

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{Vi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{M}=\text{Zr}, \text{W}$

Каймиева О.С., Шатохина А.Н.

научный руководитель канд. хим. наук Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

В последнее время ведётся активный поиск материалов, обладающих такими свойствами как высокая кислородная проводимость, высокая скорость обмена на границе сложный оксид / газовая фаза, термостойкость, устойчивость в окислительных и восстановительных средах. Такие материалы могут быть использованы для создания топливных элементов, кислородных сенсоров и газоразрядных мембран. Например, диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, применяется как высокотемпературный твердый электролит. Однако, один из его недостатков – очень высокие рабочие температуры (выше 1000°C).

Высокотемпературный $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ - твёрдый электролит, имеющий высокие значения кислородно-ионной проводимости, но в достаточно узком температурном интервале $730\text{-}825^\circ\text{C}$. Однако данная фаза может быть стабилизирована при комнатной температуре путём замещения висмута различными катионами, такими как Nb, Y, Ta, PЗЭ и др. Предшествующие структурные исследования как $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$, так и твёрдых растворов выявили, что они перенимают дефектную структуру типа флюорита со значительным количеством собственных кислородных вакансий и структурным разупорядочением.

Поэтому в настоящее время предметом исследования являются кислородно-ионные проводящие системы на основе $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$, а также оценка влияния введения в матрицу оксидов различных металлов на стабильность и транспортные свойства Vi_2O_3 .

Целью данной работы является исследование влияния двойного замещения на фазовый состав и электрические свойства твердых растворов на основе ниобата висмута в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$.

Методика эксперимента

Для синтеза изучаемых соединений в работе использовали следующие исходные вещества: Vi_2O_3 (ос.ч.), Y_2O_3 (ос.ч.), Nb_2O_5 (ос.ч.), WO_3 (ос.ч.), ZrO_2 (ч.д.а.). Исходные оксиды предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Синтез проводили по стандартной керамической технологии в интервале температур $600\text{-}920^\circ\text{C}$ с промежуточным перетирированием в агатовой ступке через 50°C . В качестве гомогенизатора использовали этиловый спирт. Время выдерживания на каждой стадии 8 часов.

Состав конечных продуктов контролировали с помощью РФА. Анализ был проведен на рентгеновских автоматизированных дифрактометрах DRON-3 и D8 ADVANCE. Рентгенограмма снята в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta=10\text{-}70$ градусов со скоростью 2 градуса в минуту. Нахождение параметров элементарных ячеек проводили на компьютере с помощью специальных программ: «Fpeak», «Celref». Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD.

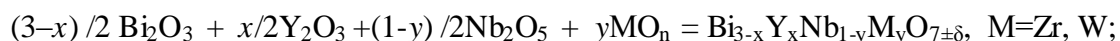
Определение размеров частиц полученных порошков проводили с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. При использовании лазерного анализатора исследуемые образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученный порошок

помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в измерительную кювету прибора, где измеряется интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча от угла. По полученной зависимости проводится расчёт распределения частиц по радиусам.

Исследование электропроводности проведено с использованием метода импедансной спектроскопии. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами на установке, состоящей из ячейки, системы питания, регулятора разогрева и измерительной части с использованием автоматизированных импедансметров Z-350M, Z-3000 фирмы “Elins” в интервале температур 300-800°C.

Результаты и их обсуждение

Синтез твердых растворов проводили по стандартной керамической технологии в интервале температур 600-850°C с промежуточным перетиранием через 50°C в соответствии с уравнениями реакции:



где $x=0.05, 0.1$; $y=0.1-0.3$ (для вольфрама); $y=0.1-0.5$ (для циркония)

Аттестацию порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. Пример рентгенограммы синтезированного образца представлен на рис. 1. По результатам рентгенофазового анализа были установлены области гомогенности синтезированных соединений (таблица 1). Обнаружено, что образцы имеют структуру, подобную кубической модификации Bi_3NbO_7 (Пр.гр. *Fm3m*). Были рассчитаны параметры элементарных ячеек (таблица 2).

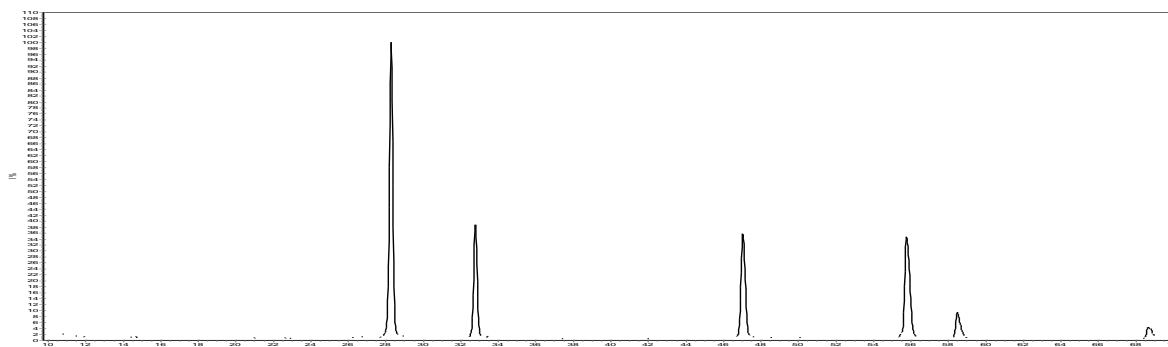


Рис. 1. Пример рентгенограммы $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$.

Таблица 1. Таблица области гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

состав	Область гомогенности, y
$\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	0.0-0.2
$\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	0.0-0.4

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

x	y	a±0.0030, Å	V±0.08, Å ³
0.05	0.1	5.4641	163.14
	0.2	5.4652	163.23
	0.3	5.4738	164.01

x	y	a±0.0030, Å	V±0.08, Å ³
0.1	0.1	5.4639	163.12
	0.2	5.4628	163.03
	0.3	5.4702	163.69

По результатам, представленным в таблице 2 видно, что параметры решеток синтезированных порошков с разным содержанием допанта x близки.

Таким образом, рентгенографически показана возможность образования твердых растворов на основе Vi_3NbO_7 при допировании одновременно подрешеток висмута и ниобия.

Для определения размеров частиц синтезированных порошков использовали метод лазерной дифракции на анализаторе SALD 7101 Shimadzu.

На рис. 2 приведена диаграмма распределения частиц по размерам для образца $\text{Vi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{7.15}$. Как видно из рисунка, средний размер частиц образца находится в диапазоне 0.6-30 мкм. Максимум распределения приходится на область значений 3-9 мкм.

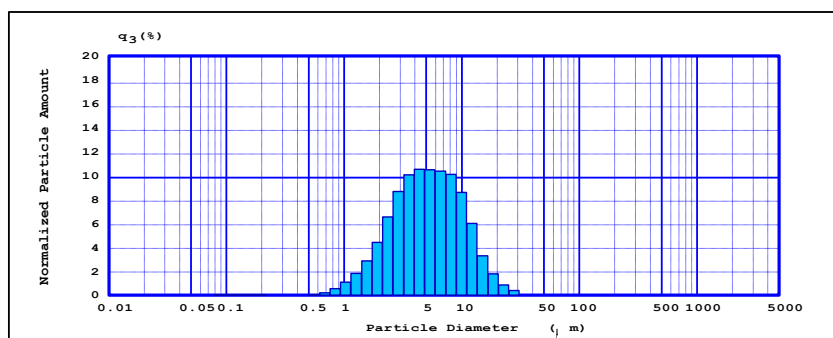


Рис. 2. Распределение частиц по размерам $\text{Vi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{7.15}$.

Из полученных порошков образцов твердых растворов для исследования их физико-химических характеристик были получены и спечены брикеты.

Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в температурном интервале 800-300°C с шагом 25°C. По полученным годографам (рис.3) построены температурные зависимости общей электропроводности для всех образцов. График температурной зависимости $-\lg\sigma - 10^3/T$ (рис.4) имеет прямолинейный вид, типичный для кубической модификации Vi_3NbO_7 .

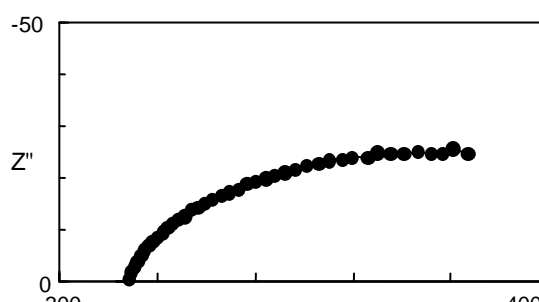
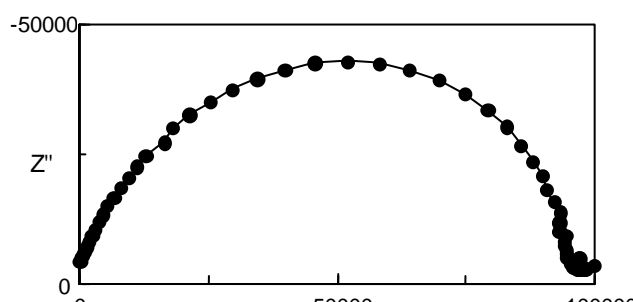


Рис. 3. Годографы импеданса $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{6.8}$ при 450°C (слева) и 775°C (справа).

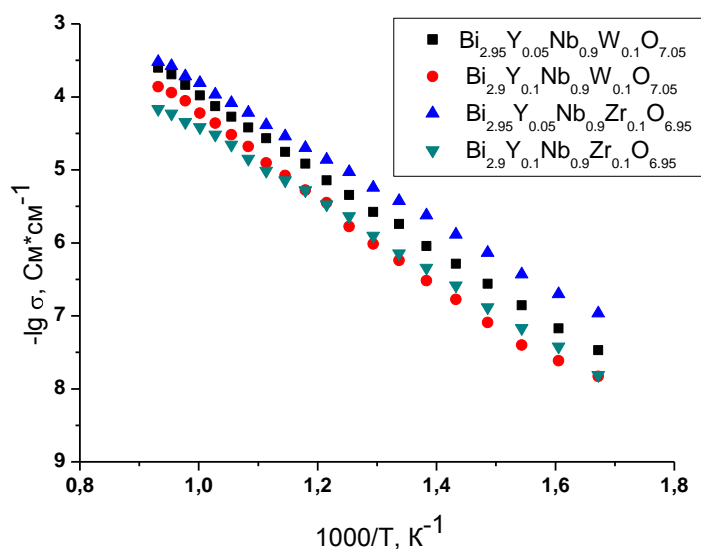


Рис.4. Температурные зависимости электропроводности $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$.

Выводы

1. Выполнен синтез твердых растворов состава $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{W}$), где $x=0.05, 0.1$; $y=0.1-0.3$ (для $\text{M}=\text{W}$) и $0.1-0.5$ (для $\text{M}=\text{Zr}$). С помощью метода РФА установлены области гомогенности твердых растворов. Образцы обладают кубической структурой Bi_3NbO_7 (Пр.гр. $Fm\bar{3}m$). Рассчитаны параметры элементарных ячеек.

2. Методом лазерной дифракции оценено распределение частиц по размерам. Средний размер частиц составляет $0.6-9$ мкм.

3. Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии. Показано, что общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов является типичным для кубической модификации ниобата висмута.