

**Исследование транспортных свойств керамических
композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+Bi_2O_3)$ со смешанной
электронно-ионной проводимостью**

Реферат работы
студентки 4 курса
Астафьевой Ксении Игоревны

Научные руководители:
к.х.н., с.н.с. Метлин Ю.Г.
к.х.н. Лысков Н.В.

I. Введение

Твердые электролиты и электронно-ионные проводники представляют большой интерес в связи с возможностью их практического применения в качестве элементов различных технологических устройств: сенсоры, топливные элементы, электролизеры и керамические мембраны для высокочистой сепарации и разделения кислорода и парциального окисления углеводородов. Среди материалов с проводимостью по ионам кислорода, оксидные системы на основе Bi_2O_3 характеризуются высоким уровнем кислород-ионной проводимости по сравнению с уже хорошо изученными традиционными твердыми электролитами на основе стабилизированного ZrO_2 и оксидными материалами со структурой перовскита (ферриты, кобальтиты). Особенностью нашего подхода к поиску новых композиций таких материалов является комбинирование фаз, одна из которых обладает электронной проводимостью, а другая – ионной. Проведенное нами ранее исследование электропроводности керамических композитов $\text{Bi}_2\text{CuO}_4+x\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Bi_2O_3 обладает высокой кислород-ионной проводимостью, а Bi_2CuO_4 – электронной) показало, что эти композиты обладают высоким уровнем проводимости, величина которой скачкообразно увеличивается при 770°C за счет образования при температуре эвтектики системы $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$ (770°C) жидкоканальной зернограничной структуры.

Жидкоканальная зернограничная структура (ЖЗГС) (рис. 1) – это матричная распределенная структура, состоящая из зерен (обладающих электронной проводимостью) и жидких каналов (обладающих ионной проводимостью), локализованных по границам зерен. ЖЗГС были обнаружены в оксидных слоях при высокотемпературной коррозии металлов, где быстрый массоперенос по жидким каналам приводил к катастрофической деградации металла. Этот быстрый массоперенос, обусловленный высокой ионной проводимостью ЖЗГС, может оказаться полезным для создания более совершенных, по сравнению с уже существующими, электрохимических устройств.

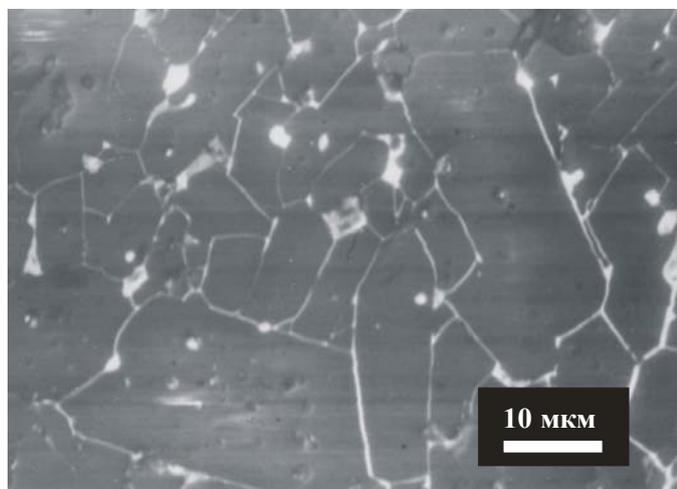


Рис. 1. Жидкоканальная зернограничная структура.

Однако такой композит за счет появления жидкой фазы становится пластичным и легко деформируется при механической нагрузке. Поэтому для создания механически прочной при температурах порядка 800°С композиционной керамики со смешанной электронно-ионной проводимостью необходимо использование матрицы, которая будет стабильна и инертна по отношению к системе $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{--Bi}_2\text{O}_3$ при данных температурах. В качестве такой матрицы может выступать диоксид циркония, полиморфные модификации которого характеризуются уникальными свойствами. Целью этой работы явился синтез, исследование микроструктуры и проводимости керамических композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4+20 \text{ масс.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3)$.

II. Синтез керамических композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4+20 \text{ масс.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3)$

Синтез керамических композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4+20 \text{ масс.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3)$ (50, 60, 70, 80 объемн. % ZrO_2) проводили керамическим методом. В качестве исходных реагентов использовали цирконил азотнокислый $(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксиды висмута (Bi_2O_3) и меди (CuO) квалификации «х.ч.». Диоксид циркония ZrO_2 был получен разложением $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ при 900°С в течение 5 часов. Смесь $\text{Bi}_2\text{CuO}_4 + 20 \text{ масс.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ (BCO/BO) была приготовлена механическим смешением соответствующих количеств Bi_2CuO_4 и Bi_2O_3 с последующим отжигом при 720°С в течение 10 часов на воздухе.

Купрат висмута синтезировали из оксидов висмута и меди. Оксид меди предварительно прокаливали в течение 3 часов при температуре 600°С для устранения примеси Cu_2O . Затем смесь эквимольных количеств оксидов висмута и меди растирали в агатовой ступке под слоем ацетона в течение 1 часа, высушивая на воздухе. Далее образец подвергали термической обработке при температуре 700°С в течение 30 часов с промежуточными помолами в планетарной мельнице в течение 1 часа.

Гомогенизацию смесей « $\text{ZrO}_2 - \text{BCO/BO}$ » проводили в агатовой ступке под слоем ацетона. Для лучшего спекания смесей оксидов 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°С в течение 20 часов на воздухе. Средняя плотность полученных образцов составила 75 % от теоретической величины.

III. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгенофазовый анализ

Исследование композитов $\text{ZrO}_2/(\text{BCO/BO})$ (50, 60, 70, 80 объемн. % ZrO_2) после спекания методом рентгенофазового анализа показало, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы, соответствующие ZrO_2 , Bi_2CuO_4 и, по-видимому, образующемуся

твердому раствору $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$. Пример рентгенограммы композита $\text{ZrO}_2/(\text{BCO}/\text{BO})(70$ объемн. % $\text{ZrO}_2)$ приведен на рисунке 2.

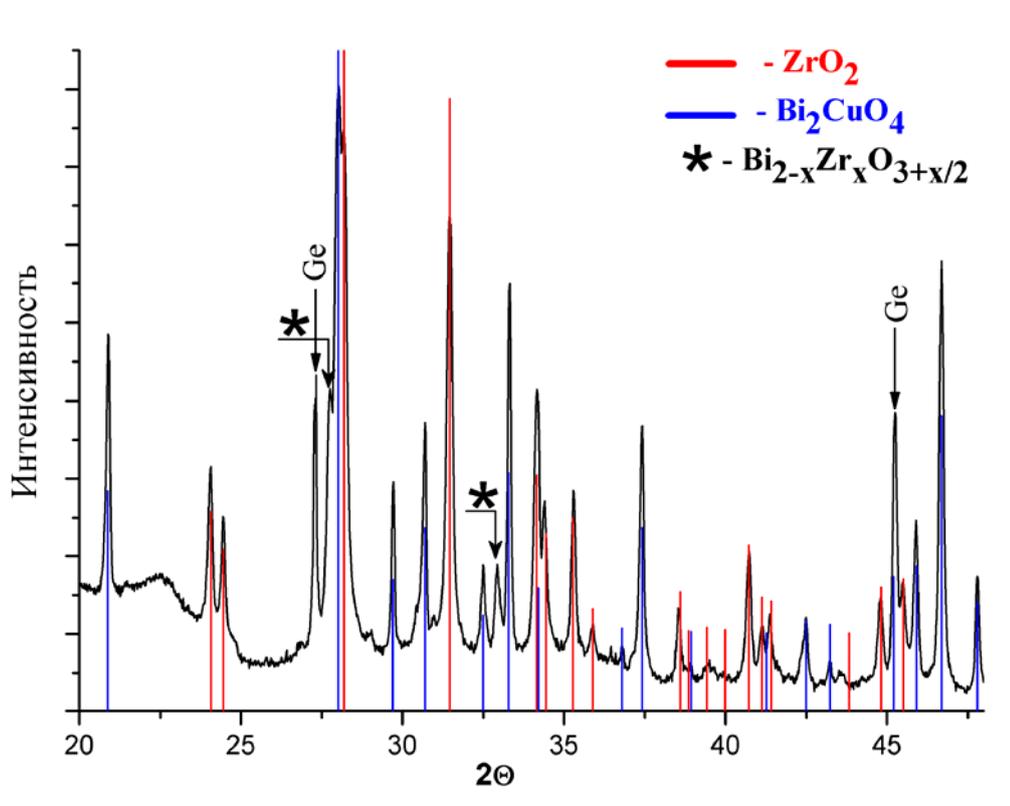


Рис. 2. Рентгенограмма композита $\text{ZrO}_2/(\text{BCO}/\text{BO})(70$ объемн. % $\text{ZrO}_2)$.

Для подтверждения образования $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$ провели дополнительный эксперимент. Взяли количества ZrO_2 и Bi_2O_3 , соответствующие составу композита, рентгенограмма которого представлена на рисунке 2. После гомогенизации смеси в агатовой ступке под слоем ацетона и термической обработки при 730°C в течение 20 часов провели рентгенофазовый анализ. На рисунке 3 представлены рентгенограммы смеси ZrO_2 и Bi_2O_3 , полученные до и после отжига. Как можно видеть, рентгенограмма до отжига представляет собой смесь моноклинных модификаций ZrO_2 и Bi_2O_3 . Однако после отжига пики, отвечающие моноклинной модификации Bi_2O_3 , исчезли и появились пики, которые относятся к образовавшемуся твердому раствору $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$. Проведенное индицирование и расчет параметров элементарной ячейки с помощью программы Powder-2 показали, что образующийся твердый раствор $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$ обладает тетрагональной сингонией с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.658(1)\text{\AA}$, $c = 5.846(6)\text{\AA}$.

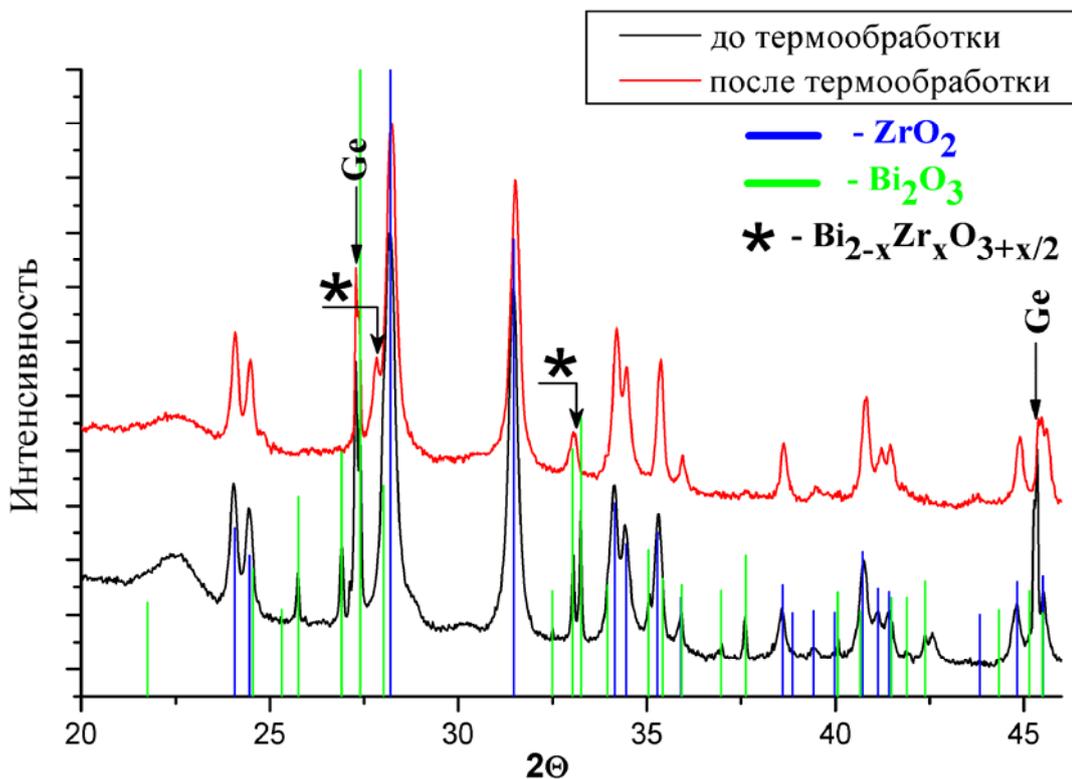


Рис. 3. Рентгенограмма смеси ZrO_2 и Bi_2O_3 до и после термической обработки при $730^\circ C$ в течение 20 часов.

Расчет параметров элементарной ячейки для твердого раствора $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ в композите $ZrO_2/(BCO/BO)(70 \text{ объемн. \% } ZrO_2)$ также показал наличие тетрагональной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 7.683(5) \text{ \AA}$, $c = 5.874(2) \text{ \AA}$.

Полученные параметры элементарной ячейки твердого раствора $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ слегка отличаются от литературных данных, что связано с применением в этой работе метода Ритвельда для уточнения структуры твердого раствора.

3.2. Дифференциально-термический анализ

Исследование термического поведения композитов показало (рис. 4), что до $800^\circ C$ никаких термических эффектов не наблюдается. При дальнейшем повышении температуры появляются 2 эндотермических пика, экстремумы которых приходятся на $813(\pm 2)^\circ C$ и $849(\pm 5)^\circ C$. Первый пик, начало которого приходится на $800^\circ C$, соответствует плавлению эвтектики между твердым раствором $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ и Bi_2CuO_4 , а второй – плавлению Bi_2CuO_4 .

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

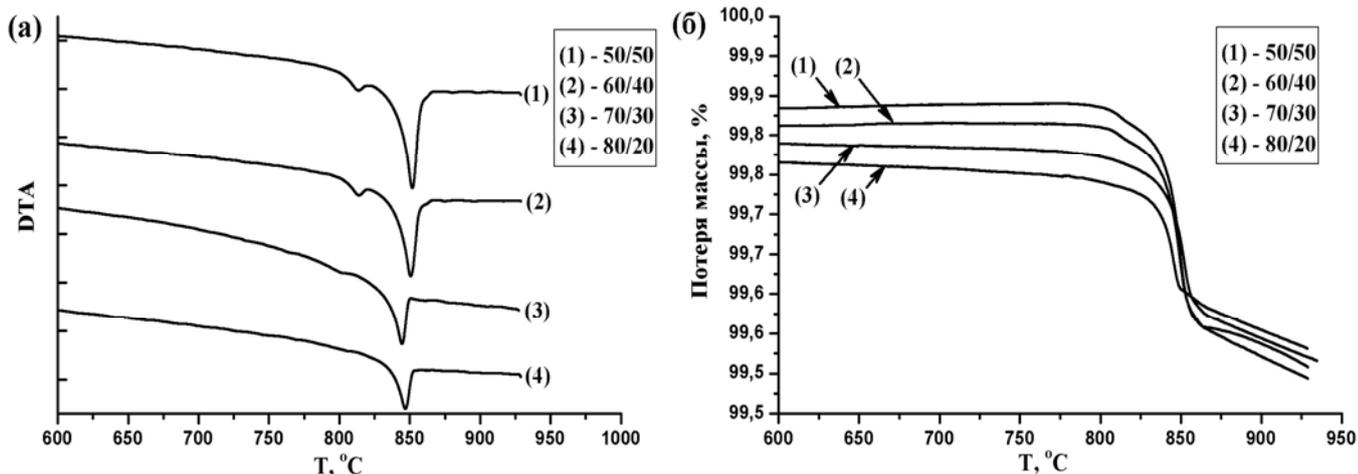


Рис. 4. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) композитов « $ZrO_2/(Bi_2CuO_4 + 20 \text{ масс. \% } Bi_2O_3)$ » (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2)

3.3. Сканирующая электронная микроскопия

На рисунке 5 представлены фотографии микроструктуры композита $ZrO_2/(BCO/VO)$ (70 объемн. % ZrO_2), закаленного от 760 и 780°C. На фотографиях наблюдаются две структурные составляющие: светлая и темная (черные области – поры, образовавшиеся в процессе подготовки шлифа из-за выкрашивания керамики, их мы не рассматриваем). По данным локального рентгеноспектрального микроанализа светлая структурная составляющая соответствует Bi_2CuO_4 (~27-30 атомн. % Bi, ~13-16 атомн. % Cu, ~54-60 атомн. % O), а темная – ZrO_2 и $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ (~25-32 атомн. % Zr, ~2-15 атомн. % Bi, ~60-67 атомн. % O).

Микроструктура керамики, закаленной от 760°C (рис. 5(а, б)), характеризуется однородным распределением купрата висмута по объему керамики. На рис. 5(б) видно, что твердый раствор $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$, находящийся на поверхности Bi_2CuO_4 , образует некий агломерат, расположенный произвольным образом. Однако, в композитах, закаленных от 780°C (выше плавления эвтектики $Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$), наблюдается совсем иная картина – видны тройные стыки и некоторые границы зерен Bi_2CuO_4 (рис. 5(в)), в которых согласно локальному рентгеноспектральному микроанализу присутствуют следы твердого раствора $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$. Такое изменение характера распределения $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$, по всей видимости, обусловлено смачиванием границ зерен образующейся эвтектической жидкостью и формированием жидкоканальной зернограничной структуры в композите.

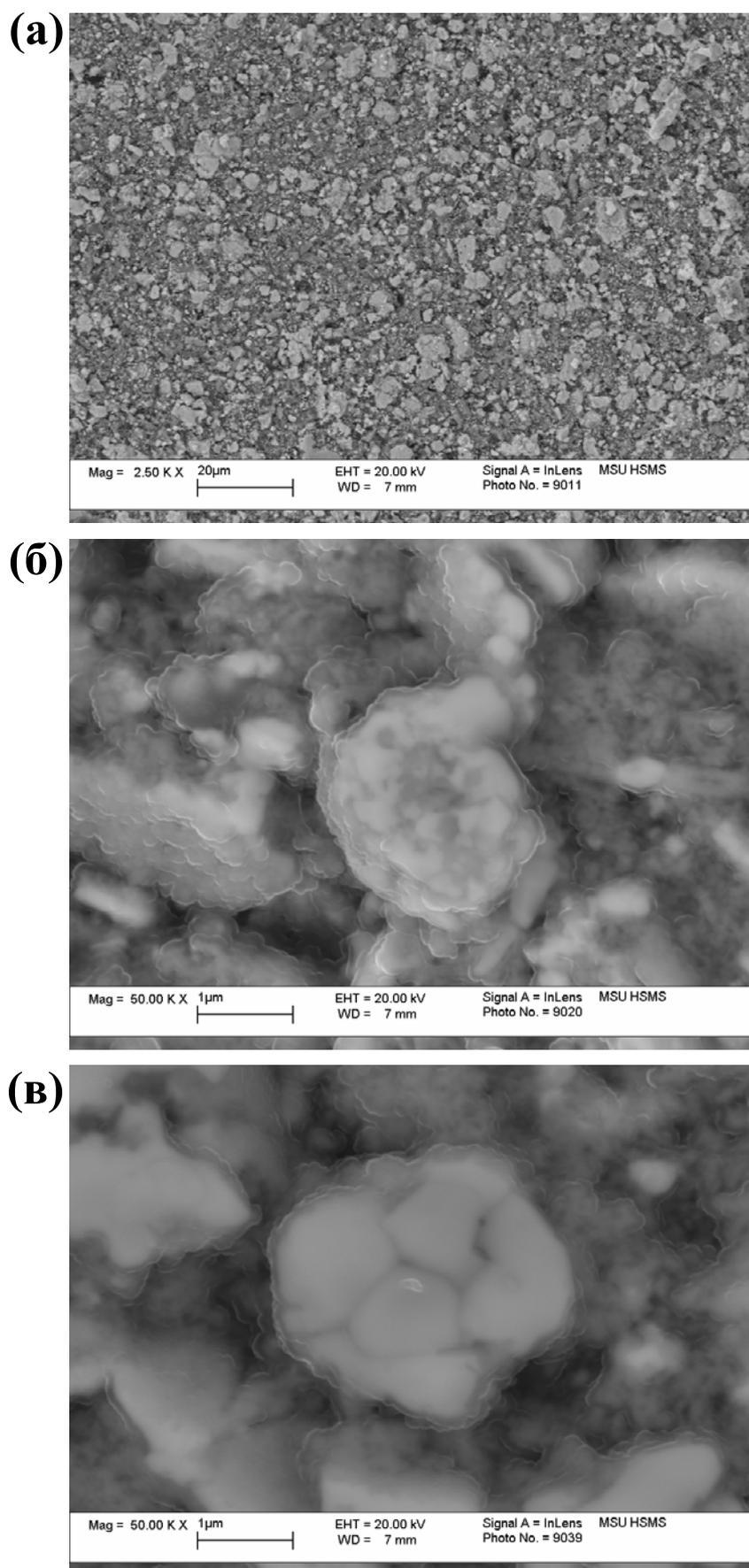


Рис. 5. Микроструктура композита $ZrO_2/(BCO/BO)$ (70 объемн. % ZrO_2), закаленного от $760^\circ C$ (а, б) и $780^\circ C$ (в) (темные области - ZrO_2 и $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$, светлые - Bi_2CuO_4 и черные - поры).

3.4. Измерение электропроводности

Измерение электропроводности композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4 + 20 \text{ масс. \% } Bi_2O_3)$ проводили четырехзондовым методом на постоянном токе на воздухе и методом комплексного импеданса в двухэлектродной ячейке в диапазоне частот 0.1Гц-1МГц.

Схемы измерительных ячеек, используемых для проведения измерений, приведены на рисунке 6. Они представляют собой кварцевую трубку, в которую помещали исследуемый образец (1), к которому упруго поджимали электроды изготовленные из платины (2). В качестве токоподводов использовали платиновую проволоку толщиной 0.3 мм, механически контактирующую с поверхностью электрода. Контроль температуры образцов осуществляли Pt-Pt/Rh термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца (3) ($\pm 1^\circ C$). Выбор материалов для изготовления ячейки, токоподводов и других элементов проводили с учетом требований необходимых для работы ячейки при высоких температурах.

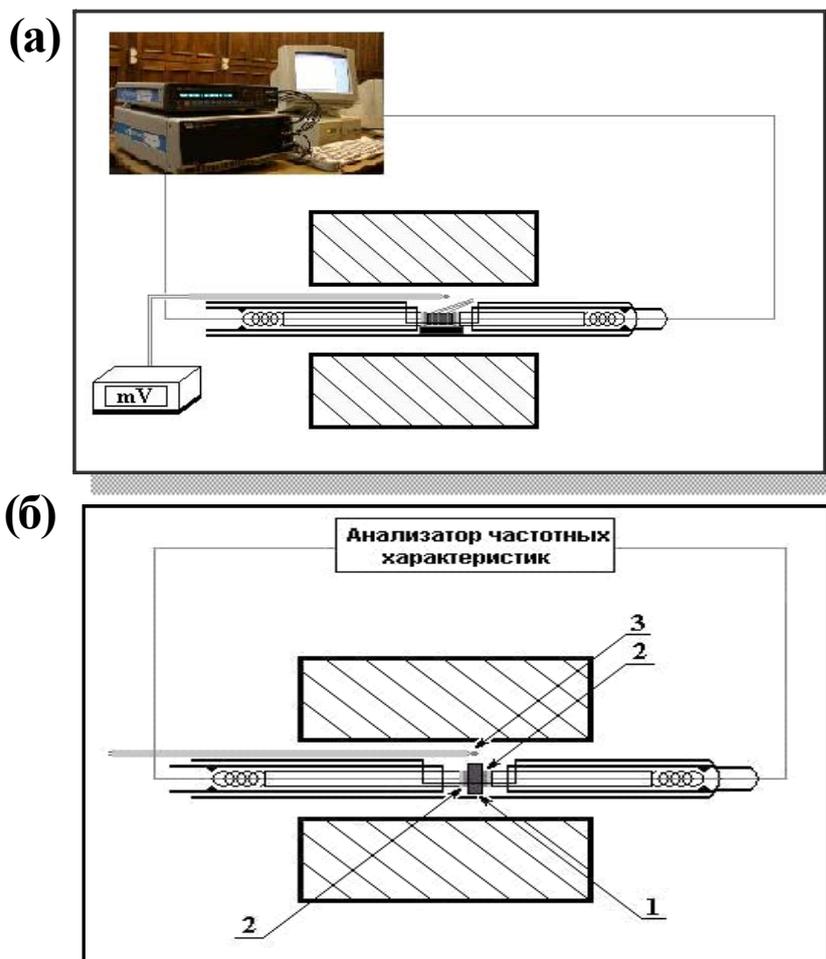


Рис. 6. Схемы ячеек для измерения проводимости при различных температурах: (а) – четырехзондовый метод на постоянном токе, (б) – метод импедансной спектроскопии

3.4.1. Метод импедансной спектроскопии.

Общую электропроводность композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4 + 20 \text{ масс. \% } Bi_2O_3)$ (80, 70, 60, 50 об. % ZrO_2) измеряли методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 700–800°C. 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.

При измерении методом комплексного импеданса исследуемый образец имел форму таблетки, к которой упруго поджимали электроды. На таблетку предварительно наносили золотые контакты (методом вакуумного напыления золота, толщина напыления - около 5 мкм) для лучшего контакта с Pt-электродами.

Для описания процессов электронного и ионного переноса в смешанном проводнике использовалась эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), изображенная на рисунке 7. 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.

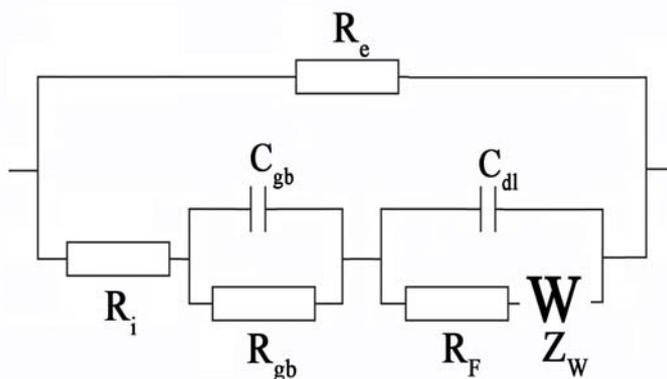


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема, используемая в нашей работе для описания смешанной электронно-ионной проводимости

На рисунке 8 представлен пример типичного годографа импеданса композитной керамики состава $ZrO_2/(Bi_2CuO_4 + 20 \text{ масс. \% } Bi_2O_3)$ и описывающая его кривая, рассчитанная из ЭЭС (рис. 7). При бесконечно большой частоте, вследствие того, что все частотнозависимые элементы импеданса стремятся к нулю, ЭЭС упрощается (рис. 9(a)), и

сопротивление, отсекаемое 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. 9(б)). Однако в случае, когда сумма сопротивлений нижней составляющей цепи (рис. 9(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. $R_0 = R_e$.

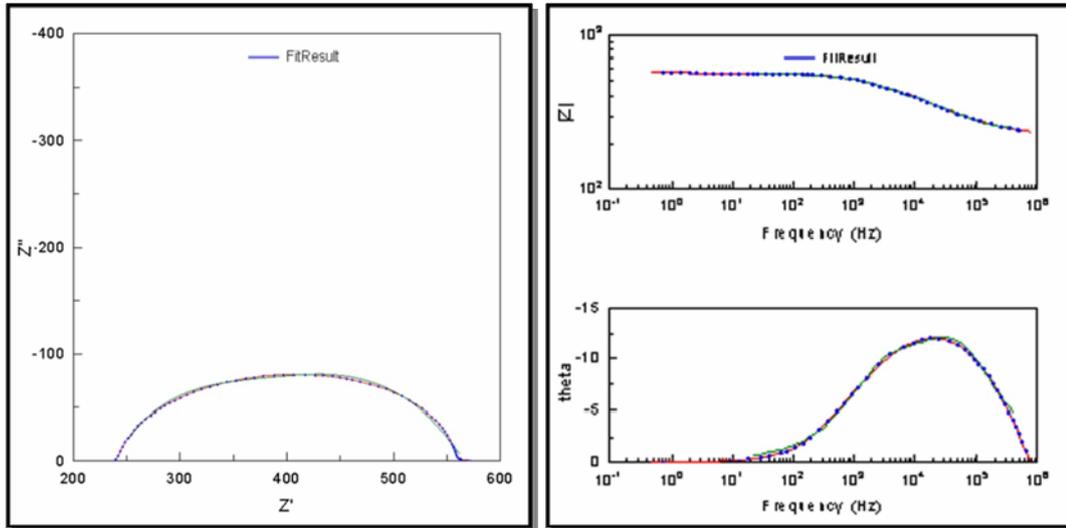


Рис. 8. Годограф импеданса композита $ZrO_2/(Bi_2CuO_4 + 20 \text{ масс. \% } Bi_2O_3)$ (70 об. % ZrO_2) при $700^\circ C$ и описывающая его теоретическая кривая, рассчитанная из ЭЭС (рис. 7)

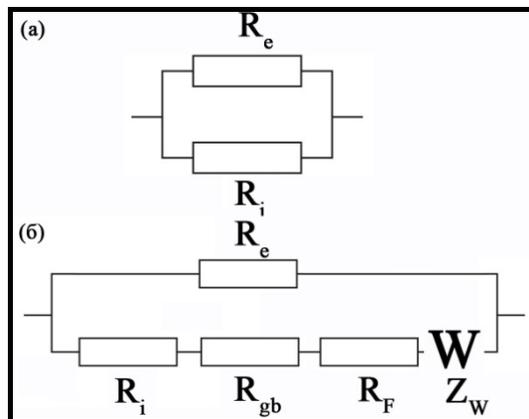


Рис.9. Вид ЭЭС (рис. 7) в высокочастотном при $\omega \rightarrow \infty$ (а) и низкочастотном при $\omega \rightarrow 0$ (б) пределах

Для подтверждения приведенных выше утверждений была исследована зависимость электропроводности композита $ZrO_2/(BCO/VO)$ (70 об. % ZrO_2) от толщины. Если судить по полученной зависимости от толщины (рис. 10), то данное утверждение верно. Об этом свидетельствуют следующие факты: во-первых, и высоко- и низкочастотные (рис. 10(а) и (б), соответственно) отсечки имеют одинаковые зависимости от толщины. В связи с чем, можно сделать вывод о слабом влиянии R_F и Z_W , которые от толщины не зависят, на низкочастотный участок импедансного спектра.

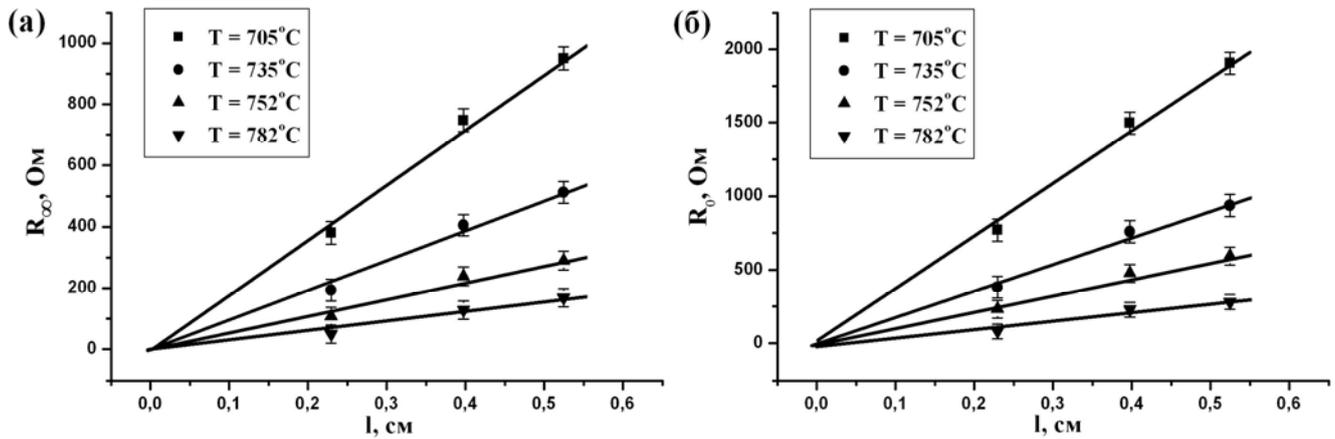


Рис. 10. Величины высоко- (R_{∞}) и низкочастотных (R_0) отсечек в зависимости от толщины композита $ZrO_2/(Bi_2CuO_4 + 20 \text{ масс. \% } Bi_2O_3)$ (70 об. % ZrO_2) при различных температурах на воздухе

Во-вторых, вольтамперные характеристики имеют линейный характер и не зависят от скорости развертки (рис. 11): 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 отсечки импеданса хорошо совпадают с наклоном вольтамперной зависимости (рис. 10(б) и 11).

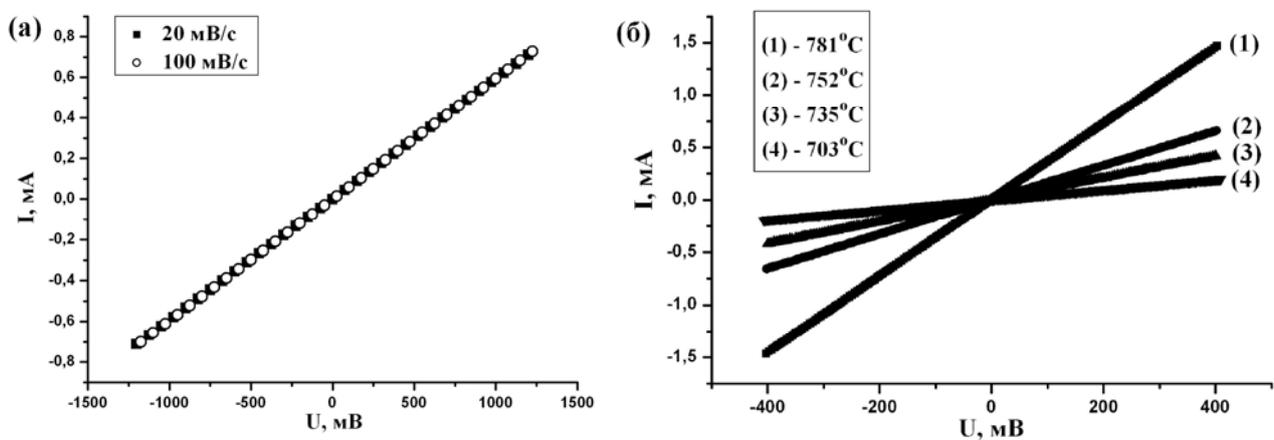


Рис. 11. Вольтамперные характеристики композита $ZrO_2/(BCO/VO)$ (70 об. % ZrO_2) на воздухе: (а) – в зависимости от скорости развертки при 711°C ; (б) – при различных температурах

На рисунке 12 представлены температурные зависимости объемной электропроводности композитов $(ZrO_2)_y/(Bi_2CuO_4+Bi_2O_3)_{1-y}$.

Перед плавлением эвтектики между твердым раствором $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ и Bi_2CuO_4 величины проводимости композитов 50/50, 60/40 и 70/30 близки по значению (рис.а). После плавления эвтектики проводимость зависит строго от состава композита.

Это объясняется гомогенным перераспределением минорного компонента по объему композита при формировании жидкоканальной зернограничной структуры (рис.б).

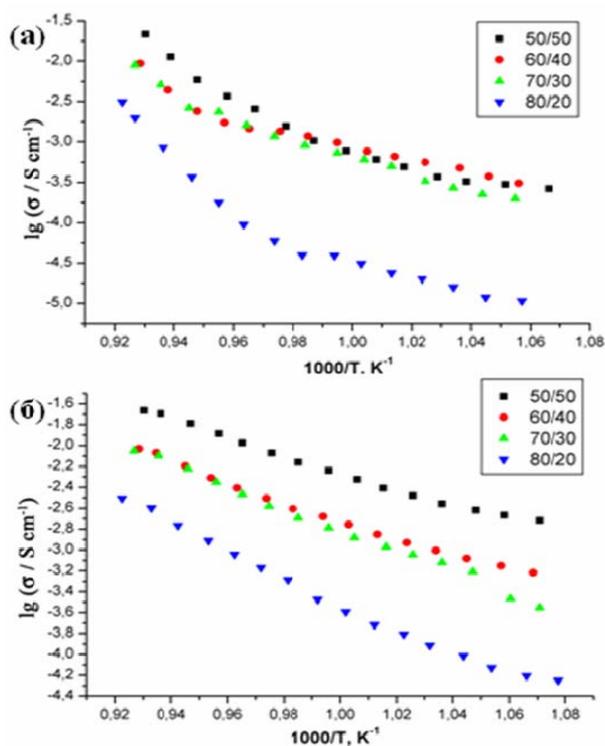


Рис.12. Объемная электропроводимость композитов $(ZrO_2)_y / (Bi_2CuO_4 + Bi_2O_3)_{1-yx}$

3.4.2. Четырехконтактный метод.

Для получения исследуемого образца композита с ионными фильтрами осуществляли шлифовку и полировку поверхности образцов в форме брусков - керамического композита $ZrO_2-Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$ и ионных фильтров ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , – сначала крупной шкуркой до устранения крупных неровностей, а затем набором шкурок с уменьшающейся (вплоть до «нулевой») зернистостью до устранения канавок. Полировку образцов проводили на сукне с использованием набора алмазных паст с уменьшающейся (до 1 мкм) зернистостью.

При измерениях четырехзондовым методом на боковых поверхностях образца фиксировали потенциальные электроды так, чтобы каждый электрод находился на одной эквипотенциальной поверхности (рис. 13). Задавая напряжение на потенциостате (1В), измеряли ток, прошедший через образец, и разность потенциалов на потенциальных электродах. Из полученных величин рассчитывали электропроводность (σ) по следующей формуле: $\sigma = \frac{IL}{US}$, где I[A]-сила тока, прошедшего через образец, L[см] и U[V]-расстояние и разность потенциалов между потенциальными электродами, S[см²]-площадь поперечного сечения образца.

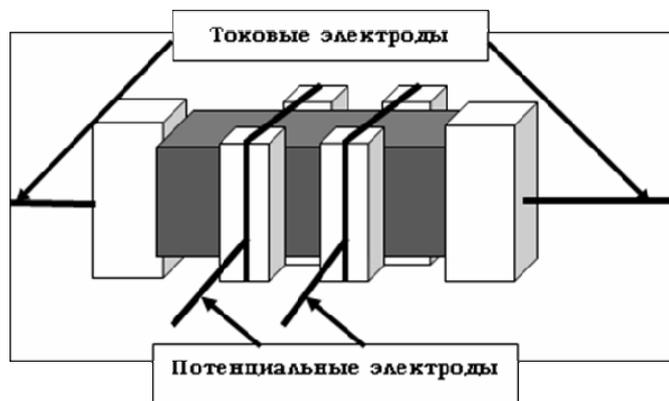


Рис.13. Вид образца при измерении четырехконтактным методом

Как можно видеть из зависимости ионной проводимости от температуры (рис.14), измеренной 4-контактным методом и рассчитанной из измерений методом комплексного импеданса, результаты, полученные применением обоих методов, хорошо коррелируют друг с другом.

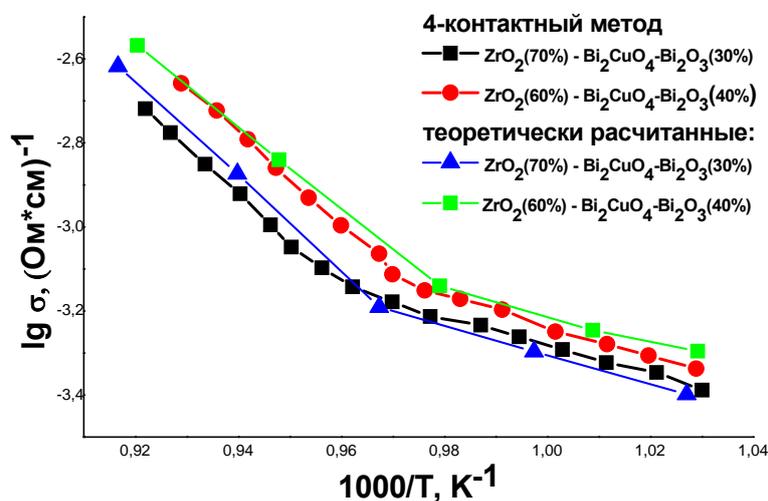


Рис.14. Кислород-ионная проводимость композитов $ZrO_2 / (Bi_2CuO_4 + xBi_2O_3)$

Из полученной величины проводимости также рассчитали средние числа переноса ионов кислорода. Ионы кислорода и электроны вносят практически равные вклады в общую электропроводность.

Температура	Ионное число переноса
705	0,5(1)
735	0,4(8)
752	0,4(9)
782	0,4(3)

Табл.1. Зависимость средних ионных чисел переноса кислорода от температуры.

IV. ВЫВОДЫ

1. Синтезированы композиты $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$ (80, 70, 60, 50 объем. % ZrO_2) с использованием керамического метода.
2. Проведено их исследование методами рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа и сканирующей электронной микроскопии.
3. Использование матрицы из диоксида циркония позволило устранить пластичность керамики, сохранив при этом жидкоканальную зернограничную структуру, формирующуюся при температурах выше $770^\circ C$.
4. Исследование электропроводности композитов показало, что в интервале температур $770-800^\circ C$, при которых можно говорить о существовании жидкоканальной зернограничной структуры, их смешанная электронно-ионная проводимость изменяется в интервале $10^{-3}-10^{-1} (Ом*см)^{-1}$, при уменьшении содержания ZrO_2 от 80 до 50 объемн. %.
5. Измерена чисто ионная проводимость. Ионы кислорода и электроны вносят практически равные вклады в общую электропроводность.