

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$

Л.В. Ермакова, Н.И. Лобачевская, В.Г. Бамбуров

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Tm}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ в области, богатой висмутом, синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ с флюоритоподобными тетрагональной и кубической структурами. Исследованы их транспортные свойства (температурные и концентрационные зависимости проводимости и энергии активации). Показано, что область с высокой проводимостью сдвигается в область низких температур. В среднетемпературном интервале 400–600 °С проводимость всех твердых растворов выше проводимости Bi_2O_3 .

Ключевые слова: оксид висмута, структура флюорита, ионная проводимость, твердый раствор.

Введение

Высокотемпературная модификация $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (730–825 °С) известна своей дефектной флюоритоподобной структурой, характеризующейся повышенной кислород-ионной проводимостью. Замещение в подрешетке висмута различными катионами [1] позволяет стабилизировать кубическую структуру и расширить температурную область её стабильности в широком температурном интервале вплоть до $T_{\text{комн}}$ с сохранением высоких значений электропроводности. Бинарные системы на основе оксида висмута исследованы достаточно подробно [1]. Известны системы на основе Bi_2O_3 с двойным замещением подрешетки висмута [2, 3]. При этом совокупная концентрация оксидов, необходимая для стабилизации высокотемпературной модификации оксида висмута, может быть заметно ниже, позволяя варьировать концентрацию и подвижность ионов кислорода и тем самым влиять на электропроводность получаемых твердых растворов.

В настоящей работе исследовано влияние двойного замещения Bi_2O_3 гетеровалентными катионами Tm^{3+} и Ta^{5+} на возможность стабилизации высокотемпературной модификации оксида висмута и электропроводность образующихся твердых растворов.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для синтеза твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ использовали оксид висмута Bi_2O_3 и оксид тантала Ta_2O_5 квалификации х.ч. и оксид тулия Tm_2O_3 марки $\text{TmO} - \text{Д}$.

Синтез твердых растворов тройной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Tm}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ проводили твердофазным методом при температурах 750–800 °С. Время синтеза составляло 20 ч. Контроль фазового состава осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D в режиме нагревания – охлаждения на воздухе со скоростью 10°/мин.

Образцы для измерения электропроводности готовили согласно методике, описанной в [4]. Плотность образцов определяли по данным гидростатического взвешивания в толуоле, её значение составляло 90–95 % от теоретического.

Электропроводность измеряли по методике, описанной в [4], на воздухе в режиме охлаждения в температурном интервале 750–400 °С. Энергию активации электропроводности рассчитывали по наклону зависимости $\lg \sigma$ от обратной температуры.

Результаты и обсуждение

Твердые растворы $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ получены при концентрациях замещающих катионов в следующих интервалах $0,025 \leq x \leq 0,7$ и $0,025 \leq y \leq 0,2$. В зависимости от их концентрации формируются твердые растворы с тетрагональной или кубической флюоритоподобной структурой. На рис. 1 показаны области существования флюоритоподобных β и δ твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$.

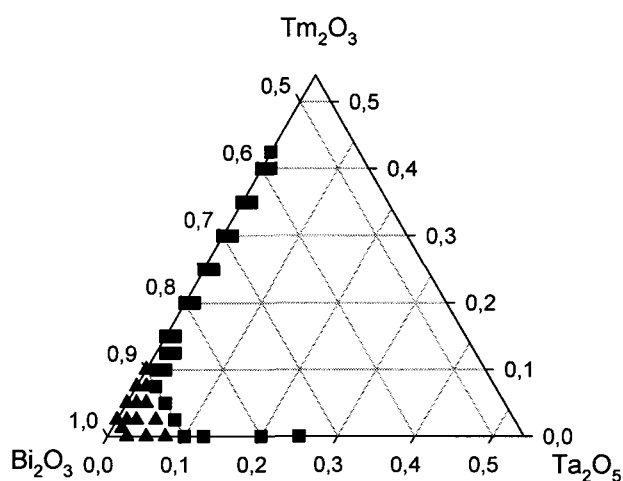


Рис. 1. Фрагмент изотермического сечения фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в области, богатой Bi_2O_3 , при $750\text{ }^\circ\text{C}$

δ -твердых растворов сужается и уже при $y = 0,3$ появляется вторая фаза на основе кубического танталата висмута Bi_3TaO_7 . Параметры флюоритоподобных твердых растворов закономерно уменьшаются с ростом концентрации замещающих катионов. Параметры элементарных ячеек тетрагональных и кубических твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ представлены на рис. 2.

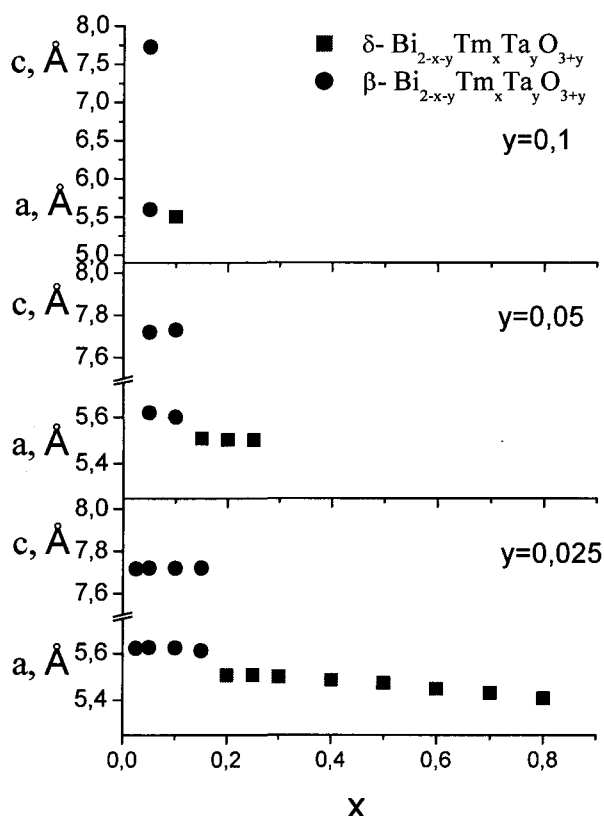


Рис. 2. Параметры элементарных ячеек тетрагональных (β) и кубических (δ) твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$

С увеличением содержания в твердых растворах замещающих катионов ($x + y$) происходит устойчивая стабилизация кубической флюоритоподобной структуры, скачок σ уменьшается и температурные зависимости проводимости сглаживаются. На кривых ДТА флюоритоподобных кубических твердых растворов тепловые эффекты отсутствуют.

Треугольниками показана область существования тетрагональных твердых растворов, квадратами – кубические твердые растворы $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$

Структура тетрагональных твердых растворов аналогична структуре $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, параметры их элементарных ячеек практически не изменяются из-за узкой области их существования. Широкая область однофазных кубических твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ при комнатной температуре наблюдается при $y = 0,025$ в интервале $0,2 \leq x \leq 0,8$. Устойчивая стабилизация кубической структуры в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ в широком температурном интервале $T_{\text{комн.}} - 800\text{ }^\circ\text{C}$ достигается при $(x + y) = 0,425 \div 0,725$ (при концентрации тантала $y = 0,025 \div 0,05$). С увеличением концентрации тантала область гомогенности

Таких образом, с увеличением концентрации тантала образование флюоритоподобных твердых растворов затрудняется. В случае двойного замещения в подрешетку висмута пары $\text{Tm}+\text{Ta}$, в отличие от замещения пары $\text{Tm}+\text{Nb}$ [4], твердые растворы на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ существуют в узких областях гомогенности и при малых концентрациях тантала, что, возможно, объясняется химической стойкостью оксида тантала и меньшей по сравнению с ниобием растворимостью Ta^{5+} в основном оксиде висмута.

На рис. 3 представлены политермы проводимости твердых растворов с тетрагональной и кубической структурами системы $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ с содержанием от 2,5 до 12,5 мол. % Tm_2O_3 и от 1,25 до 7,5 мол. % Ta_2O_5 . Для всех тетрагональных твердых растворов ($(x + y) \leq 0,2$) аррениусовские зависимости $\lg \sigma - 1/T$ в области $470\text{--}510\text{ }^\circ\text{C}$ претерпевают излом с изменением электропроводности на 1–2 порядка. Обратимые тепловые эффекты на кривых ДТА тетрагональных твердых растворов с минимумами в области $470\text{--}510\text{ }^\circ\text{C}$ совпадают с изменениями электропроводности и соответствуют переходу из тетрагональной в флюоритоподобную кубическую структуру.

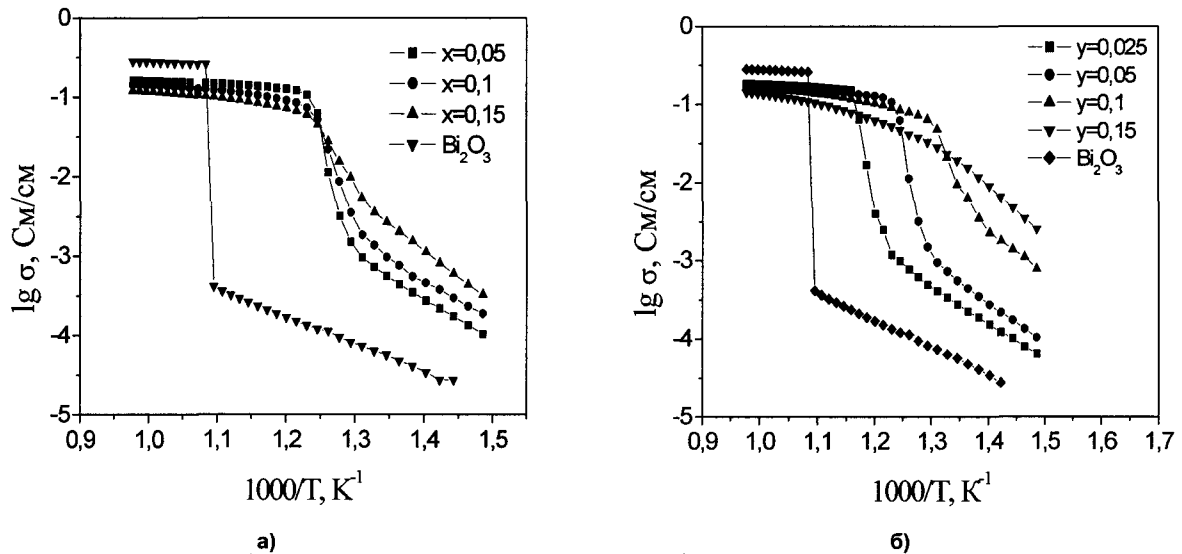


Рис. 3. Зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Bi}_{1,95-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{3+\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1,95-y}\text{Tm}_{0,05}\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ (б) от обратной температуры

На рис. 4 представлены зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ от состава при различных температурах. Максимальная электропроводность приходится на составы с неустойчивой стабилизацией кубической структуры и связана с полиморфными превращениями Bi_2O_3 ($\beta \rightarrow \delta$). В области устойчивой стабилизации кубической структуры с увеличением концентрации замещающих катионов наблюдается снижение проводимости. Поскольку замещение на пентавалентный тантал приводит к появлению дефектов замещения $\text{Ta}_{\text{Bi}}^{\bullet\bullet}$ с положительным эффективным зарядом, то по условию электронейтральности в кристалле должны возникать компенсирующие отрицательные дефекты. Ими могут быть междоузельные ионы кислорода O_i'' , часть которых занимает вакантные кислородные позиции. Концентрация кислородных вакансий при этом уменьшается. Кроме того, заряженные центры $\text{Ta}_{\text{Bi}}^{\bullet\bullet}$ вследствие кулоновского взаимодействия удерживают ионы кислорода, замедляя кислородный транспорт.

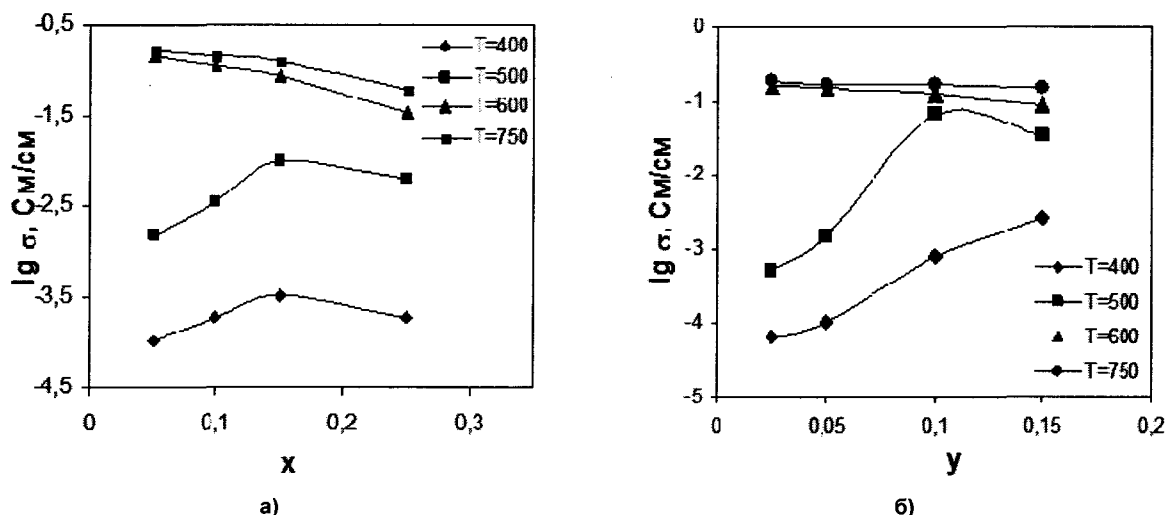


Рис. 4. Зависимости электропроводности твердых растворов $\text{Bi}_{1,95-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{3+\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1,95-y}\text{Tm}_{0,05}\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ (б) от состава при различных температурах

В соответствии с этими данными зависимость энергии активации от состава (см. таблицу) монотонно увеличивается с ростом концентрации замещающих катионов.

Энергии активации твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$

$\text{Bi}_{1,95-x}\text{Tm}_x\text{Ta}_{0,05}\text{O}_{3+\delta}$	E_a , эВ	
	750–630 °С	530–400 °С
x		
0,05	0,10	1,10
0,10	0,14	1,01
0,15	0,20	1,31
0,25	0,30	1,94
$\text{Bi}_{1,95-y}\text{Tm}_{0,05}\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$		
y		
0,025	0,09	0,92
0,05	0,10	1,10
0,10	0,17	1,25
0,15	0,28	1,23

Заключение

Таким образом, в результате исследования показано, что в устойчиво стабилизированных кубических твердых растворах $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ сохраняется значительная концентрация структурообразующего катиона висмута (90 % от общего катионного состава), обеспечивающего высокий уровень кислород-ионной проводимости.

В ряду твердых растворов $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ с увеличением содержания тантала область с высокой проводимостью заметно сдвигается в сторону низких температур по сравнению с чистым оксидом висмута. В среднетемпературном интервале 400–600 °С проводимость всех исследованных твердых растворов выше проводимости Bi_2O_3 . Эти факты в общей совокупности позволяют расширить возможности применимости твердых электролитов на основе этой системы.

Литература

1. Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity / N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger // J. Europ. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19. – P. 1801–1826.
2. Conductivity of Bi_2O_3 -based oxide ion conductors with double stabilizers / G. Meng, C. Chen, X. Han et al. // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 28–30. – P. 533–538.
3. Oxygen ionic transport in Bi_2O_3 -based oxides: II. The Bi_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 and Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - HfO_2 solid solutions / A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich et al. // Solid State Electrochem. – 1998. – Vol. 2. – P. 308–314.
4. Ермакова, Л.В. Проводимость твердых растворов системы Bi_2O_3 - Tm_2O_3 - Nb_2O_5 / Л.В. Ермакова, В.Г. Бамбуров // Неорганич. материалы. – 2007. – Т. 43, № 7. – С. 842–845.

Поступила в редакцию 17 ноября 2010 г.

IONIC CONDUCTIVITY OF $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ SOLID SOLUTIONS

In bismuth-rich Bi_2O_3 - Tm_2O_3 - Ta_2O_5 system $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Tm}_x\text{Ta}_y\text{O}_{3+\delta}$ solid solutions with fluorite-like tetragonal and cubic structures were synthesized. Their transport characteristics were investigated (temperature and concentration dependencies of conductivity and activation energy). It was shown that the structure with high conductivity moves into the range of low temperatures. In mid-temperature interval 400–600 °С conductivity of all solid solutions was higher than that of Bi_2O_3 .

Keywords: bismuth oxide, fluorite structure, ionic conductivity, solid solution.

Ermakova Larisa Valer'evna – researcher. Laboratory of chemistry of rare-earth element compounds. Institute of Solid State Chemistry, UB RAS. Address: 91, Pervomaiskaya ul., Ekaterinburg, 620990.

Ермакова Лариса Валерьевна – научный сотрудник. Лаборатория химии соединений редкоземельных элементов. Институт химии твердого тела УрО РАН. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: LarisaEr@ihim.uran.ru

Lobachevskaya Nina Ivanovna – PhD (Chemistry), senior researcher. Laboratory of chemistry of rare-earth element compounds. Institute of Solid State Chemistry, UB RAS. 91, Pervomaiskaya ul., Ekaterinburg, 620990.

Лобачевская Нина Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Лаборатория химии соединений редкоземельных элементов. Институт химии твердого тела УрО РАН. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: Lobachevskaya@ihim.uran.ru

Bamburov Vitaly Grigorevich – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc. (Chemistry), principal researcher. Laboratory of chemistry of rare-earth element compounds. Institute of Solid State Chemistry, UB RAS. Address: 91, Pervomaiskaya ul., Ekaterinburg, 620990.

Бамбуров Виталий Григорьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник. Лаборатория химии соединений редкоземельных элементов. Институт химии твердого тела УрО РАН. 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

E-mail: bam@ihim.uran.ru