

## Получение и характеристики низкосимметричных электролитических матриалов $\text{Vi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba):

З.А. Михайловская,<sup>1</sup> Е.С. Буянова,<sup>1</sup> А.А. Тимофеева,<sup>1</sup> С.А. Петрова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет, пр. Ленина, д.51, г. Екатеринбург. E-mail: zozoikina@mail.ru

<sup>2</sup> Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, д.101, г. Екатеринбург E-mail: danau@mail.ru

Работа посвящена исследованию среднетемпературных кислород-ионных проводников с общей формулой  $\text{Vi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba). Данные сложные оксиды имеют уникальное колончатое анизотропное строение и кристаллизуются в моноклинной или триклинной симметрии. В работе определены области гомогенности и области существования упомянутых твердых растворов, на их основе сформирована плотная керамика, выявлена специфика морфологии порошков и керамических брикетов, изучены особенности высокотемпературного поведения сложных оксидов. По результатам исследования рекомендован ряд замещенных молибдатов висмута для использования их в электрохимических устройствах.

### Введение

Молибдаты висмута довольно хорошо известны как ионные проводники [1] и катализаторы [2]. В системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  наиболее подробно изучены соединения с молярным соотношением  $\text{Vi}/\text{Mo} \leq 2$ , однако в области с высоким содержанием висмута существует большое количество малоизученных фаз, одно из которых- и  $\text{Vi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$  [3]. Данный сложный оксид отличается редкой для сложных оксидов на основе  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  одномерным колончатым строением. Структура  $\text{Vi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  (соединению в равной степени приписывают формулы  $\text{Vi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  и  $\text{Vi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ), построена из бесконечных колонок  $[\text{Vi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ , распространяющихся вдоль оси у, изолированных ионов висмута и молибден-кислородных полиэдров. Состав кристаллизуется в моноклинной симметрии (пр. гр.  $P-1$ ,  $a=11.7456(3)$  Å,  $b=5.7988(1)$  Å,  $c=24.7919(5)$  Å,  $\beta=102.903(1)^\circ$ ,  $\gamma=89.95$ ,  $Z=1$ ), ниже  $\sim 315^\circ\text{C}$  имеется триклинное искажение [3].

$\text{Vi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$  и замещенные молибдаты висмута на его основе проявляют свойства практически 100% кислородно-ионного проводника с величиной удельной электропроводности порядка  $10^{-3}$  и выше  $\text{S cm}^{-1}$  при  $600^\circ\text{C}$  [4] и катализатора [5]. Ионная проводимость реализована через взаимодействие молибден-кислородных

полиэдров и междуузельных позиций кислорода. Также большое влияние на величину проводимости оказывает неподеленная  $6s^2$  электронная пара изолированного иона висмута [6].

Твердые растворы на основе  $\text{Vi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$  составов  $\text{Vi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Vi}_{13}\text{Mo}_5\text{-Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$  могут быть образованы путем замещения изолированных ионов висмута и/или позиций молибдена. Настоящая работа посвящена получению, определению структурных и морфологических и проводящих особенностей порошков и сложнооксидной керамики  $\text{Vi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , Me = Mg, Ca, Sr, Ba.

### Экспериментальная часть

Образцы  $\text{Vi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , Me = Mg, Ca, Sr, Ba, ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) синтезировали по стандартной керамической технологии [4]. В качестве исходных оксидов взяты  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (ос.ч.),  $\text{MoO}_3$  (ос.ч.),  $\text{MgCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{SrCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{BaCO}_3$  (ч.д.а.). Все оксиды и карбонаты перед взятием навесок были высушены, взвешены и перетерты в агатовой ступке в стехиометрических количествах с этанолом в качестве гомогенизатора. Сформированные из порошка брикеты отжигали при  $823\text{ K}$  в течение 48 часов, затем закаливали в воду комнатной

температуры . После повторного перегирания и формирования брикетов образцы отжигали при 1123 К в течение 24 часов с медленным охлаждением.

Аттестацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (Bruker Advance D8, детектор VANTEC, Cu K $\alpha$  с Ni –фильтром в диапазоне углов 6.00-80.00° по 2 $\theta$  с шагом 0.007063. Высокотемпературные измерения осуществлены с использованием камеры Anton-Paar XRK-900 с шагом 10 К при нагреве и 50 К при охлаждении..

Керамика была сформирована из гомогенных образцов методом неизостатического прессования (20 бар) и последующего отжига. С помощью дилатометрического анализа (DIL 402 C Netzsch) выбран режим спекания керамики., что для формирования плотной керамики: 1123 К в течение 24 часов. Плотность спекания керамических брикетов исследована методом гидростатического взвешивания.

Морфологию порошков и спеченных брикетов (сколы, шлифованная поверхность) изучали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM 6390LA) с энергодисперсионным микроанализом (приставка JEOL JED 2300). Для контроля соотношения концентраций металлов в порошках сложных оксидов использован атомно-эмиссионный и атомно – абсорбционный анализ (Solar 6M Thermo Scientific, iCAP 6500 Thermo Scientific.).

Табл. 1. Области гомогенности и существования структурных модификаций  $Bi_{13-x}Me_xMo_5O_{34\pm\delta}$ , Me = Mg, Ca, Sr, Ba

Me	область модификация	
	существования	monocl. tricl.
Mg	$0 \leq x \leq 0.4$	$0 \leq x \leq 0.1$ $0.2 \leq x \leq 0.4$
Ca	$0 \leq x \leq 0.7$	$0 \leq x \leq 0.4$ $0.5 \leq x \leq 0.7$
Sr	$0 \leq x \leq 0.7$	$0 \leq x \leq 0.4$ $0.5 \leq x \leq 0.7$
Ba	$0 \leq x \leq 0.7$	$0 \leq x \leq 0.4$ $0.5 \leq x \leq 0.7$

Аттестацию проводящих свойств проводили методом импедансной спектроскопии с платиновыми электродами в двухконтактной ячейке

(импедансметр Elins Z-3000, диапазон частот 3 MHz - 10 Hz).

### Результаты и обсуждение

Образцы  $Bi_{13-x}Me_xMo_5O_{34\pm\delta}$ , где Me = Mg, Ca, Sr, Ba ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) кристаллизуются в триклинной (малые концентрации допантов) или моноклинной симметрии, свойственной  $Bi_{13}Mo_5O_{34.5}$ . Области существования твердых растворов разных составов и полиморфных модификаций имеют различную протяженность (таблица 1), что определяется соотношением ионных радиусов изолированного иона висмута и иона-заместителя:  $r_{Mg} \ll r_{Bi+3}$ ,  $r_{Ca}$ ,  $r_{Sr} \approx r_{Bi+3}$ ,  $r_{Ba} > r_{Bi+3}$  при одинаковой координации. При росте концентрации допанта во всех случаях происходит увеличение симметрии элементарной ячейки до моноклинной (см. таблица 1).

Вне области гомогенности в качестве примесных соединений выступают твердые растворы на основе  $Bi_2MoO_6$  с соответствующими допантами. Внутри границ полиморфных модификаций изменение параметров элементарной ячейки происходит монотонно для всех допантов, при повышении симметрии скорость изменения параметров меняется (см. рисунок 2).

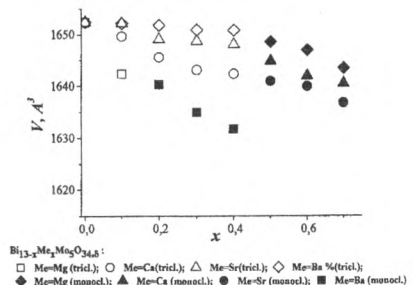


Рис. 1. Изменение объема элементарной ячейки сложных оксидов  $Bi_{13-x}Me_xMo_5O_{34\pm\delta}$ , Me = Mg, Ca, Sr, Ba с увеличением концентрации допанта

Отметим, что не зависимо от отношения радиуса допанта к радиусу изолированного

иона висмута наблюдается стабильное сжатие элементарной ячейки. Скорее всего, при росте концентрации допанта уменьшается влияние неподеленной электронной пары висмута, которая препятствует сближению полиэдров молибдена и висмут-кислородных колонок. Совокупность размерного фактора иона-допанта и фактора уменьшения влияния  $6S^2$  электронной пары приводит к наблюдающейся картине: скорость уменьшения объема элементарной ячейки с ростом концентрации допанта максимальна для магния, принимает средние значения для кальция и стронция, и минимальна для бария.

Методом высокотемпературной рентгенографии изучено термическое поведение  $Bi_{13-x}Me_xMo_5O_{34+δ}$  и получены зависимости изменения параметров элементарной ячейки от температуры. Для образцов, кристаллизующихся при комнатной температуре в триклинной симметрии, при повышении температуры наблюдается фазовый переход в моноклинную модификацию, сопровождающийся скачкообразным изменением параметров элементарной ячейки и эффективным сжатием элементарной ячейки в момент перехода. Выделения посторонних фаз ни для одного из образцов не зафиксировано, кривые полностью воспроизводимы в режимах нагрева и охлаждения. Изменение линейных параметров ячейки в рамках одной симметрии удовлетворительно описывается уравнением прямой. С повышением концентрации допанта температура перехода из триклинной в моноклинную модификацию снижается. Для всех замещенных молибдатов висмута  $Bi_{13-x}Me_xMo_5O_{34+δ}$  наблюдается небольшое отклонение температурной зависимости параметров и объема элементарной ячейки от линейного хода выше 850-900K, что показано на рис. 2. Наиболее вероятно, что это связано с изменением механизма взаимодействия колончатых элементов и/или молибден-кислородных полиэдров в рамках одной симметрии и сопровождается перестройкой

кислородной подрешетки. Для установления механизма этой перестройки необходимо привлечение метода высокотемпературной нейтронографии.

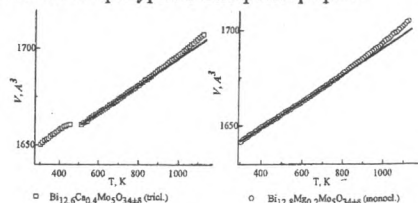


Рис.2. Изменение объема элементарной ячейки магний- и кальций допированного молибдата висмута с температурой. Показаны области отклонения от линейной зависимости.

Для характеристики порошков и керамических брикетов образцов замещенных молибдатов висмута проведены их исследования методом сканирующей электронной микроскопии с использованием энергодисперсионного анализа. Порошки состоят из частиц различной формы, размер зерен варьируется в пределах  $\sim 0.1-10$  мкм. Состав крупных и мелких частиц однообразный, образцы однофазны. Контрастность определяется топографией поверхности. Для примера на рисунке 3 приведено СЭМ-изображения порошков допированного барием молибдатов висмута. Анализ брикетов исследуемых образцов показал формирование плотной керамики из исследуемых порошков. По результатам исследования видно, что образцы плотные, имеющиеся поры изолированные, имеют близкую к сферической форму. Согласно данным рентгеновского микроанализа концентрация элементов в образцах близка к теоретическому значению. По результатам анализа образцов методами ААС и АЭС также установлено, что концентрации всех металлов имеет отклонения от формульных значений в пределах ошибки эксперимента.

Для исследования электропроводности  $Bi_{13}Mo_5O_{34+δ}$  использован метод импедансной спектроскопии. Анализ

импедансных спектров проводили методом эквивалентных схем.

Рис. 3. СЭМ-изображения порошка молибдата висмута  $\text{Bi}_{12,9}\text{Va}_{0,1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Представленный вид зависимостей характерен для всех исследуемых сложных оксидов. Как видно из представленных кривых импеданса, форма зависимости мнимой части комплексного сопротивления от действительной меняется при изменении температуры (рис. 4).

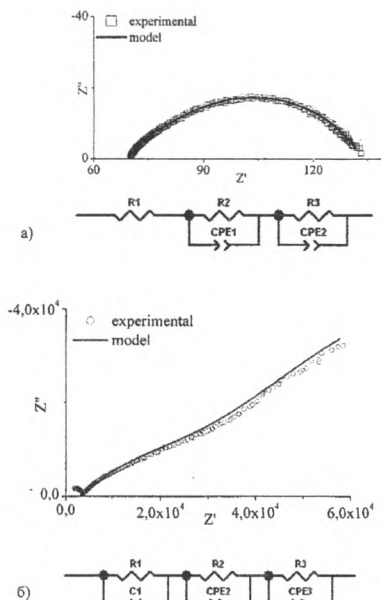


Рис. 4. Эквивалентные схемы и типичные годографы импеданса на примере  $\text{Bi}_{12,9}\text{Va}_{0,1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  молибдатов висмута: а) в высокотемпературной

области; б) низкотемпературной области. Точки обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – модельная зависимость

Можно выделить высокотемпературную и низкотемпературную области измерений, характеризующиеся определенным типом годографов. В области верхних температур (выше  $\sim 823\text{-}873\text{ K}$ ) для всех сложных оксидов годограф импеданса представляет собой асимметричный полукруг или два различных сопряженных полукруга, отсекающих нижней левой границей значение, отличное от нуля. Эквивалентная схема ячейки для этого случая приведена на рис. 4-а. При понижении температуры эквивалентная схема (рис. 4 б) изменяется. Сопротивление образца в этом случае описывается параметром  $R1$  независимо от температуры съемки. Разделения составляющих, внутризернового и зернограничного переноса при всех исследованных температурах провести не удалось.

По результатам импедансных измерений построены зависимости общей проводимости поликристаллических образцов замещенных молибдатов висмута от температуры. Общий вид температурных зависимостей электропроводности от температуры (прямолинейные зависимости в Аррениусовских координатах  $-\lg(\sigma, \text{См}\times\text{см}^{-1}) - 1000/T$ ) и энергии активации (0,5-1,2 эВ) изучаемых молибдатов висмута является типичным для кислородно-ионных проводников. На рис. 5 представлены полтермы проводимости твердых растворов на основе молибдата висмута с различными заместителями. Ход зависимостей согласуется с концентрационными интервалами существования структурных модификаций. При увеличении концентрации допанта температура перехода уменьшается, что согласуется с данными высокотемпературной рентгенографии.

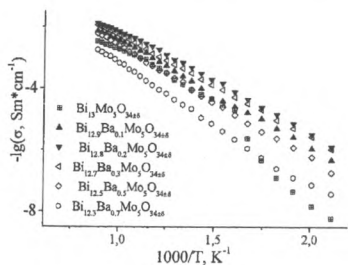


Рис. 5. Типичные температурные и концентрационные зависимости  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Концентрационная зависимость проводимости  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  для всех допантов имеет характер кривой с максимумом (рис. 6). Наибольшее значение проводимости приходится на составы, кристаллизующиеся при комнатной температуре в триклинной симметрии ( $x=0.2-0.3$ ). При повышении концентрации ( $x \geq 0.4$ ) происходит снижение проводимости керамических образцов, что, по-видимому, связано с общим упорядочением дефектов структуры при переходе в моноклинную симметрию. Наблюдается закономерное изменение электропроводящих свойств  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в ряду  $\text{Me}=\text{Mg}<\text{Ca}\approx\text{Sr}<\text{Ba}$ , что согласуется со структурными исследованиями, выявившими стабильное уменьшение объема элементарной ячейки в этом ряду (рис. 1), которое способствует уменьшению подвижности ионов. Максимум электропроводности при этом приходится на состав  $\text{Bi}_{12,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  проводимость которого составляет  $\sigma_{973\text{K}} = 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 973К и  $\sigma_{623\text{K}} = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 623К.

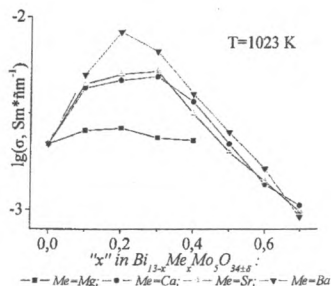


Рис. 6. Типичные концентрационные зависимости  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Me}=\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$

По итогам исследования выявлено, что материалы по морфологическим и проводящим характеристикам сопоставимы с известными кислородными иониками, и могут быть рекомендованы в качестве материалов электрохимических устройств.

#### Библиографический список:

1. J.-C. Boivin. *Int. J. Inorg. Mat.*, **2001**, *3*, 1261.
2. R. K. J. Graselli. *Chem. Educ.*, **1986**, *63*, 216.
3. D. J. Buttrey, T. Vogt, G. P. A. Yapc, A. L. Rheingold. *Mater. Res. Bull.*, **1997**, *32*, 947.
4. R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki. *J. Solid State Chem.*, **1996**, *122*, 394.
5. B. Muktha, T. Aarthi, G. Madras, T. N. Guru Row. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 10280.
6. J. Galy, R. Enjalbert, P. Rozier, P. Millet. *Solid State Sci.*, **2003**, *5*, 165.