

5

00575



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

24

FACULTAD DE QUIMICA

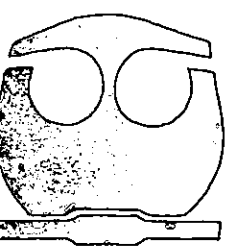
SINTESIS Y PROPIEDADES ELECTRICAS DEL CONDUCTOR IONICO BiCuVOx.10

258235

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS QUIMICA INORGANICA (CERAMICA)

P R E S E N T A : DONAJI YVETTE SUAREZ SANDOVAL



MEXICO, D. F.

1998



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Víctor Castaño.

Al Dr. Bruce Dunn.

Al Dr. Steven Simner.

Al Instituto de Física de la UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

A la Dirección General de Intercambio Académico de la UNAM (DGAI).

Al Departamento de Ingeniería y Ciencia de Materiales de la
Universidad de California en Los Angeles (UCLA).

DEDICATORIA

A mis padres José Elias Suárez y Judith Sandoval.

A mis hermanas Ofelia y Ximena Suárez Sandoval.

A la memoria de Papá Luis.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. José Manuel saniger Blesa
PRIMER VOCAL: Dra. Elizabeth Chavira Martínez
SECRETARIO: Dra. María de Lourdes Chávez García
1er. SUPLENTE: Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
2o. SUPLENTE: M. en C. María Asunción Castellanos Román

**TEMA DESARROLLADO EN EL INSTITUTO DE FÍSICA DE LA U.N.A.M.
Y EN LA UNIVERSIDAD DE CALIFORNIA EN LOS ANGELES
(UCLA)**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

SUSTENTANTE:

I.Q. DONAJÍ YVETTE SUÁREZ SANDOVAL

CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABLAS.....	V
RESUMEN.....	VI
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS.....	5
III. ANTECEDENTES.....	7
3.A Estructura y propiedades del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ puro y en solución sólida con cobre ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{(11-3x)}$).....	7
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.A. Síntesis.....	20
4.A.1. Procedimiento.....	20
4.A.2. Resultados.....	23
4.B. Estabilidad Térmica.....	25
4.B.1. Procedimiento.....	25
4.B.2. Resultados: Análisis Termogravimétrico.....	25
4.B.3. Resultados: Análisis Térmico Diferencial.....	26

CONTENIDO

4.C. Análisis Microestructural.....	28
4.C.1 Procedimiento.....	28
4.C.2 Resultados.....	28
4.D. Mediciones de Densidad.....	30
4.D.1 Procedimiento.....	30
4.D.2 Resultados.....	31
4.E. Caracterización Eléctrica.....	35
4.E.1. Procedimiento.....	35
4.E.2. Resultados.....	41
4.E.2.1 Resultados de conductividad respecto a la temperatura y densidad.....	41
4.E.2.2. Resultados de conductividad como función del tiempo.....	41
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	49
VI. CONCLUSIONES.....	53
BIBLIOGRAFÍA.....	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 Representación esquemática de la fase y de la estructura del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	8
Figura 3.2 Gráfica de Arrhenius para el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	9
Figura 3.3 Diagrama de fases parcial del sistema Bi_2O_3 - V_2O_5	11
Figura 3.4 Isoterma de conductividad para las soluciones sólidas de la fase y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ a 600 °C.....	11
Figura 3.5 Mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en el calentamiento y enfriamiento para el $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$, en el intervalo de composición $0 \leq X \leq 0.10$	13
Figura 3.6 Conductividad iónica de un cristal de $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$, ($X=0.06$), a lo largo del eje c ($\text{Cu} \perp$), y paralela al plano ab ($\text{Cu} \parallel$); (a) en el calentamiento, (b) en el enfriamiento.....	15
Figura 3.7 Conductividad iónica de un cristal de $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$ ($X=0.12$), a lo largo del plano ab	17
Figura 3.8 Comparación de las gráficas de Arrhenius para diferentes conductores iónicos.....	18
Figura 3.9 Desplazamiento propuesto de los iones V^{3+} en el $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{11-3X}$; □ vacancia de oxígeno.....	19
Figura 4.1 Diagrama de flujo de la síntesis del $\text{BiCuVO}_{X,10}$ vía estado sólido.....	22

Figura 4.2 Patrón de Difracción de Rayos X del $\text{BiCuVO}_{x,10}$	24
Figura 4.3 Gráfica de distribución del tamaño de partícula del $\text{BiCuVO}_{x,10}$	24
Figura 4.4 Análisis Termogravimétrico de los polvos de $\text{BiCuVO}_{x,10}$	26
Figura 4.5. Análisis Térmico Diferencial de polvos de $\text{BiCuVO}_{x,10}$. calentados a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. en aire.....	27
Figura 4.6 Micrografía Electrónica de Barrido de una muestra altamente densa de $\text{BiCuVO}_{x,10}$	29
Figura 4. 7 Efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en la densidad de las cerámicas de $\text{BiCuVO}_{x,10}$	32
Figura 4.8 Efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en el tamaño de partícula promedio del $\text{BiCuVO}_{x,10}$	33
Figura 4.9 Esquema del portamuestras empleado para las mediciones de Espectroscopia de Impedancia Compleja.....	36
Figura 4.10 Mediciones de Espectroscopia de Impedancia durante el enfriamiento de la muestra de 600 a 200°C	37
Figura 4.11 Diagrama esquemático del montaje del equipo para las mediciones de conductividad.....	38
Figura 4.12 Diagrama ideal de Espectroscopia de Impedancia Compleja para un electrolito sólido.....	40
Figura 4.13 Gráfica típica de Nyquist para el $\text{BiCuVO}_{x,10}$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$	42
Figura 4.14 Gráfica de Arrhenius para la muestra más densa de $\text{BiCuVO}_{x,10}$	43
Figura 4.15 Gráficas de Arrhenius superimpuestas para la muestra más y menos densa de $\text{BiCuVO}_{x,10}$	44

Figura 4.16 Variación de la conductividad respecto al tiempo para cerámicas de $\text{BiCuVO}_{x.10}$47

Figura 4.17 Gráficas de Nyquist superimpuestas (450 °C), tomadas a distintos intervalos de tiempo.....48

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Valores de conductividad para distintos conductores de iones oxígeno.....	4
Tabla 3.1 Cationes en solución sólida que estabilizan la fase y $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	14
Tabla 4.1 Resumen de las condiciones de sinterización y densidad de las muestras de $\text{BiCuVO}_{x,10}$	31
Tabla 4.2 Conductividades a temperaturas alta, media y baja del $\text{BiCuVO}_{x,10}$, y energías de activación temperaturas alta y media.....	45

RESUMEN

El vanadato de bismuto en solución sólida con cobre ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$, $X=0.10$), posee una alta conductividad iónica a bajas temperaturas dentro del intervalo de 200 a 600 °C. Este trabajo reporta la obtención de polvos de $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$ por reacción en estado sólido, así como su caracterización por difracción de Rayos X, DTA y TGA. Los estudios de densificación indican que se pueden obtener cerámicas altamente densas (>95% densidad teórica) después de 10 a 20 horas de sinterización a 800 °C. La conductividad iónica se evaluó con respecto a la temperatura, densidad de la muestra, y prolongados tratamientos térmicos, empleando para ello la técnica de Espectroscopia de Impedancia Compleja. Las gráficas de Arrhenius del $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$ consisten de dos líneas rectas, con un cambio de pendiente alrededor de los 475 °C

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de los electrolitos sólidos, los avances en su procesamiento, y la tecnología basada en ellos tiene aplicaciones ampliamente conocidas. Ejemplos comunes de estas tecnologías son las celdas electroquímicas que se emplean para la conversión y/o almacenaje de energía, tales como baterías primarias y secundarias; así como aplicaciones clásicas dentro de las que se incluyen sensores de oxígeno usados para proveer un control eficiente de la combustión en los motores de los vehículos, y celdas de combustible a altas temperaturas, usadas para convertir energía química en eléctrica^[1].

Los electrolitos sólidos son materiales que presentan un alto transporte iónico en el estado sólido. En estos materiales, un componente de la estructura, catión o anión, no está confinado a un lugar específico dentro de la red y tiene la habilidad de moverse a través de la estructura. Por lo tanto, los electrolitos sólidos son intermedios, tanto en propiedades como en estructura con los sólidos cristalinos normales que presentan estructuras regulares y átomos o iones inmóviles; y por otro lado, con los electrolitos líquidos que no tienen estructura regular pero sí presentan iones móviles. En el estado sólido la conductividad se considera alta cuando tiene valores típicamente asociados con las sales fundidas (10^{-3} - 10^{-1} S/cm). De tal forma, que la conductividad en el estado sólido puede ser interpretada en términos de una sub red móvil de un conjunto de iones en una estructura rígida.

Los electrolitos sólidos que exhiben predominantemente conducción de iones oxígeno (conductores aniónicos), son aquellos óxidos de cationes tetravalentes que cristalizan en la estructura tipo fluorita (CeO_2 , ThO_2) o fluorita distorsionada (ZrO_2 , HfO_2), los cuales se caracterizan por tener un arreglo de cationes estacionarios y de iones móviles de O^{2-} que ocupan los sitios tetraédricos del arreglo de cationes. Para que estos óxidos sean buenos electrolitos sólidos, es necesario formar soluciones sólidas con cationes de menor valencia, tales como Ca^{2+} , Y^{3+} o Sc^{3+} , en un intervalo de concentración de entre 10 y 20% en mol^[3]. La introducción de tales cationes en la red además de estabilizar la estructura cúbica de la fluorita, también conduce a la formación de sitios vacantes aniónicas para mantener la neutralidad de cargas. La zirconia estabilizada con calcio e ytrio se ha estudiado extensamente estudiada y tiene un intervalo de aplicación limitado debido a la baja conductividad de los iones oxígeno por debajo de los 800 °C. Los dispositivos basados en estos materiales tienen que ser calentados a altas temperaturas para alcanzar conductividades altas. Esto crea algunas complicaciones en términos de la construcción de varios dispositivos y decrece su área de aplicación. De ahí que ahora se tenga particular atención en la investigación de nuevos materiales que exhiban altas conductividades a temperaturas más bajas.

Es evidente que distintos sistemas de electrolitos sólidos son capaces de alcanzar conductividades mucho más altas que la zirconia estabilizada. El CeO_2 estabilizado con gadolinio y el $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de estructura tipo fluorita, son dos materiales que exhiben una alta conductividad de iones oxígeno^[4]. El $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ presenta la conductividad iónica más alta (1

S/cm a 730 °C), la cual es 50 a 100 veces mayor que la zirconia estabilizada dentro del intervalo de 500 a 700 °C^[5-6]. El Bi₂O₃ estabilizado con erbio es uno de los mejores conductores de iones oxígeno conocidos hasta la fecha^[7-8]. A 650 °C dicho compuesto tienen una conductividad de 6.25×10^{-3} (S/cm)^[7], comparada con un 0.79×10^{-3} (S/cm) de la zirconia estabilizada con ytrio^[8]. Sin embargo, las aplicaciones de los electrolitos de Bi₂O₃, se han limitado a sensores y bombas de oxígeno, los cuales operan a altas concentraciones de oxígeno, debido a la rápida reducción de estos materiales a bajas presiones parciales de oxígeno. Recientemente ha emergido un nuevo grupo de conductores de iones oxígeno basados en el vanadato de bismuto (Bi₄V₂O₁₁), que presentan avances importantes en cuanto a conductividad se refiere^[4]. Los mejores materiales de esta serie alcanzan conductividades que van de uno a dos ordenes de magnitud mayores que cualquier otro conductor de iones oxígeno en el intervalo de 300-350 °C^[9]. Como ejemplo se tiene que la conductividad del Bi₄V₂O₁₁ en solución sólida con cobre presenta una conductividad de aproximadamente 10^{-3} (S/cm) a 300 °C, mientras que esa misma conductividad la alcanza la zirconia estabilizada con calcio a 800 °C. En la Tabla I.1 se presentan las conductividades a bajas temperaturas de algunos electrolitos sólidos. Como se puede observar, el potencial de los sistemas basados en vanadato de bismuto es evidente.

La investigación de los sistemas basados en vanadato de bismuto apenas comienza. El trabajo realizado hasta ahora se ha enfocado en aspectos relacionados con la estructura y propiedades de transporte; y muy poco se ha informado acerca de la obtención de cerámicas de alta calidad. Si se logran adaptar las altas conductividades de estos materiales a la nueva

generación de dispositivos electroquímicos con bajas temperaturas de operación, el procesamiento cerámico será vital para convertirse en la vía de entrada para el establecimiento de estos materiales.

Compuesto	σ 200 °C (S/cm)	σ 400 °C (S/cm)	Ea (eV)	Intervalo de temperatura (°C)
CeO ₂ -Gd ^[10] (20%mol)	2.2×10^{-6}	7.4×10^{-4}	0.89	160-400
Bi ₂ O ₃ -Y(27 %mol) ^[10]	2.2×10^{-8}	7.4×10^{-5}	1.14	200-700
ZrO ₂ -Y(6%mol) ^[10]	1×10^{-7}	1.1×10^{-4}	0.98	200-500
Bi ₄ V ₂ O ₁₁ ^[4]	5×10^{-5}	1×10^{-3}	0.45	200-400
Bi ₄ V ₂ O ₁₁ -Cu (10% mol) ^[15]	1.6×10^{-4}	4.7×10^{-3}	0.62	125-400

Tabla 1.1 Valores de conductividad para distintos conductores de iones oxígeno

CAPITULO II

OBJETIVOS

Esta tesis considera la síntesis, densificación y características de conductividad de las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$. ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$, $X=0.10$). Existen trabajos en los que previamente se han presentado la caracterización estructural y eléctrica del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ en solución sólida con cobre; esta tesis continua con esos estudios.

El $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ en solución sólida con cobre que hasta ahora se ha sintetizado es de poca calidad (70 a 85% denso en relación con la densidad teórica)^[22], por lo que el primer objetivo de esta investigación es el de sintetizar dicho material vía estado sólido, para obtener cerámicas altamente densas y con una adecuada distribución en el tamaño de partícula.

El segundo objetivo es el investigar los efectos de las condiciones de sinterización, tiempo y temperatura, en la densidad y conductividad del material.

Por otra parte, hay que mencionar que en los estudios de conductividad eléctrica realizados en el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ en solución sólida con cobre por algunos investigadores, no se ha publicado hasta la fecha ninguna correlación entre la conductividad y la microestructura del material. Existen algunos artículos en la literatura en los que se mencionan cambios en la

II. OBJETIVOS

energía de activación, así como en conductividad tras tratamientos térmicos^[2]. En base a lo anterior, el tercer objetivo es el realizar mediciones de espectroscopia de impedancia para determinar la dependencia de la conductividad con un número de factores tales como, temperatura, densidad y calentamiento isotérmico durante periodos de tiempo prolongados.

Por cuestiones de simplicidad y porque así se abrevia en la literatura, a lo largo del presente trabajo se empleará el término $\text{BiCuVO}_{X,10}$ para designar a las cerámicas de $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$ ($X=0.10$), o lo que es lo mismo ($\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$).

CAPITULO III
 ANTECEDENTES

3.A Estructura y propiedades del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ puro, y en solución sólida con cobre ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{(11-3x)}$).

El compuesto que da origen a esta nueva familia de conductores de iones oxígeno es el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Dicho compuesto presenta tres polimorfos dentro del intervalo de temperatura que va de 27 a $877^\circ\text{C}^{[4]}$, y pueden ser descritos a partir de una celda unidad ortorrómbica "principal": $a_p \approx 5.53$, $b_p \approx 5.61$ y $c_p \approx 15.29 \text{ \AA}$ a 20°C . Las transformaciones de fase ocurren de la siguiente forma:



La fase α exhibe una superestructura ortorrómbica 3α , la fase β es tetragonal, presenta una superestructura 2α con los siguientes parámetros del celda unidad: $a_\beta = 11.226$ (2×5.613), $b_\beta = 5.639$, $c_\beta = 15.351 \text{ \AA}$; y la fase γ posee una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, dentro del grupo espacial $I4/mmm$, con $a_{\text{rel}} = b_{\text{rel}} = a_p/\sqrt{2}$. El parámetro c es el mismo para todas las fases. El vanadato de bismuto es un material ferroeléctrico con una

estructura tipo Aurivillius^[16-17], Bi_2MO_6 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$). Esta estructura consiste de capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, en donde el Bi se sitúa en el ápice de las pirámides cuadradas de BiO_4 que se encuentran unidas por las aristas. Estas capas infinitas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ están alternadas con capas de $(\text{V}_2\text{O}_{3.5})^{2-}$ tipo perovskita, formadas por octaedros unidos por las esquinas. Esta última capa es deficiente en oxígeno, por lo que el compuesto se puede expresar como $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+} (\text{VO}_{3.5}[\]_{0.5})^{2-}$ en donde [] representa una vacancia; esto sugiere que los iones oxígeno se podrían mover a lo largo de las hojas de $(\text{V}_2\text{O}_{3.5})^{2-}$. (Figura 3.1)

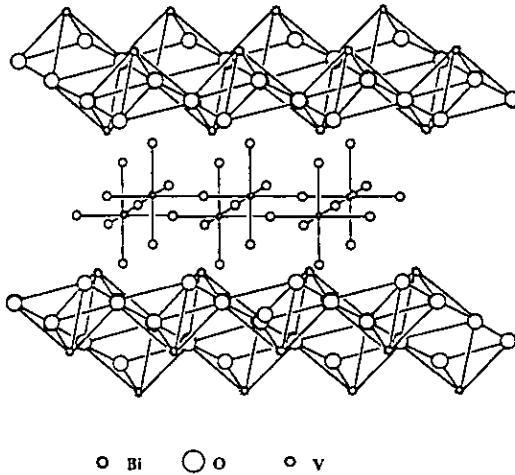


Figura 3.1 Representación esquemática de la fase γ y de la estructura del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ^[11].

Se han realizado varios estudios estructurales en el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, empleando técnicas de difracción de rayos X, neutrones, electrones, y experimentos de Espectroscopía Infraroja. A pesar de estas aproximaciones, la estructura actual del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ aún no está no esta claramente definida, debido a la presencia de una supercelda desproporcionada y problemas de estequiometría^[25]. En los estudios realizados en $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, se ha encontrado que la fase γ presenta la conductividad más alta, casi 1 S/cm a $727 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[4], y se cree que es debido a la combinación de una deficiencia en aniones, y a un desorden de las sitios vacantes aniónicas dentro de la estructura tipo perovskita. Sin embargo, a bajas temperaturas el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (fase α y β) aparece más ordenado, las celdas unidad son más grandes, y la conductividad decrece substancialmente. Las transiciones $\alpha \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \gamma$ se evidencian por presentar una marcada variación en la conductividad y en la energía de activación de activación, tal y como lo ilustra la Figura 3.2^[4].

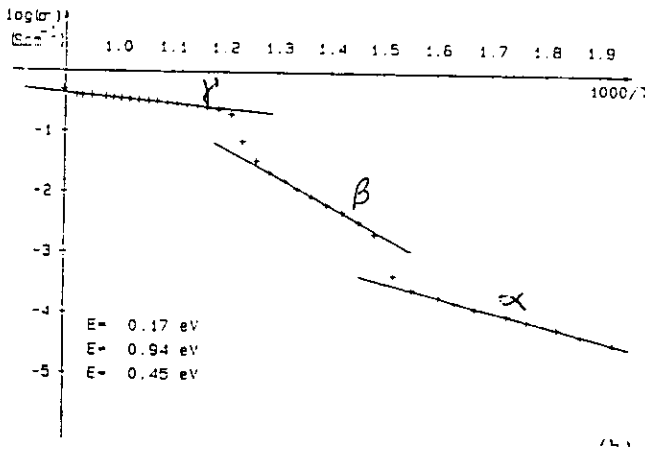


Figura 3.2 Gráfica de Arrhenius para el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

La dependencia de la temperatura con respecto a la conductividad iónica está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = (\sigma_0/T)\exp(-E_a/kT)$$

donde:

σ = conductividad (S/cm)

E_a = energía de activación (eV)

k = constante de Boltzman (eV)

T = temperatura (K)

σ_0 = factor pre-exponencial

En una gráfica de $\log \sigma T$ vs. $1000/T$ se obtiene una línea recta con pendiente $-E_a/k$.

El diagrama de fases parcial del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (Figura 3.3)^[12] indica que el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ es la primera composición de una amplia región de solución sólida, que es ligeramente deficiente en V_2O_5 ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$, $0.86 < X < 1$). El intervalo de solubilidad de solución sólida de la fase γ varía de 66.7% a 70.4% en mol de Bi_2O_3 . En la Figura 3.4^[12] se muestra que la conductividad de la fase γ , a 600 °C, decrece gradualmente al incrementar el contenido de Bi_2O_3 , por lo que la conductividad más alta se alcanza cuando se tiene un 66.7% de Bi_2O_3 .

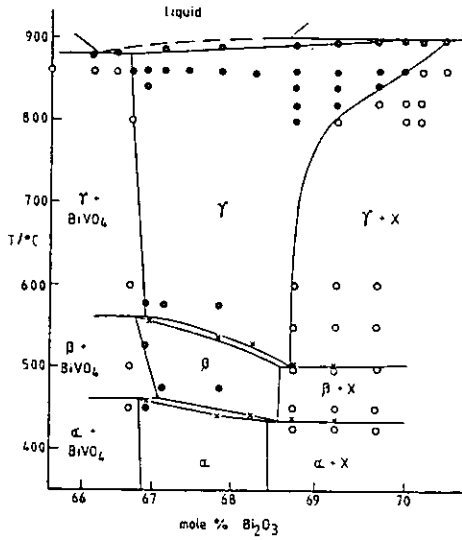


Figura 3.3 Diagrama de fases parcial del sistema Bi₂O₃-V₂O₅.

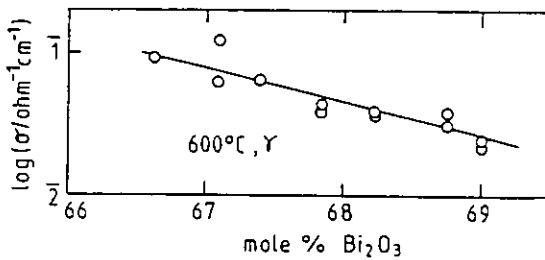
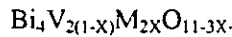


Figura 3.4 Isoterma de conductividad para las soluciones sólidas de la fase γ Bi₄V₂O₁₁ a 600 °C.

La sustitución parcial de vanadio por otros iones metálicos es capaz de estabilizar la fase γ de alta temperatura a temperatura ambiente. Como se puede observar en la Tabla 3.1, existe un gran número de iones capaces de estabilizar la fase γ ^[9,10,13,14]. A dicha serie de materiales se le ha dado el acrónimo de BIMEVOX y tienen la siguiente fórmula general:



Estudios realizados en monocristales han establecido más claramente la naturaleza de las transiciones de fase y los intervalos de composición que se requiere para la estabilización^[15]. Al emplear como modelo al $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ en solución sólida con cobre, $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$, se han identificado dos intervalos de composición. Para el intervalo $0 \leq X \leq 0.06$, la fase a temperatura ambiente es ortorrómbica e isomórfica al $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, y para el intervalo $0.07 \leq X \leq 0.12$, la fase a temperatura ambiente es tetragonal y pertenece a la forma $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ^[15]. En el primer intervalo de composición, se ha encontrado en análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) (Figura 3.5)^[15] que en el calentamiento existen dos transiciones de fase para $X < 0.03$ y sólo una para el intervalo $0.03 < X < 0.06$. En el enfriamiento se muestra que cuando $X < 0.05$ existe un marcado efecto de histéresis en las transiciones $\gamma \rightarrow \beta$ y $\beta \rightarrow \alpha$. Sin embargo, cuando $X = 0.06$, la transición $\beta \rightarrow \alpha$ ya no existe en el mismo intervalo de temperatura que en el calentamiento, y se obtiene una fase metaestable β a temperatura ambiente.

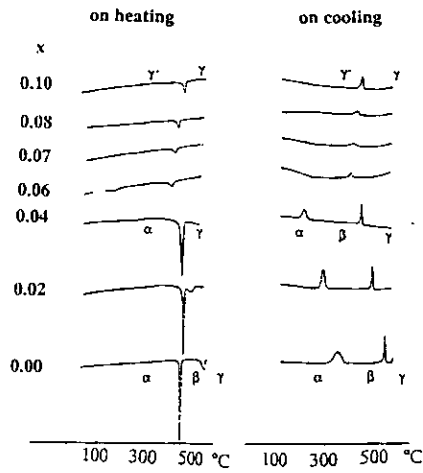


Figura 3.5 Mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en el calentamiento y enfriamiento para el $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{(11-3x)}$, en el intervalo de composición $0 \leq x \leq 0.10$.

Ion	Cantidad mínima de x para estabilizar*	Referencia
Nb ⁵⁺	0.10	10
Ta ⁵⁺	0.10	10
Ti ⁴⁺	0.10	10,13
Ge ⁴⁺	fase α	13
Zr ⁴⁺	0.10	10
Al ³⁺	0.10	10
Al ³⁺	fase α	13
In ³⁺	0.10	10
Ni ²⁺	0.10	10,15
Cu ²⁺	0.07	10,15
Co ²⁺	0.10	27
Zn ²⁺	0.10	13
Mg ²⁺	0.07	10
Li ⁺	0.10	13
Cu ²⁺ /Ni ²⁺	0.05/0.05	14
Cu ²⁺ /Zn ²⁺	0.05/0.05	14
Ni ²⁺ /Zn ²⁺	0.05/0.05	14
Mo ⁶⁺ /Cu ²⁺	0.05/0.05	14
Cu ²⁺ /Pb ²⁺	0.10/0.03	14
Cu ²⁺ /Pb ²⁺	0.125/0.03	14

* x se define en la fórmula $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-3x}$

Tabla 3.1 Cationes en solución sólida que estabilizan la fase γ de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

En la Figura 3.6^[15] se presenta la evolución térmica de la conductividad para un cristal de $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$, con $X=0.06$, a lo largo del eje c (σ_{\perp}) y paralela al plano ab (σ_{\parallel}). Las transiciones de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ y $\gamma \rightarrow \beta$, indican un cambio repentino en la conducción y en la energía de activación. Las energías de activación son del mismo orden de magnitud en el intervalo de bajas temperaturas, en la fase α en el calentamiento ($E_a=0.55$ eV) y en la fase metaestable β en el enfriamiento ($E_a=0.60$ eV), pero la conductividad de esta última es 10 veces mayor a cualquier temperatura. A altas temperaturas, en la fase γ , las pendientes de las curvas de conductividad son totalmente diferentes en el calentamiento ($E_a=0.63$ eV) y en el enfriamiento ($E_a=0.37$ eV). También se observa un comportamiento altamente anisotrópico en la conductividad tanto para esta composición como para cualquier otra, σ_{\parallel} es dos ordenes de magnitud mayor que σ_{\perp} , por lo que estos compuestos pueden considerarse como conductores bidimensionales^[21].

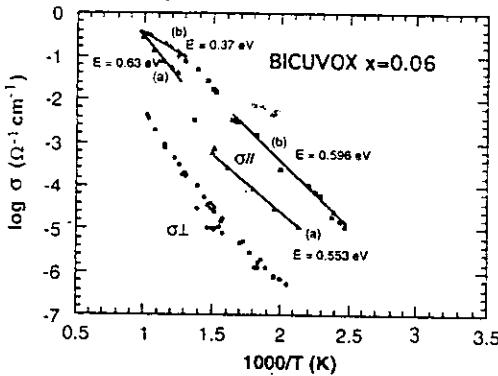


Figura 3.6 Conductividad iónica de un cristal de $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$ ($X=0.06$), a lo largo del eje c (Cu_{\perp}), y paralela al plano ab (Cu_{\parallel}). (a) en el calentamiento, (b) en el enfriamiento.

Como ya se mencionó anteriormente, en el segundo intervalo de composición, $0.07 < X < 0.12$, el compuesto adquiere una estructura tetraédrica tipo γ' (llamada γ' en la Figura 3.5) a temperatura ambiente. En la Figura 3.7^[15] aparecen las mediciones de conductividad paralelas al plano ab ($\sigma_{||}$), y se observa que en el intervalo de bajas temperaturas, la energía de activación decrece cuando la temperatura se incrementa de 25 °C a 510 °C; por lo que, para altas temperaturas, la energía de activación permanece constante con un comportamiento de conducción clásico. Por debajo de los 510 °C, los iones conductores de oxígeno del compuesto en solución sólida, forman una estructura parcialmente ordenada. El incrementar la temperatura induce a un desorden progresivo que disminuye las longitudes de cohesión, reduce el orden y a su vez disminuye la energía de activación. Por arriba de los 510 °C, los iones conductores de oxígeno están completamente desordenados y el mecanismo de conducción sigue la ley de Arrhenius. En el intervalo de altas temperaturas, por arriba de las transiciones orden-desorden, los compuestos en solución sólida pertenecen a la fase γ isotópica a la fase pura γ , tal y como se corrobora en el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) de la Figura 3.5.

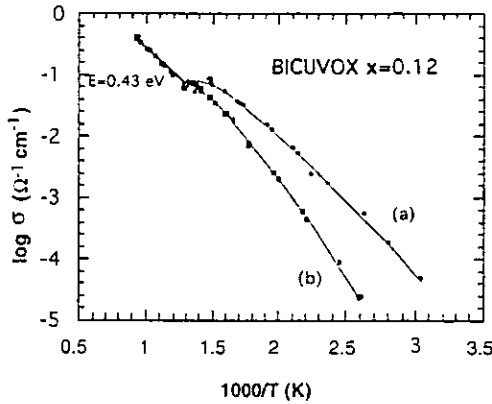


Figura 3.7 Conductividad iónica de un cristal de $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$ ($X=0.12$), a lo largo del plano ab .

La habilidad de retener la fase tipo γ a temperatura ambiente, le ha permitido emerger a esta serie de materiales como el mejor material conductor de iones oxígeno por debajo de los 400 °C. Este comportamiento se observa con claridad en la Figura 3.8^[3], en donde se compara la conductividad del sistema $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$ ($X=0.12$ y $X=0.10$) con la de conductores de iones oxígeno basados en zirconia, cerio y bismuto. Aunque los otros sistemas son comparables con el $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$ ($X=0.12$ y $X=0.10$) a 1000 K, es claro que en el intervalo de bajas temperaturas el BICUVOX alcanza una mejoría indudable en cuanto a conductividad se refiere.

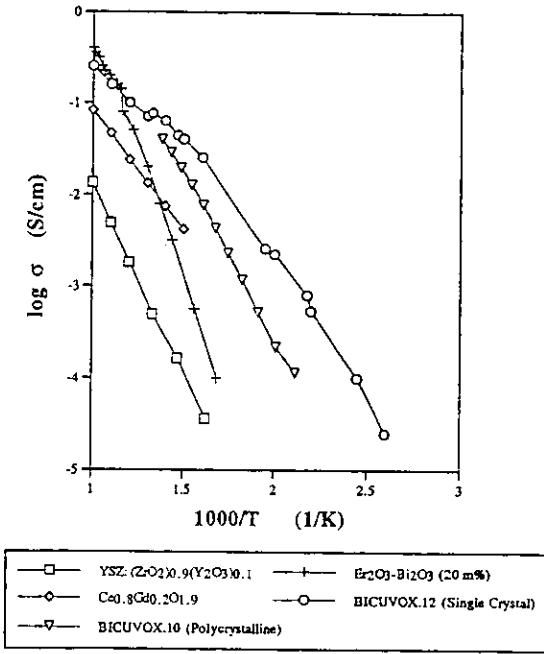


Figura 3.8 Comparación de las gráficas de Arrhenius para diferentes conductores iónicos.

Como se señaló previamente, para asegurar una completa estabilización de la fase γ es necesario agregar al menos un 7 % en mol de cobre ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$, ($X=0.07$)). Sin embargo, se ha encontrado que la composición $X=0.1$ ($\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-X)}\text{Cu}_{2X}\text{O}_{(11-3X)}$) posee una conductividad óptima^[9-10], y la estructura es similar al vanadato de bismuto y consiste de capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intercaladas en hojas tipo perovskita de $(\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35})^{2-}$. Otras composiciones de BIMEVOX que exhiben valores de conductividad comparables son aquellos en donde el V^{5+} se sustituye por Ti^{4+} o Ni^{2+} ^[13-15]. También hay artículos en los que

se menciona que la doble sustitución de Pb^{2+} por Bi^{3+} , y Nb^{5+} por V^{5+} , produce un material con una alta conductividad^[10].

Este comportamiento es muy distinto al observado en conductores de iones oxígeno tradicionalmente basados en compuestos con estructura tipo fluorita. Es probable que el transporte ocurra en la capa deficiente de oxígeno $V_2O_{3.5}[\]_{0.5}$, y que todas los sitios vacantes de oxígeno se localizan en esta capa^[11].

Los iones Cu^{2+} que se introducen en la estructura, estarán coordinados por cuatro átomos de oxígeno coplanares, dejando los sitios vacantes facilitándole así al oxígeno transportarse entre los sitios en el ápice del oxígeno en el plano perpendicular el eje C^{100} , tal y como lo ilustra la Figura 3.9.

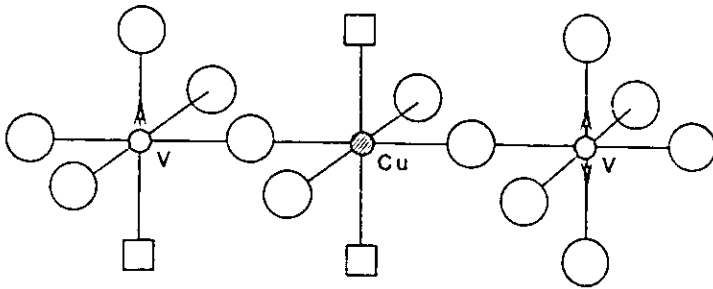
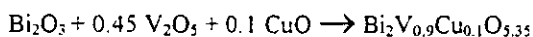


Figura 3.9 Desplazamiento propuesto de los iones V^{5+} en el $Bi_4V_{2(1-x)}Cu_{2x}O_{11-3x}$; □ vacancia de oxígeno.

CAPITULO IV
PARTE EXPERIMENTAL**4.A. Síntesis.****4.A.1 Procedimiento**

El $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ se preparó vía estado sólido, de acuerdo a la siguiente reacción:



Mezclando 1.0 mol de Bi_2O_3 , 0.45 moles de V_2O_5 y 0.1 moles de CuO . La mezcla de estos óxidos se dispersó en metanol y se molió empleando un molino de bolas con zirconia durante 20 horas, todo esto para obtener una mezcla homogénea y facilitar la reacción de los óxidos; después la mezcla resultante se secó, y para romper con cualquier conglomerado se molió de nuevo, pero esta vez empleando un mortero de mano. Posteriormente se calcinaron los óxidos a 800 °C durante 8 horas en un crisol de alúmina. Para asegurar que la reacción se hubiera completado, los polvos se molieron de nuevo y se calcinaron por segunda ocasión a 800 °C durante 4 horas más. El $\text{BiCuVO}_{x,10}$ obtenido se molió en metanol durante 24 horas para alcanzar así un tamaño de partícula fino, y como consecuencia, una adecuada

distribución del tamaño de la misma. Finalmente los polvos fueron secados y cernidos en un tamiz de 400 μm para su subsecuente sinterización.

Se pesaron 0.75 g de $\text{BiCuVO}_{x,10}$ para someterlos a una presión uniaxial de 5000 psia en una prensa de acción mecánica. Las dimensiones de las pastillas eran de aproximadamente 13 mm de diámetro y 1.2 mm de grosor. Posteriormente las pastillas se colocaron en una charola de alúmina para ser sinterizadas. Para determinar las condiciones óptimas de sinterización requeridas para producir cerámicas altamente densas, se emplearon diferentes condiciones de sinterización (tiempo y temperatura). Las temperaturas de sinterización variaron desde 775 a 800 °C, y los tiempos de sinterización de un minuto a 20 horas. Dichos intervalos de tiempo y temperatura fueron elegidos para obtener muestras con distintas densidades, e investigar el efecto densidad/porosidad en la conductividad del material. Las muestras se calentaron y enfriaron a una velocidad de 5 °C/min y todas las calcinaciones se realizaron en aire.

En la Figura 4.1 se presenta un diagrama de flujo esquematizando la síntesis vía estado sólido del $\text{BiCuVO}_{x,10}$.

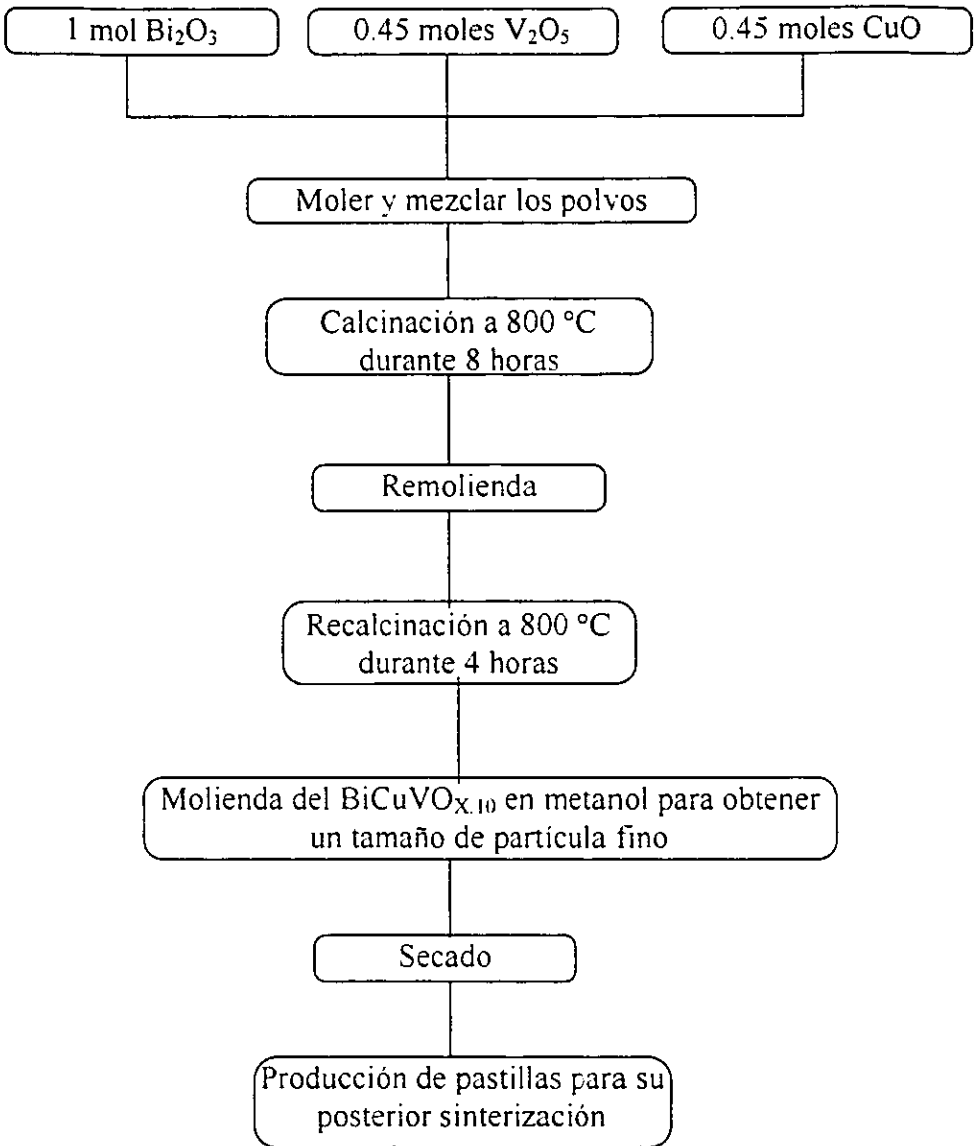


Figura 4.1 Diagrama de flujo de la síntesis del $\text{BiCuVO}_{x,10}$ vía estado sólido.

4.A.2 Resultados de la síntesis.

El análisis de la fase se realizó por difracción de rayos-X por el método de polvos. Para ello se empleó un difractómetro Philips PW1710 con radiación $\text{Cu K}\alpha$. Las mediciones fueron de 20° a 80° (2θ) a una velocidad de $1.2^\circ/\text{min}$. El análisis de fases se realizó únicamente con los polvos que no fueron sinterizados.

En la Figura 4.2 se presenta el patrón de difracción de rayos X del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ en solución sólida con cobre ($\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$), y obtenido por reacción en estado sólido. Se encontró que los polvos obtenidos por esta técnica presentan simetría tetragonal, se encuentra dentro del grupo espacial $I4/mmm$, y corresponden a la fase pura del $\text{BiCuVO}_{x,10}$, cuyos máximos de difracción corresponden a los reportados por otros investigadores ^[9]. El patrón también indica que no hay máximos adicionales a los esperados para la fase y del $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

Para el análisis de tamaño de partícula se empleó un equipo Sedigraph modelo P745. La molienda de los polvos de $\text{BiCuVO}_{x,10}$ sintetizados produjo una distribución bimodal del tamaño de partícula, con un máximo primario en $3\mu\text{m}$, y un máximo secundario en $0.5\mu\text{m}$. 80% de los polvos tienen un tamaño menor a $5\mu\text{m}$, mientras que el 20% restante presenta un tamaño menor a $1\mu\text{m}$. Ver Figura 4.3.

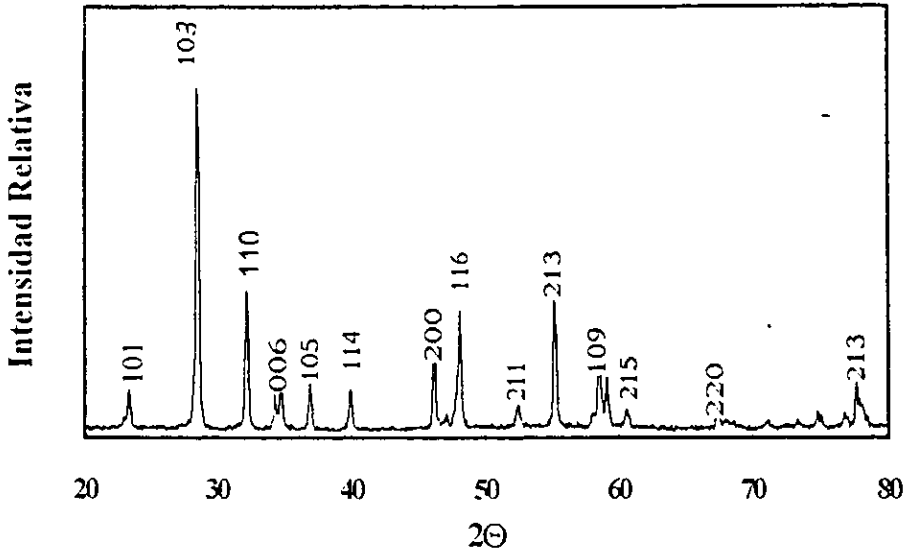


Figura 4.2 Patrón de Difracción de Rayos X del $\text{BiCuVO}_{x.10}$

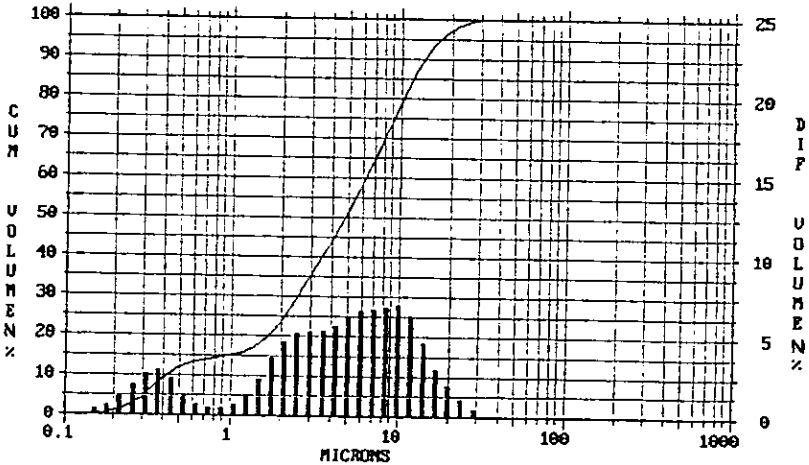


Figura 4.3 Gráfica de distribución del tamaño de partícula del $\text{BiCuVO}_{x.10}$

4.B. Estabilidad térmica

4.B.1 Procedimiento

Para determinar la estabilidad térmica del $\text{BiCuVO}_{x,10}$, se empleó el Análisis Termogravimétrico (ATG), y Análisis Térmico Diferencial (ATD), empleando para ello un equipo TA Instruments TGA 2950, y TA Instruments DSC2910 respectivamente. Para ambos análisis se colocaron aproximadamente 70 mg de muestra en un portamuestras y se empleó un intervalo de temperatura de 23 °C a 650 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. A través del horno se hizo pasar aire con un flujo de 25 ml/min.

4.B.2 Resultados de la estabilidad térmica.

4.B.2.1 Análisis termogravimétrico:

En la curva de la Figura 4.4 se muestra el comportamiento térmico del $\text{BiCuVO}_{x,10}$ sintetizado. Los resultados del análisis termogravimétrico indican que el material perdió aproximadamente un 0.25% en peso al ser calentado hasta los 500 °C; por arriba de dicha temperatura no ocurre pérdida alguna en peso, con lo que se puede considerar que la cantidad perdida es despreciable y que el $\text{BiCuVO}_{x,10}$ obtenido es estable. El material tampoco absorbe humedad y su estequiometría no cambia con el calentamiento.

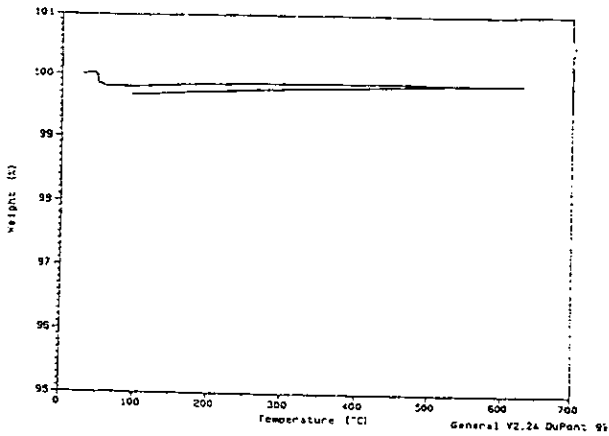


Figura 4.4 Análisis Termogravimétrico de los polvos de $\text{BiCuVO}_{x.10}$

4.B.2.2 Análisis térmico diferencial:

En la figura 4.5 se presenta la curva obtenida del análisis térmico diferencial; en ella se observa un pico endotérmico durante el calentamiento entre los 475 y 510 °C, y un pico exotérmico en el enfriamiento en el intervalo de temperatura de 450 a 435 °C. Los picos mencionados representan una transición orden-desorden, $\gamma' \rightarrow \gamma$, de los iones oxígeno dentro de la estructura del $\text{BiCuVO}_{x.10}$. Además de hacerse evidente un ligero efecto de histéresis.

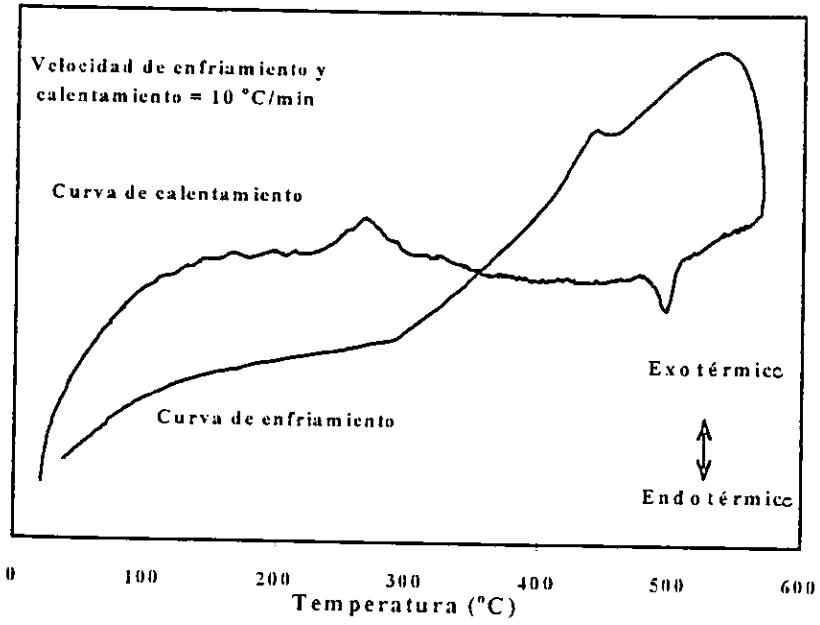


Figura 4.5. Análisis Térmico Diferencial de polvos de BiCuVO_{x10}, calentados a una velocidad de 10 °C/min. en aire.

4.C Análisis microestructural.

4.C.1 Procedimiento

Para estudiar la microestructura del $\text{BiCuVO}_{x,10}$, las muestras se pulieron empleando primeramente papel de SiC (600 Grit), y después discos de rayón sintético con suspensiones de alúmina de $5\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$ respectivamente. Para mejorar la frontera de grano del material, a las muestras se les aplicó un tratamiento térmico a $650\ ^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Finalmente, las pastillas fueron examinadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) empleando para ello un microscopio de barrido Cambridge modelo 250.

4.C.2 Resultados del análisis microestructural.

En la Figura 4.6 aparece una micrografía correspondientes a la muestra más densa. A primera vista pareciera que el material es más poroso en comparación con el 96% de densidad teórica que en realidad tiene la muestra. Sin embargo, el defecto que se señala con la flecha no es poro, sino material que se removió de la superficie durante el pulido de las muestras, provocando con esto el agujero que aparece en las micrografía.

Dicho efecto es común al pulir óxidos cerámicos empleando discos con un tamaño de partícula muy pequeña¹¹⁸¹. Por otro lado, el $\text{BiCuVO}_{x,10}$ es un material relativamente suave, con una dureza de $400\text{-}500\ \text{KG}/\text{mm}^2$, si se compara con los $1000\ \text{KG}/\text{mm}^2$ de la $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹¹⁹¹

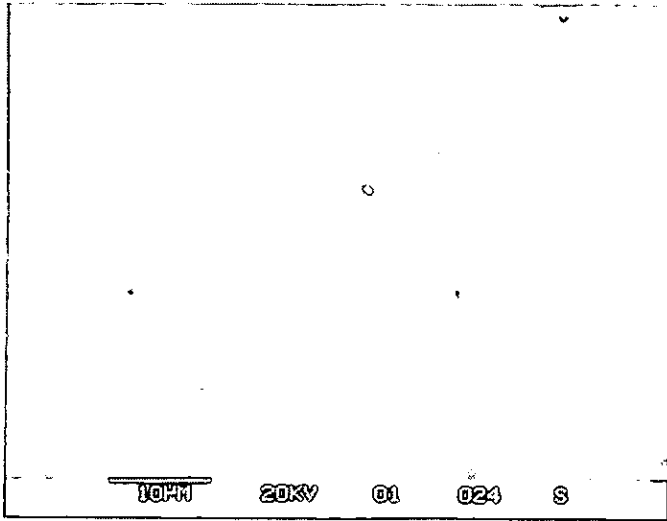


Figura 4.6 Micrografía Electrónica de Barrido de una muestra altamente densa de $\text{BiCuVO}_{x.10}$

4.D Mediciones de densidad.

4.D.1 Procedimiento

Las densidad de las muestras sinterizadas fueron medidas por el Método de Arquímedes, utilizando 2-metil 1-propanol.

Método de Arquímedes:

1. Secar las muestras en un horno a 70 °C durante un periodo de 3 a 6 horas.
2. Obtener el "peso seco" de la muestra sinterizada, empleando una balanza analítica.
3. Sumergir la pieza cerámica seca en alcohol en ebullición y dejarla durante 3 horas.
4. Después de dicho periodo, se obtiene el "peso húmedo" de la pieza cerámica, para posteriormente obtener el peso de la muestra sumergida en alcohol.

Ecuación de Arquímedes para el cálculo de densidad relativa por inmersión:

$$\rho/\rho_A = D/(W-I)$$

donde:

ρ = densidad de la muestra.

ρ_A = densidad del líquido en el el que se sumerge la muestra.

D = Peso seco de la muestra.

W = Peso húmedo de la muestra.

I = Peso de la muestra en inmersión.

4.D.2 Resultados de las mediciones de densidad.

La densidad del $\text{BiCuVO}_{x,10}$ se investigó como función de la temperatura y tiempo de sinterización. Las características de densificación de dichas variables se resumen en la tabla 4.1.

Muestra #	Condiciones de Sinterización		Densidad (g/cm^3)	% Densidad Teórica
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min.)		
1	775	1	6.75	85.9
5	775	600	7.35	93.7
6	775	1200	7.23	92.1
7	800	1	6.90	87.9
8	800	30	7.30	92.9
9	800	60	7.51	95.6
11	800	600	7.64	97.3
12	800	1200	7.60	96.8

Tabla 4.1 Resumen de las condiciones de sinterización y densidad de las muestras de $\text{BiCuVO}_{x,10}$

Los valores de densidad relativa están basados en la densidad teórica de la celda unidad, 7.84 g/cm^3 , dicho valor fue calculado a partir de los parámetros de red de la estructura del $\text{BiCuVO}_{x,10}$ ($a=3.907 \text{ \AA}$, $b=15.410 \text{ \AA}$, $c=15.410 \text{ \AA}$), así como de su peso molecular (555.76 g/mol). De la Figura 4.7 se observa que se pueden obtener fácilmente cerámicas con una densidad mayor del 95%. El intervalo de temperaturas que se empleó es flexible y se pueden

IV. PARTE EXPERIMENTAL

obtener materiales con densidades que oscilan entre 6.75 y 7.64 g/cm³. La muestra menos densa fue aquella que se sinterizó a 775 °C durante un minuto, mientras que la muestra sinterizada a 800 °C durante 10 horas, es la que exhibe la densidad más alta.

Las condiciones óptimas de sinterización se alcanzan a los 800 °C durante un periodo de 10 a 20 horas, de las cuales se obtienen cerámicas 97 y 96% densas respectivamente. A los 800 °C se pueden obtener cerámicas con una densidad relativamente alta tan solo una hora después de haber iniciado la sinterización.

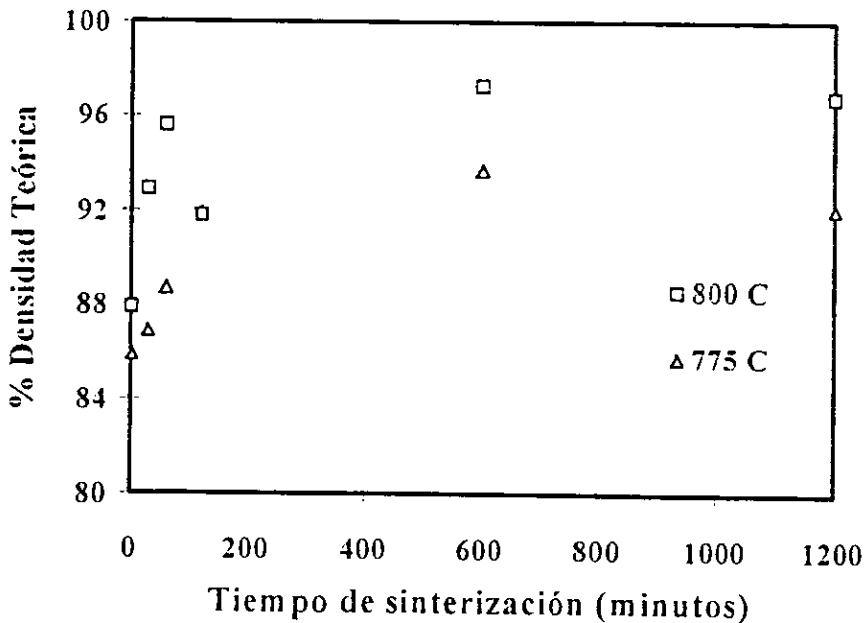


Figura 4.7 Efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en la densidad de las cerámicas de BiCuVO_{x,10}

En la Figura 4.8 se describen los efectos del tiempo y temperatura de sinterización en el tamaño promedio de partícula. El efectuar la sinterización a altas temperaturas, 800 °C, conlleva un ligero incremento en el tamaño promedio de partícula del material; pero este efecto en el crecimiento de los granos, parece ser mínimo al incrementar el tiempo de sinterización.

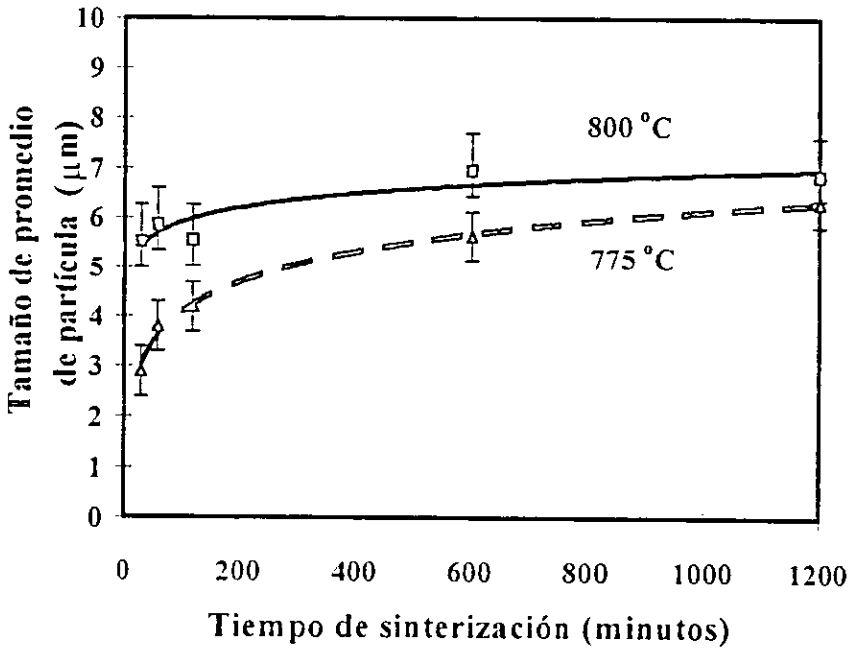


Figura 4.8 Efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en el tamaño de partícula promedio del $\text{BiCuVO}_{x.10}$.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Estudios de microscopía electrónica de barrido indican que las muestra más densas tienen un tamaño promedio de partícula en el intervalo de 6 a 8 μm ; mientras que las de densidad media van de 5 a 6 μm , y las menos densas oscilan entre 2.5 y 3.5 μm .^[31]

4.E Caracterización eléctrica.

4.E.1 Procedimiento

Las pastillas, previamente sinterizadas, fueron cortadas en forma de paralelepípedos, empleando para ello una sierra de diamante enfriada con agua. Las dimensiones de las barras eran de $1.6 \times 2.2 \times 9 \text{ mm}^3$, aproximadamente. Se marcaron cuatro electrodos de oro en el material, 2 sobre una de las caras y los 2 restantes sobre cada una de las secciones transversales del paralelepípedo. A los electrodos se les pegaron alambres de oro, con pasta de oro; se prefiere emplear oro como electrodo ya que éste actúa como electrodo bloqueador (el término bloqueador describe el grado en que los iones móviles en el electrolito pueden penetrar el material del electrodo.). Para este tipo de mediciones se diseñó especialmente un portamuestras, sobre el cual se montó la barra de $\text{BiCuVO}_{x.10}$, tal y como se ilustra en la Figura 4.9.

Las mediciones de conductividad se realizaron empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Compleja, utilizando el método de corriente alterna en cuatro puntos (Four Probe a.c. Technique). Las mediciones de conductividad iónica se pueden separar en dos categorías:

- 1) Se realizaron mediciones de impedancia en intervalos de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el enfriamiento de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, para establecer la relación que guarda la conductividad de la muestra con la temperatura. Las muestras fueron estabilizadas durante 10 minutos antes de realizar cada medición. (Figura 4.10).

2) Se mantuvieron varias muestras a 450 °C y 500 °C respectivamente durante un periodo de 250 horas, para investigar si existe degradación de la conductividad con respecto al tiempo a temperatura constante. Las mediciones fueron tomadas cada 24 horas.

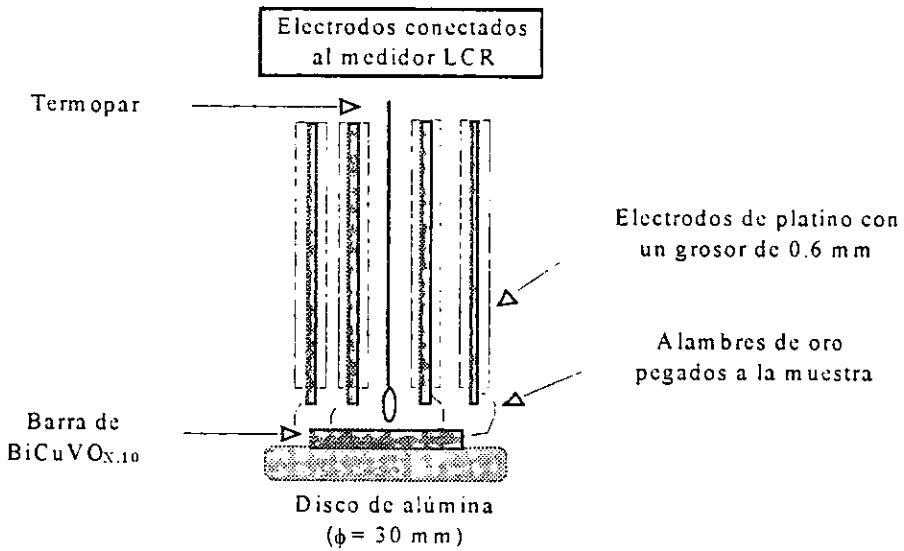


Figura 4.9 Esquema del portamuestras empleado para las mediciones de Impedancia Compleja.

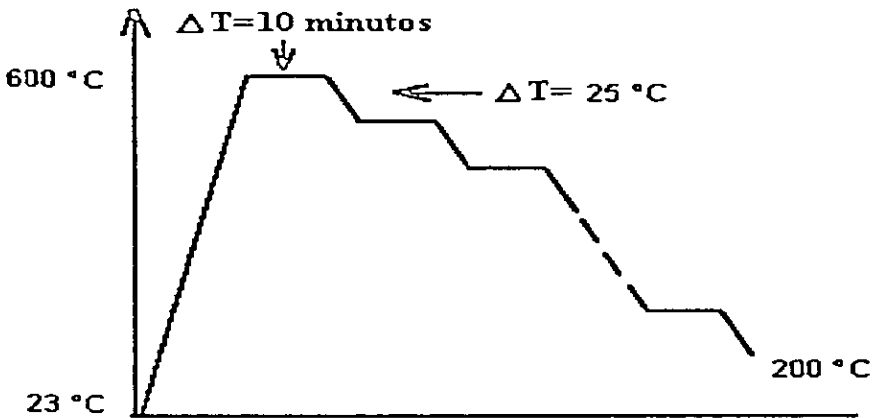


Figura 4.10 Mediciones de Impedancia durante el enfriamiento de la muestra de 600 a 200 °C

Para realizar estas mediciones se empleó un medidor LCR Hewlett Packard modelo 4284 con una amplitud de la señal de corriente de 0.1 Vrms, sobre un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 1 MHz, con 10 puntos por década de frecuencia; así como un horno vertical Fisher modelo 260F, y un controlador de temperatura Omega modelo 6070A. El esquema del montaje del equipo se presenta en la Figura 4.11. La técnica de los cuatro puntos usa dos electrodos en las secciones transversales de la muestra, y dos sobre la cara de la misma. En los electrodos de los extremos se aplica una corriente conocida basada en el voltaje de salida del generador de señal, y de un resistor de referencia en serie con la muestra. Los dos electrodos de la cara actúan como sondas de voltaje, las cuales miden la caída de voltaje a lo largo de la parte media de la muestra y, se asume que, las líneas del campo eléctrico en el interior de la muestra son paralelas a la superficie, y que la medición

de la caída de voltaje en la superficie de la muestra es comparable a la caída de voltaje en el interior de la misma.

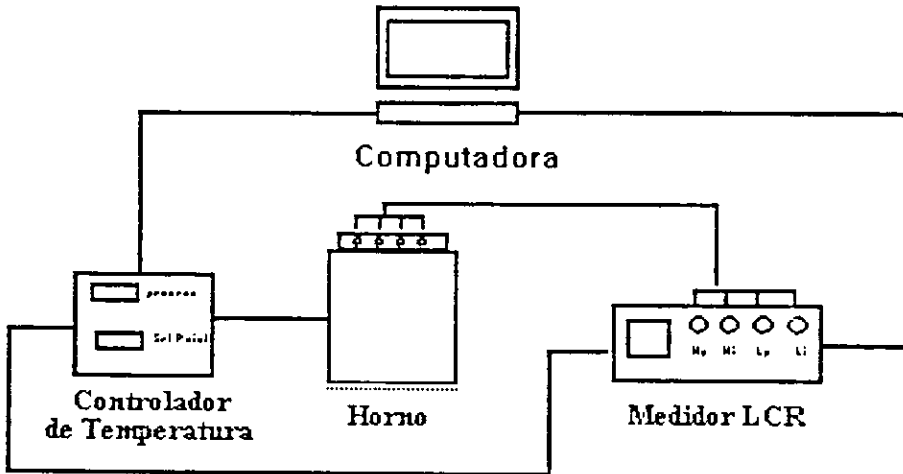


Figura 4.11 Diagrama esquemático del montaje del equipo para las mediciones de conductividad

Cuando se traza en una gráfica la componente imaginaria de la impedancia (Z'') contra la componente real de la misma (Z'), se obtiene para un óxido cerámico, el espectro de impedancia compleja, mejor conocido como gráfica de Nyquist. En la Figura 4.12 se presenta el espectro ideal de un óxido cerámico con electrodos parcialmente bloqueadores. El espectro consiste de tres semicírculos los cuales pueden ser titulados por debajo del eje real con diferentes cantidades; el número de semicírculos depende de la temperatura e intervalo de frecuencias que se empleen. Para los óxidos cerámicos el semicírculo de baja

frecuencia corresponde a la dispersión de los electrodos, el de frecuencia intermedia se asocia con la frontera de grano, y el semicirculo de alta frecuencia corresponde a la contribución del grano. Las intersecciones con en el eje real de R_1 , R_2 , y R_3 en la Figura 4.12 se correlacionan de la siguiente forma:

$$R_1=R_b, \quad R_2= R_b +R_{gb}, \quad R_3=R_2 +R_c$$

En donde la resistencia total R_2 incluye la contribución del grano y la frontera de grano ($R_1=R_g+R_{gb}$). El valor extrapolado de la conductividad se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$\sigma =c / (R_1 *A)$$

donde:

σ = conductividad (S/cm) ($S = 1/\Omega$)

c = distancia entre los electrodos de la cara (ver Figura 4.9) (cm)

A = área de la sección transversal de los electrodos, $a*b$ (cm²)

R_1 = resistencia Ω

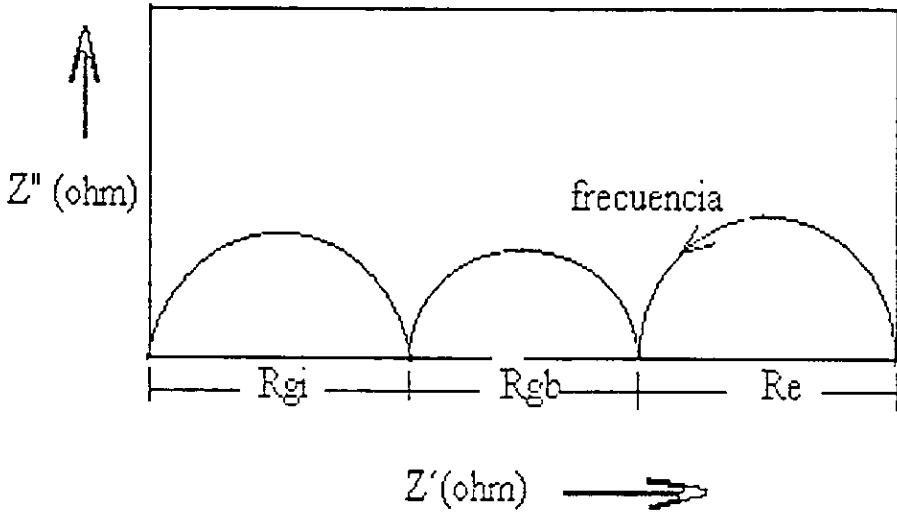


Figura 4.12 Diagrama ideal de Espectroscopia de Impedancia Compleja para un electrolito sólido.

4.E.2 Resultados:

4.E.2.1 Dependencia de la conductividad respecto a la temperatura y densidad.

En la Figura 4.13 aparece una gráfica típica de Nyquist para el $\text{BiCuVO}_{x,10}$, tomada a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lo que se muestra es un arco en forma de semicírculo parcialmente resuelto entre 1 MHz y 6 kHz . A bajas frecuencias, la curva semicircular se transforma en un diminuto y no muy definido semicírculo. El arco más grande está asociado con las propiedades de grano y la frontera de grano del electrolito, mientras que el arco pequeño corresponde a un fenómeno de polarización del electrodo^[20]. En la Figura 4.14 se presenta la dependencia de la conductividad de la muestra más densa, respecto a la temperatura (gráfica de Arrhenius). Tal y como se esperaba, la conductividad se incrementa con la temperatura. Sin embargo, la gráfica se compone de dos líneas rectas las cuales presentan un ligero cambio en la pendiente, o lo que es lo mismo, en la energía de activación, a los $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente.

A temperaturas mayores de los $475\text{ }^{\circ}\text{C}$, en la primera línea recta la energía de activación es de 0.52 eV , mientras que por debajo de los $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ la energía de activación, o pendiente, del segundo segmento se incrementa a 0.599 eV . Este tipo de fenómeno ya ha sido observado en otros conductores iónicos^[24], así como en distintos sistemas de $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{(11-3x)}$, donde se ha informado acerca del cambio de pendiente en muestras policristalinas ocurre a 467 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[26,19]

IV. PARTE EXPERIMENTAL

La causa del cambio en la pendiente en la gráfica de Arrhenius es probable que provenga de un rearrreglo estructural, ya sea en el calentamiento o en el enfriamiento; que es dependiente de la composición de cobre; cuando $X \leq 0.06$, la fase estable a temperatura ambiente es la ortorrómbica, y cuando $0.07 \leq X \leq 0.12$, es tetragonal. Para este caso en el que la composición del cobre es de $X=0.10$, la variación en la pendiente se puede asociar con los picos observados en el análisis térmico diferencial de la Figura 4.5, en el que se señala que ocurre una transformación $\gamma \rightarrow \gamma'$, durante el enfriamiento en el intervalo de temperatura de 450-473 °C; dicha transformación no es una transformación de fase, sino una transición orden-desorden en el arreglo de los iones O^{2-} en la estructura del material.

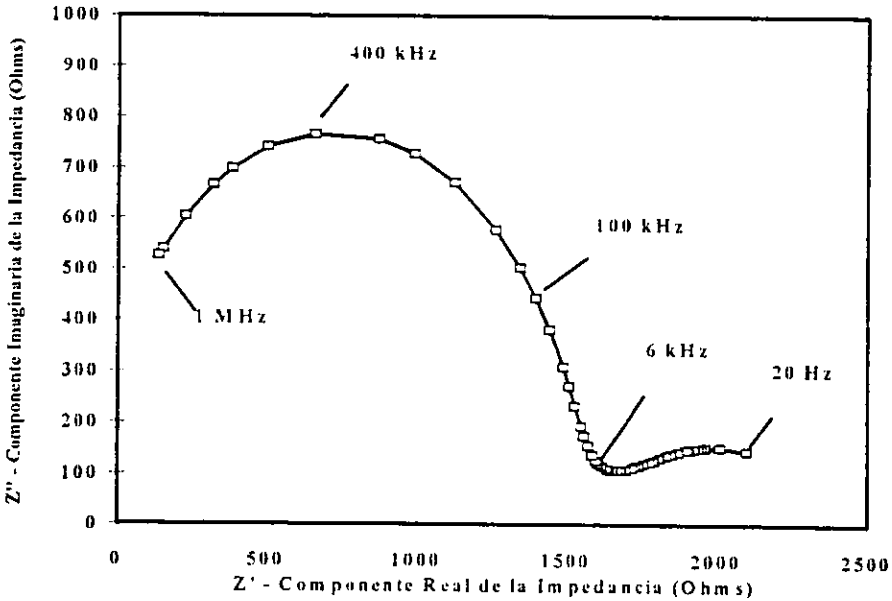


Figura 4.13 Gráfica típica de Nyquist para el $\text{BiCuVO}_{x.10}$ a 450 °C.

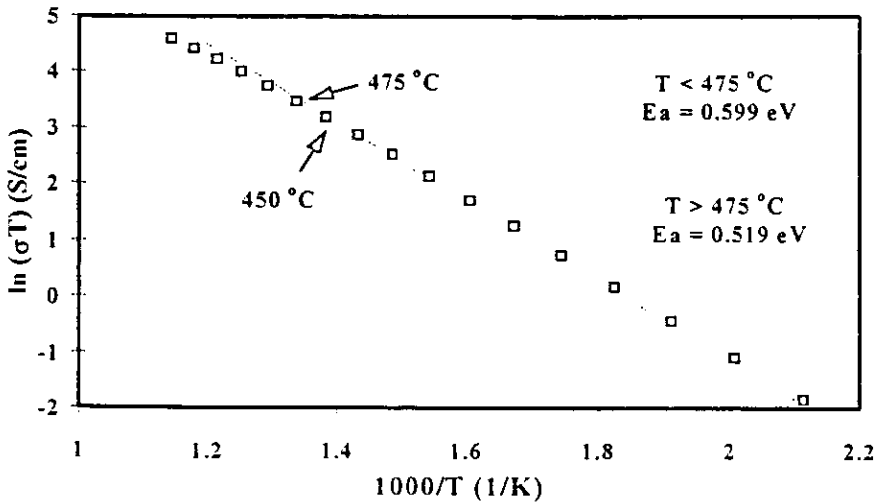


Figura 4.14 Gráfica de Arrhenius para la muestra más densa de $\text{BiCuVO}_{x,10}$

La influencia de la densidad en la conductividad iónica del $\text{BiCuVO}_{x,10}$ se describe en la Figura 4.15. Las muestras fueron elegidas a propósito para ilustrar el efecto mencionado. La muestra #1 fue sinterizada a 775°C durante 1 minuto y la muestra #11 se sinterizó a 800°C durante 10 horas. Se aprecia que por arriba de los 475°C el comportamiento de ambas muestras es virtualmente el mismo. Sin embargo, por debajo de los 475°C , la muestra menos densa (85.9%) presenta una ligera disminución en la conductividad y un incremento en la energía de activación (0.632 eV), en comparación con la muestra más densa, 97.3%, (0.590 eV). La conductividad a temperaturas que exceden los 475°C prácticamente no depende de las condiciones de sinterización, pero por otro lado, las condiciones de sinterización tienen cierta relevancia a bajas temperaturas.

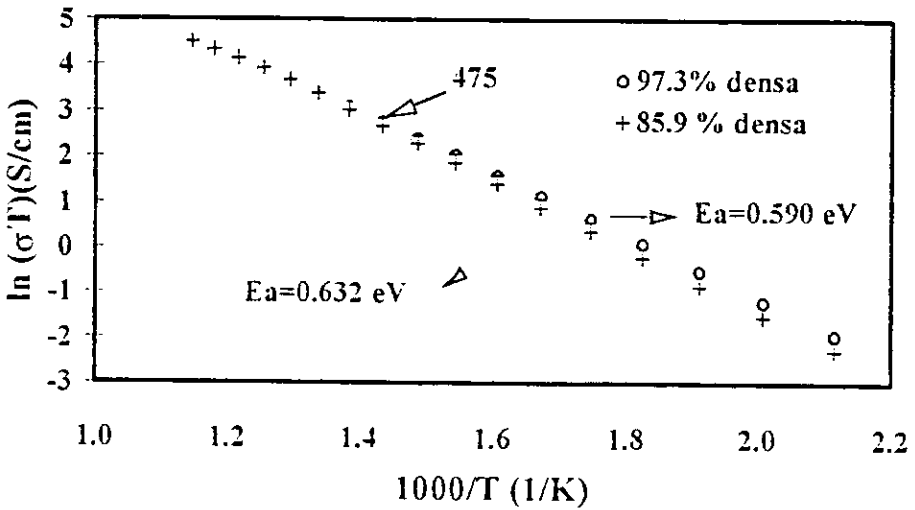


Figura 4.15 Gráficas de Arrhenius superimpuestas para la muestra más y menos densa de $\text{BiCuVO}_{x.10}$

En la Tabla 4.2 aparecen desglosadas las energías de activación y conductividades de todas las muestras estudiadas a diferentes temperaturas. Los valores de conductividad a 600, 400 y 200 °C, tienen en su gran mayoría el mismo orden de magnitud, 1.1×10^{-1} , 1.6×10^{-2} y 3×10^{-4} (S/cm), respectivamente. Por encima de los 500 °C, la energía de activación de todas las muestras, es ligeramente menor que por debajo de los 400 °C.

Muestra #	% Densidad Teórica	Conductividad (S/cm)			Ea (eV)	
		600 °C	400 °C	200 °C	>500 °C	<400 °C
1	85.9	0.105	0.0146	0.0022	0.475	0.632
5	93.7	0.100	0.0168	0.0003	0.464	0.615
6	92.1	0.113	0.0196	0.0007	0.473	0.528
7	87.9	0.092	0.0146	0.0003	0.474	0.593
8	92.9	0.017	0.0170	0.0002	0.555	0.695
9	95.6	0.111	0.0193	0.0004	0.456	0.575
11	97.3	0.086	0.0161	0.0003	0.510	0.510
12	96.8	0.113	0.0187	0.0003	0.519	0.599

Tabla 4.2 Conductividades a temperaturas alta, media y baja del $\text{BiCuVO}_{x,10}$, y energías de activación temperaturas alta y media.

4.E.2.2 Resultados de conductividad como función del tiempo:

La variación de la conductividad con respecto al tiempo y a la temperatura se describe en la Figura 4.16. Las mediciones se realizaron empleando las muestras más densas (aquellas que fueron sinterizadas a 800 °C durante 20 horas) y se eligieron temperaturas por arriba y por abajo de la transición orden-desorden. A 500 °C la muestra exhibe una pequeña reducción en conductividad a lo largo de un periodo de 236 horas, mientras que a 450 °C lo que se observa es un ligero incremento en la conductividad durante el mismo lapso de tiempo. Sin embargo, estos cambios no son suficientemente notables como para dar una conclusión definitiva respecto a las dependencia de la conductividad con respecto al tiempo del $\text{BiCuVO}_{x,10}$. Para la muestra mantenida a 450 °C, las gráficas de Nyquist superimpuestas para varios intervalos de tiempo (Figura 4.17), revelan ligeras variaciones después de un calentamiento prolongado. Lo más notable es el desplazamiento hacia la izquierda del espectro al incrementar el tiempo: lo que esto indica es un decremento en la resistencia de la muestra y consecuentemente un incremento en la conductividad de la misma.

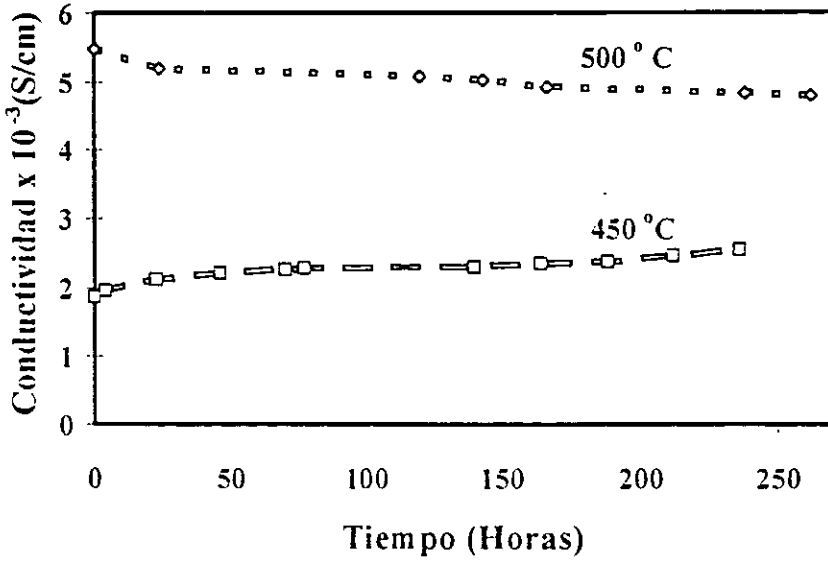
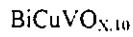


Figura 4.16 Variación de la conductividad respecto al tiempo para cerámicas de



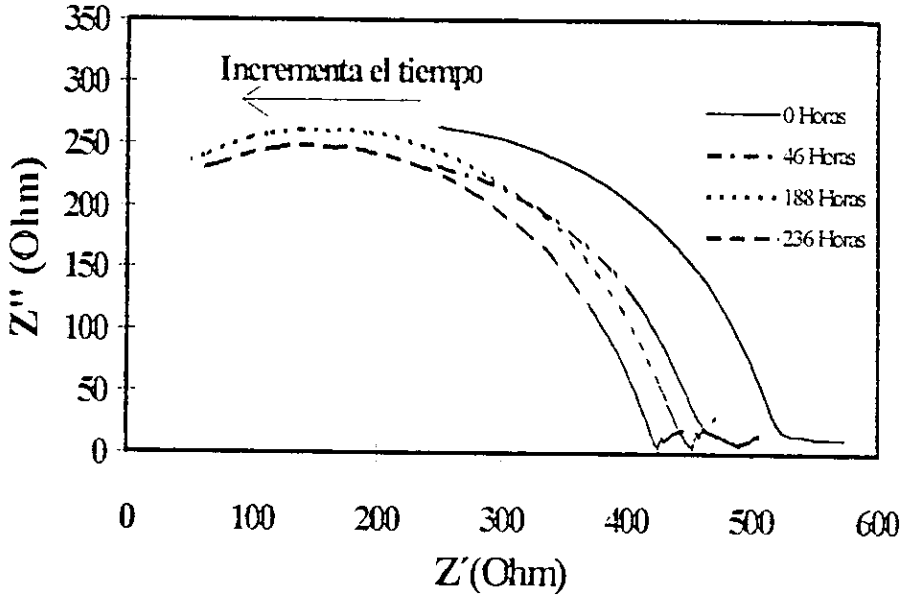


Figura 4.17 Gráficas de Nyquist superimpuestas (450 °C), tomadas a distintos intervalos de tiempo.

CAPITULO V
DISCUSION DE RESULTADOS.

El vanadato de bismuto en solución sólida con el ión Cu^{2+} , se ha establecido como un material potencial para dispositivos que requieran de altas conductividades iónicas a bajas temperaturas de operación. Sin embargo, ninguna de las composiciones del $\text{Bi}_x\text{V}_{2(1-x)}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{(11-3x)}$ se encuentran disponibles comercialmente por lo que los polvos se tuvieron que sintetizar. Para ello, el método estándar es por reacción en estado sólido de los óxidos involucrados. Este método de síntesis ha sido estudiado a fondo para el $\text{BiCuVO}_{x,10}$, y los polvos producidos en este trabajo resultan ser completamente monofásicos; en contraste con los producidos por otros investigadores, los cuales contienen al Bi_2O_3 como segunda fase^[22].

Además, el $\text{BiCuVO}_{x,10}$ producido es estable ya que no exhibe una pérdida notable en peso, lo que también indica que es estable en aire, no absorbe humedad, y su estequiometría no cambia con el calentamiento.

El comportamiento de la sinterización de los polvos de $\text{BiCuVO}_{x,10}$ se evaluó a 775 y 800 °C dentro de intervalos de tiempo que variaron de 1 minuto a 20 horas. Los monolitos con densidades mayores al 95% de densidad teórica, se obtuvieron al ser sinterizados a 800 °C durante 10 a 20 horas. Por otro lado, las muestras sometidas a diferentes condiciones de tiempo y temperatura no presentan un tamaño exagerado de grano.

Las muestras sinterizadas bajo los distintos regímenes de tiempo y temperatura, exhiben un amplio intervalo de densidades, de 85% a 97% de densidad teórica, a pesar de la pequeña variación en el tamaño de grano.

Los valores de conductividad iónica, y energía de activación para las muestras más y menos densas, son virtualmente idénticas por arriba de los 450 °C. Sin embargo, la energía de activación para la conducción, es ligeramente menor para las muestras "mejor sinterizadas" por debajo de los 450 °C. Esto indica que el procedimiento de sinterización, y la subsecuente densidad de los monolitos, tienen un efecto terminal en la conductividad a bajas temperaturas de operación.

Las cerámicas de $\text{BiCuVO}_{x,10}$ exhiben altas conductividades iónicas a bajas temperaturas, 400 °C, con valores típicos de 2×10^{-2} S/cm. Las conductividades obtenidas concuerdan con la obtenidas hasta hoy por otros investigadores^[8]. También, se observa que la conductividad se divide en dos líneas rectas, las cuales se caracterizan por presentar un ligero cambio en la energía de activación alrededor de los 450-475 °C. Krok et al.^[23] observaron dicho cambio en el intervalo de temperatura de 486-506 °C, Reiselhuber et al.^[22] de 465-480 °C, y Dygas et al.^[11] de 452-477 °C. La variación en la energía de activación está relacionada, posiblemente, a una transición orden-desorden en el arreglo de los iones oxígeno dentro de la estructura del $\text{BiCuVO}_{x,10}$. El análisis térmico diferencial indica un pico endotérmico en el calentamiento dentro del intervalo de temperatura de 475 a 510 °C, y un pico exotérmico en el enfriamiento de 450 a 435 °C. La naturaleza exacta de este proceso

aún no se conoce, pero es de considerable importancia debido a los efectos de transición, cambios en energía de activación, y la conductividad por debajo de los 450 °C.

Estudios realizados por otros dos investigadores, indican que la conductividad del $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ se degrada con el tiempo a temperatura constante. Este fenómeno es de gran preocupación, ya que es esencial que estos materiales exhiban una estabilidad prolongada a las temperaturas deseadas de aplicación. En experimentos de conductividad realizados en monocristales a 395 °C en la dirección σ_1 (paralela a las hojas de perovskita, deficiente en oxígenos)^[21], se encontró que la conductividad decreció en un orden de magnitud en menos de 20 horas. La reducción en conductividad para muestras policristalinas observada por Dygas et al.^[11] fue menos dramática, de un orden de magnitud después de un tratamiento térmico a 425 °C durante 250 horas. En resumen, sus investigaciones indican una degradación importante de la conductividad respecto al tiempo de 402-432 °C en el calentamiento, y de 417-372 °C en el enfriamiento. En este trabajo los efectos de degradación de la conductividad respecto al tiempo, se realizaron a 450 y 500 °C. Se escogieron dichas temperaturas ya que se encuentran a 25 °C de ambos lados de la temperatura asociada con la transición orden-desorden, y se anticipaba que dicha transición pudiera ser la responsable de la reducción en conductividad observada por los otros investigadores. A 500 °C se obtuvo un ligero incremento de la conductividad, mientras que a 450 °C lo que se encontró fue un decremento en la misma; ambas mediciones se realizaron a lo largo de 236 horas. Sin embargo, estos cambios no son lo suficientemente significativos como para dar una conclusión concerniente a la dependencia de la conductividad del

$\text{BiCuVO}_{x,10}$ respecto al tiempo. En los espectros de impedancia para la muestra mantenida a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, se revelan ligeras variaciones tras el prolongado calentamiento isotérmico. Lo más notable es el desplazamiento del espectro hacia la izquierda al incrementar el tiempo. Esto indica una disminución en la resistencia de la muestra, y consecuentemente un incremento en la conductividad del material. Adicionalmente, en el intervalo de baja frecuencia del espectro, se observa un ligero cambio en la forma de la gráfica de Nyquist. Parece que con el paso de tiempo comienzan a revelarse dos pequeños arcos. Uno de ellos debido a la polarización de los electrodos¹²⁰, y el otro podría indicar el fenómeno de resistencia de la frontera de grano. Este efecto no es dramático, y la contribución de la resistencia de la frontera de grano es relativamente insignificante comparada con la resistencia de grano de la muestra. Sin embargo, prolongadas pruebas isotérmicas podrían mejorar el efecto de la frontera de grano.

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

El $\text{BiCuVO}_{x,10}$ fue sintetizado por reacción en estado sólido, obteniéndose una fase pura con una distribución bimodal del tamaño de partícula en donde 80% de los polvos tienen un tamaño menor a $5\mu\text{m}$, y el 20% restante presenta un tamaño menor a $1\mu\text{m}$.

Los estudios de sinterización indican que las condiciones óptimas de sinterización, para obtener monolitos con una densidad mayor al 95%, son a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 a 20 horas. No se observó ningún crecimiento exagerado de granos.

Las condiciones de sinterización, y las densidades resultantes no tienen ningún efecto en la conductividad o energía de activación de las muestras por arriba de los $450\text{ }^\circ\text{C}$, aunque por debajo de esta temperatura las muestras menos densas exhiben energías de activación ligeramente mayores, y menores conductividades. Para verificar e investigar dicho efecto, se requiere trabajo adicional.

Todas las muestras exhiben un incremento en la energía de activación por debajo de los $450\text{ }^\circ\text{C}$ en el calentamiento; y se cree que es el resultado de una transformación orden-desorden en donde los sitios vacantes de oxígeno se ordenan dentro de la estructura del $\text{BiCuVO}_{x,10}$.

VI. CONCLUSIONES

La degradación de la conductividad respecto al tiempo que observaron otros investigadores también fue investigada, pero los resultados no indican un cambio notable en la conductividad tras prolongados tratamientos térmicos.

BIBLIOGRAFÍA:

- (1) A. C. Khandkar, A. V. Joshi, "Solid Electrolytes: Emerging Applications and Technologies", *The Electrochemical Society Interfase*, Summer 1993.
- (2) J. R. Dygas, P. Kurek, M. W. Breiter, "Structure-Dependent Impedance of BICUVOX", *Electrochimica Acta*, 40, 10, 1545-1550 (1995)
- (3) T. H. Etsell, S. N. Flengas, "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes", *Chemical Reviews*, 70, 3 (1970)
- (4) F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, "Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, an oxide with layered structure", *Solid State Ionics*, 28-30, 529-532 (1988).
- (5) I.T Takahashi, H. Iwara, "Oxide Ion Conductors Based on Bismuthsesquioxide", *Materials Research Bulletin*, 13, 1447-1453 (1978)
- (6) J. C. Boivin, D. J. Thomas, "Crystal Chemistry and Electrical Properties of Bismuth-Based Mixed Oxides", *Solid State Ionics*, 5, 523-525 (1981)
- (7) I. C. Vinke, K. Seshan, B. A. Boukamp, K. J. De Vries, A. J. Burggraff, "Electrochemical Properties of Stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Oxygen Pump Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ Solid Solutions", *Solid State Ionics*, 34, 235-242 (1989)
- (8) M. J. Verker, K. Keizar, A. J. Burggraff, "High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ System", *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 81-90 (1980)
- (9) F. Abraham, J. C Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, "The BIMEVOX Series: a New Family of High Performances Oxide Ion Conductors", *Solid State Ionics*, 40-41, 934 (1990)
- (10) J. B. Goodenough, A. Manthiram, M. Paranthaman, Y. S. Zhen, "Oxide Ion Electrolytes", *Materials Science Engineering*, B12, 357 (1992).
- (11) M. Anne, M. Bacmann, E. Pernot, F. Abraham, G. Mairesse, P. Strobel, "Structure of New Anionic Conductors $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{O}_{11-3x}$; M=Cu, Ni", *Physica B*, 180-181, 621-623 (1992).

- (12) C.K. Lee, D. C. Sinclair, A. West, "Stoichiometry and Stability of Bismuth Vanadate, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, Solid Solutions", *Solid State Ionics*, **62**, 193-198 (1993).
- (13) V. Sharma, A.K. Shukla, J. Gopalakrishnan, "Effect of Aliovalent-Cation Substitution on the Oxygen Ion Conductivity of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ", *Solid State Ionics*, **58**, 359-362 (1992)
- (14) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, "Electrical and Structural Investigations on a New Bismuth Lead Vanadium Oxide Solid Electrolyte", *Solid State Ionics*, **53**, 713-722 (1992).
- (15) E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Stobel, J. Fouletier, R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, "Structure and Conductivity of Cu and Ni-Substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ", *Solid State Ionics*, **70/71**, 259-263 (1994)
- (16) B. Aurivillius, "Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices. I. The Structure Type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ ", *Ark. Kemi.*, **1**, 463-480 (1949)
- (17) B. Aurivillius, "Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices. III. The Structure Type of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ", *Ark. Kemi.*, **2**, 519-527 (1951)
- (18) D. J. Clinton, *A Guide to Polishing and Etching of Technical Engineering Ceramics*, 1st. De. Stoke-on-Trend: Institute of Ceramics, 1987
- (19) F. Krok, W. Bogusz, P. Kurek, M. Wasiucioneck, W. Jakubowski, J. R. Dygas, "Influence of Preparation Procedure on Some Physical Properties of BICUVOX", *Materials Science Engineering*, **B21** 70-76 (1993)
- (20) J. E. Bauerte, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method", *Journal of Physical Chemistry in Solids*, **30**, 2657-2670 (1969)
- (21) P. Kurek, J. R. Dygas, M. W. Breiter, "Impedance Measurements on Single Crystals of the Oxygen Ion Conductor BICUVOX", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **378**, 77-83 (1994).
- (22) K. Reiselhuber, G. Dorner, M. W. Breiter, "Studies of BICUVOX.10 by Conductivity Measurements and Differential Thermal Analysis", *Electrochimica Acta*, **38** [7], 969-973 (1993)
- (23) F. Krok, W. Bogusz, W. Jakubowski, J. R. Dygas, D. Bangobango, *Solid State Ionics*, **70-71** 211-214 (1994)
- (24) J. P. Boilot, G. Collin, Ph. Colomban, R. Comes, "X-Ray Scattering of the Fast Ion Conductor β '-alumina", *Physics Review*, **B22**, [12], 5912-5923 (1980)

- (25) M. Huvé, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, G. V. Tendeloo, "From $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ to $\text{Bi}_3\text{V}_2\text{O}_{10-66}$: the $\text{V}^{\text{V}}-\text{V}^{\text{IV}}$ Transformation in the Aurivillius-Type Framework", *Journal of Materials Chemistry*, **6** (8), 1339-1345 (1996)
- (26) J. R. Dygas, F. Krok, P. Kurek, "Impedance Study of BICUVOX Ceramics", *Solid State Ionics*, **70/71**, 239-247 (1994)
- (27) S. Lazure, R. N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse. "BICOVOX Family of Oxide Anion Conductors: Chemical, and Structural Studies", *Journal of Materials Chemistry*, **5**(9), 1395-1403 (1995)
- (28) J. Yan, M. Greenbalt, "Ionic Conductivities of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x/2}$ (M=Ti, Zr,Sn, Pb) Solid Solutions", *Solid State Ionics*, **81**, 225-233 (1995)
- (29) T. Iharda, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J. C. Boivin, G. Mairesse, "Electrochemical Characterization of BIMEVOX Oxide-Ion Conductors", *Solid State Ionics*, **48**, 257-265 (1991)
- (30) R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Stobel, J. Fouletier, "Thermal Behavior of $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$: X-Ray Diffraction and Impedance Spectroscopy Studies", *Solid State Ionics*, **78** 183-189 (1995)
- (31) Z. Jeffries, A. H. Klein, E. B. Zimmer, "The Determination of the average Grain Size in Metals", *Transactions*, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, **54** 594-607 (1917)

Synthesis, Densification, and Conductivity Characteristics of BICUVOX Oxygen-Ion-Conducting Ceramics

Steven P. Simner,* Donaji Suarez-Sandoval,† John D. Mackenzie,* and Bruce Dunn*

Department of Materials Science and Engineering, University of California, Los Angeles, California 90095-1595

Copper-substituted bismuth vanadate ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.35}$), known as BICUVOX, possesses high oxygen ion conductivities at low temperatures. The ionic conductivity of this material at 300°C ($\sim 1 \times 10^{-3}$ S/cm) is 50 to 100 times greater than any other solid electrolyte in this temperature range. In this paper we report the preparation of sinterable BICUVOX powders by solid-state reaction and conventional ceramic powder processing techniques. Densification studies indicate that optimum densities (>95% theoretical) can be obtained after 10–20 h sintering at 800°C. Ionic conductivity characteristics were evaluated with respect to temperature, sample density, and prolonged isothermal heating.

1. Introduction

RECENT years much consideration has been given to the search for solid oxide electrolyte materials which exhibit high conductivities at low temperatures. Materials based on stabilized ZrO_2 electrolytes have a limited range of application due to too low an oxygen ion conductivity below 800°C. Doped CeO_2 and $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ based materials exhibit significantly higher conductivities in the temperature range 500–700°C.^{1,2} For example, at 650°C ceria-stabilized Bi_2O_3 has a bulk conductivity of 6.25×10^{-3} S/cm,³ as compared to 0.79×10^{-3} S/cm¹ for yttria-stabilized ZrO_2 . The application of the Bi_2O_3 electrolytes has been somewhat limited because of fairly rapid reduction of these materials under low oxygen partial pressures.²

Recently a new group of low-temperature O^{2-} conducting materials based on bismuth vanadate ($\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$) has emerged. Bismuth vanadate is a ferroelectric material with an auriferous structure consisting of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2-}$ layers interleaved with perovskite-like sheets of $(\text{VO}_3)_2^{2+}$. $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ exhibits three structural phases (α , β , and γ) between room temperature and 500°C. The high-temperature γ phase is tetragonal and exhibits good ionic conductivity above 570°C. This behavior is believed to be the combined result of a high concentration of anion vacancies and a disordering of the anion vacancies within the structure. At lower temperatures the $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ structure (α and β phases) becomes more ordered, the unit cells larger, and the conductivity markedly lower.³ The low-temperature conductivity can be enhanced by stabilizing the disordered γ phase at room temperature, which can be achieved by the partial substitution of various metallic ions for vanadium. These new compounds have been collectively termed BIMEVOX and are characterized by the formula $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3.5-0.2x}$, where

Me is the substituting metal cation and x is the molar substitution of the metal cation for vanadium. A wide range of ions are able to achieve stabilization as shown in Table I. Cation substitution into the host lattice may have a twofold effect on the structure-related conductivity. First, these additions stabilize the high-conductivity γ phase and second, cations with a lower valence than vanadium lead to additional oxygen ion vacancies. Sharma *et al.* also postulated that the O^{2-} conductivity in substituted γ -bismuth vanadates was not solely dependent on the concentration of oxygen ion vacancies, but also on the ionic potential of the substituting cation.⁷

The highest conductivities have been exhibited by copper-substituted bismuth vanadates (BICUVOX). Single-crystal X-ray diffraction and neutron diffraction studies have shown that a high-temperature γ -tetragonal phase is stabilized to room temperature for copper substitutions between $0.07 \leq x \leq 0.20$.^{5,13} The optimum conductivity is considered to be at $x = 0.1$, which corresponds to $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3.35}$ (BICUVOX.10). The oxygen ion conductivity of this material at 300°C ($\sim 1 \times 10^{-3}$ S/cm) is 50 to 100 times greater than any other solid electrolyte in this temperature range. In addition, the transport properties of BICUVOX exhibit other interesting features including anisotropic conductivity and the existence of order-disorder transitions.^{14,17,20} The room-temperature phase is, in fact, not the tetragonal γ -type but a complex incommensurate superstructure (activation γ'). This partially ordered structure exhibits a higher activation energy for conduction than the higher-temperature γ -phase in which the oxygen ions are completely disordered. Another important electrical property is that the BICUVOX materials are susceptible to reduction and electronic transport numbers of a few percent have been observed.^{5,12} There have also been reports that the conductivity decreases when the material is kept at elevated temperatures for various periods of time.^{10,17} These effects are far more rapid with single crystals than with polycrystalline materials.

Prior research on the bismuth vanadate systems has largely considered issues associated with structure and transport properties; the processing of bismuth vanadates into high-quality ceramics has not received much attention. The phase diagram for the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ system indicates that the parent $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ is an end member of an extensive solid solution series with melting temperatures of 330° to 395°C.²¹ Little is known about sintering behavior other than the reports that the densities for

Table I. Cation Substitutions for Vanadium in Bismuth Vanadate

Cation substitute	Ref.	Cation substitute	Ref.
Nb^{5+}	6	La^{3+}	9
Ta^{5+}	6	Y^{3+}	9
Ge^{4+}	7	Co^{2+}	10, 11
Sn^{4+}	8	Cu^{2+}	6, 7, 12–19
Ti^{4+}	6–8	Mg^{2+}	6
Zr^{4+}	6, 8	Ni^{2+}	6, 13, 14
Al^{3+}	6, 7, 9	Pb^{2+}	8
B^{3+}	9	Zn^{2+}	7, 12
In^{3+}	9	Li^+	7

* P. P. Pab. contributing editor

Manuscript No. 191333 Received December 11, 1996; approved March 12, 1997. Supported by the Air Force Office of Scientific Research under Grant No. F49620-95-1-0175.

* Member American Ceramic Society
 Present address: Instituto de Fisica U.N.A.M., Apartado Postal 20-164, C.P. 01000 Mexico, D.F.

sintered materials range from 72% to 93% with the highest densities achieved by sintering at 800°C.^{18,19} No microstructural information has been reported for these materials.

II. Experimental Procedure

(1) Synthesis of BICUVOX.10

BICUVOX.10 powders were prepared by solid-state reaction from stoichiometric amounts of the following oxides: analytical-grade Bi_2O_3 , V_2O_5 , and CuO (Aldrich, 99.99% purity). The mixture of starting powders was dispersed in methanol and ball-milled, using zirconia milling media, for 20 h. This length of time was required to achieve a fully homogeneous powder mixture and to facilitate good reaction of the oxide powders. The resulting mix was dried, thoroughly ground to break up any large agglomerates, and then fired at 800°C in an alumina crucible for 8 h in air. To ensure complete reaction the materials were ground and refired at 800°C for 4 h. Powder X-ray diffraction, using a $\text{CuK}\alpha$ source, was used to characterize the phases present in the powder. By correlation with X-ray diffraction studies of single crystals carried out by other workers,⁵ it was possible to assign all peaks to those of BICUVOX.10. The resulting powders were then ball-milled in methanol for 24 h to achieve a finer particle size and a more suitable particle size distribution for subsequent sintering, and then dried and screened through a 400 mesh sieve.

(2) Green Body Preparation and Sintering

Green preforms were formed by uniaxially cold pressing 0.75 g of the solid-state BICUVOX.10 powder to a load of 3.4×10^7 Pa. The approximate pellet dimensions were 13 mm diameter by 1.2 mm thickness. The pressed pellets were laid on a small amount of BICUVOX.10 powder in an alumina tray in preparation for sintering. A number of different sintering regimes, with respect to temperature and time, were employed to determine the optimum sintering conditions required to produce dense monolithic materials. Sintering temperatures ranged from 750° to 800°C, and sintering times from 1 min to 20 h. The samples were heated and cooled at 5°C/min, and all experiments were conducted in air. Previous studies had suggested that the optimum temperature for sintering was 800°C and that dense materials could be obtained in minutes.¹⁹ However, a range of times and temperatures were chosen not only to verify prior results, but also to produce different densities and grain sizes so that the effect of microstructure on the sample conductivity could be investigated.

The sample microstructures were examined using SEM. Specimens were prepared for microscopic analysis with 600 grit SiC paper, and then 5 and 1 μm alumina suspensions on synthetic rayon polishing cloths. To enhance the grain boundaries of the material, samples were thermally etched at 650°C for 2 h. Postsintering densities were measured in 2-methyl-1-propanol.

(3) Electrical Conductivity

Electrical conductivity was analyzed using complex impedance spectroscopy. An ac four-point impedance measurement technique was employed using a computer-controlled Hewlett-Packard precision LCR meter Model HP 4284A, with 0.1 Vrms test signal over the frequency range 20 Hz to 1 MHz with 10 points per frequency decade. The sintered pellets were initially sectioned into small rectangular bars, and four gold electrode contacts were sputtered onto the surface of the samples. Two types of impedance experiments were conducted:

(a) To investigate the relationship between sample conductivity and temperature, impedance measurements were taken at 25°C intervals on cooling from 600° to 200°C. The samples were stabilized at each temperature for 10 min and then impedance data recorded.

(b) To investigate whether a time-dependent degradation in conductivity occurred at constant temperature, samples were

held at a number of designated temperatures for 250 h and conductivity measurements recorded at various time intervals.

III. Results

The results from this work are grouped into three main areas: synthesis of BICUVOX.10 powders, the processing and microstructure characterization of dense ceramic monoliths, and the ionic conductivity properties of the samples.

(1) Synthesis of BICUVOX.10 Powders

Powders produced from the solid-state reaction were found to be phase pure with all XRD crystalline peaks, corresponding to those observed for BICUVOX.10,⁵ as indicated in Fig. 1. This figure also indicates XRD traces for BICUVOX.10 powders produced using two different wet chemistry techniques: a Pechini-type process, and an organo-metallic decomposition route using metal ethylhexanoates and isopropoxide organic precursors.²² The solid state reacted and the Pechini produced powders were calcined at 800°C and are phase pure. In contrast, the trace for the powder produced via the organo-metallic synthesis method and calcined at 600°C indicates the presence of four additional peaks. Peak positions correspond well with those of BiVO_4 at $2\theta = 30.55^\circ$, 42.45° , 50.30° , and 53.30° . Strong peaks for BiVO_4 at 28.80° and 28.95° could not be identified conclusively because of the overlap with the BICUVOX.10 phase. Work by Huvé *et al.*²³ indicated that small traces of BiVO_4 are often observed as an impurity when preparing undoped $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ primarily because some bismuth cations substitute for vanadium ones. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ begins with a Bi/V ratio of 2 but introduction of some Bi into V sites produces a compound containing a small excess of Bi, and thus causes the formation of BiVO_4 corresponding to a lower Bi/V ratio. The XRD data for BICUVOX.10 material produced by Reiselhuber *et al.*¹⁸ from melting the oxide starting powders or from solid-state reaction also show peaks that cannot be indexed to BICUVOX.10 and are most likely due to the presence of BiVO_4 . These results demonstrate the difficulties in producing powders of complex oxide materials, and though previous work⁵ has shown that BICUVOX can be synthesized at 600°C, phase purity of the material may not be established until calcining temperatures approach 800°C.

(2) Sintering Characteristics and Microstructural Characterization

Ball milling of the BICUVOX.10 powders produced a bimodal particle size distribution with a primary maximum at:

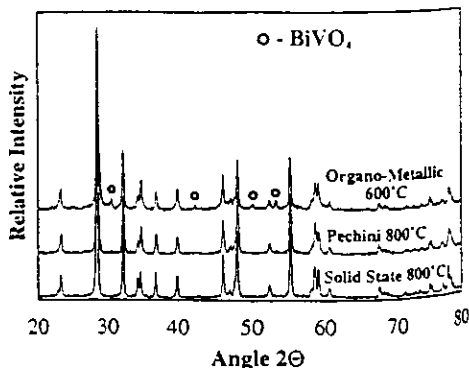


Fig. 1. XRD patterns for three different BICUVOX.10 synthesis methods. Densification and electrical studies were studied with powders prepared by solid-state reaction. The trace for the organo-metallic precursor route indicates BiVO_4 impurity.

μm , and a secondary maximum at $0.5 \mu\text{m}$; 80 vol% of the powders were less than $5 \mu\text{m}$ and 20 vol% were less than $1 \mu\text{m}$.

The densification characteristics for BICUVOX.10 ceramics are illustrated in Fig. 2. The relative density values are based on the theoretical unit cell density of 7.84 g/cm^3 . For the sintering regimes investigated, densities ranged from 6.75 to 7.64 g/cm^3 . Optimum sintering conditions were established as 800°C for 10–20 h.

The effects of sintering time and temperature on the microstructure are depicted in Fig. 3. Higher sintering temperatures lead to a slight increase in the average grain size of the material, and there appear to be minimal grain growth effects with increased sintering times. The grain size variations are too small to warrant a detailed analysis of grain growth kinetics. SEM studies and subsequent grain size analysis using the Planimetric (or Jeffries') procedure²⁴ indicate that the high-density materials have an average grain size in the range of 6–8 μm . Figure 4 is a secondary electron SEM micrograph of a higher-density sample. At first glance the material appears more porous than the 96% of the theoretical density measured. However, we believe that the defects shown with an arrow are not pores, but actually material removed on polishing the samples. Such effects have been observed when polishing various ceramic oxides using polishing cloths with micrometer-sized polishing media.²⁵

3) Conductivity Characterization

The electrical conductivity of BICUVOX.10 was derived from complex impedance data for each of the samples. Investigations were conducted to determine the dependence of conductivity on several factors, including temperature, sample density, and isothermal heating for prolonged periods of time. The results of these studies are presented below.

(A) *Temperature and Sample Microstructure Dependence:* Impedance spectra for samples of varying density were recorded on cooling from 600° to 200°C at 25°C intervals. The impedance data from a single experiment at a given temperature is presented in the form of a Nyquist plot. A typical plot for a BICUVOX.10 sample at $+25^\circ\text{C}$ is shown in Fig. 5. A partially resolved semicircle arc is present between 1 MHz and 6 kHz. At lower frequencies, the semicircular arc transforms into a smaller, more poorly resolved semicircular arc. The larger arc is associated with the bulk electrolyte properties, while the smaller arc applies to electrode polarization phenomena.²⁶ The intersection of the larger and smaller arcs forms a local minimum, which nearly intersects the real axis and de-

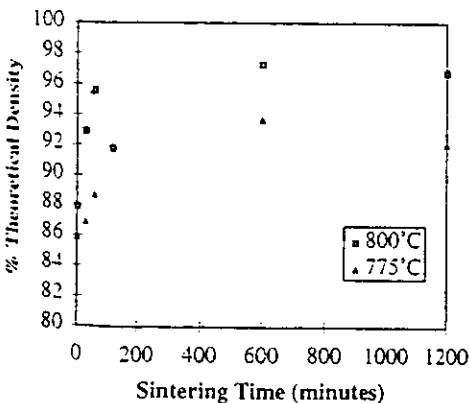


Fig. 2. Densification characteristics of BICUVOX.10 with respect to sintering time and temperature.

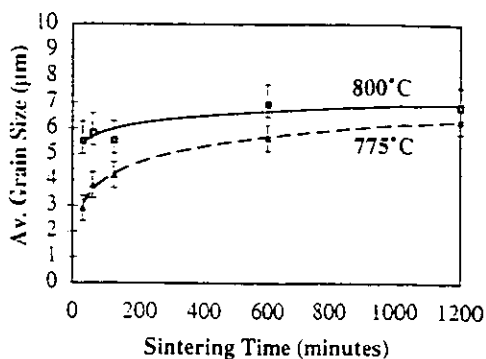


Fig. 3. Grain size variation of BICUVOX.10 with sintering time and temperature.

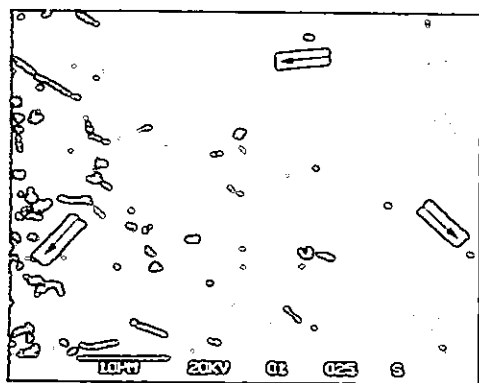


Fig. 4. SEM micrograph of a 96% dense BICUVOX.10 monolith. The arrows indicate surface material removed during polishing.

lines the resistive component of the total impedance. This resistive component, which includes both intragrain and grain boundary contributions, was used to derive the conductivity values as a function of temperature for the BICUVOX samples.

Using data from the Nyquist plot, the conductivity was calculated at a given temperature using the following equation:

$$\sigma = c/ZA \quad (1)$$

where σ is the conductivity (S/cm), Z the total impedance (Ω), c the distance between the voltage electrodes on the rectangular sample (cm), and A the cross-sectional area of the sample (cm^2). The temperature dependence of the conductivity can then be represented by the Arrhenius equation:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

where σ_0 is a preexponential constant, E_a the activation energy (eV), k the Boltzmann constant, and T the temperature (K). Based on the above equation, graphs of $\ln(\sigma/T)$ vs $1000/T$ should give a straight line of slope $-E_a/k$ from which the activation energy can be calculated.

A typical Arrhenius plot for a dense BICUVOX sample is illustrated in Fig. 6(a). As expected the conductivity increases with increased temperature. However, it appears that the conductivity is divided into two regimes described by a change in

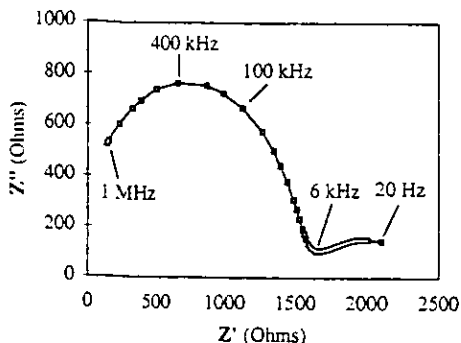


Fig. 5. Typical Nyquist plot for a BICUVOX.10 sample recorded at 425°C.

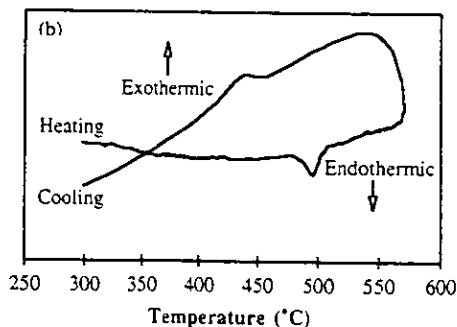
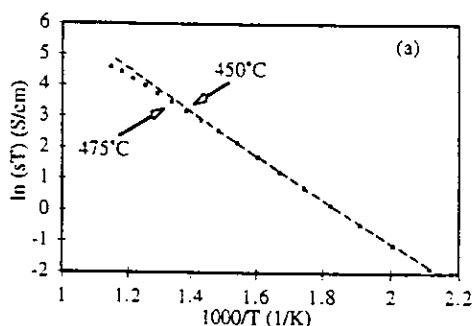


Fig. 6. (a) Typical Arrhenius plot for conductivity below 475°C. (b) DTA trace for a sintered BICUVOX.10 sample. The peaks correspond to a $\gamma \rightarrow \gamma'$ transformation which may be responsible for the observed change in activation energy.

activation energy around 475°C. The activation energy above 475°C is 0.52 eV, and 0.60 eV below 475°C. This type of phenomenon has been observed in other ionic conductors,²⁷ as well as in BICUVOX systems where the change in slope has been reported to occur at temperatures between 452° and 508°C.^{15,16,19} The DTA trace in Fig. 6(b) for sintered BICUVOX.10 material indicates a small endothermic peak at 475–510°C on heating, and an exothermic peak from 450° to 435°C on cooling. These features may be attributed to the

previously mentioned $\gamma \rightarrow \gamma'$ transformation;¹⁴ the ordering effect of the oxygen ion vacancies is correlated with an increase in the activation energy for conduction.

Arrhenius plots were also constructed for samples exhibiting a wide range of densities. Figure 7 indicates data for both high- and low-density samples. The plots are virtually identical with similar values of conductivity and activation energy above 475°C. However, below 475°C the less dense sample exhibits a slight decrease in conductivity and an increase in activation energy as compared to the denser samples. Similar results were observed by Krok *et al.*¹⁹ Above 500°C the conductivity of their samples was independent of the sintering conditions and the resulting density. Table II displays the activation energies and conductivities for the complete range of sample densities investigated.

(B) *Time-Dependent Conductivity Measurements:* Previous studies on BICUVOX have indicated a reduction in conductivity with time at constant temperatures. This decrease was shown to be more pronounced in single crystals than in polycrystalline samples¹⁶ and dependent on the amount of Cu-doping.¹⁴ To investigate this effect, conductivity measurements were conducted on the highest temperature specimens (i.e., those sintered at 800°C for 20 h) at constant temperatures of 450° and 500°C for ~250 h. The variation of conductivity with time for both temperatures is depicted in Fig. 8. At 500°C the sample exhibits a small reduction in conductivity over the 250 h period, whereas at 450°C a slight increase in conductivity is observed. XRD and DTA analysis of the samples before and after this prolonged isothermal heating indicated no change in structure or in the $\gamma \rightarrow \gamma'$ transformation. The conductivity changes observed in this study are much less than the order of magnitude decrease reported by Dygas *et al.*¹⁶

IV. Discussion

This study has established that BICUVOX ceramics with densities above 95% can be readily prepared using standard powder preparation and processing methods. The materials exhibit an equiaxed microstructure with average grain sizes in the range of 6–8 μm . Our results confirm that the ionic conductivity for these ceramics greatly exceeds that of other oxygen ion conductors at temperatures below 500°C. The conductivity at 400°C, typically 2×10^{-2} S/cm for BICUVOX.10, is in the range of values measured for stabilized zirconia systems at 800°C.

Phase pure powders of BICUVOX.10 were prepared by

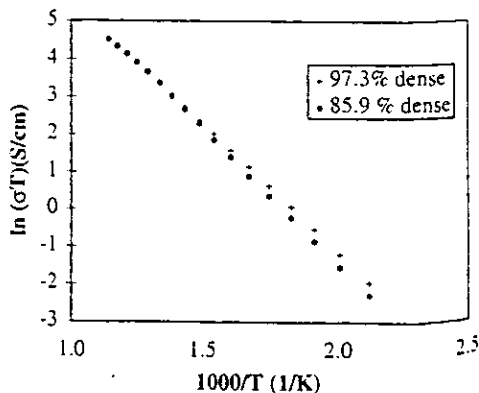


Fig. 7. Arrhenius plots indicating a slight decrease in conductivity and increase in activation energy below 450°C for lower density BICUVOX.10 samples.

Table II. Conductivities and Activation Energies for a Range of BICUVOX.10 Sample Densities

Sample	% theoretical density	Conductivity ($\times 10^{-3}$ S/cm)			Activation energy (eV)	
		500°C	400°C	300°C	<400°C	>500°C
1	85.9	0.2	14.6	104.9	0.63	0.48
2	93.7	0.3	16.8	99.7	0.62	0.46
3	92.1	0.7	19.6	113.2	0.53	0.47
4	87.9	0.2	14.6	92.5	0.59	0.47
5	92.9	0.2	17.0	97.4	0.70	0.56
6	95.6	0.4	19.3	111.0	0.58	0.46
7	97.3	0.3	16.1	86.2	0.51	0.51
8	96.8	0.3	18.7	113.3	0.60	0.52

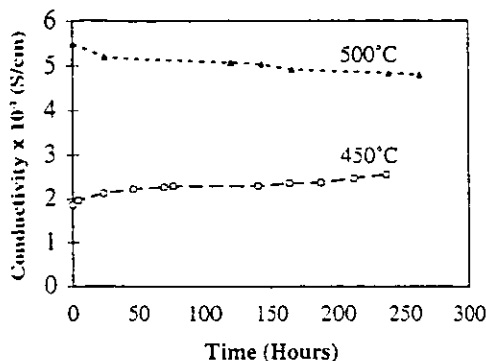


Fig. 8. Effect of prolonged heating at 450° and 500°C on the conductivity of BICUVOX.10.

solid-state reaction. Sintering of the powders between 1 and 20 h at 800°C produced materials with greater than 95% theoretical density. It is interesting to note that even with the prolonged sintering times, hardly any grain growth was observed and there was no evidence of a textured microstructure. Decreasing particle size and optimizing the particle size distribution will enable high densities to be achieved for BICUVOX ceramics.

The high conductivity of the BICUVOX.10 composition and the curvature of the Arrhenius plot in the 450–175°C range are consistent with results reported previously.^{15,18,19} The DTA scans indicate the existence of a reversible transformation in this temperature range and support the mechanism proposed by Pernot *et al.* that the order–disorder arrangements of the conducting oxygen ions are responsible for the non-Arrhenius behavior.¹⁴ The present work is not able to determine whether there is a microstructural influence on conductivity since grain size and grain boundary area vary only slightly for the prepared samples. The complex impedance measurements were used to determine the total conductivity. No attempt was made to use impedance spectroscopy to separate the grain and grain boundary components as the present results seem consistent with the models developed by Dygas *et al.*¹⁵

An important consideration for electrochemical devices based on oxygen ion conductors is that the conductivity of the solid electrolyte should be unaffected by prolonged heat treatments. Prior work indicated that both single-crystal and polycrystalline BICUVOX samples exhibited decreasing conductivity when kept for extended periods of time at temperatures between 315° and 550°C.^{16,17} In the present studies, sintered samples were held at 450° and 500°C for approximately 250 h. These temperatures were chosen because they are 25°C on either side of the temperature associated with the γ - γ' order–disorder transition, and it was anticipated that this transition may be responsible for the conductivity reduction observed

previously. However, no significant change in conductivity was recorded at either temperature.

Closer examination of the prior work by Dygas *et al.* and by Kurek *et al.* suggests that their results may be attributed to deviations in stoichiometry from that of BICUVOX.10, i.e., $\text{Bi}_2\text{V}_9\text{Cu}_9\text{O}_{23.5}$.^{16,17} In both of these studies, BICUVOX single crystals were grown from the melt while the polycrystalline samples analyzed by Dygas *et al.* were produced by sintering single crystals followed by inter into ceramic monoliths. Energy dispersive X-ray analysis of the single crystals showed a significant shift in the composition of the material.¹⁷ The ratio of Bi:V:Cu was found to be 2:0.84:0.06 instead of the desired ratio of 2:0.9:0.1. This indicates a loss of copper and vanadium from the melt by vaporization. The studies by Pernot *et al.* showed that a BICUVOX composition with a Cu-doping level of 0.06 is at the border between two composition regions.¹⁴ For a Cu-doping level of 0.06, the high-conductivity γ phase will not be stabilized to room temperature. Instead, a metastable β phase exists which is likely to transform to the low-conductivity α phase with prolonged heating. Pernot *et al.* also mentioned observing a time-dependent decrease in conductivity for this composition.¹⁴ Thus, on the basis of stoichiometry and the resulting phase stability, it is not surprising that prior studies show a decrease in conductivity with prolonged heat treatment while the present results exhibit no such behavior.

V. Conclusion

A BICUVOX.10 composition was synthesized by conventional solid-state reaction methods. Sintering of the powders at 800°C for 10 to 20 h produced ceramic monoliths possessing greater than 95% of theoretical density. The densified ceramics displayed an equiaxed microstructure of less than 10 μm grain size with no evidence of exaggerated grain growth despite the lengthy sintering time. The materials prepared in this study exhibited the high ionic conductivity which is characteristic of the Cu-doped $\text{Bi}_2\text{V}_9\text{O}_{21}$ system. The conductivity at 400°C, typically 2×10^{-2} S/cm, is substantially greater than any other oxygen-ion-conducting solid electrolyte in this temperature range. The non-Arrhenius behavior of the conductivity was correlated with DTA measurements which indicated that reversible transformations occurred in the same temperature range as the change in slope of the conductivity–temperature curve. Isothermal heating of samples at 450° and 500°C indicated no significant change in conductivity over prolonged periods of time. The magnitude of the conductivity, its stability over time, and the ability to prepare high-density ceramics make the BICUVOX materials a very promising solid electrolyte system for lowering the operating temperatures of electrochemical oxygen generators among other electrochemical applications.

Acknowledgments: We appreciate the assistance of Dr. T. Barrera and Mr. J. Barlev on this project.

References

- B. C. H. Steele; p. 402 in *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, Edited by T. Takahashi, World Scientific, Singapore, 1989.

- ¹²P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Gopel, and M. Greenblatt, "Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes Based on Bi_2O_3 ," *Solid State Ionics*, **89** (3-4) 179-96 (1996).
- ¹³M. J. Verkerk, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "High Oxygen Ion Conduction in Sintered Oxides of the Bi_2O_3 -Er₂O₃ System," *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 81-90 (1980).
- ¹⁴B. Aurivillius, "Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices. I. The Structure Type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_{16}$," *Ark. Kemi.*, **1**, 463-80 (1949).
- ¹⁵F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse, and G. Nowogrocki, "The BIMEVOX Series: A New Family of High Performance Oxide Ion Conductors," *Solid State Ionics*, **40-41**, 93-37 (1990).
- ¹⁶J. B. Goodenough, A. Manthiram, M. Paranthaman, and Y. S. Zhen, "Oxide Ion Electrolytes," *Mater. Sci. Eng.*, **B12**, 357-64 (1992).
- ¹⁷V. Sharma, A. K. Shukla, and J. Gopalakrishnan, "Effect of Alivalent-Cation Substitution on the Oxygen-Ion Conductivity of $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$," *Solid State Ionics*, **58**, 359-62 (1992).
- ¹⁸J. Yan and M. Greenblatt, "Ionic Conductivities of $\text{Bi}_2\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-2x}$ (M = Ti, Zr, Sn, Pb) Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **81**, 225-33 (1995).
- ¹⁹C. K. Lee, B. H. Bay, and A. R. West, "New Oxide Ion Conducting Solid Electrolytes. $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$; M: M = Bi, Al, Cr, Y, La," *J. Mater. Chem.*, **6**, 331-35 (1996).
- ²⁰F. Krok, W. Bogusz, W. Jakubowski, J. R. Dygas, and D. Bangobango, "Studies on the Preparation and Electrical Conductivity of BICOVOX," *Solid State Ionics*, **70-71**, 211-14 (1994).
- ²¹S. Lazare, R. N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Müller, M. Anne, and P. Strobel, "BICOVOX Family of Oxide Ion Conductors: Chemical, Electrical and Structural Studies," *J. Mater. Chem.*, **5** (9) 1395-403 (1995).
- ²²T. Iharda, A. Hammouche, J. Foulletier, M. Kleitz, J. C. Boivin, and G. Mairesse, "Electrochemical Characterization of BIMEVOX Oxide-Ion Conductors," *Solid State Ionics*, **48**, 257-65 (1991).
- ²³M. Anne, M. Bacmann, E. Pernot, F. Abraham, G. Mairesse, and P. Strobel, "Structure of New Anionic Conductors $\text{Bi}_2\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-2x}$; M = Cu, Ni," *Physica B*, **180-181**, 621-23 (1992).
- ²⁴E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. R. Foulletier, R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, and G. Nowogrocki, "Structure and Conductivity of Cu and Ni-Substituted $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$," *Solid State Ionics*, **70-71**, 259-63 (1994).
- ²⁵J. R. Dygas, F. Krok, W. Bogusz, P. Kurek, K. Reiselhuber, and M. W. Breiter, "Impedance Study of BICUVOX Ceramics," *Solid State Ionics*, **70-71**, 239-47 (1994).
- ²⁶J. R. Dygas, P. Kurek, and M. W. Breiter, "Structure-Dependent Impedance of BICUVOX," *Electrochim. Acta*, **40** (10) 1545-50 (1995).
- ²⁷P. Kurek, J. R. Dygas, and M. W. Breiter, "Impedance Measurements on Single Crystals of the Oxygen Ion Conductor BICUVOX," *J. Electroanal. Chem.*, **378**, 77-83 (1994).
- ²⁸K. Reiselhuber, G. Dornier, and M. W. Breiter, "Studies of BICUVOX II by Conductivity Measurements and Differential Thermal Analysis," *Electrochim. Acta*, **38** (7) 969-73 (1993).
- ²⁹F. Krok, W. Bogusz, P. Kurek, M. Wasiczonek, W. Jakubowski, and J. R. Dygas, "Influence of Preparation Procedure on Some Physical Properties of BICUVOX," *Mater. Sci. Eng.*, **B21**, 70-76 (1993).
- ³⁰R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, and J. Foulletier, "Thermal Behaviour of $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$: X-ray Diffraction and Impedance Spectroscopy Studies," *Solid State Ionics*, **78**, 183-89 (1995).
- ³¹C. K. Lee, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Stoichiometry and Stability of Bismuth Vanadate $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **62**, 193-94 (1993).
- ³²S. P. Simner and B. Dunn: unpublished results.
- ³³M. Huvé, R.-N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, and G. Var Terdeloo, "From $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ to $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.66}$: The V^{5+} - V^{4+} Transformation in the Aurivillius-Type Framework," *J. Mater. Chem.*, **6** (8) 1339-45 (1996).
- ³⁴Z. Jeffries, A. H. Klone, and E. B. Zimmer, "The Determination of the Average Grain Size in Metals," *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.*, **54**, 594-607 (1917).
- ³⁵D. J. Clinton, *A Guide to Polishing and Etching of Technical Engineering Ceramics*, 1st ed. Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, U.K., 1987.
- ³⁶E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Amittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657-70 (1969).
- ³⁷P. Boilot, G. Collin, Ph. Colomban, and R. Comes, "X-ray Scattering of the Fast-Ion Conductor β -Alumina," *Phys. Rev.*, **B22** (12) 5912-23 (1980).