

**З. А. Михайловская¹, Е. С. Буянова²,
С. А. Петрова², Р. Г. Захаров²**

¹Уральский федеральный университет, 620083,
Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
E-mail: zozoikina@mail.ru

²Институт металлургии УрО РАН, 620016,
Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.
E-mail: danaus@mail.ru

Замещенные молибдаты висмута на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$: получение и свойства*

Работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и электропроводящих характеристик замещенных молибдатов висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ содержащих в структуре уникальные для твердых оксидов колонки $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ и проявляющих одномерную кислород-ионную проводимость. В качестве допантов были выбраны металлы IIA подгруппы (Mg, Ca, Sr, Ba) и металлы триады железа (Co, Fe, Ni). Для аттестации продуктов синтеза применялись методы рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, проводились высокотемпературные исследования порошков и керамики сложных оксидов. Электропроводящие свойства были исследованы методом импедансной спектроскопии.

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 12-03-00464, 12-03-31119, Минобрнауки России (соглашение № 14.132.21.1455) и поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

© Михайловская З. А., Буянова Е. С., Петрова С. А., Захаров Р. Г., 2014

Введение

Сложные оксиды на основе Bi_2O_3 проявляют кислородно-ионную и смешанную проводимость в средней области температур (300–700 °С), сегнетоэлектрические и магнитные эффекты, каталитическую активность. Висмутсодержащие соединения кристаллизуются в различных типах структур, например флюоритоподобных на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [1], перовскитоподоб-

ных слоистых семейства VIMEVOX [2], фаз на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, содержащих колонки $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$ [3] и многих других. Колончатый тип особенно интересен, т. к. представляет широкие возможности для целенаправленного допирования, и наименее изучен. Структура этих уникальных, не имеющих аналогов среди других сложных оксидов висмута соединений содержит

колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]^{8n+}$, направленные параллельно оси y , тетраэдры MoO_4 , расположенные слоями параллельно плоскостям (100) и (001) и изолированные атомы Bi, также находящиеся в слоях между тетраэдрами [4, 5]. Было установлено, что она обеспечивает эффективный ионный транспорт вдоль кристаллохимического направления распространения колончатых фрагментов (оси y). Данные соединения обладают кислородно-ионной проводимостью, причем по значениям электропроводности они могут конкурировать с BIMEVOX и YSZ

Экспериментальная часть

Твердые растворы составов $\text{Bi}_{13-y}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm 6}$ и $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm 6}$, где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ и металлы ПА подгруппы: Mg, Ca, Sr, Ba; $x \leq 1$, $\Delta x = 0.2$, синтезировали по стандартной керамической технологии в интервале температур 773–1123 К с шагом 50 К. В качестве исходных компонентов использовали оксиды и карбонаты металлов (квалификации ос. ч). Исходные вещества смешивались в стехиометрическом соотношении, подвергались гомогенизации и брикетированию. После промежуточных стадий синтеза образцы закаливались, на конечной стадии синтеза были охлаждены вместе с печью.

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов устанавливали рентгенографически (дифрактометр D8 ADVANCE Bruker). Для расчета параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры использовали программные пакеты: FPeaK, Celref, FullProf [7].

Характеристики порошков определяли при помощи лазерной диф-

[6], а значит, являются альтернативным электролитическим материалом для газоразрядных мембран, сепараторов, сенсоров и топливных элементов. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению проводящих характеристик замещенных в подрешетку молибдена или висмута сложных оксидов с колончатой структурой общей формулы, $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_{5-x}\text{Me}'_x\text{O}_{34\pm 6}$, где $\text{Me}, \text{Me}' - 2-, 3\text{-зарядные металлы}$. В данной работе в качестве замещающих металлов были выбраны металлы ПА подгруппы (Mg, Ca, Sr, Ba) и металлы триады железа (Co, Fe, Ni).

ракции (SALD-7101 Shimadzu), денситометрического анализа, атомно-эмиссионного анализа (спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Thermo Scientific), методом электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6390LA). Дифференциальный термический анализ проведен с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx Netzsch. Плотность спекания брикетированных образцов рассчитывали по результатам измерения пикнометрической и объемной плотностей керамики. Процесс спекания контролировали путем dilatометрических измерений. Dilатометрические исследования керамики проводили на dilatометре DIL 402C Netzsch. Объемную плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Электропроводность образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elns Z-3000) в интервале температур 1123–523 К.

Результаты и обсуждение

Серии твердых растворов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ и металлы ПА подгруппы: $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $x \leq 1$, $\Delta x = 0.2$, синтезированы по стандартной керамической технологии. По результатам РФА установлены границы областей гомогенности для всех исследованных серий и различных допантов: для Co при $x, y \leq 0.2$; для Fe $y \leq 0.1$, $x \leq 0.4$; для Ni $x < 0.1$, $y < 0.1$; для щелочноземельных металлов $x < 0.1$, $y < 0.6$. Образование твердых растворов во всех случаях обеспечивается близостью радиусов ионов в соответствующей замещаемому иону координации и устойчивостью указанного координационного окружения. Так, эффективное замещение в подрешетке молибдена возможно в случае устойчивого тетраэдрического окружения, а замещение изолированного иона висмута – в случае стабильной координации с координационным числом к. ч. = 8 у допирующего иона. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена структура $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$. Отметим, что при малых концентрациях допанта выявлено триклинное искажение, свойственное матричному соединению.

В рамках установленных областей гомогенности наблюдается линейное изменение параметров элементарной ячейки. В качестве примера в табл. 1 приведены данные для образцов, допированных железом.

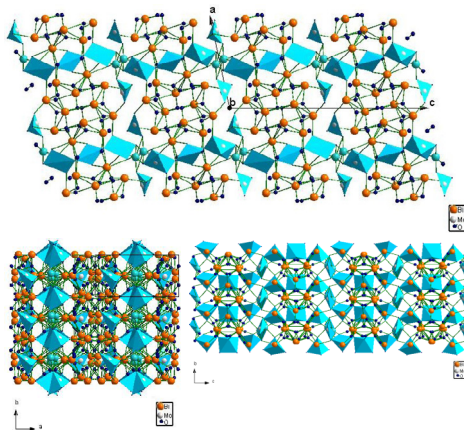


Рис. 1. Структура $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$; проекции по основным плоскостям

Элементный состав твердых растворов, установленный при помощи атомно-эмиссионного анализа, соответствует номинальному соотношению, заложенному при синтезе. Денситометрический анализ показал соответствие пикнометрической плотности рентге-

Таблица 1

Пример изменения параметров элементарной ячейки для Fe-допированных молибдатов висмута

Сложный оксид	a , Å	b , Å	c , Å	β , в градусах
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	11.790	5.801	24.706	102.80
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_{4.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{20\pm\delta}$	11.785	5.802	24.731	102.75
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{20\pm\delta}$	11.780	5.802	24.770	102.98
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{20\pm\delta}$	11.775	5.802	24.786	102.86
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{20\pm\delta}$	11.774	5.801	24.805	102.86
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{20\pm\delta}$	11.772	5.801	24.812	102.67

нографической в пределах погрешности. Размер частиц полученных порошков варьируется в пределах 1–10 мкм.

Для оценки термической устойчивости образцов проведены высокотемпературные термические исследования (дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещенная с термогравиметрией). В диапазоне температур 420–1120 К для всех исследованных составов эффектов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов и процессов разложения сложных оксидов в исследуемом температурном интервале на воздухе. Однако исследования с применением высокотемпературного рентгенофазового анализа показали немонотонное изменение параметров элементарной ячейки в случае молибдатов висмута, замещенных металлами ПА группы.

Поверхность спеченных брикетов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 приведены снимки поверхности брикета и порошка допированного молибдата висмута. Из рисунка видно, что в ходе спекания наблюдается рост зерен

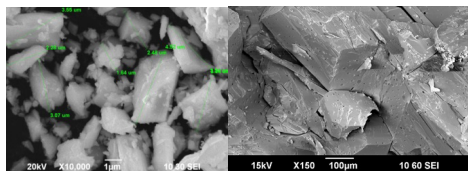


Рис. 2. РЭМ-изображения порошка и брикета $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$

относительно размеров частиц порошка. В общем случае при использовании однофазных порошков происходит формирование плотных керамических брикетов с пористостью менее 5 %, что доказано гидростатическими измерениями. Дилатометрические исследования

спеченной керамики позволили оценить КТР, равный $14\text{--}16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что является характерным показателем для электролитической керамики.

Электропроводность твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 523–1123 К. Измерения проводились двухконтактным методом с платиновыми электродами на предварительно подготовленных спеченных брикетах. Эквивалентную схему ячейки, соответствующей протеканию процессов в определенном температурном интервале, подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.). Установлено, что форма зависимости мнимой части комплексного сопротивления от действительной меняется при изменении температуры. При относительно низких температурах на годографе виден ассиметричный полукруг. Далее кривая импеданса через минимум плавно переходит в прямую, наклоненную под углом, близким к 45° . Для низкотемпературной области схема ячейки представляет последовательное соединение сопротивлений R1, R2 с параллельно присоединенными элементами CPE1, CPE2, характеризующее материал электролита; и закрытый диффузионный элемент Варбурга W1. Сопротивление R1 и элемент CPE1 в параллельном соединении при этом отвечает объемной проводимости образца, соединение R2 и CPE2 соответствует зернограничному сопротивлению зерен (а их сумма – общему сопротивлению). Таким образом, проводимость поликристаллического образца при низких температурах рассчитывалась, исходя из значения $R1+R2$. Элемент Варбурга W_s описы-

вает протекание диффузии, которая является превалирующим фактором в данном интервале температур. Порядки величин «емкостей» CPE2 и CPE1 – 10^{-7} и 10^{-11} Ф позволяют приписать их к объемной и зернограничной проводимости соответственно [8].

При повышении температуры процессы диффузии и адсорбции кислорода на электродах существенно облегчаются, и из схемы уходит элемент Варбурга. Как и при низких температурах, общее сопротивление будет характеризоваться суммой R1 и R2.

Рассчитанные из импедансных измерений величины общей электропроводности представлены в виде графиков температурной зависимости проводимости избранных составов и таблиц с электрофизическими характеристиками (рис. 3. и табл. 2).

Общий вид температурных зависимостей электропроводности от температуры (рис. 3) для изучаемых сложных оксидов является типичным для ионных проводников. На зависимостях $\lg(\sigma) - 103/T$ большинства исследованных соединений отсутствуют явные

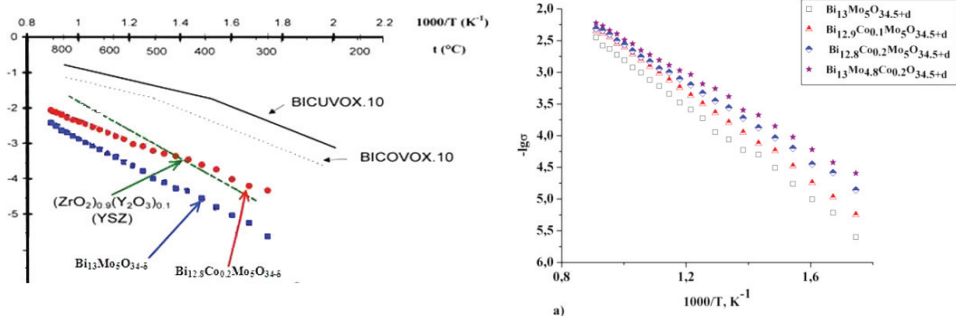


Рис. 3. Примеры температурных зависимостей проводимости для твердых растворов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$

Таблица 2

Электропроводящие характеристики избранных составов замещенных молибдатов висмута

Состав сложного оксида	$\lg \sigma_{700^\circ} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lg \sigma_{350^\circ} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{ эВ}$
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.92	-5.00	0.73
$\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.81	-4.88	0.71
$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.20	-4.30	0.71
$\text{Bi}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{OO}_{20\pm\delta}$	-2.25	-4.29	0.71
$\text{Bi}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.35	-4.28	0.67
$\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-3.13	-6.34	0.89
$\text{Bi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.24	-3.87	0.52
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_{4.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.23	-3.74	0.51
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Fe}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.18	-3.50	0.5
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.74	-5.12	0.75
$\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Fe}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$	-2.42	-5.13	0.7

перегибы или существенные изломы прямолинейных участков, что подтверждает отсутствие фазовых переходов и согласуется с высокотемпературными дилатометрическими и термогравиметрическими исследованиями.

В общем случае при допировании наблюдается повышение значений удельной электропроводности относительно недопированного $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Для рядов твердых растворов концентрационные зависимости электропроводности имеют немонотонный характер.

Максимальные значения электропроводности получены для сложных оксидов составов $\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]$

$\text{Mo}_{4.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{20\pm\delta}$, $\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Fe}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{0.8}\text{Me}_{0.2}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{20\pm\delta}$ (Me – металл ПА группы) (табл. 2).

Исходя из достаточно высоких значений электропроводности замещенных молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Благодаря малой пористости, отсутствию фазовых переходов и средним значениям коэффициента термического расширения данные электролиты могут быть рекомендованы как материалы мембран для электрохимических устройств.

1. Boivin J. C. *Int. J. Inorgan. Matt.*, 2001, 3, 1261.
2. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. *Solid State Ionics*, 1990, 40–41, 934.
3. Fonseca F. C., Steil M. C., Vannier R. N. *Solid State Ionics*, 2001, 140, 161.
4. Enjalbert R., Hasselmann G., Galy J. J. *Solid State Chem.*, 1997, 131, 236.
5. Vannier R. N., Mairesse G., Abraham F., Nowogrocki G. *J. Solid State Chem.*, 1996, 122, 394.
6. Vannier R. N., Danzé S., Nowogrocki G. *Solid State Ionics*, 2000, 136–137, 51.
7. Rodriguez-Carvajal J. *Physica B*, 1993, 192, 55.
8. Irvine J. T. S., Sinclair D. C. *West A. R. Advanc. Mater.*, 1990, 2, 132.



**Z. A. Mikhaylovskaya¹, E. S. Buyanova²,
S. A. Petrova², R. G. Zaharov²**

¹ Ural Federal University,
51 Lenin street, 620083, Ekaterinburg.
E-mail: zozoikina@mail.ru

² Institute of Metallurgy UB RAS,
101 Amundsen str., 620016, Ekaterinburg.
E-mail: danaus@mail.ru

Substituted molybdates of bismuth on a basis of Bi13Mo5O34±δ: production and properties

The present work is devoted to the investigation of the methods of a synthesis and properties of the one of the most interesting one-dimensional oxygen-ion conductors,

the $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm 6}$ – based complex oxides. The general compositions of these bismuth molybdates are $\text{Bi}_{13-x}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-6r}$ and $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34-6r}$, with Me = Mg, Ca, Sr, Ba (IIA group) and Co, Fe, Ni (Fe triade). The samples have been synthesized using conventional ceramic technology. The powders and pellets of the bismuth molybdates were studied by X-Ray diffraction, scanning electron microscopy, laser dispersion, dilatometry, atom absorption and inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. Electrical conductivity has been studied using impedance spectroscopy method.