

тивность применения а-С:Н и а-С пленок как электродного материала в процессах окисления-восстановления. Представляет интерес более детальное исследование природы Ох-Red процессов на таких пленках.

**РЕЗЮМЕ.** Наведено результати досліджень корозійної стійкості і електрохімічної поведінки плівок аморфного вуглецю а-С і а-С:Н. Визначено кінетичні параметри зовнішньо-

сферної реакції в системі  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  і показано, що вони залежать від умов синтезу плівок та матеріалу підкладки.

**SUMMARY.** The results of study of corrosion stability and of electrochemical behavior of a-C and a-C:H films are presented. The kinetic parameters of outospheric redox reactions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  are defined. It was established that electrochemical behavior depends on synthesis conditions of films.

1. Плєсков Ю.В. // Успехи химии. -1999. -68. -С. 416.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 21.02.2002

УДК 621.315.592:54-185

**О. И. Вьюнов**

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ПОЗИСТОРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

Представлены результаты исследований окислительно-восстановительных реакций при синтезе ПТКС твердых растворов на основе титаната бария с использованием методов рентгеновского анализа, электронной микроскопии, спектроскопических методов.

Твердые растворы на основе титаната бария, в которых наблюдается положительный температурный коэффициент сопротивления (ПТКС), являются объектом активных исследований. Большое внимание уделяется определению типов твердых растворов, механизмов и условий образования ПТКС материалов. В формировании ПТКС свойств при спекании на воздухе важную роль играют процессы окисления границ зерен при охлаждении. Исследовать эти процессы, связанные с изменением химического состава границ зерен легированного титаната бария, прямыми методами сложно, поскольку уровень легирования составляет доли процента и, кроме того, окисление обычно затрагивает только приповерхностные слои зерен.

Поэтому целью данной работы было моделирование процессов окисления границ зерен позисторных материалов на основе титаната бария, легированного иттрием на основании изучения экспериментальных данных окислительно-восстановительных процессов, протекающих в широком диапазоне парциальных давлений кислорода.

При выполнении данной работы использовались методы рентгеноструктурного и количественного рентгеновского анализа с использованием программы полнопрофильного анализа (FullProf), электронной микроскопии, энергодис-

персионной рентгеновской спектроскопии (EDXS), микродифракционной электронографии (SAED), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), проводились электрофизические измерения.

Для выполнения поставленной цели использовали тот факт, что концентрационный предел растворимости добавки редкоземельного элемента в титанате бария расширяется с увеличением температуры и понижением парциального давления кислорода, что снижает требования к чувствительности методов исследования. Ранее нами было показано, что концентрационная область полупроводниковых свойств наиболее широкая при использовании добавки иттрия. Поэтому для исследования были выбраны образцы, образующиеся при спекании смесей  $(1-x)\text{BaO} + x/2\text{Y}_2\text{O}_3 + 1.02\text{TiO}_2$ , где  $x=0-0.04$ ; дополнительные термообработки проводили для образцов с  $x=0.005$  (I); 0.0125 (II); 0.02 (III) (рис. 1).

Спекание проводили при температуре 1360 °С, парциальном давлении кислорода  $2 \cdot 10^4$  Па (атмосфера воздуха); восстановительную термообработку — при температуре 1450 °С, парциальном давлении кислорода  $2 \cdot 10^3$  Па (вакуум); а последующую окислительную термообработку — при  $T=1150$  °С в атмосфере воздуха, время термообработок 20 ч.

После спекания на воздухе образцы системы

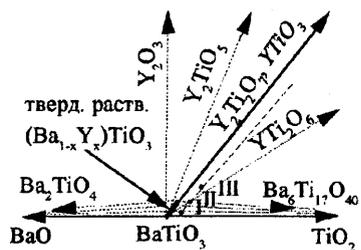


Рис. 1. Положение исследуемых образцов системы  $(1-x)\text{BaO} + x/2\text{Y}_2\text{O}_3 + 1.02\text{TiO}_2$  на фазовой диаграмме:  $x=0.01$  (I);  $0.025$  (II);  $0.04$  (III).

$(1-x)\text{BaO} + x/2\text{Y}_2\text{O}_3 + 1.02\text{TiO}_2$  ( $x < 0.006$ ) представляют собой твердый раствор  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ , содержащий следовые количества  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ . При  $x > 0.006$  в образцах дополнительно образуется фаза  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , образование фазы  $\text{YTi}_2\text{O}_6$  не наблюдали. EDXS подтвердил, что соотношение иттрия к титану в дополнительной фазе  $[\text{Y}]/[\text{Ti}] \sim 1$ , а SAED показал, что фаза имеет структуру пирохлора. Количественный рентгенофазовый анализ на основе полнопрофильного метода с использованием структурных данных для  $\text{BaTiO}_3$  [1],  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [2] и  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  [3] показал, что количество фазы пирохлора, образующегося при  $x > 0.006$ , пропорционально количеству введенного оксида иттрия. Присутствие дополнительной фазы  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  может объяснить известные в литературе аномалии на зависимостях комплексного импеданса [4]. Методами EDXS и полнопрофильного анализа установлено, что в исследуемых твердых растворах  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$  соотношение  $[\text{Ba} + \text{Y}]/[\text{Ti}] < 1$ .

Образцы составов I и II, спеченные на воздухе, после восстановительной термообработки в вакууме не содержат фазу  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (см. рис. 2, кривая 1), поскольку, как показал количественный рентгенофазовый анализ, концентрационный предел существования твердого раствора  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$  расширяется до  $x=0.04$ . Установлено, что восстановление приводит к увеличению соотношения  $[\text{Ba} + \text{Y}]/[\text{Ti}]$  в твердых растворах, что, видимо, можно связать с появлением вакансий титана, образование которых термодинамически выгодно при высоких температурах [5]. При восстановлении наблюдали также появление пиков, которые, по данным авторов [6], можно отнести к образованию фазы  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , хотя параметры ячейки наблюдаемой фазы несколько больше по сравнению с литературными данными [7].

Последующая окислительная термообработка в атмосфере воздуха приводит к образованию

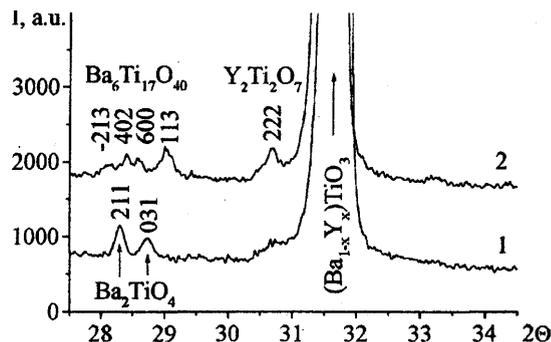
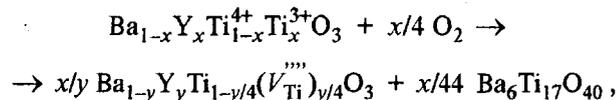


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образца состава II, спеченного в атмосфере воздуха, после восстановительной (1) и последующей окислительной термообработки (2).

равновесного состояния смеси, состав которой отвечает положению на фазовой диаграмме, т. е. содержит фазы  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (состав и структура которых подтверждены EDXS и SAED соответственно) и твердый раствор  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$  (рис. 2, кривая 2), что свидетельствует об обратимости реакций восстановления и окисления. В смеси наблюдали ЭПР центры с  $g=1.997$ , которые можно связать с образованием катионных вакансий. При окислении заселенность позиций бария по отношению к заселенности позиций титана уменьшается.

На основе полученных экспериментальных результатов можно предположить, что восстановление легированного иттрием титаната бария с избытком титана приводит к образованию твердого раствора с высоким содержанием иттрия, а окисление твердого раствора — к выделению фазы  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ . Окисление проходит с изменением соотношения катионов в подрешетках твердого раствора на основе титаната бария, что позволяет записать уравнение реакции в виде:



где  $y = x/(1-3/22x)$ .

Окисление идет с увеличением концентрации иттрия в объеме зерен (поскольку  $y = x/(13/22x) \sim x(1-3/22x) > x$ ), поэтому выше определенного значения  $y$  сопровождается выделением фазы  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

**РЕЗЮМЕ.** Представлено результати досліджень окиснювально-відновних реакцій при синтезі ПТКО твердих розчинів на основі титанату барію з використанням методів рентгенівського аналізу, електронної мікроскопії, спектроскопічних методів.

SUMMARY. The results of the X-ray analysis, electronic microscopy, spectroscopy investigation of redox reactions, which occurred during the synthesis of PTCR solid solutions based on barium titanate, were presented in work.

1. Evans H.T. // Acta Cryst. -1961. -14. -P. 1019—1026.
2. Kato M., Kubo T. // J. Chem. Soc. Jpn. -1967. -70, № 6. -P. 840—843.
3. Hofmeister W., Tillmanns E., Baur W.H. // Acta Cryst. -1984. -C40. -P. 1510—1512.

4. Jung-Kun Lee, Kun-Sun Hong. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -84, № 8. -P. 1745—1749.
5. Lewis G.V., Catlow C.R.A. // J. Phys. Chem. Solids. -1986. -47, № 1. -P. 89—97.
6. Костикова Г.П., Костиков Ю.П. Химические процессы при легировании оксидов. -С-Петербург: Изд-во С-Петербургского университета, 1997.
7. Gunter J.R., Jameson G.B. // Acta Crystallogr. -1984. -C40. -P. 207—210.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 22.02.2002

УДК 541.135.5 : 661.876.18

И. С. Макеева, Н. Д. Иванова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Исследованы тонкие пленки нестехиометрических оксидно-гидроксидных соединений хрома в качестве катодных материалов химических источников тока. Установлено, что обратимость электрохимических процессов разряда-заряда, емкость системы возрастают с увеличением нестехиометричности соединений, показателем которой может служить ионная составляющая проводимости.

В тонкопленочных электродах для химических источников тока (ХИТ) разрядно-зарядные процессы происходят за короткие промежутки времени, так как диффузия внедряемого лития либо протона осуществляется на короткое расстояние. Реакция внедрения лития или протона в идеальном случае должна быть максимально обратимой. При разряде ионы лития или протоны внедряются в кристаллическую решетку окислителя, а при заряде выходят из нее и переходят в электролит.

Существенную роль в выборе соединения в качестве электродного материала ХИТ играет скорость диффузии лития или протона в этом соединении: чем больше скорость диффузии, тем легче протекают процессы разряда-заряда в

системе. С этой точки зрения несомненный интерес представляют оксидные соединения нестехиометрического состава. Такое соединение, как  $\text{CrO}_2$ , является перспективным электродным материалом, если состав его отличается от стехиометрического [1, 2].

Исследовали оксидные соединения хрома с различной степенью отклонения их состава от стехиометрического.

Обратимость процесса [3] зависит от состава образца: степень обратимости возрастает с ростом отклонения состава соединения от стехиометрического (таблица). Исследованные образцы располагаются в последовательности: 1>2>3>4, как в катодном, так и анодном циклах.

Увеличение ионной проводимости способст-

Зависимость обратимости ( $i_2/i_1$ ) процессов восстановления-окисления оксидно-гидроксидных соединений хрома от их состава и вклада ионной составляющей

Образец	Общее содержание металла в образце	ОН-группы	Вода	Кислород	Вклад ионной составляющей в проводимость, $\delta_n$	$i_2/i_1$	
						Катодная область	Анодная область
						%	
1	70.0	6.0	5.0	19.0	11.3	1.12	0.96
2	73.0	5.0	4.5	17.5	11.5	1.06	0.93
3	82.0	4.5	4.0	9.5	10.7	1.05	0.92
4	89.0	2.0	2.0	7.0	10.2	1.03	0.89

© И. С. Макеева, Н. Д. Иванова, 2002