

УДК 544.623

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ФАЗ
В СИСТЕМЕ Bi-Me-O-Cl (Me: Cd, Sr, Na)А.Ф. Шиманский, С.Д. Кирик,
Е.В. Попельницкий, Ю.С. Лизунова*

Проведен твердофазный синтез хлороксидов висмута-натрия, висмута-стронция и висмута-кадмия $Bi_3NaO_4Cl_2$, $Bi_3SrO_4Cl_3$ и $BiCdO_2Cl$. Методом полнопрофильного анализа установлены структуры полученных соединений. Методом моста переменного тока в интервале температуры 673 – 823 К исследована электропроводность хлороксидов. При использовании электродов, блокирующих ионную составляющую, определены числа переноса анионов.

Введение

Необходимость создания новых твердотельных электрохимических устройств определяет в настоящее время устойчивый интерес к твердым оксидным электролитам (ТОЭ) с проводимостью по кислороду. К числу перспективных ТОЭ принадлежат материалы на основе оксида висмута.

Первые сведения о высоких ионопроводящих свойствах оксидных висмутосодержащих фаз появились два десятилетия назад [1]. Было установлено, что стабилизированный оксид висмута δ - Bi_2O_3 по удельной электрической проводимости почти на 2 порядка превосходит широко используемые циркониевые электролиты. К числу ионных проводников принадлежат также двойные оксиды Bi_2CdO_4 , $Bi_8Pb_5O_{17}$, $Bi_2K_{1-x}NbO_{8,5-8}$ и т.п., характеризующиеся сравнительно простым строением на основе структур перовскита и флюорита с высоким содержанием дефектов в кислородной подрешетке [2-4].

Лучшими по электропроводности в данной группе ТОЭ являются соединения типа $Bi_2Me_xV_{(1-x)}O_{5,5-3x/2}$, получившие условное название "BIMEVOX". Материалы этой серии относятся к фазам Ауривилиуса и имеют слоистую структуру, в которой слои Bi_2O_2 чередуются со слоями перовскитового типа $V_{(1-x)}Me_xO_3$ [2].

Важнейшая особенность ТОЭ на основе сложных висмутосодержащих оксидов - их работоспособность в области низких температур, в которой использование других ионных проводников не эффективно.

В последнее время к числу перспективных ионных проводников стали относить фазы с комбинированной анионной подсистемой, например фтороксидные висмутосодержащие системы [5]. Наши предварительные результаты показали, что ряд других галогеноксидов висмута, таких как $BiBaO_2Br$, обладая структурой, родственной фазам Ауривилиуса, наследуют их высокие ионопроводящие свойства. Таким образом, имеются хорошие предпосылки для синтеза галогеноксидных материалов с эксплуатационными характеристиками, удовлетворяющими требованиям к твердым электролитам [6]. При этом возможен синтез фаз с проводимостью по ионам галогена, что открывает новые пути использования сложных висмутосодержащих оксидов.

Целью настоящей работы стало исследование кристаллической структуры и электрических свойств слоистых фаз в системе Bi-Me-O-Cl (Me: Cd, Sr, Na).

Экспериментальная часть

Исследуемые соединения получались твердофазным синтезом при температуре 923 К в течение 4 ч с использованием хлоридов NH_4Cl , $CdCl_2$ и $NaCl$, оксидов CdO и Bi_2O_3 а также хлороксида висмута $BiOCl$ и нитрата стронция $Sr(NO_3)_2$ (Ос.ч).

Полнота взаимодействия исходных компонентов контролировалась рентгенофазовым методом. Структуры полученных соединений определялись с применением метода полнопрофильного анализа [7]. Съемка дифрактограмм осуществлялась на медном монохроматизированном излучении в интервале углов 2θ от 10° до 90° , с шагом $0,02^\circ$. Время накопления импульсов составляло 2 с.

Электрические измерения проводились на поликристаллических образцах в форме параллелепипеда длиной 24 и стороной сечения 4 мм, полученных по стандартной керамической технологии - спеканием в среде воздуха при температуре 943 К в течение 12 ч. Электроды на образцы наносились путем вжигания платиновой пасты. Исследование электрической проводимости осуществлялось методом моста переменного тока на частоте 70 кГц.

Определение чисел переноса хлорионов и кислородных анионов осуществлялось путем оценки электронной составляющей проводимости при постоянном напряжении по величине остаточного тока в условиях, блокирующих перенос ионов соответствующего типа. С этой целью измерения проводились последовательно в атмосфере воздуха и в бескислородной среде (очищенном аргоне) в течение времени, достаточного для установления стационарного тока [4].

* © А.Ф. Шиманский, С.Д. Кирик, Е.В. Попельницкий, Ю.С. Лизунова, Красноярский государственный университет, 2004.

Результаты и обсуждение

На основании рентгеновских данных установлено, что хлороксиды $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$, $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$ и BiCdO_2Cl , кристаллизующиеся в системе Bi-Me-O-Cl (Me: Cd, Sr, Na), имеют слоистую структуру (рис.1). Причем соединения $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$ обладают тетрагональной ячейкой (пр. гр. **I4/mmm**) с параметрами $a = 0,38917$, $c = 1,21707$ нм и $a = 0,38892$, $c = 2,66593$ нм, соответственно. Фаза BiCdO_2Cl имеет моноклинную решетку (пр. гр. **P1 21/m1**), $a = 0,75878$, $b = 0,41397$, $c = 0,60594$ нм, $\beta = 101,53^\circ$. В исследуемых структурах слои $\text{Bi}(\text{Me})_2\text{O}_2$ последовательно чередуются с одинарными (рис. 1 а, в) либо двойными слоями хлора (рис. 1 б). Особенностью соединений $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$, в отличие от BiCdO_2Cl , является статистическое распределение металлических ионов в катионной подсистеме.

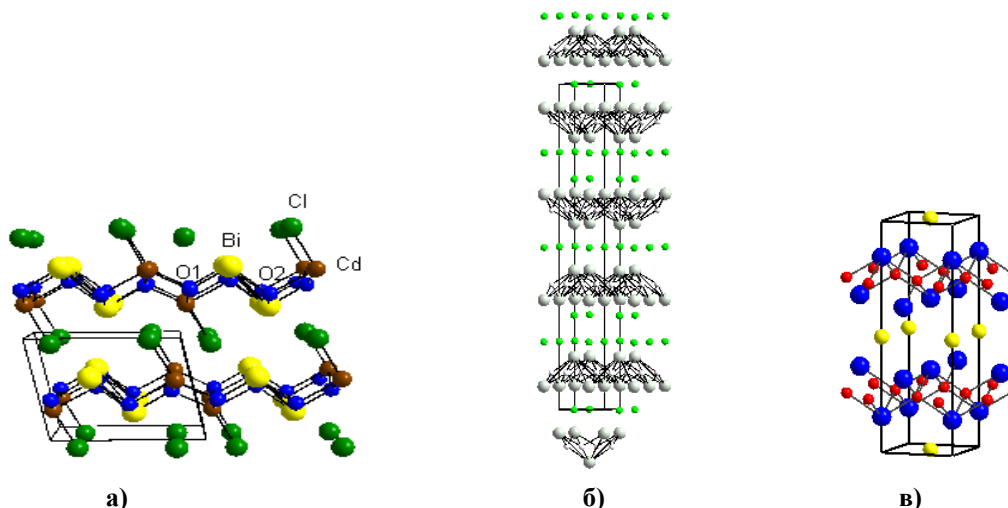
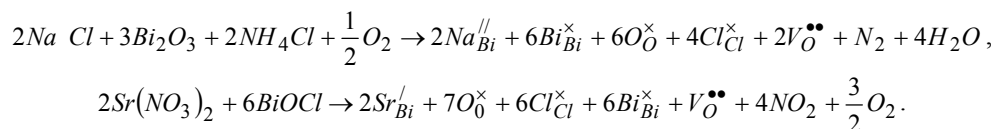


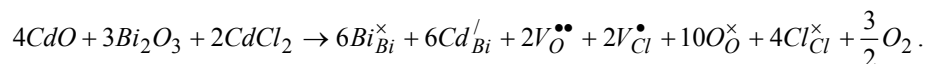
Рис.1. Кристаллические структуры галогеноксидов висмута BiCdO_2Cl (а), $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$ (б) и $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$ (в)

Слоистая структура галогеноксидов создает предпосылки для ионного электропереноса. На основании электрических измерений установлено, что в $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$ и $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$ в интервале температуры 673 – 823 К преобладает кислородная проводимость. Удельная электропроводность образцов изменяется от $1,9 \cdot 10^{-9}$ до $1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см (рис. 2). При максимальной температуре числа переноса кислородных ионов равны, соответственно, $\sim 0,8$ и $\sim 0,6$. Ионные числа переноса хлора составляют $< 0,1$ и $\sim 0,3$. Кислородную проводимость хлороксидов висмута-натрия и висмута-стронция можно объяснить преобладанием разупорядочения в подрешетке кислорода, протекающего по следующим схемам:

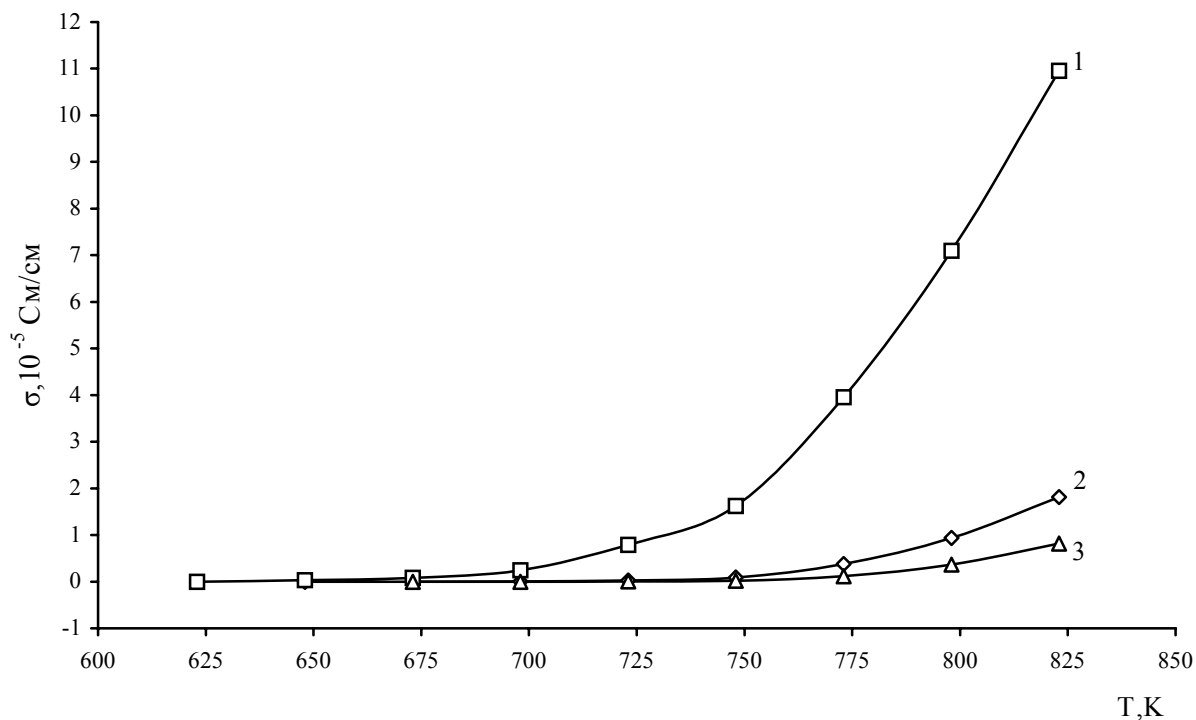


Более высокие ионопроводящие свойства хлороксида висмута-натрия стали, вероятно, следствием компенсации вдвое большего отрицательного эффективного заряда ионов Me в позициях висмута заряженными кислородными вакансиями.

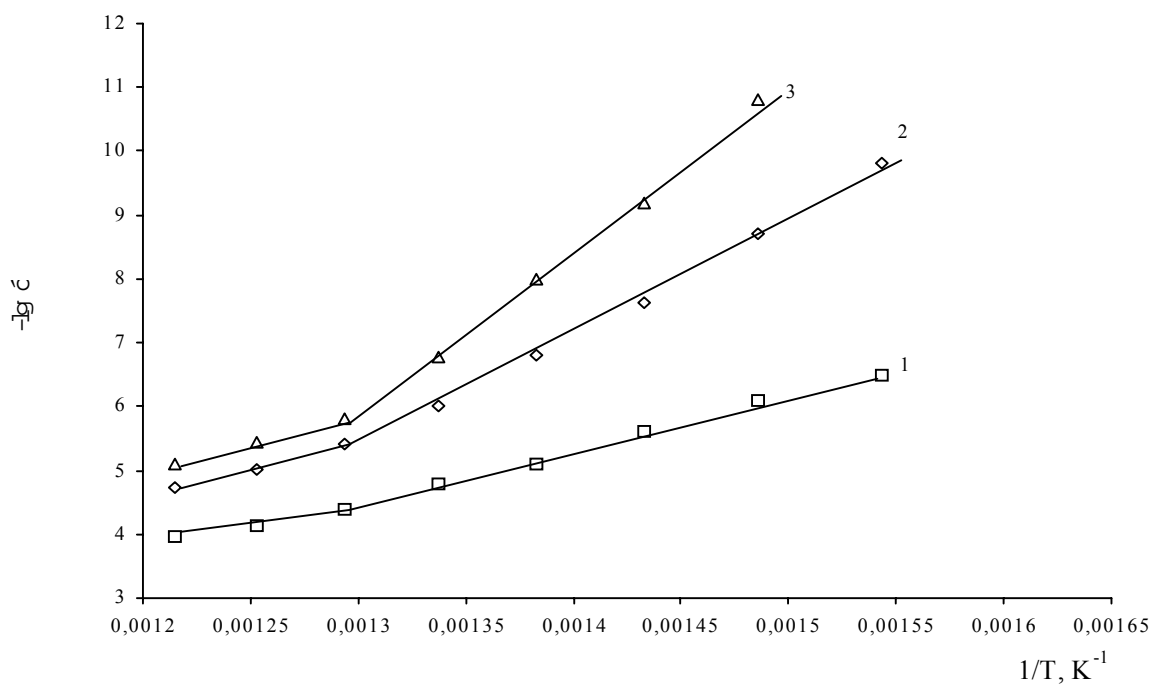
Электропроводность BiCdO_2Cl в исследуемом интервале температур возрастает от $1,5 \cdot 10^{-11}$ до $8,1 \cdot 10^{-6}$ См/см. В отличие от рассмотренных фаз в двойном хлороксиде висмута-кадмия ионные числа переноса хлора и кислорода приблизительно одинаковы и при температуре 823 К составляют $\sim 0,3$, что считается следствием дефектообразования в обеих анионных подсистемах:



На основании полученных данных с использованием уравнения $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/RT)$ рассчитана эффективная энергия активации электрической проводимости, значения которой в высокотемпературной области составили 110 кДж/моль, 165 кДж/моль и 210 кДж/моль для $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$, $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$, и BiCdO_2Cl соответственно. В низкотемпературной области значения энергии активации несколько выше - 165 кДж/моль, 350 кДж/моль и 500 кДж/моль. По аналогии с ранее полученными нами результатами исследования висмутосодержащего ионного проводника Bi_2CdO_4 , различие значений энергии активации в области низких и высоких температур можно объяснить кластерообразованием с участием дефектов, принимающих участие в ионном переносе [8].



а)



б)

Рис.2. Зависимость удельной электрической проводимости образцов от температуры в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах: 1 - $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$, 2 - $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$, 3 - BiCdO_2Cl

На рис. 3 приведена зависимость электропроводности исследуемых соединений от парциального давления кислорода. Установлено, что в двойных галогеноксидах висмута-стронция и висмута-кадмия σ не зависит от P_{O_2} . Удельная электрическая проводимость $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$ в интервале парциального давления кислорода $2 \cdot 10^4 \div 10^{-3}$ Па возрастает от $1,1 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-2}$ См/см. Полученные данные коррелируют с

результатами определения ионных чисел переноса и указывают на то, что в структуре $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$ не исчерпана возможность образования кислородных вакансий в границах области гомогенности, в то время как в других соединениях $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$, и BiCdO_2Cl , вероятно, достигнута их предельная концентрация и условие электронейтральности в процессах дефектообразования выполняется вследствие образования дефектов в подсистеме хлора.

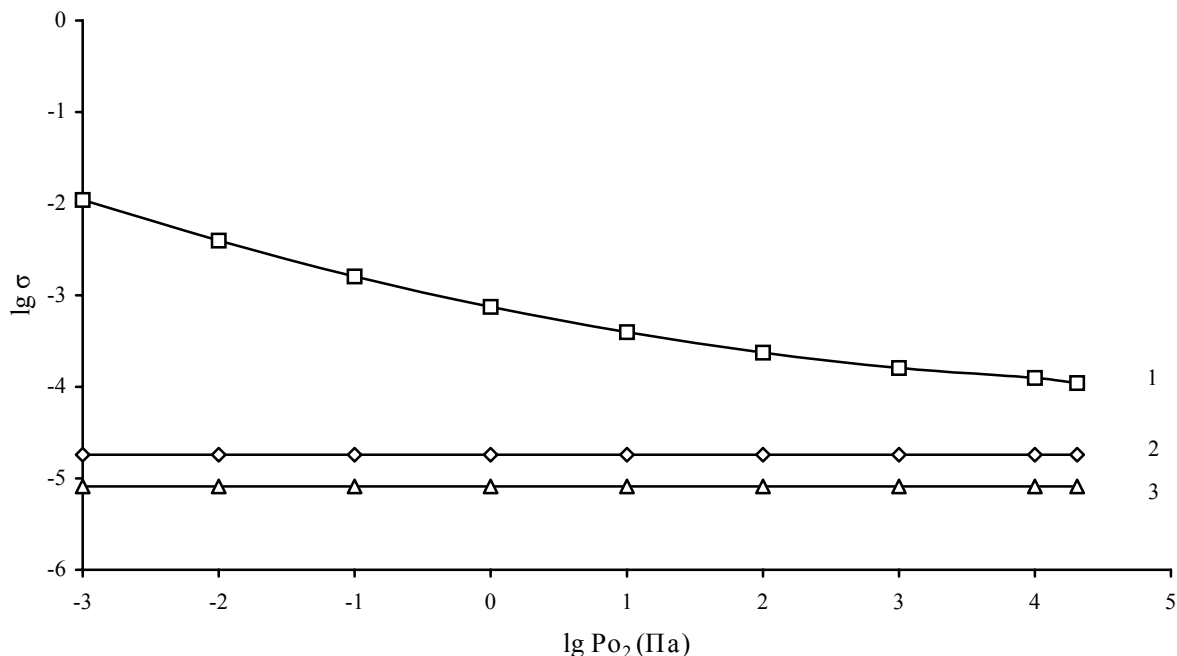


Рис. 3. Зависимость удельной электрической проводимости образцов от парциального давления кислорода:
1 - $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$, 2 - $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$, 3 - BiCdO_2Cl

Заключение

Галогенооксиды висмута Bi-Me-O-Cl (Me: Cd, Sr, Na) имеют благоприятную для ионного транспорта слоистую структуру и хорошие предпосылки существования в изучаемой системе соединений с перспективными эксплуатационными характеристиками, удовлетворяющими требованиям к твердым электролитам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi T. Oxide ion conductors based on bismuth sesquioxide/ T.Takahashi, H.Ivahara // Mater. Res. Bull.-1978.-V.13.- P. 1447-1453.
2. Sammes N.M. Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity/ N.M Sammes., G.A Tompsett., H. Näfe, F. Aldinger // J. European Ceramic Society. – 1999. – V.19. - P.1801-1826.
3. Yasuda N., Miyayama M., Kudo T. Oxide ion conductivity of bismuth layer-structured $\text{Bi}_2\text{K}_{1-x}\text{NbO}_{8.5-\delta}$ / N.Yasuda, M.Miyayama, T.Kudo // Solid State Ionics., - 2000. - 133. - P. 273-278.
4. Kirik S.D. Crystal structure investigation and conductivity of binary bismuth – cadmium oxide Bi_2CdO_4 / S.D. Kirik, A.F. Shimanskiy, T.I. Koryagina // Solid State Ionics. – 1999. – V.122. – P.249-254.
5. Desanglois F. Новые фтороксидные проводники на основе висмута, свинца и кадмия / F.Desanglois, C.Follet-Houttemane // Ann. Chim. Sci.mater. - 1998. – V.23. - P. 347-350.
6. Кирик С.Д. Структура и электрические свойства бромоксида висмута-бария / С.Д. Кирик, А.Ф. Шиманский, Е.Г. Яковлева // Перспективные материалы. – 2001. – № 4. – С.33-35.
7. Кирик С.Д. / С.Д. Кирик, С.В. Борисов, В.Е. Федоров // ЖСХ. – 1981. – №2. – С.190-191.
8. Шиманский А.Ф. Ионный перенос и кластерообразование в допированном оксиде висмута- кадмия / А.Ф. Шиманский, С.Д. Кирик, М.Н. Васильева // Перспективные материалы. – 2002. – №4. – С.33-36.

THE SINTERING, CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES INVESTIGATIONS
OF LAYERS PHASES Bi-Me-O-Cl (Me: Cd, Sr, Na)

**A.F. Shimanskiy, S.D. Kirik,
E.V. Popelnitskiy, Yu.S. Lizunova**

The crystal structure of $\text{Bi}_3\text{NaO}_4\text{Cl}_2$, $\text{Bi}_3\text{SrO}_4\text{Cl}_3$ and BiCdO_2Cl was determined from X-ray powder data. The electrical conductivity of halogenoxides was measured using ceramic samples in temperature interval from 673 to 823 K. The relative ionic fractions of conductivity were measured under conditions blocking transport of ions. The substaces exhibit high ion conductivity and have been proposed as eletrolyte materials.