

В. В. Вильков

ВЫСКОВ НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

**Синтез, свойства и применение керамических оксидных композитных
материалов со смешанной проводимостью в системе $\text{ZrO}_2\text{--Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
академик РАН Третьяков Юрий Дмитриевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Иванов-Шниц Алексей Кириллович

доктор химических наук,
профессор Ярославцев Андрей Борисович

Ведущая организация:

Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится 21 апреля 2006 года в 15 часов на заседании Специализированного Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 21 марта 2006 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук, доцент



Еремина Елена Алимовна

2006 А
5605

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время интенсивный поиск и изучение материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью обусловлены перспективностью их использования в качестве элементов различных электрохимических устройств (топливные элементы, мембраны для сепарации кислорода, керамические мембранные реакторы, электролизеры), достоинством которых являются высокие КПД и экологическая чистота.

Смешанная электронно-ионная проводимость может быть свойством как самого материала (однофазный образец) в силу особенностей его состава и структуры (как в случае манганитов, ферритов и кобальтитов со структурой перовскита), так и организовываться при смешении двух компонентов, один из которых является ионным, а другой – электронным проводником (композит). И если однофазные материалы уже исследованы достаточно хорошо, то композитные материалы со смешанной проводимостью представляют как теоретический, так и практический интерес. Особо интересны и перспективны, на наш взгляд, композиты, в которых при плавлении одного из компонентов существует возможность образования тонких жидких прослоек, образующих связанную сеть каналов. Такие каналы после кристаллизации эвтектики могут служить диффузионными путями для ионов. В этом аспекте наиболее интересны системы $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$, индивидуальные особенности компонентов которых позволяют надеяться, что композитные материалы на ее основе будут обладать высокими транспортными характеристиками.

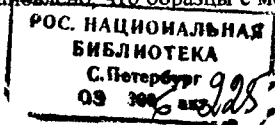
В связи с этим **целью работы** явилось изучение взаимосвязи состава, микроструктуры и транспортных свойств керамических композитов в системах $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$.

Для достижения этой цели были решены следующие основные **задачи**:

- для системы $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$:
 - 1) методами керамической и криохимической технологии с целью получения различной микроструктуры синтезированы композиты $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10, 15, 20$ масс. %);
 - 2) исследованы их термическое поведение и особенности микроструктуры при переходе в процессе нагрева через температуру плавления эвтектики системы $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$;
 - 3) исследовано влияние микроструктуры на транспортные свойства композитов (электропроводность, кислород-ионные числа переноса).
- для системы $\text{ZrO}_2\text{--Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$:
 - 1) керамическим методом синтезированы композиты « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20$ масс. % $\text{Bi}_2\text{O}_3)$ » (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2);
 - 2) исследована их микроструктура, термическое поведение, механические и электрофизические свойства (определена ионная и электронная составляющие проводимости);
 - 3) испытан композит «50 об. % $\text{ZrO}_2 + 50$ об. % $(\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20$ масс. % $\text{Bi}_2\text{O}_3)$ » в качестве кислород-сепарирующей мембраны.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами исследования:

1. Впервые исследована электропроводность композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$. Показано, что наблюдаемый при 770°C скачок электропроводности, обусловлен плавлением эвтектики и смачиванием ею границ зерен купрата висмута с одновременным формированием жидкоканальной зернограницной структуры (ЖЗС). Установлено, что образцы с меньшим сред-



ним размером зерна при формировании ЖЗС обладают повышенной электропроводностью.

2. Впервые синтезированы и изучены физико-химические свойства композитов «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)» (80, 70, 60, 50 об. % ZrO₂). Показано, что композиты представляют собой трехфазные смеси из ZrO₂ (моноклинная модификация), Bi₂CuO₄ и твердого раствора Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}, сохраняющие механическую прочность до 800°C.
3. Впервые исследована электропроводность композитов «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)» в интервале температур 700-800°C при различных парциальных давлениях кислорода (37 – 2.1·10⁴ Па). Оценены вклады электронной и ионной составляющих проводимости в общую электропроводность композитов. Наилучшие образцы имеют проводимость на уровне 10⁻² Ом⁻¹см⁻¹ при приблизительном равенстве электронного и ионного чисел переноса. На основании полученных данных рассчитан перколяционный порог проводимости, величина которого составляет 18.5(±1) % и не зависит от состава композита.
4. Композит состава «50 об.% ZrO₂ + 50 об.% (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)» испытан в качестве кислород-сепарирующей мембраны. Показано, что в интервале температур 750-800°C величины селективного потока кислорода составляют (2.2÷6.3)·10⁻⁸ моль/см²/с, что свидетельствует о перспективности технологического использования композитов в качестве мембран для устройств разделения газов.

Практическая значимость работы.

Установлены закономерности влияния состава и микроструктуры композитов в системах Bi₂CuO₄-Bi₂O₃ и ZrO₂-Bi₂CuO₄-Bi₂O₃ на уровень их электронной и ионной проводимости. Предложен новый композитный материал со смешанной проводимостью, в котором купрат висмута обеспечивает электронную проводимость, оксид висмута – высокий уровень ионной проводимости, а механическая прочность достигается за счет диоксида циркония. Полученные в работе результаты показали, что исследованные композиты могут найти потенциальное применение в качестве кислород-сепарирующих мембран.

Настоящая работа являлась частью исследований, выполнявшихся в рамках проекта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 04-03-32701а).

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 11 конференциях: на 9-й и 10-й Европейских конференциях по химии твердого тела (Штутгарт, Германия, 2003 г.; Шеффилд, Великобритания, 2005 г.), на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 2003 г., 2004 г., 2005 г.), на ежегодной сессии Европейского общества материаловедов (E-MRS Spring Meeting 2004, Страсбург, Франция, 2004 г.), на VII-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» (Черноголовка, 2004 г.), на 7-й Международной конференции по высокотемпературным сверхпроводникам и новым неорганическим материалам (MSU-HTSC VII, Москва, 2004 г.), на VI Международной конференции по химии твердого тела (Solid State Chemistry, Прага, Чехия, 2004 г.), на III Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2004 г.), а также на 15-й Международной конференции по ионике твердого тела (Баден-Баден, Германия, 2005 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ: 5 статей и тезисы 11 докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текста, иллюстрирована 98 рисунками и 17 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 125 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбора темы представленной работы.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературы состоит из 4-х основных разделов. В первом приведены общие сведения, касающиеся основных классов кислород-проводящих материалов: рассмотрены структура и транспортные свойства. Второй раздел посвящен материалам со смешанной электронно-ионной проводимостью: проанализирован механизм смешанной проводимости, затронуты важные аспекты, связанные с переносом кислорода через смешанный проводник, а также проведен краткий обзор имеющихся в литературе сведений по свойствам различных структурных классов материалов, обладающих смешанной проводимостью. В третьей части обсуждены некоторые вопросы, касающиеся смачивания границ зерен поликристаллических материалов и его влияния на транспортные свойства. В конце этого раздела обоснован выбор материалов для создания композитного проводника со смешанной проводимостью. Последняя часть обзора литературы посвящена описанию физико-химических свойств компонентов изучаемых композитов, в заключение которой сформулирована цель работы и задачи исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны следующие композитные составы: $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10, 15, 20$ масс. %) и « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс. \% Bi}_2\text{O}_3)$ » (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2).

Синтез композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$

Синтез композитов проводили в две стадии. Первая стадия – синтез порошка индивидуального купрата висмута с использованием методов традиционной керамической и криохимической технологии. Вторая стадия – приготовление двухфазных смесей $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ заданного состава, их формирование и спекание.

Керамический синтез Bi_2CuO_4 . Для синтеза Bi_2CuO_4 в качестве исходных реагентов использовали оксиды висмута (Bi_2O_3) и меди (CuO) квалификации «осч». Оксид меди предварительно отжигали на воздухе в течение 3 часов при 600°C для окисления примеси Cu_2O . Смесь эквимольных количеств оксидов висмута и меди гомогенизировали в агатовой ступке под слоем ацетона в течение 1 часа. Далее смесь обжигали на воздухе при 700°C в течение 30 часов с двумя промежуточными помолами в планетарной мельнице в течение 1 часа.

Криохимический синтез Bi_2CuO_4 . В качестве исходных реагентов использовали нитраты висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) квалификации «осч». Эквимольную смесь растворов нитратов висмута и меди распыляли в жидкий азот. Полученный криогранулят подвергали сублимационному обезвоживанию с последующим досушиванием в сублиматоре при 95°C в течение 15 часов. Солевой продукт разлагали в муфельной печи, нагревая со скоростью 1 град/мин до 700°C . Затем гомогенизированную в агатовой ступке смесь продуктов разложения нитратов вторично отжигали в течение 10 часов при 700°C .

Для приготовления двухфазных смесей $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ заданного состава к порошку однофазного купрата висмута с керамической, либо криохимической предисторией добавляли при тщательном перемешивании требуемое количество раствора нитрата висмута. Полу-

ченную смесь высушивали и разлагали на воздухе при 500°C. Далее оксидные смеси прессовали при изостатическом давлении 3000 кг/см² в таблетки (Ø8 мм, h=1–2 мм) и бруски (4мм×10мм×2мм) и спекали при температуре 720°C в течение 10 часов на воздухе. Средняя плотность образцов составила в случае керамической предыстории – 85 %, а в случае крио-химической – 88 % от теоретической величины.

Синтез композитов «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)»

Синтез проводили традиционным керамическим методом. В качестве исходных реагентов использовали цирконил азотнокислый (ZrO(NO₃)₂·2H₂O, оксиды висмута (Bi₂O₃) и меди (CuO) квалификации «хч». Диоксид циркония ZrO₂ получали разложением ZrO(NO₃)₂ при 900°C в течение 5 часов. Смесь Bi₂CuO₄ + 20 масс.% Bi₂O₃ (BCO/BO) была приготовлена механическим смешением соответствующих количеств Bi₂CuO₄, синтезированного керамическим методом по методике описанной выше, и Bi₂O₃ с последующим отжигом при 720°C в течение 10 часов на воздухе. Гомогенизацию смесей «ZrO₂ – BCO/BO» проводили в агатовой ступке под слоем ацетона. Для лучшего спекания оксидных смесей в них добавляли 10 % водный раствор ПВС, используемый в качестве связки. После прессования при изостатическом давлении 3000 кг/см² в таблетки (Ø8 мм, h=1÷2 мм) и бруски (4мм×10мм×2мм) их спекали при 730°C в течение 20 часов на воздухе. Средняя плотность полученных образцов составила 75 % от теоретической величины.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре STOE STADI P (CuK_α-излучение). Рентгенограммы снимали в интервале 2θ от 20° до 60° с шагом 0.1 град. (время экспозиции на каждом шаге – 2 секунды). Кроме того, анализ трехфазных смесей осуществляли в камере-монокроматоре типа Гинье FR-552 (CuK_α-излучение, Ge – внутренний стандарт). Полученные рентгенограммы оцифровывали с помощью программы «LX 40P» преобразовывали графическое изображение в распределение интенсивностей в зависимости от угла 2θ. Обработку результатов и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием программ «STOE WINXPOW (Version 1.04)» и «Powder-2». Идентификацию соединений производили с помощью рентгенографической базы JCPDS PDF-2.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ (ТГА и ДТА) проводили на термоанализаторе Perkin Elmer PYRIS Diamond TG-DTA. Для проведения эксперимента использовали Pt-тигли. Навески исследуемых образцов составляли 10–30 мг. Съемку кривых ТГА и ДТА осуществляли в режиме линейного политермического нагрева со скоростью 10°C/мин от комнатной температуры до 950°C на воздухе. В качестве внутреннего стандарта использовали Al₂O₃.

Микроструктуру композитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Leo Supra 50 VP (Германия). Напряжение на ускоряющем электроде составляло 5–15 кВ, использованные увеличения – от 200 до 20000 раз. Исследовали как поверхности сколов керамических образцов, так и поверхности шлифов.

Для идентификации фаз в объеме композита использовали локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) с помощью спектрометра INCA Energy + (Англия) на электронном микроскопе Leo Supra 50 VP. Для анализа были выбраны линии спектра соответствующие Bi, Cu, Zr и O. Для расчета количественного состава применяли стандартную процедуру ZAF коррекции.

Распределение частиц по размерам в порошках купрата висмута с различной химической предысторией анализировали методом динамического светорассеяния в водной среде с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette-22 (Германия). Измерения проводили в диапазоне размеров частиц 0.2–30 мкм с предварительным суспендированием образца ультразвуком малой интенсивности в течение 30 секунд.

Термическое расширение образцов изучали методом дилатометрии. Фиксирование изменений линейных размеров образцов производили ИК-датчиком линейных перемещений ЛИР-14 (точность 1 мкм).

Измерения электропроводности композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$, изготовленных в форме бруска, проводили четырёхзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 660–780°C на воздухе. Использование этого метода связано с тем, что он позволяет исключить вклад в проводимость границы электрод/проводник и достаточно прост в практической реализации. В случае композитов « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс. \% Bi}_2\text{O}_3)$ » электропроводность измеряли методом комплексного импеданса в двухэлектродной ячейке в диапазоне частот 0.1 Гц – 1 МГц с амплитудой сигнала 300 мВ. Измерения проводили в диапазоне температур 700–800°C в интервале парциальных давлений кислорода $37 - 2.1 \cdot 10^4$ Па. Парциальное давление кислорода в системе контролировали потенциометрическим датчиком на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. В случае четырехзондового метода использовали потенциостат Solartron SI 1287, а для метода импедансной спектроскопии – анализатор частотных характеристик Solartron SI 1255В.

Измерение чисел переноса ионов кислорода композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ проводили методом кулоновольюметрии в электрохимической ячейке типа:

Pt, воздух | образец | воздух, Pt.

Суть метода состоит в следующем: прикладывая к образцу напряжение, измеряли количество пропущенного электричества (измерение которого проводили на потенциостате Solartron SI 1287) и объем перенесенного через мембрану кислорода. Величину чисел переноса ионов кислорода (t_i) рассчитывали по формуле: $t_i = \frac{V_{\text{эксп}}}{V_{\text{теор}}}$, где $V_{\text{эксп}}$ – объем выделившегося кислорода;

$V_{\text{теор}}$ – теоретически рассчитанный объем кислорода при условии чисто кислород-ионной проводимости образца.

Измерение высокотемпературной кислородной проницаемости через керамическую мембрану проводили по методике, разработанной в лаборатории химии координационных соединений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, основанной на анализе потока газа с помощью квадрупольного масс-спектрометра Quadrex 200 (Германия). Методика основана на сравнении концентраций N_2 и O_2 в исходном аргоне и в прошедшем через образец, находящийся под градиентом парциального давления кислорода: 10^{-3} атм (Ar) / 0.21 атм (воздух), что позволяет рассчитать общие потоки газов в системе. Расчет плотности селективного потока кислорода ($j_{\text{O}_2} \left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right]$) производили по формуле: $j_{\text{O}_2} = j_{\text{Ar}} (\Delta C_{\text{O}_2} - 0.23 \Delta C_{\text{N}_2}) / S$,

где j_{Ar} – поток аргона в системе, ΔC_{O_2} и ΔC_{N_2} – изменение концентрации кислорода и азота по отношению к исходному содержанию в Ar, S – площадь рабочей поверхности образца. Вклад молекулярного проникновения O_2 рассчитывали по изменению концентрации N_2 . Коэффициент 0.23, учитывающий разницу градиентов и коэффициентов молекулярной диффузии для N_2 и O_2 , принимали независимым от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Характеризация композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$

Исходные реагенты, условия синтеза и параметры кристаллической решетки полученных образцов купрата висмута с использованием керамического и криохимического методов в сравнении с литературными данными приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза и параметры кристаллической решетки купрата висмута

Метод гомогенизации	Исходные реагенты	Условия синтеза	Параметр решетки, Å
Керамический метод	Bi_2O_3 «осч» CuO «осч»	700°C (30 ч.) (2 промеж. помола)	$a = 8.472(1)$ $c = 5.806(2)$
Криохимический метод	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «осч» $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «осч»	700°C (10 ч.)	$a = 8.477(3)$ $c = 5.804(3)$
Керамический метод (литературные данные [1])	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$	700°C (70 ч.)	$a = 8.495$ $c = 5.806$

Как следует из табл. 1, при использовании криохимического метода однофазный продукт образуется уже при термической обработке в течение 10 часов при 700°C, в то время как в случае керамического метода для этого требуется втрое большее время и промежуточная гомогенизация в планетарной мельнице. Согласно седиментационному анализу (рис. 1), средний размер частиц порошка с «керамической» предысторией в два раза больше, чем с криохимической – 7.17 мкм и 3.60 мкм, соответственно. Причиной подобного различия является как исходно меньший размер криохимического прекурсора, так и различная продолжительность термической обработки в процессе синтеза купрата висмута.

Микроструктуры композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$, полученных с использованием купрата

висмута различной химической предыстории, существенно не различаются. Вместе с тем, разница в размерах кристаллитов, заложенная на этапе синтеза порошков Bi_2CuO_4 , сохраняется (дополнительная термообработка на стадии получения композитов сопровождается ростом среднего размера зерен Bi_2CuO_4 до 20 мкм и 8 мкм для керамической и криохимической предыстории, соответственно).

На рис. 2 представлена типичная кривая термического поведения композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$, на которой наблюдаются три эндотермических пика с максимумами при 738, 771 и 858°C. Первый пик с максимумом при 738°C, начинающийся при температуре 730°C, соответствует полиморфному превращению $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Природа второго пика при 771°C обусловлена плавлением эвтектики системы $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Третий пик с максимумом при 858°C соответствует плавлению Bi_2CuO_4 . Наблюдаемый до температуры 850°C набор массы ~0.1% обусловлен дрейфом весов термоанализатора и находится в пределах точности измерения прибора, а последующая резкая потеря массы относится к перитектическому распаду Bi_2CuO_4 с выделением оксида.

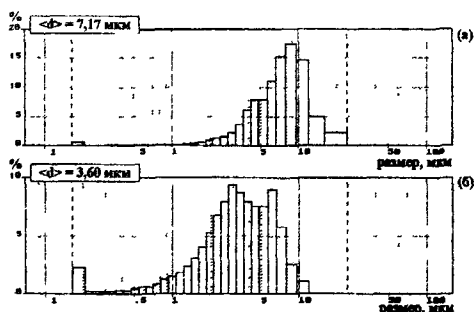


Рис 1 Распределение по размерам частиц порошков Bi_2CuO_4 , полученных керамическим (а) и криохимическим (б) методами

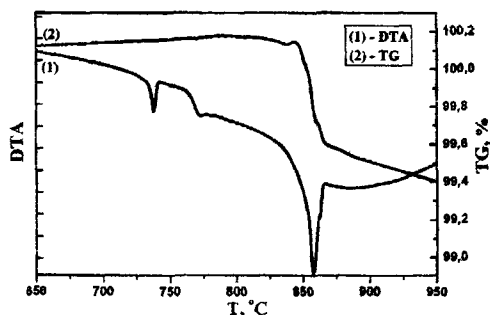


Рис 2 ТГА и ДТА кривые композита $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 20$ масс. %), полученного керамическим методом

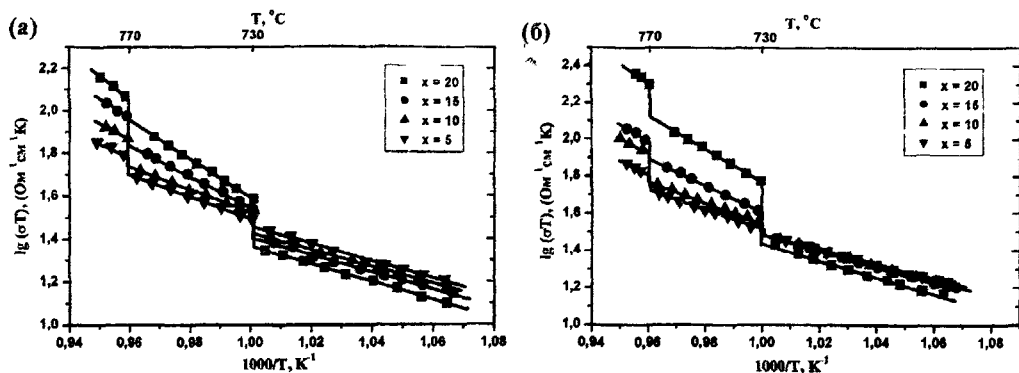


Рис. 3. Электропроводность композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10, 15, 20$ масс. %), полученных керамическим (а) и криохимическим (б) методами

Температурные зависимости общей проводимости композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10, 15, 20$ масс. %) с различной химической предысторией имеют явный термоактивационный характер (рис. 3). Характерной чертой каждой зависимости электропроводности являются два скачка при температурах 730 и 770°C. Первый скачок электропроводности при 730°C связан с полиморфным превращением низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что также можно наблюдать на кривой ДТА композита $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 20$ масс. %) (рис. 2). Этот переход сопровождается резким увеличением кислород-ионной проводимости. Природа второго скачка при 770°C недостаточно ясна, но, по-видимому, тесным образом связана с плавлением эвтектики в исследуемой нами системе и последующим смачиванием границ зерен (ГЗ) Bi_2CuO_4 с одновременным формированием жидкоканальной зернограницной структурной (ЖЗС) в композите.

Чтобы доказать, что в исследуемой нами системе $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при температурах выше эвтектической (770°C) имеет место смачивание ГЗ купрата висмута и формирование ЖЗС, мы исследовали микроструктуру композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ вблизи температуры эвтектики. На рис. 4 изображены микроструктуры композита $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20$ масс. % Bi_2O_3 (керамическая предыстория), закаленного от 750, 760, 765, 770, 775 и 780°C. Микроструктура керамики, закаленной от температур 750–770°C, (рис. 4(а, б, в, г)), характеризуется отсутствием регулярного распределения оксида висмута по объему керамики. Однако в композитах, закаленных от 775 и 780°C, т.е. от температур выше плавления эвтектики (770°C, состав эвтектики «91 мол. % $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 9$ мол. % CuO »), наблюдается совсем иная картина – образующийся при нагревании эвтектический расплав (рис. 5), локализован в тройных стыках и на некоторых ГЗ (рис. 4(д, е)). Такое резкое изменение характера распределения оксида висмута обусловлено смачиванием ГЗ и формированием ЖЗС в композите.

Однако более полным доказательством смачивания ГЗ является наличие тонкой межзеренной пленки эвтектической жидкости между кристаллитами (рис. 6). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения толщина межзеренной пленки эвтектической жидкости, образовавшейся между двумя кристаллитами в процессе смачивания ГЗ купрата висмута, составила 1–2 нм. Присутствие таких межзеренных пленок подтверждает то, что в керамике происходило смачивание ГЗ.

Возвращаясь к рассмотрению полученных зависимостей электропроводности (рис. 3), следует отметить, что температурные зависимости электропроводности можно условно разделить на три температурных интервала: первый – 660–730°C; второй – 730–770°C и третий – 770–790°C. Низкотемпературная (660–730°C) электропроводность всех композитов, особенно приготовленных криохимическим методом, практически одинакова, поскольку в этом температурном интервале она обусловлена, в первую очередь, объемной электронной проводимо-

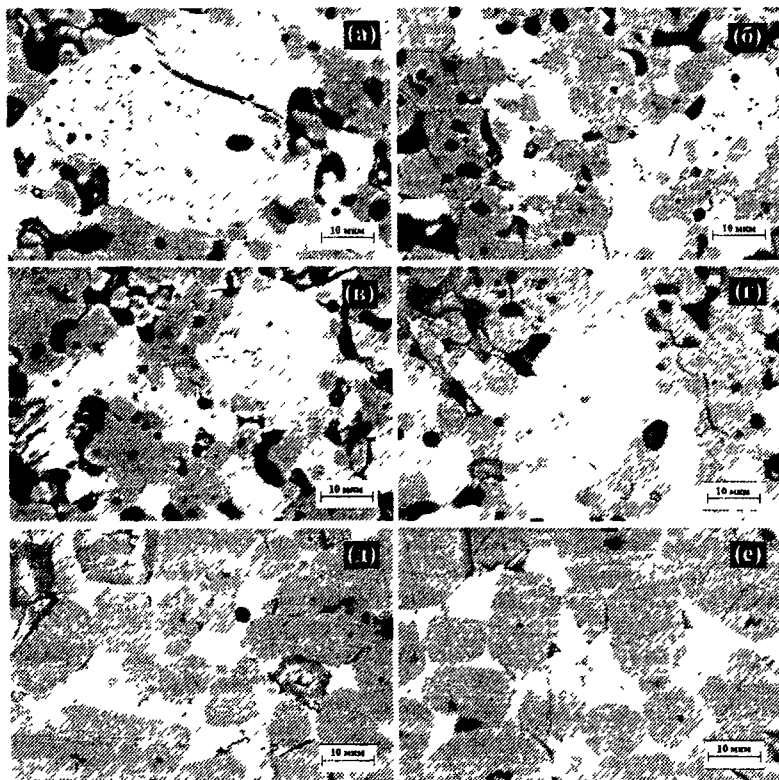


Рис. 4. Микроструктура композита $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20$ масс. % Bi_2O_3 (керамическая предыстория), закаленного от 750 (а), 760 (б), 765 (в), 770 (г), 775 (д) и 780°C (е) (темные области соответствуют Bi_2CuO_4 , светлые – либо Bi_2O_3 (а, б, в, г), либо эвтектика (д, е), черные области – поры)

стью купрата висмута с образованием $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в температурном интервале 730–770°C вклад ионной проводимости в общую электропроводность становится существенным, поэтому

электропроводность композитов с большим содержанием Bi_2O_3 возрастает. В третьем температурном интервале (770–790°C) рост электропроводности композитов связан также с увеличением содержания в них оксида висмута.

По-видимому, повышенная электропроводность образцов с криохимической предысторией в температурном интервале 770–790°C связана с появлением большего количества жидких каналов, формирующихся при плавлении эвтектики в силу меньшего размера зерен керамики.

В табл. 2 представлены величины кажущейся энергии активации проводимо-

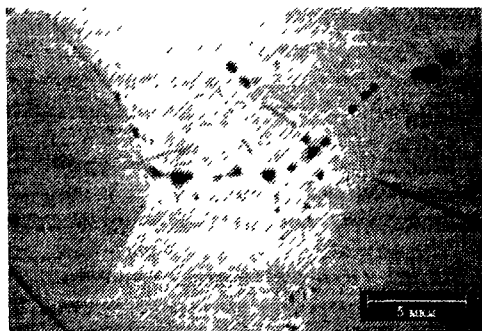


Рис. 5. Закристаллизовавшийся эвтектический расплав в композите $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20$ масс. % Bi_2O_3



Рис. 6. Микроструктура композитной керамики $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс. \% Bi}_2\text{O}_3$ после закалки от 780°C , иллюстрирующая присутствие тонкой межзеренной пленки

проводимости в интервале температур от 730 до 770°C обусловлена увеличением вклада проводимости ионов кислорода в общую электропроводность, так как известно, что при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ кислород-ионная проводимость увеличивается на 3 порядка величины. Дальнейшее повышение энергии активации (в интервале $770\text{--}790^\circ\text{C}$) мы связываем с появлением непрерывной сети жидких каналов с расплавом эвтектического состава, где помимо кислорода переносятся и катионы, входящие в состав расплава.

Как следует из зависимостей электропроводности (рис. 3), при температуре формирования ЖЭС (770°C) электропроводность композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ претерпевает скачок. Поэтому именно при этой температуре мы измеряли числа переноса ионов кислорода методом кулоновольтометрии, который позволяет селективно определять долю переноса ионов кислорода независимо от других носителей заряда.

Полученные величины чисел переноса кислорода (t_0) при 770°C представлены в табл. 3. Более высокие величины чисел переноса кислорода в образцах с криохимической предысторией также объясняются появлением большего количества жидких каналов, формирующихся при плавлении эвтектики в силу меньшего размера зерен керамики.

Таблица 2.

Кажущиеся энергии активации проводимости керамических композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10, 15, 20 \text{ масс. \%}$)

Состав	$E_a(\text{эВ}) (\pm 0.03)$ $660 - 730^\circ\text{C}$	$E_a(\text{эВ}) (\pm 0.03)$ $730 - 770^\circ\text{C}$	$E_a(\text{эВ}) (\pm 0.03)$ $770 - 790^\circ\text{C}$
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 5\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.81	1.03	1.34
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 5\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.80	1.05	1.52
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 10\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.81	1.02	1.43
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 10\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.82	1.12	1.48
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 15\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.80	1.45	1.80
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 15\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.83	1.47	1.80
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 20\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.83	1.75	2.20
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 20\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.87	1.76	2.32

сти керамических композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$, которые в интервалах температур $660\text{--}730^\circ\text{C}$, $730\text{--}770^\circ\text{C}$ и $770\text{--}790^\circ\text{C}$ коррелируют друг с другом. Это объясняется тем, что механизм проводимости композитов, в пределах одного температурного интервала, принципиально не меняется. Близость величин энергий активации проводимости в температурном интервале от 660 до 730°C для всех составов объясняется тем, что в керамике при этих температурах основной является электронная проводимость купрата висмута. Тенденция увеличения энергии активации

Однако как показали проведенные эксперименты, при появлении жидкой фазы исследуемые композиты деформируются, что ставит под сомнение возможность их практического использования в условиях существования ЖЗС.

Таблица 3

Числа переноса ионов кислорода в керамических композитах

$\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10, 15, 20$ масс. %) при 770°C

Состав	Числа переноса ионов кислорода, $t_0 (\pm 0.02)$
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 5\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.02
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 5\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.01
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 10\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.03
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 10\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.05
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 15\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.14
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 15\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.18
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{кер}) + 20\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.26
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4(\text{крио}) + 20\%\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.32

Для устранения этого недостатка мы предложили и исследовали более сложные композиты: диоксид циркония + смесь купрата и оксида висмута « $\text{ZrO}_2 + (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3)$ ». В этом случае композит должен быть механически прочным (за счет диоксида циркония) и обладать высоким уровнем как электронной (за счет купрата висмута), так и ионной (за счет оксида висмута) проводимости.

2. Характеризация композитов « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс. \% Bi}_2\text{O}_3)$ »

Для установления инертности компонентов в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Bi}_2\text{CuO}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ по отношению друг к другу мы предварительно исследовали взаимодействие оксидов висмута и циркония. До отжига мы имели двухфазную смесь моноклинных модификаций Bi_2O_3 и ZrO_2 (рис. 7). Однако после термической обработки пики, относящиеся к моноклинной модификации Bi_2O_3 , исчезли, но при этом появились несколько пиков (отмеченные звездочкой — *), которые индицируются в тетрагональной сингонии с параметрами: $a = 7.658(1) \text{ \AA}$, $c = 5.846(6) \text{ \AA}$. Согласно имеющимся литературным данным, эта фаза относится к ряду твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$ с дефектной структурой флюорита (подобной $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

На рентгенограмме композита « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс. \% Bi}_2\text{O}_3)$ » (70 об. % ZrO_2) (рис. 8) присутствуют пики, относящиеся к ZrO_2 (моноклинная модификация), Bi_2CuO_4 и твердому раствору $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$. Таким образом, после спекания приготовленных композитных смесей мы получаем трехфазные смеси на основе ZrO_2 (моноклинная модификация), Bi_2CuO_4 и твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$.

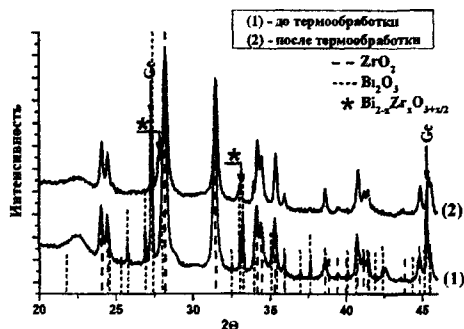


Рис 7. Рентгенограммы смеси Bi_2O_3 и ZrO_2 до и после термической обработки при 730°C в течение 20 часов

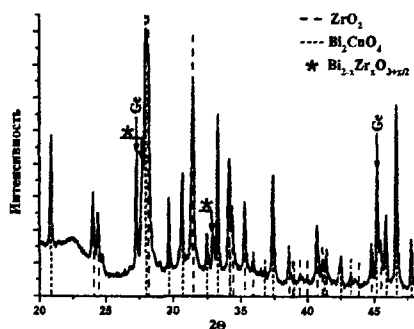


Рис 8. Рентгенограмма композита « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс. \% Bi}_2\text{O}_3)$ » (70 об. % ZrO_2) после термической обработки при 730°C в течение 20 часов

Исследование термического поведения композитов показало (рис. 9), что до 800°C никаких термических эффектов не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры появляются 2 эндотермических пика, экстремумы которых приходятся на 813(±2)°C и 849(±5)°C. Первый пик, начало которого приходится на 800°C, соответствует плавлению эвтектики между твердым раствором $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$ и Bi_2CuO_4 , а второй – плавлению Bi_2CuO_4 .

Потери массы не наблюдается до 813(±2)°C. Однако дальнейшее нагревание приводит к потере до 0.5 % массы, что связано с перитектическим распадом Bi_2CuO_4 с выделением кислорода.

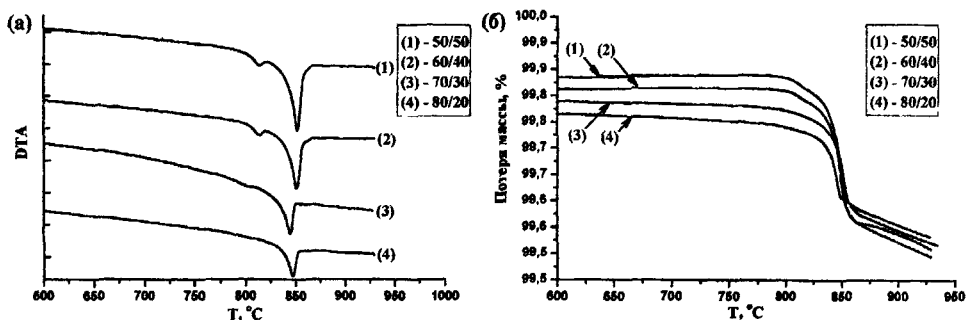


Рис. 9. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) композитов « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс \% Bi}_2\text{O}_3)$ » (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2)

На рис. 10 представлены dilatометрические кривые термического расширения исследуемых композитов в интервале температур 400–800°C. Зависимости относительного расширения в указанном интервале температур имеют линейный характер без каких-либо характерных особенностей. В табл. 4 приведены величины КТР композитов, рассчитанные из представленных кривых методом МНК, а также КТР Bi_2CuO_4 , различных модификаций Bi_2O_3

и твердого электролита $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, взятые из литературных данных. Важно отметить, что КТР для составов 60 и 70 об. % ZrO_2 достаточно близки к величинам для $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Это позволяет надеяться, что при возможном использовании наших композитов в качестве электродного материала для ТОТЭ совместно с твердыми электролитами на основе допированного ZrO_2 будет обеспечиваться необходимая термическая совместимость в течение циклов «нагрев-охлаждение».

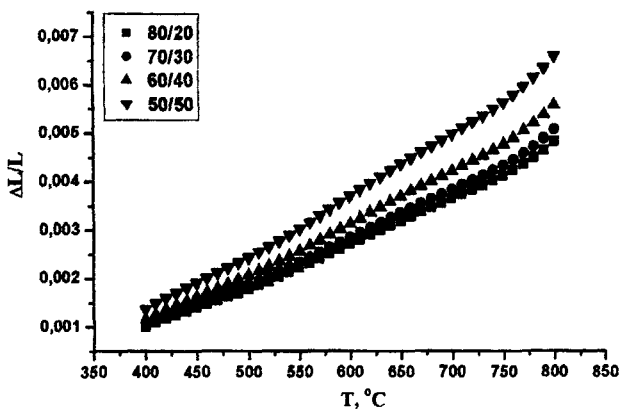


Рис 10 Температурная зависимость относительного расширения композитов « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс \% Bi}_2\text{O}_3)$ » (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2)

Таблица 4

Коэффициенты термического расширения композитов
«(ZrO₂) - (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)» (80, 70, 60, 50 об. % ZrO₂), Bi₂CuO₄,
различных модификаций Bi₂O₃ и твердого электролита ZrO₂(Y₂O₃)

Состав (x = об. % ZrO ₂)	Интервал температур, °C	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
x = 50	400-800	12.7
x = 60	400-800	10.8
x = 70	400-800	9.7
x = 80	400-800	9.3
Bi ₂ CuO ₄	127-527	4.2
	527-727	10.1
α -Bi ₂ O ₃	400-575	14.2
α -Bi ₂ O ₃	575-675	14.8
δ -Bi ₂ O ₃	675-750	43.6
β -Bi ₂ O ₃	730-825	23.0
γ -Bi ₂ O ₃	640-25	20.0
δ -Bi ₂ O ₃	650-500	24.0
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	20-850	10.0

Электропроводность композитов «(ZrO₂) - (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)» (80, 70, 60, 50 об. % ZrO₂) измеряли в диапазоне температур 700–800°C при парциальных давлениях кислорода (p_{O_2}), изменявшихся в интервале от $2.1 \cdot 10^4$ до 37 Па. Сначала исследуемый образец нагревали до температуры 800(±10)°C. Выбор этой температуры обусловлен необходимостью образования эвтектической жидкости за счет плавления проводящего компонента композита, вследствие чего в объеме материала формируется непрерывная сеть жидких каналов, обеспечивающая в дальнейшем необходимый порог протекания для ионов кислорода. Затем ступенчато охлаждали, измеряя импеданс после изотермической выдержки в течение 1 часа на каждом шаге.

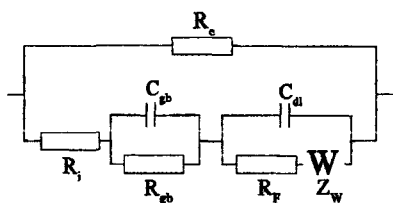


Рис. 11. Эквивалентная электрическая схема, используемая в нашей работе для описания смешанной электроно-ионной проводимости материалов

Для описания процессов электронного и ионного переноса в смешанном проводнике на основе литературы, посвященной частотному анализу импеданса [2, 3], использовали эквивалентную электрическую схему (ЭЭС), изображенную на рис. 11. Основными элементами представленной ЭЭС являются: R_e – электронное сопротивление, R_i – ионное сопротивление, R_{gb} – сопротивление границ зерен, C_{gb} – емкость границ зерен, R_f – сопротивление переноса заряда через границу электрод/проводник (контактное сопротивление), Z_w – элемент Варбурга, отвечающий за диффузию ионов кислорода через границу электрод/проводник, C_{dl} – емкость двойного слоя на границе электрод/проводник.

На рис. 12 представлен пример типичного годографа импеданса композитной керамики состава «(ZrO₂) - (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)» и описывающая его кривая, рассчитанная из ЭЭС (рис. 11). При бесконечно большой частоте, вследствие того, что все частотнозависимые элементы импеданса стремятся к нулю, ЭЭС упрощается (рис. 13(а)), и сопротивление, отсе-

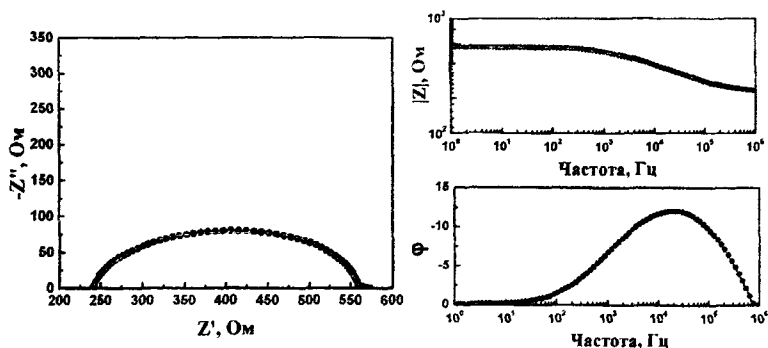


Рис 12 Годограф импеданса композита «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс % Bi₂O₃)» (70 об. % ZrO₂) при 703°C и описывающая его теоретическая кривая, рассчитанная из ЭЭС (рис 11)

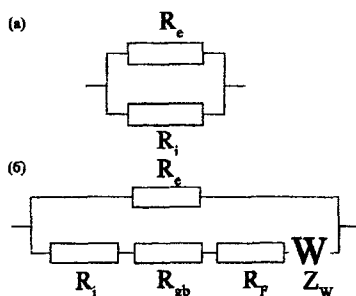


Рис. 13. Вид ЭЭС (рис.10) в высокочастотном при $\omega \rightarrow \infty$ (а) и низкочастотном при $\omega \rightarrow 0$ пределах

каемое на действительной оси Z' при $\omega \rightarrow \infty$, будет равно $R_\infty = \frac{R_i R_e}{R_i + R_e}$. При частоте, стремящейся к нулю, эквивалентная схема будет иметь другой вид (рис. 13(б)). Однако в случае, когда сумма сопротивления нижней составляющей цепи (рис. 13(б)) много больше, чем электронное сопротивление, весь основной ток идет через верхнюю часть цепи, и в итоге мы имеем при низких частотах чисто электронное сопротивление, т.е. $R_0 = R_e$.

Для подтверждения приведенных выше утверждений была исследована зависимость электропроводности композита «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс. % Bi₂O₃)» (70 об. % ZrO₂) от толщины. Если судить по полученной зависимости от толщины (рис. 14), то на воздухе, скорее всего, это утверждение имеет место. Об этом свидетельствуют следующие факты: во-первых, и высоко- и низкочастотные (рис. 14(а) и (б), соответственно) отсечки имеют

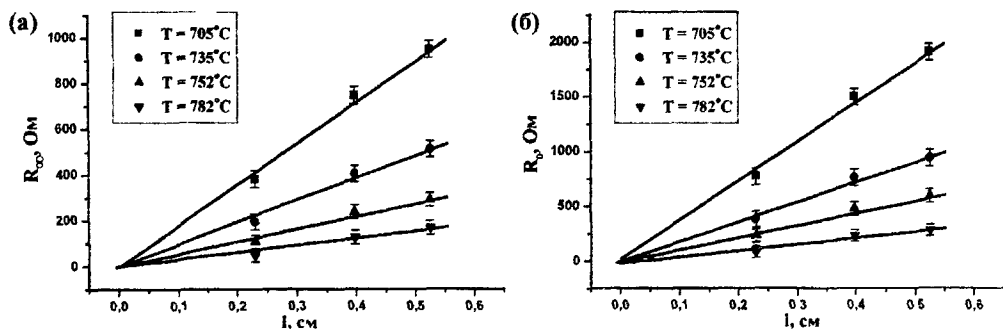


Рис 14 Величины высоко- (R_∞) и низкочастотных (R_0) отсечек в зависимости от толщины композита «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс % Bi₂O₃)» (70 об. % ZrO₂) при различных температурах на воздухе

одинаковые зависимости от толщины. В связи с чем, можно сделать вывод о слабом влиянии R_F и W_F , которые от толщины не зависят, на низкочастотный участок импедансного спектра. Во-вторых, вольтамперные характеристики имеют линейный характер и не зависят от скорости развертки (рис. 15): влияние R_F должно было бы привести к тафелевской зависимости ($\eta = a + b \lg i$, где η – перенапряжение, i – ток, a и b – константы), а наличие диффузионного импеданса – к зависимости от скорости развертки потенциала. Следует отметить, что низкочастотные отсчеты импеданса хорошо совпадают с наклоном вольтамперной зависимости (рис. 14(б) и 15).

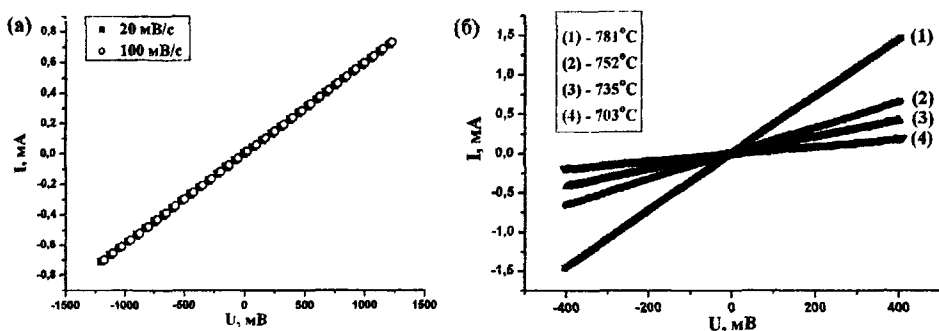


Рис 15 Вольтамперные характеристики композита «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс % Bi₂O₃)» (70 об % ZrO₂) на воздухе: (а) – в зависимости от скорости развертки при 711°C; (б) – при различных температурах

На рис. 16 представлены трехмерные диаграммы, на которых можно проследить динамику изменения электропроводности сразу от двух параметров: температуры и p_{O_2} . Зависимости имеют линейный вид и термоактивационный характер. Кажущиеся энергии активации, рассчитанные из представленных зависимостей методом МНК, приведены в табл. 5. Как видно из приведенных в табл. 5 данных, энергии активации при постоянном p_{O_2} не зависят от состава композита. С уменьшением парциального давления кислорода наблюдается рост величины энергии активации, при этом также растут сами величины общей проводимости (рис. 16). Зависимости изотерм в логарифмических координатах $\lg \sigma / \lg p_{O_2}$ имеют линейный вид и описываются уравнением типа: $\lg \sigma = A - 1/4 \lg p_{O_2}$. Величина тангенса угла наклона ($-1/4$) свидетельствует об образовании однократноионизированных вакансий кислорода ($0 \rightleftharpoons V_O^\bullet + 1/2 O_2 + e'$), и тогда повышение электропроводности композитов при пониженных p_{O_2} объясняется одновременным увеличением концентрации электронных носителей заряда и кислородных вакансий.

Таблица 5

Кажущиеся энергии активации $E_a(\text{эВ}) (\pm 0.03)$ общей проводимости композитов «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс % Bi₂O₃)» (80, 70, 60, 50 об % ZrO₂) при различных p_{O_2}

Состав (об % ZrO ₂)	Парциальное давление кислорода (p_{O_2}), Па					
	$2.1 \cdot 10^4$	2363	1050	404	135	37
50	2.42	2.43	2.56	2.66	3.07	3.73
60	2.44	2.45	2.59	2.68	3.09	3.70
70	2.42	2.44	2.55	2.67	3.09	3.73
80	2.41	2.47	2.58	2.60	3.09	3.75

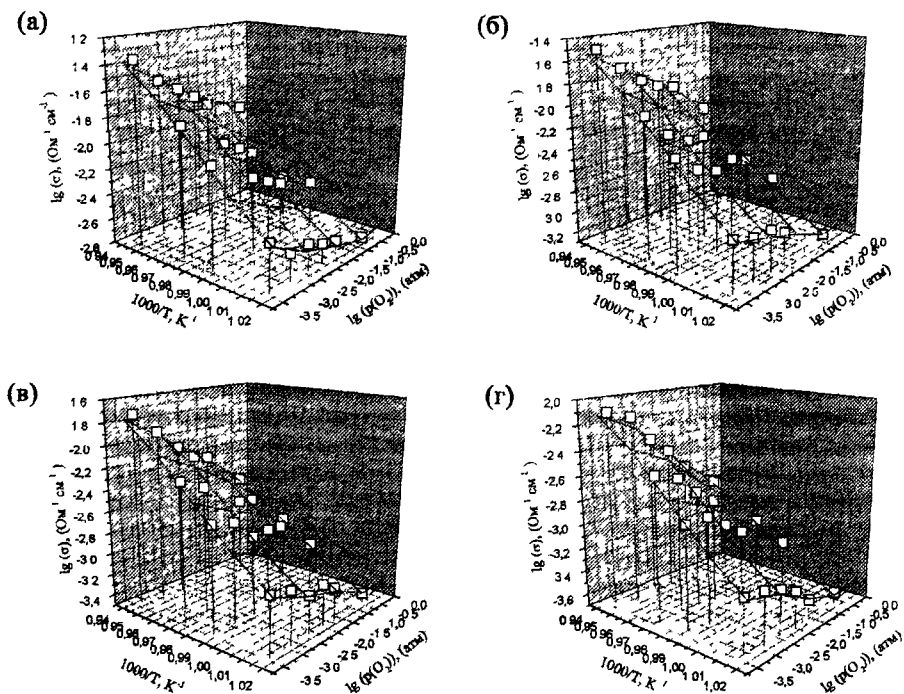


Рис. 16. Зависимость электропроводности композитов « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс \% Bi}_2\text{O}_3)$ » (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2) от температуры и парциального давления кислорода при различном содержании ZrO_2 (об. %): (а) – 50, (б) – 60, (в) – 70, (г) – 80

Электронную и ионную составляющие проводимости рассчитывали методом частотного анализа годографов импеданса [2, 3]. Полученные величины составляющих проводимости были использованы для расчета порога перколяции в композитах. Следует отметить, что определенные из величин электронной и ионной проводимости числа переноса кислорода (t_{O}) в композитах варьировались в интервале от 0.40 до 0.55 и от состава не зависели, и это не удивительно, поскольку проводящая фаза в композите состава не меняет.

Для определения минимального содержания проводящей фазы в композитах « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс \% Bi}_2\text{O}_3)$ », обеспечивающего перколяционный порог проводимости, мы исследовали их микроструктуру. Образцы представляли собой композитный материал, состоящий из зёрен (или конгломератов зёрен) ZrO_2 и Bi_2CuO_4 , промежутки между которыми были заполнены застывшим расплавом эвтектической смеси на основе твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-x/2}$ и Bi_2CuO_4 (рис. 17). Для определения размера зёрен ZrO_2 образцы композита растворяли в 0.1M растворе HCl . Средний размер полученных после растворения $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-x/2}$ и Bi_2CuO_4 зёрен ZrO_2 , рассчитанный из величин удельной поверхности, определенной методом БЭТ на установке Quantachrome Nova 3200e, составил 12 мкм. Как видно из рис. 17, диоксид циркония присутствует в основном в виде крупных конгломератов. Средний размер частиц купрата висмута, не вошедших в эвтектический расплав, составляет 4 мкм. Таким образом, застывший расплав в объеме композита может образовывать прослойки с толщиной много меньшей размера частиц ZrO_2 .

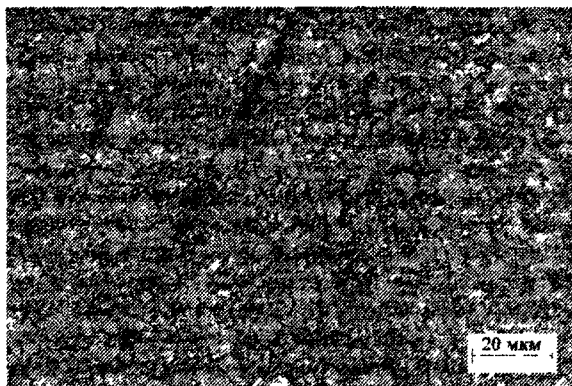


Рис 17. Микроструктура композита «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс % Bi₂O₃)» (70 об. % ZrO₂), закаленного от 800°C на воздух (темные области – ZrO₂, светлые – Bi₂CuO₄, черные – поры)

Важно отметить, что поскольку Bi₂CuO₄, как и эвтектический расплав, являются электронными проводниками, то по отношению к электронной проводимости система является матричной. В этом случае образец обладает проводимостью при любом, сколь угодно малом содержании проводящей фазы (реально, конечно, будет наблюдаться порог очень близкий к нулю в силу конечной минимальной толщины слоя эвтектического расплава на поверхности частиц диоксида циркония). Электронная проводимость такого композита, согласно [4], должна быть линейной функцией объемной доли проводящей фазы (θ): $\sigma = 2\sigma_0 \frac{1-\theta}{\theta+2}$, где σ_0 – проводимость чистой проводящей фазы.

На рис 18 представлены результаты измерения электронной проводимости (σ_e) композитов на воздухе в зависимости от количества проводящей фазы. Можно видеть, что зависимости σ_e от состава стремятся к нулю проводимости только при нулевой доле проводящей фазы ($\sigma_0 = 0$), что подтверждает матричный характер системы по отношению к электронной проводимости. Представленные зависимости можно описать экспоненциальной кривой вида

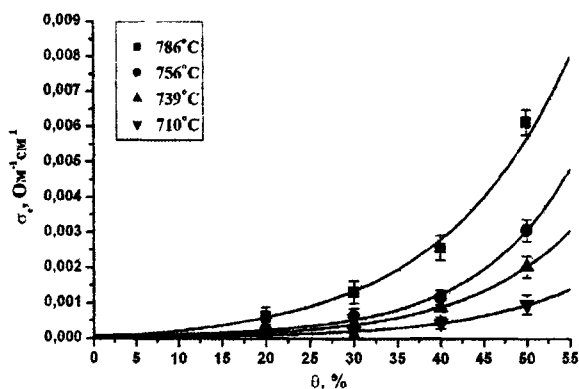


Рис 18. Изотермы электронной проводимости композитов «(ZrO₂) – (Bi₂CuO₄ + 20 масс % Bi₂O₃)» в зависимости от количества проводящей фазы (θ) ($p_{O_2} = 0.21$ атм)

$\sigma(\theta) = \sigma_0 + A \cdot \exp(\theta/t)$. Отклонение от линейности, скорее всего, связано со сложной структурой проводящей фазы.

В случае ионной проводимости ситуация сложнее, поскольку зёрна Bi₂CuO₄ фактически не обладают ионной проводимостью. Вследствие этого, когда такое зерно оказывается в проводящей сетке между двумя достаточно близкими зёрнами диоксида циркония, оно блокирует ионный перенос по этому каналу. Таким образом, для описания ионной проводимости композита мы получаем задачу связи теории протекания. Нестандартность ситуации заключается в том, что вдали от

порога протекания система будет описываться моделью матричной структуры (проводящая сетка, образованная застывшим расплавом ионпроводящего твёрдого раствора), в то время как положение порога протекания соответствует разрыву проводящих связей для смеси проводящих и непроводящих частиц разного диаметра, при соотношении размеров 1:3. Как известно, порог протекания для трёхмерной системы с плотной упаковкой шаров при таком соотношении размеров соответствует $\theta = 18\%$ [5].

На рис. 19 представлены кривые изменения ионной проводимости композитов в зависимости от количества проводящей фазы на воздухе. Как видно из рисунка, для приведенных температур: 710, 736, 756 и 786°C, – величины порога протекания (θ), полученные с использованием МНК, составили: 18.5, 19.3, 18.8 и 18 % ($\pm 1\%$), что согласуется с результатами, полученными в [5]. Кроме того, следует отметить, что порог перколяции от температуры не зависит.

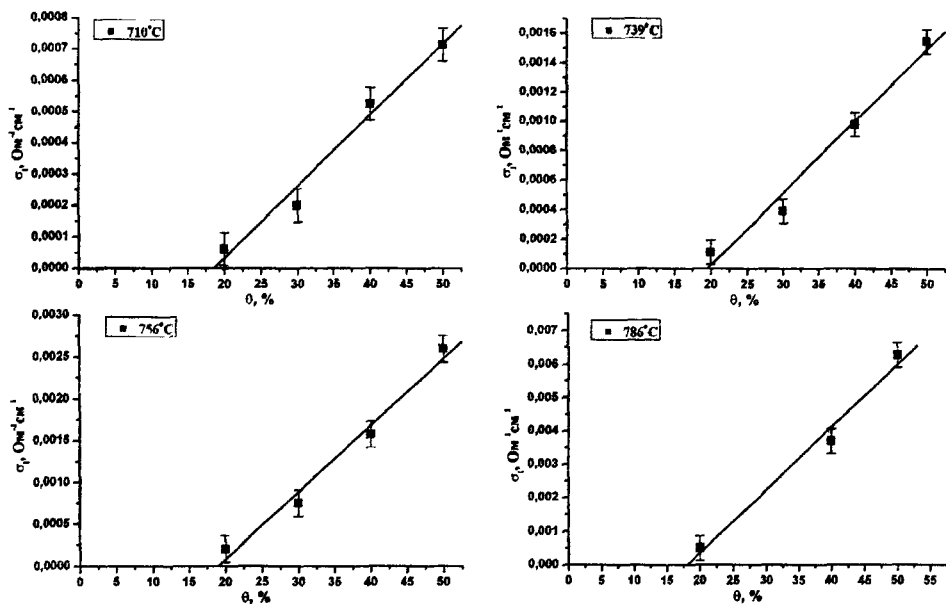


Рис 19. Изотермы ионной проводимости композитов « $(\text{ZrO}_2) - (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс \% Bi}_2\text{O}_3)$ » в зависимости от количества проводящей фазы (θ) ($p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ атм}$)

На рис. 20 представлена зависимость селективного кислородного потока через керамическую мембрану на основе композита «50 об.% $\text{ZrO}_2 + 50 \text{ об. \% } (\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс. \% Bi}_2\text{O}_3)$ » толщиной $d = 0.25 \text{ см}$. Важно отметить, что предварительно на рабочую поверхность мембраны наносили и вжигали Pt пасту, которая использовалась в качестве катализатора. Это связано с тем, что исследуемая мембрана не обладает достаточной каталитической активностью для протекания реакции обмена кислородом с газовой фазой, чтобы обеспечить регистрируемые величины селективного кислородного потока. В интервале температур 750–800°C величины селективного потока кислорода растут от $2.2 \cdot 10^{-8}$ до $6.3 \cdot 10^{-8}$ моль/см²/с. Полученные величины сравнимы и даже в некоторых случаях превосходят кислородную проницаемость некоторых перовскитов на основе кобальтитов лантана-стронция [6].

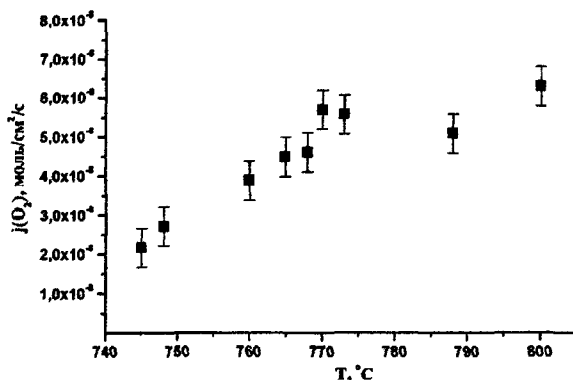


Рис. 20 Зависимость селективного кислородного потока через композитную керамическую мембрану состава «50 об. % ZrO_2 + 50 об. % (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» от температуры ($d = 0.25$ см)

Таким образом, полученный результат свидетельствует о возможности использования наших композитов в качестве кислород-сепарирующих мембран для устройств разделения газов.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и изучены физико-химические свойства керамических композитов состава $Bi_2CuO_4 + xBi_2O_3$ ($x = 5, 10, 15, 20$ масс. %).
2. Впервые исследована электропроводность композитов состава $Bi_2CuO_4 + xBi_2O_3$. Показано, что наблюдаемый при температуре 770°C скачок электропроводности обусловлен плавлением эвтектики и смачиванием границ зерен купрата висмута с одновременным формированием жидкостно-канальной зернограницной структуры (ЖЗС). Установлено, что с уменьшением среднего размера зерна от 20 мкм (керамическая предыстория) до 8 мкм (криохимическая предыстория) проводимость ионов кислорода при 770°C (температура формирования ЖЗС) возрастает (в случае композита с $x = 20$ масс. % Bi_2O_3) более чем в 2 раза.
3. Впервые синтезированы и изучены физико-химические свойства композитов состава «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2). Показано, что композиты представляют собой трехфазные смеси из ZrO_2 (моноклинная модификация), Bi_2CuO_4 и твердого раствора $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ и сохраняют механическую прочность до 800°C.
4. Впервые исследована электропроводность композитов «(ZrO_2) – (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» в интервале температур 700–800°C при различных парциальных давлениях кислорода ($37 - 2.1 \cdot 10^{-4}$ Па). Оценены вклады электронной и ионной составляющих проводимости в общую электропроводность композитов. Наилучшие образцы имеют проводимость на уровне $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при приблизительном равенстве электронного и ионного чисел переноса. На основании полученных данных рассчитан перколяционный порог проводимости, величина которого составляет $18.5(\pm 1) \%$ и не зависит от состава композита.
5. Композит состава «50 об. % ZrO_2 + 50 об. % (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3)» испытан в качестве кислород-сепарирующей мембраны. Показано, что в интервале температур 750–800°C величины селективного потока кислорода составляют $(2.2-6.3) \cdot 10^{-8}$ моль/см²·с, что свидетельствует о перспективности технологического использования композитов в качестве мембран для устройств разделения газов.

Цитируемая литература

1. В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев, С.Г. Бахвалов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526 с.
2. Н.Г. Букун, А.Е. Укше, Е.А. Укше. Частотный анализ импеданса и определение элементов эквивалентных схем в системах с твердыми электролитами. // Электрохимия, 1993. Т. 29, N. 1, С. 110–166.
3. W. Lai, S.M. Haile. Impedance spectroscopy as a tool for chemical and electrochemical analysis of mixed conductors: a case study of ceria. // J. Am. Ceram. Soc., 2005. V. 88, N 11, P. 2979–2997.
4. В.И. Оделевский. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. // ЖТФ, 1951. Т. 21, N 6, С. 667–677.
5. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. – Москва: Наука, 1979. 416 с.
6. V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides. // J. Sol. St. Electrochem., 1999. V. 3, P. 303–326.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, V.V. Belousov, Yu.D. Tretyakov. Transport Properties of $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Ceramic Composites. // Solid State Ionics, 2004. V. 166/1–2, P. 207–212.
2. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, D.V. Vinogradova, Yu.D. Tretyakov. Microstructure and conductivity evolution of $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide composites nearby eutectic temperature. // Mendelev Communications, 2004. V. 4, P. 159–160.
3. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, V.V. Belousov, Yu.D. Tretyakov. Microstructure evolution and conductivity of $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composites nearby the eutectic point. // Solid State Ionics, 2004. V. 173/1–4, P. 135–139.
4. Н.В. Лысков, Ю.Г. Метлин, В.В. Белоусов, Ю.Д. Третьяков. Эволюция микроструктуры и проводимости композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ вблизи температуры плавления эвтектики. // Электрохимия, 2005. Т. 41, N 5, С. 569–601.
5. Н.В. Лысков, Ю.Г. Метлин, К.И. Астафьева, Ю.Д. Третьяков. Особенности смешанной электронно-ионной проводимости композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3)$. // Доклады РАН, 2005. Т. 402, N 5, С. 630–632.
6. Н.В. Лысков. Исследование керамических композитов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2003». Москва, 15–18 апреля 2003 г., С. 399.
7. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, V.V. Belousov, Yu.D. Tretyakov. Grain boundaries wetting and conductivity measurements of the ceramic composites $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with grain-boundary liquid channel structure. 9th Eur. Conf. Solid State Chem. Stuttgart, Germany, September 3–6, 2003. Book of Abstracts, P.104.
8. Н.В. Лысков. Эволюция микроструктуры и проводимости оксидных композитов вблизи точки плавления эвтектики. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2004». Москва, 19–21 апреля 2004 г., С. 314.
9. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, V.V. Belousov, Yu.D. Tretyakov. Microstructure evolution and conductivity of $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composites nearby the eutectic point. E-MRS Spring Meeting 2004, SYMPOSIUM K, Solid state ionics: high temperature vs. low temperature defect chemistry. Strasbourg, France. May 24–28, 2004, K/P26.

10. Н.В. Лысков, Ю.Г. Метлин, В.В. Белоусов, Ю.Д. Третьяков. Эволюция микроструктуры и проводимости композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ вблизи температуры плавления эвтектики. VII Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка, 16–18 июня 2004 г., С. 29.
11. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, D.V. Vinogradova, V.V. Belousov, Yu.D. Tretyakov. Conductivity in Bi-Me-O ($\text{Me} = \text{Cu, Mo}$) SYSTEMS. Proc. MSU-HTSC VII. Moscow, Russia, June 20–25, 2004, P–55.
12. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, V.V. Belousov, Yu.D. Tretyakov. Evolution of microstructure and conductivity in $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ oxide composites nearby eutectic temperature. Solid State Chemistry – 2004. Prague, Czech Republic, September 13–17, 2004, P. 233.
13. Н.В. Лысков, Ю.Г. Метлин, В.В. Белоусов, Ю.Д. Третьяков. Микроструктура и проводимость оксидных композитов вблизи температуры плавления эвтектики III конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 27 сентября – 1 октября 2004 г., С. 27–28.
14. Н.В. Лысков. Особенности смешанной электронно-ионной проводимости композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3)$. XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2005». Москва, 12–15 апреля 2005 г., С. 443–444.
15. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, K.I. Astaf'eva, Yu.D. Tretyakov. Mixed conductivity in $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3)$ composites. International Conference on Solid State Ionics (SSI-15). Baden-Baden, Germany, July 17–22, 2005, P–461.
16. N.V. Lyskov, Yu.G. Metlin, K.I. Astaf'eva, Yu.D. Tretyakov. Distinctive features of mixed electron–ionic conductivity in $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + x\text{Bi}_2\text{O}_3)$ composites. 10th European Conference on Solid State Chemistry. Sheffield, United Kingdom, August 29 – September 1, 2005, P015, P. 79.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор искренне благодарен своему учителю к.х.н., с.н.с. Юрию Глебовичу Метлину. Также считает своим приятным долгом выразить огромную благодарность, к.х.н. Р.Ю. Муйдинову, к.х.н. Л.С. Леоновой, к.х.н. Ю.А. Добровольскому, асп. ФНМ А.В. Гаршеву, к.х.н. Р.Б. Васильеву, к.х.н. С.Г. Дорофееву, инж. Р.В. Ермакову, д.ф.-м.н. В.В. Белоусову, асп. ФНМ А.В. Орлову и студ. ФНМ К.И. Астафьевой за помощь и консультации при проведении ряда экспериментов.

Отдельную благодарность автор выражает коллективу лабораторий неорганического материаловедения (зав. лаб. академик РАН Ю.Д. Третьяков) и химии координационных соединений (зав. лаб. д.х.н., проф. А.Р. Кауль) кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, а также к.х.н., доц. Г.Н. Мазо за плодотворное обсуждение работы и ценные замечания.

Принято к исполнению 20/03/2006
Исполнено 21/03/2006

Заказ № 172
Тираж 100 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш , 36
(495) 975-78-56
(495) 747-64-70
www.autoreferat.ru

2006 A
5605

P-5605