УДК 544.6.018.42-16

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ (1-x)La₂Mo₂O₉-xLa₂Ti₂O₇

© Г. С. Партин*, М. М. Николаева, Н. А. Кочетова, И. Е. Анимица

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
Россия, 620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Тел.: +7 (343) 251 79 27.

*Email: grigory.partin@urfu.ru

Метод гетерогенного допирования является менее распространенным способом модификации свойств кислород-ионных проводников по сравнению с методом гомогенного допирования. Методами in situ и механического смешения компонентов получены композиционные составы (1-x)La₂Mo₂O₉-xLa₂Ti₂O₇, где x = 0.1; 0.2; 0.3. Проанализировано влияние гетерогенного допанта La₂Ti₂O₇ на фазовые превращения молибдата лантана. Установлены закономерности изменения электропроводности композитов в зависимости от способа получения и содержания допанта. Наиболее проводящим является состав 0.8La₂Mo₂O₉-0.2La₂Ti₂O₇, проводимость которого увеличивается на порядок по сравнению с матричной фазой. Метод in situ является предпочтительным при создании композиционных систем на основе La₂Mo₂O₉.

Ключевые слова: молибдат лантана, твердые электролиты, гетерогенное допирование, электропроводность, композиционный эффект.

Введение

Твердофазные материалы с высокой проводимостью по ионам кислорода широко используются в качестве плотных электролитических мембран в кислородных насосах, сенсорах, реакторах конверсии метана и углекислого газа, твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и других электрохимических устройствах [1–4].

В 2000 г. появились работы [5–6], в которых сообщалось об открытии нового класса проводников на основе молибдата лантана La₂Mo₂O₉ (LAMOХ), обладающих высокими значениями кислород-ионной проводимости вследствие высокой концентрации кислородных вакансий в структуре. В результате структурного фазового перехода α-La₂Mo₂O₉ ↔ β-La₂Mo₂O₉, происходящего в температурном диапазоне 540–580 °С, проводимость скачкообразно возрастает на 2 порядка величины [6–7]. Наличие фазового перехода существенно ограничивает возможность практического применения La₂Mo₂O₉ как твердого электролита. Задача стабилизации высокопроводящей модификации β-La₂Mo₂O₉ в низкотемпературной области (при температурах ниже T_{ф.п.}) обычно решается путем катионного замещения в La- и/или Mo-подрешетках [8–10].

Метод гетерогенного допирования является гораздо менее распространенным способом модификации свойств кислород-ионных проводников, что связано как со сложностью подбора химически инертного гетерогенного допанта, так и со сложностью изучения гетерофазных систем. Тем не менее, введение гетерогенного допанта позволяет улучшить не только электрические характеристики, но и химическую стабильность в окислительных и восстановительных средах, а также повысить качество керамики. Из немногочисленных исследований композитов на основе сложных оксидов можно вы-

делить работы [11–12], посвященные эвтектическим системам Ba₂In₂O₅-Ba₂InMo₆ (M = Nb, Ta).

В настоящей работе изучалось влияние метода получения и концентрации инертной добавки La₂Ti₂O₇ на электрические свойства композиционной системы (1-x)La₂Mo₂O₉-xLa₂Ti₂O₇.

Экспериментальная часть

Индивидуальные фазы La₂Mo₂O₉ и La₂Ti₂O₇ были синтезированы по твердофазной технологии из стехиометрических количеств оксидов La₂O₃ («х.ч.»), MoO₃ («ос.ч.»), TiO₂ («ос.ч.») в соответствии с уравнениями химических реакций (1–2):

Смеси оксидов подвергали трехступенчатой термообработке с выдержкой 24 ч на каждой температуре (450–650–1000 °С для La₂Mo₂O₉ и 650–950–1200 °С для La₂Ti₂O₇). Между стадиями отжига проводилось механическое перетирание в среде этанола.

Композиционные составы (1-x)La₂Mo₂O₉-xLa₂Ti₂O₇, где x = 0.1; 0.2; 0.3 были получены методом in situ из соответствующих оксидов металлов, согласно уравнению химической реакции (3):

Трехступенчатую термообработку с промежуточными перетираниями проводили в температурном диапазоне 650–1050 °С. Композиционный образец 0.8La₂Mo₂O₉-0.2La₂Ti₂O₇ был также получен механическим смешением компонентов La₂Mo₂O₉ и La₂Ti₂O₇.

Контроль фазового состава полученных образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре Bruker D8 Advance в

CuK_α -излучении (напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА). Съемку вели при комнатной температуре в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° .

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx для исследования фазовых превращений в моно- и гетерофазных образцах. Съемку ДСК-кривых вели в атмосфере аргона в режиме нагрева со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 25 до 1050°C .

Для проведения электрических измерений приготовленные порошки компактировали в цилиндрические брикеты высотой 1–2 мм и диаметром 6–8 мм или 10–12 мм на ручном гидравлическом прессе ПЛГ-12 под давлением 5 МПа и отжигали в течение суток при 1050°C .

Электрические свойства изучали на брикетированных образцах методом электрохимического импеданса при вариации температуры. Измерения проводили двухконтактным методом с помощью измерителя параметров импеданса Z-2000 («Элинс», Россия): частотный диапазон 100 Гц – 1 МГц, температурный диапазон $200\text{--}900^\circ\text{C}$, скорость охлаждения $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Относительная погрешность измерения в зависимости от рабочей частоты составляет 0.3–0.5%. Из полученных импедансных спектров рассчитывалось сопротивление образцов с использованием программы «ZView2». Температуру вблизи образца задавали и контролировали терморегулятором ТП703 («Варта», Россия) в комплекте с двухканальным измерителем ТРМ200 («Овен», Россия).

Результаты и их обсуждение

Аттестация образцов методом РФА. Индивидуальные фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ были аттестованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Фаза $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ характеризуется моноклинной симметрией (пространственная группа $P2_1$), параметры элементарной ячейки: $a = 13.004(0) \text{ \AA}$, $b = 5.543(5) \text{ \AA}$, $c = 7.832(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98.33(1)^\circ$. Фаза $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при комнатной температуре существует в виде α -модификации с моноклинной кристаллической решеткой (пространственная группа $P2_1$), параметры элементарной ячейки: $a = 14.267(1) \text{ \AA}$, $b = 21.443(9) \text{ \AA}$, $c = 28.642(0) \text{ \AA}$, $\beta = 90.48(0)^\circ$. Оба соединения получены однофазными, параметры ячеек хорошо согласуются с данными работ [13–14].

Рентгенограммы композитов $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1; 0.2$), полученных методом *in situ*, представлены на рис. 1 в сравнении с матричной фазой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Установлено, что химического взаимодействия между компонентами композита не происходит, идентифицированы рефлексы двух фаз: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Рентгенограммы композитов, полученных различными методами, идентичны.

Рис. 1. Рентгенограммы порошкообразных образцов: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (а), $0.9\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.1\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б), $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (в), полученные на воздухе при комнатной температуре (* – рефлексы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Зависимость электрических свойств от способа получения композита. На первом этапе было исследовано влияние метода получения композитов на электрические свойства. Гетерофазный образец состава $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был приготовлен методом *in situ*, а также путем механического смешения исходных компонентов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Электропроводность брикетированных образцов измерена методом электрохимического импеданса. Импедансный спектр представлял собой несимметричную полуокружность, выходящую из начала координат. Интерпретация спектров для гетерофазных систем затруднена, поэтому при обработке данных исходили из предположения, что полуокружности отражают общий процесс переноса заряда. В большинстве случаев сопротивление рассчитывалось с использованием эквивалентной схемы, состоящей из сопротивления образца R, соединенного параллельно с СРЕ-элементом Q, характеризующим условную емкость.

Политермы общей проводимости композитов, полученных разными методами, показаны на рис. 2. Как видно, для образца, приготовленного методом *in situ*, присутствие инертной низкопроводящей добавки $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ приводит к росту величины общей электропроводности на один порядок относительно электропроводности матрицы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при температурах ниже $T_{\text{ф.п.}}$. В молибдате лантана при $\sim 560\text{--}580^\circ\text{C}$ происходит скачкообразный рост электропроводности, обусловленный структурным фазовым переходом из моноклинной α -модификации в кубическую β -модификацию. На политерме проводимости $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ скачок становится менее выраженным, однако температура фазового перехода при этом меняется незначительно, что подтверждается данными термического анализа. На кривых ДСК-сигнала (рис. 3) эндотермический эффект, характеризующий фазовый переход $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, наблюдается как для $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, так и для композита. Это свидетельствует

ет о том, что матричная фаза в составе композита сохраняет исходную симметрию структуры.

Композиционный образец, приготовленный методом механического смешения, обладает более низкой проводимостью, хотя эффект ее увеличения в области низких температур сохраняется. По всей видимости, в процессе получения из простых оксидов реализуется более равномерное распределение гетерогенного допанта в матрице, что обуславливает лучшие электрические свойства. Таким образом, метод *in situ* предпочтителен для получения композиционных систем на основе сложнокислотных твердых электролитов.

Рис. 2. Температурные зависимости общей проводимости для образцов $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (метод *in situ*) (1), $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (метод смешения) (2), $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (3), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (4).

Рис. 3. Кривые ДСК-сигнала для образцов $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1) и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (2), полученные в режиме нагрева.

Зависимость электрических свойств от концентрации допанта. На рис. 4 представлены политермы общей электропроводности образцов состава $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$), полученных методом *in situ*. Во всех случаях добавление к матричной фазе инертного допанта $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ приводит к росту электропроводности в

низкотемпературной области. При температурах ниже $T_{\text{ф.п.}}$ кажущаяся энергия активации процесса переноса равна ~ 1.1 эВ для всех композитов и ~ 0.8 эВ для $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Полученные значения характерны для кислород-ионной проводимости.

Рис. 4. Температурные зависимости общей проводимости для образцов $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1), $0.9\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.1\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2), $0.7\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.3\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3), полученных методом *in situ*, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (4), $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (5).

На рис. 5 видно, что величина электропроводности при увеличении содержания гетерогенного допанта изменяется немонотонно. При концентрации добавки до 20 мол. % ($x \leq 0.2$) проводимость композиционных составов в низкотемпературной области возрастает на один порядок величины относительно чистого $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. При концентрации добавки более 20 мол. % ($x \geq 0.2$) проводимость начинает уменьшаться, что связано с ростом содержания низкопроводящей фазы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Максимальные значения проводимости достигаются для состава $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Таким образом, можно утверждать, что в исследуемой системе $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ возникает так называемый композиционный эффект, заключающийся в увеличении проводимости ионных соединений при их допировании инертными оксидами [15]. Вероятно, данный эффект обусловлен образованием на поверхности раздела двух фаз $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ слоя с переходной структурой, внутри которого происходит стабилизация высокопроводящей β -модификации $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Площадь слоя зависит от содержания допанта $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: при достижении определенного уровня концентрации низкопроводящей добавки формируется сеть высокопроводящих путей, что обуславливает максимум электропроводности. Дальнейшее увеличение концентрации добавки ведет к снижению уровня проводимости композита вследствие блокирования высокопроводящих путей переноса.

Рис. 5. Зависимость общей проводимости композиционных образцов $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ от мольной доли добавки при 500°C .

Выводы

Молибдат $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и титанат лантана $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ получены по твердофазной технологии и аттестованы методом РФА. Из данных фаз механическим смешением приготовлен композиционный состав $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Также из простых оксидов (методом *in situ*) было приготовлено три композиционных состава $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$). Отсутствие химического взаимодействия между компонентами в обоих случаях подтверждено рентгенографически.

Было установлено, что в исследуемой системе $(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ реализуется композиционный эффект: при гетерогенном допировании матричной фазы низкопроводящей добавкой $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ наблюдается увеличение общей электропроводности в низкотемпературной области вплоть до 1 порядка величины. Можно утверждать, что введение в матрицу небольших количеств $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ приводит к частичному подавлению фазового перехода $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, однако это не влия-

ет на температуру данного превращения. Это свидетельствует о сохранении исходной структуры $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в составе композита. Наиболее проводящим является состав с 20 мол. % допанта $0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к закономерному ухудшению электрических свойств. Композиционный эффект сохраняется независимо от способа получения композита, однако более выражен в образцах, приготовленных методом *in situ*.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации №4.2288.2017/4.6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Skinner S. J., Kilner J. A. // *Mater. Today*. 2003. V. 6. P. 30–37.
2. Orera A., Slater P. R. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 675–690.
3. Wang W., Wang S. P., Ma X. B. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3703–3727.
4. Stoukides M. // *Res. Chem. Intermed.* 2006. V. 32. P. 187–204.
5. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al. // *Nature*. 2000. V. 404. P. 856–858.
6. Goutenoire F., Isnard O., Retoux R. et al. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 2575–2580.
7. Marozau I. P., Marrero-Lopez D., Shaula A. L. et al. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. P. 3517–3524.
8. Voronkova V. I., Kharitonova E. P., Krasilnikova A. E. // *Phys. Status Solidi A*. 2010. V. 206. P. 2564–2568.
9. Basu S., Maiti H. S. // *J. Solid State Electrochem.* 2010. V. 14. P. 1021–1025.
10. Baque L., Vega-Castillo J., Georges S., Caneiro A., Djurado E. // *Ionics*. 2013. V. 19. P. 1761–1774.
11. Алябышева И. В., Кочетова Н. А., Матвеев Е. С. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2017. №3. С. 412–414.
12. Kochetova N. A., Alyabysheva I. V., Animitsa I. E. // *Solid State Ionics*. 2017. V. 306. P. 118–125.
13. Evans I. R., Howard J. A. K., Evans J. S. O. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 4074–4077.
14. Gao Z., Wu L., Lu C. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 137–143.
15. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008.

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.

ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITE SYSTEM $\{(1-X)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\}$

© G. S. Partin*, M. M. Nikolaeva, N. A. Kochetova, I. E. Animitsa

Ural Federal University named after B. N. Yeltsin
19 Mira Street, 620002 Ekaterinburg, Russia.

Phone: +7 (343) 251 79 27.

*Email: grigory.partin@urfu.ru

A heterogeneous doping method is a less common way for modifying properties of oxide-ion conductors compared with homogeneous doping. The composite system $\{(1-x)\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-x\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$) was obtained by mechanical mixing of components and via *in situ* method. The genesis of prepared samples and their structural properties were studied by XRD. The laws of change in electrical conductivity of composites depending on synthesis method and dopant concentration were established. Introduction of an inert low-conductive additional phase $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ results in an increase in conductivity of the matrix phase $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ by approximately one order of magnitude in low temperature region. It is associated with appearance of a so-called composite effect. The composition $\{0.8\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9-0.2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\}$ with a part of a dopant of 20 mol. % has the highest conductivity. A further increase in dopant concentration leads to degradation of electrical properties. The effect of additional phase on phase transformations of lanthanum molybdate was analyzed. It can be stated that introduction of small amounts of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ into matrix phase leads to a partial suppression of phase transition $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \leftrightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, but it doesn't affect temperature of this transition. This indicates preservation of initial structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ in the composite. It was shown that *in situ* method is preferred for preparation of composite systems based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Keywords: lanthanum molybdate, solid electrolytes, heterogeneous doping, electrical conductivity, composite effect.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Skinner S. J., Kilner J. A. Mater. Today. 2003. Vol. 6. Pp. 30–37.
2. Orera A., Slater P. R. Chem. Mater. 2010. Vol. 22. Pp. 675–690.
3. Wang W., Wang S. P., Ma X. B. et al. Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. Pp. 3703–3727.
4. Stoukides M. Res. Chem. Intermed. 2006. Vol. 32. Pp. 187–204.
5. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al. Nature. 2000. Vol. 404. Pp. 856–858.
6. Goutenoire F., Isnard O., Retoux R. et al. Chem. Mater. 2000. Vol. 12. Pp. 2575–2580.
7. Marozau I. P., Marrero-Lopez D., Shaula A. L. et al. Electrochim. Acta. 2004. Vol. 49. Pp. 3517–3524.
8. Voronkova V. I., Kharitonova E. P., Krasilnikova A. E. Phys. Status Solidi A. 2010. Vol. 206. Pp. 2564–2568.
9. Basu S., Maiti H. S. J. Solid State Electrochem. 2010. Vol. 14. Pp. 1021–1025.
10. Baque L., Vega-Castillo J., Georges S., Caneiro A., Dju-rado E. Ionics. 2013. Vol. 19. Pp. 1761–1774.
11. Alyabysheva I. V., Kochetova N. A., Matveev E. S. i dr. Izv. RAN. Ser. fiz. 2017. No. 3. Pp. 412–414.
12. Kochetova N. A., Alyabysheva I. V., Animitsa I. E. Solid State Ionics. 2017. Vol. 306. Pp. 118–125.
13. Evans I. R., Howard J. A. K., Evans J. S. O. Chem. Mater. 2005. Vol. 17. Pp. 4074–4077.
14. Gao Z., Wu L., Lu C. et al. J. Eur. Ceram. Soc. 2017. Vol. 37. Pp. 137–143.
15. Uvarov N. F. Kompozitsionnye tverdye elektrolity [Composite solid electrolytes]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2008.

Received 14.02.2019.