

# О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ВИСМУТА В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА

Г.И. Новиков, Г.М. Бутырин, И.Б. Леонович

Как известно [1, 2], оксид висмута является довольно летучим оксидом и обладает высоким давлением насыщенного пара  $(1 \div 67) \cdot 10^{-2}$  Па в диапазоне температур 700 – 920 К. Область использования твердых электролитов висмута совпадает с областью повышенной летучести чистого оксида. Поэтому в этих жестких условиях эксплуатации необходимы данные о скорости испарения и давления пара над стабилизированными оксидными системами висмута.

Испарение может оказывать влияние на структуру керамики, так как атомы на границах зерен обычно имеют меньшую прочность связи. Кроме того, по границам зерен концентрируются легкоплавкие и легколетучие примеси.

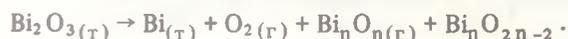
Нами были исследованы процессы испарения и изменения объемного и поверхностного составов висмут-вольфрамовой керамики. Было установлено, что образцы, прошедшие изотермический обжиг в течение 50 и 100 ч при температуре 700 – 1000 К, не обнаруживали изменения объемного состава в пределах ошибки рентгенофазового метода анализа.

Более тонкие исследования состава поверхностных слоев керамических образцов методом лазерного спектрального анализа обнаружили небольшие изменения уже при обжиге при температуре 920 К в течение 50 ч.

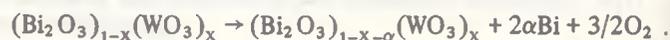
Изменение состава поверхностного слоя толщиной 5 – 30 мкм для электролита состава  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,78}(\text{WO}_3)_{0,22}$  зафиксировано при температуре 1000 К при 2-часовой выдержке на воздухе.

Проверка нижней границы летучести состава  $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$  была проведена масс-спектрометрическим методом в интервале температур 700 – 1000 К из платиновых камер.

Начиная с температуры 940 К в масс-спектре насыщенного пара исследуемого образца был зафиксирован ионный ток  $\text{Bi}^+$ . С увеличением температуры интенсивность ионного тока  $\text{Bi}^+$  возрастала, и одновременно обнаруживались очень малые ионные токи, соответствующие кислородосодержащим ионам висмута. Ионный ток кислорода ввиду большого фона на этой массе зарегистрировать не удалось. Однако, скорее всего, он должен выделяться, так как чистый  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  испаряется с выделением кислорода согласно схеме [3]



Таким образом, масс-спектрометрические исследования показали, что начиная с температуры 940 К происходят процессы испарения висмута и на поверхности твердого электролита, стабилизированного оксидом вольфрама, идет его разложение и сублимация висмута



Двухчасовая выдержка при температуре 1000 К уменьшила содержание висмута в поверхностном слое до соотношения висмута к вольфраму, соответствующего соединениям



Изменение веса образца при выдержке его в течение 2 ч в вакууме при температуре 1000 К и давлении 1,0 – 0,1 Па составило около  $10^{-4}$  г в расчете на 1 г навески.

Лазерный спектральный анализ показал экспоненциальную зависимость обеднения образца по толщине слоя. В середине цилиндра состав соответствовал первоначальному (рис. 1, таблица).

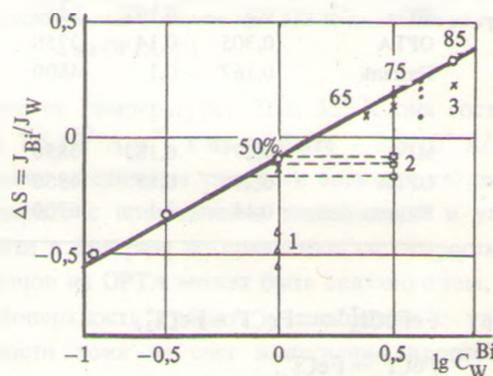


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Bi/W лазерного спектра от состава висмут-вольфрамового оксидного электролита: 1, 2 – 1120 К; 3 – 1020 К (25 ч)

### Химический анализ спеченной шихты

Раствор	Температура синтеза (2 ч), К	Исходное отношение	Al	Bi	Ca	Mg	W
Прозрачный	1100	7 : 2	0,04	63,26	0,05	0,01	6,97
Мутный			0,04	64,72	0,04	0,01	8,23
Прозрачный	1270	3 : 1	0,13	57,58	0,09	0,01	8,14
Мутный			0,13	58,54	0,09	0,01	9,68
Прозрачный	1170	3 : 1	0,11	58,82	0,05	0,01	8,14
Мутный			0,11	59,74	0,05	0,01	9,98
Прозрачный	1070	3 : 1	0,04	59,01	0,04	0,01	8,55
Мутный			0,04	59,50	0,04	0,01	9,92

В ходе работы нами был проведен также весовой и лазерный спектральный анализ образцов, приготовленных в различных условиях и прошедших различную термообработку (рис. 2).

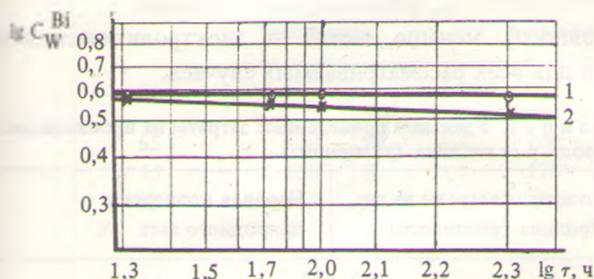


Рис. 2. Изменение состава твердого электролита в зависимости от времени изотермической выдержки: 1 — в поверхностном слое, 2 — в массе электролита

Образцы, спеченные при температуре 1140 К, в подсыпке из  $MgO$  и  $7Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$  не показали отклонений от первоначального состава. Причем наиболее точное совпадение результатов получено для магниевой подсыпки.

Для образцов, спеченных на воздухе, разброс данных составлял  $\pm(3-5)\%$  мол. для всех составов  $Bi_2O_3 - WO_3$ .

Поликристаллические образцы состава  $7Bi_2O_3 \cdot 2WO_3$ , спеченные при 1140 К и отожженные на воздухе при 920 К в течение 25, 50, 100 и 200 ч, также не показали изменений состава в объеме электролита, однако были изменения на поверхности глубиной 5 — 15 мкм (рис. 2) до  $(10 \pm 5)\%$  мол. для 200-часовой изотермической выдержки.

Данные весового анализа показали отличия в уменьшении веса на порядок для массивных (10 — 16 г) и тонких (1 — 2 г) образцов.

Однако смещение нижней границы летучести при стабилизации ГЦК-структуры  $\delta - Bi_2O_3$  в более высокотемпературную область и расширение области ее существования в низкотемпературной области далеко не всегда коррелирует с изменением устойчивости к восстановлению при низких парциальных давлениях кислорода.

Проведенные нами контрольные исследования двойных оксидных составов  $(Bi_2O_3)_{1-x}(WO_3)_x$ , стабилизированных  $Er_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , не обнаружили повышения устойчивости к восстановлению и хорошо согласовались с данными литературы [4]. Парциальные давления кислорода в смеси для начала процесса разложения при 870 и 720 К составляли  $10^{-8}$  и  $10^{-14}$  Па соответственно.

В диапазоне соединений  $7Bi_2O_3 \cdot 2WO_3 - 3Bi_2O_3 \cdot WO_3$  было проведено исследование влияния третичных оксидных добавок двух- и трехвалентных металлов. Концентрацию третичного оксида варьировали от 0 до 5 (10)% мол. с интервалом концентраций 0,5% мол. Было установлено, что увеличение концентрации допирующего компо-

нента свыше 2 — 3% мол. уменьшало проводимость и ионное число переноса за счет выделения вторичной фазы. Для оксидов двухвалентных элементов ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $PbO$ ) диапазон существования тройных оксидных твердых растворов был уже 0,5 — 1,0% мол. Для всех исследованных тройных систем, включая оксиды трехвалентных металлов ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ), устойчивость к восстановлению не возрастала.

Полученные данные позволили сделать следующие выводы:

1) верхняя температурная граница использования стабилизированного висмут-вольфрамового электролита не должна превышать 920 — 970 К в атмосфере воздуха и с понижением парциального давления кислорода до 1,0 — 0,1 Па должна понижаться до 820 — 920 К;

2) при средних температурах эксплуатации возможна защита поверхностного слоя обычными методами, в том числе и нанесением электродных слоев;

3) все исследованные двойные и тройные составы могут использоваться в качестве анализаторов среды с соотношением  $H_2O/H_2$ , не превышающим парциальное давление кислорода границы устойчивости  $Bi_2O_3$ .

#### Список литературы

1. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. — М.: Metallurgia, 1976.
2. Казенас Е.К., Чижиков Д.М., Цветков Ю.В. Масс-спектрометрическое изучение испарения окиси висмута. — ДАН СССР, 1972, т. 207, № 2, с. 354.
3. Takahashi T., Iwahara H. High Oxide Ion Conductivity of sintered Oxides of the System  $Bi_2O_3 - WO_3$ . — J. Appl. Electrochem., 1973, vol. 3, № 1, p. 65.
4. Verkerk M.J., Burggraaf A.J. Free Energy of Formation of Stabilized  $Bi_2O_3$  (f.c.c.) from EMF Measurements. — J. Appl. Electrochem., 1980, vol. 10, № 10, p. 677.

Вопросы атомной науки и техники.  
Сер. Атомно-водородная энергетика  
и технология, 1987, вып. 1, с. 42 — 43.