

Síntesis, caracterización y conductividad iónica de Bi_2VO_5

P. MILLÁN, J.M. ROJO, A. CASTRO

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

Se describe un nuevo método de síntesis para el polimorfo $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_5$ a fin de potenciar las características estructurales y propiedades de este material. En el estudio mediante análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) se observan cinco efectos reversibles, tres de ellos a 397-388°C, 455-503°C y 778-807°C, calentando-enfriando, relacionados con las tres transiciones de fase reversibles $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \gamma$, y otros dos, atribuidos a la fusión y solidificación de la muestra, a 870-855°C y 881-877°C. Las medidas de impedancia se llevaron a cabo en una corriente continua de nitrógeno seco a fin de evitar la oxidación de V(IV) a V(V). La respuesta eléctrica que se observa se debe a la contribución del movimiento de los iones O^{2-} en el interior de los granos así como a la que se produce entre la frontera de granos contiguos. La fase $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_5$ presenta una conductividad mayor de $10^{-1} \text{ ohm.cm}^{-1}$ a 730°C.

Palabras clave: Síntesis. Análisis Térmico. Conductividad Iónica.

Synthesis, characterization and ionic conductivity of Bi_2VO_5

A new method of synthesis for $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_5$ oxide has been described in order to improve the structural characteristics and ionic conductivity of this material. The differential scanning calorimetry curve shows five reversible effects, three of them observed at 397-388°C, 455-503°C and 778-807°C on heating-cooling, are related to the $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \beta$ and $\beta \rightarrow \gamma$ phase transitions, respectively, and the other two effects at 870-855°C and 881-877°C, are associated with the melting and solidification of the sample. Impedance measurements were carried out under a continuous nitrogen flow to prevent the oxidation of V(IV) to V(V). The electrical response is due to both movement of oxygen ions inside the grains and through the grain boundaries. The $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_5$ shows a conductivity as high as $10^{-1} \text{ ohm.cm}^{-1}$ at 730°C.

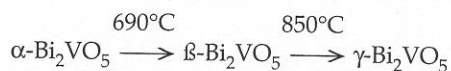
Key words: Synthesis. Thermal Analysis. Ionic Conductivity.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han estudiado ampliamente las llamadas fases de Aurivillius $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, donde A es un ión metálico en coordinación 12 (Ca, Sr, Ba,...) y B es un ión de menor tamaño como Ti, Nb, Ta, W, Mo,... en coordinación 6. Estos compuestos se describen estructuralmente como un apilamiento de capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ y capas tipo perosquita $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$, que en el caso de $n=1$ quedan reducidas a capas del tipo ReO_3 . Estos compuestos presentan una conductividad iónica elevada, lo que les hace potencialmente interesantes como electrolitos sólidos para su utilización en pilas de combustible o sensores de oxígeno. La familia de óxidos más ampliamente estudiada es la que deriva del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (1-3), cuya característica más destacada es la de poseer vacantes de oxígeno localizadas en la capa ReO_3 , las cuales se pueden ordenar al disminuir la temperatura llegando a la formación de tres fases estructuralmente distintas del compuesto, que se han denominado α , β y γ (1). La estructura de la fase de menor temperatura α , en la que las vacantes se encuentran ordenadas en la capa tipo ReO_3 , está formada por iones V^{5+} en coordinación tanto tetraédrica distorsionada como octaédrica (4). Al calentar la fase α , ésta se transforma en β y posteriormente en γ , en la que las vacantes de oxígeno se encuentran desordenadas (1). La estructura de esta última fase también ha sido descrita (2, 4, 5) y sabemos que presenta la simetría tetragonal característica de los óxidos de Aurivillius con $n = 1$ (grupo

espacial $I4/mmm$). La conductividad iónica de estas fases aumenta al pasar de la α a la γ , siendo muy elevada para esta última, del orden de $10^{-1/2} \text{ } \Omega.\text{cm}^{-1}$ a 750°C (6). A medida que disminuye la cantidad de oxígeno en la capa tipo ReO_3 , se debería favorecer una mayor conductividad iónica y esto constituye, en la actualidad, un amplio campo de investigación en los conductores por oxígeno (7-12). En este sentido presenta un elevado interés la síntesis del Bi_2VO_5 por uno de los autores de este trabajo (13).

La similitud entre la transformación estructural observada para el óxido $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ con V^{5+} y el óxido Bi_2VO_5 con V^{4+} ha sido puesta de manifiesto recientemente (13). Se ha comprobado que a 650°C el compuesto presenta una forma α , con simetría ortorrómbica, que a mayor temperatura se transforma en otras formas β y γ , también con simetrías ortorrómbicas.



La estructura cristalina de la fase γ ha sido descrita (14) mostrándose en la figura 1 la estructura media, típica de estos materiales.

Parece interesante por tanto estudiar el comportamiento eléctrico de estas fases, así como realizar una optimización en la preparación de las muestras con el fin de conseguir materiales con mejores propiedades conductoras, para posibles posteriores aplicaciones técnicas.

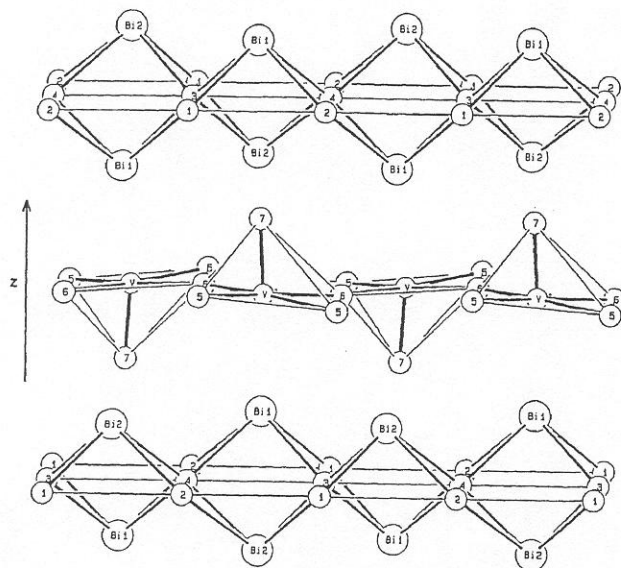


Fig. 1. Disposición en capas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ y $[\text{VO}_3]$ de la estructura media de $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_5$ (13).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación y caracterización

La fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_5$ fue sintetizada primeramente mediante reacción en estado sólido de las cantidades estequiométricas de los respectivos óxidos Bi_2O_3 y VO_2 , de pureza analítica (13). La mezcla de óxidos se calentó a temperaturas crecientes entre 600°C y 750°C , durante 12 horas, en ampollas Vycor en las que previamente se hizo vacío, a fin de evitar la oxidación del V^{4+} a V^{5+} . Después de cada tratamiento térmico, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente dentro del horno y se realizaron diagramas de difracción de rayos X para su identificación.

Con el fin de simplificar en lo posible la preparación de la muestra se ha ensayado y puesto a punto un nuevo método de síntesis en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo en horno tubular, en presencia de una corriente continua de nitrógeno seco, y se utiliza una navecilla de alúmina abierta. Los resultados obtenidos son satisfactorios y se ha conseguido una muestra policristalina, de color negro, a una temperatura final de 800°C .

Los diagramas de difracción de rayos X se realizaron utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), con un goniómetro Siemens D-501 controlado por un procesador DACO-MP, registrando entre 5° y 110° (2θ) con tamaño de paso de 0.05° (2θ), y tiempo de conteaje de 4s por paso.

2.2. Estudio del comportamiento térmico

Se realizó el estudio mediante análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) del comportamiento térmico de la muestra empleando para ello un equipo DSC SEIKO modelo 320 U. La muestra sufrió un proceso cíclico de calentamiento y enfriamiento entre temperatura ambiente y 900°C a una velocidad de 10°C por minuto, utilizando alúmina sinterizada como referencia y en presencia de una corriente continua de nitrógeno seco. Asimismo, se ha realizado un estudio complementario

mediante análisis termogravimétrico en ausencia y en presencia de oxígeno a fin de comprobar la estabilidad térmica del compuesto. Se ha empleado para ello un equipo SEIKO TG-DTA 320, siguiéndose el mismo protocolo descrito.

2.3. Medidas de conductividad

Las medidas eléctricas se realizaron mediante la técnica de impedancias complejas en un analizador de respuesta en frecuencias marca Solartron 1174 conectado a una interfase Solartron 1286. Las pastillas ($\phi = 4.5 \text{ mm}$, espesor = 0.6 mm) de polvo prensado se calentaron previamente a 750°C en horno tubular pasando una corriente de nitrógeno seco. Después, sobre las dos caras de la pastilla se formaron electrodos de Pt pintando con el producto Engelhard 6082. La pintura se secó a 200°C durante una hora y se calentó a 750°C durante cuatro horas, todo ello en atmósfera de nitrógeno seco. Los rangos de frecuencia y temperatura en los cuales se realizaron las medidas de impedancia fueron $0.1\text{-}10^5 \text{ Hz}$ y $100^\circ\text{-}730^\circ\text{C}$, respectivamente, llevándose a cabo igualmente en presencia de un flujo de nitrógeno seco.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el nuevo método de síntesis puesto a punto se consigue obtener una muestra de color negro que corresponde a la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_5$, pura y con un elevado grado de cristalinidad, tal y como lo muestra la figura 2 en la que se representa su diagrama de difracción de rayos X. Este diagrama coincide perfectamente con el obtenido para la fase descrita en la bibliografía (ver figura 2 de la referencia 13). Cabe destacar que en nuestro caso se ha podido aislar el óxido, después de un tratamiento a 800°C , en lugar del previamente indicado a 650°C , lo que nos ha permitido aumentar considerablemente su cristalinidad. El compuesto se indexa en el sistema ortorrómbico con parámetros de red $a = 5.471(1)$, $b = 5.749(1)$ y $c = 14.928(2) \text{ \AA}$, por analogía con la indexación propuesta en la bibliografía (13).

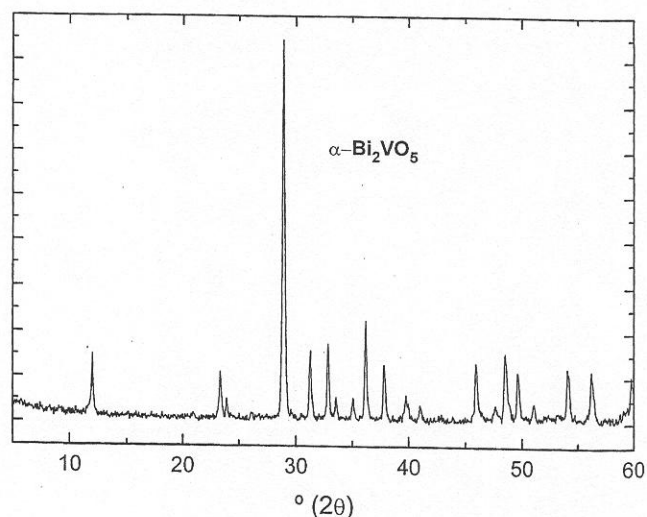


Fig. 2. Diagrama de difracción de rayos X de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_5$

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento térmico de este compuesto, siempre en ausencia de oxígeno para evitar toda posible oxidación del V^{4+} a V^{5+} , mediante DSC. En la figura 3 se recogen las curvas tanto de calentamiento como de enfriamiento. Como puede apreciarse, al calentar aparecen siete efectos endotérmicos de los cuales cinco son reversibles al enfriar, con una pequeña histéresis térmica. Los dos primeros, no reversibles, aparecen a 62 y 272°C respectivamente y, dada su irreversibilidad, se pueden atribuir a la eliminación de humedad y reacciones residuales de los productos de partida. Como más adelante se indicará, estos efectos no tienen ninguna repercusión en las propiedades eléctricas del material. El tercer efecto, a 397°C calentando y 388°C enfriando, se atribuye a una transformación de fase que llamaremos $\alpha \rightarrow \alpha'$, únicamente debida a un proceso orden-desorden entre vacantes de oxígeno y que hasta el momento no había sido detectado. El efecto que se produce a 455°C es mucho más manifiesto al enfriar, observándose a 503°C y se atribuye a la transformación de fase α ó $\alpha' \rightarrow \beta$, propuesta en la bibliografía (13). El proceso que ocurre a 778°C (807°C al enfriar) debe achacarse a la transformación $\beta \rightarrow \gamma$, es decir, a la desaparición del orden entre vacantes aniónicas en la red. Finalmente, los procesos a 870°C y 881°C (855 y 877°C enfriando, respectivamente) se ha comprobado que corresponden a los procesos de fusión y solidificación del material. El análisis termogravimétrico realizado en ausencia de oxígeno nos muestra la estabilidad térmica del compuesto, sin que aparezcan pérdidas o ganancias de peso durante el proceso de calentamiento. Cuando este análisis se realiza en presencia de oxígeno se observa una ligera ganancia de peso que, traducida en %, puede corresponder al proceso de oxidación de Bi_2VO_5 a $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. El diagrama de difracción de rayos X realizado al residuo, de color anaranjado en este caso, coincide con el del compuesto de V^{5+} .

Un estudio por difracción de rayos X a temperaturas crecientes está actualmente en curso, con el fin de relacionar cada uno de estos procesos con sus correspondientes transformaciones estructurales.

A la vista de estos resultados, se abordó el estudio de las propiedades eléctricas de este material, mediante el método descrito en la parte experimental. Los diagramas de impedancia ($-Z''$ vs Z') muestran un arco achatado a bajas temperaturas (130°) y otro a temperaturas más altas (220°C), como podemos observar en la figura 4. El primero de ellos está inclinado aproximadamente unos 28° respecto al eje Z' y presenta una capacidad de 70 pF. Ambos datos mayores que los normalmente encontrados para una respuesta eléctrica debida al movimiento de O^{2-} en el interior de los granos, nos indican que existe una cierta contribución debida al movimiento de O^{2-} en la frontera de granos contiguos. El segundo arco posee una capacidad de unos 0.5 μF . De la intersección del primer arco con el eje Z' se ha deducido el valor de la resistencia de la pastilla a cada temperatura. A partir de estos valores y teniendo en cuenta las dimensiones de la pastilla, se han calculado los de la conductividad.

En la figura 5 se ha representado la variación de conductividad ($\log \sigma$) frente a la temperatura ($1000/T$). Los datos se pueden ajustar a tres ecuaciones de tipo Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/KT)$ donde σ_0 es un factor preexponencial, E la energía de activación y K la constante de Boltzmann. La energía de activación es de 0.73 eV para la recta definida en el intervalo de temperaturas de 100° - 370°C , 1.39 eV para la recta en el intervalo de 370° - 550°C , y 0.74 eV para la recta en el intervalo 550° - 700°C . Teniendo en cuenta los datos estructurales recogidos en la bibliografía y el comporta-

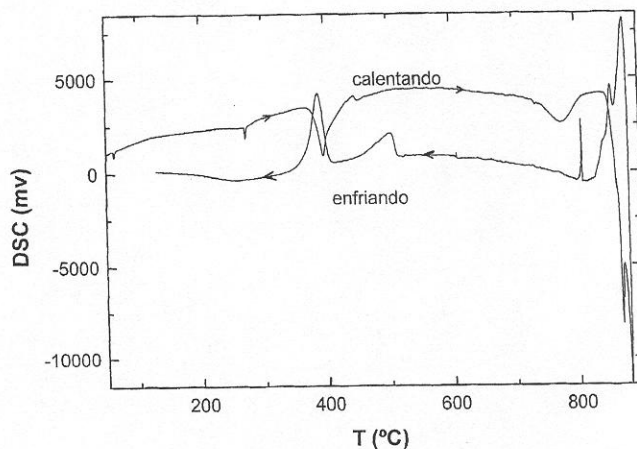


Fig. 3. Curva de análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) para $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_5$

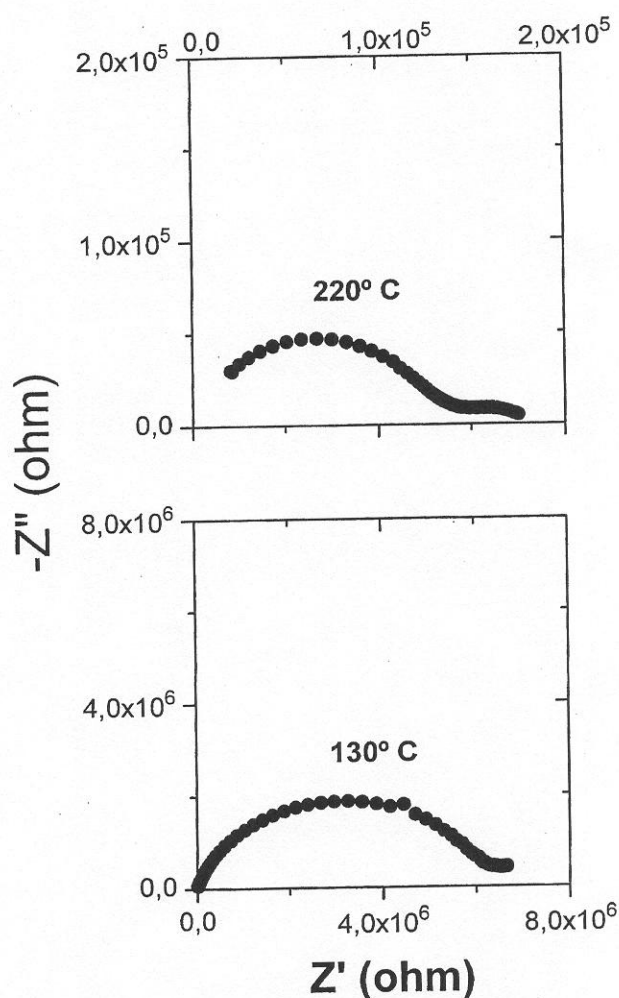


Fig. 4. Espectros de impedancias de Bi_2VO_5 a las temperaturas indicadas

miento térmico del material, descrito en este trabajo, podemos asociar la dependencia lineal observada en el intervalo de bajas temperaturas con la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{VO}_5$ y la recta observada en el intervalo de altas temperaturas con la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{VO}_5$. Actualmente se está estudiando el intervalo de temperatura entre 370°C y 550°C con el fin de conocer si hay una mezcla de fases o se debe a una nueva fase que anteriormente hemos llama-

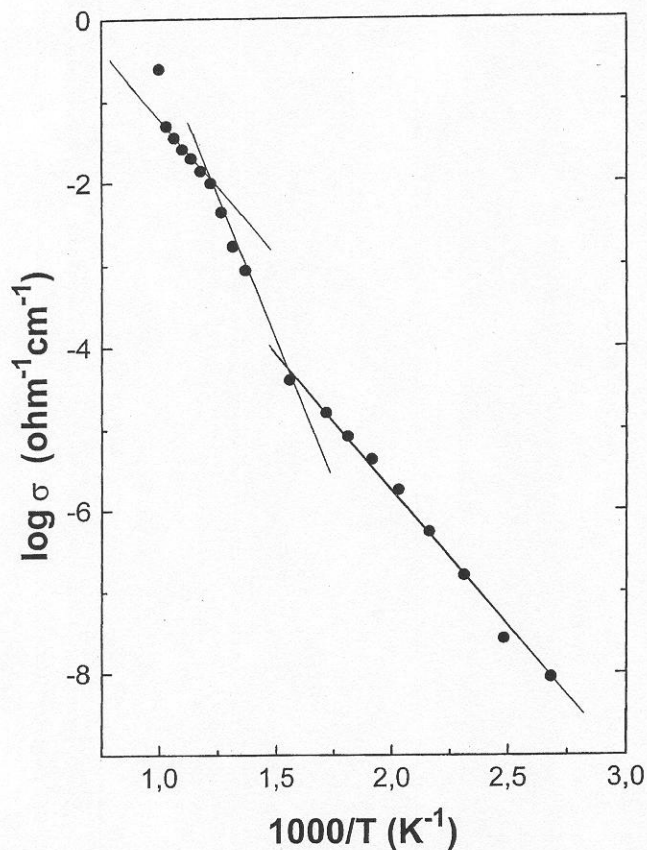


Fig. 5. Comportamiento de la conductividad frente a la temperatura para el óxido Bi_2VO_5

mado α' . Asimismo se están llevando a efecto nuevas medidas que nos permitan conocer el valor de la conductividad de la fase γ , estable a temperaturas más elevadas de las aquí reseñadas.

En conclusión, se puede afirmar que el óxido análogo al «padre» de la conocida familia de conductores aniónicos BIMEVOX, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, pero con V(IV), Bi_2VO_5 , es perfectamente estable al aire y temperatura ambiente, presentando al menos tres polimorfos con diferentes propiedades conductoras. En particular, la fase estable a partir de 500 ó 550° C (β) presenta una elevadísima conductividad, superior a $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ a 730° C, previéndose que la fase estable por encima de 780° C (γ) presente aún conductividades superiores. El reto que se han

planteado los autores es, por un lado aclarar perfectamente las características estructurales de cada uno de los polimorfos de este óxido y por otro estabilizar la fase γ a temperatura ambiente, mediante el adecuado dopado en las posiciones de V y de Bi por otros cationes, con el fin de obtener materiales objeto de aplicaciones técnicas. En la actualidad se encuentran en fase de estudio los compuestos dopados con $\text{Sb}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ y $\text{Sb}^{5+}/\text{V}^{4+} - \text{Ge}^{4+}/\text{V}^{4+}$. ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse y G. Nowogrocki. «Phase Transitions and Ionic Conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an Oxide with a Layered Structure». *Solid State Ionics* 28-30, 529-532 (1988).
2. M. Touboul y C. Vachon. «The Bi_2O_3 - V_2O_5 System and Crystal Data About Some Bismuth Vanadates». *Thermochim. Acta* 133, 61-66 (1988).
3. K.B.R. Varma, G.N. Subbanna, T.N. Guru Row y C.N.R. Rao. «Synthesis and Characterization of Layered Bismuth Vanadates». *J. Mater. Res.* 5, 2718-2722 (1990).
4. O. Joubert, A. Jouanneaux y M. Ganne. «Crystal Structure of Low-Temperature Form of Bismuth Vanadium Oxide Determined By Rietveld Refinement of X-Ray and Neutron Diffraction Data (α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$)». *Mat. Res. Bull.* 29, 175-184 (1994).
5. R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel y J. Fouletier. «Thermal Behaviour of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: X-Ray Diffraction and Impedance Spectroscopy Studies». *Solid State Ionics* 78, 183-189 (1995).
6. F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse y G. Nowogrocki. «The BIMEVOX Series: A New Family of High Performances Oxide Ion Conductors». *Solid State Ionics* 40-41, 934-937 (1990).
7. S. Lazure, Ch. Vernochet, R.N. Vannier, G. Nowogrocki y G. Mairesse. «Composition Dependence of Oxide Anion Conduction in the BIMEVOX Family». *Solid State Ionics* 90, 117-123 (1996).
8. P. Kurek y M.W. Breiter. «Thermal Stability and Ionic Conductivity of the BIMEVOX.10 Ceramics (ME= Zn, Ni)». *Solid State Ionics* 86-88, 131-135 (1996).
9. I. Abrahams, F. Frok y J.A.G. Nelstrop. «Defect Structure of Quenched γ -BICOVOX by Combined X-ray and Neutron Powder Diffraction». *Solid State Ionics* 90, 57-65 (1996).
10. F. Frok, I. Abrahams, D.G. Bangobango, W. Bogusz y J.A.G. Nelstrop. «Electrical and Structural Study of BICOVOX». *Solid State Ionics* 86-88, 261-266 (1996).
11. O. Thery, R.N. Vannier, C. Dion y F. Abraham. «Preparation, Characterization and Oxide Ion Conductivity in U- substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ». *Solid State Ionics* 90, 105-110 (1996).
12. C.K. Lee y A.R. West. «Thermal Behaviour and Polymorphism of BIMEVOX Oxide Ion Conductors Including the New Materials: $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: M; M = La, Y, Mg, B». *Solid State Ionics* 86-88, 235-239 (1996).
13. S. Sorokina, R. Enjalbert, P. Baules, A. Castro y J. Galy. «Continuous Structural Evolution of $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_2\text{V}_2\text{O}_{4y+2}$ ($1 \leq y \leq 4$). Aurivillius Phases in the Bi_2O_3 - VO_2 System». *J. Solid State Chem.* 125, 54-62 (1996).
14. J. Galy, R. Enjalbert, P. Millán y A. Castro. «Nouvelles Phases Type Aurivillius dans le Système Bismuth-Vanadium-Oxygène. Structure Cristalline de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10}$ ». *C. R. Acad. Sci. Paris* 317, Série II, 43-48 (1993).

