

УДК 541.135.4

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ © 2005 г. А. В. Шляхтина*, А. В. Мосунов**, С. Ю. Стефанович**,
А. В. Кнотко***, О. К. Карягина****, Л. Г. Щербакова*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

**Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

****Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 04.10.2004 г.

В системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (33.3–44 мол. % Lu_2O_3) после термической обработки в интервале 1400–1750°C обнаружена высокая ионная проводимость по кислороду нанокристаллических образцов со структурой частично разупорядоченного пирохлора. В зависимости от состава и температуры отжига их проводимость при 740°C составляет $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ См/см, что сопоставимо с проводимостью известного флюоритоподобного твердого электролита системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (9 мол. % Y_2O_3).

ВВЕДЕНИЕ

Многие известные анионные проводники-твердые электролиты имеют кубическую кристаллическую решетку типа флюорита, позволяющую относительно легко перемещаться ионам фтора или кислорода. Ионно-кислородный перенос по вакансионным позициям особенно эффективен в стабилизированных примесями оксидах циркония, церия, тория, а также в δ -модификации оксида висмута [1, 2].

Недавно обнаружены высокие значения ионной проводимости у $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ при $x \geq 0.4$ со структурой пирохлора [3, 4]. В [5] показано, что проводимость $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является ионной, однако она составляет 1.8×10^{-4} См/см, что существенно ниже значений, необходимых для его использования в твердофазных кислородных топливных элементах (SOFCs).

В $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ исследованы низкотемпературный (~800°C) и высокотемпературный (~1700°C) фазовые переходы, сопровождающиеся изменением структурного упорядочения [6, 7]. Именно с превращением порядок–беспорядок связано значительное (на 2 порядка) увеличение электропроводности $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при повышении температуры синтеза от 1400 до 1650°C. Полученный при 1650°C $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ имел при 740°C проводимость 10^{-2} См/см [6, 8]. По-видимому, природа проводимости в этой керамике, как и в исследованных ранее $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$, обусловлена переносом ионов кислорода.

Хотя диаграмма состояния системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ изучена недостаточно, можно ожидать по аналогии с фазовой диаграммой $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [9] существование у $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ значительной области гомогенности (от 33.3 до 50 мол. % Lu_2O_3). Исследова-

ние электропроводности этих твердых растворов представляется перспективным для обнаружения новых ион-кислородных проводников.

Цель настоящей работы – высокотемпературный синтез (при 1400–1750°C), исследование микроструктуры и электрофизических свойств образцов $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0\text{--}0.94$), структура которых находится на границе устойчивости пирохлора и флюорита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксиды Lu^{3+} и Ti^{4+} соосаждали в атомном соотношении $\text{Lu}^{3+} : \text{Ti}^{4+} = 1 : 1$ из солянокислых растворов путем добавления смеси этих растворов в гидроксид аммония при pH 11. Осадки промывали несколько раз горячей водой для удаления хлорид-ионов и отделяли от раствора центрифугированием. Влажные осадки замораживали и подвергали сублимационной сушке ($p = 5$ Па, $t = -30\text{...}+30^\circ\text{C}$, $\tau = 48$ ч).

Были получены порошки системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ следующих составов: $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (33.3 мол. % Lu_2O_3), $\text{Lu}_{2.072}\text{Ti}_{1.928}\text{O}_{6.964}$ (34.5 мол. % Lu_2O_3), $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ (35.5 мол. % Lu_2O_3), $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ (40 мол. % Lu_2O_3), $\text{Lu}_{2.643}\text{Ti}_{1.357}\text{O}_{6.68}$ (44 мол. % Lu_2O_3), $\text{Lu}_{2.94}\text{Ti}_{1.06}\text{O}_{6.53}$ (49 мол. % Lu_2O_3). Затем порошки выдерживали при 740°C, 2 ч, прессовали при 10 МПа в таблетки диаметром 10 мм и вторично отжигали в температурном интервале 1400–1750°C.

Полученные керамические образцы исследовали РФА (дифрактометр DRON-3М, CuK_α -излучение) в интервале $2\theta = 15^\circ\text{--}45^\circ$; микроструктуру некоторых из них изучали методом сканирующей электронной микроскопии, дефектную структуру – методом рентгеноструктурного анализа по Ритвельду. При этом съемку проводили на порошках,

полученных при растирании керамических таблеток (дифрактометр DRON-3M CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$, шаг 0.05° , $3'/\text{шаг}$). Результаты обрабатывали с помощью программы [10].

Электрические измерения образцов в виде таблеток (для составов с низкой электропроводностью) и столбиков с нанесенными на торцы электродами (для составов с высокой электропроводностью) в интервале температур $300\text{--}950^\circ\text{C}$ выполняли двухконтактным методом на воздухе. Во всех случаях низкоомные блокирующие ионный транспорт электроды наносили вжиганием платиносодержащей пасты. Электронную составляющую определяли на постоянном токе DC-методом, общую электропроводность в интервале частот $1\text{ кГц--}1\text{ МГц}$ на управляемой ПК автоматизированной установке с использованием мостов переменного тока P5083, E7-12 и Tesla BM 431E (AC-метод).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы всех образцов системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (33.3–49 мол. % Lu_2O_3), синтезированных при 1600°C , показаны на рис. 1. Наличие сверхструктурных по отношению к флюориту линий указывает на удвоение параметров его кубической ячейки, характерное для структурного типа пирохлора. При увеличении содержания Lu_2O_3 относительная интенсивность сверхструктурных рефлексов пирохлора (111, 311, 331 и др.) снижается, и при содержании более 49 мол. % Lu_2O_3 на дифрактограмме присутствуют только линии флюорита.

Закономерное возрастание параметра элементарной ячейки при увеличении концентрации редкоземельного оксида в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ отвечает образованию твердого раствора на основе пирохлороподобной фазы $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ вплоть до 44 мол. % Lu_2O_3 (рис. 2). Данные для $\text{Lu}_{2.94}\text{Ti}_{1.06}\text{O}_{6.53}$ (49 мол. % Lu_2O_3) не приведены, поскольку образующийся флюорит обладает вдвое меньшим параметром элементарной ячейки ($a = 5.063\text{ \AA}$).

Исходя из данных рис. 1 и 2, можно говорить о существовании в концентрационном интервале 33.3–44 мол. % Lu_2O_3 твердых растворов $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($0 < x \leq 0.643$) пирохлороподобной структуры с постепенным вырождением линий пирохлора (по мере роста концентрации редкоземельного оксида).

Из микроструктуры образца с содержанием Lu_2O_3 34.5 мол. %, полученного двукратным отжигом (740°C , 2 ч + 1600°C , 4 ч), видно, что средний размер зерен $\sim 40\text{ нм}$ (рис. 3а). Такой же размер зерен и в образце, полученном при температуре на 100°C ниже (740°C , 2 ч + 1500°C , 4 ч) (рис. 3б). Ранее установлено, что синтезированный в режиме 740°C , 2 ч + 950°C , 10 ч образец имеет размеры зерен $\sim 15\text{--}20\text{ нм}$ [7, 8], т.е. увеличение температуры

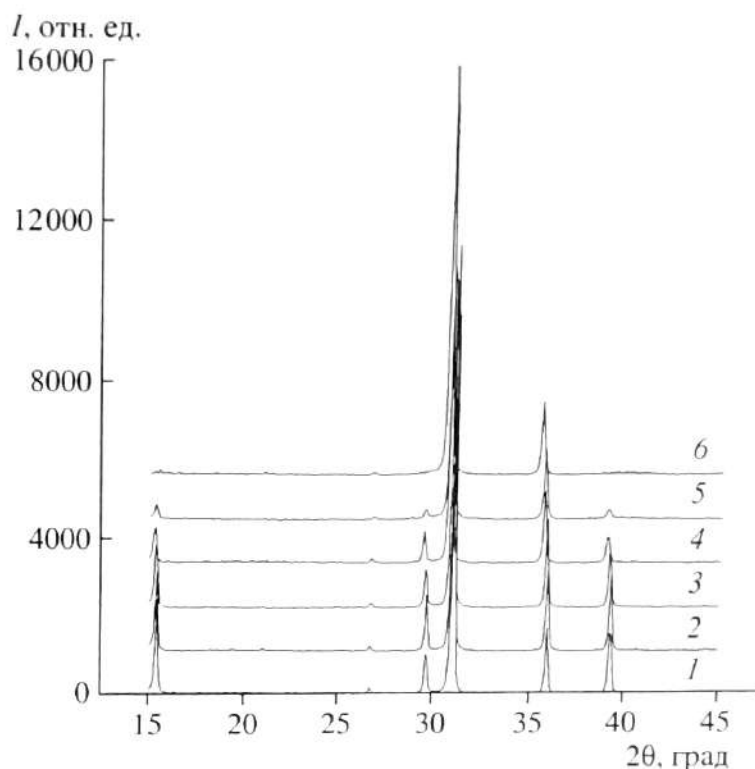


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 33.3 (1), 34.5 (2), 35.5 (3), 40 (4), 44 (5), 49 мол. % Lu_2O_3 (6), синтезированных при 1600°C , 4 ч.

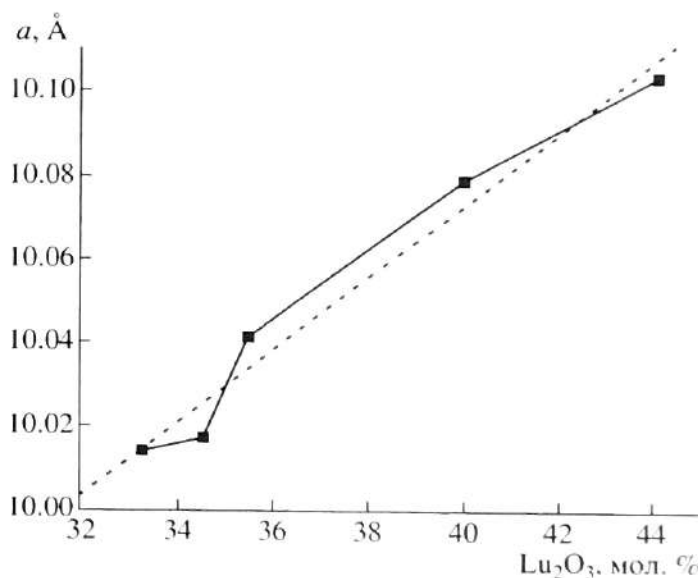


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки образцов системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (33–44 мол. % Lu_2O_3).

отжига от 950 до 1600°C приводит к относительно слабому росту размера зерна (в ~ 2 раза). Малым размерам зерна ($20\text{--}40\text{ нм}$) соответствует заметное уширение рентгеновских рефлексов на представленных дифрактограммах (рис. 1).

Относительная плотность исследуемых образцов $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0\text{--}0.643$) с увеличением концентрации Lu_2O_3 изменяется от 94 до 84%.

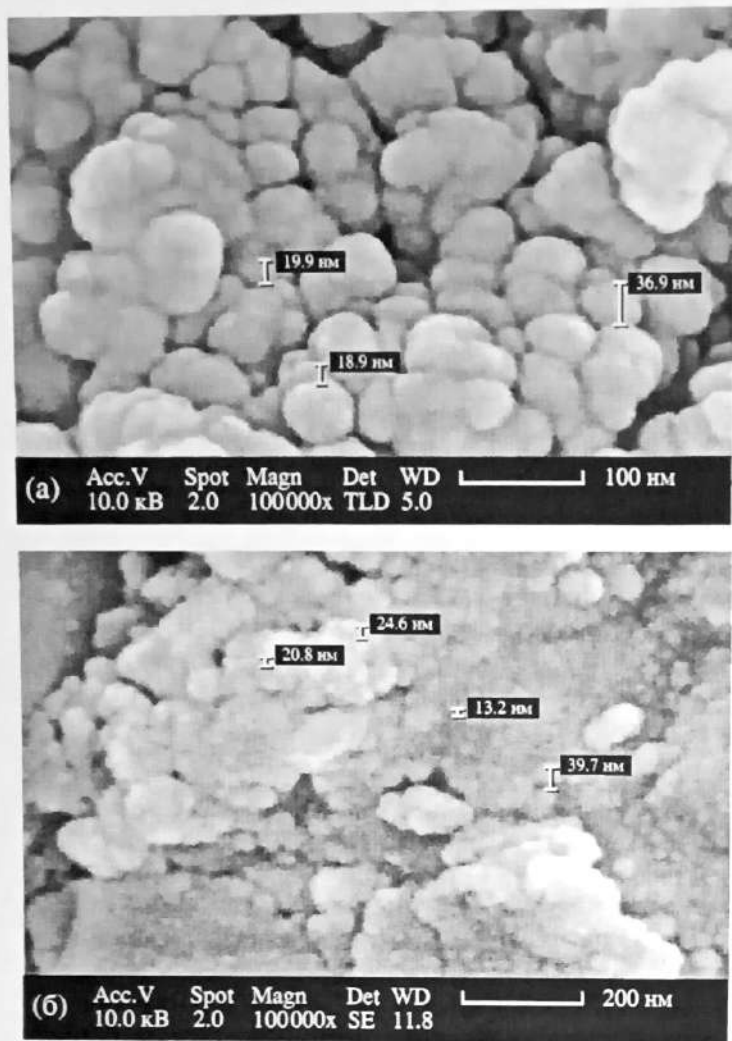


Рис. 3. Микроструктура $\text{Lu}_{2.072}\text{Ti}_{1.928}\text{O}_{6.964}$ (34.5 мол. % Lu_2O_3), полученного при отжиге 1600 (а) и 1500°C (б) в течение 4 ч.

Для разделения вкладов электронной и ионной составляющих проводимости в образцах $\text{Lu}_{x+2}\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0-0.4$), полученных при температурах 1400–1750°C, измерения проводили на переменном (общая проводимость) и на постоянном токе (с блокирующими ионный транспорт электродами) для регистрации электронной части. По разнице общей и электронной проводимости определяли ионную.

Температурные зависимости проводимости $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ ($x = 0.132$, 35.5 мол. % Lu_2O_3) и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0$, 33.3 мол. % Lu_2O_3), полученных при 1600°C, и $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.4$, 40 мол. % Lu_2O_3), полученного при 1750°C, приведены на рис. 4. Электронный вклад в проводимость $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ ($x = 0.132$, отжиг при 1600°C) и $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.4$, отжиг при 1750°C) в интервале 20–900°C незначителен и при 740°C не превышает 1–3% общей проводимости. Выше 300°C электропроводность этих образцов слабо зависит от частоты в интервале 1–1000 кГц и их температурные зависимости проводимости подчиняется закону Аррениуса. Энергии активации проводимости

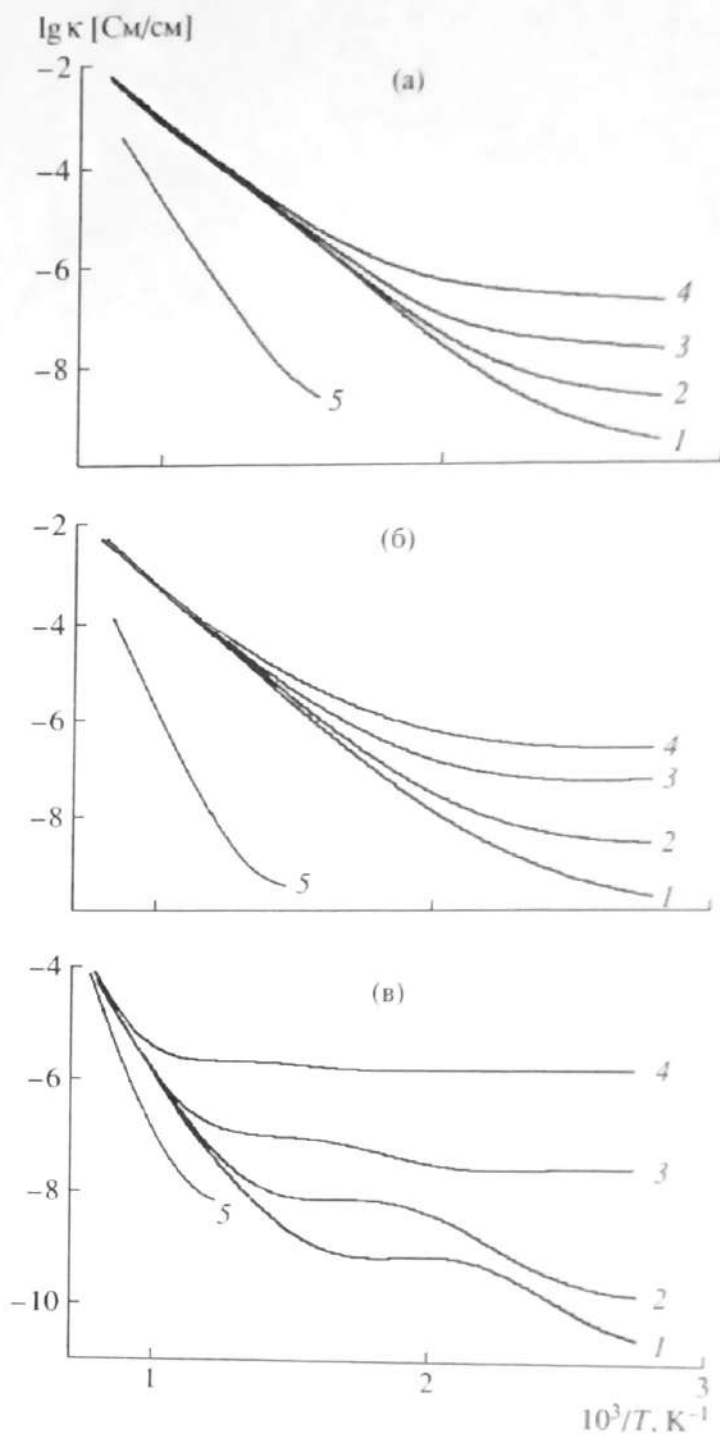


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости по данным АС- (1–4 соответствует частотам 1, 10, 100, 1000 кГц) и DC-измерений (5) для образцов $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$: а – $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ (35.5 мол. % Lu_2O_3), 740°C, 2 ч + 1600°C, 4 ч; б – $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ (40 мол. % Lu_2O_3), 740°C, 2 ч + 1750°C, 4 ч; в – $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (33.3 мол. % Lu_2O_3), 740°C, 2 ч + 1600°C, 4 ч.

мости составляют 0.89 (рис. 4а) и 0.99 эВ (рис. 4б) и типичны для ион-кислородных проводников. Ионная проводимость составляет $\sim 10^{-3}$ См/см при 740°C. Для образца $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученного при 1600°C, электронная составляющая при 900°C практически совпадает с общей электропроводностью и равна 10^{-5} См/см при 740°C (рис. 4в). Таким образом, изученный $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является

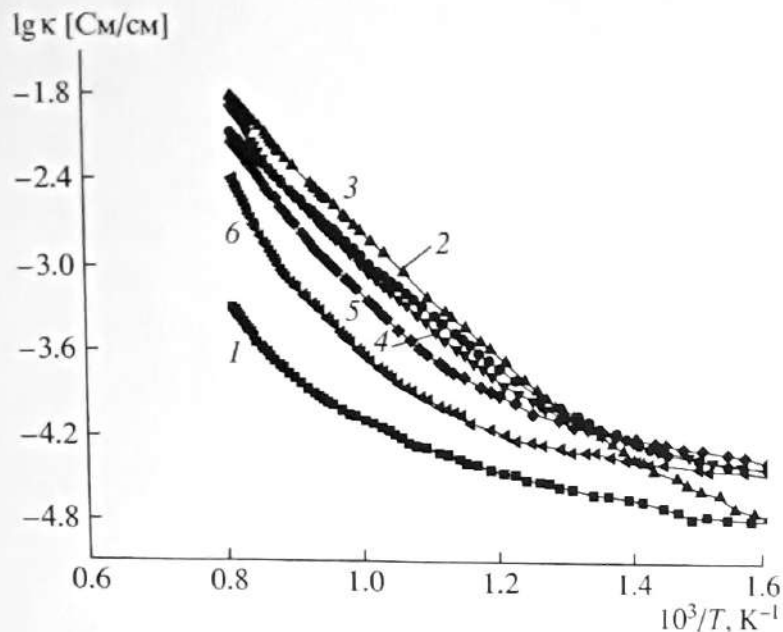


Рис. 5. Температурные зависимости общей электропроводности образцов системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 33.3 (1), 34.5 (2), 35.5 (3), 40 (4), 44 (5), 49 мол. % Lu_2O_3 (6), синтезированных при 1600°C, 4 ч (частота 1000 кГц).

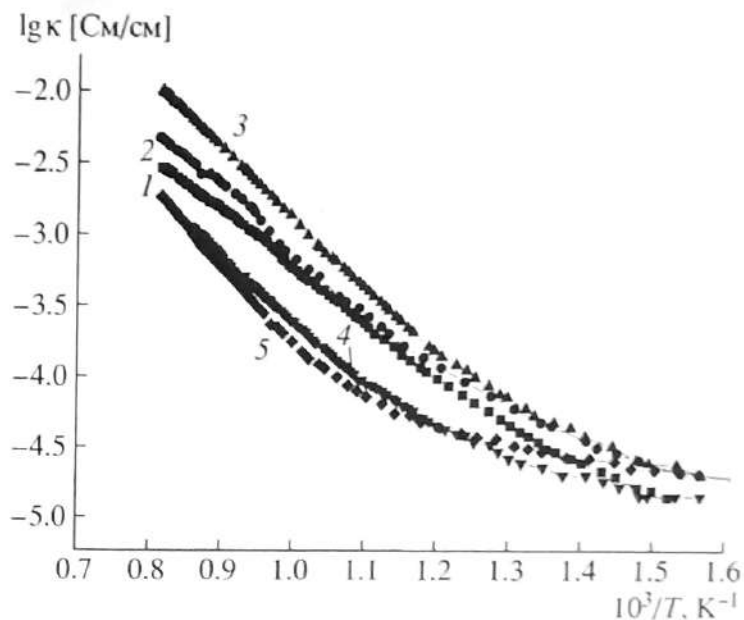


Рис. 6. Температурные зависимости общей электропроводности образцов системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 34.5 (1), 35.5 (2), 40 (3), 44 (4), 49 мол. % Lu_2O_3 (5), синтезированных при 1500°C, 4 ч (частота 1000 кГц).

электронным проводником p -типа, как и ранее изученные $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Er}$) [11].

Из концентрационной зависимости общей электропроводности серии исследуемых образцов $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0\text{--}0.94$), полученных при 1600°C (рис. 5), видно, что при отклонении от стехиометрического состава $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (33.3 мол. % Lu_2O_3) всего на 1.2 мол. % по Lu_2O_3 – состав $\text{Lu}_{2.072}\text{Ti}_{1.928}\text{O}_{6.964}$ ($x = 0.072$, 34.5 мол. % Lu_2O_3) – наблюдается скачок электропроводности. Электропроводность образца стехиометрического состава $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0$, 33.3 мол. % Lu_2O_3) – электронная и при 740°C (~ 1000 K) составляет 9×10^{-5} См/см (рис. 4в); у $\text{Lu}_{2.072}\text{Ti}_{1.928}\text{O}_{6.964}$ ($x = 0.072$, 34.5 мол. % Lu_2O_3) – ионная и равна 1.5×10^{-3} См/см. В $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ ($x = 0.132$, 35.5 мол. % Lu_2O_3) электропроводность достигает 2.5×10^{-3} См/см. Как показано ранее, этот образец является чисто ионным проводником (рис. 4а). Образец $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ также обладает ионной проводимостью. При дальнейшем увеличении концентрации Lu_2O_3 в серии $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0.643\text{--}0.94$, 44–49 мол. % Lu_2O_3) ионная проводимость постепенно уменьшается.

Образцы $\text{Lu}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.072\text{--}0.4$, 34.5–40 мол. % Lu_2O_3), синтезированные при температуре 1500°C, 4 ч, также имеют высокую ионную проводимость $\sim 10^{-3}$ См/см при 740°C (рис. 6).

Для образцов $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ ($x = 0.132$, 35.5 мол. % Lu_2O_3) (рис. 7а) и $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ ($x = 0.4$, 40 мол. % Lu_2O_3) (рис. 7б), синтезированных при 1400°C, 4 ч и обладающих преимущественно ионной проводимостью, электронный вклад достигает 10%. Таким образом, их электропроводность в

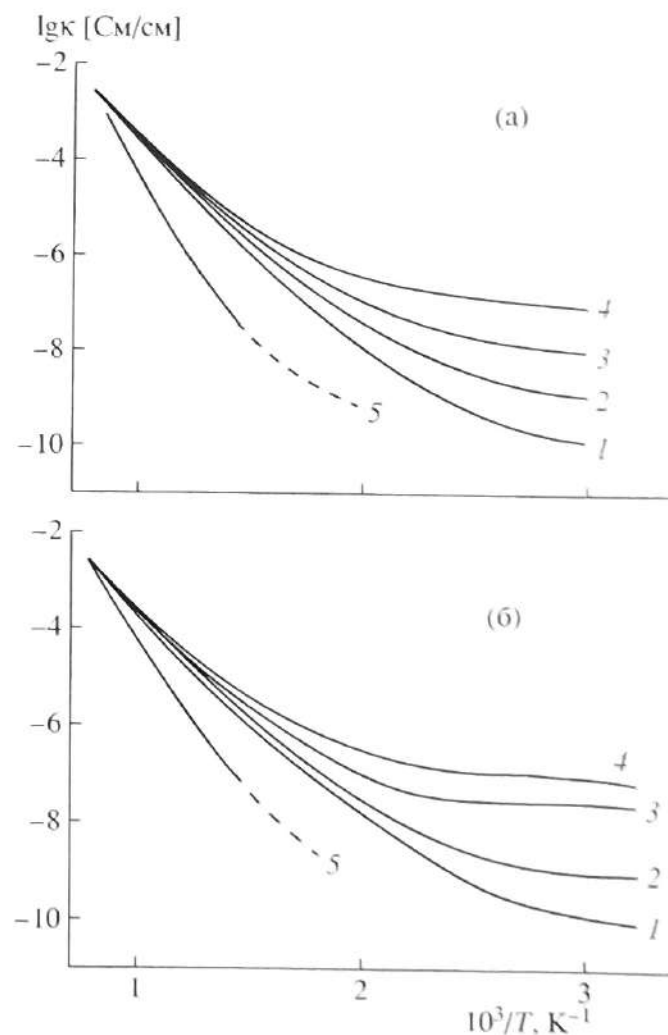


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости по данным АС- (1–4 соответствуют частотам 1, 10, 100, 1000 кГц) и DC-измерений (5): а – $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ (35.5 мол. % Lu_2O_3), 740°C, 2 ч + 1400°C, 4 ч; б – $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ (40 мол. % Lu_2O_3), 740°C, 2 ч + 1400°C, 4 ч.

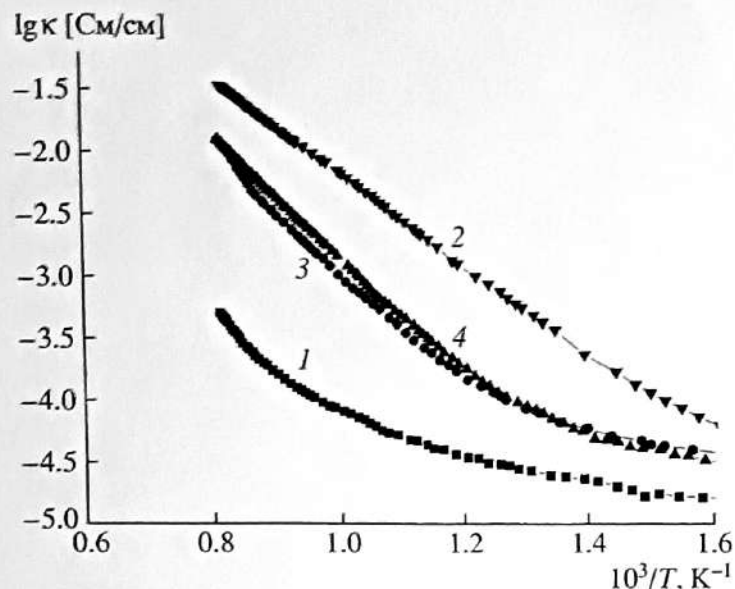


Рис. 8. Температурные зависимости общей электропроводности для образцов $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1, 2) и $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ (3, 4), синтезированных при 1600 (1, 3), 1650 (2), 1750°C (4) (частота 1000 кГц).

отличие от керамик такого же состава, полученных при 1600 и 1750°C, не является чисто ионной (рис. 4а, 4б). Можно полагать, что для указанных составов вблизи 1400°C проходит нижняя граница области эффективной ионной проводимости.

Из данных по электропроводности керамик системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ с 33.3 и 40 мол. % Lu_2O_3 , полученных при различных температурах отжига, следует, что максимальная ионная проводимость $\sim 10^{-2}$ См/см при 740°C наблюдается у стехиометрического состава $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученного при 1650°C (вблизи его точки плавления) (рис. 8). Электропроводность $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученного при 1600°C, на 2 порядка ниже и носит электронный характер. Таким образом, при увеличении температуры синтеза с 1600 до 1650°C величина электропроводности $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ возрастает на 2 порядка за счет возникновения ионного транспорта.

Образцы системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ с содержанием Lu_2O_3 33.3, 34.5, 35.5, 40 мол. % были отожжены при 1750°C, 1 ч. При этом три первых образца полностью расплавились. Электропроводность образца $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ (40 мол. % Lu_2O_3), получен-

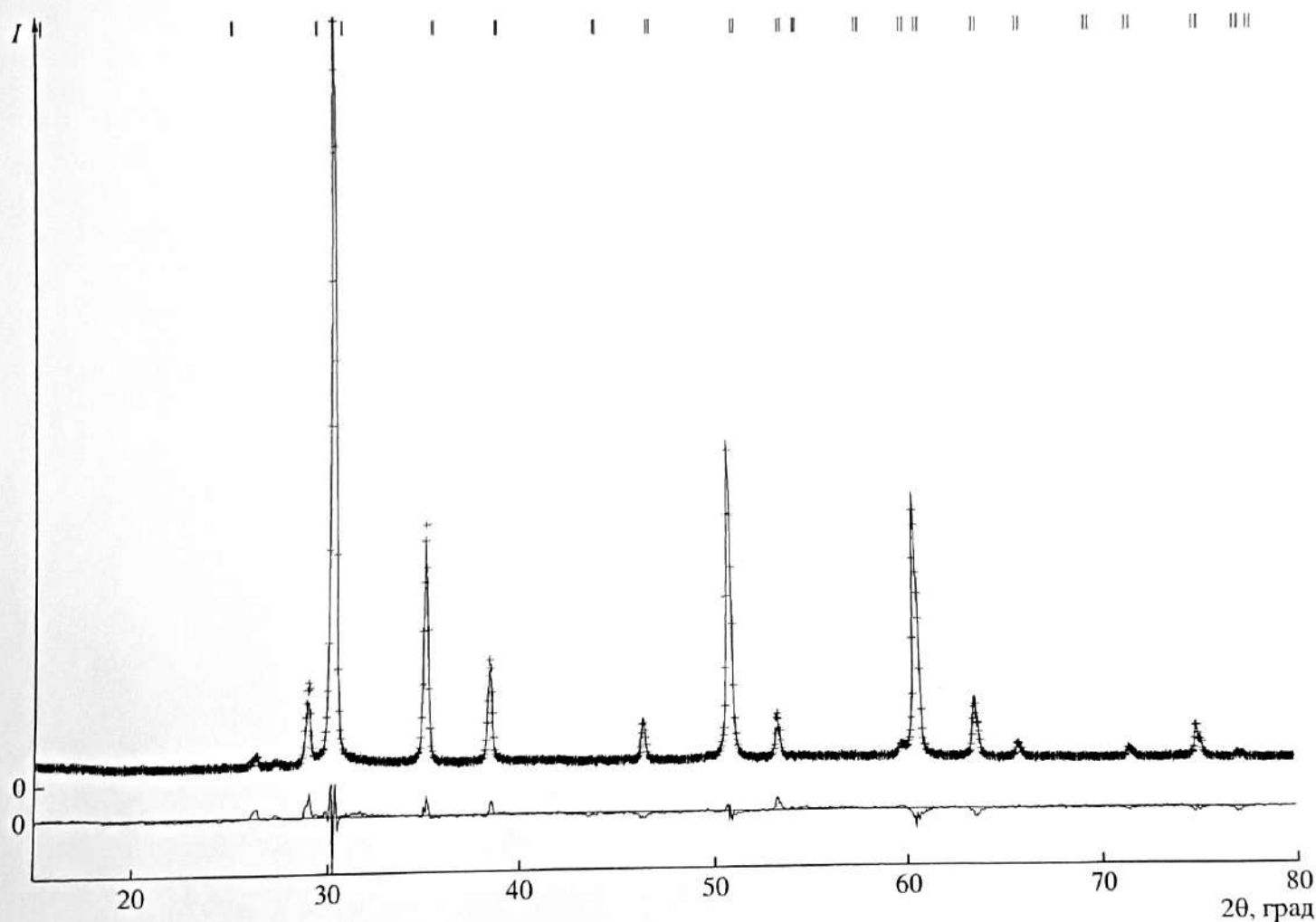


Рис. 9. Данные рентгеноструктурного анализа по Ритвельду для $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$.

Данные рентгеноструктурного анализа по Ритвельду для $\text{Lu}_{x+2}\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0-0.643$)

Состав	Элемент	Позиция	Занятость	X	Y	Z	B	R_{wp}	$a, \text{\AA}$
$\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ $x = 0$	Lu(1)	16	0.992(4)	0.625	0.625	0.625	0.02	10.69	10.0141 (0.0004)
	Ti(1)	16	0.008	0.625	0.625	0.625	0.02		
	Ti(2)	16	0.992	0.125	0.125	0.125	0.02		
	Lu(2)	16	0.008	0.125	0.125	0.125	0.02		
	O(1)	8	1	0.5	0.5	0.5	0.02		
	O(2)	48	1 (0.002)	0.201	0	0	0.02		
$\text{Lu}_{2.072}\text{Ti}_{1.928}\text{O}_{6.964}$ $x = 0.072$	Lu(1)	16	1	0.625	0.625	0.625	0.02	13.16	10.0172 (0.0006)
	Ti(1)	16	0	0.625	0.625	0.625	0.02		
	Ti(2)	16	0.964	0.125	0.125	0.125	0.02		
	Lu(2)	16	0.036	0.125	0.125	0.125	0.02		
	O(1)	8	0.946	0.5	0.5	0.5	0.02		
	O(2)	48	1	0.203	0	0	0.02		
$\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ $x = 0.132$	Lu(1)	16	0.997(2)	0.625	0.625	0.625	0.02	6.34	10.0413 (0.0004)
	Ti(1)	16	0.003	0.625	0.625	0.625	0.02		
	Ti(2)	16	0.949	0.125	0.125	0.125	0.02		
	Lu(2)	16	0.051	0.125	0.125	0.125	0.02		
	O(1)	8	0.952	0.5	0.5	0.5	0.02		
	O(2)	48	1 (0.001)	0.212	0	0	0		
$\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ $x = 0.4$	Lu(1)	16	1	0.625	0.625	0.625	0.02	7.38	10.078 (0.0004)
	Ti(1)	16	0	0.625	0.625	0.625	0.02		
	Ti(2)	16	0.8	0.125	0.125	0.125	0.02		
	Lu(2)	16	0.2	0.125	0.125	0.125	0.02		
	O(1)	8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.02		
	O(2)	48	1 (0.001)	0.208	0	0	0		
$\text{Lu}_{2.643}\text{Ti}_{1.357}\text{O}_{6.68}$ $x = 0.643$	Lu(1)	16	0.919(5)	0.625	0.625	0.625	0.02	8.24	10.1016 (0.0007)
	Ti(1)	16	0.081	0.625	0.625	0.625	0.02		
	Ti(2)	16	0.598	0.125	0.125	0.125	0.02		
	Lu(2)	16	0.402	0.125	0.125	0.125	0.02		
	O(1)	8	0.956	0.5	0.5	0.5	0.02		
	O(2)	48	0.987	0.203	0	0	0.02		

ного при 1600°C, 4 ч и 1750°C, 1 ч, не зависит от температуры отжига, остается постоянной и составляет при 740°C 1.5×10^{-3} См/см (рис. 8). Из рис. 7б следует, что ионная проводимость образца $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ сохраняется и после термообработки при 1400°C. Это свидетельствует о том, что его кристаллическая структура в интервале 1400–1750°C изменяется слабо.

Таким образом, высокие значения электропроводности для стехиометрического состава $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (33.3 мол. % Lu_2O_3) отмечены при температуре отжига ~1650°C (вблизи температуры плавления 1670°C). Для образцов с более высоким содержа-

нием оксида Lu_2O_3 (34.5–40 мол. %) область высоких значений проводимости простирается от 1400 до 1750°C. Величина электропроводности в зависимости от состава и температуры изменяется от 10^{-3} до 10^{-2} См/см при 740°C.

Высказанное ранее [6–8] предположение о связи высокой электропроводности высокотемпературного $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурным переходом подтверждено в настоящей работе зависимостью состав–проводимость для большего количества составов системы Lu_2O_3 – TiO_2 . Установлено, что электролитные керамические образцы с ионной проводимостью $\sim 10^{-3}$ См/см при 740°C можно по-

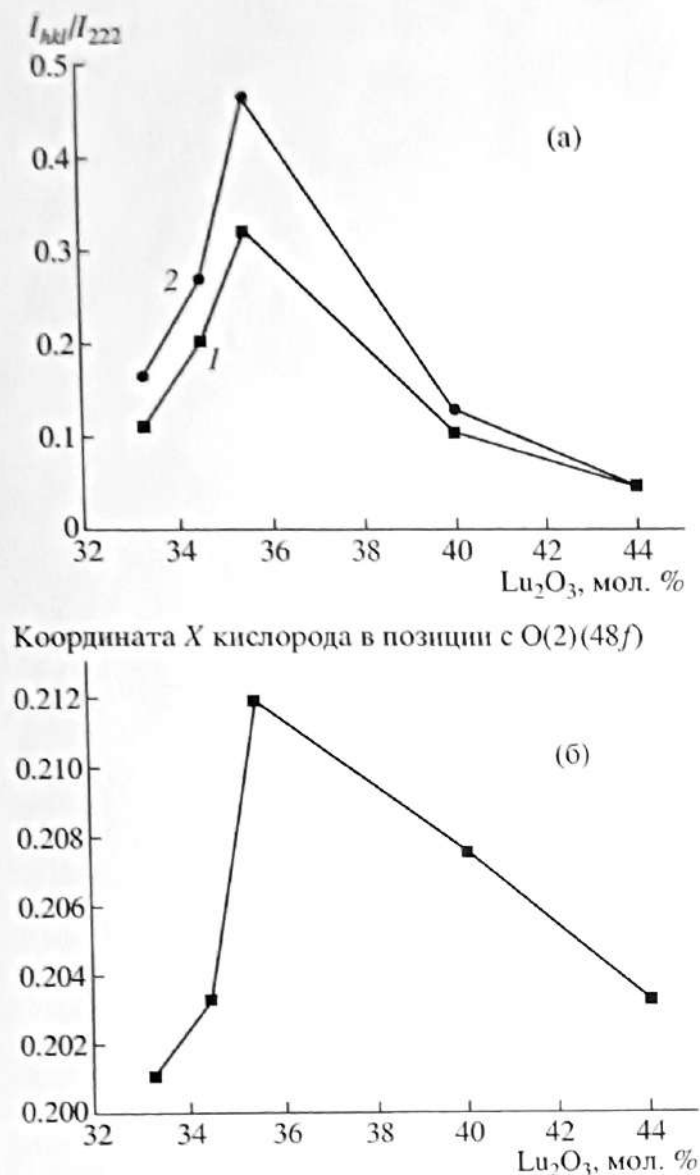


Рис. 10. Концентрационные зависимости относительной интенсивности пироклорных линий I_{311}/I_{222} (1) и I_{331}/I_{222} (2) (а) и изменения координаты X для атома кислорода O(2), находящегося в позиции 48f в структуре пироклора (б), образцов $\text{Lu}_{x+2}\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0-0.643$), синтезированных при 1600°C , 4 ч.

лучить при содержании Lu_2O_3 более 33.3 мол. % путем высокотемпературного отжига в интервале $1400-1750^\circ\text{C}$. Сопоставляя данные по электропроводности образцов, синтезированных при 1600°C (рис. 4), с результатами РФА, можно заключить, что наибольшей ионной проводимостью обладают образцы с небольшим отклонением от стехиометрии $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на $\sim 1-2\%$ в сторону увеличения содержания Lu_2O_3 , и образцы стехиометрического состава, полученные при 1650°C (вблизи температуры плавления) (рис. 8).

Дефектная структура нанокристаллических образцов $\text{Lu}_{x+2}\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0-0.643$), полученных при 1600°C , 4 ч, исследована методом рентгеноструктурного анализа по Ритвельду (таблица) [10]. Установлено незначительное количество ан-

тиструктурных дефектов $\sim 0.8\%$ Lu_{Ti} и Ti_{Lu} в стехиометрическом электронном проводнике $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. В структуре ионных проводников $\text{Lu}_{2.072}\text{Ti}_{1.928}\text{O}_{6.964}$ (34.5 мол. % Lu_2O_3), $\text{Lu}_{2.132}\text{Ti}_{1.868}\text{O}_{6.934}$ (35.5 мол. % Lu_2O_3), $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ (40 мол. % Lu_2O_3) обнаружены антиструктурные дефекты типа Lu_{Ti} в количестве 3.6, 5.1 и 20% соответственно. Отмечена также нестехиометрия кислорода в позиции O(1). Причиной появления ионной проводимости в исследуемых образцах является образование антиструктурных дефектов Lu_{Ti} в количестве не менее 3 и не более 20% и дефектов в анионной подрешетке. На рис. 9 представлены данные рентгеноструктурного анализа по Ритвельду для образца $\text{Lu}_{2.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_{6.8}$ (40 мол. % Lu_2O_3).

При более высокой концентрации дефектов $\text{Lu}_{\text{Ti}} \sim 40\%$, характерной для $\text{Lu}_{2.643}\text{Ti}_{1.357}\text{O}_{6.68}$ ($x = 0.643$, 44 мол. % Lu_2O_3), нестехиометрия по кислороду наблюдается как в O(1)-, так и в O(2)-позициях (таблица), что приводит к разупорядочению кристаллической структуры пироклора. Таким образом, значительные отклонения от стехиометрии пироклора более чем на 10 мол. % в сторону увеличения содержания редкоземельного оксида приводят к сильному искажению структуры и потере ионной проводимости.

Сравнивая концентрационные зависимости относительной интенсивности основных отражений пироклора I_{311}/I_{331} и I_{331}/I_{222} и свободной координаты X кислорода в позиции O(2) (48f) для серии $\text{Lu}_{x+2}\text{Ti}_{x-2}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0-0.643$), синтезированной при 1600°C (рис. 10), можно сделать вывод, что отношения I_{311}/I_{331} и I_{331}/I_{222} и свободная координата X кислорода O(2) изменяются одинаково.

Для флюоритоподобных образцов с 49 мол. % Lu_2O_3 проводимость значительно ниже по сравнению с образцами $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора (33.3–44 мол. % Lu_2O_3). Это подтверждает предположение о том, что ионная проводимость достигает максимальных значений в образцах со структурой искаженного пироклора, в которой имеется относительно небольшое количество антиструктурных дефектов в катионной подрешетке [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ установлено существование области с ионной проводимостью по кислороду, которая по своей величине и энергии активации может быть классифицирована для ряда образцов как суперионная. Образцы с составами, находящимися внутри области гомогенности $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с содержанием Lu_2O_3 33.3–49 мол. %, приобретают свойства суперионных проводников по кислороду в результате высокотемпературного отжига в интервале $1400-1750^\circ\text{C}$. Внутри указанной $x\text{--}T$ -области ион-

ная проводимость слабо зависит от температуры отжига.

Ионная проводимость в образцах $\text{Lu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0-0.643$) возникает в результате образования дефектов в анионной подрешетке по Френкелю и антиструктурных дефектов в катионной подрешетке. Среди нестехиометрических $\text{Lu}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0-0.94$) наибольшей ионной проводимостью ($\sim 10^{-3}$ См/см при 740°C) обладают образцы с небольшим отклонением от стехиометрии ($x = 0.072-0.4$) и с количеством антиструктурных дефектов Lu_{Ti} 3–20%. Максимальной ионной проводимостью обладают образцы стехиометрического состава, полученные при 1650°C (вблизи температуры плавления), в структуре которых отмечены антиструктурные дефекты Lu_{Ti} и Ti_{Lu} . В частности, для нанокристаллического $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ проводимость при 740°C составляет $\sim 8.5 \times 10^{-3}$ См/см, что сопоставимо с проводимостью известного твердого электролита системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (9 мол. % Y_2O_3).

Работа выполнена при поддержке Президиума Российской академии наук (программа "Синтез неорганических веществ с контролируемыми свойствами и функциональных материалов на их основе", грант 12/04).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B. Oxide-Ion Conductors by Design // *Nature*. 2000. V. 404. P. 821.
2. Boivin J.C., Mairesse G. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 2870.

3. Tuller H.L., Kramer S.A., Spears M.A. Pal U.B. Pat. 5509189 US, 1996.
4. Moon P.K., Tuller H.L. Evaluation of the $\text{Gd}_2(\text{ZrTi}_{1-x})_2\text{O}_7$ Pyrochlore System as an Oxygen Gas Sensor // *Sensors and Actuators*, B. 1990. V. 1. P. 199–202.
5. Masasi Mori, Geoff M. Tompsett, Nigel M. Sammes et al. Compatibility of $\text{Gd}_1\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlores ($1.72 < x < 2.0$) as Electrolytes in High-Temperature Solid Oxide Fuel Cell // *Solid State Ionics*. 2003. V. 158. P. 79–90.
6. Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G., Knotko A.V. Study of New Order-Disorder Structural Transitions in $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Ti}$) // *Ferroelectrics*. 2003. V. 294. P. 175–190.
7. Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G., Knotko A.V., Steblevskii A.V. Study of the Fluorite – Pyrochlore-Fluorite Phase Transitions in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}$) // *J. Solid State Electrochem.* 2004. № 8/9. P. 661–667.
8. Шляхтина А.В., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. Исследование фазовых превращений порядок–беспорядок в соединениях $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}; \text{Gd}$) // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 1. С. 67–74.
9. Queyroux F. Sur la formation de composés nouveaux dans les systèmes oxyde de titane-oxydes de terres rares // *C. R. Acad. Sci., Ser. C*. 1964. T. 259. P. 1527–1529.
10. Izumi F. The Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press, 1993.
11. Brixner L.H. Preparation and Properties of the $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Type Rare Earth Titanates // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3/7. P. 1065.
12. van Dijk M.P., de Vries K.J., Burggraaf A.J. Oxygen Ion and Mixed Conductivity in Compounds with Fluorite and Pyrochlore Structure // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9/10. P. 913.