

А.С. Маякова, студент
О.С. Каймиева, доц. хим. наук
Е.С. Буянова, доц. хим. наук
(УрФУ, г. Екатеринбург)

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ (M= Mn, Fe, Co)

Поиск новых материалов компонентов электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, является одной из важных задач в современном мире. К основным компонентам таких устройств относятся электролит, катод и анод. Среди твердооксидных электролитов широкое распространение получил иттрий-стабилизированный диоксид циркония (YSZ), обладающий достаточно высокими значениями кислород-ионной проводимости и отличающийся химической стабильностью и инертностью по отношению к материалам электродов. Главным недостатком данного электролита является его высокие рабочие температуры (около 1273 К), которые приводят к существенному снижению времени жизни такого устройства. Поэтому актуальным является поиск и создание новых составов электролитов с более низкими рабочими температурами и высокими показателями.

К перспективным твердым электролитам относятся соединения на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Высокотемпературная фаза Bi_2O_3 является лучшим известным оксидным проводником с кислородно-ионной проводимостью $1\text{-}1.5 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 1003-1103 К [1]. Однако его коммерческое использование в качестве твердого электролита невозможно из-за ограниченной стабильности между 1002 К и температурой плавления при 1090 К (рис. 1). Для того, чтобы стабилизировать $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ до комнатной температуры при сохранении большей части его проводимости, вводят легирующие добавки редкоземельных или высоковалентных переходных металлов, такие как Nb^{5+} , Ta^{5+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} и Re^{7+} .

В данной работе в качестве твердого электролита используется вольфрамат висмута $\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$ с кубической структурой флюорита, значения ионной проводимости которого сопоставимы по величине с YSZ в температурном интервале 773-1073 К. Однако есть необходимость повышения значений электропроводности и стабилизации кубической структуры вольфрамата висмута в широком температурном интервале, улучшения химической и механической стабильности по отношению к материалам электродов. В литературе отсутствуют данные относительно замещенного $\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$, поэтому в настоящей рабо-

те впервые получены и изучены соединения с общей формулой $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). В качестве допантов на позиции вольфрама были выбраны ионы меньшей валентности (марганец, железо и кобальт), не противоречащие правилу Гольдшмидта.

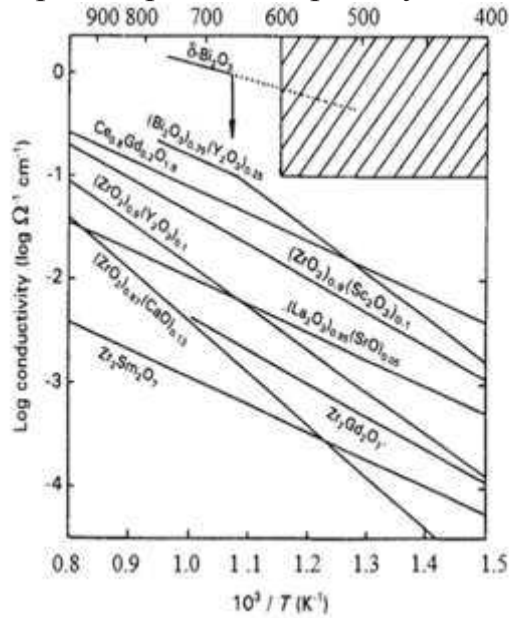


Рис. 1. Температурная зависимость кислород-ионной проводимости для некоторых сложных оксидов [2]

Целью настоящей работы является получение, исследование структуры и физико-химических свойств вольфраматов висмута с общей формулой $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ (где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $x=0-0.2$, $\Delta x=0.05$).

Образцы синтезированы твердофазным методом. В качестве исходных соединений использовали оксиды соответствующих металлов (Bi_2O_3 , WO_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) в стехиометрических количествах. Отжиг полученных смесей проводили в печи в течение 8 часов в температурном интервале 873-1273 К с закалкой после последней стадии отжига. По результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) все образцы обладают кубической структурой (пр. гр. $Fm-3m$). Рассчитаны параметры элементарной ячейки и построены их концентрационные зависимости. Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elns Z-3000X) с использованием двухконтактной ячейки в интервале температур 1023-473 К в режиме охлаждения. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности образцов (рис. 2). Максимальную электропроводность соединений удалось получить для $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{48-\delta}$ ($\sigma_{1123\text{K}}=1.45 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

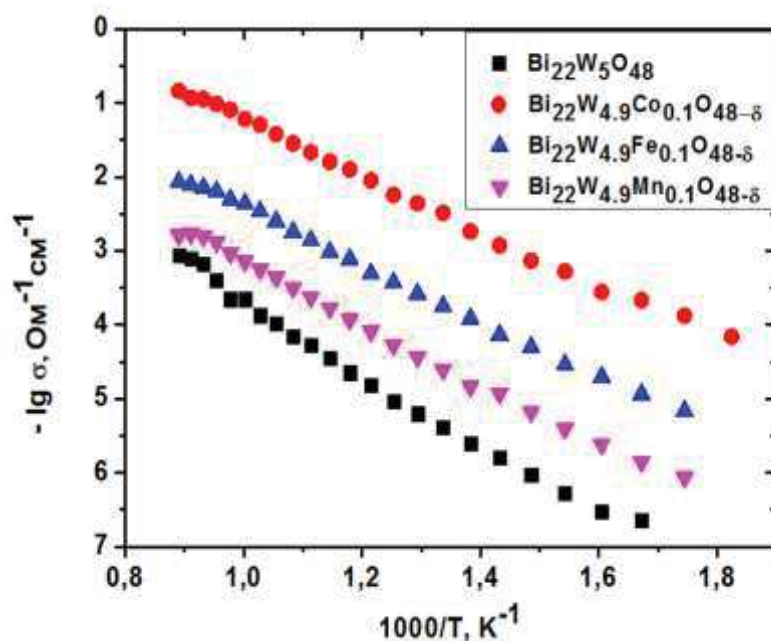


Рис. 2. Зависимость общей электропроводности $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{48-\delta}$ (M=Mn, Fe, Co; $x=0.0-0.1$) от температуры

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

ЛИТЕРАТУРА

1 Wind J., Auckett J. E., Withers R. L. и др. Type II $\text{Bi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{1.5+1.5x}$: a (3+3)-dimensional commensurate modulation that stabilizes the fast-ion conducting delta phase of bismuth oxide // *Acta Crystallogr.* – 2015. – V. B71. – P. 679–687.

2 Azad A. M., Larose S., Akbar A. Review Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells // *J. Mater. Sci.* – 1994. – V. 29. – P. 4135–4151.