

УДК 544.228

DOI: 10.15372/KhUR20160513

Протонная проводимость в In, Mg-допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора

А. Г. КРАСНОВ¹, М. М. ПИСКАЙКИНА², И. В. ПИЙР¹¹Институт химии Коми НЦ Уральского отделения РАН,
Сыктывкар, Россия

E-mail: alexey-krasnov@rambler.ru

²Ухтинский государственный технический университет,
Ухта, Россия

(Поступила 21.12.15; после доработки 24.03.16)

Аннотация

С помощью твердофазного синтеза и методом сжигания нитрат-органических прекурсоров получены новые твердые растворы титанатов висмута со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{2-y}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($y = 0.4$ при $x = 0.2-0.6$; $y = 0.6$ при $x = 0.4-0.6$) и $\text{Bi}_{2-y}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($y = 0.4$ при $x = 0.05-0.3$; $y = 0.6$ при $x = 0.1-0.6$). Образование однофазных соединений со структурой типа пирохлора подтверждено методом РФА. Согласно результатам количественного элементного анализа и локального микроанализа, химический состав образцов остается неизменным после высокотемпературного обжига. На основании сопоставления пикнометрической и рентгенографической плотностей соединений предложен вариант распределения атомов допантов (In, Mg) по кристаллографическим позициям структуры пирохлора. Показано, что атомы индия и магния заселяют изначально вакантные А (Bi)-позиции структуры пирохлора. С повышением содержания допанта часть атомов In и Mg занимают В (Ti)-позиции. Результаты полнопрофильной обработки дифрактограммы соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$, выполненной с различными вариантами распределения допанта (In), совпадают с результатами сопоставления пикнометрической плотности и плотностей, рассчитанных для определенного катионного распределения – попадания всех атомов индия в вакантные А (Bi)-позиции. Установлено, что наличие вакансий в висмутовой и кислородной подрешетке O' структуры пирохлора приводит к появлению протонной проводимости во влажной атмосфере в области температур 240–640 °С. Соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$ и $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$ характеризуются величиной протонной проводимости, равной $2.2 \cdot 10^{-6}$ См/см при температуре 400 °С и частоте прилагаемого поля 1 кГц, что на 1.5–2 порядка выше при измерении этого параметра в условиях сухой атмосферы воздуха.

Ключевые слова: допированные титанаты висмута, пирохлор, катионное распределение, протонная проводимость

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с протонной проводимостью интересны как объекты исследования в связи с возможностью их широкого применения. Протонные проводники перспективны для использования в качестве компонентов различных электрохимических устройств, таких как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов. Так, например, замена электролита с кислородно-ионной прово-

димостью в твердооксидных топливных элементах ТОТЭ (рабочая температура $T > 800$ °С) на материал с протонной проводимостью ($T < 600$ °С) позволит снизить расходы в ходе эксплуатации и откроет для ТОТЭ новые области применения [1].

Согласно данным [2, 3], соединения со структурой типа пирохлора обладают протонной проводимостью в температурном диапазоне 200–500 °С. Титанат висмута со структурой пирохлора благодаря возможной высо-

кой степени дефектности в подрешетке висмута и кислорода O' [4] является перспективным соединением, обладающим ионной проводимостью. Известная термическая нестабильность ограничивает его широкое применение и получение с помощью традиционных реакций твердофазного синтеза [5, 6]. Допирование пирохлора титаната висмута позволяет повысить термостабильность, влияет на кристаллическое строение и, как следствие, на свойства получаемых соединений [7–10].

В настоящей работе представлены результаты синтеза новых In-, Mg-содержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора, исследовано распределение атомов допанта по кристаллографическим позициям и протонный транспорт в образцах $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-\delta}$ ($M = In, Mg$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений со структурой типа пирохлора $Bi_{2-y}In_xTi_2O_{7-1.5y+1.5x}$ ($y = 0.4$ при $x = 0.2-0.6$; $y = 0.6$ при $x = 0.4-0.6$) и $Bi_{2-y}Mg_xTi_2O_{7-1.5y+x}$ ($y = 0.4$ при $x = 0.05-0.3$; $y = 0.6$ при $x = 0.1-0.6$) проводили с помощью твердофазной реакции и методом сжигания нитрат-органических прекурсоров соответственно. В качестве реагентов использовали: Bi_2O_3 (квалификация “х. ч.”), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (“ч. д. а.”), TiO_2 (“х. ч.”), In_2O_3 (“ч.”), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”), лимонную кислоту (“х. ч.”). Количества исходных веществ рассчитывали в соответствии со стехиометрическими формулами получаемых продуктов реакции. Шихту, спрессованную в виде таблеток, прокачивали в следующем температурном режиме, °С: 650 (5 ч), 850 (5 ч), 1000 (5 ч), 1100 (12 ч), 1150 (12 ч) – для In-содержащих образцов. Для Mg-содержащих титанатов висмута выбран следующий режим последовательной термообработки, °С: 650 (5 ч), 850 (5 ч), 1050 (10 ч), 1100 (20 ч). Все стадии обжига проводили в воздушной атмосфере.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, угловой интервал $10-100^\circ$, шаг 0.05°).

Состав полученных соединений определяли методом энергодисперсионного микроана-

лиза (EDX) на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3M фирмы Tescan с использованием приставки X-act и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Spectro Ciros (Германия).

Анализ профиля дифрактограмм по методу Ритвельда выполнен с использованием пакета программ FullProf [11]. Измерение пикнометрической плотности проведено на воздухе в соответствии со стандартной методикой [12].

Подготовленные однофазные образцы прессовали в виде таблеток толщиной 1–2 мм, диаметром 12–13 мм и обжигали для получения плотной керамики. Торцы таблеток покрывали серебряной пастой методом вжигания. Электрические свойства изучали двухзондовым методом, используя мост переменного тока RLC МТ-4090. Температурные зависимости емкости (C_p) и тангенса угла диэлектрических потерь D снимали в интервале температур 200–750 °С при частотах налагаемого поля $\omega = 1-200$ кГц. Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, присоединенной к регулятору-измерителю температуры ТП703-10у. Показания прибора оставались неизменными при термостатировании в течение 10 мин. Проводимость изучали в атмосфере влажного и сухого воздуха. Влажный воздух создавали путем его продувки над дистиллированной водой при комнатной температуре. По результатам измерения электрических характеристик построены температурные зависимости удельной проводимости в координатах $\lg \sigma - f(10^3/T)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы индийсодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора получены твердофазным синтезом, магнийсодержащие титанаты висмута – методом сжигания нитрат-органических прекурсоров. С помощью метода РФА показано, что все синтезированные объекты однофазные и описываются структурным типом пирохлора ($Fd\bar{3}m$, ICSD 50983).

Методами EDX и АЭС-ИСП в полученных образцах установлено соотношение элементов ($Bi/M/Ti$, где $M = Mg, In$). Расчет индек-

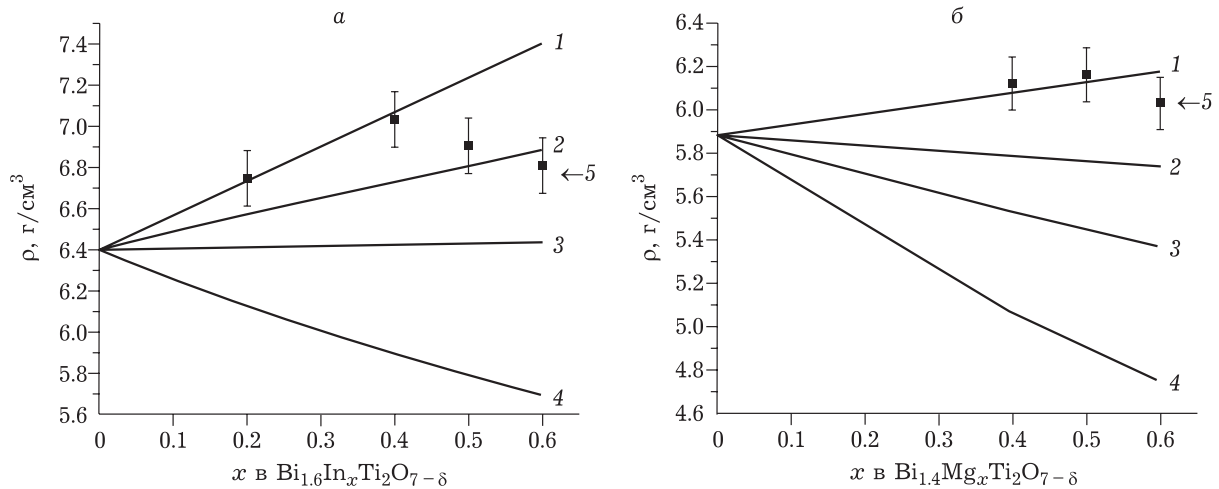


Рис. 1. Концентрационная зависимость пикнометрических и рентгенографических плотностей для различных вариантов распределения атомов допанта (In или Mg): 1 – 100 % атомов в А-позиции; 2 – 75 % атомов в А-позициях, 25 % в В-позициях; 3 – 50 % в А-позициях, 50 % в В-позициях; 4 – 100 % атомов в В-позициях; 5 – пикнометрическая плотность $\rho_{\text{пикн}}$

сов проведен с учетом сохранения значения по титану, равного двум. Из данных EDX для соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ следует, что после проведения синтеза локальный состав близок между собой, заданное соотношение элементов сохраняется: $\text{Bi}_{1.71}\text{In}_{0.34}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1.70}\text{In}_{0.33}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{1.70}\text{In}_{0.35}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$. Его состав, полученный по результатам исследования ме-

тодом АЭС–ИСП ($\text{Bi}_{1.71}\text{In}_{0.43}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$) близок к изначально заданному.

Структура типа пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6'$ характеризуется наличием двух неэквивалентных катионных позиций: А-позиции занимает крупный по размерам катион (Bi^{3+}), в В-позициях находится меньший катион (Ti^{4+}). Попадание катионов допанта в ту или другую

ТАБЛИЦА 1

Результаты полнопрофильного анализа для $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$

Модели	Атом	Положение	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	Заселенность позиций
1							
(Bi_{1.6}In_{0.4})Ti₂O₇							
	Bi/In	16c	0	0	0	1.80	0.8/0.2
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.01	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.437	0.49	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.01	1
$a = 10.3480 \text{ \AA}; R_p = 6.28 \%; R_{\text{wp}} = 8.81 \%; \chi^2 = 4.52$							
2							
(Bi_{1.45}In_{0.18 0.37})(Ti_{1.82}In_{0.18})O_{6.36}							
	Bi/In	16c	0	0	0	1.06	0.725/0.09
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	3.03	0.91/0.09
	O	48f	1/8	1/8	0.428	3.40	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	0.36
$a = 10.3478 \text{ \AA}; R_p = 6.36 \%; R_{\text{wp}} = 8.53 \%; \chi^2 = 4.23$							
3							
(Bi_{1.6}In_{0.4})Ti₂O₇							
	Bi/In	96h	0	0.023	-0.023	0.01	0.8/0.2
	Ti/In	16d	1/2	1/2	1/2	0.1	1/0
	O	48f	1/8	1/8	0.437	0.1	1
	O'	8a	1/8	1/8	1/8	0.1	1
$a = 10.3486 \text{ \AA}; R_p = 5.73 \%; R_{\text{wp}} = 7.92 \%; \chi^2 = 3.65$							

подрешетку пироклора зависит от ионного радиуса и зарядового состояния катиона-заместителя. Известно, что в титанате висмута со структурой пироклора возможна высокая степень дефектности по подрешетке висмута [4]. Изначально задаваемый при синтезе дефицит висмута может способствовать заселению атомами допанта А-позиций. Распределение атомов допанта по кристаллографическим позициям структуры типа пироклора изучено сопоставлением пикнометрической и рентгенографической плотностей соединений, а также в ходе структурного анализа.

Пикнометрические плотности соединений сопоставлены с теоретической рентгенографической плотностью, рассчитанной для различных вариантов размещения атомов допанта (In, Mg) по катионным позициям структуры типа пироклора (рис. 1). Параметр элементарной ячейки индийсодержащих соединений с формулой $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ принят равным 10.338 \AA , в случае составов $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ — 10.313 \AA .

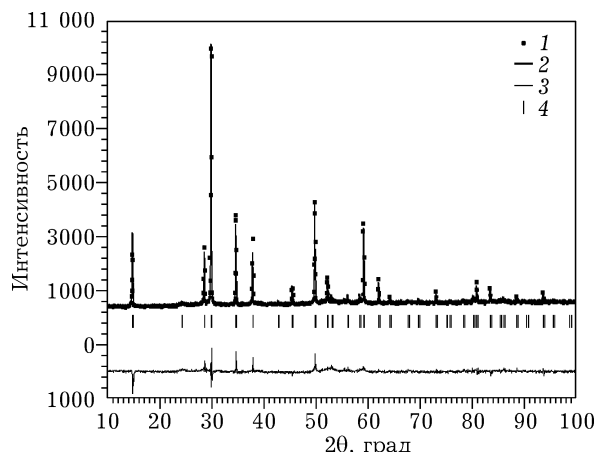


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ с учетом полного заселения А-позиций катионами Bi и In, а также смещения А-катионов из положений 16с в 96h: 1 — экспериментальные данные; 2 — теоретическая дифрактограмма; 3 — разность между экспериментальной и модельной дифрактограммами; 4 — брэгговские рефлексы.

Значения пикнометрической плотности (с точностью до 2 %) индийсодержащих образцов в диапазоне содержания индия до $x = 0.4$

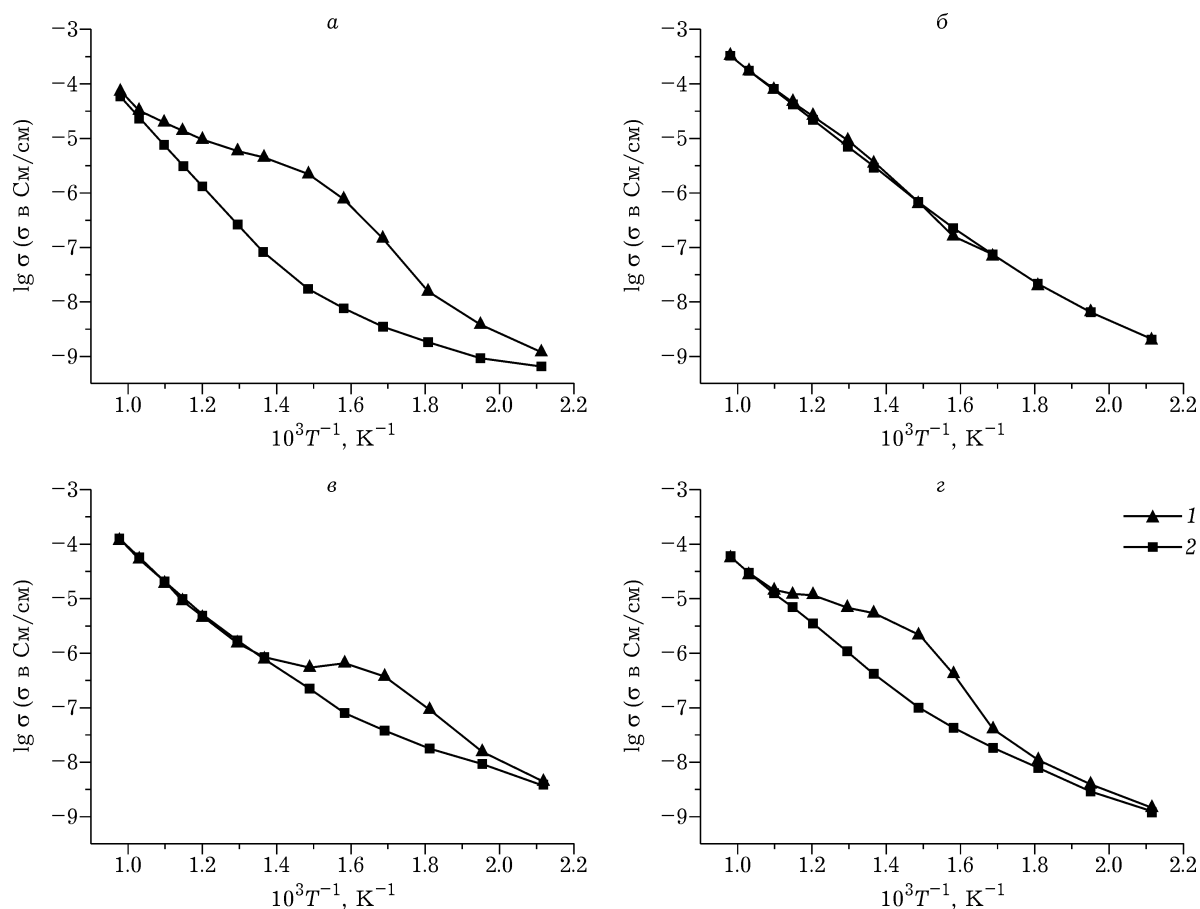


Рис. 3. Температурные зависимости удельной проводимости образцов при частоте 1 кГц: а — $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.7}$; б — $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_1$; в — $(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.45}$; г — $(\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.1})\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'_{0.2}$. 1 — влажная атмосфера, 2 — сухая.

совпадают с величиной рентгенографической плотности в случае распределения всех атомов индия в А-позиции структуры пирохлора (см. рис. 1, а). При $x > 0.4$ наряду с попаданием в А-позиции возможно размещение части атомов In и в В-позиции. В случае магнийсодержащих соединений $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ атомы допанта находятся преимущественно в А-позициях до $x = 0.5$; при дальнейшем увеличении количества магния ($x = 0.6$) часть допанта (до 10 %) попадает в В-позиции (см. рис. 1, б), что характерно для составов с большим количеством допанта [9, 10]. Распределение атомов магния по кристаллографическим позициям в структуре пирохлора для составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0.3$) изучено ранее [13].

Анализ профиля дифрактограммы соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ по методу Ритвельда осуществлен для трех вариантов распределения атомов допанта: 1) все атомы индия находят-

ся в А-позициях; 2) атомы индия распределены в равных долях в А- и В-позициях; 3) все атомы индия в А-позициях, с учетом смещения атомов висмута и индия из позиций $16c$ в позиции $96h$, как показано ранее для титанатов со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.62}$ [4] и $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [6]. Заселенность позиций фиксировали с учетом атомного состава, также фиксировали тепловое смещение атома кислорода O' по причине его высокой мобильности (табл. 1) [6]. Оптимальные результаты обработки получены для третьего варианта распределения атомов индия, который предполагает изовалентное замещение и отсутствие вакансий в катионной А- и в кислородной O' -подрешетках (рис. 2).

На основе данных измерения электрических характеристик (C_p , D) во влажной и сухой атмосфере построены температурные зависимости удельной проводимости в координатах

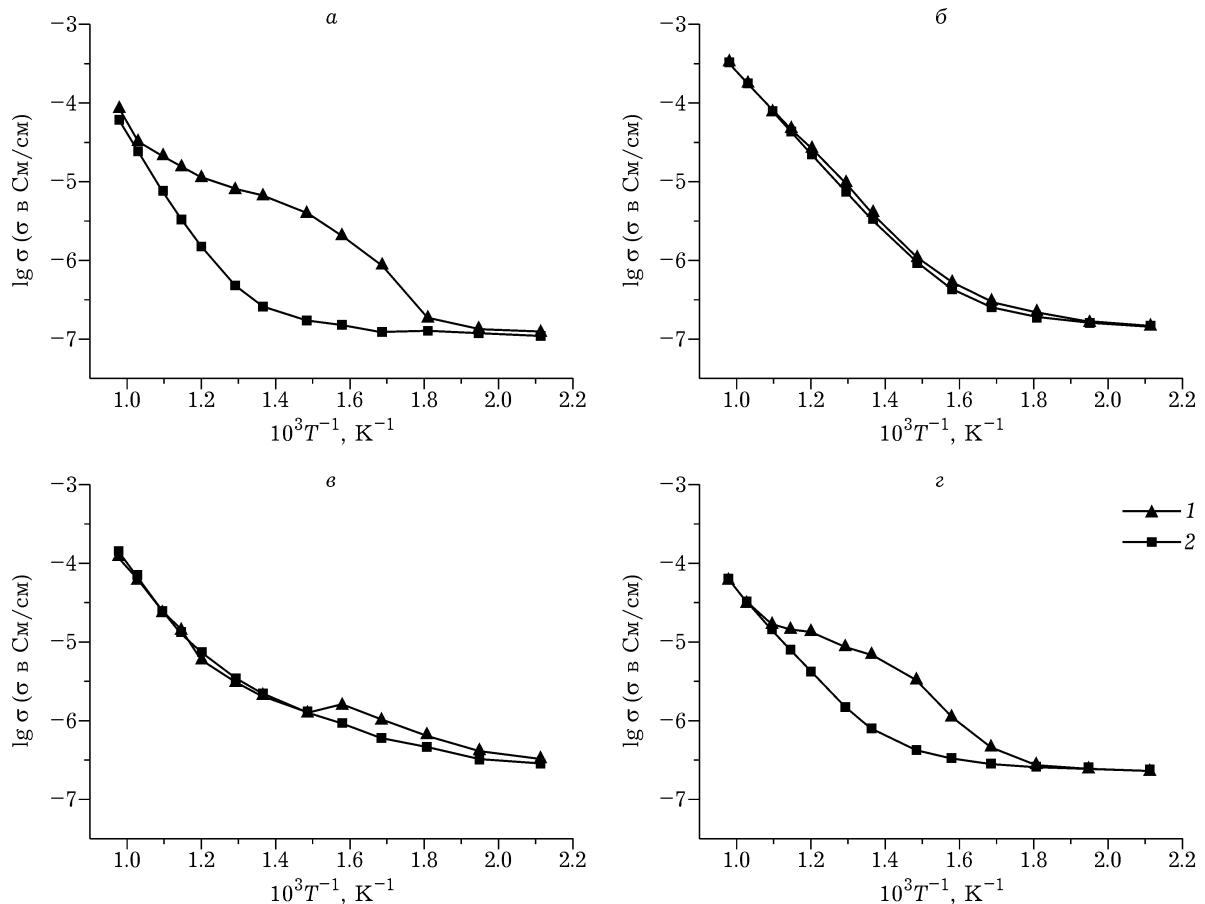
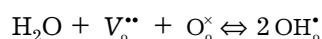


Рис. 4. Температурные зависимости удельной проводимости образцов при частоте 100 кГц: а - $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; б - $(\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.4})\text{Ti}_2\text{O}_{6.7}$; в - $(\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.05})\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$; г - $(\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_{0.1})\text{Ti}_2\text{O}_{6.2}$. 1 - влажная атмосфера, 2 - сухая.

натах $\lg \sigma - f(10^3/T)$ (рис. 3, 4). Видно, что для соединений с дефектностью в позициях висмута и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O' , во влажной атмосфере при температурах 240–640 °С (протонный транспорт) и различных частотах налагаемого переменного тока проводимость возрастает. При полном заселении А-позиций катионами висмута и допанта ($Bi_{1.6}In_{0.4}Ti_2O_6O'_1$) вакансий в подрешетке O' нет, и в этом случае температурные зависимости проводимости при нагревании во влажной и сухой атмосфере совпадают, следовательно, протонный перенос отсутствует (см. рис. 3, б и 4, б).

Появление протонного транспорта в оксидных соединениях с кислородными вакансиями обусловлено образованием протонных дефектов в результате диссоциативной абсорбции воды. Вода из газовой фазы адсорбируется на поверхности оксида и диссоциирует на гидроксильный ион и протон; первый входит в кислородную вакансию, а второй образует ковалентную связь с кислородом решетки. Квазихимическая реакция образования двух положительно заряженных протонных дефектов (OH_o^\bullet) в символике Крегера – Винка выглядит следующим образом [14]:



Таким образом, полученные новые индий- и магнийсодержащие титанаты висмута со структурой пироксена, обладающие кислородными вакансиями, можно отнести к классу высокотемпературных протонных проводников [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами твердофазного синтеза и сжигания нитрат-органических прекурсоров получены новые In, Mg-содержащие титанаты висмута со структурой типа пироксена состава $Bi_{2-y}In_xTi_2O_{7-1.5y+1.5x}$ ($y = 0.4$ при $x = 0.2-0.6$; $y = 0.6$ при $x = 0.4-0.6$) и $Bi_{2-y}Mg_xTi_2O_{7-1.5y+x}$ ($y = 0.4$ при $x = 0.05-0.3$; $y = 0.6$ при $x = 0.1-0.6$).

Исследовано распределение атомов In, Mg по кристаллографическим позициям структуры пироксена. Показано, что атомы индия и магния преимущественно попадают в вакантные А (Bi)-позиции структуры пироксена до

содержания допанта $x = 0.4$ (в случае $Bi_{1.6}In_xTi_2O_{7-\delta}$) и $x = 0.5$ (для $Bi_{1.4}Mg_xTi_2O_{7-\delta}$). Дальнейшее повышение концентрации допанта сопровождается попаданием части атомов In и Mg в В (Ti)-позиции.

Наблюдается рост проводимости в соединениях с дефектностью в позициях висмута и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O' , во влажной атмосфере при температурах 240–640 °С (протонный транспорт). Для составов с полностью занятыми позициями висмута протонный перенос отсутствует.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) "Химия" Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-09173; 16-33-00153 мол_а) и частичной поддержке программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере У.М.Н.И.К. (договор № 6275 ГУ2/2015 от 30.06.2015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E. // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24, No. 2. P. 195–208.
- 2 Eurenium K. E. J., Ahlberg E., Knee C. S. // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181, No. 27–28. P. 1258–1263.
- 3 Eurenium K. E. J., Ahlberg E., Ahmed I., Eriksson S. G., Knee C. S. // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181, No. 3–4. P. 148–153.
- 4 Radosavljevic I., Evans J. S. O., Sleight A. W. // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 136. P. 63–66.
- 5 Esquivel-Elizondo J. R., Hinojosa B. B., Nino J. C. // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, No. 22. P. 4965–4974.
- 6 Hector A. L., Wiggin S. B. // *J. Solid State Chem.* 2004. No. 177. P. 139–145.
- 7 Kunej S., Suvorov D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. P. 959–961.
- 8 Kunej S., Scapin S. D., Suvorov D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. P. 1201–1203.
- 9 Piir I. V., Koroleva M. S., Ryabkov Y. I., Korolev D. A., Chezina N. V., Semenov V. G., Panchuk V. V. // *J. Solid State Chem.* 2013. Vol. 204. P. 245–250.
- 10 Piir I. V., Koroleva M. S., Ryabkov Y. I., Pikalova E. Yu., Nekipelov S. V., Sivkov V. N., Vyalikh D. V. // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 262. P. 630–635.
- 11 Rodriguez-Carvajal J. // *Physica B*. 1993. Vol. 192, No. 1–2. P. 55–69.
- 12 ГОСТ 2211–65. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности. Введ. 30.06.1966. М.: Изд-во стандартов, 1994. 12 с.
- 13 Краснов А. Г., Пискайкина М. М., Пиир И. В. // *Журн. общ. химии*. 2016. Т. 86, № 2. С. 177–184.
- 14 Kreuer K. D. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. Vol. 33. P. 333–359.
- 15 Анимца И. Е. // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 6. С. 712–721.
- 16 Кочетова Н. А., Анимца И. Е., Нейман А. Я. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 2. С. 177–182.