

ИЗУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

Нами было изучено взаимодействие оксидных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  с использованием метода фазового химического анализа.

Анализ температурных зависимостей констант скорости реакции позволил найти кажущиеся энергии активации реакции взаимодействия оксидов. Характер изменения энергии активации находит свое отражение и в изменениях электропроводности твердоэлектродных систем на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3(\text{MoO}_3)$ . Влияние молекулярных соотношений на кинетику взаимодействия изучалось при температурах 600, 700, 750 °C. Были получены 9 серий образцов с мольным соотношением  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3$  от 1 ÷ 7 до 20 ÷ 1. При изучении взаимодействия  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с  $\text{WO}_3$  (1 : 1) установлена более высокая по сравнению с системой  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  энергия активации 55–60 ккал/моль.

Еще более высокие энергии активации для  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  (порядка 60–80 ккал/моль) получены для соотношения 3 : 1, что характерно для диффузионных процессов с участием  $n$  ионов кислорода. Очевидно, что в данной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  (3 : 1) взаимодействие протекает в диффузионном режиме, диффундируют ионы висмута по вакансионному механизму.

Высокие энергии активации (от 60–130 ккал·моль<sup>-1</sup>) для системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  (или  $\text{WO}_3$ ), отмеченные для реакций, протекающих в смесях с избытком оксида висмута, характерны для диффузионных процессов с участием ионов кислорода.

Следует отметить, что и соответствующие данным соотношениям реагирующих оксидов фазы, например  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ , обладают высокой кислородной ионной проводимостью.

Более низкие значения энергии активации характерны для образцов, содержащих >50 моль %  $\text{MoO}_3$  (или  $\text{WO}_3$ ). Как установлено, эти различия, судя по рентгенографическим исследованиям, связаны и со структурой образцов.

Электронно-микроскопические фотографии составов  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{WO}_3)_{0,25}$  и  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}(\text{WO}_3)_{0,2}$ , которые имеют хорошо заметные развитые грани сросшихся агрегатов, отвечают кубической гранецентрированной структуре. На фотографиях видны грани роста структур: при охлаждении этих образцов после отжига при 900 °C до температуры 650 °C, при которой они выдерживались в течение 24–72 ч.

Указанная  $\delta^*$ -фаза  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{WO}_3)_{0,25}$  гомогенна ( $\rho = 8,6 - 8,7 \text{ г/см}^3$ ) и имеет узкую область образования твердого раствора 3 : 1 ( $\pm 0,3 - 0,5$  моль %).

Результаты измерения электропроводности образцов в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  в зависимости от температуры представлены на рис. 1. Если для чистого  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при температурах ниже  $710 - 730^\circ\text{C}$  наблюдается резкий рост проводимости, соответствующий фазовому переходу, то для состава 3 : 1, т. е.  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{WO}_3)_{0,25}$ , не наблюдается этого скачка, в связи с тем что гомогенная фаза сохраняет свою структуру ( $\delta^*$ ) до температуры  $800 - 850^\circ\text{C}$ .

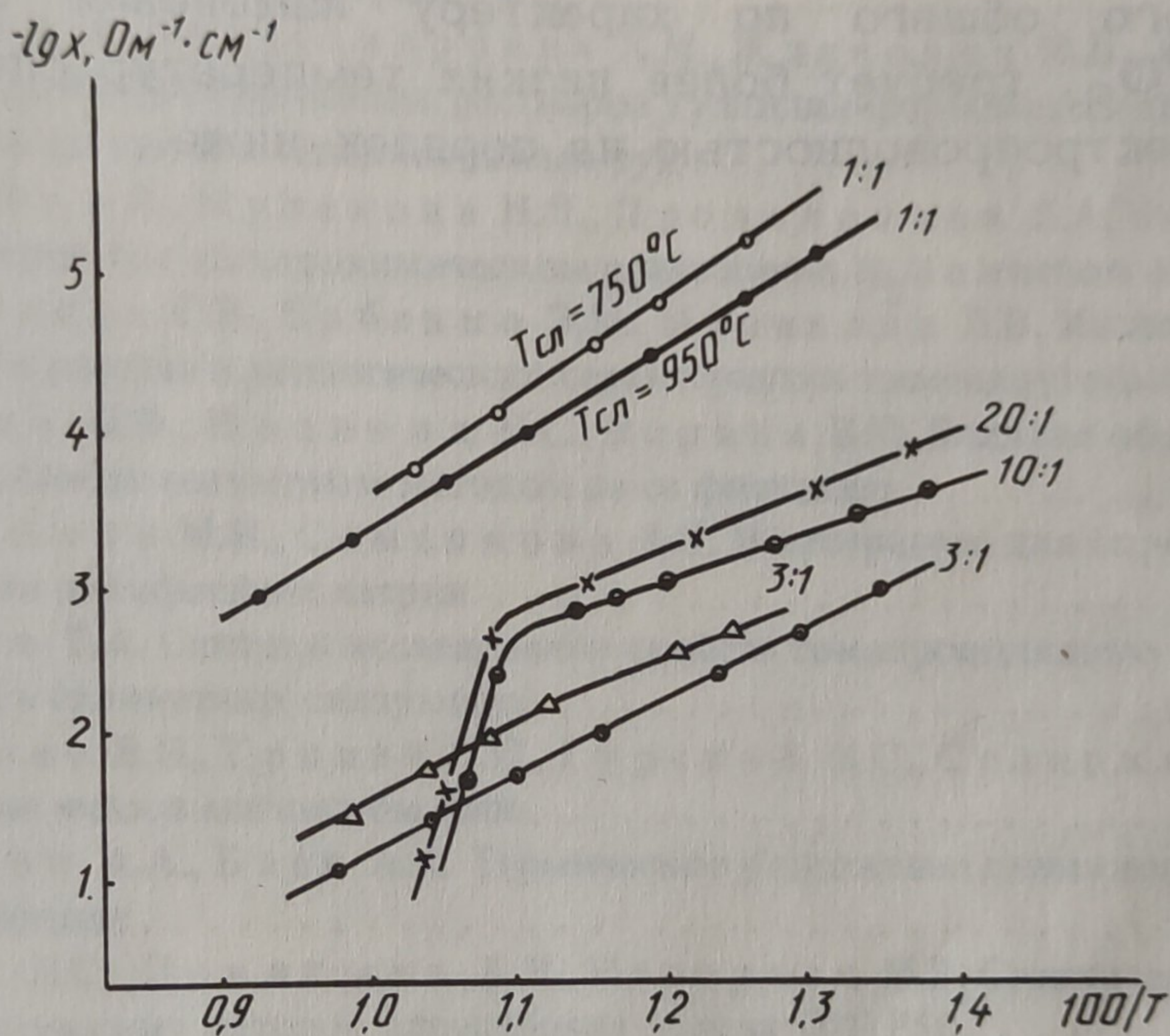


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3$  при частоте 1 кГц: а – без предварительного спекания; б – с предварительным спеканием компонентов.

Максимально возможное содержание  $\text{WO}_3$  в твердом растворе на основе  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  – 18 моль % (при  $1000^\circ\text{C}$ ). С понижением температуры растворимость  $\text{WO}_3$  уменьшается. Минимальная растворимость  $\text{WO}_3$  составляет 5 моль % при  $715^\circ\text{C}$ . При такой температуре  $\beta$ -твердый раствор под влиянием полиморфизма  $\text{Bi}_2\text{C}_3$  переходит в  $\alpha$ -твердый раствор по эвтектоидному типу. В связи с этим при содержании менее 5 моль %  $\text{WO}_3$  наблюдается резкий рост проводимости (см. рис. 1 соотношение  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 20 : 1$ ). С уменьшением содержания  $\text{WO}_3$  величина роста проводимости сильно увеличивается.

При температурах сравнительно низких (ниже  $700^\circ\text{C}$ ) электропроводность образцов увеличивается при росте содержания

$\text{WO}_3$  и убывает с ростом содержания оксида вольфрама в области высоких температур. При температуре ниже  $700^\circ\text{C}$  максимум проводимости отвечает составу твердого раствора  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,74-0,78}(\text{WO}_3)_{0,26-0,22}$ .

Согласно рентгенофазовому и электронно-микроскопическим анализам, образцы состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  (1 : 1) являются однофазными ( $j$ -фаза) при температурах ниже  $800-860^\circ\text{C}$  и обладают кислородной проводимостью ( $t_i \approx 1$ ), хотя их электропроводность на 1-2 порядка ниже, чем для твердых электролитов, отвечающих соотношению  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  (3 : 1).

Электропроводимость образцов на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  имеет много общего по характеру изменения с системой  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ , требует более низких температур спекания, но обладает электропроводностью на порядок ниже.

