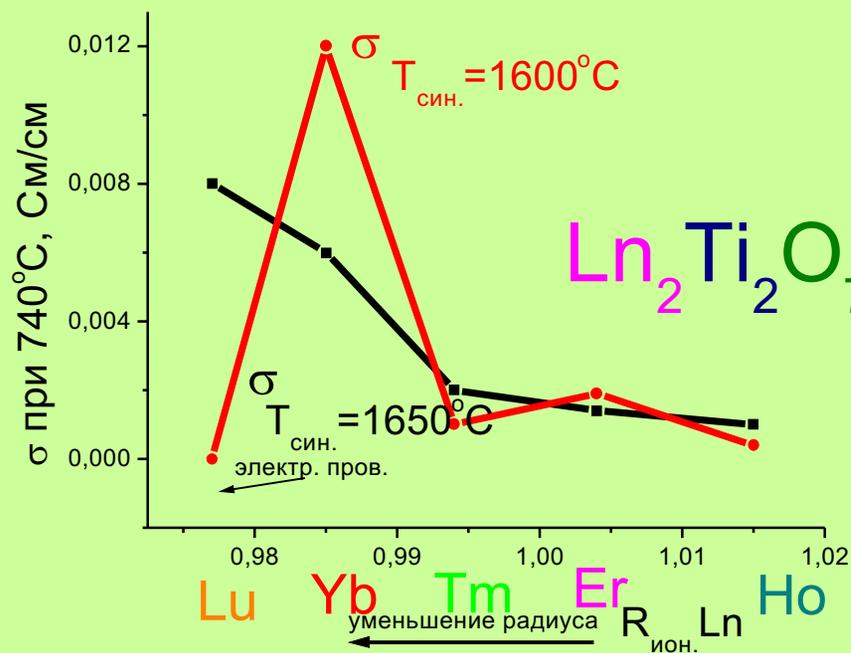
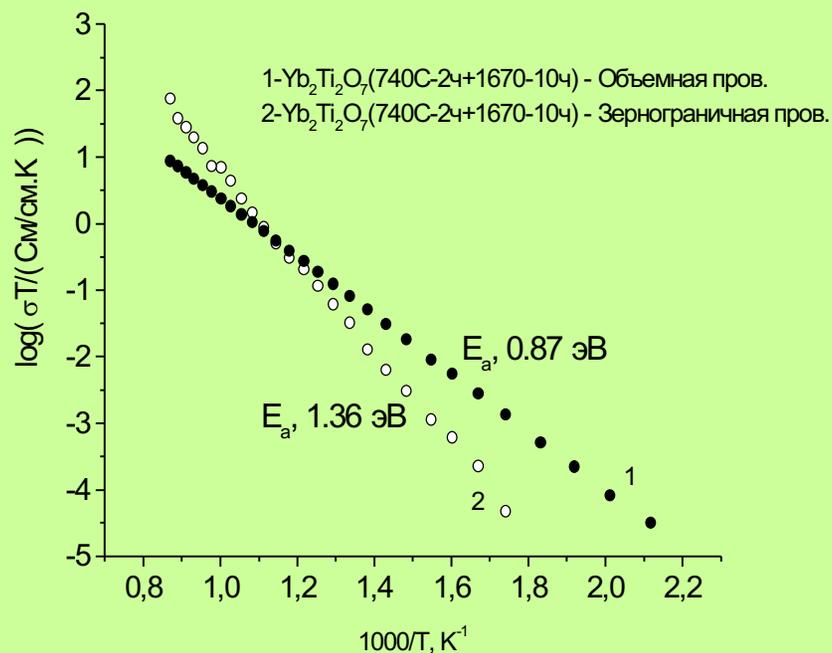


Рис.9. Температурная зависимость электрической проводимости для  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , синтезированного при  $1670^\circ\text{C}$ .

Рис.10. Зависимость проводимости  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln=Ho-Lu) от ионного радиуса лантаноида при  $740^\circ\text{C}$  для образцов, синтезированных при  $1600$  и  $1650-1670^\circ\text{C}$ .

# Исследование проводимости высокотемпературных модификаций $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln} = \text{Sm-Gd}$ ) PII на дискретных частотах

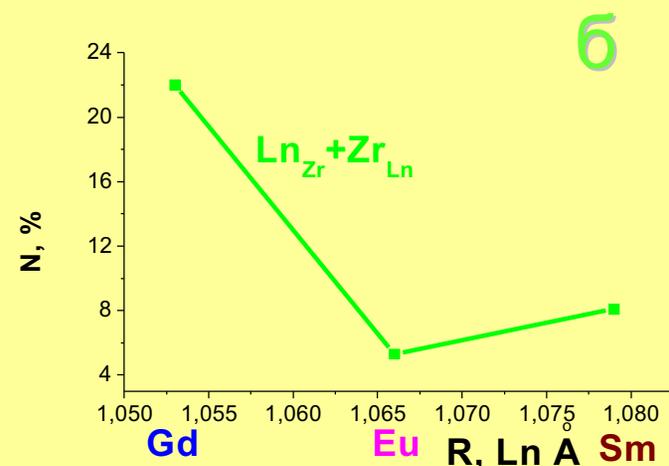
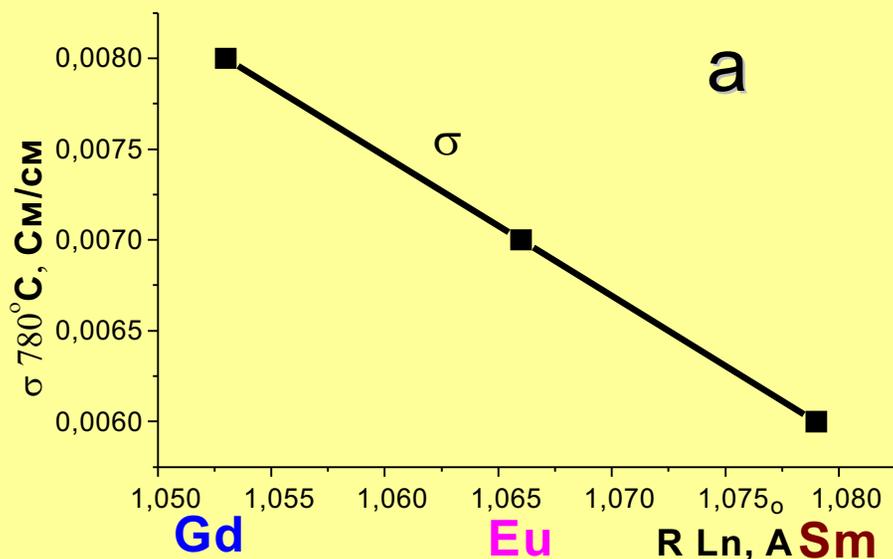


Рис.11. (а) Зависимость проводимости при  $780^\circ\text{C}$  и (б) числа парных антиструктурных дефектов от ионного радиуса  $\text{Ln}$  для  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

Ионная проводимость возрастает у соединений состава  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) со структурой пирохлора с уменьшением ионного радиуса  $\text{Ln}$ .

**Исследование проводимости высокотемпературных модификаций  $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Gd}$ :  $x=0-0.096$ ) PII (импеданс-спектроскопия)**

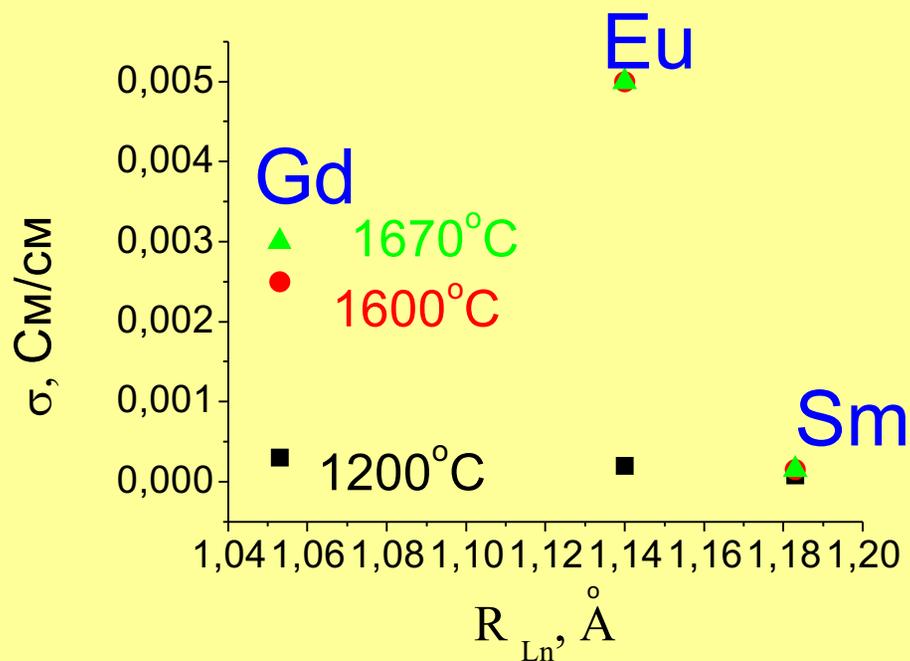


Рис.12. Проводимость при 780°С для образцов  $\text{Sm}_{2.096}\text{Hf}_{1.904}\text{O}_{6.952}$ ,  $\text{Eu}_{2.096}\text{Hf}_{1.904}\text{O}_{6.952}$ ,  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , синтезированных при различных температурах: 1200, 1600, 1670°С.

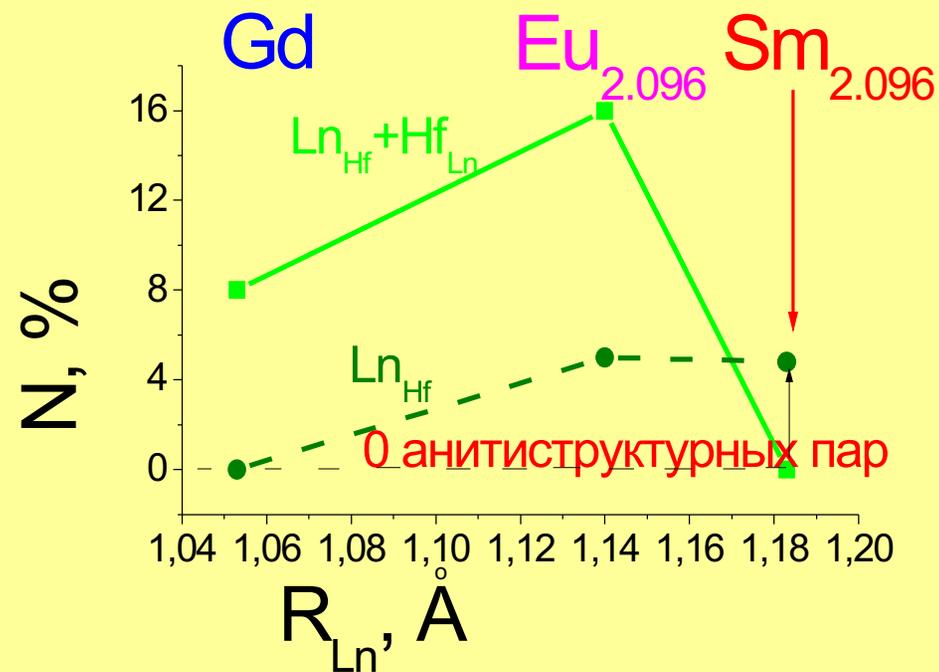


Рис.13. Парные и непарные антиструктурные дефекты для образцов  $\text{Sm}_{2.096}\text{Hf}_{1.904}\text{O}_{6.952}$ ,  $\text{Eu}_{2.096}\text{Hf}_{1.904}\text{O}_{6.952}$ ,  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , синтезированных при 1600°С

# Твердые растворы. Дефекты кислородной и катионной подрешетки и ионная проводимость $Lu_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$

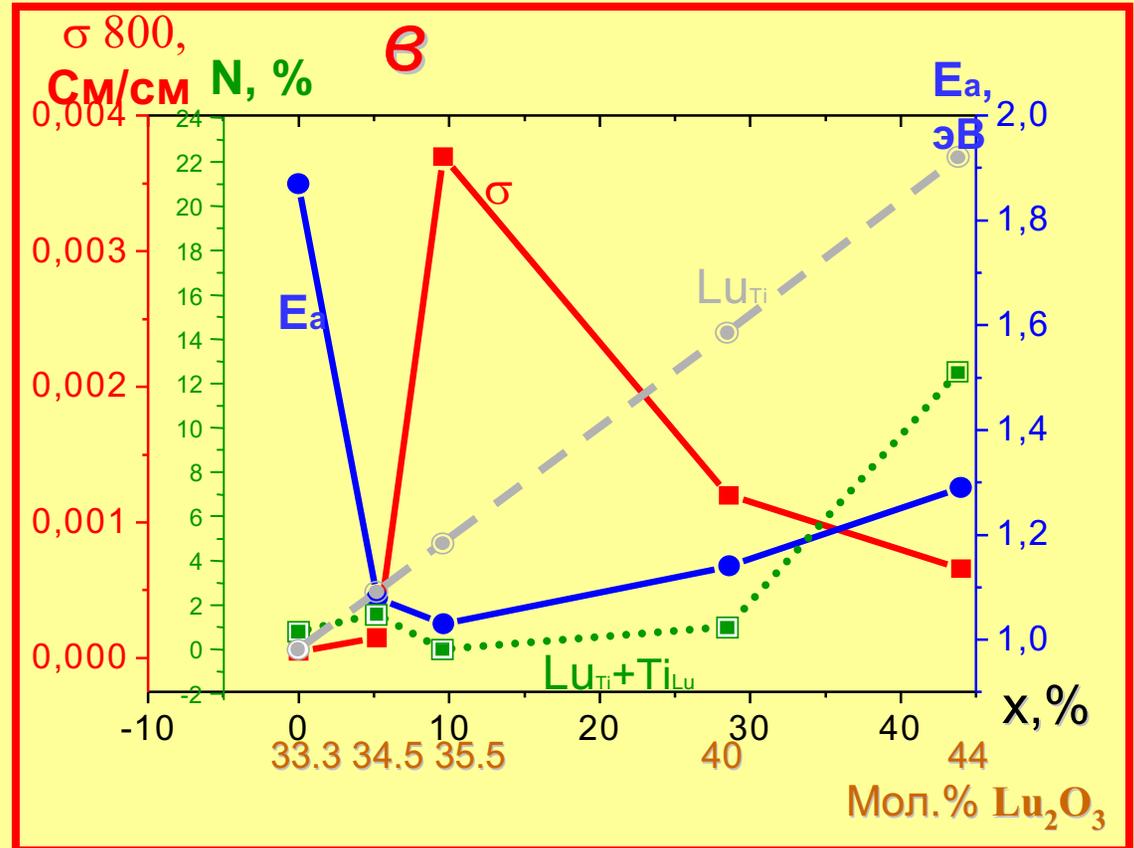
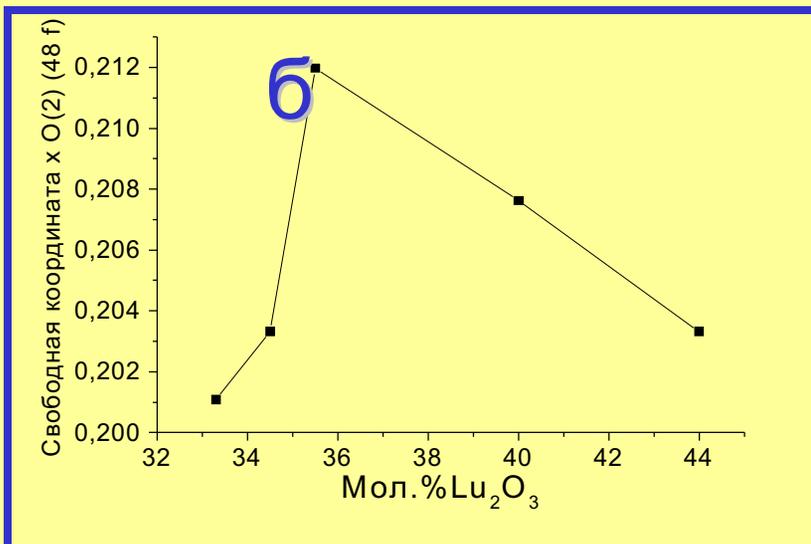
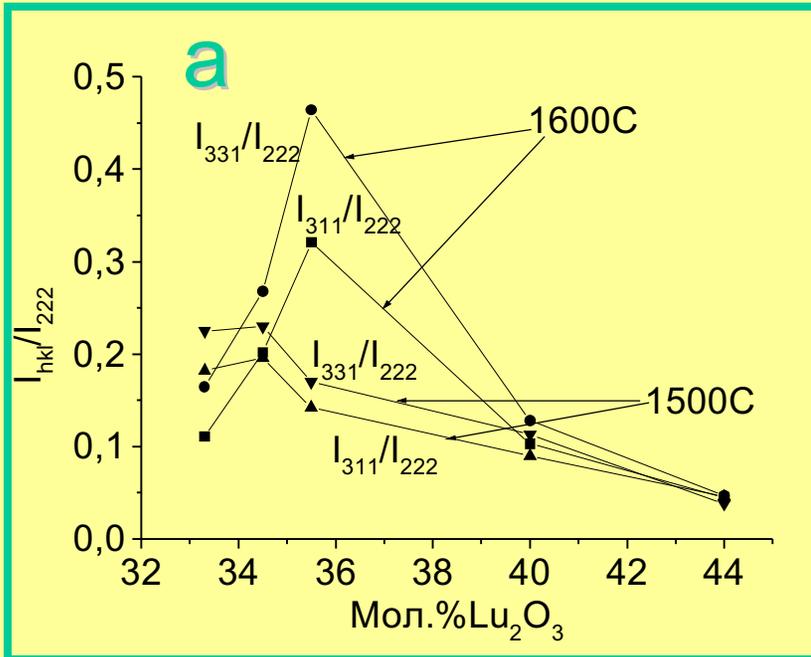
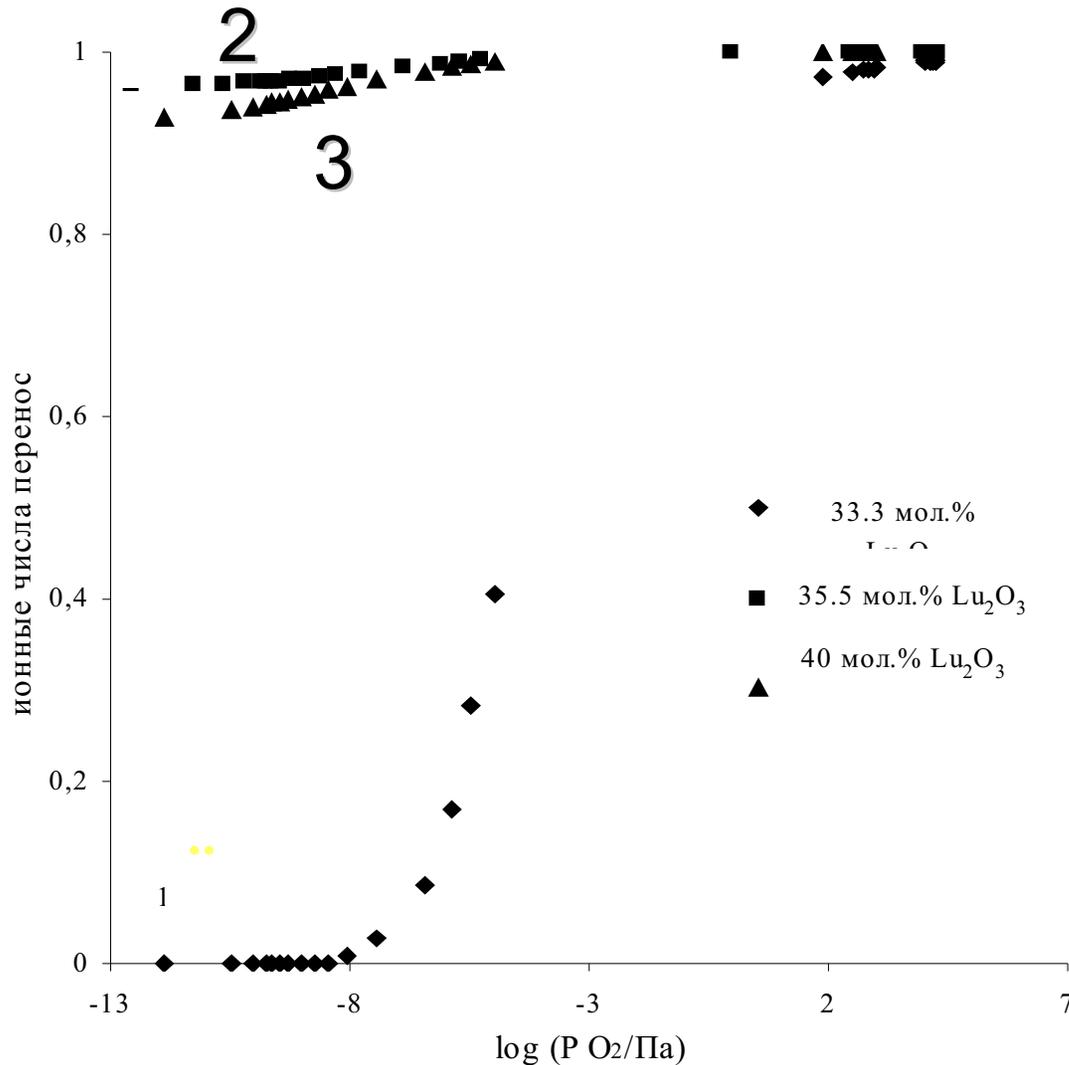


Рис. 14. Зависимости: (а) относительных интенсивностей пирохлора  $I_{331}/I_{222}$  и  $I_{311}/I_{222}$ , (б) координаты X (O48f); (в) объемной составляющей проводимости ( $\sigma$ ) при 800°C,  $E_a$ , непарных антиструктурных дефектов  $Lu_{Ti}$  для  $Lu_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$  ( $x=0; 0.052; 0.096; 0.286; 0.44; 0.63$ ).

# Пирохлороподобные твердые растворы $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ : ионные числа переноса по кислороду



**Рис.15.** Ионные числа переноса как функция парциального давления кислорода:

(1)  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $x=0$ );

(2)  $\text{Lu}_{2.096}\text{Ti}_{1.904}\text{O}_{6.952}$  ( $x=0.096$ );

(3)  $\text{Lu}_{2.286}\text{Ti}_{1.714}\text{O}_{6.857}$  ( $x=0.286$ ).

# Твердые растворы $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ( $x=0-0.286$ ): проводимость объемная, зернограничная, общая и проводимость n-типа

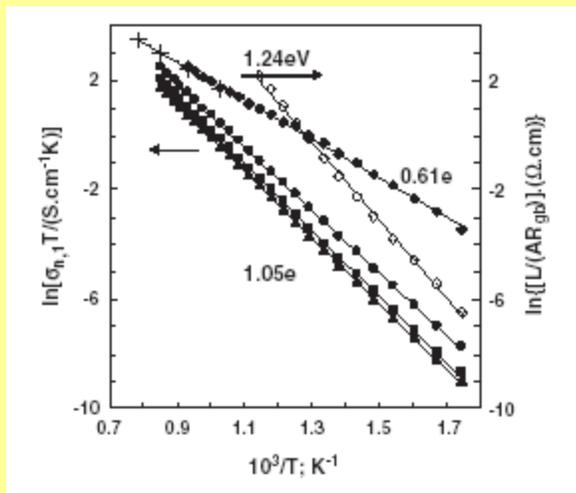


Рис.16. Аррениусовская зависимость объемной проводимости на воздухе для  $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $x=0-0.286$ ):  $x=0$  (темные ромбы),  $x=0.1$  (круги),  $x=0.18$  (квадраты),  $x=0.29$  (треугольники). Аррениусовская зависимость для зернограничной проводимости для  $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (открытые ромбы).

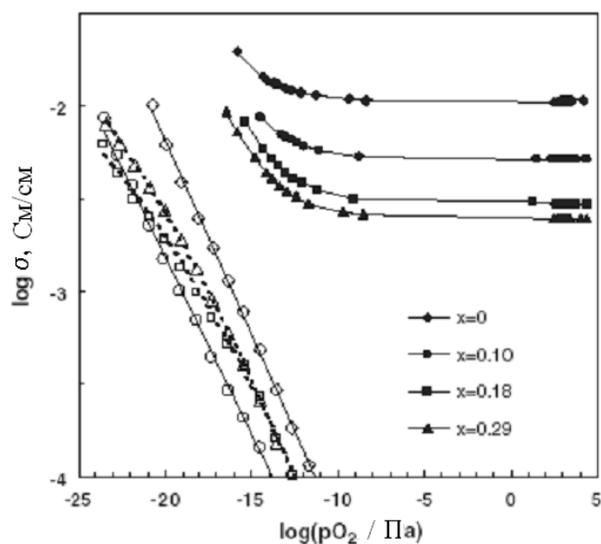


Рис.17. Общая проводимость (закрашенные символы) и n-тип проводимости, выделенный с помощью метода Хебба-Вагнера (открытые символы) как функция парциального давления кислорода при  $800^\circ\text{C}$  для  $\text{Yb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $x=0-0.286$ ).

# Твердые растворы $Ln_{2.096}Ti_{1.904}O_{6.952}$ (Dy-Lu): энергия активации и ионная проводимость

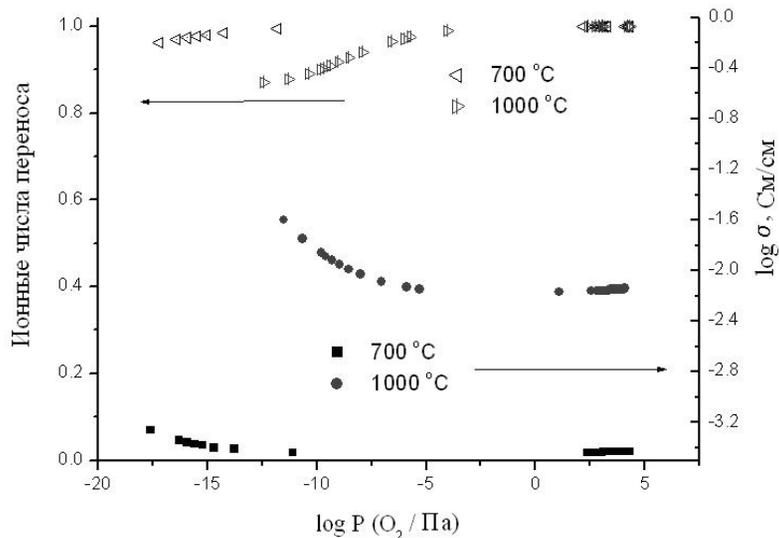


Рис.18. Общая проводимость и ионные числа переноса как функция парциального давления кислорода для  $Er_{2.096}Ti_{1.904}O_{6.952}$ , синтезированного при  $1600^{\circ}C$ .

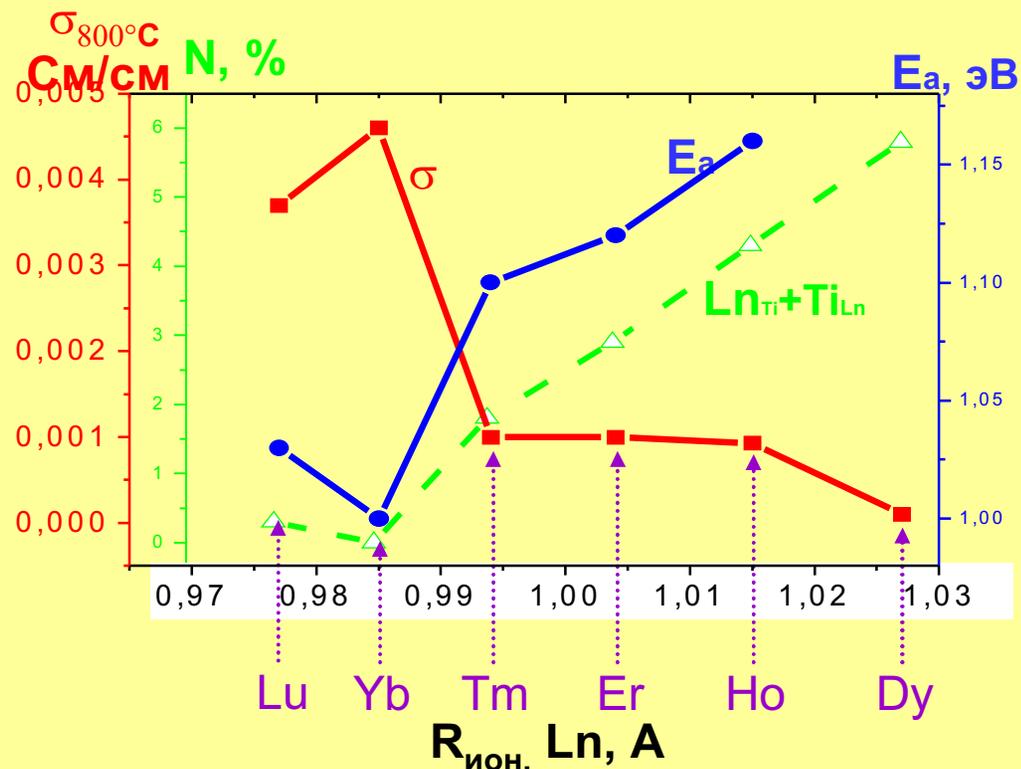


Рис.19. Зависимость объемной проводимости при  $800^{\circ}C$  и энергии активации от ионного радиуса  $Ln$  для пирохлороподобных твердых растворов  $Ln_{2.096}Ti_{1.904}O_{6.952}$  (соосаждение,  $1600^{\circ}C$ )

# Исследование проводимости в твердых растворах $\text{Sm}_{2+x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ( $x=0-0.286$ ) на дискретных частотах

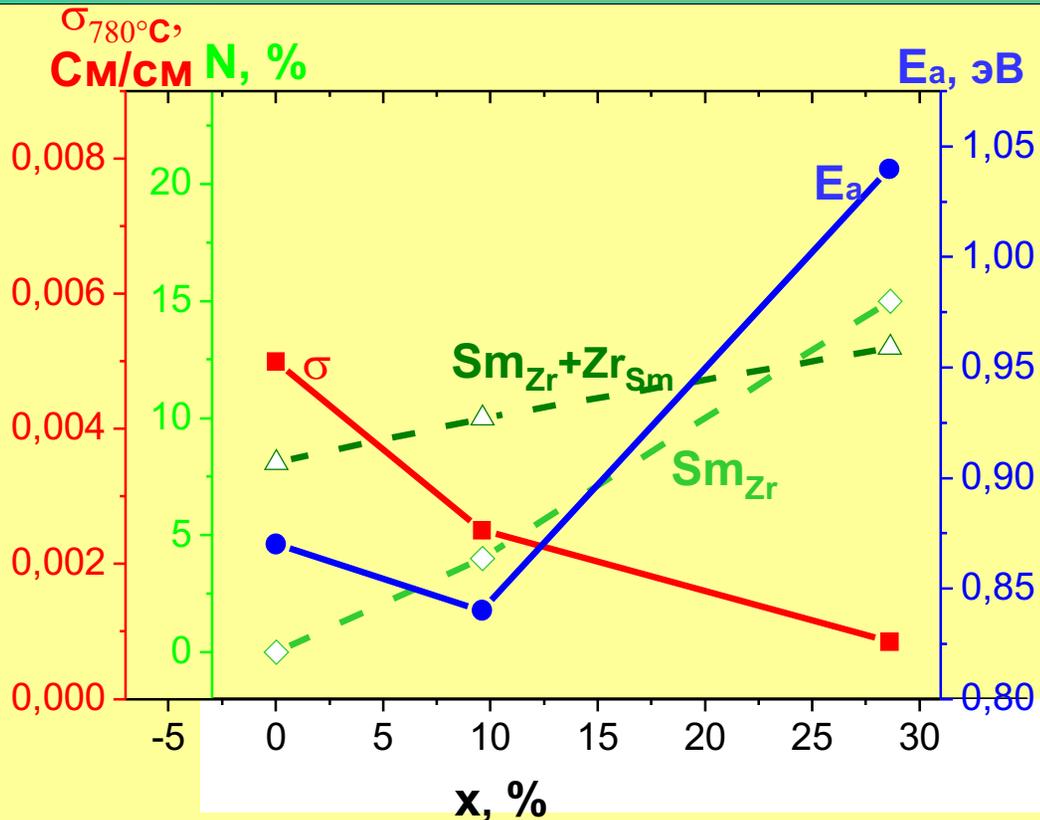


Рис.24. Зависимость проводимости при  $780^\circ\text{C}$ , энергии активации, числа парных и непарных антиструктурных дефектов от  $x$  (%) для серии  $\text{Sm}_{2+x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $x=0; 0.096; 0.286$ ).

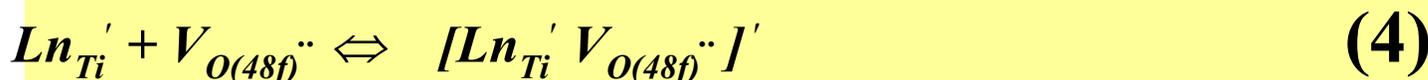
Максимальная ионная проводимость в  $\text{Sm}_{2+x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $x=0-0.286$ ) наблюдается у соединений стехиометрического состава  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора, полученного при  $1600^\circ\text{C}$ , в котором образуется оптимальное количество парных антиструктурных дефектов  $\text{Ln}_{\text{Zr}}$  и  $\text{Zr}_{\text{Ln}}$  (8.1%).

# Фазовый переход порядок-беспорядок и его интерпретация в уравнениях химии дефектов

1. Пироклороподобные соединения и твердые растворы  $\text{Ln}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln}=\text{Ho-Lu}$ ;  $0 \leq x \leq 0.44$ ), синтезированные при  $1600^\circ\text{C}$ .



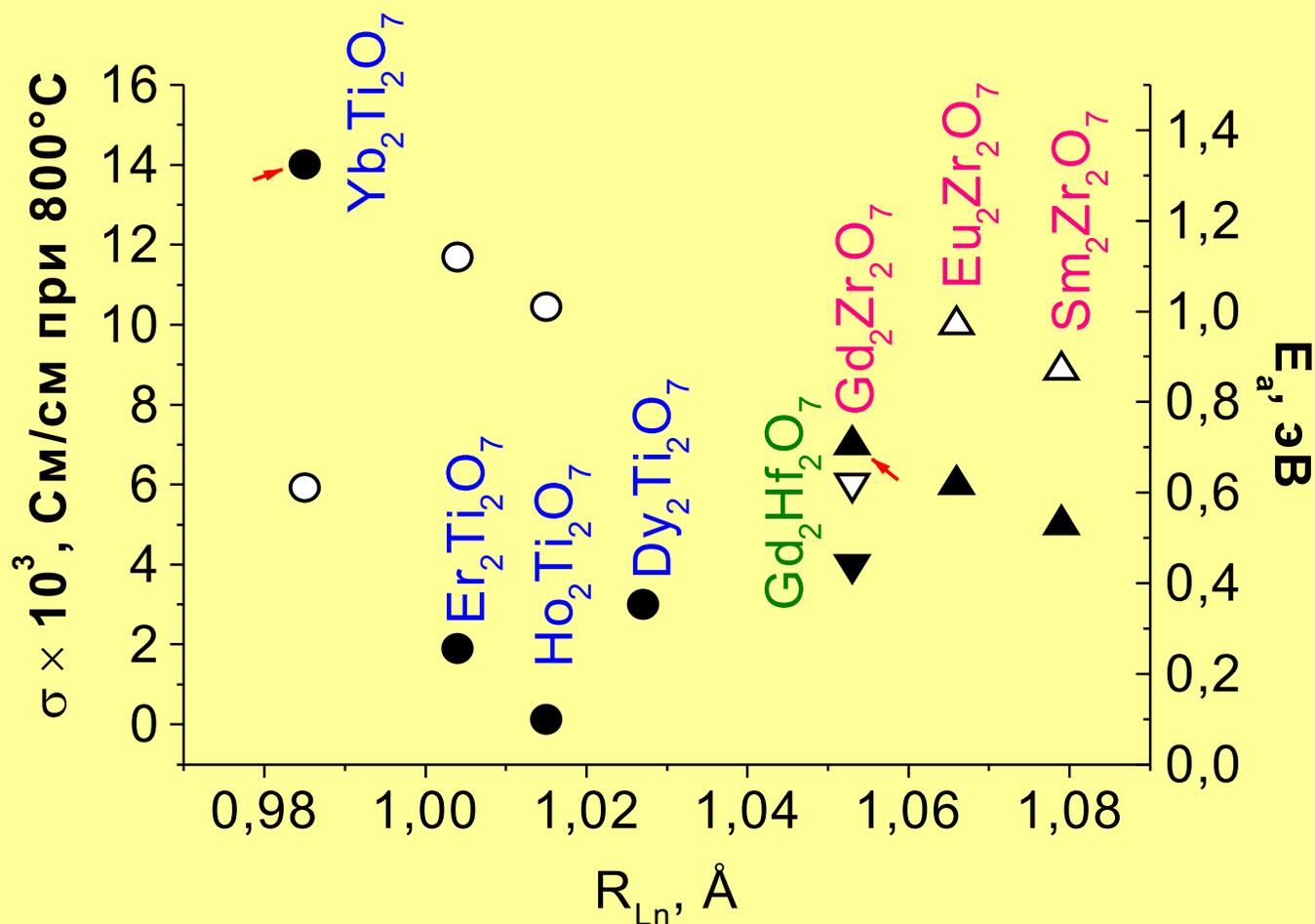
Ассоциация вакансий:



2. Глубокодопированные флюоритоподобные твердые растворы  $\text{Ln}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln}=\text{Ho-Lu}$ ;  $0.63 \leq x \leq 0.81$ ), синтезированные при  $1600^\circ\text{C}$ .



# ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В $Ln_2M_2O_7$ ( $Ln = Sm - Yb$ ; $M = Ti, Zr, Hf$ ) при $800^\circ C$



$\Delta R = 0.38$  (YbTi);  $\Delta R = 0.33$  (GdZr)

Температура  
влияет на:

**образование  
антиструктур-  
ных дефектов  
( $\Delta R$ );**

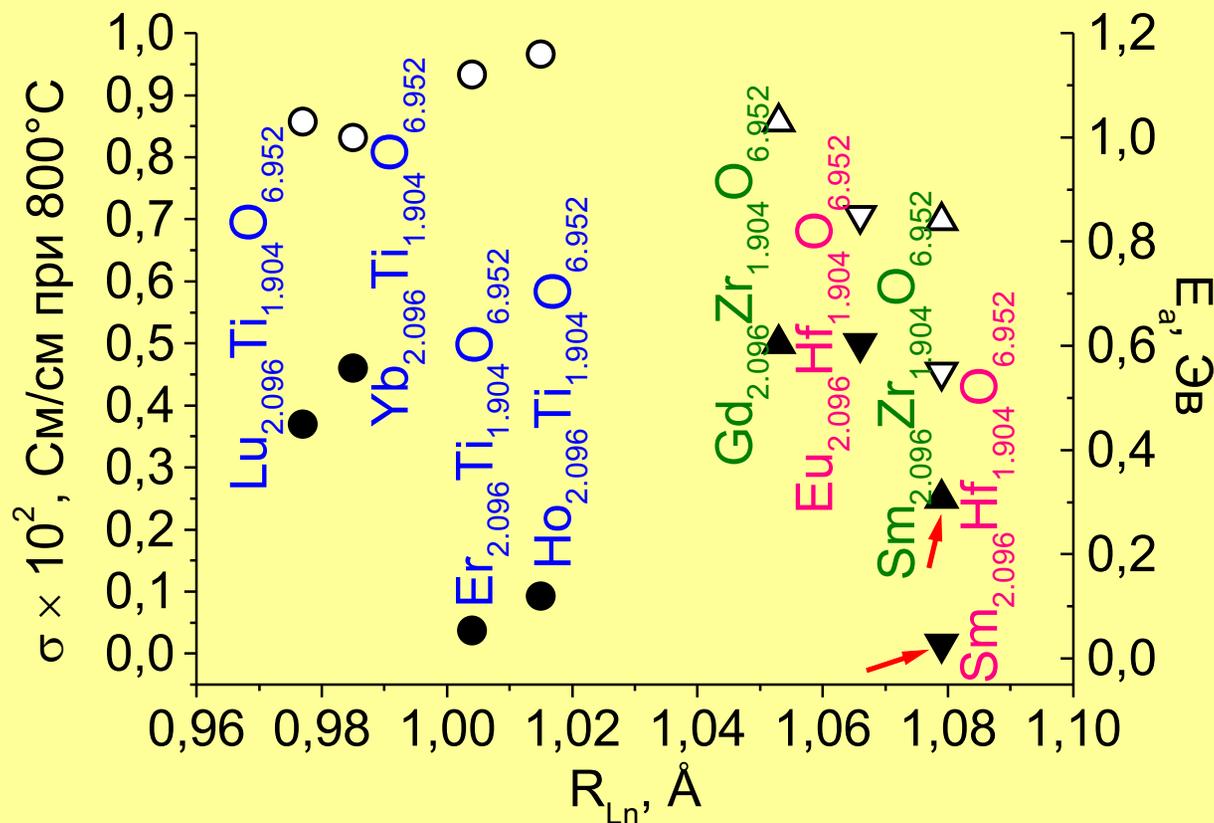
**ковалентность  
связи  $MO$  ( $M = Ti,$   
 $Hf, Zr$ );**

**поляризуемость  
 $MO_6$  октаэдров**

**; подвиж-**

**ность анионов**

# ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В $\text{Ln}_{2.096}\text{M}_{1.904}\text{O}_{6.952}$ (Ln= Sm-Lu; M= Ti, Zr, Hf) при 800 °С



Сравнение



и



проводимость которых отличается на порядок,

показывает

значимость:

$\Delta R \text{ SmZr} < \Delta R \text{ SmHf}$

ковал. Zr-O < ковал.

Hf-O

# ВЫВОДЫ

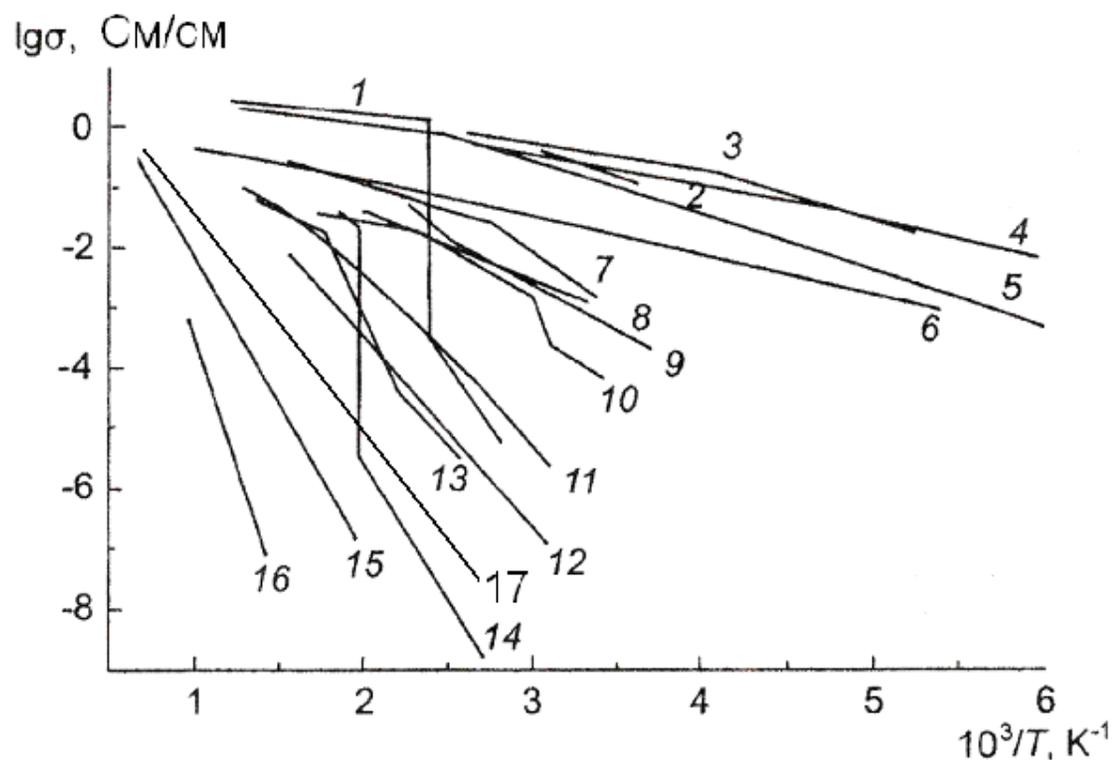
- **Проведены** систематические исследования процесса фазообразования в  $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) в широком интервале температур 25-1700°C и составов при использовании методов химической и механической гомогенизации. **Обнаружены** низкотемпературные и высокотемпературные фазовые переходы в пирохлороподобных соединениях и твердых растворах  $\text{Ln}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ,  $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$ ;  $x = 0-0.096$ ).
- **Кислород-ионная проводимость**  $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) связана с высокотемпературными фазовыми переходами порядок-беспорядок, в результате которых образуется пирохлороподобная фаза **PII** с разупорядочением в катионной и анионной подрешетке. Твердые растворы со структурой дефектного флюорита в этих системах обладали меньшей проводимостью, чем пирохлороподобные с  $x = 0-0.096$

# ВЫВОДЫ

- **Проанализированы** кристаллографические аспекты суперионной проводимости в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ). Высказано предположение о комплексном влиянии на величину ионной проводимости пироксенов таких факторов как:
  - 1) близость ионных радиусов катионов (анти-струк.дефекты);
  - 2) наличие легко поляризуемых компонентов ( $\text{TiO}_6$ -октаэдры)
  - 3) ковалентность связи металл-кислород  $\text{Ti-O} > \text{Hf-O} > \text{Zr-O}$ ;

Ионная проводимость в рядах  $\text{Ln}_{2+x}\text{M}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ;  $x=0-0.286$ ) возрастает с уменьшением ионного радиуса  $\text{Ln}$  и  $\text{M}$ .

# Сравнение различных ионных проводников



Температурные зависимости проводимости некоторых суперионных проводников:

1 – AgI,

15 –  $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15}$ ,

16 –  $\text{CaF}_2$ ,

17-  $(\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$