

## РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В ДВОЙНЫХ ОКСИДАХ ВИСМУТА-КАДМИЯ

А.Ф. Шиманский, Е.В. Попельницкий, Ю.С. Лизунова \*

*Проведен термодинамический анализ дефектных состояний в кристаллах сложных висмутосодержащих соединений  $\text{Bi}_2\text{CdO}_4$  и  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_3\text{O}_{18}$ . Рассчитаны показатели степени при парциальном давлении кислорода в уравнениях взаимосвязи концентраций различных типов дефектов и  $P_{\text{O}_2}$ . Изучено влияние разупорядочения на ионный перенос в материалах на основе двойных оксидов висмута-кадмия.\*\**

В настоящее время быстрыми темпами расширяется область практического применения твердых оксидных электролитов (ТОЭ). ТОЭ используются для создания разнообразных электрохимических устройств. Прежде всего, это элементы электропитания, химические сенсоры, газовые датчики и селективные электроды. Кислородные ионные проводники занимают особое место в этой группе материалов. Внимание к ним обусловлено многими факторами, среди которых наиболее значима потребность в кислородпроводящих мембранах для топливных элементов. Будущее ТОЭ с проводимостью по кислороду определяется их использованием для мониторинга кислородных ионов в разнообразных системах автоматизированного контроля производственных процессов и объектов окружающей среды, а также для реализации процесса электрохимического «сжигания» углеводородного топлива в компактных, эффективных и экологически менее вредных, по сравнению с двигателем внутреннего сгорания, установках. Дальнейший прогресс в этом направлении в значительной мере связан с достижениями в исследовании строения ионопроводящих фаз на основе оксида висмута, изучении природы их разупорядочения и закономерностей ионного переноса с участием дефектов [1]. К числу таких фаз принадлежат оксидные соединения  $\text{Bi}_2\text{CdO}_4$  и  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_3\text{O}_{18}$ , кристаллизующиеся в квазибинарной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO}$  [2].

В настоящей работе проведен термодинамический анализ разупорядочения и исследование ионопроводящих свойств двойных оксидов висмута-кадмия  $\text{Bi}_2\text{CdO}_4$  и  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_3\text{O}_{18}$ .

**Результаты и обсуждение**

Расчет дефектных состояний делался по традиционной схеме [3], включающей стадии записи квазихимических реакций образования дефектов, составления выражений для соответствующих констант равновесия и формирования из них системы математических уравнений, решения полученной системы уравнений с целью определения в аналитическом виде зависимостей концентрации различных типов дефектов от парциального давления кислорода в газовой фазе.

На основании результатов проведенных нами ранее структурных исследований сложных висмутосодержащих оксидов [4] можно заключить, что наиболее вероятными ионными дефектами в них являются вакансии. Таким образом, при анализе процессов разупорядочения необходимо учитывать, прежде всего, дефекты, образующиеся по механизму Шоттки, например  $V_{\text{O}}^{\times}$ ,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ,  $V_{\text{Bi}}^{\times}$ ,  $V_{\text{Bi}}^{\bullet\bullet}$ ,  $V_{\text{Cd}}^{\times}$ ,  $V_{\text{Cd}}^{\bullet\bullet}$ . В табл. 1 приведены квазихимические реакции и математические уравнения (1) - (9), отвечающие образованию и ионизации собственных дефектов в  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_3\text{O}_{18}$ . Уравнение (10) соответствует реакции взаимодействия кристаллов с окружающей атмосферой. Исходя из предположения, согласно которому дефекты образуются в катионных подрешетках в количествах, определяемых геометрическими факторами, можно составить уравнение (11). Представленную совокупность уравнений (1) - (11) следует дополнить выражением условия электронейтральности (12). Таким образом, получается система из двенадцати уравнений, включающая двенадцать неизвестных. Путем ее аналитического решения можно получить выражения для концентраций всех дефектных состояний.

В уравнениях, приведенных в табл. 1, символ "O" означает совершенный кристалл;  $V_{\text{M}}^{\times}$  и  $V_{\text{O}}^{\times}$  - вакансии в катионных и анионных позициях; знак "x" свидетельствует об электронейтральности дефекта. Однократно и дважды ионизированные кислородные вакансии, имеющие положительный эффективный заряд, обозначены  $V_{\text{O}}^{\bullet}$  и  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . Отрицательно заряженным катионным вакансиям присвоены символы  $V_{\text{M}}^{\prime}$  и  $V_{\text{M}}^{\prime\prime}$ . Подобная система уравнений, описывающая разупорядочение в  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_3\text{O}_{18}$ , представлена в табл. 2.

Решение сформированных систем уравнений (табл. 1 и 2) значительно упрощается, если в условиях электронейтральности (12) оставить концентрации только двух доминирующих заряженных дефектов (аппроксимация Броуэра), например  $n = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ ,  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [V_{\text{Bi}}^{\prime\prime}]$  и т.п. Исходя из этого приближенному условию электронейтральности

\* © А.Ф. Шиманский, Е.В. Попельницкий, Ю.С. Лизунова, Красноярский государственный университет, 2003.

\*\* Работа выполнена при поддержке КФН и РФФИ грант №02-03-97708.

$[V_O^{**}]$  для  $\text{Bi}_{10}\text{Cd}_3\text{O}_{18}$  решения анализируемой системы уравнений при фиксированной температуре имеют следующий вид:

$$[V_O^{**}] = \frac{K_{oo}^{1/3}}{2^{2/3}} P_{O_2}^{-1/6},$$

$$n = 2^{1/3} K_{oo}^{1/3} P_{O_2}^{-1/6},$$

$$p = \frac{K_e}{2^{2/3} K_{oo}^{1/3}} P_{O_2}^{1/6},$$

$$[V_{Bi}^{///}] = \frac{2^{40/39} K_{Sh}^{1/13} K_e^{-40/13} K_1^{18/13} K_2^{18/13} K_{Cd_1}^{3/13} K_{Cd_2}^{3/13} K_{r1}^{-3/13}}{K_{Bi_1}^{10/13} K_{Bi_2}^{10/13} K_{Bi_3}^{10/13} K_{00}^{31/13}} P_{O_2}^{3/13},$$

где  $K_{Sh}, K_e, K_{Bi_1}, K_{Bi_2}, K_{Bi_3}, K_{Cd_1}, K_{Cd_2}, K_{Cd_3}, K_1, K_2, K_{oo}, K_{r1}$  – константы равновесия соответствующих реакций дефектообразования.

Аналогично можно получить решения для всех других возможных условий электронейтральности и видов дефектов. Некоторые результаты теоретического анализа дефектных состояний представлены в табл. 3 и 4, где приведены показатели степени, в которые возводятся парциальные давления кислорода в выражениях для концентрации дефектов, так как их значения представляют наибольший интерес с точки зрения термодинамического

Таблица 1

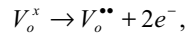
Квазихимические уравнения процессов дефектообразования по механизму Шоттки в оксиде  $\text{Bi}_2\text{CdO}_4$

№	Уравнение процесса	Выражение для константы равновесия
1	$"O" \Leftrightarrow 4V_O^X + 2V_{Bi}^X + V_{Cd}^X$	$K_{Sh} = [V_O^X]^4 [V_{Bi}^X]^2 [V_{Cd}^X]$
2	$"O" \Leftrightarrow e^- + e^+$	$K_e = np$
3	$V_O^X \Leftrightarrow e^- + V_O^\bullet$	$K_1 = \frac{n[V_O^\bullet]}{[V_O^X]}$
4	$V_O^\bullet \Leftrightarrow e^- + V_O^{**}$	$K_2 = \frac{n[V_O^{**}]}{[V_O^\bullet]}$
5	$V_{Bi}^X \Leftrightarrow e^+ + V_{Bi}^I$	$K_{Bi1} = \frac{p[V_{Bi}^I]}{[V_{Bi}^X]}$
6	$V_{Bi}^I \Leftrightarrow e^+ + V_{Bi}^{II}$	$K_{Bi2} = \frac{p[V_{Bi}^{II}]}{[V_{Bi}^I]}$
7	$V_{Bi}^{II} \Leftrightarrow e^+ + V_{Bi}^{///}$	$K_{Bi3} = \frac{p[V_{Bi}^{///}]}{[V_{Bi}^{II}]}$
8	$V_{Cd}^X \Leftrightarrow e^+ + V_{Cd}^I$	$K_{Cd} = \frac{p[V_{Cd}^I]}{[V_{Cd}^X]}$
9	$V_{Cd}^I \Leftrightarrow e^+ + V_{Cd}^{II}$	$K_{Cd2} = \frac{p[V_{Cd}^{II}]}{[V_{Cd}^I]}$
10	$"O" \Leftrightarrow 2e^- + V_O^{**} + 1/2O_2$	$K_{oo} = n^2 [V_O^{**}] P_{O_2}^{1/2}$
11	—	$K_{r1} = \frac{[V_{Bi}^{///}]}{[V_{Cd}^{II}]}$
12	$n + [V_{Bi}^I] + 2[V_{Bi}^{II}] + 3[V_{Bi}^{///}] + [V_{Cd}^I] + 2[V_{Cd}^{II}] = p + [V_O^\bullet] + [V_O^{**}]$	—

описания дефектов. Условия электронейтральности приведены в верхней строке, а вид дефектов обозначен в первом столбце.

Результаты термодинамического анализа разупорядочения служат физико-химической основой для прогнозирования относительного содержания дефектов в двойных оксидах висмута-кадмия в зависимости от внешних условий и допирования различными примесями. На основе полученных данных построена диаграмма (Броуэра), демонстрирующая взаимодействия дефектных состояний в зависимости от парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  для  $Bi_2CdO_4$  и  $Bi_{10}Cd_3O_{18}$  (рис.1). Из приведенной диаграммы видно, что при низких  $P_{O_2}$  в исследуемых оксидах в широком интервале парциального давления кислорода преобладают двукратно ионизированные кислородные вакансии. При высоких  $P_{O_2}$  доминируют катионные вакансии. Важно отметить, что концентрация собственных атомных дефектов сравнима с концентрацией электронных носителей (рис.1).

Следствием этого может стать смешанный ионно-электронный тип проводимости в двойных оксидах висмута-кадмия. Этот факт объясняется ионизацией вакансий по реакции



сопровождающейся генерацией электронов.

Результаты исследования электрических свойств керамических образцов  $Bi_2CdO_4$  и  $Bi_{10}Cd_3O_{18}$ , полученные методом моста переменного тока [5] (рис.2), подтверждают данную гипотезу. Удельная электрическая проводимость  $Bi_2CdO_4$  в интервале температуры 750 - 850 К изменяется от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $9,7 \cdot 10^5$  См/см, доля проводимости по кислороду составляет  $\sim 0,70$ . Электропроводность  $Bi_{10}Cd_3O_{18}$  в интервале температуры 650 – 750 К соответствует диапазону  $0,8 - 8,9 \cdot 10^{-5}$  См/см, ионное число переноса равно  $\sim 0,10$ .

С целью регулирования концентрации вакансий в подрешетке ионного носителя и соответственно электрических свойств двойных оксидов висмута-кадмия использовалась процедура гетеровалентного замещения. Нали-

Таблица 2

Квазихимические уравнения процессов дефектообразования по механизму Шоттки в оксиде  $Bi_{10}Cd_3O_{18}$

№	Уравнение процесса	Выражение для константы равновесия
1	$"O" \Leftrightarrow 18V_o^x + 10V_{Bi}^x + 3V_{Cd}^x$	$K_{Sh} = [V_o^x]^{18} [V_{Bi}^x]^0 [V_{Cd}^x]^3$
2	$"O" \Leftrightarrow e^- + e^+$	$K_e = np$
3	$V_o^x \Leftrightarrow e^- + V_o^*$	$K_1 = \frac{n[V_o^*]}{[V_o^x]}$
4	$V_o^* \Leftrightarrow e^- + V_o^{**}$	$K_2 = \frac{n[V_o^{**}]}{[V_o^*]}$
5	$V_{Bi}^x \Leftrightarrow e^+ + V_{Bi}^I$	$K_{Bi1} = \frac{p[V_{Bi}^I]}{[V_{Bi}^x]}$
6	$V_{Bi}^I \Leftrightarrow e^+ + V_{Bi}^{II}$	$K_{Bi2} = \frac{p[V_{Bi}^{II}]}{[V_{Bi}^I]}$
7	$V_{Bi}^{II} \Leftrightarrow e^+ + V_{Bi}^{III}$	$K_{Bi3} = \frac{p[V_{Bi}^{III}]}{[V_{Bi}^{II}]}$
8	$V_{Cd}^x \Leftrightarrow e^+ + V_{Cd}^I$	$K_{Cd} = \frac{p[V_{Cd}^I]}{[V_{Cd}^x]}$
9	$V_{Cd}^I \Leftrightarrow e^+ + V_{Cd}^{II}$	$K_{Cd2} = \frac{p[V_{Cd}^{II}]}{[V_{Cd}^I]}$
10	$"O" \Leftrightarrow 2e^- + V_o^{**} + 1/2O_2$	$K_{oo} = n^2 [V_o^{**}] p_{O_2}^{1/2}$
11	—	$K_{r1} = \frac{[V_{Bi}^{III}]}{[V_{Cd}^{II}]}$
12	$n + [V_{Bi}^I] + 2[V_{Bi}^{II}] + 3[V_{Bi}^{III}] + [V_{Cd}^I] + 2[V_{Cd}^{II}] = p + [V_o^*] + [V_o^{**}]$	—



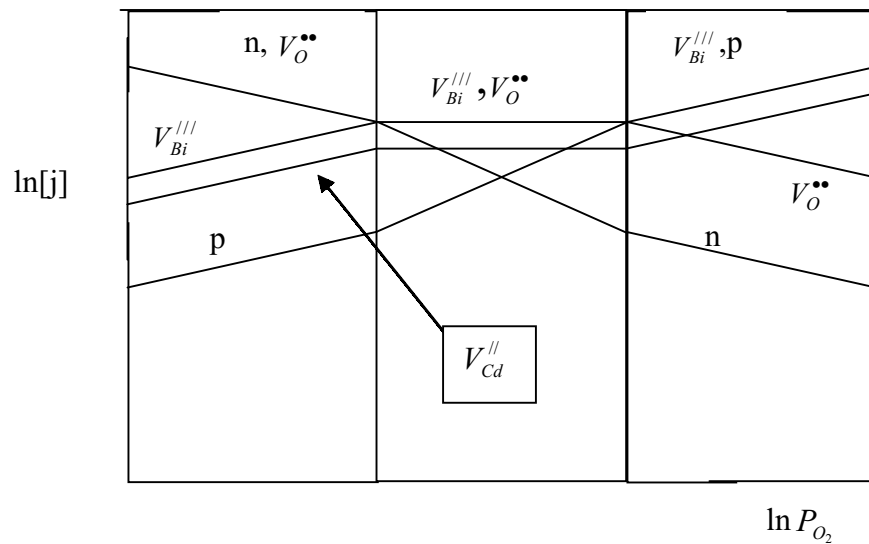


Рис. 1. Относительное содержание дефектов в зависимости от парциального давления кислорода в кристаллах двойных оксидов висмута-кадмия

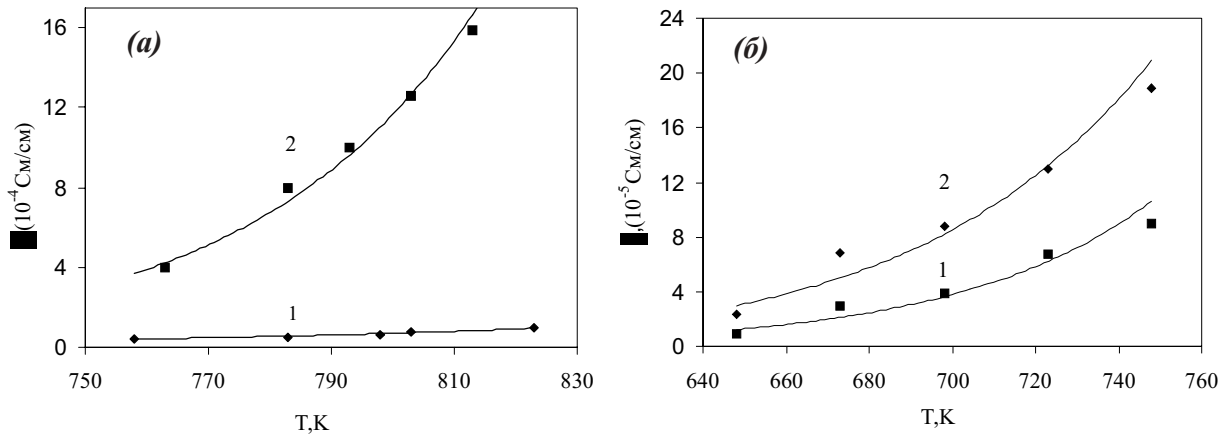


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электрической проводимости  $Bi_2CdO_4$  (а) и  $Bi_{10}Cd_3O_{18}$  (б): 1 - чистое соединение, 2 - допированное 10 мол. %  $Me_2O$ , где  $Me - Li$  (а) и  $Na$  (б)

\*\*\*

В двойных оксидах висмута-кадмия в широком интервале парциального давления кислорода преобладают двукратно ионизированные анионные вакансии. Примесное разупорядочение оказывает сильное воздействие на равновесие дефектов и ионный перенос в  $Bi_2CdO_4$  и  $Bi_{10}Cd_3O_{18}$ . Введение оксидов щелочных металлов увеличивает электрическую проводимость и числа переноса кислородных ионов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sammes N.M. Bismuth Based Oxide Electrolytes - Structure and Ionic Conductivity/ N.M Sammes, G.A Tompaett, H. Nafe, F. Aldinger // J. European Ceramic Society. - 1999. - V.19. - P.1801-1826.
2. Кирик С.Д. Уточнение фазовой диаграммы системы  $Bi_2O_3$ -CdO, структура и электропроводность  $Bi_2CdO_4$  / А.Ф. Шиманский, Т.И. Корягина, С.Д. Кирик // Изв. высш., учеб., заведений. Материалы электронной техники. -1998.-2.- С. 21-25.
3. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов/ Ф. Крёгер. - М.: Мир, 1969.- 654 с.
4. Шиманский А.Ф. Нестехиометрия оксидных висмутсодержащих соединений со структурой силленита / А.Ф. Шиманский // Журнал неорганической химии.- 1998. -9.- Т.43. С.1425-1429.
5. Шиманский А.Ф. Исследование электропроводности двойного оксида висмута-кадмия  $Bi_2CdO_4$  / А.Ф. Шиманский, Т.И. Корягина, С.Д. Кирик // Изв. высш., учеб., заведений. Материалы электронной техники. -1998.- 2.- С. 19-21.

DISORDERING AND IONIC TRANSPORT IN BINARY BISMUTH – CADMIUM OXIDES

**A.F. Shimansky, E.V. Popelnetsky, Yu. S. Lizunova**

*The thermodynamic analysis of the defect states in crystals of compound bismuth based phases  $Bi_{10}Cd_3O_{18}$  and  $Bi_2CdO_4$  has been carried out. Indicators of degree of oxygen partial pressure in the equations of connection the concentration of deferent type defects and  $P_{O_2}$  have been calculated. The influence of disordering on ionic transport in binary bismuth–cadmium oxides based materials has been studied.*