

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 544.72.05

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ КРЕМНИЯ, ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА
НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ CaWO_4**

© 2020 г. Н. Н. Пестерева^{а,*}, А. Ф. Гусева^а, Д. К. Кузнецов^а, Н. В. Селезнёва^а, Д. В. Корона^а

^а Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Natalie.Pestereva@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Исследовано влияние природы гетерогенной высокодисперсной добавки на электрические свойства композитов на основе кислород-ионного проводника – вольфрамата кальция. Установлено, что гетерогенное допирование CaWO_4 приводит к резкому росту ионной проводимости вне зависимости от физико-химических свойств дисперсной добавки. Получены новые данные по электрическим свойствам и морфологии композитов $\text{CaWO}_4\text{--SiO}_2$. Показано, что композит, содержащий 6 мол. % нанодисперсного оксида кремния обладает ионной проводимостью, на порядок превосходящей электропроводность CaWO_4 . Композитный эффект увеличения ионной проводимости обусловлен в рамках модели образования связнодисперсной системы, в которой высокопроводящая пленка, образующаяся на межфазной границе, играет роль связывающей матрицы.

Ключевые слова: гетерогенное допирование, композитный эффект, вольфрамат кальция

DOI: 10.31857/S0044453720120213

Оксидные нанокompозитные материалы представляют актуальный интерес для исследований, поскольку в ряде случаев обеспечивают получение материалов с уникальными функциональными свойствами (твердых электролитов, электродных материалов, каталитических систем, оптических материалов для фотоники, квантовой электроники и др.). Уникальность свойств наноструктурированных композитов определяется свойствами межфазных границ (интерфейсов) и приграничных областей, а также физико-химическими процессами, протекающими в этих областях.

Композитный эффект – рост проводимости низкопроводящего ионного проводника при его гетерогенном допировании высокодисперсной инертной добавкой – к настоящему времени достаточно хорошо исследован и описан в литературе. Обзоры [1–5] содержат несколько сотен ссылок на литературу, касающуюся транспортных свойств композитных твердых электролитов различного типа. Однако эффект увеличения ионной проводимости хорошо изучен в основном для систем с катионной проводимостью. Композитные твердые электролиты с кислородной проводимостью впервые были обнаружены Нейманом и с сотр. [6–9]. Резкое увеличение кислород-ионной проводимости наблюдалось при добавлении оксида вольфрама или ванадия к вольфраматам щелочноземельных металлов MeWO_4 со структу-

рой шеелита. Полученный эффект объяснялся твердофазным растеканием WO_3 (V_2O_5) по границам зерен вольфрамата с образованием высокопроводящей кислород-ионной поверхностной неавтономной фазы.

Оксид вольфрама и оксид ванадия, используемые в качестве дисперсных добавок в работах [6–9], обладают рядом общих свойств: во-первых, они имеют низкую поверхностную энергию и поэтому могут распространяться по поверхности зерен другого компонента [10], во-вторых, являются полупроводниками [11, 12]. Для понимания природы композитного эффекта целесообразно получить композиты с дисперсной добавкой с иными физико-химическими свойствами. В качестве такой добавки может использоваться диоксид кремния, диэлектрик с высокой поверхностной энергией, не подверженный твердофазному растеканию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования

Вольфрамат кальция синтезировали по керамической технологии, подробно описанной в работах [6, 7, 9]. В качестве исходных компонентов использовали WO_3 и CaCO_3 квалификации “ос.ч.” Однофазность CaWO_4 контролировали методом РФА на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с

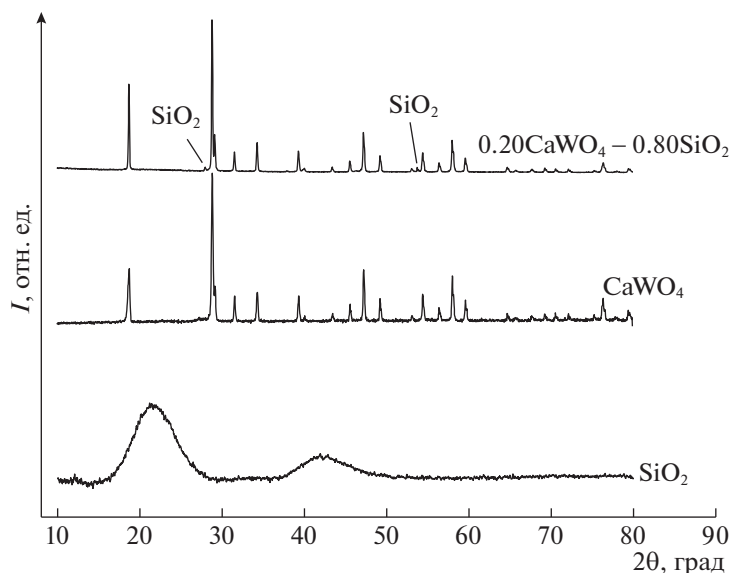


Рис. 1. Рентгенограммы композита $0.20\text{CaWO}_4-0.80\text{SiO}_2$ и исходных компонентов.

$\text{CuK}\alpha$ -излучением. Полученные рентгенограммы были обработаны с помощью FullProf Suite с точностью определения 5%.

Композиты $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$, где x – мольная доля SiO_2 , были получены механическим смешением порошков CaWO_4 и SiO_2 . В качестве дисперсной добавки использовали наноксид кремния высокой чистоты (коммерческое название Aerosil-300, компания Degussa) с содержанием SiO_2 99.9%. По данным производителя [13], удельная площадь поверхности нанопорошка составляет $300 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер частиц – 7 нм. Предварительно перетертые смеси CaWO_4 и SiO_2 прессовали в брикеты диаметром 10 мм и толщиной 2 мм под давлением $640 \text{ кг}/\text{см}^2$, затем спекали в течение 10 ч при 1000°C . Относительную плотность брикетов определяли по геометрическим параметрам и массе. Относительная плотность варьировалась в пределах 70–90% в зависимости от содержания SiO_2 . Пористые Pt-электроды наносили на торцевую поверхность брикетов, используя суспензию платиновой черни в органическом растворителе, и отжигали при 1000°C в течение 6 ч.

Экспериментальные методики

Электропроводность композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$, где $x = 0-0.8$, была измерена методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Immittance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в

диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур $700-900^\circ\text{C}$.

Зависимость проводимости от активности кислорода измеряли в изотермических условиях в интервале $a_{\text{O}_2} = 10^{-5}-0.21$. Активность кислорода устанавливали и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Сумму ионных чисел переноса композитов определяли методом ЭДС в ячейке:

$$a'_{\text{O}_2}(\text{Pt})|(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2|(\text{Pt})a''_{\text{O}_2}, \quad (1)$$

TГ- и ДСК-измерения проводили с использованием устройства STA 409 PC Luxx (NETZSCH).

Исследования морфологии и элементного состава сколов брикетов композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии в совокупности с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА) на электронном микроскопе AURIGA Cross Beam (Carl Zeiss NTS).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты РФА- и ДСК-исследований композитов

На рис. 1 представлены рентгенограммы композита $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ и исходных компонентов.

Рентгенограмма SiO_2 представлена аморфным гало с главным максимумом при $2\theta = 22.0^\circ$, который является характерным для аморфного SiO_2 (PDF-2 № 29-0085). На рентгенограмме композита $0.20\text{CaWO}_4-0.80\text{SiO}_2$ имеются все рефлексы

CaWO_4 (PDF-2 № 72-0257), а также два небольших пика интенсивностью менее 3%, которые принадлежат кварцу (PDF-2 № 83-540). Это свидетельствует о том, что в ходе приготовления композита при отжиге при 1000°C происходит частичная кристаллизация аморфного SiO_2 . Авторы [14], исследовавшие кристаллизацию аморфного оксида кремния при нагревании, установили, что кристалличность образца, отожженного в течение 2 ч при 1000°C и рассчитанная с помощью программы XRD Crystallinity, составляет 17%; полная кристаллизация происходит лишь при 1280°C . Таким образом, состояние SiO_2 в композите можно определить как “аморфный, частично закристаллизованный”.

Рефлексов посторонних фаз не обнаружено, что указывает на отсутствие взаимодействия между компонентами композита SiO_2 и CaWO_4 .

Методом ДСК не зафиксировано тепловых эффектов во всей области исследуемых температур ($20\text{--}1100^\circ\text{C}$). Это подтверждает отсутствие химического взаимодействия между компонентами композита в исследуемом температурном интервале. ТГ-анализ показал незначительное снижение веса (0.22%) образца композита, связанное с удалением воды и углекислого газа.

Электропроводность и числа переноса композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$

Концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ в сравнении с $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$ и $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{V}_2\text{O}_5$ (данные работ [6] и [9]) представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что резкий скачок проводимости (на 1–2 порядка) происходит при введении небольшого количества дисперсной добавки (1–6%) независимо от величины и характера ее проводимости (SiO_2 – диэлектрик, WO_3 , V_2O_5 – полупроводники). Однако характер концентрационной зависимости проводимости существенно различается для композитов с добавкой полупроводника и диэлектрика.

Концентрационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ имеет вид кривой с максимумом, соответствующим 6 мол. % SiO_2 . Проводимость композита $0.94\text{CaWO}_4-0.06\text{SiO}_2$ более чем на порядок выше, чем у вольфрамата кальция. Проходя через максимум, проводимость композитов уменьшается с увеличением содержания диоксида кремния и приближается к значению, характерному для SiO_2 . Подобный тип концентрационной зависимости (кривая с максимумом) характерен для композитов “проводник–изолятор” [4, 15] и может быть интерпретирован в рамках перколяционной модели [16, 17]. Композитный эффект в системах CaWO_4-

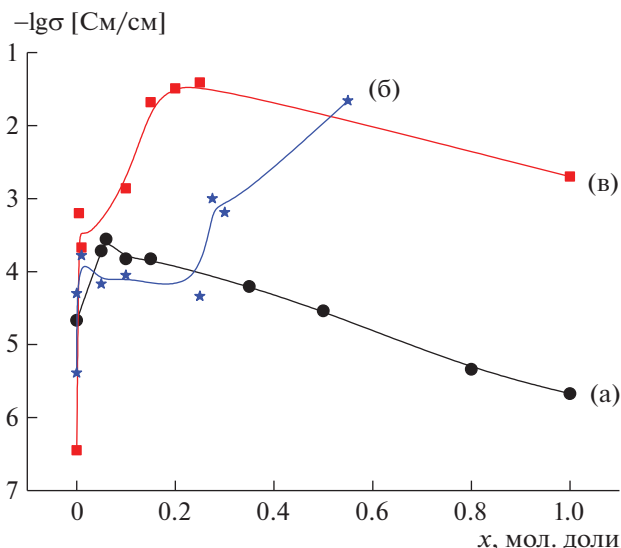


Рис. 2. Зависимости электропроводности композитов от мольной доли дисперсной добавки: а) $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ (800°C) (данные настоящей работы), б) $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$ (880°C) [6], в) $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{V}_2\text{O}_5$ (520°C) [9].

WO_3 , $\text{CaWO}_4-\text{V}_2\text{O}_5$ подробно рассмотрен и интерпретирован в работах [6–9, 18, 19]; авторы связывают его с образованием высокопроводящей кислород-ионной поверхностной неавтономной фазы на границе $\text{CaWO}_4|\text{WO}_3$ ($\text{CaWO}_4|\text{V}_2\text{O}_5$), и приводят экспериментальные доказательства ее существования.

Задачей настоящей работы является установление причин возникновения композитного эффекта в системе $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$ и интерпретация полученной концентрационной зависимости (рис. 2а).

Для этого, во-первых, было проведено исследование природы проводимости композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$, во-вторых, изучена морфология и элементный состав композитов методом СЭМ-ЭДА.

Для установления природы проводимости композитов исследована зависимость электропроводности от активности кислорода, рис. 3, и сумма ионных чисел переноса (метод ЭДС).

Как видно из рис. 3, проводимость композитов разных составов не зависит от активности кислорода. Сумма ионных чисел переноса (метод ЭДС) для композитов разного состава составляет 0.85–1.0. Эти результаты позволяют сделать вывод, что в композитах $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ доминирует ионный перенос. Поскольку матрица композита – CaWO_4 – является кислород-ионным проводником [19, 20], логично предположить, что и для композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ характерна кислород-ионная проводимость.

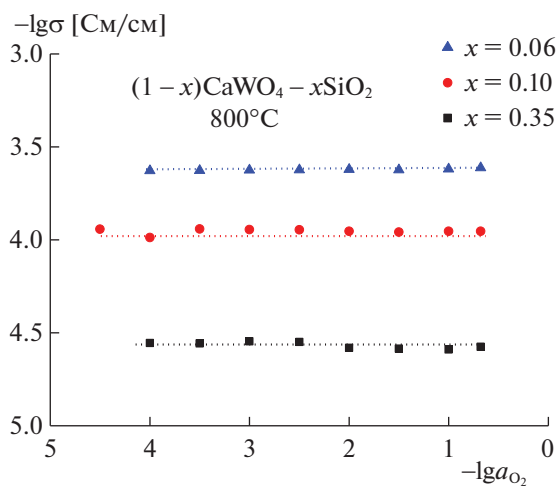


Рис. 3. Зависимости проводимости от активности кислорода для композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ при температуре 800°C .

Исследование морфологии и элементного состава композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ методом СЭМ-ЭДА

Методом СЭМ-ЭДА исследована морфология и элементный состав композитов с содержанием SiO_2 от 5 до 80 мол. %. СЭМ-изображение скола брикета композита $0.80\text{CaWO}_4-0.20\text{SiO}_2$ представлено на рис. 4.

Согласно результатам СЭМ, средние размеры зерен CaWO_4 и SiO_2 составляет 2 мкм и 80 нм соответственно. Размер зерен SiO_2 в композите приблизительно в 10 раз выше исходного (7 нм) в

результате спекания. Следует отметить, что на СЭМ-изображении композитов, содержащих менее 6 мол. % SiO_2 , отчетливо видны лишь крупные зерна CaWO_4 , а частицы SiO_2 визуальнo отсутствуют. Однако ЭДА регистрирует небольшое количество Si на поверхности CaWO_4 (0.5 ат. %). На СЭМ-изображениях композитов с $x > 0.06$ видны оба компонента: крупные зерна вольфрамата кальция и мелкие частицы кремнезема (рис. 4). ЭДА также регистрирует небольшое количество Si на поверхности CaWO_4 (3–4 ат. %).

Похожую картину наблюдали авторы [21] при изучении морфологии композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{WO}_3$. При низком содержании оксида вольфрама в композите его зерна на СЭМ-изображении отсутствовали, однако поверхность зерен вольфрамата кальция была обогащена вольфрамом. Как упоминалось выше, этот факт объясняется распространением WO_3 по поверхности границ зерен CaWO_4 с образованием поверхностной неавтономной фазы [6–8]. Однако распространение SiO_2 по поверхности зерен CaWO_4 представляется маловероятным. Кремнезем имеет высокую поверхностную энергию ($\gamma = 68 \text{ Дж/м}^2$ [22]), и поэтому не склонен к распространению по поверхности других твердых веществ. Наоборот, нано- SiO_2 является отличным адсорбентом и используется в качестве подложки для нанесения катализаторов, люминофоров и т.д. [23–25]. Наконец, прямое доказательство адсорбции CaWO_4 на поверхности аморфного SiO_2 было получено авторами [26], получившими золь-гель-методом композит $\text{CaWO}_4-\text{SiO}_2$ со структурой ядро-обо-

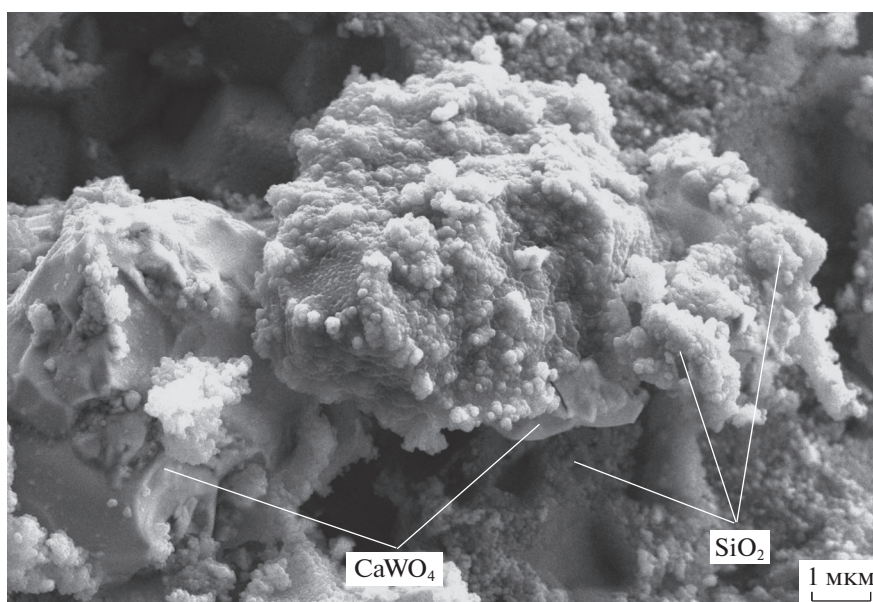


Рис. 4. СЭМ-изображение скола брикета $0.80\text{CaWO}_4-0.20\text{SiO}_2$.

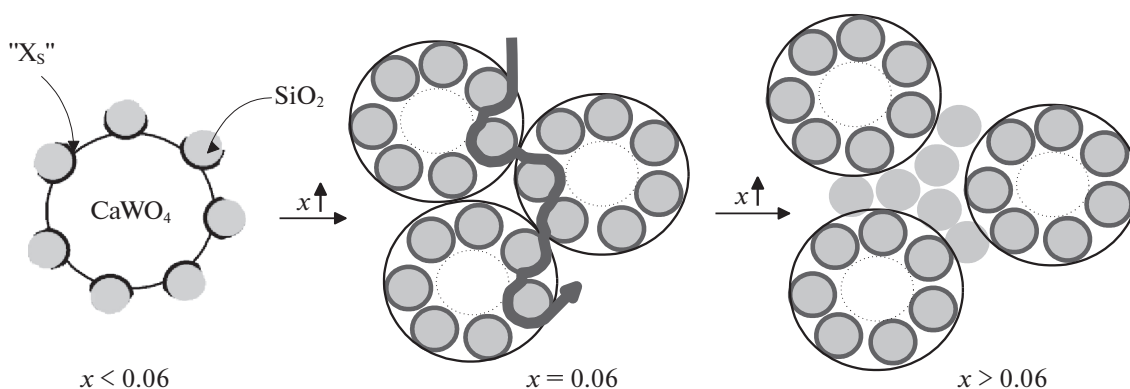


Рис. 5. Схема процессов, происходящих при увеличении содержания SiO_2 в композите $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$.

лочка. ТЭМ-исследование подтвердило, что композит, отожженный при 800°C , состоит из аморфных зерен SiO_2 размером 500 нм (ядро), покрытых слоем кристаллического вольфрамата кальция (оболочка) толщиной 50 нм [26].

Хотя значения поверхностных энергий (γ) для большинства сложных оксидов, в том числе CaWO_4 , неизвестны, можно с высокой степенью вероятности предположить, что $\gamma(\text{CaWO}_4) < \gamma(\text{SiO}_2)$, поэтому термодинамически выгодно покрывание зерен SiO_2 вольфраматом кальция. Движущей силой этого процесса является разность поверхностных (межфазных) энергий:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \gamma_{\text{CaWO}_4} \Delta S_{\text{CaWO}_4} + \gamma_{\text{SiO}_2/\text{CaWO}_4} \Delta S_{\text{SiO}_2/\text{CaWO}_4} - \gamma_{\text{SiO}_2} \Delta S_{\text{SiO}_2}, \quad (2)$$

где $\Delta G_{\text{пов}}$ – энергия Гиббса процесса покрывания, ΔS_{CaWO_4} , $\Delta S_{\text{SiO}_2/\text{CaWO}_4}$, ΔS_{SiO_2} – изменение соответствующих площадей поверхностей и межфазных границ в ходе поверхностного процесса.

Вероятно, что в ходе формирования композита при совместном отжиге CaWO_4 и SiO_2 , вольфрамат кальция распространяется по поверхности зерен оксида кремния, в результате чего мелкие зерна наноксида кремния “поглощаются” зернами CaWO_4 , образуя специфический поверхностный слой. Эта гипотеза объясняет отсутствие зерен SiO_2 в композитах с $x < 6\%$ и наличие небольшого количества кремния на поверхности зерен CaWO_4 в композитах.

Формирование и структура композитов $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$

Схема процессов, происходящих при последовательном увеличении содержания дисперсной добавки в композите $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$, представлена на рис. 5.

В процессе формирования композита при отжиге смеси исходных веществ зерна SiO_2 внедря-

ются в приповерхностную область зерен CaWO_4 , образуются межфазные границы $\text{CaWO}_4|\text{SiO}_2$, площадь которых растет с увеличением содержания кремнезема. Структура и свойства межфазной границы $\text{CaWO}_4|\text{SiO}_2$ пока не исследованы: возможно, в месте контакта CaWO_4 и SiO_2 образуется аморфизированный слой с высокой подвижностью компонентов или поверхностная неавтомная фаза. Однако на сегодняшний день не вызывает сомнения тот факт, что высокая ионная проводимость композитов связана с повышенными транспортными свойствами межфазных границ [27, 28], которые можно рассматривать как тонкие проводящие пленки.

С увеличением содержания SiO_2 в композите и соответственно с ростом площади межфазных границ $\text{CaWO}_4|\text{SiO}_2$ растет и проводимость композита (рис. 2а). При определенном содержании SiO_2 ($x = x_{\text{max}}$) внутренняя поверхность зерен вольфрамата кальция полностью заполняется мелкими зернами SiO_2 , в результате возникает связно-дисперсная система с высокой ионной проводимостью (матрично-распределенная система [27]), в которой пленка межфазных границ “ X_S ” играет роль связной матрицы. Композит с такой структурой обладает максимальной проводимостью. Для композита $(1-x)\text{CaWO}_4-x\text{SiO}_2$ $x_{\text{max}} = 0.06$ (рис. 2а). При дальнейшем увеличении содержания оксида кремния в композите ($x > 0.06$) диэлектрик SiO_2 создает промежуточные слои между зернами CaWO_4 (см. рис. 4), в результате чего связная высокопроводящая пленка разрывается зернами диэлектрической фазы, и, как следствие, проводимость уменьшается.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили, что небольшое количество высокодисперсной добавки диэлектрика SiO_2 увеличивает ионную проводимость композитов на основе вольфрамата кальция более чем на порядок, так же как и введение добавок-полупроводников

(WO_3 , V_2O_5). Тем самым подтверждается универсальность “композитного эффекта”, проявление которого зависит, по-видимому, не столько от физико-химической природы гетерогенной добавки, сколько от степени ее дисперсности.

Авторы выражают искреннюю благодарность К.Г. Беловой за проведение ТГ–ДСК-исследований.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FEUZ-2020-0052, с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maier J.* // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-E].
2. *Gregori G., Merkle R., Maier J.* // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 89. P. 252. [https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.009].
3. *Agrawal R.C., Gupta R.K.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 1131. [https://doi.org/10.1023/A:1004598902146].
4. *Uvarov N.F.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 367. https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4
5. *Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 11. P. 1013.
6. *Пестерева Н.Н.* Процессы переноса вдоль границы раздела фаз $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ и физико-химические свойства композитов: Дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2017.
7. *Neiman, A.Y., Uvarov N.F., Pestereva N.N.* // Solid State Ionics. 2007. V. 177. P. 3361. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.006
8. *Пестерева Н.Н., Жукова А.Ю., Нейман А.Я.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 11. С. 1379.
9. *Партин Г.С., Пестерева Н.Н., Корона Д.В. и др.* // Там же. 2015. Т. 51. № 10. С. 1071. https://doi.org/10.7868/S0424857015100102
10. *Knosinger H., Taglauer E.* // Catalysis. 1993. V. 10. P. 1.
11. *Sawada S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1956. V. 11. P. 1237.
12. *Kofstad P.* Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. New York: Wiley-Interscience, 1972. P. 382.
13. Technical Bulletin Fine Particles N 11: Basic Characteristics of AEROSILR Fumed Silica, 4th ed. (Evonik, Essen, Germany, 2003).
14. *Ильвес В.Г., Зуев М.Г., Соковнин С.Ю. и др.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 12. С. 2439.
15. *Uvarov N.F.* // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 19. [https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.011].
16. *Kirkpatrick S.* // Rev. Mod. Phys. 1973 V. 45. P. 574.
17. *McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham R.E.* // Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 2187. [https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x].
18. *Neiman A.Ya.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 75. P. 1945.
19. *Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Шарафутдинов А.Р. и др.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 6. С. 680.
20. *Коньшева Е.Ю., Нейман А.Я.* // Там же. 2002. Т. 38. № 3. С. 419.
21. *Нейман А.Я., Tsipis E.V., Колосов В.Ю. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 10. С. 68. https://doi.org/10.1134/S1027451011100156
22. *Wong P.L., Li X.M., Guo F.* // Evidence of Lubricant Slip on Steel Surface in EHL Contact. 2013. V. 61. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.12.009
23. *Zhuravlev L.T.* // Colloids Surf. A. Elsevier. 2000. V. 173. P. 1.
24. *Yu L., Shi Y., Zhao Z. и др.* // Catal. Commun. 2011. V. 12. P. 616. [https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.012].
25. *Lisichkin G.V.* Modified silicas in sorption, catalysis and chromatography. Moscow: “Chemistry”, 1986. 248 p.
26. *Jia P.Y., Liu X.M., Li G.Z. и др.* // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 734.
27. *Uvarov N.F.* // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 1267. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00585-3
28. *Knauth P.* // J. Electroceram. 2000. V. 5. P. 111. https://doi.org/10.1023/A:1009906101421