

УДК 541.11 + 541.123 + 541.6

Н. И. Мацкевич¹, А. Н. Брызгалова¹, Th. Wolf², С. Greaves³,
В. Н. Наумов¹, И. В. Вязовкин¹, Т. И. Чупахина⁴

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Россия

² Институт физики твердого тела, Карлсруэ Институт технологий
пр. Герман-фон-Гельмгольц, 1, Карлсруэ, 76344, Германия

³ Школа химии, Университет Бирмингема
пр. Эдбастон, 5, Бирмингем, B15 2TT, Англия

⁴ Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990, Россия

E-mail: nata@niic.nsc.ru

СТРУКТУРА, ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА И РЕНИЯ*

Методом твердофазных реакций из оксида висмута (Bi_2O_3), перрената аммония (NH_4ReO_4), оксида лютеция (Lu_2O_3) и оксида гольмия (Ho_2O_3) синтезированы соединения $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Методом рентгеноструктурного анализа определены параметры решетки и пространственная группа. Соединение $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$ имеет тетрагональную симметрию, пространственная группа $I 4/m$, а соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ и $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ – кубическую симметрию, пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Методом импеданс-спектроскопии измерена ионная проводимость фазы $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ в интервале температур 500–900 °С. Показано, что $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ является одним из перспективных ионных проводников в области средних температур и имеет проводимость при 800 К такую же, как BiCuVO_x , $\text{Bi}_{12.5}\text{Ln}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$). Методом калориметрии растворения в соляной кислоте концентрацией 2 моль·л⁻¹ (2 М) измерена теплота растворения $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. С использованием полученных и литературных данных оценена теплота образования из бинарных оксидов и показано, что соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ является термодинамически устойчивым при комнатных температурах.

Ключевые слова: оксид висмута, Bi_2O_3 , калориметрия растворения, стабильность.

Введение

Висмутовые оксиды находят широкое применение в кислородных керамических генераторах, топливных элементах и других твердотельных приборах, поскольку обладают высокой кислородной проводимостью и электрокаталитической активностью в об-

ласти температур 300–500 °С [1–6]. Как известно, оксид висмута существует в нескольких модификациях. При комнатной температуре устойчивой является α -модификация Bi_2O_3 , а при высоких температурах (730–825 °С) устойчива δ -модификация оксида висмута. Эта модификация имеет структуру флюорита и одну из самых высо-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Института физики твердого тела (Карлсруэ Институт технологий, Германия) и Программы фундаментальных исследований СО РАН.

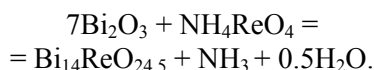
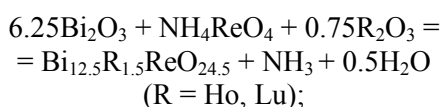
ких ионных проводимостей $1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $750 \text{ }^\circ\text{C}$, на два-три порядка выше, чем проводимость Са- или Y-стабилизированного диоксида циркония. Структуру $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ можно сохранить при комнатной температуре путем добавления 15–42 % изовалентных или неизоэлектронных катионов. К сожалению, зачастую замещение уменьшает проводимость, особенно при низких температурах.

В настоящее время ведется непрерывный поиск новых ионных проводников на основе дельта-фазы Bi_2O_3 . Так, в работе [1] были синтезированы новые соединения состава $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ для $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$. Они обладают высокой ионной проводимостью в интервале температур $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$. Важным для практического использования является знание термодинамической стабильности фаз.

В представленной работе синтезированы новые соединения на основе оксидов висмута, редкоземельных элементов и рения, определена их ионная проводимость и термодинамические свойства.

Экспериментальная часть

В данном исследовании были получены следующие новые фазы: $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Мы также синтезировали соединение $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$, которое будет использовано в дальнейшем для изучения проблем устойчивости. Синтез был проведен из Bi_2O_3 , Ho_2O_3 , Lu_2O_3 , NH_4ReO_4 по следующим реакциям:



Для получения были взяты следующие вещества: Bi_2O_3 (99,999 %, ABCR), NH_4ReO_4 (> 99 %, Alfa Aesar, Johnson Matthey Company), Ho_2O_3 (99,9 %, Reacton, Rare Earth Products, Division of Johnson Matthey Chemical LTD), Lu_2O_3 (99,99 %, ChemPur).

Образцы синтезированы следующим образом. Оксиды редкоземельных элементов были выдержаны при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Затем они помещались в агатовую ступку с агатовыми шарами, пе-

ремешивались в планетарной мельнице (FRITSCH pulverisette 5) в течение 70 ч с 10-ю промежуточными перетирами. Смесь была спрессована в таблетки $\varnothing 14 \text{ мм}$ (пресс Herzog, 5,5 т), помещена в печь (Horizontal Tube Furnace, Item CTF 18/300, $1800 \text{ }^\circ\text{C}$) и выдержана при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 70 ч. Фазовый анализ образцов был выполнен на дифрактометре (STADI-P, Stoe diffractometer, Germany, Cu $K_{\alpha 1}$ излучение). Ионная проводимость образцов измерена методом импеданс-спектроскопии в интервале температур $500\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ с использованием анализатора Hewlett-Packard 4192A LF.

Для измерения теплоты растворения соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ был использован калориметр растворения с изотермической оболочкой [7]. Растворение проводилось при $298,15 \text{ K}$ в 2 М соляной кислоте.

Результаты и обсуждение

Проведенный рентгенофазовый анализ $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$ показал, что образцы однофазные. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 1–3.

Дифрактограммы полученных оксидов обрабатывались методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе FULLPROF-2010. С использованием этой программы были определены группы симметрии и параметры решеток. Соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ имеют кубическую симметрию, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, параметры решетки

$$\begin{aligned} \text{для } \text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}: a &= 5.57235(22) \text{ \AA}, \\ \text{для } \text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}: a &= 5.5591(2) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Соединение $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$ имеет тетрагональную симметрию, пространственная группа $\text{I}4/\text{m}$, параметры ячейки:

$$\begin{aligned} a &= 8,7124(10) \text{ \AA}, \\ c &= 17,400(3) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

В работе [1] были определены параметры решетки соединений

$$\begin{aligned} \text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}, \\ \text{Bi}_{12.5}\text{Y}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}, \\ \text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}, \\ \text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5} \end{aligned}$$

как следующие:

$$\begin{aligned} a &= 5,6456(3) \text{ \AA} \text{ для } \text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}, \\ a &= 5,6184(4) \text{ \AA} \text{ для } \text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}, \\ a &= 5,5689(4) \text{ \AA} \text{ для } \text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}, \\ a &= 5,5751(4) \text{ \AA} \text{ для } \text{Bi}_{12.5}\text{Y}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}. \end{aligned}$$

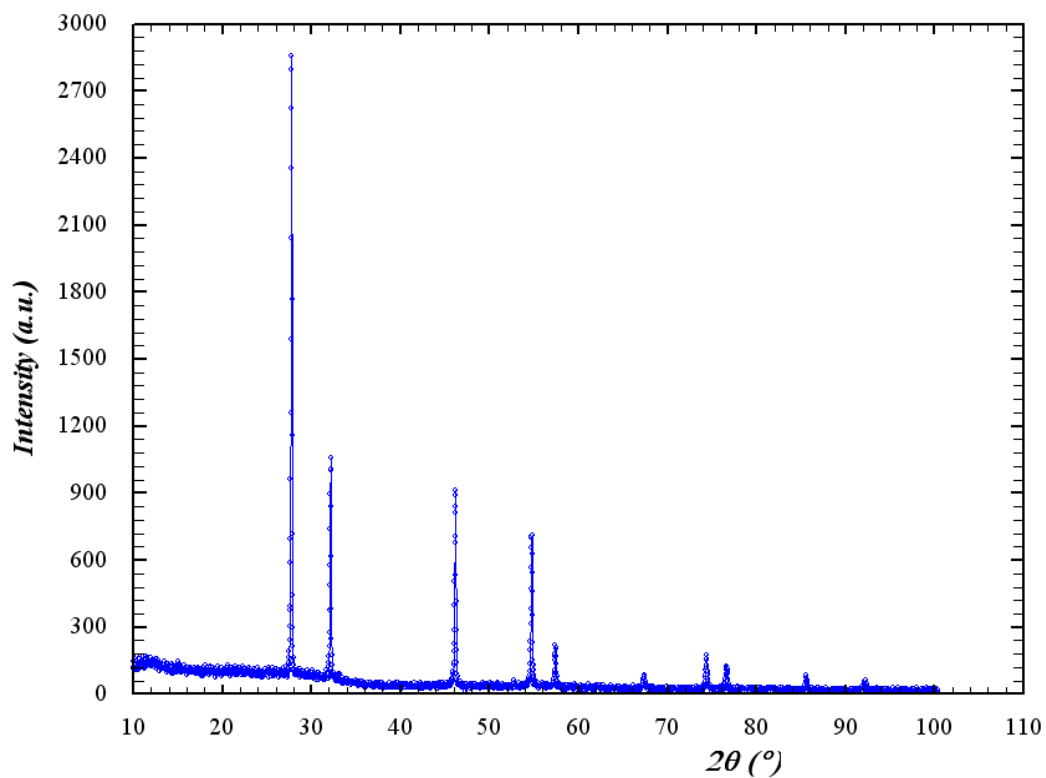


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

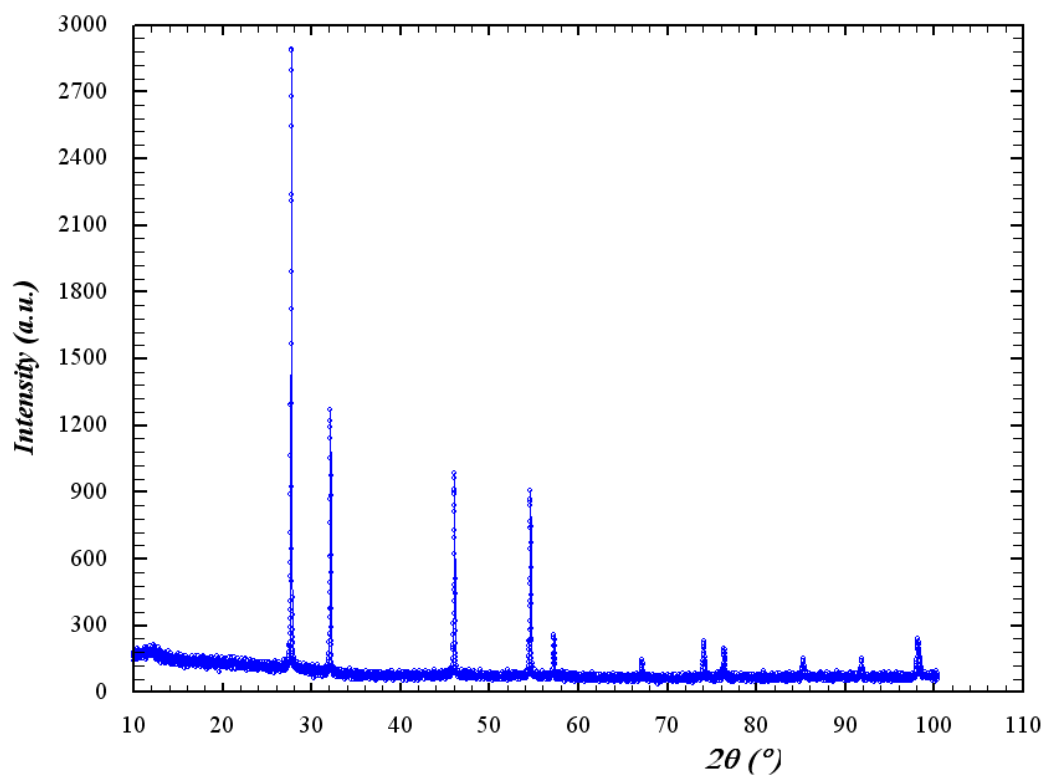


Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

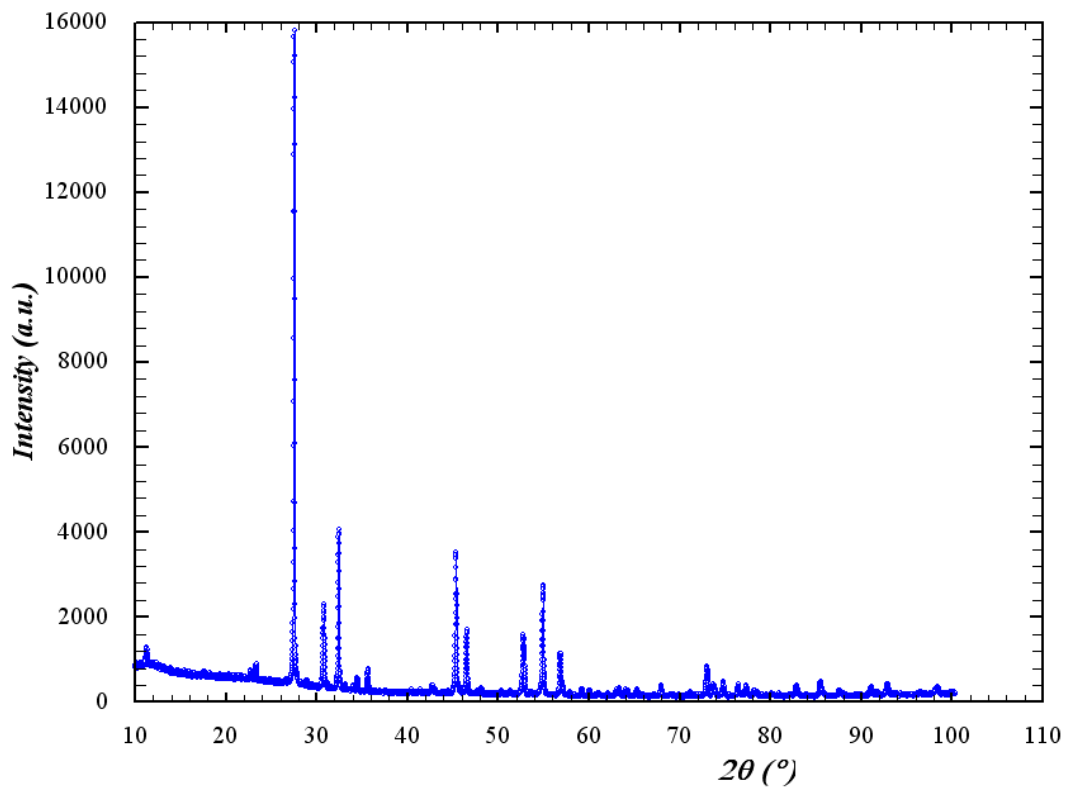


Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

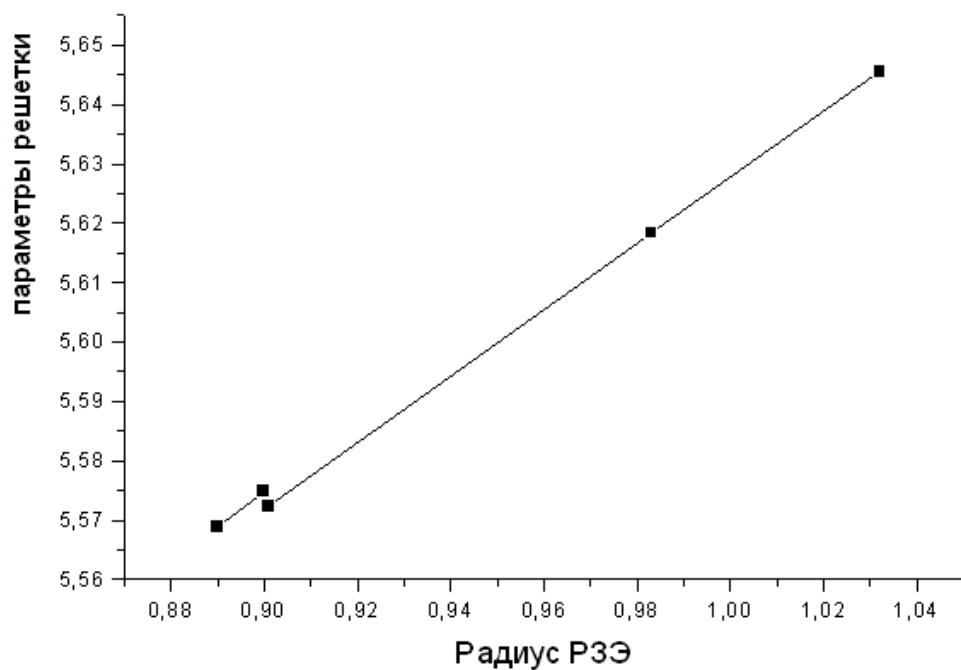


Рис. 4. Зависимость параметров решетки соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}$) от радиуса РЗЭ

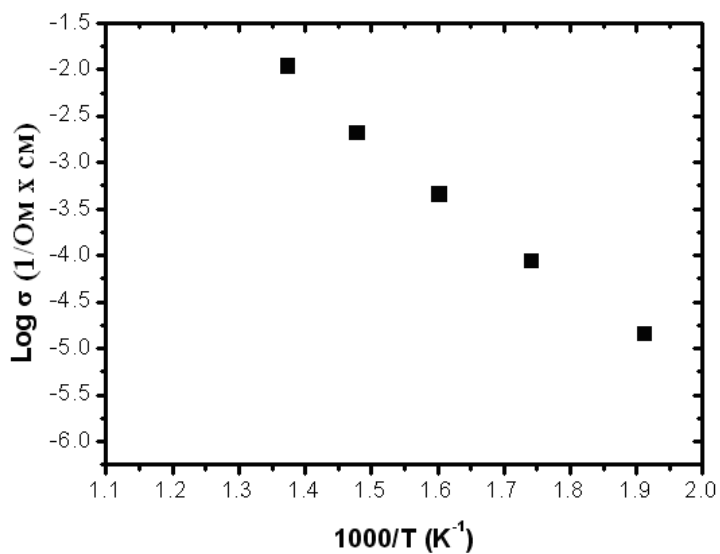


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

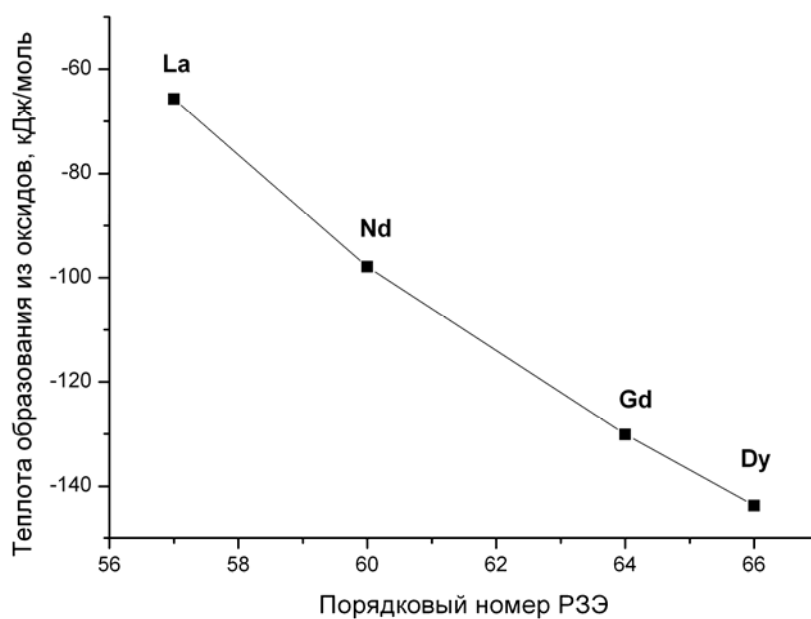


Рис. 6. Зависимость энтальпии образования из оксидов для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{La}$) от ионного радиуса

Энтальпии растворения и энтальпии образования
из оксидов соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Соединение	$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{ox}}H^{\circ}$, кДж/моль
$\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-1019,0 \pm 2,9$	$-65,6 \pm 7,6$
$\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-956,7 \pm 3,6$	$-97,9 \pm 7,3$
$\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-915,7 \pm 5,3$	$-130,1 \pm 6,1$
$\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-874,6 \pm 4,2$	$-143,7 \pm 6,3$

С использованием этих данных и полученных нами величин параметров решетки был построен график зависимости параметров решетки от радиуса редкоземельных элементов (РЗЭ) (рис. 4). Радиусы РЗЭ взяты из статьи [8]. Как можно видеть, зависимость линейна.

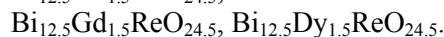
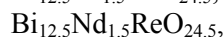
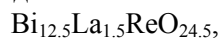
Как было выяснено в работах [1; 9–12], изучаемые нами материалы общей формулы $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ со структурой флюорита, полученные из $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ путем частичного замещения оксидами рения и редкоземельного элемента, обладают ионной проводимостью. В таких материалах основными дефектами являются ионные вакансии, которые вводятся изовалентным или неизо-валентным замещением. Проводимость протекает по обычному вакансионному механизму путем миграции ионов через вакансионные места.

Известно, что висмутовые электролиты имеют проводящие ионы O^{2-} [10]. Авторами [10] обосновано, что ионы в висмутовых проводящих оксидах обладают энергией скачка, характерной для ионных проводников. В работе [1] было рассчитано количество проводящих ионов O^{2-} и подтвержден механизм ионной проводимости для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ и $\text{Bi}_{12.5}\text{Y}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$.

Измеренная величина ионной проводимости для соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ представлена на рис. 5. Исследования ионной проводимости были сделаны на таблетках, имеющих 70 % теоретической плотности, контакты изготовлены из золотой пасты. В статье [1] представлены данные по проводимости соединений BiCuVO_x , и $\text{Bi}_{12.5}\text{Ln}_{12.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}$). Сравнение полученных нами данных с данными работы [1] позволяет заключить, что соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ является одним из перспективных ионных проводников в области средних температур. Например, проводимость $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ при 800 К такая же, как проводимость фаз BiCuVO_x , $\text{Bi}_{12.5}\text{Ln}_{12.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$).

Методом калориметрии растворения в 2 М соляной кислоте была измерена теплота растворения фазы $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Полученная энтальпия растворения равна $-724,7 \pm 4,5$ кДж/моль. Величина была рассчитана из шести параллельных опытов, погрешность вычислена по стандартной методике для 95 % доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

Ранее в работах [13; 14] были измерены энтальпии растворения и рассчитаны энтальпии образования из оксидов следующих соединений:



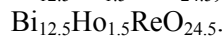
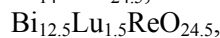
Результаты исследований приведены в таблице (см. выше). Как можно видеть, энтальпия образования из оксидов увеличивается при увеличении порядкового номера РЗЭ.

Рассчитать энтальпию образования из оксидов для исследуемого в данной работе соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ не представляется возможным, поскольку Lu_2O_3 не растворяется в соляной кислоте. Для оценки энтальпии образования из оксидов исследуемого нами соединения построим зависимость энтальпий образования соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ от порядкового номера РЗЭ (рис. 6).

С использованием этой зависимости оценена энтальпия образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ из бинарных оксидов как следующая величина: $\Delta_{\text{ox}}H^0 = -189,0 \pm 5,0$ кДж/моль, т. е. это соединение является термодинамически устойчивым по отношению к реакции распада на бинарные оксиды при комнатных температурах.

Выводы

1. Методом твердофазных реакций из Bi_2O_3 , NH_4ReO_4 , Lu_2O_3 , Ho_2O_3 были синтезированы соединения



Методом рентгеноструктурного анализа определены параметры решетки и пространственная группа соединений. Соединение $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$ имеет тетрагональную симметрию, пространственная группа $I 4/m$, а соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ и $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ – кубическую симметрию, пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

2. Методом импеданс-спектроскопии измерена ионная проводимость фазы $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ в интервале 500–900 °С. Показано, что $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ является одним из перспективных ионных проводников в области средних температур и имеет проводимость при 800 К такую же, как BiCuVO_x , $\text{Bi}_{12.5}\text{Ln}_{12.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$).

3. С использованием полученных и литературных данных оценена теплота образования из бинарных оксидов и показано, что соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ является термодинамически устойчивым при комнатных температурах.

Список литературы

1. *Punn R., Feteira A. M., Sinclair D. C., Greaves C.* Enhanced Oxide Ion Conductivity in Stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 15386–15387.

2. *Malys M., Holdynski M., Kroka F., Wrobel W., Dygas J. R., Pirovano C., Vannier R.-N., Capoen E., Abrahams I.* Investigation of Transport Numbers in Yttrium Doped Bismuth Niobates // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 194. P. 16–19.

3. *Matskevich N. I., Greaves C.* Thermochemical Investigations of Bismuth Oxide Doped by Yttrium // *Thermochim. Acta.* 2007. Vol. 459. P. 125–126.

4. *Drache M., Roussel P., Wignacourt J.-P.* Structures and Oxide Mobility in Bi-Ln-O Materials: Heritage of Bi_2O_3 // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 80–96.

5. *Boivin C.* Structural and Electrochemical Features of Fast Oxide Ion Conductors // *Int. J. Inorg. Chem.* 2001. Vol. 3. P. 1261–1266.

6. *Steil M. C., Ratajczak F., Capoen E., Pirovano C., Vannier R. N., Mairesse G.* Thermal Stability and Preparation of Dense Membrane Ceramics of BIMEVOX // *Solid State Ionics.* 2005. Vol. 176. P. 2305–2312.

7. *Matskevich N. I., Wolf Th., Pochivalov Yu. I.* Thermochemistry of $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ and

$\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. P. 2581–2584.

8. *Shannon R. D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. Vol. A32. P. 751–767.

9. *Kendrick J., Orera A., Panchmatia P., Islam M. S., Slater P. R.* Novel Aspects of the Conduction Mechanisms of Electrolytes Containing Tetrahedral Moieties // *Fuel Cells.* 2011. Vol. 11. P. 38–43.

10. *Goodenough J. B.* Oxide-Ion Electrolytes // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. Vol. 33. P. 91–128.

11. *Kreuer K. D.* Proton-Conducting Oxides // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. Vol. 33. P. 333–359.

12. *Mairesse G. C.* Advances in Oxygen Pumping Concept with BIMEVOX // *Acad. Sci. Paris, Seria IIC.* 1999. Vol. 2. P. 651–660.

13. *Bryzgalova A. N., Matskevich N. I., Greaves C.* Formation Enthalpies and Thermodynamics of Some Reactions of the $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (R = Y, Nd, La) Compounds // *Thermochim. Acta.* 2011. Vol. 513. P. 124–127.

14. *Bryzgalova A., Matskevich N., Wolf Th., Adelman P., Ernst D., Chupakhina T., Anyfrieva O.* Synthesis and Thermochemical Study Of New Compounds in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_7$ System // XVIII Int. Conf. on Chemical Thermodynamics. Samara, 2011. P. 56–57.

Материал поступил в редколлегию 14.04.2012

N. I. Matskevich, A. N. Bryzgalova, Th. Wolf, C. Greaves, B. N. Naumov, I. V. Vyazovkin, T. I. Chupakhina

STRUCTURE, IONIC CONDUCTION AND THERMODYNAMICS OF NEW COMPOUNDS BASED ON BISMUTH AND RENUUM OXIDES

New compounds $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ were synthesized by solid-state method with bismuth oxide, Bi_2O_3 , ammonium perrhenate, NH_4ReO_4 , lutecium oxide, Lu_2O_3 , and holmium oxide, Ho_2O_3 . The lattice parameters and space group were determined by X-ray diffraction spectroscopy. $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$ has tetrahedral symmetry, space group I 4/m, $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ и $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ have cubic symmetry, space group Fm3m. Ionic conduction of $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ phase was measured by impedance spectroscopy in a temperature range from 500 to 900 °C. It was shown $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ is one of the best ionic conductors in range of medium temperatures and has the same conductivity as that for BiCuVO_x , $\text{Bi}_{12.5}\text{Ln}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (Ln = La, Nd) at 800 K. The heat of solution for $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ was measured by solution calorimetry in hydrochloric acid with concentration 2 mol*L⁻¹ (2M). The heat of formation from binary oxides was estimated using finding and literary data; it was shown $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ is thermodynamically stable at room temperatures.

Keywords: bismuth oxide, Bi_2O_3 , solution calorimetry, stability.