

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ХРОМАТОВ ВИСМУТА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ
 $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Me = Sr, Ca)

© 2021 г. Д. С. Ершов¹, *, Н. В. Беспрозванных¹, О. Ю. Синельщикова¹, **

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ershov.d.s@yandex.ru

**e-mail: sinelshikova@mail.com

Поступила в редакцию 26.07.21 г.

После доработки 05.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

В статье приведены результаты исследования новых керамических материалов, формирующихся в системе $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Me = Sr, Ca) при синтезе твердофазным методом и пиролизом органо-солевых композиций с использованием в качестве топлива маннита. Общая электропроводность синтезированных образцов при 600°C составляет от 3.82×10^{-4} до 1.0×10^{-2} См/см, а энергия активации проводимости E_a находится в диапазоне от 0.564 до 0.842 эВ. Перенос заряда в полученных твердых электролитах носит смешанный характер, однако значительную часть ($\geq 90\%$) занимает кислород-ионная составляющая.

Ключевые слова: кислород-ионная проводимость, твердофазный синтез, методы сжигания, хроматы висмута

DOI: 10.31857/S0132665121060093

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к твердым электролитам, демонстрирующим высокую проводимость по ионам кислорода, связан с поиском и развитием альтернативных источников энергии. Электрохимическая энергетика, в частности твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), является менее опасной для окружающей среды по сравнению со сжиганием органического топлива. В данный момент ведутся исследования, которые могут позволить снизить рабочую температуру, омические потери и стоимость производства, а также повысить механическую надежность ТОТЭ [1].

В системах на основе оксида висмута Bi_2O_3 показано формирование большого числа кристаллических фаз [2–4], проявляющих высокую кислород-ионную проводимость, что делает их интересными кандидатами для использования в качестве электролитических материалов ТОТЭ [5] и датчиков кислорода. В настоящее время в электрохимических устройствах используются легированные циркониевые системы, но данные электролиты уступают по ионной проводимости электролитам на основе висмута при сопоставимых температурах примерно на 1–2 порядка [2]. Использование электролитов на основе висмута может привести к значительному повышению эффективности и долговечности такого топливного элемента.

Непосредственно чистый Bi_2O_3 обладает широким полиморфизмом. Было подтверждено существование четырех его структурных модификаций: тетрагональной β -фа-

зы, кубической объемно-центрированной γ -фазы, моноклинной α -фазы и δ -фазы, имеющей структуру кубического флюорита [6]. Особый интерес для применения в изготовлении твердооксидных топливных элементов представляет высокотемпературная δ - Bi_2O_3 и твердые растворы на ее основе. Эта модификация проявляет проводимость по ионам кислорода ≈ 1.5 См/см при 650°C , что значительно превышает значения для основных материалов, используемых в данной сфере [7].

Для стабилизации структурных модификаций Bi_2O_3 , проявляющих высокую электропроводность по кислороду, а также для получения новых кислород-проводящих висмутатов широко применяется легирование оксида висмута различными металлами. Так, в работах [8–10] проводилось исследование сложных оксидов висмута с щелочноземельными металлами. В рассмотренных двойных системах было показано формирование широких областей ромбоэдрических твердых растворов β -типа с общей формулой $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), обладающих высокой ионной проводимостью. В системе Bi_2O_3 – SrO , помимо формирования данных твердых растворов отмечается возможность оксида стронция, как легирующей добавки, стабилизировать высокопроводящую δ -модификацию оксида висмута(III). Так, в работах [11, 12] показано, что добавление стронция помогает не только снизить температуру существования δ -фазы, но и уменьшает разрушение материала из-за постоянных циклов нагревания и охлаждения. Добавление двухвалентного катиона создает дефекты в кристаллической решетке, повышающие проводимость керамики на порядок.

Применение висмутсодержащих оксидных материалов в топливных элементах затруднено наличием фазовых переходов в области рабочих температур и недостаточной стабильностью в среде топливных газов. Проведенные в [12–14] исследования стабильности ромбоэдрических фаз, образующихся в системах CaO – Bi_2O_3 , SrO – Bi_2O_3 и BaO – Bi_2O_3 показали более высокую стабильность твердого электролита, содержащего стронций. Одним из подходов повышения стабильности работы рассмотренных фаз в ТОТЭ, было формирование двухслойных электролитов, состоящих из тонкого слоя диоксида циркония на висмутсодержащих материалах. Удельные мощности таких систем могут быть на несколько сотен процентов больше (более 670%) по сравнению с полностью циркониевыми электролитами той же толщины. Это говорит о том, что использование материалов на основе Bi_2O_3 , покрытых диоксидом циркония, в твердооксидных топливных элементах может иметь значительные преимущества по сравнению с электродами, состоящими только из диоксида циркония.

Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 – Cr_2O_3 исследовалась с целью изучения магнитно-электрических свойств еще советскими учеными. По результатам их работы [15] было зафиксировано существование двух фаз переменного состава (I и II) и фазы постоянного состава (III). Общая формула трех фаз $\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1.5+y}$. Область гомогенности фазы I охватывает диапазон $0.053 < x < 0.077$ и имеет тетрагональную структуру, II формируется в ромбической сингонии при $0.130 < x < 0.250$, III образуется при $x = 0.5$. Отмечен псевдобинарный характер рассматриваемой системы, связанный с переходом части хрома в шестивалентное состояние. Дальнейшее уточнение фазовых равновесий в данной системе было проведено в работах [16, 17]. Показано, что в ней присутствует две модификации Bi_2O_3 (α - и δ -фазы), четыре промежуточных соединения: $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1 -фаза), $\text{Bi}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{21}$ (β_2 -фаза), $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза), Bi_2CrO_6 (χ -фаза) и Cr_2O_3 . При этом фазы β_1 и β_2 имеют области твердых растворов. Помимо перечисленных, в работе [18] было обнаружено новое соединение – хромат висмута $\text{Bi}_8(\text{CrO}_4)\text{O}_{11}$. Следует отметить, что изученные хроматы висмута являются диэлектриками.

В отличие от двойных систем, тройные и более сложные оксиды ранее практически не изучались. Исследование композиций в системе Bi – Sr – Cr – O было проведено в [19]. Авторами синтезирован новый оксид с высоким содержанием стронция: $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_{4.9}$. Было установлено, что в нем висмут остается трехвалентным, а хром

представляет собой смесь Cr^{3+} и Cr^{6+} . Данная фаза проявляет свойства сильного изолятора.

Помимо поиска новых твердых электролитов, в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ активно исследуется возможность получения новых фотокатализаторов [20–22], что делает материалы данной системы перспективными для дальнейшего изучения и потенциального использования в решении современных экологических проблем.

Таким образом, изучение возможности получения в тройных системах $\text{MeO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) новых твердых растворов на основе хроматов висмута, включающих ионы стронция и кальция, а также исследование их электропроводящих свойств является интересной, ранее не решенной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--MeO}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) был осуществлен тремя методами: твердофазным и двумя модификациями метода сжигания, отличающимися видом топлива-восстановителя.

В качестве исходных концентраций в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ брались соотношения, соответствующие фазам, стабильным согласно фазовой диаграмме [16]: $18(\text{Bi}_2\text{O}_3) : 1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ соответствует области формирования $\beta 1$ и $6(\text{Bi}_2\text{O}_3) : 1(\text{Cr}_2\text{O}_3) - \beta 2$. В ходе эксперимента введение щелочноземельного оксида проводили в количестве 5 и 10 мол. %, уменьшая концентрацию как висмута, так и хрома, при этом соотношение между ними сохранялось. Для удобства далее по тексту образцы были обозначены в соответствии со следующей номенклатурой: в начале указано соотношение оксидов висмута и хрома, например, 18BiCr означает 18 частей Bi_2O_3 и 1 – Cr_2O_3 ; для образцов, допированных SrO или CaO , после соотношения, соответствующего исходному составу, указано содержание оксида щелочноземельного металла в мольных процентах. Таким образом при введении 5 мол. % SrO в состав, указанный в примере, запись будет выглядеть как: $18\text{BiCr}5\text{Sr}$.

Для приготовления образцов методом твердофазных реакций в качестве реактивов использовали нитрат стронция марки “ч. д. а.”, оксид кальция марки “х. ч.”, оксид висмута марки “ос. ч.” и оксид хрома марки “ос. ч.”. Масса каждого реактива была рассчитана в соответствии с пропорциями синтезируемого образца.

Смесь реактивов подвергалась перемешиванию и гомогенизации в планетарной мельнице FRITSCH Pulverisette 6 в течение 15 мин при скорости 350 об./мин. Полученная шихта прессовалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении ~500 МПа, после чего обжигалась в муфельной печи в фарфоровых тиглях в несколько стадий. Первый обжиг происходил в диапазоне температур от 700 до 730°C в зависимости от состава в течение 6 ч и завершался охлаждением вместе с печью. Второй обжиг, после промежуточного измельчения и прессования, происходил в температурном диапазоне от 750 до 820°C с выдержкой в течение 24 ч (выбор конкретной температуры осуществлялся по литературным данным). По окончании термообработки производилась закалка образцов на лед.

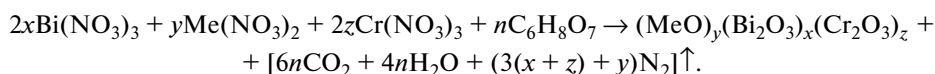
Для проведения синтеза методом сжигания применялись нитраты используемых металлов (квалификации “ч. д. а.”), а также лимонная кислота (“ос. ч.”), либо маннит (“ч. д. а.”) в качестве органического топлива-восстановителя. Также при использовании данного метода применялся разбавленный водный раствор аммиака – NH_4OH (“ос. ч.”) и азотная кислота (“ос. ч.”), необходимая для стабилизации раствора нитрата висмута.

При синтезе с использованием лимонной кислоты соотношение нитратов соответствовало желаемой стехиометрии, а количество $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ было выбрано так, чтобы выполнялось стехиометрическое соотношение в окислительно-восстановительной реакции между топливом и окислителем:

Таблица 1. Условия синтеза и состав полученных образцов

Состав образца по шихте*	Условные обозначения	Методы синтеза		
		твердофазный	цитратно-нитратный	пиролиз с маннитом
(Bi ₂ O ₃) _{0.86} (Cr ₂ O ₃) _{0.14}	6BiCr	730°C, 6 ч	550°C, 3 ч	550°C, 3 ч 650°C, 9 ч
(Bi ₂ O ₃) _{0.947} (Cr ₂ O ₃) _{0.053}	18BiCr		750°C, 24 ч	
(Bi ₂ O ₃) _{0.9} (Cr ₂ O ₃) _{0.05} (CaO) _{0.05}	18BiCr5Ca	700°C, 6 ч	—	
(Bi ₂ O ₃) _{0.77} (Cr ₂ O ₃) _{0.13} (CaO) _{0.1}	6BiCr10Ca	750°C, 6 ч		
(Bi ₂ O ₃) _{0.853} (Cr ₂ O ₃) _{0.047} (CaO) _{0.1}	18BiCr10Ca			
(Bi ₂ O ₃) _{0.9} (Cr ₂ O ₃) _{0.05} (SrO) _{0.05}	18BiCr5Sr			
(Bi ₂ O ₃) _{0.77} (Cr ₂ O ₃) _{0.13} (SrO) _{0.1}	6BiCr10Sr			
(Bi ₂ O ₃) _{0.853} (Cr ₂ O ₃) _{0.47} (SrO) _{0.1}	18BiCr10Sr			

* Номинальный состав, задаваемый при синтезе.



То есть сжигание происходило без необходимости дополнительного кислорода и были реализованы условия режима объемного горения [23].

К предварительно приготовленным растворам нитратов металлов, смешанным между собой, добавляли расчетное количество раствора лимонной кислоты и по капле вводился разбавленный водный раствор аммиака до достижения pH 6, при котором визуально происходило просветление смеси. Полученный прозрачный золь переливался в силиконовые формы и высушивался в термостате при 80°C до образования ксерогеля.

Сжигание цитратно-нитратных гелей и предварительная термообработка продуктов горения производилось одностадийно, в фарфоровых тиглях. Для этого тигель с исходным ксерогелем помещали в муфельную печь и нагревали до 550°C, после чего следовала выдержка в течение 5 ч. В связи с тем, что образцы после данного обжига имели значительную часть аморфной фазы, они прессовались и подвергались дополнительному обжигу при 750°C в течение 9 ч.

При использовании в качестве органического топлива-восстановителя многоатомного спирта – маннита применялась методика, которая описана в патенте [24], для висмутатов щелочных металлов. В небольшом количестве дистиллированной воды при постоянном перемешивании магнитной мешалкой растворяли расчетное количество маннита, после чего в полученный раствор добавляли навеску нитрата висмута и нитратов хрома, кальция или стронция. Добавление следующего реагента производилось только после полного растворения предыдущего. Полученную таким образом прозрачную смесь разливали по формам и высушивали при 80°C до состояния ксерогеля. Сжигание ксерогелей, полученных данным методом, и последующая термообработка продуктов горения производилась в 3 стадии: 550°C в течение 3 ч, 650°C в течение 9 ч, затем, после прессования, при 700°C в течение 18 ч.

Обозначения составов, молярные соотношения оксидов в шихте, взятые при синтезе, а также конкретные температуры обжига для разных методов получения сведены в табл. 1.

На всех стадиях термообработки для контроля формирования искомым фаз проводился рентгенофазовый анализ образцов на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α излучения. Измерение проводилось в непрерывном режиме при углах дифракции 2θ от 10° до 70° с транспортной скоростью 4°/мин с шагом по углу 0.02°. По-

лученные в результате анализа дифрактограммы были обработаны в программе Difwin, с помощью баз данных PDF2 и COD.

Удельная электропроводность образцов измерялась с помощью двухконтактной ячейки на переменном токе (рабочее напряжение 0.12 В). Образцы перед измерением прессовались в таблетки правильной геометрии, подвергались обжигу при температуре конечного обжига для данного образца в течение 2–3 ч. При отсутствии видимых дефектов на поверхность таблетки наносились металлические контакты вжиганием при 550°C в течение 2 ч пасты, содержащей серебро (ПСН-1 производства ООО “Элма-Пасты”). Электросопротивление образцов определялось с помощью RLC-метра РМ6306 при температуре от 20 до 700°C на постоянном токе и при фиксированной частоте измерений – 1 кГц.

Значение удельной электропроводности рассчитывалось по формуле (1):

$$\sigma = \frac{L}{S} R^{-1}, \quad (1)$$

где: σ – удельная электропроводность образца, См/см; L – толщина таблетки, см; S – площадь сечения таблетки, см²; R – сопротивление образца, Ом.

Расчет энергии активации проводимости (3) проводился исходя из уравнения Аррениуса (2):

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}, \quad (2)$$

$$E_a = \frac{k(\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \quad (3)$$

где: E_a – энергия активации, эВ; k – константа Больцмана; σ_1, σ_2 – электропроводность образца при температуре T_1 и T_2 соответственно, См/см; T_1, T_2 – температура, К.

Для оценки степени ионной проводимости в образцах было проведено определение чисел переноса (долей общей проводимости, относящейся к переносу ионами кислорода и электронами) по методу Веста–Таллана, описанному в статье [25]. Измерения проводились на постоянном токе ($U = 0.5$ В) при температуре 300 и 350°C. Общая проводимость образца определялась на воздухе. После этого в ячейку подавался инертный газ – аргон, измерение сопротивления образца производилось после достижения постоянного значения, соответствующего полной поляризации. Затем осуществлялся расчет чисел переноса для ионов кислорода.

Определение производилось по формуле:

$$t_i = \left(1 - \frac{\sigma_e}{\sigma_{\text{общ}}}\right) \times 100\%, \quad (4)$$

где t_i – число переноса ионов кислорода; σ_e – электронная проводимость образца, соответствует сопротивлению в инертном газе, См; $\sigma_{\text{общ}}$ – общая проводимость образца, См.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа образцов тройных систем MeO–Cr₂O₃–Bi₂O₃ (Me = Sr, Ca), синтезированных тремя методами: твердофазным и пиролизом органо-солевых композиций с лимонной кислотой и маннитом в качестве органического топлива, представлены на рис. 1.

В качестве матрицы для допирования в двойной системе Bi₂O₃–Cr₂O₃ были синтезированы образцы в соотношении 18(Bi₂O₃) : 1(Cr₂O₃) и 6(Bi₂O₃) : 1(Cr₂O₃), которые согласно фазовой диаграмме [16] находятся в области формирования фаз β_1 и β_2 соот-

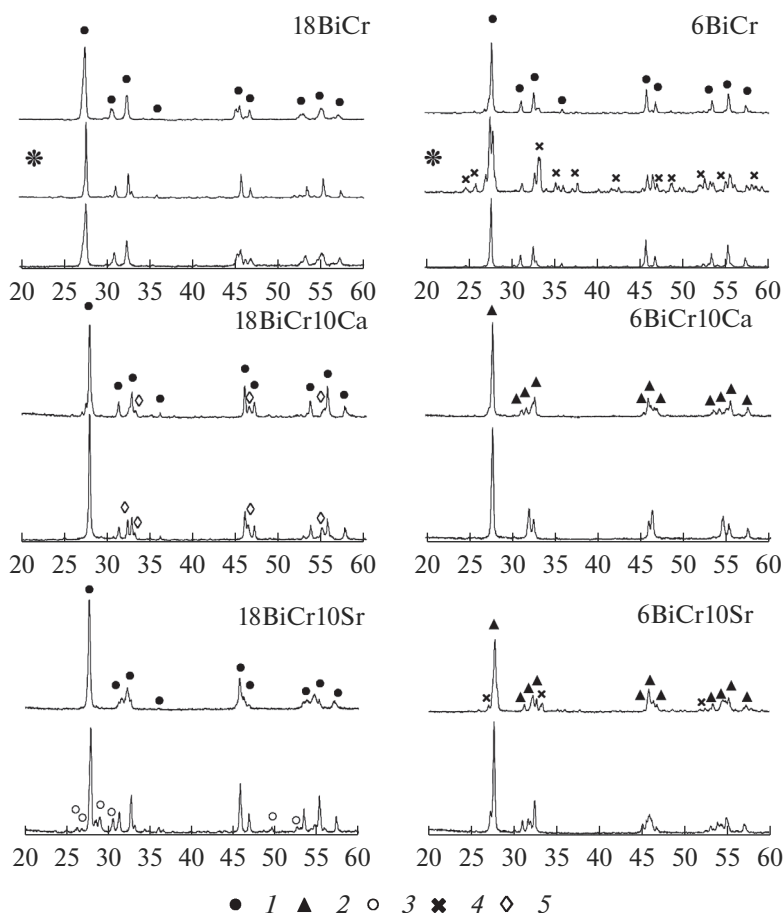


Рис. 1. Дифрактограммы образцов в системах $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), синтезированных твердофазным методом (нижние кривые), пиролизом органо-солевых композиций с использованием маннита (верхние кривые) и также лимонной кислоты (*). Обозначения составов представлены на рисунке. 1 – $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1 -фаза), 2 – $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2 -фаза), 3 – $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, тв. р-р. (46-417), 4 – $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза), 5 – $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (41-1449).

ответственно. Оба соединения были синтезированы тремя методами. Твердофазным методом и пиролизом с использованием маннита удалось получить однофазную низкотемпературную фазу $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1), а метод пиролиза с лимонной кислотой при этом требовал более высокие температуры обжига, поэтому в образце 6BiCr наблюдалось значительное содержание примесной фазы $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза) [26]. В связи с этим, для дальнейшего синтеза образцов твердых растворов на основе $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2 -фаза), допированных кальцием и стронцием, были выбраны два первых метода синтеза.

При внедрении десяти мольных процентов SrO и CaO в образец 18BiCr обоими методами синтеза удалось получить твердые растворы на основе $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1), содержание примесных фаз в которых, согласно оценке количественного фазового состава,

выполненной в программе PANalytical X'Pert HighScorePlus, при съемке без эталона составляло от 0 до 5%.

Образцы, допированные кальцием, имели незначительные следы α - Bi_2O_3 (41-1449), а при легировании стронцием, используя метод пиролиза с маннитом, удалось получить однофазный твердый раствор β_1 для состава $18\text{BiCr}10\text{Sr}$. При этом образец того же состава, полученный твердофазным методом, имел примесную фазу твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (46-417), которая начинает образовываться при выбранных нами условиях.

Допирование 6BiCr , в свою очередь, привело к образованию в качестве основной фазы твердого раствора на основе $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2). При внедрении кальция, методом пиролиза с маннитом в качестве органического топлива, был получен однофазный образец β_2 -фазы. Допированные стронцием образцы при этом имели незначительное присутствие ($\leq 5\%$) фазы $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ в качестве примеси. Дополнительного исследования требует образец $6\text{BiCr}10\text{Sr}$. До конца не ясно, относится ли данный образец к фазе β_1 , внедрение допанта в которую повлияло на сдвиг нескольких основных пиков, либо все-таки относится к β_2 , интенсивность некоторых характерных пиков которой слишком мала.

По результатам рентгенофазового анализа, были уточнены параметры элементарной ячейки и рассчитан средний размер кристаллитов для всех полученных твердых растворов (табл. 2). Согласно расчетным данным, метод синтеза материалов незначительно влияет на размеры кристаллитов, это может быть объяснено дополнительным прессованием и высокотемпературной термической обработкой образцов, полученных пиролизом с маннитом, что привело к увеличению размера зерен, сформированных на этапе сжигания. При этом необходимо отметить уменьшение объема, занимаемого формульной единицей V/Z , при вхождении в состав ионов Ca (0.99 \AA) и Sr (1.18 \AA), которое может быть связано с различием эффективных ионных радиусов Bi (1.03 \AA) и используемых щелочноземельных элементов. Применение различных методов синтеза также ведет к колебанию параметров элементарной ячейки, что косвенно свидетельствует о возможных структурных и химических различиях хроматов одинакового номинального состава, связанных с изменением параметров синтеза и неодинаковой потерей компонентов при обжиге.

Температурные зависимости общей электропроводности ряда полученных керамических материалов приведены на рис. 2. Как видно из графиков, практически все образцы, синтезированные пиролизом органо-солевых композиций с использованием

Таблица 2. Энергия активации проводимости исследованных образцов

Маркировка образца	Энергия активации проводимости образцов, полученных		Значение удельной проводимости σ при 600°C образцов, полученных	
	твердофазным методом синтеза, эВ	пиролизом с маннитом, эВ	твердофазным методом синтеза, См/см	пиролизом с маннитом, См/см
18BiCr	0.810	0.762	3.82×10^{-4}	9.63×10^{-4}
18BiCr5Ca	0.564	0.583	7.41×10^{-4}	5.69×10^{-3}
18BiCr5Sr	0.576	0.624	4.31×10^{-3}	1.0×10^{-2}
18BiCr10Ca	0.615	0.650	3.17×10^{-3}	9.14×10^{-3}
18BiCr10Sr	0.574	0.842	3.25×10^{-3}	9.43×10^{-4}
6BiCr	0.787	0.677	2.08×10^{-3}	3.18×10^{-3}
6BiCr10Ca	0.775	0.790	2.63×10^{-3}	1.32×10^{-3}
6BiCr10Sr	0.791	0.736	2.7×10^{-3}	7.6×10^{-3}

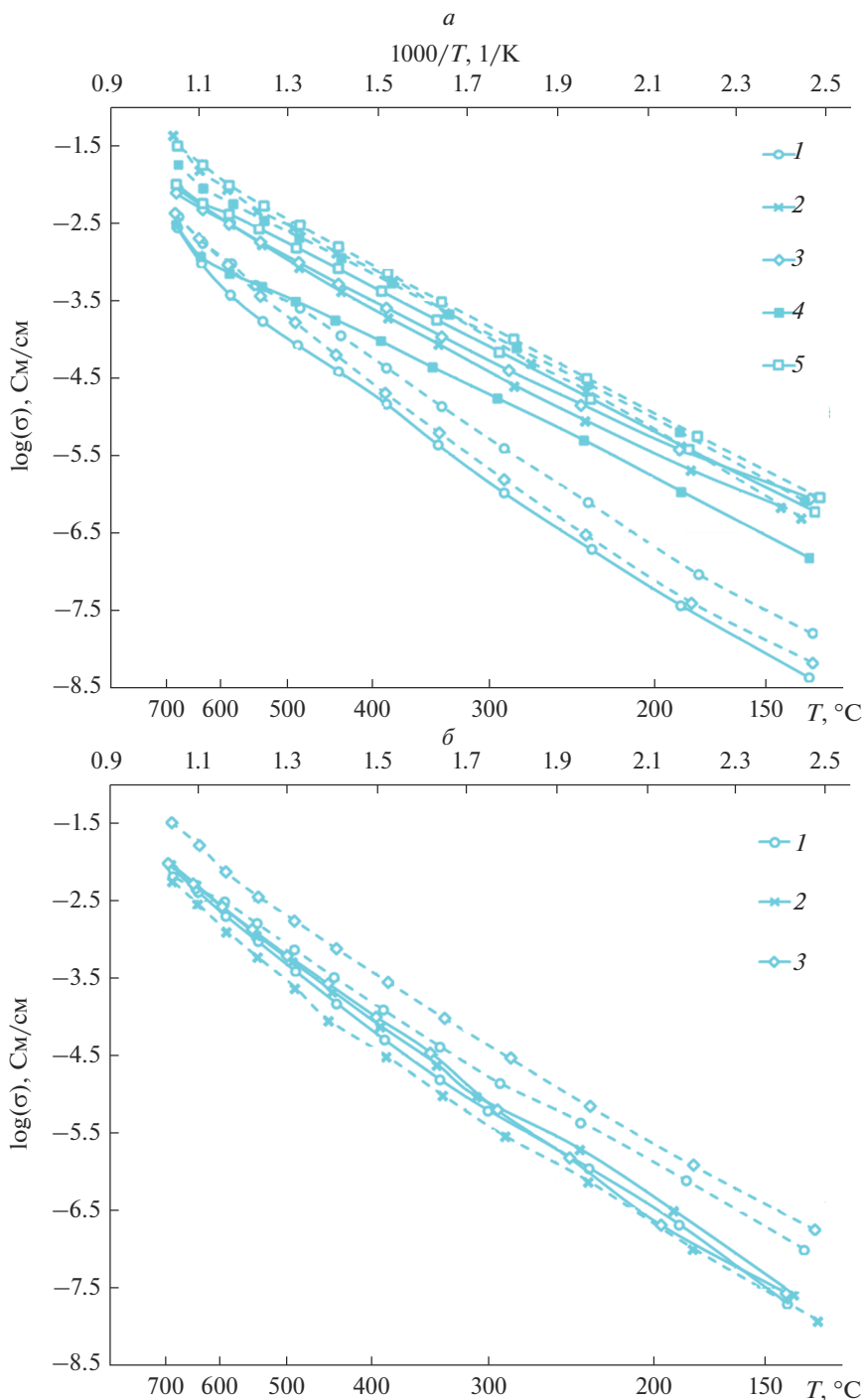


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности синтезированных образцов. Исходные соотношения оксидов висмута и хрома соответствуют составам: 18BiCr (а) и 6BiCr (б). Образцы без допировки: (1); с содержанием: 10 мол. %: CaO (2), SrO (3); 5 мол.%: CaO (4), SrO (5). Сплошными линиями отмечены результаты для материалов, синтезированных твердофазным методом, пунктирными – пиролизом с маннитом.

маннита в качестве топлива, показали более высокие значения проводимости по сравнению с материалами, полученными твердофазным методом.

Стоит также заметить, что допирование ведет к увеличению проводимости материалов на один—два порядка для 6 из 8 синтезированных образцов, при этом наилучшие значения показали составы 18BiCr5Sr и 6BiCr10Sr .

По температурным зависимостям проводимости для каждого из образцов в диапазоне от 150 до 600°C была рассчитана энергия активации электропроводности E_a , которая вместе со значениями удельной электропроводности при 600°C приведена в табл. 2.

По результатам исследования, значения энергии активации E_a полученных твердых электролитов лежат в диапазоне от 0.564 эВ для образца 18BiCr5Ca , синтезированного твердофазным методом, до 0.842 эВ для 18BiCr10Sr , синтезированного методом пиролиза. Наибольшую удельную проводимость среди изученных образцов при 600°C показал 18BiCr5Sr , ее значение составило $\sigma \sim 1.0 \times 10^{-2}$ См/см. Такое увеличение может быть связано как с увеличением дефектности основной фазы за счет внедрения в кристаллическую решетку рассматриваемых хроматов ионов щелочноземельных элементов, так и с влиянием поверхностной фазы, присутствующей в системе в малых количествах и, как показано в работе [27], способной существенно влиять на свойства материалов. Детальное изучение причины повышения электропроводности запланировано в дальнейшем.

Поскольку образец 18BiCr5Sr показал наилучшую удельную проводимость σ , для него методом Веста—Таллана были определены числа переноса и доли ионной и электронной составляющих при 300 и 350°C . В результате расчетов при обеих температурах основную долю составляет кислород-ионная проводимость, достигающая 92.7% от общей при 300°C и 91.65% при 350°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования в тройной системе $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) двумя методами синтеза получены новые твердые электролиты на основе фаз $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2). Метод пиролиза органо-солевых композиций с маннитом в качестве органического топлива показал преимущество над классическим твердофазным, позволив значительно уменьшить температуру и длительность обжига при этом сохранив фазовый состав материалов.

Для всех полученных образцов определена общая электропроводность в диапазоне температур: $150-700^\circ\text{C}$. Наилучшая проводимость была показана твердым раствором на основе 18BiCr5Sr , синтезированным пиролизом с маннитом. При 600°C ее значение составило 1.0×10^{-2} См/см, что примерно на полтора порядка выше, чем проводимость недопированного 18BiCr ($\sigma = 9.63 \times 10^{-4}$ См/см). Электропроводность данного образца носит смешанный электронно-ионный характер, где основную долю ($\approx 90\%$) составляет ионная проводимость. Энергия активации E_a полученных твердых электролитов при рассмотренных температурах находится в диапазоне от 0.564 до 0.842 эВ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290092-5) и частичной поддержке гранта РФФИ на 2019–2021 гг. № 19-33-90226 (Аспиранты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Шипилова А.В., Ефимова К.Б., Тумашевская А.Е. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ электролитом // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 524–533

2. *Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F.* Bismuth Based Oxide Electrolytes- Structure and Ionic Conductivity // J. European Ceramic Society. 1999. V. 19. P. 1801–1826
3. *Boivin J.-C., Thomas D.* Crystal chemistry and electrical properties of bismuth-based mixed oxides // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 523–525.
4. *Azad A.M., Larose S., Akbar S.A.* Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 4135–415.
5. *Colmont M., Drache M., Roussel P.* Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{31}\text{Cr}_5\text{O}_{61.5}$, a new bismuth chromium oxide, potential mixed-ionic–electronic conductor for solid oxide fuel cells// Journal of Power Sources. 2010. V. 195. № 21. P. 7207–7212.
6. *Жуков В.П., Жуковский В.М., Зайнуллина В.М., Медведева Н.И.* Электронная структура и химическая связь в полимерных модификациях оксида висмута // Журн. структурной химии. 1999. Т. 40. № 6. С. 1029–1036.
7. *Harwig H.A., Gerardis A.G.* Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide // J. Solid State Chemistry. 1978. V. 26. P. 265–274.
8. *Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y.* High oxide ionic conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 // J. Appl. Electrochem. 1972. V. 2. P. 97–104.
9. *Vstavskaya E.Y., Zuev A.Yu., Cherepanov V.A., Sutton S.D., Abell J.S.* The Bi_2O_3 –SrO Phase Diagram // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 6. P. 573–576.
10. *Jacob K.T., Jayadevan K.P.* System Bi–Sr–O: Synergistic measurements of thermodynamic properties using oxide and fluoride solid electrolytes // J. Materials Research. 1998. V. 13. № 7. P. 1905–1918.
11. *Nunn S.D., Payzant E.A.* Properties of Ionic-Conducting – Bi_2O_3 Containing Mixed Dopants // Journal of American Ceramic Society. 2004. V. 85. № 11. P. 2633–2636.
12. *Fung K.Z., Baek H.D., Virka A.V.* Thermodynamic and kinetic considerations for Bi_2O_3 -based electrolytes // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 199–211.
13. *Baek H.D., Virkar A.V.* Thermodynamic investigations of Bi_2O_3 -MO (M=Ca, Sr and Ba) systems using galvanic cells // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 3174.
14. *Неуймин А.Д., Юшина Л.Д., Овчинникова Ю.М., Пальгусев С.Ф.* О природе электропроводности твердых растворов Bi_2O_3 –SrO // Тр. Ин-та электрохимии УрО АН СССР. 1963. № 4. С. 111–115.
15. *Житомирский И.Д., Федотов С.В., Скороходов Н.Е., Буш А.А., Марьин А.А., Веневцев Ю.Н.* Синтез и свойства фаз в системе Bi_2O_3 – Cr_2O_3 // ЖНХ. 1983. Т. 28. № 4. С. 1006–1011.
16. *Liu Y.H., Li J.B., Liang J.K., Luo J., Ji L.N., Zhang J.Y., Rao G.H.* Phase diagram of the Bi_2O_3 – Cr_2O_3 system // Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 112. P. 239–243.
17. *Meera A.V., Basu J., Ganesan R., Gnanasekaran T.* Studies on the phase diagram of Bi–Cr–O system // J. Nuclear Materials. 2017. V. 487. P. 174–185.
18. *Kumada N., Takei T., Kinomura N., Wallez G.* Bismuth Based Oxide Electrolytes – Preparation and crystal structure of a new bismuth chromate: $\text{Bi}_8(\text{CrO}_4)\text{O}_{11}$ // J. Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 793–799.
19. *Allix M., Pelloquin D., Studer F., Nguyen N., Wahl A., Maignan A., Raveau B.* Bismuth Based Oxide Electrolytes – Extension of the “1201” Family to Strontium-Rich Chromite and Ferrite, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_{4.9}$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Fe}_{1.1}\text{O}_5$ // M. Allix // Journal of Solid State Chemistry. 2002. V. 167. P. 48–58.
20. *Chawla H., Chandra A., Ingole P.P., Garg S.* Recent advancements in enhancement of photocatalytic activity using bismuth-based metal oxides Bi_2MO_6 (M=W, Mo, Cr) for environmental remediation and clean energy production // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 95. P. 1–15.
21. *Li Z., Zhang Z., Wang L., Meng X.* Bismuth chromate (Bi_2CrO_6): A promising semiconductor in photocatalysis // J. Catalysis. 2020. V. 382. P. 40–48.
22. *Janani B., Syed A., AL-Shwaiman H.A., Alkhulaifi M.M., Elgorban A.M., Khan S.S.* Performance analysis of novel $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ coupled Co_3O_4 nano-heterostructure constructed by ultrasonic assisted method: Visible-light driven photocatalyst and antibacterial agent // Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 622. P. 126671.
23. *Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D., Varma A.* Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties // Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. P. 117–126.
24. Патент № 2595343 РФ. Способ получения фотокатализатора на основе висмутата щелочноземельного металла и способ очистки воды от органических загрязнителей фотокатализатором / *Штарев Д.С., Штарева А.В., Макаревич К.С., Перегиняк М.В.* // Бюл. 2016. № 24. (Зарегистрирован 27.08.2016)
25. *Мезенцева Л.П., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Осипов А.В., Уголков В.Л., Кучаева С.К.* Синтез и электрофизические свойства композиций в системе Bi_2O_3 –BaO– Fe_2O_3 // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 35. С. 14–17.
26. *Grins J., Esmaeilzadeh S., Hull S.* Structure and Ionic Conductivity of $\text{Bi}_6\text{Cr}_7\text{O}_{15}$, a New Structure Type Containing $(\text{Bi}_{12}\text{O}_{14})_{8n+n}$ Columns and CrO_{2-4} Tetrahedra // J. Solid State Chemistry. 2002. V. 163. P. 144–150.
27. *Lomanova N.A., Panchuk V.V., Semenov V.G., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V.* Bismuth orthoferrite nanocrystals: magnetic characteristics and size effects // Ferroelectrics. 2020. V. 569. № 1. P. 240–250.