

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. Н. В. Беспрозванных*, Д. С. Ершов, О. Ю. Синельщикова

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: besprozvannykh.nv@gmail.com

Поступило в Редакцию 11 июня 2019 г.

После доработки 11 июня 2019 г.

Принято к печати 20 июня 2019 г.

В статье приведены результаты исследования новых композитных твердых электролитов, образующихся в системе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Общая электропроводность синтезированных твердофазным методом композитов с увеличением содержания Fe_2O_3 возрастает. Она носит смешанный ионно-электронный характер. Установлена зависимость доли ионной проводимости от состава. Полученные материалы проявляют фотокаталитическую активность и интересны в качестве элементов электрохимических устройств.

Ключевые слова: композитные твердые электролиты, ионная проводимость, твердофазный синтез, висмутсодержащие материалы

DOI: 10.1134/S0044460X19120217

Соединения на основе Bi_2O_3 все больше привлекают внимание как материалы, обладающие высокой ионной проводимостью по кислороду [1–3]. Такие проводники находят применение в качестве электролитов топливных элементов, в газовых сенсорах, газоразделительных мембранах и других устройствах.

Нелегированный Bi_2O_3 проявляет сложный полиморфизм. В связи с этим обширные исследования были сосредоточены на стабилизации кислородно-ионопроводящих фаз: кубической флюоритовой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [4, 5] и ромбоэдрической β -фазы общей формулы $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) [2, 6]. Для решения данной задачи используют легирование различными элементами, а также одновременное включение двух добавок [7]. Предварительные исследования показали перспективность изучения тройных систем с оксидом железа в области существования твердых растворов β -типа [6, 8]. Были получены композитные твердые электролиты, состоящие из фазы переменного состава $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}$), силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и BiFeO_3 , в которых с увеличением содержания железа, электропроводность возрастала.

Следует отметить, что феррит висмута BiFeO_3 (BFO) – известный мультиферроик, и за счет своих уникальных магнитных и электрических свойств также имеет высокую перспективность практического использования. Основным ограничением применения BiFeO_3 в качестве материала для электронных устройств является большой ток утечки. Наиболее популярным методом улучшения вышеупомянутых свойств BFO считается замена Bi^{3+} на редкоземельные ионы [9]. Однако некоторые исследования показали, что добавление легирующих примесей с большим ионным радиусом, как Sr^{2+} , вызывает незначительную деформацию кристаллической структуры, улучшая магнитные и диэлектрические свойства BiFeO_3 [10, 11]. Дополнительной функциональной возможностью мультиферроика является применимость в фотоэлектрических устройствах в связи с наличием сравнительно небольшой ширины запрещенной зоны. Исследования в данном направлении показывают, что для того чтобы улучшить оптическое поглощение BFO, его ширина запрещенной зоны должна быть сужена. Так, авторы [12, 13] стремились понизить ширину запрещенной зоны BiFeO_3 за счет уменьшения объема элементарной ячейки,

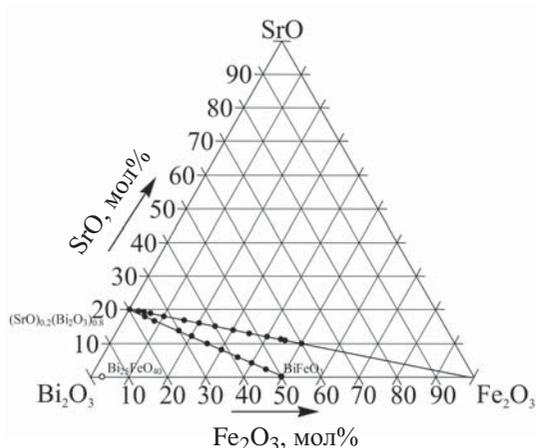


Рис. 1. Концентрационный треугольник изучаемой системы с фигуративными точками, отвечающими синтезированным композициям.

вызванного химическим давлением, путем частичной замены исходного атома Вi двухвалентным щелочноземельным Sr. Однако главной проблемой остается сложность получения ВFO без примесей других фаз системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, поэтому многие исследователи используют различные методы синтеза помимо классического твердофазного, например, гидротермальный [14] или глицин-нитратно-горения [15].

Необходимо добавить, что по сравнению с BiFeO_3 силленит состава $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ имеет большее поглощение видимого света. Данный факт был упомянут в работе [14] при сравнительном анализе УФ видимой абсорбционной спектроскопии $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и BiFeO_3 . Таким образом, силленит железа имеет большое технологическое значение, поскольку проявляет высокую фотокаталитическую активность благодаря своим оптическим свойствам. Недавние исследования подтвердили перспективность использования композитов с $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ в фотокатализе [16]. Кроме того, в работе [17] отмечено, что технология допирования силленита может являться эффективным методом для разработки и синтеза функциональных материалов с контролируемой морфологией.

Проведенные ранее исследования электрофизических свойств композитных материалов в частных разрезах $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{--Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}$) показали, что при увеличении содержания Fe_2O_3 электропроводность материалов увеличивается на несколько порядков [6, 8]. Одной из основных

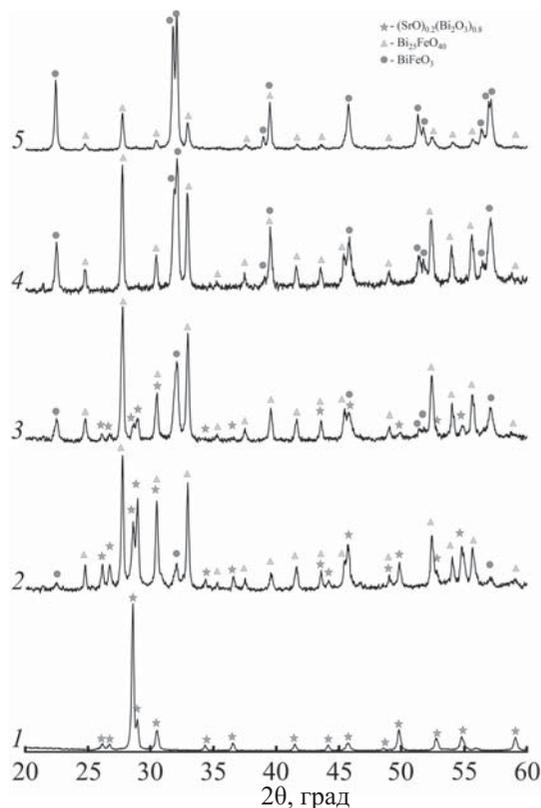


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{--BiFeO}_3$ при содержании Fe_2O_3 , мол%: 0 (1), 8 (2), 25 (3), 35 (4), 45 (5).

фаз, формирующих полученные материалы, помимо ромбоэдрического твердого раствора β -типа и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, был феррит висмута BiFeO_3 . В связи с этим изучение разреза $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{--BiFeO}_3$ (при $0.18 \leq x \leq 0.38$) родственной системы $\text{SrO--Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, результаты которого представлены в данной работе, является прямым продолжением предыдущих исследований.

Задачей представленной работы являлось изучение взаимного влияния компонентов на характер фазообразования в частных разрезах $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{--BiFeO}_3$, их сравнение, а также установление корреляционных зависимостей электрофизических свойств от химического и фазового состава рассматриваемых материалов.

На рис. 1 представлен концентрационный треугольник изучаемой системы с фигуративными точками, отвечающими синтезированным композициям. Результаты рентгенофазового анализа

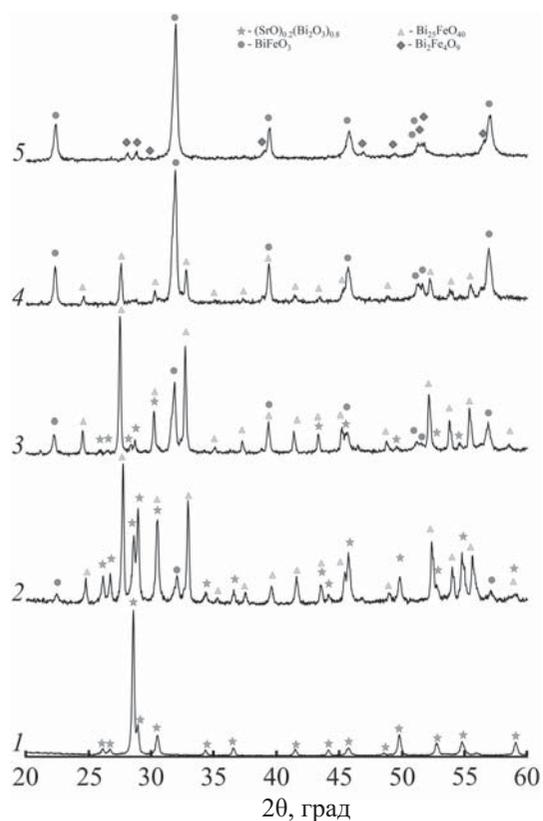


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при содержании Fe_2O_3 , мол%: 0 (1), 10 (2), 25 (3), 40 (4), 50 (5).

материалов в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{-BiFeO}_3$ (рис. 2) показали, что при увеличении содержания Fe_2O_3 от 0 до 45 мол% в изученной области системы $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуются фаза со структурой силленита состава $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (по данным порошковой дифракционной картотеки PDF, 46-416), твердый раствор $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (46-417), а также начинает образовываться твердый раствор на основе BiFeO_3 (14-181). При увеличении содержания Fe_2O_3 выше 35 мол% керамика является двухфазной – ромбоэдрический твердый раствор $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ в ней полностью отсутствует, а содержание твердого раствора на основе BiFeO_3 увеличивается.

Во втором разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается аналогичная картина, и при содержании Fe_2O_3 от 0 до 40 мол%, образуются фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (46-416), твердый раствор $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (46-417) и твердый раствор на основе BiFeO_3 (14-181) с преобладающей при данном диапазоне концентраций фазой силленита (рис. 3). Однако с увели-

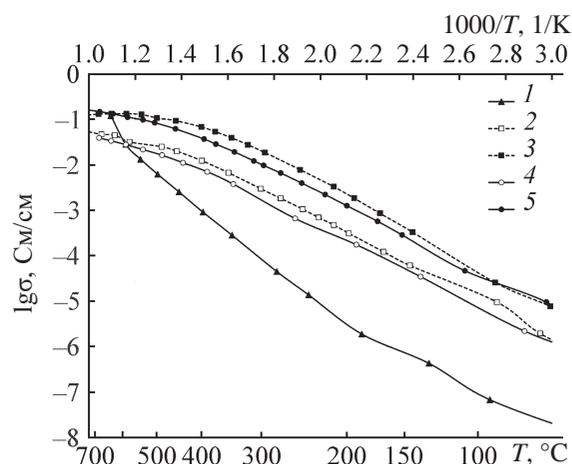


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности образцов в системе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (сплошная линия) и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{-BiFeO}_3$ (пунктирная линия) при содержании Fe_2O_3 , мол%: 0 (1), 25 (2), 45 (3, 5).

чением содержания Fe_2O_3 в основном повышается концентрация фазы BiFeO_3 (тв.р.). Это приводит к тому, что в композитах с содержанием оксида железа более 35–40 мол% фаза твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ не образуется. В условиях нашего эксперимента однофазной керамики на основе BiFeO_3 (тв.р.) получено не было. В образцах с содержанием Fe_2O_3 44–45 мол% в качестве примесной фазы содержался силленит – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, а при увеличении содержания Fe_2O_3 до 50 мол% – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (20-836). Это, вероятно, связано с кинетическими сложностями получения данного соединения и его твердых растворов при использовании метода твердофазных реакций [18].

Результаты РФА подтверждаются данными микрорентгеноспектрального анализа отдельных областей керамики, полученных при исследовании аншлифов методом сканирующей электронной микроскопии. Данными микрорентгеноспектрального анализа образцов разных составов в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ установлено, что при содержании Fe_2O_3 16 мол% фаза на основе BiFeO_3 в основном присутствует в виде отдельных игольчатых кристаллов. Фаза твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ имеют микронные размеры и равномерно распределены в образце. При содержании Fe_2O_3 35 мол% $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ является доминирующей, а твердый раствор со структурой BiFeO_3 об-

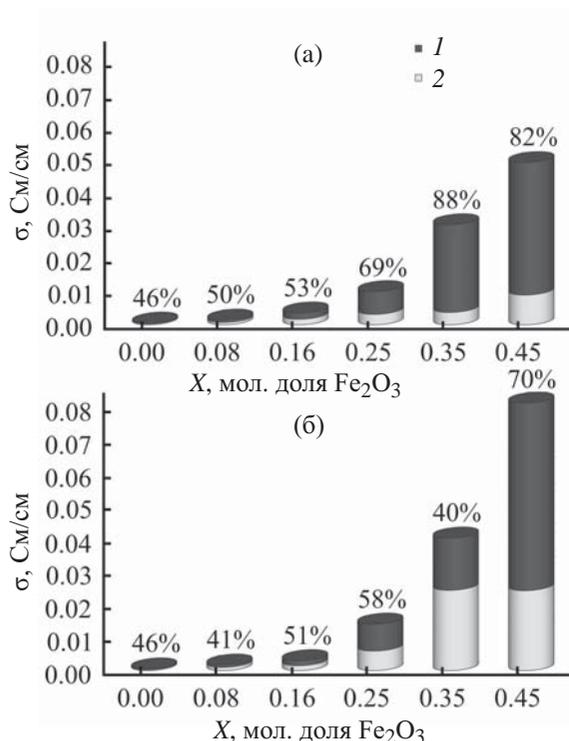


Рис. 5. Распределение ионной (1) и электронной (2) составляющих проводимости при 400°C для образцов, полученных в разрезах $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (а) и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{BiFeO}_3$ (б). Над гистограммой указана доля ионной проводимости.

разует области мелкозернистых агломератов, при этом заметно растет пористость керамики.

Электропроводность полученных композитных материалов с увеличением содержания Fe_2O_3 в изученных частных разрезах монотонно увеличивается (рис. 4). Как видно из приведенных графиков температурной зависимости электропроводности при температуре до 500°C она существенно возрастает по сравнению с однофазными ромбоэдрическими твердыми растворами $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. При этом на температурных зависимостях не наблюдается характерного перегиба (рис. 4, кривые 2–5), связанного с переходом из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

По результатам исследований методом Веста–Таллана, проводимость полученных материалов имеет смешанный кислород-электронный характер (рис. 5). Как видно, повышение общей проводимости связано с изменением как ионной, так и электронной составляющей. В ходе измерений было замечено, что при увеличении содержания

Fe_2O_3 в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ общая проводимость стабильно увеличивается, что согласуется с данными, приведенными на рис. 4 и 5. Ионная доля проводимости при этом играет основную роль в росте, достигая 88% при концентрации 35 мол% Fe_2O_3 . В разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{BiFeO}_3$ общая проводимость с увеличением концентрации Fe_2O_3 практически равномерно распределяется на ионную и электронную составляющие. При концентрации выше 35 мол% Fe_2O_3 , электронная проводимость стабилизируется, а общий рост достигается за счет роста ионной проводимости, при максимальном содержании оксида железа ее доля увеличивается до 70%.

Также были проведены предварительные исследования фотокаталитических свойств ряда образцов с содержанием Fe_2O_3 0, 25 и 45 мол% в обоих изучаемых разрезах на примере реакции разложения метиленового оранжевого. В результате проведенного эксперимента наилучшую каталитическую активность проявили составы разреза $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{BiFeO}_3$ с содержанием Fe_2O_3 25 и 45 мол%. При этом разложение метилоранжа составило в среднем 30%. Однако в работе [13] для близких составов и условий проведения эксперимента приводятся более высокие значения степени деградации метиленового оранжевого, что, вероятно, связано со значительным различием в величине удельной поверхности исследуемых материалов.

Таким образом, получены новые композитные твердые электролиты на основе системы $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, состоящие из $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ и твердого раствора на основе BiFeO_3 . Общая электропроводность синтезированных композитов с увеличением содержания Fe_2O_3 возрастает. Наилучшая проводимость была достигнута для образца с 45 мол% оксида железа разреза $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{BiFeO}_3$, при 400°C она составила 6.9×10^{-2} С/см, что примерно на два порядка выше, чем проводимость исходного твердого раствора ($\sigma = 9.1 \times 10^{-4}$ С/см). В данном случае электропроводность носит смешанный электронно-ионный характер. При этом показано, что изменение общей проводимости связано как с изменением ионной, так и с увеличением электронной составляющей. Установлено, что полученные материалы проявляют незначительную

фотокаталитическую активность. Для повышения данного показателя предполагается в дальнейшем провести синтез исследуемых составов методами мягкой химии с целью увеличения их удельной поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили из смеси оксида висмута(III) марки ОСЧ, оксида железа(III) марки ЧДА и нитрата стронция марки ЧДА твердофазным методом. Исходные компоненты брали в соотношениях, соответствующих составу синтезируемой композиции и измельчали в планетарной мельнице с добавлением этанола в течение 15 мин при скорости 350 об/мин. Полученную шихту прессовали в таблетки под давлением около 7 МПа и подвергали термообработке в две стадии при 650 и 750°C в течение 6 ч при каждой температуре с промежуточными перетираниями между обжигами для гомогенизации взаимодействующих реагентов. В рамках данной работы были исследованы частные разрезы (SrO)_{0,2}(Bi₂O₃)_{0,8}–Fe₂O₃ и (SrO)_{0,2}(Bi₂O₃)_{0,8}–BiFeO₃ при содержании Fe₂O₃ от 0 до 50 мол% системы SrO–Bi₂O₃–Fe₂O₃.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием метода порошка, съемку производили при CuK_α-излучении. Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных PDF. Исследования микроструктуры полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 в режиме отраженных электронов (BSE). Определение микроструктуры производили на сколе образца, а для исследований пористости, распределения фаз и фазового состава готовили аншлиф. Сканирующая электронная микроскопия сопровождалась микро-рентгеноспектральным анализом.

Определение удельной электропроводности полученной керамики проводили двухконтактным методом в универсальной ячейке на постоянном токе с помощью RLC-метра РМ6306 (рабочее напряжение 0.5 В). Предварительно на торцевые поверхности цилиндрических таблеток наносили металлические контакты путем вжигания серебросодержащей проводниковой пасты при 700°C (ППЗл производства ООО «Элма-Пасты»). Для ряда синтезированных материалов была проведе-

на оценка чисел переноса заряда по методу Веста–Таллана. Измерения осуществляли на постоянном токе ($U = 0.5$ В) при 400°C. Общую проводимость образца определяли на воздухе, после чего в ячейку подавали инертный газ – аргон, измерение сопротивления образца производили после достижения постоянного значения, соответствующего полной поляризации (т. е. соответствующей только электронной составляющей), затем осуществляли расчет доли ионной и электронной составляющей проводимости.

Фотокаталитическую активность композитов проверяли путем разложения метиленового оранжевого при облучении люминесцентными ртутными лампами (6 штук по 20 Вт). Условия проведения эксперимента были выбраны исходя из литературных данных [13]. Начальная концентрация метиленового оранжевого составляла 20 мг/л при загрузке катализатора 30 ммоль/л. Раствор с катализатором подвергался облучению в течение 3 ч.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019–2021 годы (тема № 0097-2019-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F.* // J. Eur. Cer. Soc. 1999. Vol. 19. P. 1801. doi 10.1016/S0955-2219(99)00009-6
2. *Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y.* // J. Appl. Electrochem. 1972. Vol. 2. P. 97. doi 10.1007/BF00609125
3. *Azad A.M., Larose S., Akbar S.A.* // J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29. P. 4135. doi 10.1007/BF00414192
4. *Kharitonova E.P., Orlova E.I., Gorshkov N.V., Gofman V.G., Voronkova V.I.* // Ceram. Int. Vol. 44. N 11. 2018. P. 12886. doi 10.1016/j.ceramint.2018.04.099
5. *Jung D.W., Duncan K.L., Camaratta M.A., Lee K.T., Nino J.C., Wachsman E.D.* // J. Am. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93. P. 1384. doi 10.1111/j.1551-2916.2009.03541.x

6. Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 83; *Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu., Kuchaeva S.K.* // *Glass Phys. Chem.* 2018. Vol. 44. N 6. P. 641. doi 10.1134/S1087659618060020
7. Watanabe A., Sekita M. // *Solid State Ionics.* 2005. Vol. 176. P. 2429. doi 10.1016/j.ssi.2005.02.027
8. Мезенцева Л.П., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Осипов А.В., Уголков В.Л., Кучаева С.К. // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2016. № 35 (61). С. 14.
9. Ilić N.I., Bobić J.D., Stojadinović B.S., Dzunuzović A.S., Vijatović Petrović M.M., Dohcević-Mitrović Z.D., Stojanović B.D. // *Mater. Res. Bull.* 2016. Vol. 77. P. 60. doi 10.1016/j.materresbull.2016.01.018
10. Pedro-García F., Bolarín-Miró A.M., Sánchez-De Jesús F., Cortés-Escobedo C.A., Valdez-Nava Z., Torres-Villaseñor G. // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. N 7. P. 8087. doi 10.1016/j.ceramint.2018.01.251
11. Dhir G., Uniyal P., Verma N.K. // *Physica (B).* 2018. Vol. 531. P. 51. doi 10.1016/j.physb.2017.12.004
12. Hussain Sh., Hasanain S.K. // *J. Alloy. Compd.* 2016. Vol. 688. Pt A. P. 1151. doi 10.1016/j.jallcom.2016.07.158
13. Wang B., Wang Sh., Gong L., Zhou Zh. // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. N 8. P. 6643. doi 10.1016/j.ceramint.2012.05.051
14. Sun Y., Xiong X., Xia Z., Liu H., Zhou Y., Luo M., Wang C. // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. N 4. P. 4651. doi 10.1016/j.ceramint.2012.10.212
15. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Ugol'kov V.L., Panchuk V.V., Semenov V.G., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // *J. Nanopart. Res.* 2018. Vol. 20. N 2. Article 17. doi 10.1007/s11051-018-4125-6
16. de Góis M.M., de Paiva Araújo W., da Silva R.B., da Luz Jr. G.E., Soares J.M. // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 785. P. 598. doi 10.1016/j.jallcom.2019.01.168
17. Xiong Zh., Cao L. // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 773. P. 828. doi 10.1016/j.jallcom.2018.09.344
18. Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // *ЖОХ.* 2003. Т. 73. Вып. 11. С. 1772; *Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. Vol. 73. N 11. P. 1676. doi 10.1023/B:RU GC.0000018640.30953.70

SrO–Bi₂O₃–Fe₂O₃-Based Composites: Synthesis and Electrophysical Properties

N. V. Besprozvannykh*, D. S. Ershov, and O. Yu. Sinelshchikova

*I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia
e-mail: besprozvannykh.nv@gmail.com

Received June 11, 2019; revised June 11, 2019; accepted June 20, 2019

A study of new composite solid electrolytes formed in SrO–Bi₂O₃–Fe₂O₃ system was performed. The total electrical conductivity of the composites synthesized by the solid-phase method increases with an increase in Fe₂O₃ content. It is of mixed ion-electronic nature. Dependence of the fraction of ionic conductivity on the composition was established. The resulting materials exhibit photocatalytic activity and are interesting as elements of electrochemical devices.

Keywords: composite solid electrolytes, ionic conductivity, solid-phase synthesis, bismuth-containing materials