

Научная статья
УДК 54-165.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.021

СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ BIMEVOX (Me = Ca, Cu, Mg, Ni)

Андрей Викторович Долгирев¹, Алексей Андреевич Крылов^{2,3}, Юлия Валерьевна Емельянова⁴, Софья Александровна Петрова⁵, Елена Станиславовна Буянова⁶

^{1,2,4,6}Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{3,5}Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

¹Dolgirev.andrew@gmail.com

^{2,3}A020294@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1760-2193>

⁴J.V.Emelianova@urfu.ru

⁵Danaus@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9796-5794>

⁶Elena.buyanova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7227-6231>

Аннотация

Замещенные ванадаты висмута ($\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,5x}\text{Me}'_{0,5x}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,25x}\text{Me}''_{0,25x}\text{Me}'''_{0,25x}\text{O}_{11-\delta}$, $x = 0,2$; Me, Me', Me'', Me''' = Mg, Ca, Cu, Ni) получены методом твердофазного синтеза. Аттестация порошкообразных образцов проведена при помощи РФА. Определены параметры элементарной ячейки образцов. Методом импедансной спектроскопии оценены транспортные характеристики твердых растворов, параметры импеданса, рассчитаны электрохимические характеристики, подобраны эквивалентные схемы ячеек для высоко- и низкотемпературной области

Ключевые слова:

BIMEVOX, твердые растворы, высокоэнтропийные оксиды, кислородно-ионная проводимость, импедансная спектроскопия

Благодарности:

коллектив авторов благодарит ЦКП «Урал-М» за предоставление оборудования для исследований. Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0016).

Для цитирования:

Синтез, аттестация и изучение электропроводящих характеристик керамики на основе BIMEVOX (Me = Ca, Cu, Mg, Ni) / А. В. Долгирев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 117–121. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.021.

Original article

SYNTHESIS, ATTESTATION AND INVESTIGATION OF ELECTROCONDUCTIVE CHARACTERISTICS BIMEVOX-BASED CERAMIC (Me = Ca, Cu, Mg, Ni)

Andrey V. Dolgirev¹, Alexey A. Krylov^{2,3}, Yulia V. Emelyanova⁴, Sofia A. Petrova⁵, Elena S. Buyanova⁶

^{1,2,4,6}Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, Russia

^{3,5}Institute of metallurgy of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

¹Dolgirev.andrew@gmail.com

^{2,3}A020294@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1760-2193>

⁴J.V.Emelianova@urfu.ru, <https://orcid.org/>

⁵Danaus@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9796-5794>

⁶Elena.buyanova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7227-6231>

Abstract

Doped bismuth vanadates ($\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,5x}\text{Me}'_{0,5x}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,25x}\text{Me}''_{0,25x}\text{Me}'''_{0,25x}\text{O}_{11-\delta}$, $x = 0,2$; Me, Me', Me'', Me''' = Mg, Ca, Cu, Ni) were obtained by solid-phase synthesis. The certification of the powdered samples was carried out by X-ray analysis. The parameters of the unit cell of the samples were determined. The transport characteristics were estimated by the method of impedance spectroscopy. The equivalent cell schemes for the different temperature regions were selected.

Keywords:

BIMEVOX, solid solution, high-entropy oxides, oxide ion conductivity, impedance spectroscopy

Acknowledgments:

The team of authors would like to thank the Ural-M Center for Collective Use for providing research equipment. State task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FEUZ-2023-0016).

For citation:

Synthesis attestation and investigation of electroconductive characteristics bimevox-based ceramic (Me = Ca, Cu, Mg, Ni) / A. V. Dolgirev [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 117–121. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.021.

Введение

Сегодня во всем мире разрабатываются методы получения и аттестации перспективных керамических, композиционных материалов, производство которых основано на самых современных технологиях. Одним из таких направлений является поиск оптимальных составов для компонентов ТОТЭ, в частности твердых электролитов. В настоящее время наиболее часто используемыми материалами в ТОТЭ является замещенный иттрием диоксид циркония (YSZ), но его недостаток — высокая рабочая температура около 1273 К, что приводит к серьезным и дорогостоящим требованиям к остальным компонентам устройства (материалу электродов, соединителей, газопроводов и т. д.). Альтернативой YSZ является оксид висмута, однако его главным недостатком является наличие полиморфных модификаций, значительно снижающих электропроводящие свойства при понижении температуры.

Поиск альтернативных кислородных проводников с заданными свойствами привел к ванадату висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (проводимость при 772 К порядка 10^{-3} См/м) и твердым растворам на его основе $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, которые получили общее название BIMEVOX [1–5]. Соединение $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ существует в нескольких полиморфных модификациях: α (моноклинная), β (орторомбическая), γ (тетрагональная) [2–4]. Электролиты указанного состава можно получить путем замещения ванадия и/или висмута катионами различной степени окисления: от Li^+ до Nb^{5+} , W^{6+} . Замещающие катионы могут формировать твердые растворы со всеми возможными типами структуры. Для ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ — родоначальника семейства BIMEVOX — отмечается высокая кислородно-ионная проводимость. Замещающие катионы также могут формировать твердые растворы со всеми возможными типами структуры. Введение катионов переходных металлов в подрешетку ванадия обеспечивает стабилизацию высокотемпературной γ -модификации в области средних температур (1073–773 К) и, как следствие, увеличение кислородно-ионной проводимости в большем температурном диапазоне [6–8]. В литературе также отмечается, что двойное допирование [7] в подрешетку ванадия можно считать более перспективным в сравнении с одиночным. Добавление большего числа катионов в подрешетку ванадия в литературе практически не описано.

Наряду с этим мировое научное сообщество проявляет интерес к изучению высокоэнтропийных материалов. Эти материалы состоят из нескольких компонентов в эквимольных соотношениях, образующих однофазные системы. При этом предполагается, что стабилизация необходимых структур происходит в результате высокой энтропии в системе. Данных по подобному виду замещения для семейства BIMEVOX практически не встречается, но в некоторых источниках [9] отмечается близость значений электропроводности и повышение устойчивости к старению при повышенных температурах для замещенных несколькими допантами образцов в сравнении с однозамещенными системами.

В связи с чем целью данной работы является получение и аттестация транспортных характеристик образцов общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ (Me = Mg, Ca, Cu, Ni) с замещением двумя или четырьмя (высокоэнтропийный вариант) атомами металла.

Результаты исследований

Замещенные ванадаты висмута с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$ (где M — $\text{Me}_{0,1}^1 + \text{Me}_{0,1}^2$ или $\text{Me}_{0,5}^1 + \text{Me}_{0,5}^2 + \text{Me}_{0,5}^3 + \text{Me}_{0,5}^4$, Me = Ca, Mg, Cu, Ni) получены по стандартной керамической технологии в интервале температур 673 до 1083 К с шагом в 50 градусов. Согласно результатам РФА, образцы номинального состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$ содержат примеси в малых количествах, это оксиды висмута Bi_4O_7 или Bi_2O_3 — у составов с магнием и незамещенный $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ — у состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$. Все остальные образцы являются однофазными

и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4/mmm$, т. е. во всех случаях стабилизирована γ -модификация BIMEVOX.

Для дополнительной аттестации, а также анализа пористости спеченных брикетов была проведена оценка морфологии поверхности и элементного состава образцов с помощью электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности и скола образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-8}$ приведены на рис. 1. Образцы достаточно хорошо спечены, имеются поры размером от единиц до сотни микрон, равномерно распределенных как по поверхности, так и по глубине образца. Для характеристики элементного состава получены цветовые карты распределения элементов по поверхности и сколу образца. Элементный состав образцов соответствует его номинальной формуле с учетом погрешностей (см. табл. 1).

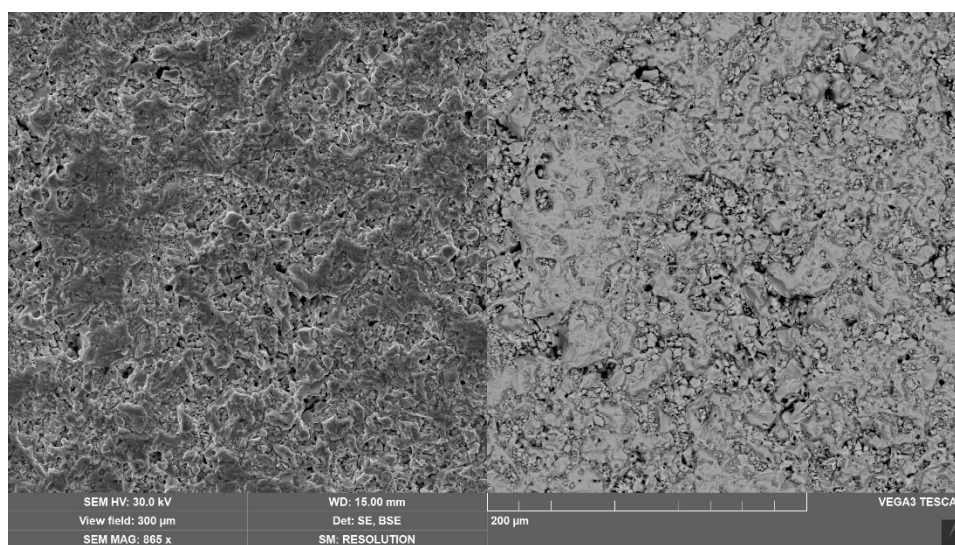


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-8}$

Элементный состав образца
 $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-8}$, ат. %

	Bi	V	Mg	Ca	Cu	Ni
Поверхность	26,23	11,05	0,71	0,42	0,34	0,32
Скол	27,07	11,13	0,62	0,38	0,35	0,36
Формульный коэффициент						
Поверхность	4,03	1,70	0,11	0,06	0,05	0,05
Скол	4,07	1,67	0,09	0,06	0,05	0,05

Таблица 1

Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне 1073–473 К в режиме нагревания-охлаждения методом импедансной спектроскопии. Импедансные диаграммы образцов представляют собой сочетание лучей и полуокружностей и имеют вид, типичный для семейства BIMEVOX [8]. В высокотемпературной области

за общее сопротивление образца отвечает пересечение левой ветки годографа с осью абсцисс, для низкотемпературной необходимо учесть вклад емкости границ зерен, поэтому за общее сопротивление выбирали правое пересечение первой слева окружности с осью абсцисс. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей электропроводности образцов (рис. 2). Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства BIMEVOX [8]. При сравнении составов, где как один из заместителей присутствует медь, видно, что наибольшую удельную электропроводность проявляет образец состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-8}$, однако в любом случае двойное замещение медью и щелочноземельными металлами приводит к повышению электропроводности. Электропроводность образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{10,7}$ несколько выше, чем у BICUVOX при высокой температуре, и ниже в низкотемпературной области, при этом на зависимости наблюдается два перегиба, т. е. появляется дополнительный переход, по всей видимости, из γ - в α -модификацию. Аналогична ситуация и для составов, допированных никелем и никелем в сочетании с кальцием и медью, стабилизации высокотемпературной модификации в этих

случаях во всем температурном интервале не происходит. Другие варианты двойных замещений приводят к получению температурных зависимостей проводимости, характерных для γ -модификации BIMEVOX.

Таблица 2
Температурные коэффициенты (энергия активации)
электропроводности образцов

Образец	$E_a \pm 0,01$ эВ	
	1023–923 К	673–573 К
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,34	0,64
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,30	0,71
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,32	0,84
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,27	0,77
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-\delta}$	0,34	0,66

Примеры значений, рассчитанных по температурным зависимостям величин энергии активации электропроводности в двух температурных интервалах, приведены в табл. 2. Изменение энергии активации от 0,3–0,4 до 0,5–0,7 эВ отвечает переходу $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ модификаций BIMEVOX, и типично для кислородно-ионного переноса. Энергия активации электропроводности при переходе в α -модификацию не оценивалась.

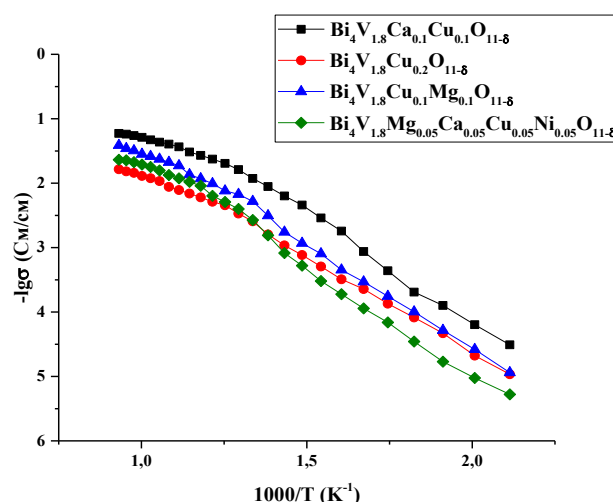


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$ с замещением медью и другими металлами в различных сочетаниях ($M = \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}$) от температуры

Выводы

По стандартной керамической технологии синтезированы и аттестованы сложные оксиды номинального состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$ (где $M = \text{Me}_{0,1}^1 + \text{Me}_{0,1}^2$ или $\text{Me}_{0,5}^1 + \text{Me}_{0,5}^2 + \text{Me}_{0,5}^3 + \text{Me}_{0,5}^4$, $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}$). Однофазные составы кристаллизуются в тетрагональной γ -модификации BIMEVOX. У образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$ есть примеси оксида висмута $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ или $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ не более 3 %. Методом электронной микроскопии показано, что элементный состав образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-\delta}$ соответствует его номинальной формуле, распределение элементов по поверхности и сколу образца равномерное. Методом импедансной спектроскопии определена общая электропроводность всех исследуемых образцов в зависимости от температуры. Показано, что наибольшей электропроводностью и стабилизированной тетрагональной структурой во всей исследованной серии образцов обладают составы с двойным замещением ванадия медью и щелочноземельными металлами.

Список источников

1. The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors / F. Abraham [et al.] // Solid State Ionics. 1990. Vol. 40–41. P. 934–937.
2. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal structure of low-temperature form of bismuth vanadium oxide determined by rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data ($\alpha - \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) // Materials Res. Bull. 1994. Vol. 29. P. 175–184.

3. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ compounds / E. Pernot [et al.] // Solid State Ionics. 1994. Vol. 70/71. P. 259–263.
4. Horyń R., Wołczyr M., Wojakowski A. Synthesis and Crystallochemical Characterization of the $\text{Bi}_3\text{RE}_5\text{O}_{12}$ -Type Phases // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 116. P. 68–71.
5. Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with a layered structure / F. Abraham [et al.] // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30, No. 2. P. 529–532.
6. Watanabe A., Das K. Time-dependent degradation due to the gradual phase change in BICUVOX and BICOVOX oxide-ion conductors at temperatures below about 500 °C // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 163, No. 1. P. 224–230.
7. Alga M., Ammar A., Tanouti B. Effect of Niobium doping on structural, thermal, sintering and electrical properties of $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 2873–2879.
8. Процессы синтеза, структура и проводимость керамики BINBVOX / Е. С. Буянова [и др.] // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 3. С. 306–311.
9. $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Mg}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,25})_x\text{O}_{5,5-3x/2}$: A high entropy dopant BIMEVOX / A. Dziegielewska [et al.] // Solid State Ionics. 2021. Vol. 360. P. 115543.

References

1. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. The bimevox series: a new family of high performances oxide ion conductors. Solid State Ionics, 1990, Vol. 40–41, pp. 934–937.
2. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal structure of low-temperature form of bismuth vanadium oxide determined by rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data (α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$). Materials Research Bulletin, 1994, Vol. 40–41, pp. 175–184.
3. Pernot E., Anne M., Bacmann M., Strobel P. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ compounds. Solid State Ionics, 1994, Vol. 70/71, pp. 259–263.
4. Horyń R., Wołczyr M., Wojakowski A. Synthesis and Crystallochemical Characterization of the $\text{Bi}_3\text{RE}_5\text{O}_{12}$ -Type Phases. Journal of Solid State Chemistry, 1995, Vol. 116, pp. 68–71.
5. Abraham F., Debreuille-Gresse M.-F., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with a layered structure. Solid State Ionics, 1988, Vol. 28–30, No. 2, pp. 529–532.
6. Watanabe A., Das K. Time-dependent degradation due to the gradual phase change in BICUVOX and BICOVOX oxide-ion conductors at temperatures below about 500 °C. Journal of Solid State Chemistry, 2002, Vol. 163, No. 1, pp. 224–230.
7. Alga M., Ammar A., Tanouti B. Effect of Niobium doping on structural, thermal, sintering and electrical properties of $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$. Journal of Solid State Chemistry, 2005, Vol. 178, pp. 2873–2879.
8. Buyanova E. S., Morozova M. V., Emelyanova Yu. V., Petrova S. A., Zakharov R. G., Zhukovskii V. M. Processy sinteza, struktura i provodimost' keramiki BINBVOX [Synthesis processes, structure and conductivity of BINBVOX ceramics]. Zhurnal neorganicheskoy khimii [Journal of Inorganic Chemistry], 2013, Vol. 58, No. 3, pp. 306–311. (In Russ.).
9. Dziegielewska A., Malys M., Wrobel W., Hull S., Yue Y., Krok F., Abrahams I. $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Mg}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,25})_x\text{O}_{5,5-3x/2}$: A high entropy dopant BIMEVOX. Solid State Ionics, 2021, Vol. 360, pp. 115543.

Информация об авторах

А. В. Долгирев — студент;

А. А. Крылов — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Ю. В. Емельянова — кандидат химических наук, доцент;

С. А. Петрова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

Е. С. Буянова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. V. Dolgirev — Student;

A. A. Krylov — PhD (Chemistry), Researcher;

Yu. V. Emelyanova — PhD (Chemistry), Assistant Professor;

S. A. Petrova — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher;

E. S. Buyanova — PhD (Chemistry), Assistant Professor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.