

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Институт естественных наук и математики  
Кафедра аналитической химии и химии окружающей среды

На правах рукописи

КРЫЛОВ Алексей Андреевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
BIMEVOX**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент  
Буянова Елена Станиславовна

Екатеринбург – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Анализ современного состояния проблемы получения модифицированных материалов.....	11
1.2 Основные структурные семейства висмутсодержащих сложных оксидов.....	17
1.2.1 Характеристика ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов на его основе.....	17
1.2.2 Ниобаты висмута и твердые растворы на их основе.....	28
1.3 Композитные материалы с участием $\text{Bi}_2\text{O}_3$ и его соединений.....	30
1.4 Постановка задачи исследования.....	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	37
2.1 Характеристика исходных веществ.....	37
2.2 Методика твердофазного синтеза висмутсодержащих сложных оксидов.....	37
2.3 Механохимический синтез VIFEVOX.....	38
2.4 Получение нанопорошков оксидов железа, висмута и алюминия методом лазерного испарения.....	38
2.5 Рентгенофазовый анализ.....	38
2.6 Метод Ритвелда (полнопрофильный анализ).....	39
2.7 Определение размеров частиц.....	40
2.8 Термогравиметрический анализ.....	40
2.9 Сканирующая электронная микроскопия.....	40
2.10 ИК-спектроскопия.....	41
2.11 Определение плотности спекания.....	41
2.12 Дилатометрический анализ.....	42
2.13 Измерение общей электропроводности образцов.....	43
2.13.1 Подготовка образцов для исследования.....	43
2.13.2 Методика определения.....	44
2.14 Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода.....	45
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	47
3.1 Получение и характеристики индивидуальных соединений.....	47
3.1.1 VIFEVOX и его особенности.....	47
3.1.2 Ниобаты висмута $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ .....	62
3.1.3 Нанопорошки простых оксидов (железа, висмута, алюминия).....	71
3.2. Модифицированные материалы.....	72
3.2.1 Материалы VIFEVOX – оксиды висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_3\text{Nb}(\text{Er})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ ).....	72
3.2.2. Система VIFEVOX - $\text{FeO}_x$ .....	93

3.2.3 Система WIFEVOX - $Al_2O_3$ .....	104
3.2.4 Система WIFEVOX - $Na_2CO_3$ .....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	117
ВЫВОДЫ.....	120
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	124

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность и степень разработанности темы.*

Снижение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является важной научной и прикладной задачей, так как при этом можно существенно облегчить и удешевить изготовление ТОТЭ, а также обеспечить длительное время жизни самих устройств. При этом одним из наиболее важных требований остается достижение высокой кислородно-ионной проводимости электролита в рабочей области температур. Существует два основных метода снижения рабочей температуры ячейки: тонкопленочная технология и разработка новых объемных керамических материалов [1]. Тонкопленочная технология приводит к уменьшению толщины слоя твердого электролита, а, следовательно, к уменьшению его сопротивления, снижению рабочей температуры и увеличению выходной мощности устройства. Однако ее существенными минусами являются сложности с получением пленок и их невысокая механическая прочность. Для усовершенствования объемных твердых электролитов применяют варьирование их состава и структуры (гомогенное допирование), и создание композитных материалов [2], которые называют также гетерогенно легированными материалами.

Наиболее востребованным в последние годы для керамических материалов стало создание и исследование так называемой высокоэнтропийной керамики (или высокоэнтропийных материалов). Это однофазные твердые растворы, т. е. пример гомогенного допирования, в которые входят не менее четырех типов катионов или анионов, в эквимолярном соотношении. При этом предполагается, что их стабилизация будет происходить в результате высокой конфигурационной энтропии в системе. Считается, что такие материалы за счет смешения различных компонентов, деформации кристаллической решетки, высокого разупорядочения могут проявить уникальные свойства, в том числе высокую ионную проводимость [3, 4].

Композитные составы также активно изучаются в качестве альтернативных электролитных материалов, при этом для них наиболее существенными проблемами являются недостаточная химическая, термическая и механическая совместимость компонентов и стабильность материала. При создании неорганических композитных материалов в качестве компонентов композитов используют сложные или простые оксиды, карбонаты или другие соли металлов, однако систематические исследования подобных систем в мировой научной литературе практически не проводятся, основной упор делается на точечные работы, где случайным образом подбираются составы и условия получения подобных материалов, обладающих часто аномально высокими проводящими характеристиками. Актуальность систематического подхода к нахождению химически совместимых компонентов композиционных электролитов, позволяющего получить устойчивые к изменениям внешней среды, высокопроводящие материалы для электрохимических устройств не вызывает сомнений.

Основными объектами исследования в качестве индивидуальных электролитов, и как компонентов композитов до сих пор являются легированный оксид циркония или церия, галлаты или силикаты лантана. Однако сложные оксиды с участием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  также относятся к обширному классу соединений, обладающих кислородно-ионной и смешанной проводимостью в средней области температур (573–973 К). Интерес к висмутсодержащим оксидам не утихает, несмотря на имеющиеся проблемы с их стабильностью в восстановительных средах, наличием полиморфизма, реакционной активностью и т. д. Среди возможных перспективных составов электролитов рассматриваются ванадаты висмута и твердые растворы на их основе, традиционно обозначаемые в литературе аббревиатурой BIMEVOX. Простые оксиды висмута чаще всего пытаются использовать в качестве не основного компонента композита, добавляя их в малых концентрациях к другим электролитам, что в целом может привести к повышению качественных характеристик материалов.

Семейство BIMEVOX в целом неплохо изучено, известны и описаны несколько структурных модификаций этих соединений, установлен кислородно-ионный характер электропереноса в них. Наиболее востребованными у ученых стали системы с замещением медью (BICUVOX), кобальтом (BICOVOX), для которых выполнено большинство мировых исследований. Опробован также и высокоэнтропийный подход на примере твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Mg}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.25})_x\text{O}_{5.5-3x/2}$  [5], однако получить существенного увеличения электропроводности и стабилизации разупорядоченной тетрагональной модификации при комнатной температуре в этом случае не удалось, все характеристики такого твердого раствора близки к аналогичным для однозамещенных составов. С другой стороны, отмечены попытки по созданию композитов с участием BIMEVOX, однако они выполнялись методом проб и ошибок, системные исследования в этом направлении не проводились. Приводятся только результаты измерения каталитических и/или электрохимических характеристик случайно приготовленных и систематически не изученных составов. В Уральском университете проведены подробные исследования ванадатов висмута с замещением железом, ниобием, их сочетанием, и выявлено, что твердые растворы BIFEVOX, как имеющие достаточно высокие значения электропроводности в устойчивой  $\gamma$ -модификации, являются подходящей альтернативой BICUVOX или BICOVOX и могут стать основой для дальнейшей модификации электролитов BIMEVOX и улучшения их характеристик. Поэтому в настоящей работе в качестве базового соединения использован  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $x = 0.3, 0.5$ , а для его усовершенствования взяты оксиды висмута, железа, алюминия в наносостоянии, карбонат натрия, ниобаты висмута, допированные железом ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ , где  $y = 0.01 - 0.06$ ) и эрбием ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ , где  $y = 0.01 - 0.06$ ).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17–53-04098 «Оксидные нанопазы и композитные материалы: альтернативные способы получения и физико-химические характеристики» и в рамках Государственного задания № 4.2288.2017/ПЧ «Функциональные материалы со смешанной электронной и кислородно-ионной проводимостью для электрохимических устройств и катализа».

### Цель и задачи работы

Поиск новых составов композиций твердых электролитов на основе BIFEVOX с участием нанопорошков простых оксидов, сложных оксидов, солей металлов, химически, термически и механически устойчивых и совместимых между собой; установление взаимосвязи между составом, способами получения и функциональными характеристиками таких материалов, определение оптимальных параметров их получения и применения в качестве твердых оксидных электролитов.

Для достижения данной цели предполагалось решить следующие задачи:

- получение и аттестация индивидуальных фаз  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $x = 0.3, 0.5$  (BIFEVOX), нанопорошков оксидов висмута, железа, алюминия;
- получение, структурная аттестация и уточнение границ области гомогенности твердых растворов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.01-0.06$ ,  $\Delta y = 0.01$ ),  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.1-1.0$ ,  $\Delta y = 0.1$ );
- измерение общей электропроводности керамических образцов BIFEVOX,  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  в зависимости от термодинамических параметров среды и состава методом импедансной спектроскопии;
- установление параметров химической совместимости между сложными оксидами висмута состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ , порошками простых оксидов висмута, железа, алюминия, карбонатом натрия; фазового и элементного состава полученных материалов в широких температурных и концентрационных интервалах;
- получение керамических материалов из синтезированных порошков на основе сложных оксидов BIFEVOX, с участием нанопорошков простых оксидов висмута, железа, алюминия, карбоната натрия и сложных оксидов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}(\text{Er})_y\text{O}_{7-\delta}$ ; установление структурных особенностей и областей устойчивого существования индивидуальных фаз или их смесей при варьировании термодинамических параметров среды,
- определение термомеханических характеристик, морфологии поверхности спеченных керамических образцов полученных материалов;
- исследование электрохимических характеристик индивидуальных фаз или смесей на основе BIFEVOX в зависимости от параметров окружающей среды (температура, парциальное давление кислорода) методом импедансной спектроскопии; выявление составов, наиболее

перспективных с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

### **Научная новизна**

1. Впервые изучены и установлены особенности процесса фазообразования при синтезе BIFEVOX с использованием нанопорошка  $\text{FeO}_x$ . Доказана устойчивость тетрагональной  $\gamma$ -модификации BIFEVOX при циклических изменениях парциального давления кислорода, и при его длительном хранении на воздухе. Исследовано поведение платинового покрытия при электрохимических измерениях BIFEVOX.

2. Уточнены границы области гомогенности, кристаллографические характеристики твердых растворов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ , *in situ* установлены температурные интервалы существования присутствующих совместно фаз на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  и  $\text{Bi}_3\text{ErO}_6$ .

3. Впервые комплексом методов установлены параметры химической совместимости между BIFEVOX, и каждым из нижеперечисленных соединений: оксиды висмута, железа, алюминия в наносостоянии, ниобаты висмута, допированные железом или эрбием, карбонат натрия. Выявлены системы, где имеется/не имеется взаимодействие компонентов. Для систем с оксидами висмута и железа выполнены подробные исследования структуры каждого из компонентов композита в широком температурном интервале, найдены закономерности изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от термодинамических параметров среды и количественное соотношение сосуществующих фаз.

4. Впервые исследована морфология поверхности и сколов керамических брикетов полученных материалов на основе BIFEVOX, выявлена равномерность/неравномерность элементного и фазового состава. Оценено качество спекания брикетов, величина КТР, влияние состава материала на полиморфизм BIFEVOX.

5. Впервые методом импедансной спектроскопии исследованы электротранспортные свойства всех полученных в работе образцов на основе BIFEVOX в зависимости от термодинамических параметров среды и состава. Выявлены эффекты повышения/понижения электропроводности, наличия или отсутствия изменений на температурных зависимостях проводимости в зависимости от состава композита. Показано, что ни в одной из рассмотренных систем не проявляется композитного эффекта, заключающегося в существенном увеличении электропроводящих характеристик композита по сравнению с индивидуальными BIFEVOX.

### **Теоретическая и практическая значимость**

В результате проведенного исследования получены принципиально новые результаты, касающиеся состава, получения, структуры и морфологии, электрохимических характеристик

неисследованных ранее сложных составов электролитов на основе BIFEVOX, что расширяет представления о висмутсодержащих системах и их особенностях, вносит определенный вклад в развитие химии твердого тела. Данные носят справочный характер и могут быть использованы для анализа взаимосвязи химического состава, структуры и свойств веществ, статьях и обзорах по данной тематике. Предложенная методология исследования может быть опробована как принципиальный подход при создании новых композитных материалов. Результаты работы могут быть использованы для внесения в материал курсов лекций или практических занятий по различным разделам химии твердого тела, кристаллохимии.

### **Методология и методы исследования**

Все исследования проводили на современном оборудовании по апробированным методикам. Экспериментальные данные были обработаны с учетом погрешностей измерений и измерительных приборов, для обработки использовалось лицензионное программное обеспечение. Для получения индивидуальных фаз использовали метод твердофазного синтеза, для нанопорошков – метод лазерного испарения мишени. Получение композитных электролитов осуществляли путём механического смешения компонентов смеси с последующим отжигом при температуре синтеза матричных соединений. Контроль фазового состава полученных образцов был произведен с помощью рентгенофазового анализа (РФА), в том числе высокотемпературного *in situ* с последующим полнопрофильным анализом рентгеновских дифрактограмм изучаемых образцов. Уточнение структурных параметров проведено с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвелда. Исследование морфологии поверхности композитных образцов проведено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в сочетании с методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) для контроля элементного состава. Определение линейных коэффициентов термического расширения (ЛКТР) сделано с помощью дилатометрических исследований. Электрические свойства в широком диапазоне концентраций, температур, парциальных давлений кислорода  $p_{O_2}$  в газовой фазе исследованы методом импедансной спектроскопии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Установленные особенности процесса фазообразования при синтезе BIFEVOX с использованием нанопорошка  $FeO_x$  и поведения BIFEVOX при изменении условий окружающей среды.
2. Уточненные области гомогенности, температурные и концентрационные области существования твердых растворов  $Bi_3Nb_{1-y}Er_yO_{7-\delta}$ .

3. Химическая совместимость между VIFEVOX и оксидами висмута, железа, алюминия в наносостоянии, ниобатами висмута, допированными железом или эрбием, карбонатом натрия.
4. Закономерности изменения структурных параметров сосуществующих в композитах фаз при варьировании температуры и состава.
5. Морфологические и термомеханические характеристики керамических образцов полученных новых материалов.
6. Характер и особенности импедансных диаграмм, температурных, барических и концентрационных зависимостей проводимости новых материалов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Достоверность результатов работы определяется и подтверждается: во-первых, комплексным подходом к получению и анализу результатов; во-вторых, использованием самого современного оборудования последнего поколения; в-третьих, апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах. По результатам настоящей работы опубликовано 24 тезисов докладов и 4 статьи, были сделаны доклады на следующих научных мероприятиях: 16<sup>th</sup> International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Екатеринбург, 2018), 13<sup>th</sup> International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13) (Минск, Беларусь, 2018), Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (Екатеринбург, 2016), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), 14-ое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2018), Всероссийские конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017, 2018), Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, 2018), Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019), Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies, and Devices (Екатеринбург, 2018), XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2017), Всероссийская школа-конференция с международным участием «БШКХ-2017» (Иркутск, 2017), IV, VII Международные молодежные научные конференции: «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2017, 2020), XXVII, XXVIII, XIX Российские молодежные научные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017, 2018, 2019), 55-я Международная научная студенческая конференция «МНСК-2017» (Новосибирск, 2017).

**Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Текст работы изложен на 135 страницах машинописного текста, включая 21 таблицу и 104 рисунка. Список литературы содержит 146 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Анализ современного состояния проблемы получения модифицированных материалов

Все последние годы существует постоянный интерес к разработке низкотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые могут функционировать в диапазоне температур ниже 873 К, так как при этом можно существенно облегчить и удешевить изготовление различных соединительных элементов, а также обеспечить длительное время жизни самих устройств [6, 7]. При этом одним из наиболее важных требований остается достижение высокой ионной проводимости электролита при такой низкой температуре. Этим объясняется поиск вариантов корректировки имеющихся материалов твердых электролитов. Наиболее распространенными на данный момент являются стабилизированный диоксид циркония или диоксид церия, замещенный галлат лантана, различные висмутсодержащие оксиды. Применение однофазных материалов в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) часто ограничено величиной их проводимости по кислороду, высокой энергией активации процесса, наличием электронной составляющей проводимости (например, у легированного оксида церия), склонностью к полиморфизму (электролиты на основе оксидов висмута), не очень высокой стабильностью в восстановительных условиях и т.п.

Указанные недостатки стимулировали разработку двухфазных или многофазных композитов на основе известных твердых электролитов [6].

Композитные твердые электролиты – особый класс твердофазных гетерогенных материалов, обладающих повышенной ионной проводимостью. Благодаря сочетанию высокой ионной проводимости с возможностью варьирования в широких пределах других физико-химических свойств, эти материалы представляются перспективными для использования в различных электрохимических устройствах. В отличие от монофазных твердых электролитов, которые интенсивно исследовались в последние годы, изучение композиционных ионных проводников только набирает обороты. Это объясняется как сложностью изучения гетерогенных систем, так и недостаточным пониманием механизма физико-химических процессов, протекающих в этих системах. Эффект увеличения ионной проводимости ионных соединений при гетерогенном допировании инертным оксидом впервые был обнаружен в 1973 году С. Лиангом [7], однако интенсивные исследования композиционных твердых электролитов начались в США, Германии, Японии и Нидерландах лишь десять лет спустя и продолжают до сих пор.

В настоящее время можно выделить несколько подходов к получению композитных материалов. Лианг и др. установили, что ионная проводимость композита  $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$  на два

порядка выше, чем у чистого AgI [7]. Эта статья инициировала исследования ионно-проводящих материалов на основе композитов соль-диэлектрик [8-13] и отражает первый подход к их получению. В этом случае пористую матрицу, чаще всего из классических электролитов на основе оксида церия (легированного Gd или Sm) пропитывают солевым расплавом, или исходный порошок электролита смешивают со второй солевой фазой (это может быть карбонат, сульфат, хлорид, гидроксид металла). Чаще всего в роли второй фазы выступают карбонаты щелочных металлов – лития, натрия, калия или их смеси [6, 9, 10, 14, 15]. Например, ионная проводимость  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  может достигать  $0.1 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$  при 573 К, что на два порядка выше, чем у однофазных SDC-материалов [13]. Преимуществом композиционного электролита с карбонатом щелочного металла и оксидом церия является более низкая энергия активации электропроводности для промежуточного температурного диапазона по сравнению с однофазным легированным редкоземельными элементами оксидом церия [16], пониженная электронная проводимость в восстановительной атмосфере [17].

Предполагают, что эти материалы обеспечивают возможность повышения ионной проводимости через сочетание движения не только ионов кислорода, но и протонов. Протонная проводимость может быть реализована предположительно вдоль границы оксид/карбонат или через "прыжковый" механизм между соседними гидрокарбонатными и карбонатными ионами [5]. Потенциальная роль щелочных ионов в переносе заряда в композитах также не может игнорироваться. Проблемой подобных композитов может являться высокая реакционная способность по отношению к расплавленным карбонатам (случай стабилизированного иттрием оксида циркония [11], когда при температуре  $> 923 \text{ К}$  или низком парциальном давлении паров  $\text{CO}_2$ , карбонаты разлагаются до оксидов и затем реагируют с  $\text{ZrO}_2$  с образованием цирконатов). Подобное явление не характерно для галлатов лантана или оксидов церия.

К примеру, подробный анализ композита SDC ( $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ) с различными концентрациями (от 1 до 50 вес. %)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  проведен в [18]. Методами ДСК и рентгенографии показано, что карбонат натрия в композите находится преимущественно в аморфном состоянии, взаимодействия между компонентами композита не происходит и карбонат является некой склеивающей матрицей для фазы электролита. Соотношение между SDC и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводит к эффекту перколяции, ниже и выше 10 вес. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  электропроводность композита уменьшается.

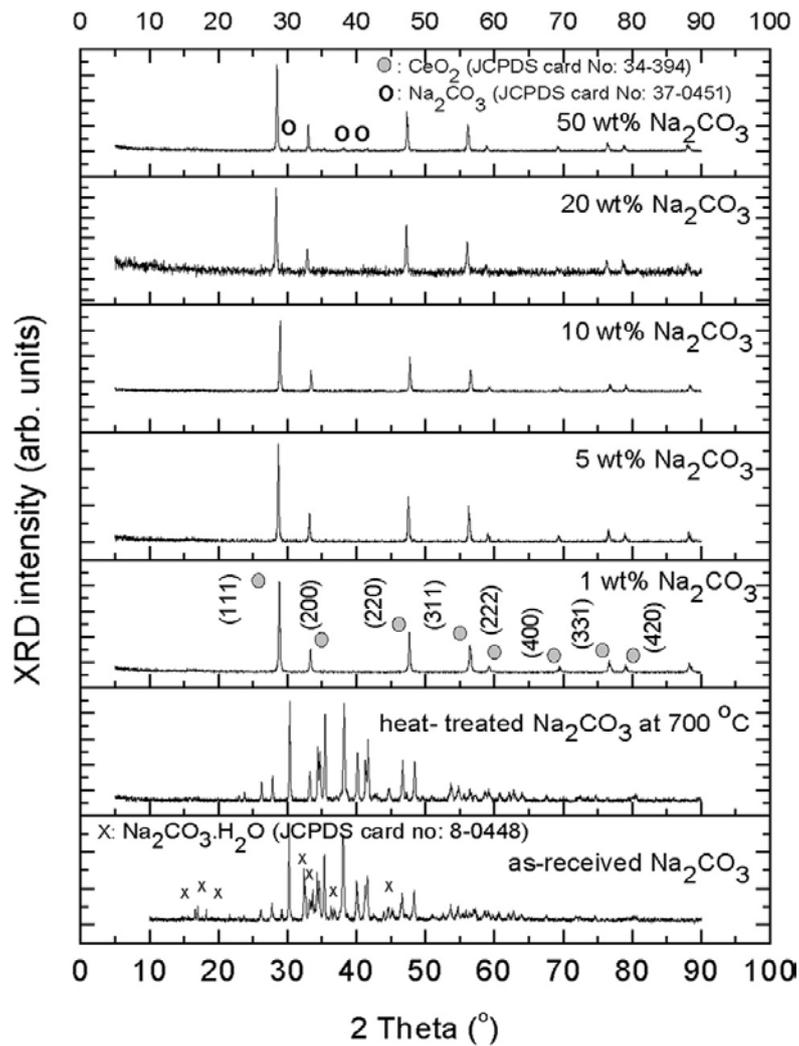


Рисунок 1.1 – Рентгенограммы композитов SDC - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с различным соотношением компонентов [18]

Такие ионные проводники, как оксиды на основе висмута, хоть и не реагируют с карбонатами, но демонстрируют обратимые фазовые превращения при высокой температуре, и, требуют длительного времени для достижения устойчивого состояния [10].

Вне зависимости от химического состава компонентов композита, его микроструктура должна обеспечить максимальный поток оксидных и карбонатных ионов, которые выравнивают проводимость двух фаз [10], при этом предполагается, что проводимость каждой фазы в композите не нарушается, а пленка карбонатов полностью охватывает керамические частицы.

Другой подход при создании композитов направлен на улучшение качества спекания электролитных мембран, или снижение электронной проводимости (если она больше, чем хотелось бы) электролита. Реализуется он через добавление изолирующей второй фазы, например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к оксидному электролиту, например, оксиду церия [12], при этом материал хорошо спекается, а электронная проводимость легированного оксида церия может быть снижена путем захвата электронов в пределах областей пространственного заряда на границе

раздела между оксидом церия и изолирующими зернами оксида алюминия [19]. При этом вторая фаза чаще всего берется в виде нанопорошка. Например, в [20] методом импедансной спектроскопии исследована проводимость композита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , с содержанием оксида алюминия 0, 0.5, 2.0, 5.0, 10.0 мольных процентов. При концентрации оксида алюминия от 0 до 5 мольных процентов, общая проводимость композита близка к проводимости  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  в температурном интервале 723 – 973 К. Общая проводимость  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  составляет 3.4 См/см, а ионная проводимость  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9} / 5$  мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  равна 3.14 См/см при 973 К, т. е. ее величина значительно уменьшилась при увеличении концентрации оксида алюминия в композите. Общая проводимость  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9} / 10$  мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила лишь 31% от проводимости  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ . Для оксида церия также известно, что проводимость границ зерен в этом электролите, как правило, доминирует в общей проводимости из-за наличия тонких пленок оксида кремния, имеющих блокирующий эффект для переноса ионов кислорода через электролит. Присутствие примеси  $\text{SiO}_2$  является повсеместным и может быть обусловлено попаданием из материала печи во время высокотемпературного спекания. Для улучшения проводимости было предложено вводить оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который изменяет смачивающий характер Si-содержащих фаз во время спекания, и ограничивает их распространение. В результате образуются "чистые" границы с меньшим количеством Si-содержащих слоев, что приводит к более высокой зернограничной проводимости [21]. Аналогичные варианты предложены и для других электролитов, например [22]. Нано-композиционные порошки ( $\text{SDC}+\text{MgO}$ ) из оксида магния как изоляционной фазы и нанопорошка  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  ( $\text{SDC}$ ) как твердоэлектролитной фазы получены в [23]. Проведенные исследования фазового состава, микроструктуры, термического расширения и электропроводности нанокомпозиционной керамики  $\text{SDC}+\text{MgO}$  дали основание предположить наличие в ней по сравнению с однофазной керамикой  $\text{SDC}$  дополнительных путей ускоренного перемещения ионов кислорода, которые возможно сосредоточены на границах соприкосновения диэлектрической и твердоэлектролитной фаз.

Третий подход предполагает объединение в одном материале двух фаз электролитов. При этом состав этих фаз может быть близок и содержать одинаковый ион (ионы), либо кардинально различаться. Например, близкими по составу фазами являются легированный церат бария и легированный оксид церия, которые суммарно составляют композитный электролит [24]. В этом составе легированный церат бария может выступать в качестве фазы, блокирующей ток утечки, который возникает у легированного оксида церия. Кроме того, такие композиты имеют возможность проявлять протонную проводимость опять-таки за счет церата бария. Другим примером такого рода является композитный твердый электролит, изготовленный из  $\text{ZrO}_2:8$  мол%  $\text{MgO}$ , и  $\text{ZrO}_2:3$  мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , у которого улучшены электрические характеристики и отсутствует электронная составляющая проводимости. Существует целый ряд работ,

описывающих композиты из оксидов различного состава, ряд примеров приведен в [25]. Например, это состав из 90% вес  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (SDC15) - 10% вес  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ , который имеет более высокую электрическую проводимость по сравнению с SDC15 в диапазоне температур от 773 - 973 К. Тем не менее, сообщено, что композит содержит небольшое количество  $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  из-за диффузии  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . В одной из последних работ [26] предложен состав  $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (SCY-YDC, мольное соотношение 1:1). Результаты исследований показали, что SCY-YDC является смешанным (дырочным, протонным и кислородно-ионным) проводником. Более того, вклад дырок незначителен при 973–1073 К при высоком (1 атм) или низком ( $10^{-4}$  атм) парциальном давлении кислорода. При этом композитный материал демонстрирует более высокую ионную проводимость и более низкую электронно-дырочную проводимость, чем индивидуальный состав SCY.

Добавление наноструктурированного оксида висмута (например, Eг-стабилизированного  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ESB) к оксиду циркония (например, YSZ) приводит к повышению производительности электролита, что определяется [27] двумя факторами. Во-первых, во время нагревания, ESB может легко диффундировать и окружать частицы YSZ в связи с низкой температурой плавления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (~1098 К) и действовать как «клей» между зерен YSZ, повышая тем самым процесс спекания при значительно более низкой температуре. Во-вторых, ионный транспорт кислорода может быть ускорен вдоль границ зерен, таким образом, увеличивая ионную проводимость нанокompозита. Данный вывод вполне соотносится с выводом о причинах повышения проводимости SDC+MgO. Одним из современных электролитов является силикат лантана со структурой апатита [28] и высокой стабильностью при низком давлении кислорода. Для него также созданы композиты – например, с участием  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC) [29], проводимость которого увеличилась с увеличением содержания SDC (10% мас. - 40% мас.), и с участием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [30] с аналогичным результатом.

Однако самым современным и оригинальным можно считать подход, основанный на сочетании в композите полупроводниковых и ионных материалов, который, как доказано, является эффективным способом реализации сверхвысокой ионной проводимости. Например, композит  $\text{Ca}_{0.04}\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$  -  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (SCDC-LSCF) демонстрирует отличную ионную проводимость  $0.188 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$  при 873 К, и максимальную выходную мощность  $814 \text{ мВ} \times \text{см}^{-2}$  при 823 К при применении в качестве мембран в ТОТЭ [31]. Сообщается, что высокая ионная проводимость таких систем в основном обеспечивается гетерофазными процессами. Колоссальное улучшение ионной проводимости на восемь порядков было обнаружено на границах раздела YSZ/ $\text{SrTiO}_3$  [32]. Высказано предположение, что эти полупроводниковые системы обладают множеством транспортных путей для движения ионов кислорода, протонов, а по мнению Ли, различие структуры и микроструктуры на границе двух

фаз приводит к высокому беспорядку в подрешетке кислорода за счет большого числа межфазных кислородных вакансий. В качестве полупроводникового компонента композита предложены различные простые оксиды, например, оксид цинка (ZnO) как типичный многофункциональный полупроводник с отличными фотокаталитическими, оптоэлектронными свойствами и нетоксичным характером [33]; природный гематит ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), который хорошо известен как типичный электронный проводник, одновременно обладающий хорошей ионной проводимостью [34], оксид никеля [35].

Все имеющиеся в мировой литературе к настоящему времени работы по композитам обращают мало внимания на оксидные электролиты с участием висмута. Между тем, класс оксидных висмутсодержащих электролитов достаточно обширный, неплохо исследованный, и может составить конкуренцию другим составам для создания композитных электролитов с высокими показателями.

Висмут - содержащие соединения кристаллизуются в различных типах структур, флюорито- или перовскитоподобных, в том числе имеющих слоистое строение. Структура таких сложных оксидов зачастую весьма сложна: для многих фаз она не определена из-за невозможности получения монокристаллов из расплава и сложности определения позиций кислорода из рентгенографических данных. Наибольшей кислородно-ионной проводимостью среди материалов из семейства простых оксидов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает высокотемпературная фаза  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой дефектного флюорита, в которой на одну структурную единицу элементарной ячейки приходится 2 статистически разупорядоченные вакансии кислорода. Эта фаза стабильна лишь при температуре 1003-1093 К [36]. Стабилизировать данную структуру при комнатной температуре можно путем замещения висмута подходящими катионами, такими как РЗЭ или ниобий. Ниобат висмута состава Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> обладает кубической структурой  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но уступает матричному соединению по электротранспортным характеристикам. Значение электропроводности для Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> при 873 К равно  $9.36 \times 10^{-4}$  См $\times$ см<sup>-1</sup> [37]. Замещая ниобат висмута различными элементами, можно добиться повышения ионной проводимости за счет увеличения концентрации кислородных вакансий и подвижности ионов O<sup>2-</sup>. В литературе описаны случаи замещения Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> цирконием [37-39], вольфрамом [40, 41], иттрием [42-45], эрбием [46]. Значения электропроводности для данных соединений варьируются от  $3.07 \times 10^{-7}$  См $\times$ см<sup>-1</sup> до  $1.12 \times 10^{-3}$  См $\times$ см<sup>-1</sup> при 573 К.

Высокой проводимостью при умеренных температурах характеризуются также твердые растворы на основе ванадата висмута Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (или Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub>), где ванадий частично замещен на другой катион ME, образующие семейство, получившее общее название BIMEVOX [47, 48]. Согласно [47], ванадат висмута содержит слои катионов (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, чередующиеся с перовскитоподобными слоями анионов (VO<sub>3</sub>□<sub>0.5</sub>)<sup>2-</sup>, имеющими «естественные» вакансии

анионной подрешетки ( $\square$ ), что обеспечивает возможность миграции кислорода в данной структуре. Наибольшее разупорядочение кислородной подрешетки характерно для высокотемпературной  $\gamma$ -модификации  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , где все атомы кислорода в ванадиевом октаэдре включены в диффузионные процессы, что ведет к наибольшей кислородно – ионной проводимости и наименьшей энергии активации [49]. Она может быть стабилизирована при комнатной температуре различными элементами [48]. Проблемными местами керамики из BIMEVOX являются термодинамическая нестабильность в восстановительной атмосфере, достаточно высокая химическая активность и недостаточно хорошие механические свойства, наличие электронной составляющей проводимости для ряда составов (что затрудняет их использование как электролитных материалов) [50]. В качестве решений предлагаются варианты изменения состава и структуры образцов, в том числе в результате допирования исходной матрицы несколькими катионами одновременно; повышения плотности спекания керамики за счет варьирования размеров частиц порошков, и условий приготовления брикетов. Есть примеры создания композиционных материалов с участием BIMEVOX [50-54]. Поэтому далее подробнее рассмотрим некоторые классы висмутсодержащих соединений и известные композитные материалы на их основе.

## 1.2 Основные структурные семейства висмутсодержащих сложных оксидов

### 1.2.1 Характеристика ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и твердых растворов на его основе

Ванадат висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  существует в трех основных полиморфных модификациях -  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .  $\alpha$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  обладает орторомбической-I элементарной ячейкой, существующей в интервале от комнатной температуры до 723 К. Температурный диапазон существования стабильной  $\beta$ -модификации с присущей ей орторомбической-II элементарной ячейкой составляет 723-853 К, а при температурах от 853 К и вплоть до 1073 К существует высокотемпературная  $\gamma$ -модификация, которая кристаллизуется в тетрагональной сингонии [47, 55, 56].

Наиболее интересная по электрохимическим характеристикам высокотемпературная  $\gamma$ -модификация ванадата висмута [57] хорошо описывается в пространственной группе  $I4/mmm$  с тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами кристаллической решетки, равными:  $a = b = 3.99176 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.43093 \text{ \AA}$  и общим объемом ячейки  $V = 245.8785 \text{ \AA}^3$ . Для ее стабилизации при комнатной температуре используют допирование исходного состава элементами различной электронной конфигурации и степени окисления. Достаточно широко может варьироваться концентрационный интервал содержания допанта, в котором она может стабильно существовать. В литературе есть как описания отдельных семейств BIMEVOX, так и обзорные статьи, где описаны твердые растворы с замещением ванадия на медь, никель, кобальт, цинк, свинец,

лантаноиды и многие другие металлы [48, 58–61]. Например, согласно [62, 63] для твердого раствора  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$   $\gamma$ -модификация существует при  $0.30 < x < 0.50$ , для  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-\delta}$  – при  $0.2 < x < 0.4$  [64]. Для твердых растворов состава  $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$  [65] при  $x \leq 0.07$  существует орторомбическая  $\alpha$ -модификация, при  $0.07 < x < 0.1$  – орторомбическая  $\beta$ -фаза, при  $0.1 \leq x \leq 0.25$  – тетрагональная  $\gamma$ -фаза. Рассматриваются составы с изовалентным замещением ванадия на сурьму, ниобий или тантал [48], например, состав  $\gamma\text{-Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5.5}$  стабилизирован при  $0.15 \leq x \leq 0.30$ .

В последние годы уделяется внимание двойному замещению BIMEVOX. Например, в [66] рассмотрено одновременное введение Cu и Mg в подрешетку ванадия. По наличию синглетного дифракционного максимума (110) в области углов  $2\theta \sim 32.5^\circ$  и схождению дублета в углах  $2\theta \approx 32.19^\circ$  подтверждена стабилизация проводящей тетрагональной  $\gamma'$ -фазы симметрии  $I4/mmm$ . Этим же коллективом авторов проведено исследование Co и Ti замещенных составов [67]. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что при введении титана (IV) и постоянной концентрации кобальта также наблюдается стабилизация тетрагональной  $\gamma$ -фазы при увеличении концентрации титана. Описано введение ниобия в  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$  [68] с получением  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10.7+3x/2}$ , что привело к образованию тетрагональной структуры только при  $x=0.05$ , составов со стабилизированной  $\gamma$ -структурой для систем  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Co}_y\text{Cu}_{0.1-y}\text{O}_{5.35}$  ( $0 < y < 0.1$ ) [69],  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{10.7}$  ( $0 < x < 0.2$ ) [70],  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{5.4}$  [71],  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $0.2 < x < 0.575$ ) [72].

Так как оксиды BIMEVOX имеют дефектную анионную подрешетку, то в этих системах имеется изначально высокая конфигурационная энтропия, что вызвало интерес к ним в рамках развития подхода по созданию высокоэнтропийных материалов [5]. Авторы предполагали, что замещение внутри катионной подрешетки сразу на несколько катионов с пониженной валентностью, приводящее к увеличению концентрации кислородных вакансий, и следовательно, конфигурационной энтропии может привести к стабилизации сильно разупорядоченной тетрагональной  $\gamma$ -фазы BIMEVOX и оказать влияние на величину проводимости за счет увеличения энтропийной составляющей предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Были исследованы составы  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Mg}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.25})_x\text{O}_{5.5-3x/2}$  и выяснилось, что расширенная конфигурационная энтропия не увеличивает диапазон устойчивости  $\gamma$ -модификации, предельное значение суммарной концентрации допантов составляет  $x=0.30$ . Это соответствует лучшей из однозамещенных систем, BIMGVOX, и близко к теоретическому пределу существования твердого раствора для двухвалентных заместителей. Никаких доказательств стабилизации полностью неупорядоченной  $\gamma$ -фазы при комнатной температуре авторами не найдено. Однако при больших концентрациях допантов в структуре твердого раствора наблюдается сжатие ванадатного слоя, что авторы

связывают с уменьшением межслоевого интервала. Величина электропроводности сложнотамещенных составов близка к таковым для однократно тамещенных систем.

Синтез ванадата висмута и VIMEVOX может осуществляться различными методами. Основным является получение порошков по стандартной керамической технологии. Например, в работе [62] образцы VIMEVOX, где Me = Fe(III), Cr(III) синтезировали из предварительно прокаленных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , взятых в стехиометрических соотношениях. Предварительно перетертые оксиды отжигали при температуре 1123 К в платиновом тигле. После охлаждения и промежуточного перетирання образцы вновь отжигали при температуре 1123 К в течение 24 часов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью 1.5 градуса в минуту. С увеличением концентрации вводимого в структуру металла цвет полученных образцов менялся от кирпично-красного, характерного для  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , до темно-коричневого, вне зависимости от типа допанта.

Другая группа методов предполагает использование различных жидких прекурсоров, чаще всего растворов солей металлов в присутствии органических компонентов. Используется разложение металлоорганических соединений [73], гидротермальное соосаждение, метод Печини [74–76]. В большинстве случаев висмутсодержащие соединения синтезируются цитратно-нитратным методом. Например, в [66] синтез  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.10-x}\text{Mg}_x\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$  (VICUMGVOX) произведен цитратно-нитратным методом, для чего брали навески  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и раствор лимонной кислоты, используемый в качестве комплексообразующего агента. Полученные ксерогели прокаливали при температуре 923 К, затем медленно охлаждали на воздухе до комнатной температуры, затем прессовали и подвергали отжигу при температуре 1073 К.

Разновидностью растворной технологии является золь-гель метод [77]. В этом способе получают золь из растворимых соединений-предшественников, из которого далее образуется гель путем добавления подходящего гелеобразующего агента. Этот гель затем сушат и подвергают термообработке с получением продукта. Таким образом обеспечивается хороший контакт реагентов в реакционной смеси, что приводит к более высокой чистоте продукта. В любом случае, все растворные технологии обеспечивают молекулярное смешение компонентов, что приводит к отличной химической однородности и контролю состава, что является особенно важной особенностью многокомпонентных систем. Например, таким способом получены образцы BINIVOX [77]. Исходными материалами для синтеза  $\text{Bi}_2\text{Ni}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2}$  ( $x = 0.10 - 0.20$ ) были выбраны нитрат висмута (III) ( $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ ), метаванадат аммония ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), нитрат никеля ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), лимонная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), и в качестве гелеобразующего агента – этиленгликоль. В итоге получен BINIVOX, который описывается в тетрагональной структуре с пространственной группой  $I4/mmm$ .

Альтернативным способом получения BIMEVOX, позволяющим сократить время синтеза, является метод плавления, использовавшийся группой исследователей [78]. Согласно [78] процесс плавления является привлекательным способом, т. к. позволяет не только достичь необходимой гомогенизации смеси, доступной при синтезе с использованием жидких прекурсоров, но и устранить из жидкой фазы лишние компоненты, тем самым ещё больше увеличив и без того большую площадь контакта. Вдобавок данный процесс сокращает время синтеза, что является одним из основных недостатков, присущих стандартной керамической технологии. Однако этот метод не получил широкого распространения из-за неустойчивости большинства образцов выше температуры плавления (нарушение стехиометрии, разложение). Универсальность метода для BIMEVOX продемонстрирована синтезом трех серий твердых растворов данного семейства: VICUVOX, BIFEVOX и BITIVOX [78] на примере составов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Me}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , где Me = Cu(II), Fe(III), Ti(IV). Оксиды, взятые для синтеза твердых растворов, имели высокую степень чистоты (> 99.0 %), их гомогенизацию проводили при помощи планетарной мельницы. Плавление смесей происходило при температуре 1173 К для VICUVOX и 1203 К для BIFEVOX и BITIVOX в течение 1 часа. Выбор температуры плавления определялся индивидуально для каждого образца в зависимости от типа и концентрации замещающего металла. Немаловажную роль в данном типе синтеза играют условия охлаждения. Авторами были протестированы следующие режимы:

I – быстрое охлаждение расплавленной смеси в воде при 292 К;

II – быстрое охлаждение расплавленной смеси в воде со льдом при 273 К;

III – быстрое охлаждение расплавленной смеси в жидком азоте при 254 К;

IV – быстрое охлаждение расплавленной смеси на воздухе при 298 К;

V – медленное охлаждение расплавленной смеси в печи при скорости 2 градуса в минуту.

Оптимальными для получения  $\gamma$ -модификации твердых растворов установлены режимы II и III.

В целом, необходимо отметить, что области существования структурных модификаций BIMEVOX различаются в зависимости от состава и в меньшей степени – использованного метода синтеза. В общем случае при небольшом содержании допирующего металла твердые растворы кристаллизуются в моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) или орторомбической (пр. гр.  $Aba2$  или  $Amam$ ) модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной  $\gamma$ -модификации. В наиболее широком концентрационном интервале тетрагональная  $\gamma$ -модификация (пр. гр.  $I4/mmm$ ) при комнатной температуре стабилизирована за счет замещения позиций ванадия на ниобий ( $0.30 \leq x \leq 0.90$ ), железо ( $0.20 \leq x \leq 0.50$ ), а также при двойном замещении на железо и ниобий ( $0.2 < x < 0.575$ ). Следует также отметить, что при температуре примерно 773 К

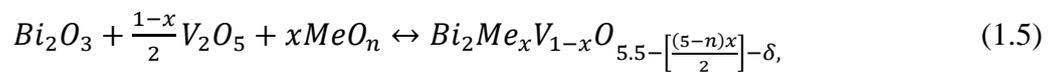
у многих составов наблюдается фазовый переход типа  $\gamma'-\gamma$ , связанный с процессом упорядочения/разупорядочения кислородных вакансий [66, 79].

Большое количество публикаций посвящено изучению электропроводности BIMEVOX и поиску составов с максимальным значением кислородной проводимости при как можно более низких температурах. Однозначного мнения среди исследователей на эту тему не существует.

Замещение приводит к высокой проводимости по ионам  $O^{2-}$  при более низких температурах вследствие стабилизации  $\gamma$ -фазы и создания дополнительных вакансий кислорода. Автор [61] предложил упрощенную схему создания кислородных вакансий, используя замещение пентаоксида ванадия ионами четырехвалентного металла (M):



Тогда для получения BIMEVOX можно записать:



Где  $x$  – атомный % легированного металла,  $n$  – состояние окисления легирующей примеси металла,  $\delta$  – потеря стехиометрического кислорода [61].

Ванадий в сложных оксидах может принимать переменное координационное число: 4, 5 или 6. Для координационных чисел 4 и 5 наличие различных возможных положений вакансий кислорода помогает объяснить механизм проводимости BIMEVOX.

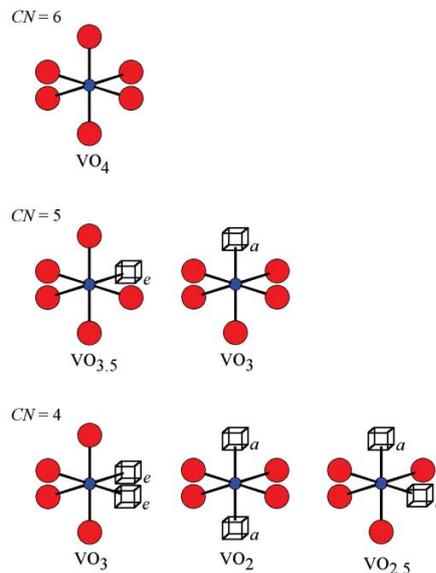


Рисунок 1.2 – Координационное окружение ванадия в BIMEVOX [80]: а – экваториальные вакансии, е – апикальные вакансии

Авторы статьи [61, 81], используя модель дефектной структуры BIMEVOX с двумя разупорядоченными полиэдрами – октаэдрами и тетраэдрами, и расположением кислородных

вакансий в экваториальных позициях, предложили механизм проводимости  $\gamma$ -модификации твердых растворов (рисунок 1.3).

Начальная точка – типичный состав BIMEVOX материала, где соотношение тетраэдрического и октаэдрического окружения ванадия составляет 3:1. В этом случае, предложенный механизм рассматривает 4 соседних полиэдра. На первом этапе происходит движение иона кислорода из связанной экваториальной позиции в промежуточную экваториальную вакансию у соседнего ванадиевого полиэдра (рисунок 1.8 (а)). Это приводит к образованию 2 тетраэдров и 2 пятикоординированных ванадиевых полиэдров (рисунок. 1.8 (б)).

На втором этапе происходит движение второго аниона кислорода из одного пятикоординированного полиэдра в другой, что в свою очередь приводит к первоначальной ситуации, где присутствуют один октаэдр и три тетраэдра (рисунок 1.8 (с)). Результатом всего процесса является эффективная подвижность ванадиевых октаэдров и тетраэдров в ванадатном слое.

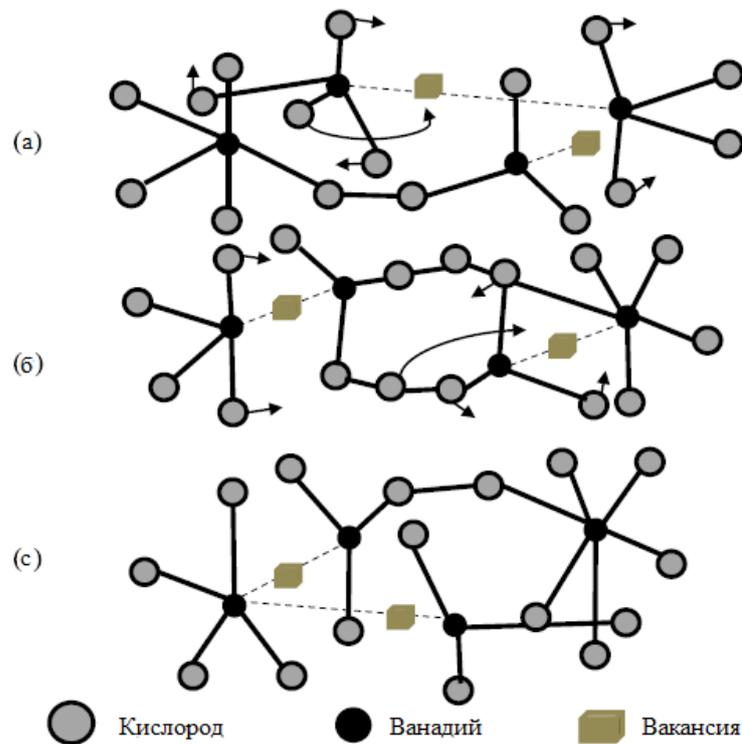


Рисунок 1.3 – Модель механизма проводимости BIMEVOX, (а) начальный этап, (б) промежуточный и (с) конечный этап. Короткие стрелки показывают направление движения O, более длинные стрелки показывают перевод O в вакансии. Пунктирные линии показывают привязку V к вакансиям [81]

Однако представленная модель лишь частично соответствует действительности, так как перегруппировка тетраэдров на первых двух этапах приводит к созданию дополнительных

соседствующих экваториальных вакансий. Тем не менее, модель вполне объясняет увеличение кислородно-ионной проводимости BIMEVOX при введении допантов.

Твердые растворы BIMEVOX часто имеют ионную проводимость выше, чем у многих других электролитов (например, проводимость BICOVOX составляет  $0.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при 873 К, что на два порядка выше, чем у оксида иттрия, стабилизированного цирконием, при той же температуре) [61]. Приведем ряд конкретных примеров.

Анионная проводимость соединений BIMEVOX, где ME = Fe, Cr была исследована в работах [62, 82, 83]. В качестве примера на рисунке 1.4 результаты представлены в виде графиков проводимости в Аррениусовских координатах  $\lg \sigma = f(10^3/T)$ , полученных в режиме охлаждения. Серия соединений BIFEVOX показывает классическую картину, в которой при  $x \leq 0.10$  график демонстрирует поведение, типичное для  $\alpha$ -BIMEVOX [47, 84–86]: замещение ванадия малыми количествами допанта приводит к переходу  $\alpha \rightarrow \gamma$  при нагревании и переходам  $\gamma \rightarrow$  метастабильный  $\beta \rightarrow \alpha$  в режиме охлаждения. С увеличением концентрации допанта температурный диапазон существования метастабильной  $\beta$ -фазы увеличивается с 773 – 623 К при  $x = 0.05$  до 773 – 543 К при  $x = 0.10$ . Подобный эффект наблюдается также для BICUVOX ( $x = 0.08$  [85],  $0.10$  [46]) и BISBVOX ( $x = 0.10$  [86]). При концентрации  $x = 0.20$  на графиках наблюдается классический переход типа  $\gamma \rightarrow \beta$ , характерный для  $\beta$ -модификации BIMEVOX. При  $x = 0.40, 0.50$  наблюдаются типичные Аррениусовские зависимости, характерные для  $\gamma$ -BIMEVOX: наблюдается слабое различие в величинах температурных коэффициентов прямолинейных участков графиков в различных интервалах температур, что может быть объяснено фазовым переходом типа  $\gamma' \rightarrow \gamma$ . Подобные случаи отмечались для ME = Cu [47, 85], Co [87], Sb, Nb [86], Ti [88]. Стоит также отметить, что при 573 К значения  $\sigma$  составляет около  $10^{-4} \text{ См/см}$  для всех составов в диапазоне  $0.1 \leq x \leq 0.5$  независимо от структурного типа  $\alpha, \beta$  или  $\gamma'$ , в отличие от поведения, наблюдаемого для других BIMEVOX, где значения проводимости были сильно чувствительны как к структурному типу, так и к концентрации допанта. Поэтому соединения BIFEVOX демонстрируют значения проводимости, близкие к значениям, указанным для BICOVOX [87] или BINBVOX [86], но меньшие, чем BICUVOX [47, 85] или BISBVOX [86].

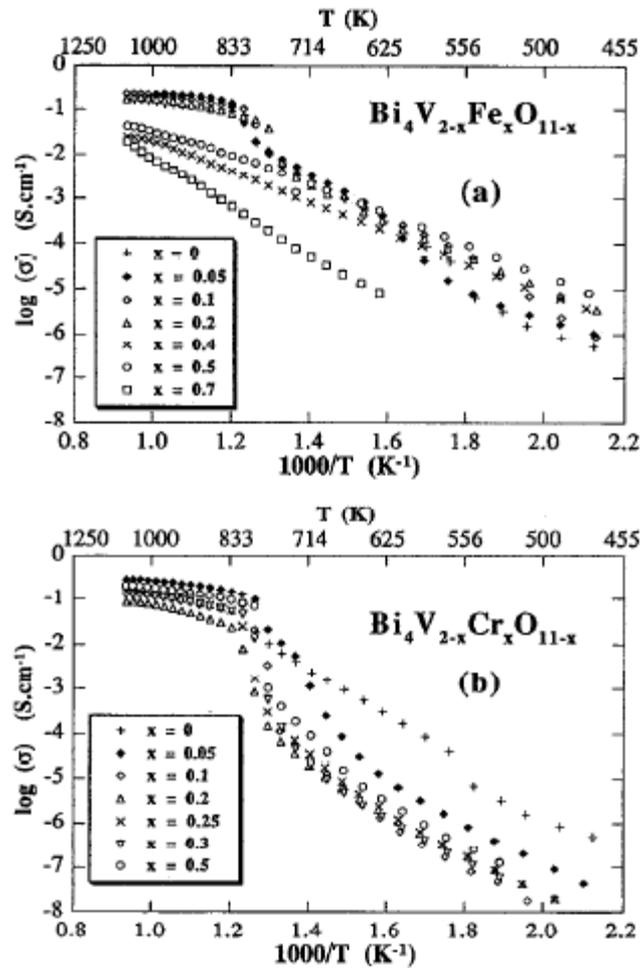


Рисунок 1.4 – Графики зависимости проводимости от обратной температуры для  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$  (a) и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11-x}$  (b) [62]

Примером влияния двойного замещения в подрешетку ванадия на характеристики ВМЕВОХ является состав  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.875}\text{Ti}_{0.125-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  [89]. В структуре исходного соединения ванадий имеет октаэдрическое кислородное окружение, а сегнетоэлектрические катионы  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$  с электронной конфигурацией  $d^0$  имеют сильную тенденцию сдвигаться от центра октаэдрического кислородного окружения. Нижний предел для стабилизации тетрагональной  $\gamma$ -фазы и оптимальный состав для максимальной ионной проводимости для  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  составляет  $x = 0.125$ . Для  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  максимальное значение электропроводности наблюдалось при более низкой концентрации легирующей примеси ( $x < 0.3$ ) или  $x = 0.3$  [90]. Графики, построенные в Аррениусовских координатах для ионной проводимости  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.875}\text{Ti}_{0.125-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) представлены на рисунке 1.5. Видно, что для всех составов нет видимого разрыва между областью низких температур и областью высоких температур; однако можно наблюдать небольшое изменение наклона, которое можно отнести к фазовым переходам  $\gamma - \gamma'$ . Таким образом, наблюдается стабилизация  $\gamma$ -фазы для все области

концентраций, что шире, чем для состава с одним титаном, и некоторое повышение электропроводности.

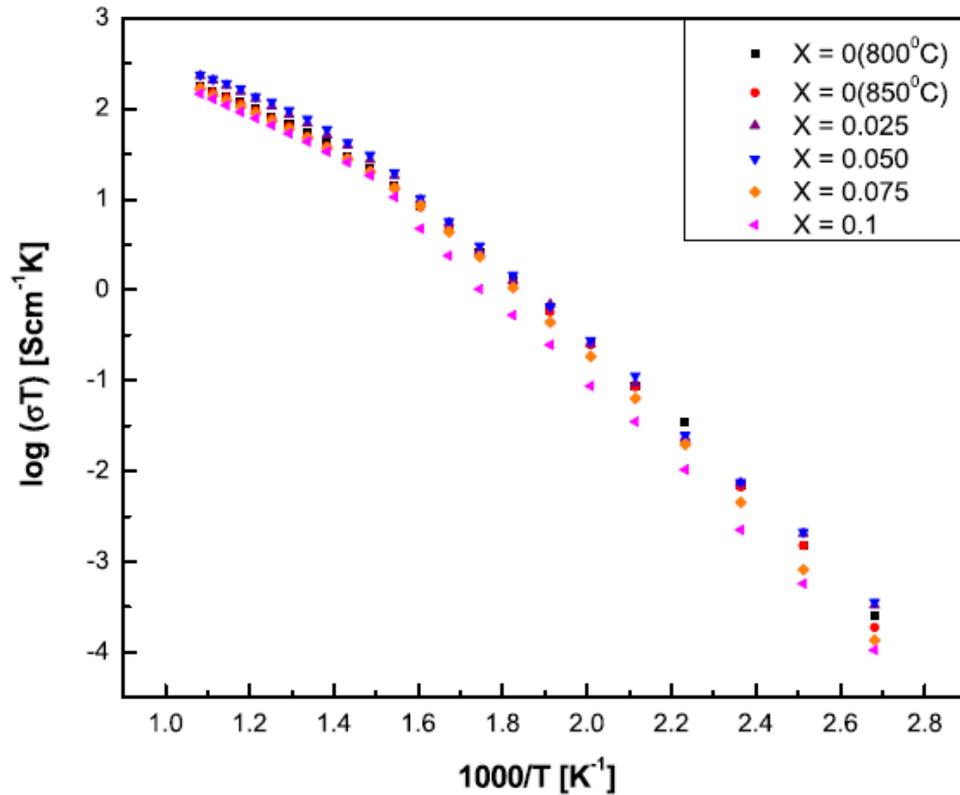


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости для образцов  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.875}\text{Ti}_{0.125-x}\text{Nb}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) [89]

Исследование электропроводности VIMEVOX чаще всего проводят с использованием импедансной спектроскопии. Типичные импедансные диаграммы электрохимических ячеек с VIMEVOX приведены в различных работах, и обычно они имеют вид, типичный для ионных/смешанных проводников – одна или две полуокружности и линия под углом к оси абсцисс в низкочастотной области [91, 92]. В качестве примера рисунке 1.6 показан комплексный спектр полного сопротивления  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{11}$  ( $x = 0.05 - 0.20$ ,  $\Delta x = 0.05$ ) при различных температурах (548 – 623 K) [93]. Общая электропроводность образцов включает в себя объемную (сопротивление внутри зерна), зернограничную (сопротивление поверхности зерна) и электродную (сопротивление подсоединенных электродов) составляющие. На годографах отображается вклад как объемной, так и зернограничной составляющей для всех соединений. Видно, что полуокружности сплюснуты, а их центры лежат ниже действительной оси, что указывает на существование релаксационных явлений недебаевского типа.

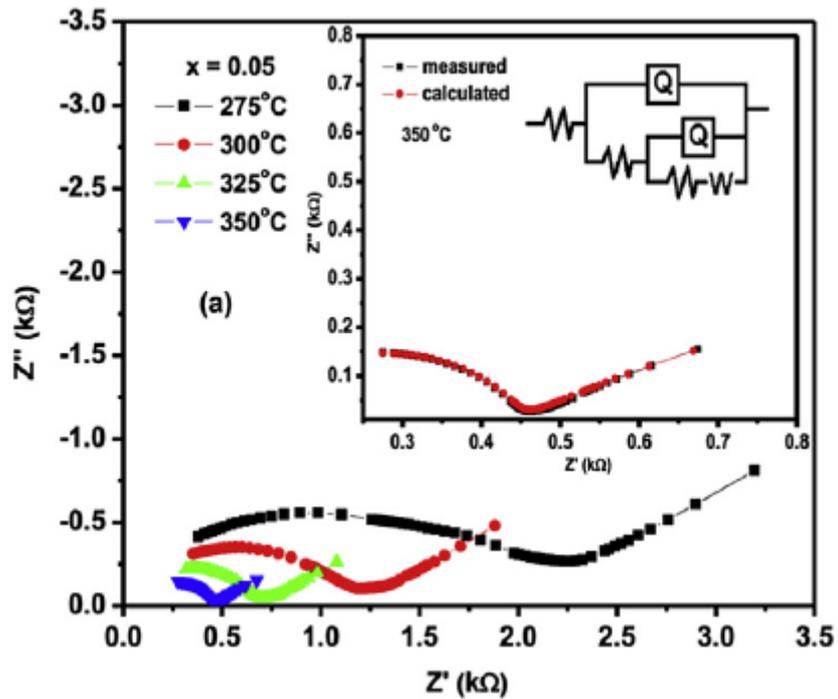


Рисунок 1.6 – Годографы импеданса  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{11}$  при различных температурах [93]

Исследование электропроводности ВМЕВОХ в зависимости от парциального давления кислорода и температуры позволяет подтверждать кислородно-ионный характер электропереноса в них. В частности, в работах [40, 63, 79] была исследована электропроводность  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{10.6}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.65}\text{Cu}_{0.175}\text{Ti}_{0.175}\text{O}_{11-\delta}$  при парциальных давлениях кислорода  $-3.0 \leq \lg(p\text{O}_2, \text{атм.}) \leq -0.68$  в интервале температур 873 – 1073 К. Наблюдается практически параллельный оси абсцисс ход зависимостей  $-\lg\sigma = f(p\text{O}_2)$ , что может свидетельствовать о преимущественной кислородно-ионной проводимости твердых растворов. Это согласуется с исследованиями структуры, из которых следует, что в данных соединениях преобладает структурное разупорядочение кислородной подрешетки во всем исследованном диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. Барические зависимости проводимости ВМЕВОХ представлены на рисунке 1.7.

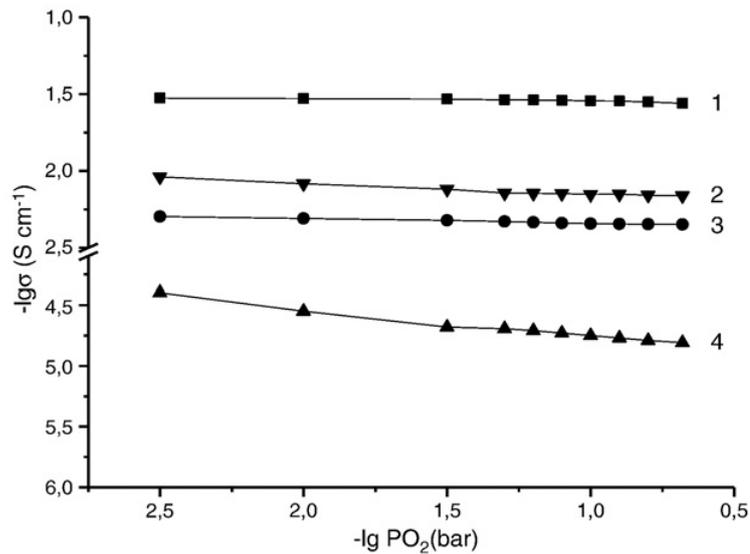


Рисунок 1.7 – Барические зависимости проводимости BIMEVOX: 1 -  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ , 973 К; 2 -  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ , 873 К; 3 -  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{10.6}$ , 1073 К; 4 -  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ , 773 К [63]

В работе [79] исследовали электропроводность семейства BINBVOX при различных парциальных давлениях кислорода. Самое низкое значение парциального давления кислорода в пределах диапазона устойчивости BINBVOX при 1023 К составляет  $\lg(p\text{O}_2) = -12$  (атм). Последующее уменьшение парциального давления приводит к разрушению твердого раствора с образованием оксида висмута. Зависимости электропроводности образцов от парциального давления кислорода являются линейными в пределах их устойчивых модификаций, что свидетельствует о кислородно-ионном типе проводимости в интервале давлений кислорода  $10^{-6} \leq p\text{O}_2 \leq 0.21$  (атм) при температуре  $T > 873$  К. Барические зависимости представлены на рисунке 1.8.

Таким образом, из обзора литературы следует, что ход температурных зависимостей электропроводности BIMEVOX согласуется с концентрационными интервалами существования структурных модификаций: при наличии фазовых переходов внутри интервала на политермах фиксируются изменения наклона зависимостей. Например, для BIMEVOX при малых концентрациях допанта (например,  $x = 0.05$ ), наблюдаются типичные  $\gamma \rightarrow \beta$  (853 К) и  $\beta \rightarrow \alpha$  (723 К) последовательные фазовые переходы, отвечающие смене структуры ( $I4/mmm \rightarrow Amam \rightarrow C2/m$ ) и характеризующиеся изменением энергии активации проводимости твердых растворов. Для  $\gamma$ -модификации твердых растворов BIMEVOX значения энергии активации при высоких температурах составляют характерную величину 0.2-0.4 эВ. Переход в упорядоченную  $\gamma'$ -модификацию при понижении температуры сопровождается сменой наклона зависимости  $\lg\sigma - 10^3/T$  и повышением энергии активации до 0.5-0.7 эВ. Исследование электропроводности твердых растворов в зависимости от парциального давления кислорода показало, что зависимость

носит прямолинейный, параллельный оси абсцисс характер, что свидетельствует о преимущественной кислородно-ионной проводимости данного типа твердых растворов.

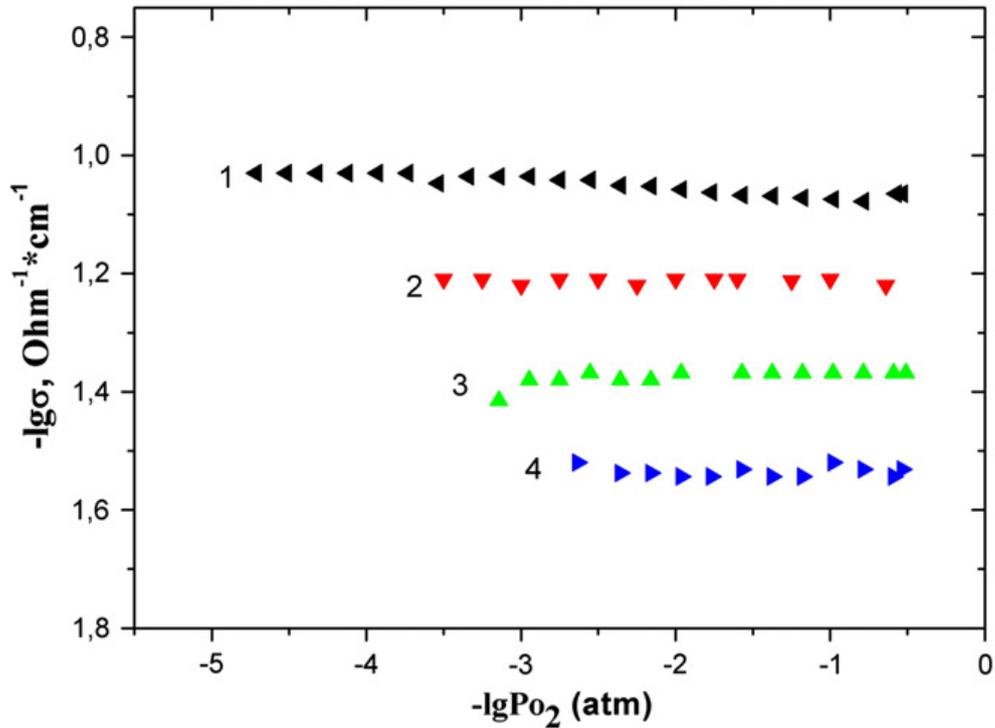


Рисунок 1.8 – Барические зависимости проводимости  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11}$ : 1 – 1073 К; 2 – 973 К; 3 – 923 К; 4 – 873 К [79]

### 1.2.2 Ниобаты висмута и твердые растворы на их основе

Ниобаты висмута системы  $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$  в области, богатой оксидом висмута с соотношением  $\text{Bi}:\text{Nb}$  от 2:1 до 4:1 относят к флюоритоподобным соединениям [94]. Изменение содержания  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [95] приводит к формированию нескольких сверхструктур. При  $x < 0.06$  формируется твердый раствор на основе кубической структуры  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (тип I), при  $0.06 < x < 0.23$  - псевдокубической структуры (тип II) с несоразмерной модуляцией во всех трех измерениях [96]. Состав  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $x=0.25$ ) в зависимости от температуры синтеза кристаллизуется либо в несоразмерную фазу II типа (псевдокубическая структура), либо в соразмерную фазу III типа (тетрагональная структура) [97, 98]. Переход  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  из псевдокубической фазы в тетрагональную происходит выше 1093 К [99]. Атомы висмута и ниобия в  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  статистически распределены в одной системе кристаллографических позиций в мольном соотношении 3:1. Координационный полиэдр ниобия является искаженным октаэдром, висмут в свою очередь окружен восемью кислородными атомами. Ниобат висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , по мнению [40], является кислородно-ионным проводником, а согласно [100], тетрагональная фаза обладает большими значениями ионной и электронной проводимости, чем кубическая фаза  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , и такое отклонение связано с различным распределением таких дефектов как катион/

изолированная пара электронов и кислородная вакансия. Изо- или гетеровалентное замещение  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  может привести к смене типа структуры и изменению концентрации кислородных вакансий. Например, в [41] исследован состав  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ , который имеет дефектную структуру флюорита с упорядочением в кислородно-ионной подрешетке. Замещение  $\text{Nb}^{5+}$  на  $\text{W}^{6+}$  сокращает концентрацию ионов кислорода и приводит к возрастанию взаимодействия пары допант – вакансия, следовательно, к меньшей подвижности дефектов. Поэтому значения проводимости для  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$  ( $\sigma_{573} = 3.07 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) меньше, чем для  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $\sigma_{573} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ). Об одновременном присутствии двух кубических твердых растворов - на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ( $\delta$ -фаза), и на основе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с бóльшими параметрами ячейки ( $\delta'$ -фаза) и различным содержанием металлов-допантов, например, циркония – элемента меньшей валентности сообщается в [38, 101]. Расширение структуры приводит к тому, что  $\delta'$ -фаза является более подходящей для движения  $\text{O}^{2-}$  и показывает значения электропроводности уровня  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . При замещении иттрием [102], для  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) значение проводимости в низкотемпературной области и энергия активации возрастают при росте  $x$ , что связано, для первого эффекта, с увеличением концентрации вакансий иона кислорода, и для второго - с перераспределением вакансий иона кислорода, что доказано с помощью нейтронной дифракции.

При допировании ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  железом образуется весьма узкая область твердых растворов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y < 0.1$ ) [103]. За пределами области гомогенности наряду с твёрдым раствором существуют ниобаты висмута  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ,  $\text{BiNbO}_4$ , а начиная с  $y = 0.2$  –  $\text{BiFeO}_3$ . При конечной температуре отжига 1213 К  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  формируется в тетрагональной модификации, а снижение температуры синтеза до 1123 К приводит к образованию псевдокубической модификации  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Электропроводность замещенных составов несколько выше, чем у  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Результаты [103] подтверждены в более поздней работе [104], где твердые растворы кубической модификации  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  получены в ограниченном интервале концентраций  $x \leq 0.06$  при температуре синтеза от 1023 до 1123 К.

В системе  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ , согласно [105] существует два кубических флюоритоподобных ограниченных твердых раствора: при  $x = 0 - 0.4$  – на основе ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , при  $x > 0.70$  - на основе сложного оксида висмута-эрбия  $\text{Bi}_3\text{ErO}_6$ , и двухфазная область, содержащая их смесь. Импедансные исследования температурных зависимостей общей электропроводности образцов выявили два линейных участка с различными значениями энергии активации проводимости, величина которой меняется в зависимости от состава. Концентрационная зависимость общей электропроводности образцов имеет вид кривой с максимумом, а величина общей электропроводности ниобатов висмута-эрбия близка к значению материалов на основе стабилизированного оксида циркония.

Таким образом, ниобат висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  и твердые растворы на его основе как имеющие стабильную структуру и достаточно высокую электропроводность могут быть использованы в качестве компонентов композитов с участием висмутсодержащих соединений.

### 1.3 Композитные материалы с участием $\text{Bi}_2\text{O}_3$ и его соединений

Известно не так много работ, посвященных электролитным композитным материалам с участием оксида висмута и его производных. Чаще в литературе подобные составы исследуются как материалы для фотокаталитических/каталитических применений, как СВЧ-материалы и т.п. [106–110]. Пример композита, состоящего из двух электролитов  $\text{BiCuVOX}/(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_2$  (GDC) описан в работе [53]. Отмечено, что при его образовании происходит уменьшение размера зерен  $\text{BiMeVOX}$ , а также увеличение механической прочности керамики до величины, сопоставимой с той, что демонстрируют материалы, используемые в качестве электролитов в ТОТЭ. Для получения композита использована механическая смесь из заранее подготовленных  $\text{BiCuVOX}$  и нанопорошка GDC в присутствии изопропанола с последующим прессованием при 155 Мпа и отжигом брикетов на воздухе при температурах 948-1073 К.

На рисунке 1.9 а) показана микрофотография матричной керамики  $\text{BiCuVOX}$ , отожженной при 1073 К. На ней можно увидеть, что  $\text{BiCuVOX}$  имеет большой размер зерна ( $> 10$  мкм), а также отметить наличие внутризеренной пористости в этих зернах в результате высокой подвижности границ зерен. На рисунке 1.9 б) приведена микрофотография образца композита с 4.0 мас.% нано-GDC. Зерна имеют сферическую форму, средний размер которых равен  $\sim 1$  мкм, а границы зерен окружены мелкодисперсной второй фазой, которая, как показывает энергодисперсионный микроанализ, богата церием.

Проводимость композитов  $\text{BiCuVOX}/\text{GDC}$  была измерена четырехзондовым методом в атмосфере воздуха в температурном диапазоне 573 – 893 К. На рисунке 1.10 показана зависимость проводимости Аррениуса от температуры для набора образцов, показывающих самую высокую плотность и самые низкие размеры зерна. Добавление 0.6 мас.% нано-GDC снизило общий уровень проводимости по сравнению с характеристиками чистого  $\text{BiCuVOX}$  в среднем на 16%. Композит с присутствием 4 мас.% нано-GDC показал значительное снижение проводимости - до 50 % от величины  $\text{BiCuVOX}$ .

Композит на основе  $\text{BiCuVOX}$ , но с добавлением оксида циркония, описан в [54, 111]. Отмечено увеличение прочности брикетов, снижение коэффициента теплового расширения, ингибирование перехода типа  $\gamma' \rightarrow \gamma$  для  $\text{BiCuVOX}$ , но при этом уменьшение общей электропроводности материала.

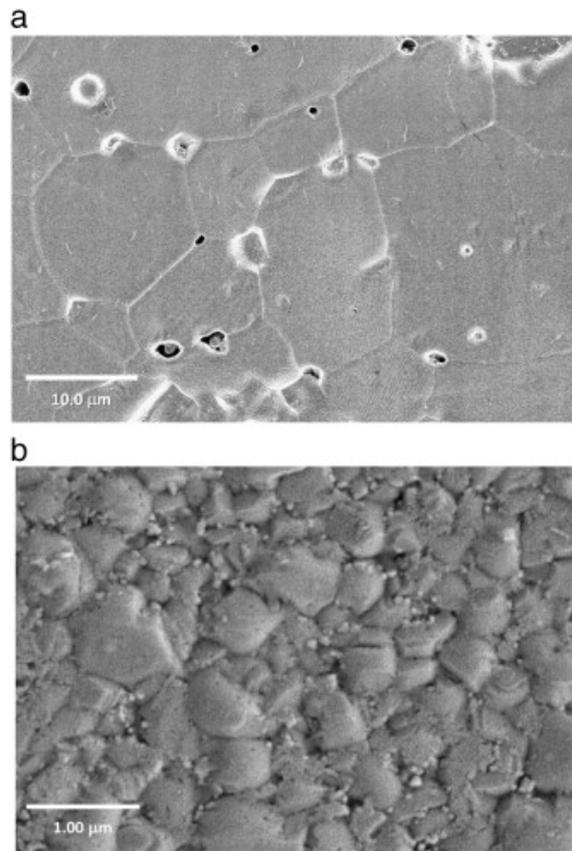


Рисунок 1.9 – Микрофотографии, показывающие микроструктуру керамики а) 0.0 мас.% б) 4.0 мас.% BICUVOX/нано-GDC, спеченной при 1073 К в течение 4 часов

Повышение проводимости и улучшение качества спекания достигнуто в композите  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  [30]. Ряд исследований посвящён системам  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ba}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O-Fe}_2\text{O}_3$  [112]. Согласно полученным результатам, во всех случаях общая электропроводность синтезированных твердофазным методом композитов с увеличением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  возрастает и носит смешанный ионно-электронный характер. При этом одной из основных фаз, формирующих полученные материалы является феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , а по мере увеличения содержания оксида железа (III) растёт концентрация сложного оксида  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ . Кроме того, в материале присутствуют фазы переменного состава типа  $(\text{Sr}(\text{Ba})\text{O})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . Строго говоря, точный состав полученной смеси во всех случаях не ясен, как и причина изменения величины электропроводности в этих системах.

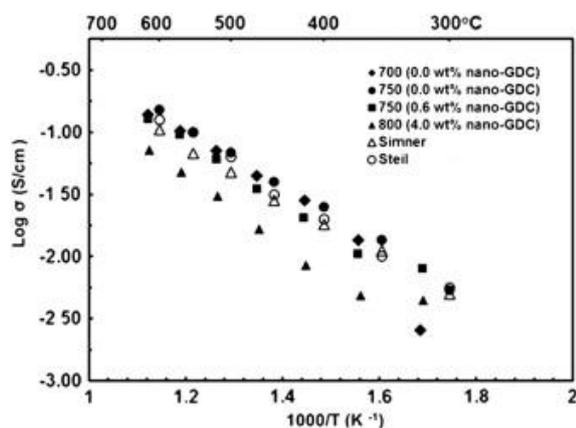


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости проводимости для VICUVOX/GDC

Общая проводимость композитной керамики  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$  с массовой долей оксида висмута 5 мас. %, 10 мас. %, 15 мас. %, 20 мас. % исследована в [113]. Композиты были получены твердофазным методом. Результаты измерений электропроводности показаны на рисунке 1.11. Полученные температурные зависимости содержат два скачка. Первый скачок обусловлен полиморфным переходом  $\alpha \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , который сопровождается резким увеличением кислородно-ионной проводимости. Второй скачок связан с зернограничным переходом. Авторы считают, что проводимость композитов в интервале температур от 933 до 1003 К обусловлена лишь электронной проводимостью  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . В интервале температур 1003 – 1043 К значения общей электропроводности возрастает, поскольку в данном диапазоне температур существует модификация  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , обуславливающая весомый вклад кислородно-ионной проводимости в общую проводимость. Поэтому, проводимость композитов повышается с увеличением содержания оксида висмута. В третьем температурном интервале 1043 – 1063 К проводимость увеличивается, благодаря появлению эвтектической жидкости и формированию LCGBS (твердые/жидкие композиты, состоящие из зерен твердой матрицы и жидкостных каналов, расположенных на границе зерен).

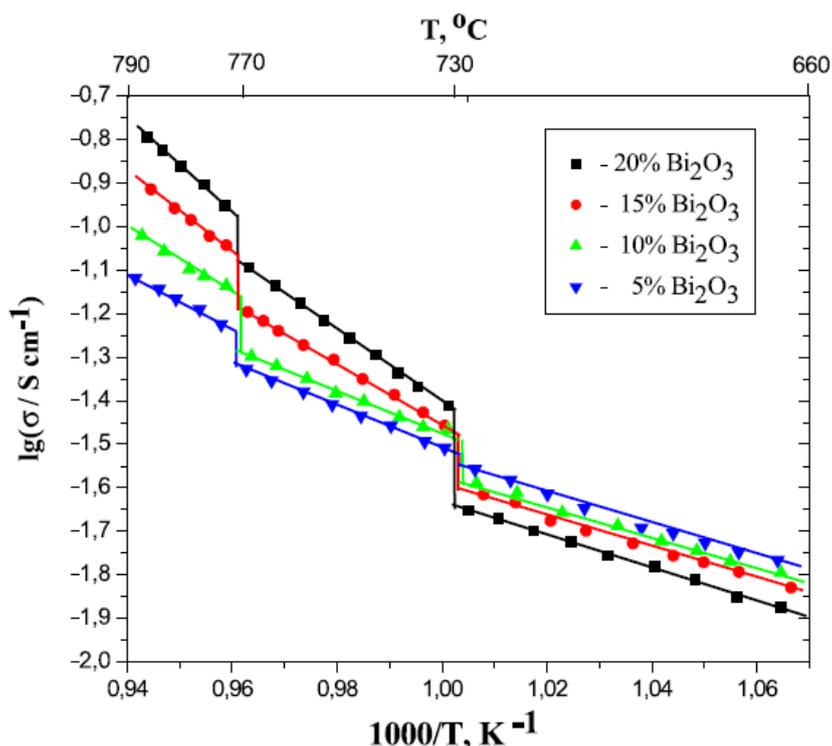


Рисунок 1.11 – Электрическая проводимость композитов  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4/(5, 10, 15, 20)$  мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Вольфрамат висмута ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , BW) использован в качестве добавки для спекания оксида церия, легированного неодимом ( $\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , NDC) в [114] и образования в результате композитного электролита BW-NDC. По мнению авторов, добавленный BW обеспечивает отличную кинетику окислительно-восстановительного процесса из-за способности ионов кислорода к адсорбции и диссоциации на границе раздела BW-NDC, превосходную спекаемость, улучшенную плотность и более низкое общее сопротивление по сравнению с обычным электролитом NDC.

Часть работ посвящена исследованию композитов, состоящих из перовскитоподобных манганитов/кобальтитов редкоземельных элементов и оксидов висмута как возможных материалов электродов ТОТЭ. Например, особенности структуры и микроструктуры композитов состава  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+y}$  ( $x = 0 - 1$ ) +  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  были объяснены [115] с помощью РФА и просвечивающей электронной микроскопии. Было выявлено сосуществование нескольких фаз в манганитах с высоким содержанием висмута, а также их химическая совместимость с  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ . При увеличении содержания висмута в  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+y}$  увеличивается подвижность ионов кислорода внутри решетки. В композитах  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+y}$  +  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  подвижность ионов кислорода увеличивается с ростом температуры спекания и значительно превосходит отдельные фазы в связи с положительным влиянием перовскит-флюоритной поверхности.

Нанокompозитный анод состава  $\text{Bi}_{0.42}\text{Y}_{0.58}\text{O}_{1.5}-(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.9}\text{MnO}_{3+\delta}$  (YSB-LSM) был синтезирован с помощью цитратно-нитратного метода [116]. Отмечено, что для YSB-LSM облегчается процесс выделения кислорода, что может быть результатом увеличения количества кислородных вакансий и улучшенной подвижности ионов кислорода. Ячейка с композитным анодом YSB-LSM достигает плотности тока  $1.52 \text{ A cm}^2$  при  $800^\circ\text{C}$ , что на 50% выше, чем у обычного элемента LSM-YSZ. Результаты импеданса и анализ распределения времен релаксации показывают, что анодные процессы, определяющие скорость, эффективно ускоряются на YSB-LSM. Энергия активации реакции выделения кислорода на YSB-LSM снижена до 0.65 эВ, что заметно ниже, чем на LSM-YSZ (1.29 эВ).

В последние десятилетия хорошие результаты для разделения газов показывают различные композитные мембраны. При этом композиты оксид + соль могут использоваться в мембранах для разделения  $\text{CO}_2$  и оксидов азота, где высокая кислородно-ионная проводимость имеет решающее значение для повышения их производительности. В работе [117] была протестирована стабильность трех различных электролитов на основе оксида висмута ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ ,  $\text{Bi}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  и  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.10}\text{V}_{0.90}\text{O}_{5.35}$ ) по отношению к расплавленным карбонатам щелочных металлов (Li, Na, K) или нитратам (Na, K), при обжиге смесей в диапазоне температур  $450\text{--}550^\circ\text{C}$  и временном интервале до 100 ч. Выяснилось, что  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.10}\text{V}_{0.90}\text{O}_{5.35}$  легко реагирует с расплавом солей.  $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  и  $\text{Bi}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  обладают более высокой стабильностью по отношению к расплавленным карбонатам и полной устойчивостью к расплавленным нитратам. Кроме того, композиты на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , легированного Y или Yb, с расплавленными нитратами щелочных металлов показали впечатляющую в 6 или 3 раза более высокую электропроводность при  $290^\circ\text{C}$  на воздухе ( $4.88 \times 10^{-2}$  и  $2.41 \times 10^{-2} \text{ См cm}^{-1}$  соответственно), чем композиты на основе CGO ( $7.72 \times 10^{-3} \text{ См cm}^{-1}$ ), что квалифицирует их как перспективный материал для мембран для разделения  $\text{NO}_x$ .

#### 1.4 Постановка задачи исследования

Исходя из анализа литературы, имеется не спадающий интерес к проблеме усовершенствования твердоэлектролитных материалов для снижения рабочей температуры ТОТЭ. Для достижения этой цели применяют создание сложнокомпонентных твердых растворов (гомогенное допирование) или композитов (гетерогенное допирование). Поиски в области гомогенного допирования все больше уходят в сторону высокоэнтропийных составов, хотя однозначных результатов для висмутсодержащих систем не достигнуто. Что касается композитных материалов, то к настоящему времени нет работ, посвященных подробному анализу и сопоставлению различных подходов к их созданию, которые были бы использованы для одного класса электролитов и указывали на преимущества того или иного из них, а также

давали прогноз по поиску путей совершенствования состава и свойств композитов. Кроме того, отсутствует описание экспериментальных проверок химической совместимости для различных групп оксидных электролитов с теми или иными компонентами возможных композитов, нет четко определенной стратегии поиска, основанной на экспериментальном или теоретическом подходе.

Поэтому весьма актуальным представляется комплексный подход к решению проблемы нахождения химически совместимых компонентов возможных композиционных материалов с участием сложных оксидов висмута, включающий исследование совместимости с различными соединениями, способов получения, сравнение функциональных характеристик композитных составов, созданных на основе одного базового электролита.

В работах [63, 82, 83, 118, 119], выполненных ранее в Уральском университете, показано, что наиболее интересными и перспективными для дальнейших исследований из семейства BIMEVOX являются твердые растворы с железом  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  в качестве допантов как имеющие широкий концентрационный интервал ( $0.20 \leq x \leq 0.50$ ) существования тетрагональной  $\gamma$ -модификация (пр. гр  $I4/mmm$ ). Исследование кристаллической структуры тетрагонального  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (BIFEVOX) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода выявило значительную устойчивость данной модификации в достаточно широком интервале термодинамических параметров. Изменение структуры тетрагональной модификации BIFEVOX в орторомбическую происходит в среде с низким содержанием кислорода (при  $\lg P_{\text{O}_2} = -18.0$  (атм.)) и при температуре выше 770 К. Кроме того, образцы этой серии при  $x = 0.3-0.4$  обладают наибольшей устойчивостью при термоциклировании. Исследование электропроводности некоторых составов BIFEVOX в зависимости от парциального давления кислорода показало, что зависимость носит прямолинейный, параллельный оси абсцисс характер, что свидетельствует о преимущественной кислородно-ионной проводимости данного типа твердых растворов.

Настоящая работа является продолжением и развитием исследований в данном направлении, и сосредоточена на комплексном подходе к исследованию материалов на основе ванадатов висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.5$ ) в сочетании с различными простыми и сложными оксидами.

Поэтому **целью работы** является поиск новых составов композиций твердых электролитов на основе BIFEVOX с участием нанопорошков простых оксидов, сложных оксидов, солей металлов, химически, термически и механически устойчивых и совместимых между собой; установление взаимосвязи между составом, способами получения и функциональными характеристиками таких материалов, определение оптимальных параметров их получения и применения в качестве твердых оксидных электролитов.

Для достижения данной цели предполагалось решить следующие задачи:

- получение и аттестация индивидуальных фаз  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $x = 0.3, 0.5$  (BIFEVOX), нанопорошков оксидов висмута, железа, алюминия;
- получение, структурная аттестация и уточнение границ области гомогенности твердых растворов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.01-0.06$ ,  $\Delta y = 0.01$ ),  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.1-1.0$ ,  $\Delta y = 0.1$ );
- измерение общей электропроводности керамических образцов BIFEVOX,  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  в зависимости от термодинамических параметров среды и состава методом импедансной спектроскопии;
- установление параметров химической совместимости между сложными оксидами висмута состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ , порошками простых оксидов висмута, железа, алюминия, карбонатом натрия; фазового и элементного состава полученных материалов в широких температурных и концентрационных интервалах;
- получение керамических материалов из синтезированных порошков на основе сложных оксидов BIFEVOX, с участием нанопорошков простых оксидов висмута, железа, алюминия, карбоната натрия и сложных оксидов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}(\text{Er})_y\text{O}_{7-\delta}$ ; установление структурных особенностей и областей устойчивого существования индивидуальных фаз или их смесей при варьировании термодинамических параметров среды, определение термомеханических характеристик, морфологии поверхности спеченных керамических образцов;
- определение термомеханических характеристик, морфологии поверхности спеченных керамических образцов полученных материалов;
- исследование электрохимических характеристик индивидуальных фаз или смесей на основе BIFEVOX в зависимости от параметров окружающей среды (температура, парциальное давление кислорода) методом импедансной спектроскопии; выявление составов, наиболее перспективных с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Характеристика исходных веществ

Для синтеза изучаемых твердых растворов использовали следующие исходные оксиды:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос. ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос. ч.),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (ос. ч.). Все исходные вещества предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Режимы термообработки представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Режимы термообработки оксидов

Вещество	Температура, К	Время, ч
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	873	6
$\text{V}_2\text{O}_5$	773	6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	873	6
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1073	6
$\text{Er}_2\text{O}_3$	1273	6

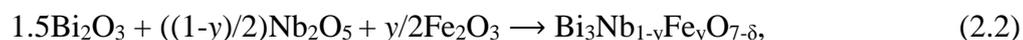
### 2.2 Методика твердофазного синтеза висмутсодержащих сложных оксидов

Для синтеза твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (BIFEVOX) брали навески исходных оксидов висмута, ванадия и железа, соблюдая соотношение по металлическим компонентам  $\text{Bi} : \text{V} : \text{Fe} = 4 : (2-x) : x$ , в соответствии со следующей схемой:

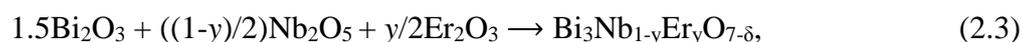


где  $x = 0.3, 0.5$ .

Для синтеза ниобатов висмута готовили смеси из исходных оксидов висмута, ниобия, железа и эрбия, в зависимости от состава ниобата, соблюдая соотношение по металлическим компонентам  $\text{Bi} : \text{Nb} : \text{Fe} = 3 : (1-y) : y$  и  $\text{Bi} : \text{Nb} : \text{Er} = 3 : (1-y) : y$  в соответствии со следующими схемами:



где  $y = 0.01 - 0.06$ ;



где  $y = 0.01 - 0.06$ .

Смеси исходных оксидов были тщательно перетерты в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. После перетирания смеси подвергали термической обработке в диапазоне температур 773 – 1073 К ( $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ), 773 – 1273 К ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ ),

773 – 1173 К ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ ) с интервалом в 50 градусов. На каждой стадии синтеза порошки выдерживали в течение 12 часов. После каждого обжига производили промежуточные перетирания. Состав порошков после синтеза контролировали РФА.

### 2.3 Механохимический синтез VIFEVOX

Механохимический синтез ванадата висмута был выполнен из исходных оксидов в соответствии с уравнением реакции 2.1. Навески оксидов брались в соответствии с таблицей 2.2. Смесь оксидов помещали в планетарную мельницу АГО-2, и проводили механический помол. Мельница АГО-2 предназначена для измельчения и активации твердых тел в дискретном режиме. Объем барабана –  $80\text{см}^3$ , диаметр шаров – 5 мм, загрузка шаров – 200г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси –  $600\text{ мин}^{-1}$ .

С целью определения последовательности фазообразования через определенные промежутки времени методом РФА контролировали состав смеси.

Механохимический синтез проведен в Институте Metallургии УрО РАН.

Таблица 2.2 – Состав исходных смесей для синтеза механохимическим методом

Состав образца	$m(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ , г	$m(\text{V}_2\text{O}_5)$ , г	$m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , г
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$	12.6133	1.8463	0.5403

### 2.4 Получение нанопорошков оксидов железа, висмута и алюминия методом лазерного испарения

Для получения нанопорошков простых оксидов использовали метод лазерного испарения мишени и конденсации паров в токе рабочего газа с помощью волоконного иттербиевого лазера ЛС-1 с диодной накачкой. Работы проведены в Институте электрофизики УрО РАН. Средняя мощность излучения лазера - 1000 Вт с плавной регулировкой от 20 до 100 %, длина волны 1070 нм, режим излучения непрерывный или модулированный. Мишени для испарения готовили прессованием из крупнозернистого исходного порошка с последующим отжигом при температуре, обеспечивающей частичное спекание порошка для придания прессовке механической прочности.

### 2.5 Рентгенофазовый анализ

Идентификацию синтезированных сложных оксидов и контроль фазового состава образцов осуществляли методом порошкового РФА. Для анализа были использованы рентгеновские дифрактометры ДРОН-УМ-1 и ДРОН-3 (монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рентгенограммы снимали в интервале углов  $2\theta = 20 - 60$

градусов. Набор рентгеновских дифракционных данных для полнопрофильного уточнения структурных параметров проводили в сканирующем режиме в интервале углов  $2\theta = 10 - 80^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , с экспозицией в точке 20 с.

Высокотемпературное исследование образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  и некоторых композитов на его основе проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-K $\alpha$  излучение, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC-1,  $\beta$ -фильтр) в камере НТК1200N. Выдержка перед съемкой на заданной температуре – 60 секунд, скорость нагрева и охлаждения – 0.5 градуса в секунду. Результаты экспериментов были обработаны с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: EVA [120], базы данных международного центра дифракционных данных PDF4 + ICDD [121]. Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программе Celref [122]. Полнопрофильный анализ дифрактограмм в двухфазной области проводили с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: TOPAS [122].

Все рентгеновские исследования проведены на оборудовании ЦКП «Урал-М» в Институте Metallургии УрО РАН.

## 2.6 Метод Ритвелда (полнопрофильный анализ)

Метод Ритвелда для анализа порошковых дифрактограмм широко применяется в рентгенографии [123]. Отличительной особенностью метода Ритвелда является возможность разделения основных составляющих порошковой дифрактограммы (фона, параметров элементарной ячейки, кристаллической структуры и микроструктуры), что позволяет отдельно исследовать различные аспекты свойств материала.

Впервые алгоритм программы для анализа данных нейтронной дифракции от источников с фиксированной длиной волны был описан Ритвелдом [124]. В своей первоначальной реализации метод Ритвелда использовался для уточнения структурной модели на основе данных нейтронной дифракции однофазных образцов. Расширение метода Ритвелда на данные рентгеновской порошковой дифракции было опубликовано Хьюатом [125] в 1977 году и оказало огромное влияние на многие области рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа [126, 127]. Прежде всего, это позволило проводить структурный анализ образцов с использованием лабораторных данных. Это также открыло возможность рутинного количественного анализа многофазных смесей (в том числе с аморфным содержанием) методом Ритвелда.

В настоящее время исследователям доступно большое количество программ полнопрофильного уточнения по методу Ритвелда. Наиболее широко используются программные версии: GSAS (Обобщенная система структурного анализа) [128], DBWS-9411 [129], LHPM [130], Fullprof и др.

Для уточнения параметров элементарной ячейки и пространственной группы твердых растворов в настоящей работе использовался программный пакет LMGP [131]. Уточнение кристаллической структуры проводили, используя программный пакет Rietica [132].

## 2.7 Определение размеров частиц

Определение размеров частиц полученных порошков проводили с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

При использовании лазерного анализатора исследуемые образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученный порошок помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в измерительную кювету прибора, где измеряется интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча от угла. По полученной зависимости проводится расчёт распределения частиц по радиусам.

## 2.8 Термогравиметрический анализ

Анализ карбоната натрия для характеристики изменения массы при нагревании (охлаждении) проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец небольшой массы помещали в камеру, где проводили цикл нагрева-охлаждения в диапазоне температур 313 – 1123 К. Образцы исследовали на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения. Съёмку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева от 313 до 1373 К в атмосфере Ar. Скорость изменения температуры составляла 10 °/мин.

## 2.9 Сканирующая электронная микроскопия

Микроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6390LA с энергодисперсионной приставкой JEOL JED 2300 в ИХТТ УрО РАН и AURIGA CrossBeam «УЦКП «Современные технологии» ИЕНиМ УрФУ».

В основу работы обоих приборов положен принцип развертки тонкого пучка электронов или ионов по поверхности образца. При работе возможно фиксирование вторичных, отраженных электронов, а также тормозного и характеристического рентгеновского излучения.

Источником электронов является нагретая вольфрамовая нить, создающая пучок электронов с плотностью тока до  $5 \times 10^4$  А/м<sup>2</sup>. Пучок высокоэнергетичных электронов фокусируется системой электромагнитных конденсорных линз за счет регулировки тока линз. Также имеется дополнительная электромагнитная управляющая линза, позволяющая

сканировать электронный пучок по поверхности образца и получать изображение. Сигнал собирается, усиливается и обрабатывается, после чего выводится на экран монитора.

Характеристический рентгеновский сигнал позволяет определить полный химический состав образца и может быть представлен тремя различными способами:

- 1) в виде спектра, демонстрирующего зависимость интенсивности сигнала от энергии или длины волны;
- 2) в виде линии сканирования, демонстрирующей зависимость интенсивности сигнала определенного элемента от координаты (например, поперек границы раздела фаз);
- 3) элементной карты, демонстрирующей распределение некоторого химического элемента по выбранной области.

### 2.10 ИК-спектроскопия

Исследование образцов выполнено путём снятия спектров ИК-Фурье на спектрометре Nicolet 6700 в средней ИК-области методом диффузного отражения. Диффузное отражение позволяет анализировать сильно рассеивающие свет твердые вещества, а также подходит для анализа образцов, которые не предполагается модифицировать (например, порошков).

Образцом исследуемого соединения, в виде порошка, заполняли кюветное отделение приставки и помещали в прибор, затем проводили снятие ИК-спектра.

### 2.11 Определение плотности спекания

Образцы взвешивали гидростатически, определяя массу образца, погруженного в дистиллированную воду.

Для определения объемной плотности образцы были приготовлены в виде таблеток и спечены при температуре 1073 К. Далее к образцу прикрепляли тонкую проволоку и определяли массу ( $M_1$ ) на аналитических весах. Точность, с которой производится определение массы во время опыта, составляет 0.0001 г. Определяли массу проволоки ( $M_2$ ). Образец покрывали тонким слоем лака. После этого проволоку с образцом взвешивали ( $M_3$ ). Образец взвешивали в дистиллированной воде ( $M_4$ ). Для этого проволоку с образцом подвешивали к специальному держателю, устанавливаемому на аналитических весах. Образец при этом должен быть погружен в стакан с жидкостью под уровень последней и не должен касаться дна и стенок стакана в момент взвешивания. Уровень жидкости в стакане в момент достижения равновесия должен быть приведен к одной и той же отметке для всех образцов. Определяли массу образца, помещенного в жидкость с подвеской.

Объемную плотность образца рассчитывали по формуле (2.4):

$$\rho_0 = ((M_1 - M_2) \times \rho_{\text{в}}) / ((M_3 - M_4) \times \rho_{\text{л}} - (M_3 - M_1) \times \rho_{\text{в}}), \quad (2.4)$$

где  $\rho_0$  – объемная плотность, г/см<sup>3</sup>;  
 $M_1$  – масса сухого образца с проволокой, г;  
 $M_2$  – масса проволоки, г;  
 $\rho_{\text{в}}$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{в}}=1$  г/см<sup>3</sup>;  
 $\rho_{\text{л}}$  – плотность лака, г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{л}}=0.97$  г/см<sup>3</sup>;  
 $M_3$  – масса образца с лаком, г;  
 $M_4$  – масса образца с лаком в воде, г.

Рентгенографическую плотность рассчитывали по формуле (2. 5):

$$\rho=1.66\times M\times Z/V, \quad (2.5)$$

где  $\rho$  – рентгенографическая плотность, г/см<sup>3</sup>;  
 1.66 – численный коэффициент, появляющийся при переходе от атомных единиц массы к граммам;  
 $M$  – молекулярная масса, г/моль;  
 $Z$  – число формульных единиц  
 $V$  – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>.

Пористость образцов рассчитывали по результатам измерения рентгенографической и объёмной плотностей керамики по формуле (2.6):

$$\Pi=(1-\rho_0/\rho)*100\%, \quad (2.6)$$

где  $\Pi$  – пористость керамики, %;  
 $\rho_0$  – объёмная плотность, г/см<sup>3</sup>;  
 $\rho$  – рентгенографическая плотность, г/см<sup>3</sup>

## 2.12 Дилатометрический анализ

Дилатометрические измерения были проведены с использованием дилатометра DIL 402 С с вакуум-плотной печью (см. рисунок 2.1).

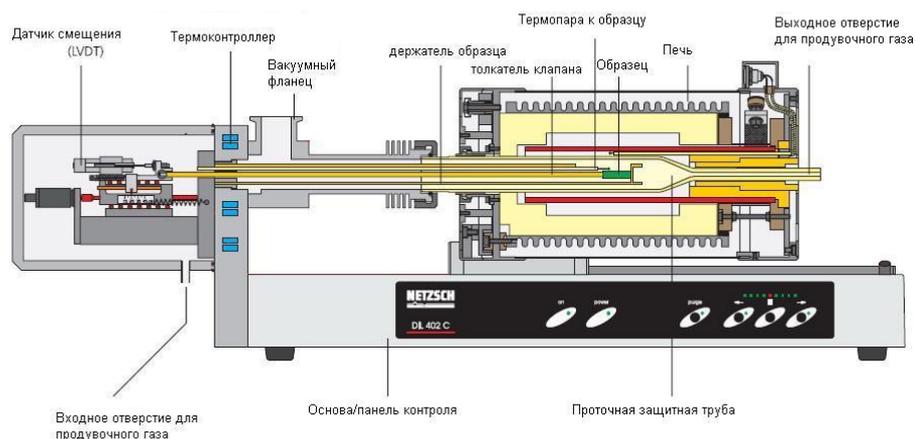


Рисунок 2.1 – Внешний вид дилатометра DIL 402 C

Для анализа использовали образцы твердых растворов ванадатов висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7(1.5)}\text{Fe}_{0.3(0.5)}\text{O}_{11-8}$  и композиты на их основе. Перед помещением образцов в дилатометр они были спрессованы в прямоугольные столбики и спечены при конечной температуре синтеза (1073 К). Для придания окончательной формы и размеров (длина должна составлять не более 25 мм) столбики были подвергнуты шлифованию. Далее образец помещали в дилатометр и при заданной программе измерений (скорость нагрева 5 градусов в минуту, интервал температур от 298 до 1023 К) производили съемку зависимости линейных размеров образца от температуры. В качестве стандартного образца использовался оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, исключается расширение измерительной части ячейки и остается только расширение самого образца.

Коэффициент термического расширения (КТР) рассчитывали по формуле (2.4):

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \quad (2.4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент термического расширения,  $\text{K}^{-1}$ ;

$L_0$  – начальная длина образца, мм;

$dL$  – изменение длины образца в температурном интервале  $dT$ , мм;

$dT$  – температурный интервал, К.

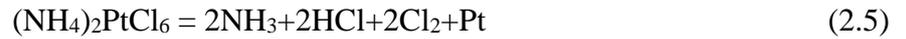
## 2.13 Измерение общей электропроводности образцов

### 2.13.1 Подготовка образцов для исследования

Для экспериментального изучения электропроводности все порошкообразные вещества холодным прессованием (80 бар) были спрессованы в цилиндрические брикеты диаметром около

10 мм и высотой 1.2 – 4 мм и были спечены при температурах 1073 К, 1173 К и 1273 К (конечные температуры синтеза сложных оксидов и композитов) в течение 4-х часов.

Для улучшения контакта электродов с образцом торцевые поверхности спрессованных и отожженных брикетов покрывали платиной. Для этого на поверхность брикетов наносили гексахлорплатинат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , который при температурах выше 773 К разлагается с образованием мелкозернистой платины согласно уравнению 2.5:



Покрытые  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  брикеты отжигали при температуре 873 К в течение 4-х часов.

### 2.13.2 Методика определения

Исследование электропроводности всех образцов проведено с использованием метода импедансной спектроскопии. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами. Двухконтактная ячейка изображена на рисунке 2.2. Измерения проводились на установке, состоящей из ячейки, системы питания, регулятора разогрева и измерительной части с использованием автоматизированных импедансметров Z-3000X фирмы “Elins”. Основной формой представления результатов является годограф импеданса, то есть зависимость мнимой составляющей от действительной составляющей сопротивления в симметричных координатах. Эквивалентную схему ячейки подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Для измерений ячейку с образцом разогревали до максимальной температуры эксперимента, затем охлаждали, выдерживая при каждой температуре некоторое время для достижения равновесия, определяемого по величине независимого от времени электросопротивления. Температурный интервал исследования 473 – 1073 К. Показания снимались через каждые 25 градусов.

Температуру печи задавали и контролировали с помощью многоканального регулятора температуры «Термодат-13К2».

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле (2.6):

$$-\lg(\sigma) = \lg R - \lg l/\pi r^2, \quad (2.6)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;

$l$  – высота образца, см;

$r$  – радиус образца, см;

$R$  – сопротивление образца, Ом.

$T$  – температура, К.

Максимальная погрешность измерения электропроводности в основном определялась ошибкой определения геометрических размеров образца и не превышала 0.5%.

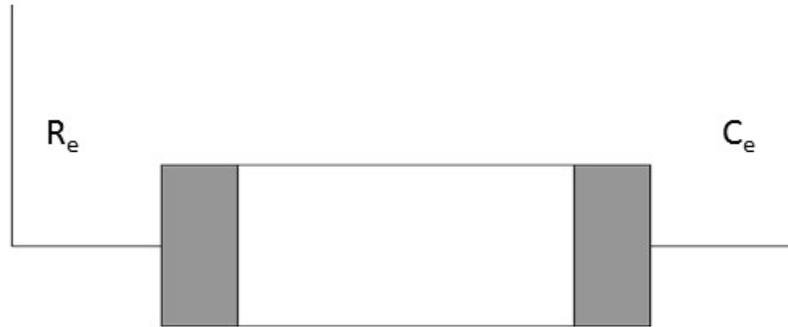


Рисунок 2.2 – Двухэлектродная ячейка для измерения электропроводности

#### 2.14 Измерение электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода

Измерение электропроводности при контролируемом парциальном давлении кислорода осуществляли методом импедансной спектроскопии.

Установка (см. рисунок 2.3) состоит из реактора (6) с изолированной газовой атмосферой, размещенного в высокотемпературной печи, многофункционального регулятора Zirconia318 (10) (для регулировки парциального давления кислорода) и измерительного прибора (9) (импедансметра Z-3000X). В реакторе (6) находятся кислородный датчик (2), кислородный насос (5) с нагревателем (7) и измерительная ячейка. В ячейку, состоящую из платиновых токоподводов (4), термопары (1), помещается исследуемый образец (3).

Парциальное давление кислорода задается электрохимическим кислородным насосом (5) и контролируется кислородным датчиком (2). Вследствие необходимости проведения эксперимента при сравнительно низких температурах, при которых электролит из  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) обладает невысокой электропроводностью, недостаточной для удовлетворительной работы кислородного насоса (5), для последнего был сооружён нагреватель (7). Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе проводили автоматически, используя многофункциональный регулятор Zirconia318 [133]. Постоянный газовый поток в реакторе (6) поддерживали с помощью специального циркуляционного насоса (11). Это позволяет уменьшить нежелательный градиент парциального давления кислорода в реакторе с измерительной ячейкой. Температуру в реакторе (6) контролировали с помощью терморегулятора Термодат-СБ25М1 (8).

Для нахождения зависимости электропроводности от давления кислорода при постоянной температуре действуют следующим образом. Ячейку с образцом разогревают до температуры эксперимента (1073 – 673 К), выдерживают длительное время (от нескольких часов до двух

суток) для достижения равновесия, определяемого по неизменности электросопротивления при постоянных температуре и парциальном давлении кислорода. Затем проводят измерения и переходят на новое давление кислорода, при котором вновь проводят измерения после достижения равновесия.

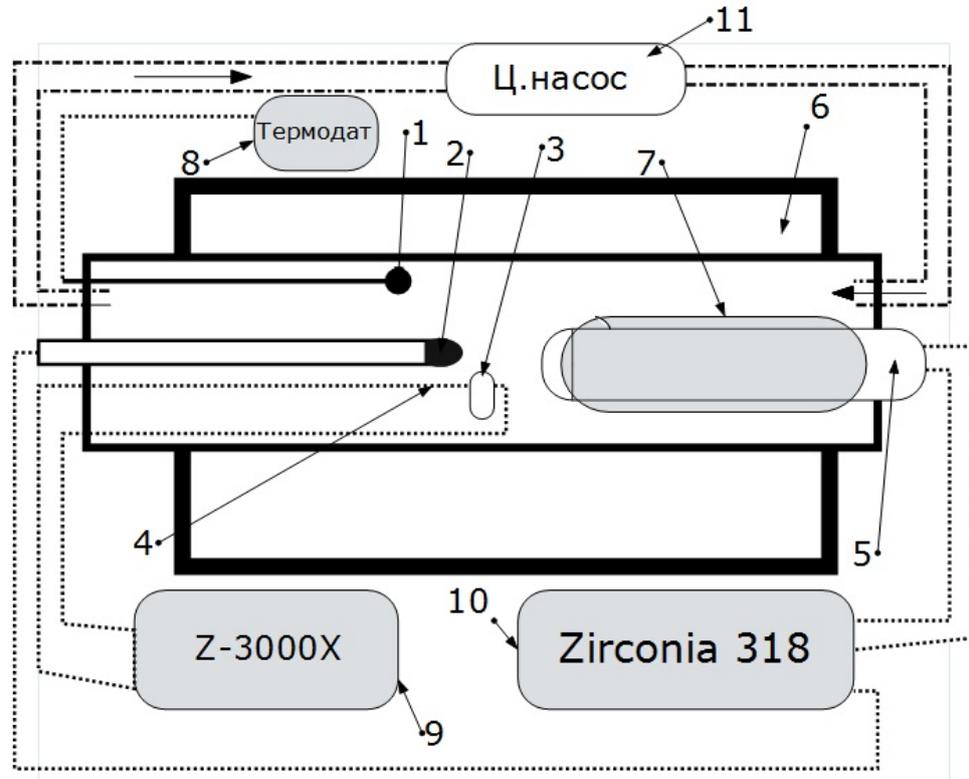


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки для измерения электропроводности исследуемого образца при контролируемом парциальном давлении кислорода

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Получение и характеристики индивидуальных соединений

#### 3.1.1 BIFEVOX и его особенности

Образцы BIFEVOX могут быть получены различными методами, такими как твердофазный синтез, механохимический синтез, синтез через жидкие прекурсоры (методы пиролиза ПСК, цитратно-нитратный, соосаждения). Исследования прошлых лет [63] показали, что вне зависимости от используемого метода синтеза замещенные ванадаты висмута получают в соответствии с заявленной формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ .

В настоящей работе составы  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $x = 0.3, 0.5$  были получены по стандартной керамической технологии. Данные концентрации замещающего компонента выбраны на основании более ранних исследований для данных серий твердых растворов [63], с учетом наилучших характеристик получаемых соединений, таких как воспроизводимость состава при синтезе, постоянство и устойчивость  $\gamma$ - модификации в широком диапазоне температур, высокие значения электропроводности в области средних температур (800 – 1100 К). Для образцов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , в качестве исходных оксидов использовали как стандартно подготовленные оксиды, отожженные для удаления следов воды и газов, так и оксид железа в нано состоянии. Состав  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  дополнительно к синтезу по стандартной керамической технологии получали механохимическим методом из предварительно отожженных оксидов.

Аттестацию порошкообразных образцов BIFEVOX проводили с помощью РФА. Установлено, что все образцы, независимо от способа синтеза, кристаллизуются в высокотемпературной  $\gamma$ - модификации  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Пр. гр.  $I4/mmm$ ). Результаты расчета кристаллографических характеристик приведены в таблице 3.1.

В литературе нет работ по исследованию процессов синтеза соединений семейства BIMEVOX, где в качестве замещающего компонента использован  $\text{FeO}_x$  в нано состоянии. Предполагалось, что вследствие высокоразвитой поверхности и высокой активности нано  $\text{FeO}_x$  формирование твердых растворов может пойти через меньшее количество промежуточных последовательно-параллельных стадий, по сравнению с синтезом из макropорошков. Поэтому в настоящей работе проведено исследование процессов фазообразования в процессе синтеза BIFEVOX с использованием нанопорошка  $\text{FeO}_x$ . В таблице 3.2 проиллюстрировано изменение фазового состава исследуемых систем в зависимости от температуры синтеза.

Таблица 3.1 – Кристаллографические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7(1.5)}\text{Fe}_{0.3(0.5)}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного разными методами

Формула, метод синтеза	$a \pm 0.002 \text{ \AA}$	$b \pm 0.002 \text{ \AA}$	$c \pm 0.005 \text{ \AA}$	$V \pm 0.7 \text{ \AA}$
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ Твердофазный	3.920	3.920	15.469	237.7
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ Твердофазный (синтез с $\text{FeO}_x$ в наносостоянии)	3.919	3.919	15.458	237.4
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ Твердофазный	3.915	3.915	15.557	238.4
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ Механохимический	3.915	3.915	15.542	238.2

Фазообразование в изучаемых системах идет в несколько последовательно-параллельных стадий, что подтверждает общий сложный характер взаимодействия в слоистых висмутсодержащих перовскитоподобных системах. На начальных этапах синтеза, вплоть до 923 К, на рентгенограммах наблюдаются линии исходных оксидов, интенсивность которых постепенно уменьшается. При введении в шихту оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в качестве промежуточных фаз на начальных и средних стадиях синтеза параллельно формирующемуся BIFEVOX образуются ванадаты соответствующих металлов, например, ванадаты железа  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  и феррит висмута  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Другая картина наблюдается при введении в шихту нано- $\text{FeO}_x$ . В этом случае при температуре 773 К происходит формирование феррита висмута состава  $\text{Bi}_{12.5}\text{Fe}_5\text{O}_{19.48}$ , а BIFEVOX начинает формироваться только при температуре 823 К.

Очевидно, что использование нано оксида железа способствует получению однофазного ванадата висмута с меньшим количеством промежуточных сосуществующих фаз.

При механохимическом методе синтеза образца состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  также проводили изучение последовательности фазообразования с использованием метода РФА при ступенчатом увеличении времени воздействия (0.5, 2, 4, 6, 13, 23 минуты).

В таблице 3.3 показано изменение фазового состава исследуемой системы в зависимости от времени воздействия. Из таблиц видно, что конечный продукт – твердый раствор на основе ванадата висмута – начинает образовываться уже после 2 минут воздействия.

Таблица 3.2 – Изменение фазового состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов BIFEVOX в зависимости от температуры при твердофазном синтезе

Состав	773 К	823–873 К	923–973 К	973–1023–1073 К
<b><math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math></b>	$\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{BiVO}_4$	<b><math>\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math></b>
<b><math>\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}</math>, с <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{BiVO}_4$ $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{BiVO}_4$ $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$	<b><math>\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}</math></b>
<b><math>\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}</math>, с <math>\text{FeO}_x</math></b>	$\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_{12.5}\text{Fe}_5\text{O}_{19.48}$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ $\text{Bi}_{12.5}\text{Fe}_5\text{O}_{19.48}$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$	<b><math>\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}</math></b>

Фазообразование при механоактивации, как и при твердофазном взаимодействии, так же идет в несколько последовательно-параллельных стадий, что подтверждает общий сложный характер взаимодействия в слоистых перовскитоподобных системах [134].

На начальном этапе синтеза (до 6 минут воздействия) в смеси остаются исходный оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , содержание которого постепенно уменьшается. Обнаружено, что  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  присутствует в  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификациях.

Как видно из таблицы 3.3, в качестве промежуточных фаз при механохимическом синтезе BIFEVOX образуются многочисленные разнообразные ванадаты висмута:  $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ ,  $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$ ,  $\text{Bi}_2\text{VO}_5$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.5}$ ,  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ ,  $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$ ,  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$ ,  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.675}\text{V}_{0.045})\text{O}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_6$ , ванадаты железа  $\text{FeVO}_4$ ,  $\text{Fe}_{0.07}\text{V}_{1.93}\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ . После конечной стадии синтеза образец  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ , был отнесен к высокотемпературной  $\gamma$ -модификации.

Таблица 3.3 – Изменение фазового состава твердых растворов в зависимости от температуры и времени воздействия для твердого раствора  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  при механохимическом методе синтеза

t, мин	Состав
0.5	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; $\text{V}_2\text{O}_5$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$
2	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; $\text{FeVO}_4$ ; $\text{Fe}_{0.07}\text{V}_{1.93}\text{O}_4$ ; $\text{Bi}_2\text{V}_{20}\text{O}_{23}$
4	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$ ; $\text{Bi}_2\text{VO}_5$ ; $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ ; $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$
6	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ ; $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.5}$ ; $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ ; $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ ; $\text{Bi}_2\text{VO}_5$
13	$\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ ; $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ ; $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$
23	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ ; $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ ; $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ ; $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$
Отжиг при температуре 873 К	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава спеченных образцов  $\text{BiFeVOX}$ , полученных по стандартной керамической технологии из обычных оксидов, был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Результаты исследования поверхности для образца состава представлены на рисунках 3.1, 3.2. Для проведения анализа образцы не подвергались специальной обработке.

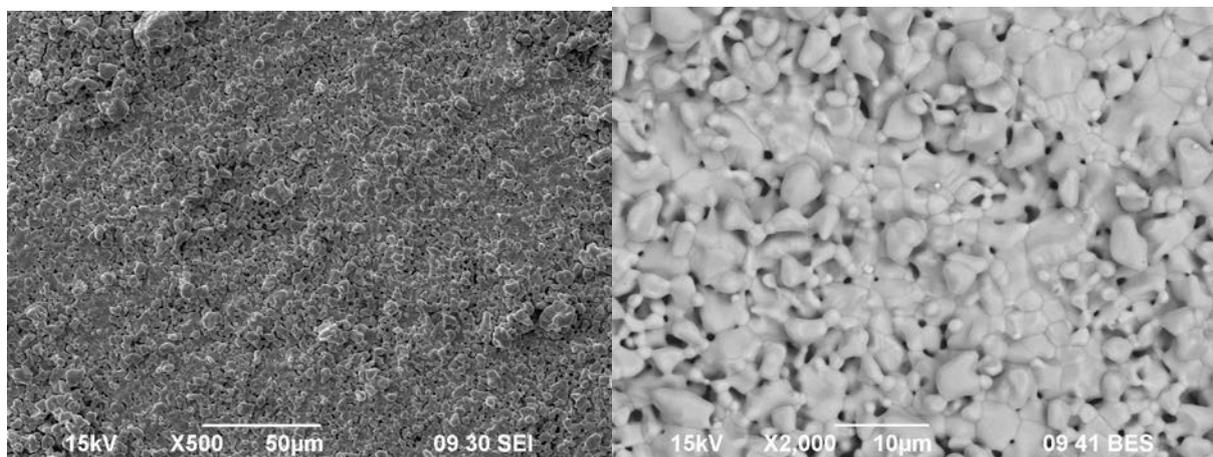


Рисунок 3.1 – Серия изображений поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , полученных во вторичных и в отраженных электронах при различных увеличениях

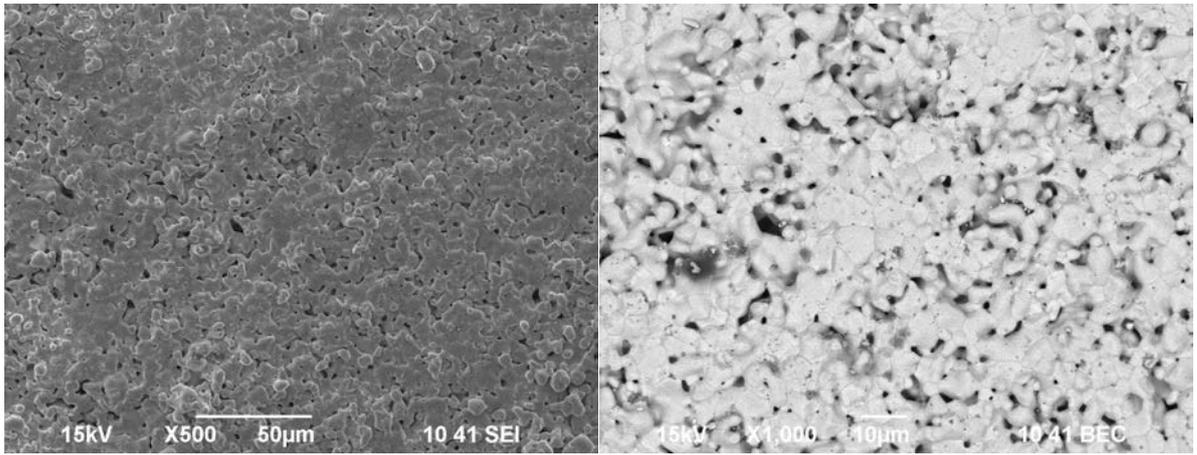


Рисунок 3.2 – Серия изображений поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ , полученных во вторичных и в отраженных электронах при различных увеличениях

По общим видам поверхностей таблеток видно, что образцы пористые, однофазные, межзеренная область чистая, контрастность определяется топографией поверхности.

С помощью цветowych карт (см. рисунок 3.3, 3.4) представлено распределение элементов по зерну и их совмещение. Из результатов РЭМ следует, что все формирующиеся образцы однофазные, распределение зерен по объему образца равномерное.

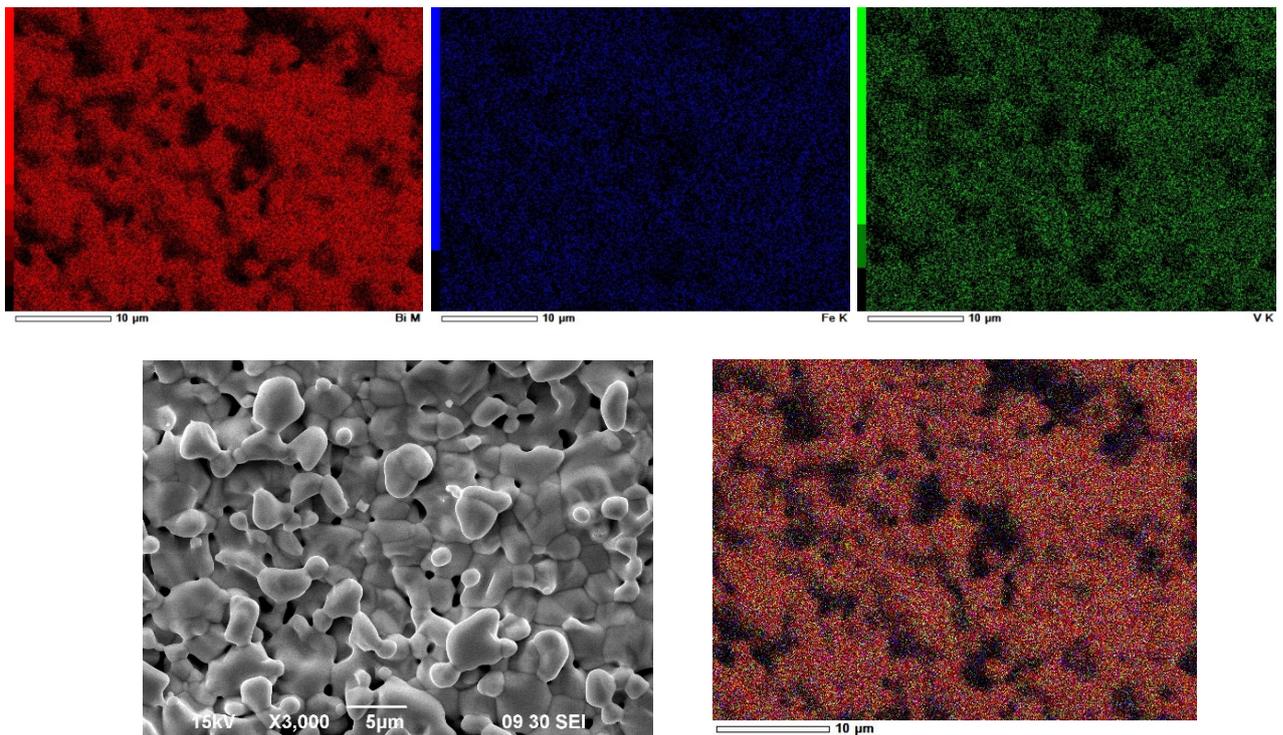


Рисунок 3.3 – Участок образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного по стандартной керамической технологии, демонстрирующий распределение элементов в образце

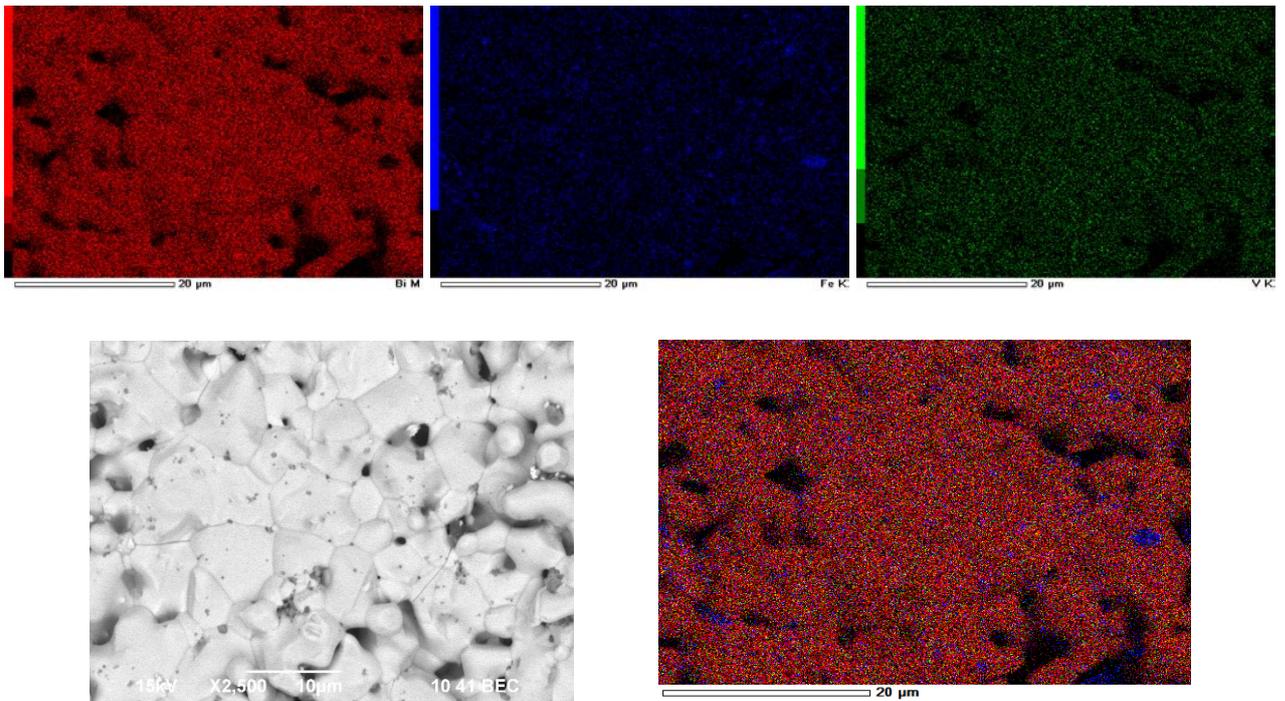


Рисунок 3.4 – Распределение Bi, Fe, V и (K-линии) по зерну и их совмещение

Для порошков, полученных по стандартной керамической технологии, был исследован размер частиц методом лазерной дифракции. По результатам измерения средний размер частиц составил 2 – 10 мкм с максимумами в 11 и 8 мкм для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ , соответственно (см. рисунок 3.5).

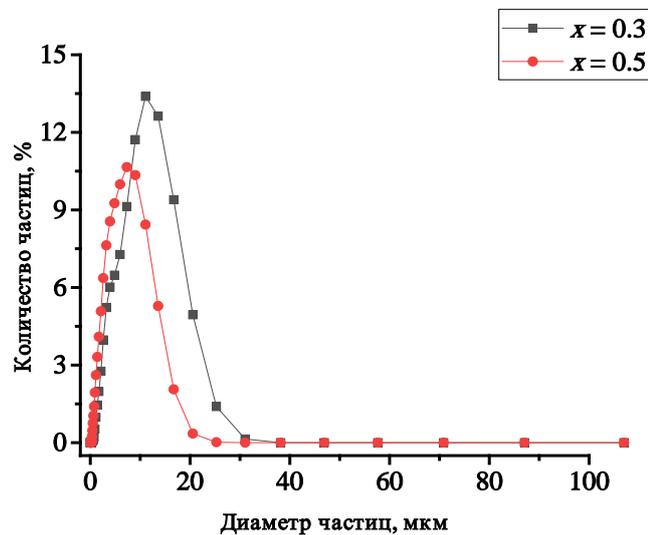


Рисунок 3.5 – Распределение частиц по размерам образцов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  синтезированных по стандартной керамической технологии

Проверку образцов на наличие структурных фазовых переходов и температур, при которых они происходят, проводили методом дилатометрического анализа. Результаты дилатометрических исследований представлены на рисунках 3.6, 3.7. Не совпадение линий

нагрева и охлаждения на воздухе объясняется спеканием брикетов в процессе длительной выдержки на температуре 1073 К. Полученные значения ЛКТР находятся в диапазонах  $15 - 19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $17 - 19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ , соответственно.

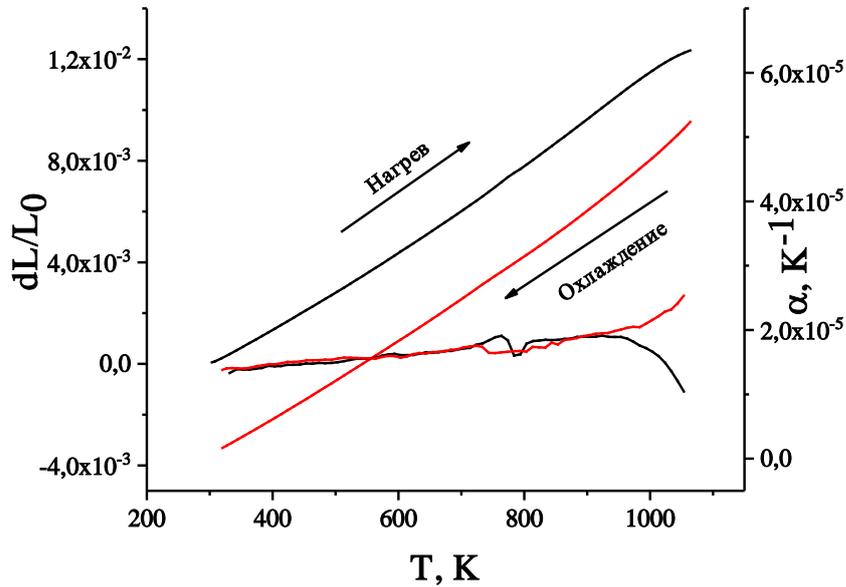


Рисунок 3.6 – Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$

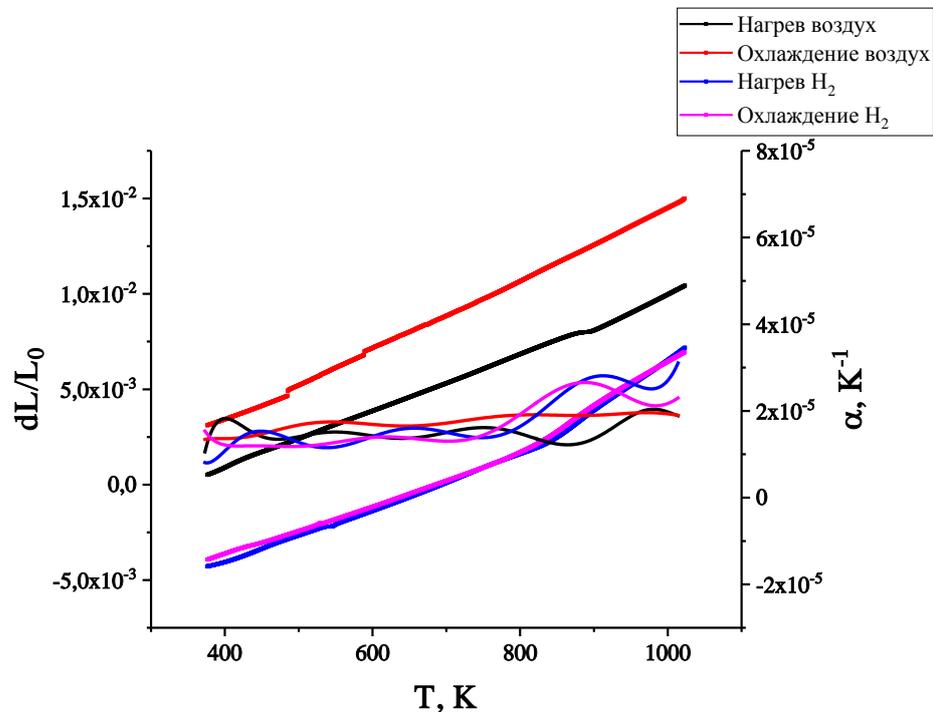


Рисунок 3.7 – Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  в зависимости от состава газовой среды

Видно, что при изменении температуры фазовых переходов у образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  не наблюдается, что в совокупности с результатами РФА указывает на сохранение тетрагональной  $\gamma$ -модификации во всём диапазоне исследованных температур. Небольшое изменение наклона кривой для образцов отвечает структурному упорядочению  $\gamma \leftrightarrow \gamma'$  типа порядок – беспорядок. Температуры перехода, при которых происходит это упорядочение, представлены в таблице 3.4. Полученные данные согласуются с ранее проведенными исследованиями таких составов [63, 118].

Таблица 3.4 – Температуры перехода при нагревании и охлаждении для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$

Состав	Т перехода при нагревании, К	Т перехода при охлаждении, К
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	748	723

Наличие в составе VIFEVOX элементов с переходной степенью окисления ставит под сомнение возможность использования этих соединений в качестве материалов для электролитов ТОТЭ. Необходимость постоянства их состава и отсутствие реакций в условиях изменения соотношения компонентов газовой среды является важным параметром для электролитов. В связи с этим как дополнительное условие дилатометрических измерений для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  стало изменение газовой среды с воздушной (21%  $\text{O}_2$  + 79%  $\text{N}_2$ , общее давление 1 атм.) на восстановительную (50%  $\text{H}_2$  + 50%  $\text{Ar}$ , общее давление 1 атм.) при 973 К с последующим циклом охлаждения-нагрева и дальнейшим изменением атмосферы с восстановительной на воздушную также при 973 К. При нагревании на воздухе наблюдается небольшое изменение наклона при 890 К (черная кривая), которое отвечает фазовому переходу  $\gamma \leftrightarrow \gamma'$  типа порядок-беспорядок [82]. В восстановительной среде этого перехода нет, зато наблюдается фазовый переход  $\gamma \leftrightarrow \beta$  в области 850 К. После окончания цикла восстановления-окисления на кривой охлаждения перегибов не зафиксировано, что свидетельствует об устойчивости структуры VIFEVOX и подтверждено РФА. Параметры элементарной ячейки образца после этого эксперимента практически не изменились ( $a = 3.919 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.509 \text{ \AA}$ ). Величина ЛКТР  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  до и после цикла восстановления-окисления также существенно не меняется и находится в области  $17 - 19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Таким образом, на примере  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  можно сказать, что образцы системы VIFEVOX, подвергаясь отжигу на воздухе после восстановления, возвращаются в исходное состояние с той же кристаллической структурой.

Общая электропроводность твердых растворов на основе ванадата висмута исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1073 – 473 К в режиме охлаждения. Для каждого состава измерения проводились на спеченных в форме таблетки образцах с платиновыми электродами. Примеры типичных годографов импеданса для семейства

VIFEVOX, отвечающие им эквивалентные схемы и результаты моделирования спектра импеданса приведены на рисунке 3.8 и таблице 3.5.

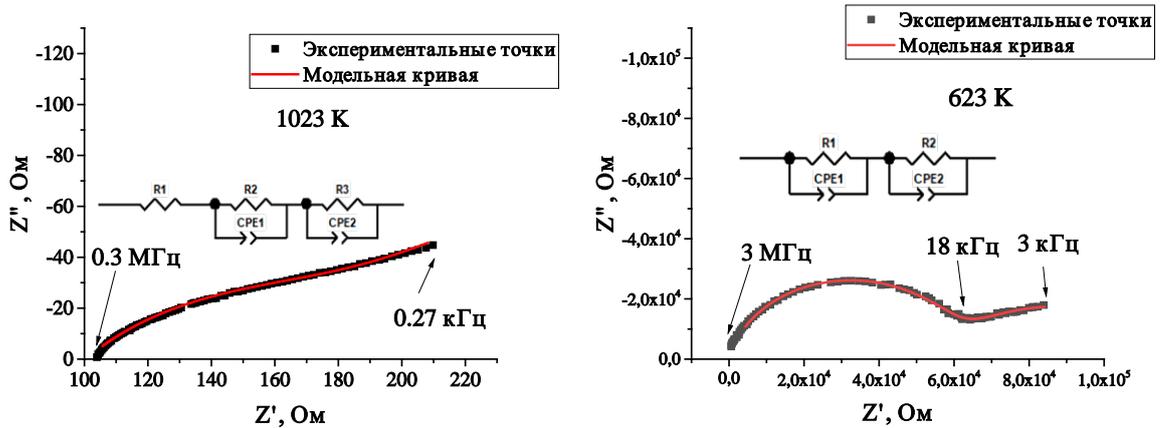


Рисунок 3.8 – Типичные годографы и эквивалентные схемы для VIFEVOX при различных температурах

Таблица 3.5 – Расчетные значения элементов эквивалентных схем для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-8}$

973 К		623 К	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
R1, Ом	100.3	R1, Ом	59796
R2, Ом	70.15	CPE1-T, Ф	$9.4181 \times 10^{-11}$
CPE1-T, Ф	$4.9698 \times 10^{-5}$	CPE1-P	0.87575
CPE1-P	0.54807	R2, Ом	57279
R3, Ом	$10^{20}$	CPE2-T, Ф	$4.9625 \times 10^{-4}$
CPE2-T, Ф	$6.9943 \times 10^{-4}$	CPE2-P	0.67234
CPE2-P	0.42064		

Как показано в работе [135] для образцов замещенных ванадатов висмута форма годографов зависит от температуры. При низких температурах на высоких частотах тока отчетливо виден полукруг, который постепенно исчезает при повышении температуры. Согласно проведенным ранее исследованиям семейства VIMEVOX [136], в качестве значения сопротивления при высоких температурах выбирали отсечку деформированной полуокружности действительной оси сопротивлений, а при низких температурах – продолжали левую полуокружность до пересечения с осью абсцисс. Полученные результаты представлены на рисунках 3.9, 3.10 в виде Аррениусовских зависимостей.

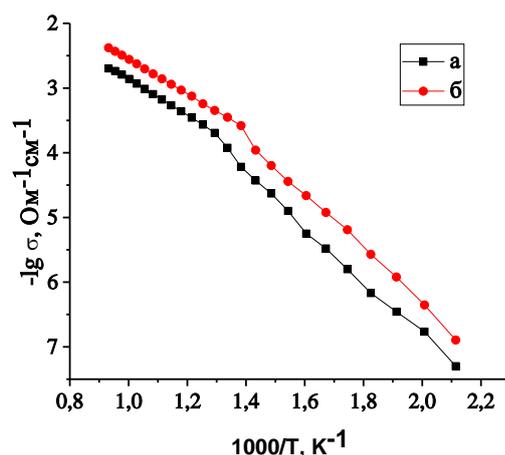


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , полученных стандартным керамическим методом, где в качестве исходных оксидов использовались: а– макро-оксиды оксиды  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ ; б –  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  (нано- $\text{FeO}_x$ )

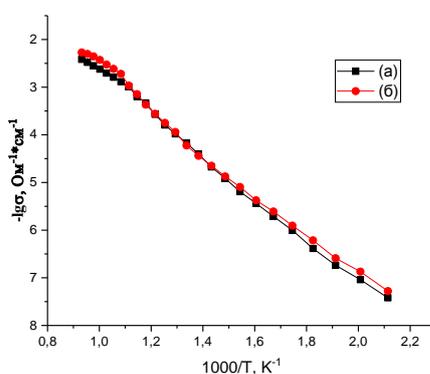


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости электропроводности  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ , где: а) твердофазный метод; б) метод механоактивации

Как видно из рисунков 3.9-3.10, на температурных зависимостях электропроводности наблюдается слабое изменение наклона линейных участков, что характерно для  $\gamma$ -модификации BIFEVOX. При сравнении образцов одного состава, полученных разными методами синтеза, перегиб на зависимостях виден при температурах от 773 К (рис. 3.9) до 890 К (рис 3.10).

На рисунке 3.9 видно, что проводимость твердого раствора  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного с использованием в качестве исходного оксида железа  $\text{FeO}_x$  выше, чем для образца того же состава, полученного из обычных оксидов. Это может быть связано с тем, что при использовании nano порошка происходит формирование более плотно спеченной керамики. Вторая возможная причина – переменная степень окисления железа в  $\text{FeO}_x$ , которая могла сохраниться в твердом растворе и привести к появлению электронной составляющей проводимости.

Из зависимостей  $\lg \sigma - 1000/T$  рассчитаны температурные коэффициенты электропроводности изученных образцов на двух линейных участках (табл. 3.6). Полученные

значения находятся в диапазоне 0.50 - 0.90 эВ, что характерно для семейства BIMEVOX, и соотносится с их преимущественно кислородно-ионным характером проводимости [51].

Таблица 3.6 – Электрофизические характеристики образцов BIFEVOX

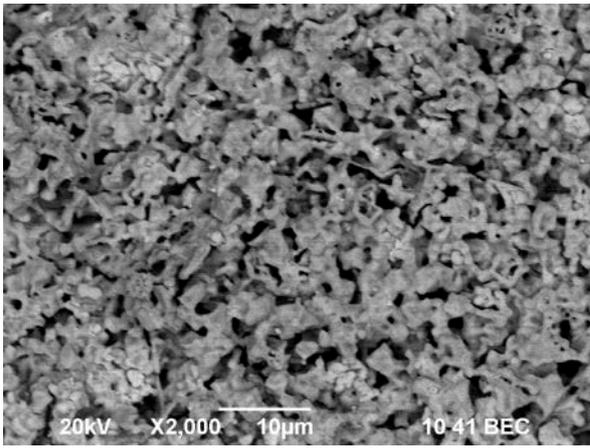
Соединения	Температурный коэффициент электропроводности $\pm 0.01$ , эВ	
	1073 - 843 К	723 - 523 К
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (макро-оксиды)	0.56	0.81
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ (нано- $\text{FeO}_x$ )	0.61	0.87
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ (твёрдофазный метод синтеза)	0.63	0.88
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ (синтез механоактивацией)	0.66	0.79

Кислородно-ионная проводимость обусловлена присутствием значимого количества вакансий кислорода, наличие которых связано с собственным разупорядочением структуры.

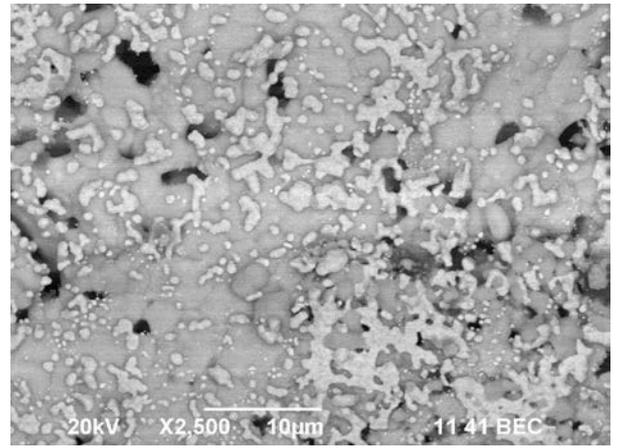
Согласно некоторым литературным данным [63, 83], висмутсодержащие электролиты реагируют со многими электродными материалами, в том числе, платиной. Для проверки этого факта проведены электронно-микроскопические исследования образца BIFEVOX, покрытого платиновой пастой, после проведения измерений электропроводности.

Для проведения анализа образцы не подвергались специальной обработке, были помещены на подложку, покрытую углеродной пленкой. Условия съемки 20 кV, SEI, BES, рабочее состояние 11 мм.

На рисунке 3.11 показан общий вид поверхности образца. Видно, что до проведения измерений платина равномерно распределена по поверхности образца, а сам образец является пористым. Образец после измерений пористый, не однофазный, платина на поверхности распределена неравномерно (фаза белого цвета), контрастность определяется топографией и химическим составом образца. Неравномерность распределения платины может быть объяснена тем, что после проведения электрофизических измерений часть платиновой пасты осталась на поверхности пластинчатого платинового электрода измерительной ячейки. Никаких новых соединений висмута или других компонентов BIFEVOX с платиной не образуется, и образец не разлагается.



а)



б)

Рисунок 3.11 – Серия изображений поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , полученных в отраженных электронах до (а) и после (б) проведения измерений электропроводности

Для того чтобы подробнее рассмотреть глубину проникновения платины в образец, был исследован скол брикета.

Для проведения анализа образцы не подвергались специальной обработке, были помещены на подложку, покрытую углеродной пленкой. Условия съемки 20 кV, SEI, BES, рабочее состояние 0.9 мм. На рисунке 3.12 показан общий вид поверхности скола образца, видно, что образец пористый и платина проникает в образец на глубину  $\sim 75$  мкм, середина образца чистая, однофазная, межзеренная область чистая, контрастность определяется топографией, ближе к поверхности также химическим составом образца. На рисунке 3.13 показано изображение поверхности в отраженных электронах и его рентгеновский профиль.

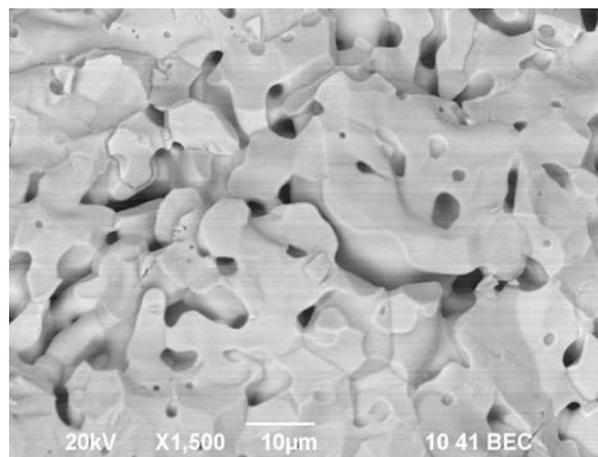
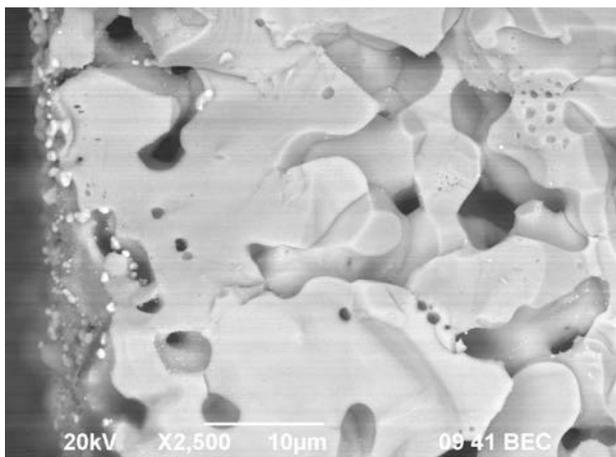


Рисунок 3.12 – Изображения поверхности образца, полученные в отраженных электронах при различных увеличениях

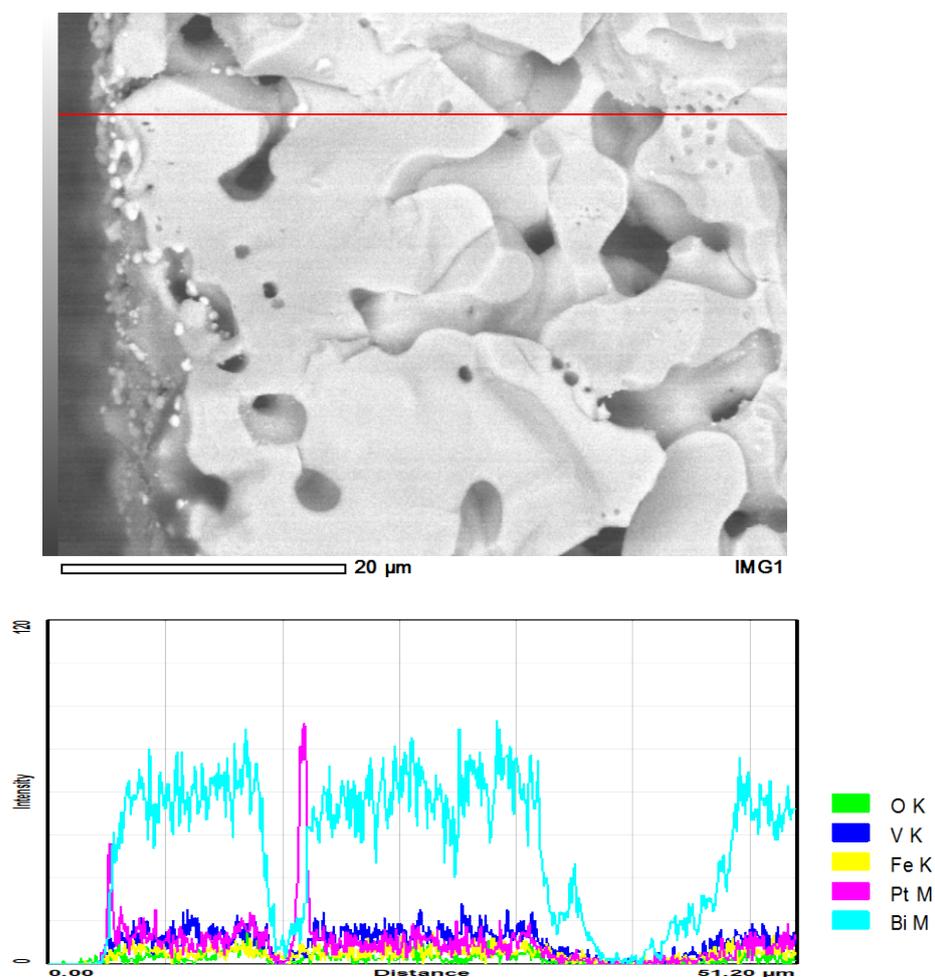


Рисунок 3.13 – Поверхность образца в отраженных электронах и соответствующий рентгеновский линейный профиль образца (интенсивность характеристических рентгеновских линий в зависимости от координат пучка)

Для определения точного химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца (см. рис. 3.14). Цветовая шкала соответствует содержанию элемента в данной точке поверхности в ат. %. В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что во время проведения измерений электропроводности образец BIFEVOX не реагирует с платиновой пастой, покрывающей образец. Однако во время нагревания образца наблюдается диффузия платины вглубь образца. За время проведения измерения электропроводности, составляющее примерно 6-7 часов, при средней толщине покрытия платиной 10 мкм, что также следует из микрофотографий, глубина проникновения составляет примерно 75 мкм. Это может существенно повлиять на характеристики границы электрод-электролит и величину общей проводимости BIFEVOX.

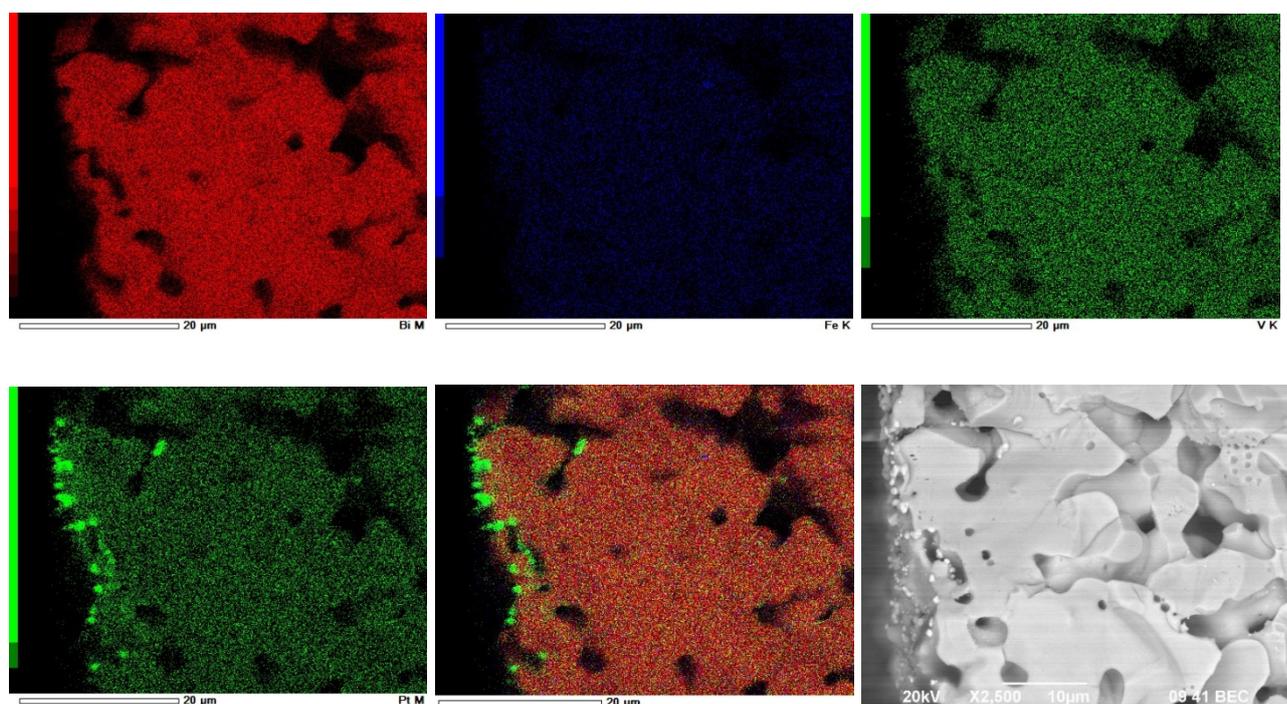


Рисунок 3.14 – Распределение Bi, Fe, Pt и (K-линии) на сколе брикета по зерну и их совмещение

Дополнительные исследования проводимости образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8}$  в зависимости от парциального давления кислорода подтвердили, что образец имеет преимущественно ионный характер проводимости. Зависимость носит практически линейный характер в области до  $p\text{O}_2 = 10^{-10}$  атм. и соотносится с результатами для семейства BIFEVOX, ранее полученными для более узкой области  $p\text{O}_2$  [63, 118, 119]. Небольшой рост в интервале от  $p\text{O}_2 = 0.21$  атм. до  $p\text{O}_2 = 10^{-5}$  атм. возможно связан с несущественным уходом кислорода из структуры при понижении парциального давления кислорода и образованием дополнительных кислородных вакансий. Такой результат коррелирует с небольшим уменьшением объема элементарной ячейки при понижении  $p\text{O}_2$  именно в области до  $p\text{O}_2 = 10^{-5}$  атм. [63, 118, 119, 137]. Полученные результаты представлены на рисунке 3.15.

Для возможного использования твердых электролитов BIFEVOX очень важно понять, насколько устойчива их высокотемпературная модификация во времени. Ранее [82] термическая устойчивость твердых растворов BIFEVOX была исследована в длительных циклах нагрева–охлаждения и показана устойчивость  $\gamma$ -модификации при варьировании температуры от 723 до 1083 К с шагом 50 К при выдержке на каждой стадии две недели. Однако более длительных экспериментов не проводилось. Для сравнения устойчивости образцов BIFEVOX во времени потребовалось взять образцы порошков состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8}$ , полученных в разные годы на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды.

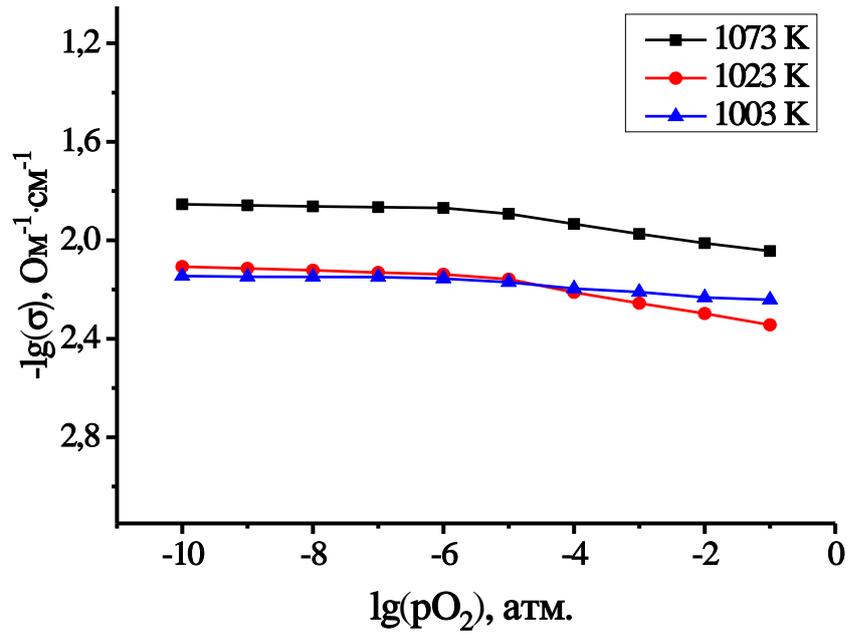


Рисунок 3.15 – Зависимость общей электропроводности состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  от парциального давления кислорода в газовой фазе

Само сравнение происходило путем сопоставления рентгенограмм образцов после их синтеза в определенный момент времени, после хранения в течение нескольких лет, до обжига и после обжига при температуре 1073 К. Примеры рентгенограмм приведены на рисунке 3.16

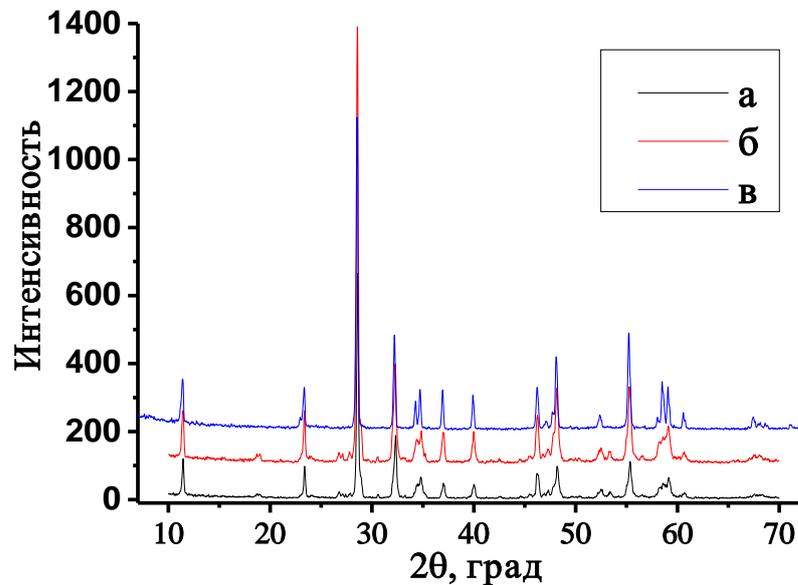


Рисунок 3.16 – Рентгенограммы для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного в 2008 году (а), перед термообработкой (б) и после термообработки (в)

Как следует из анализа рентгенограмм, все образцы (т. е. после хранения и после термообработки) кристаллизуются в высокотемпературной  $\gamma$  - модификации  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Пр. гр.  $I4/mmm$ ). По полученным рентгенограммам были рассчитаны параметры решетки элементарной ячейки. Результаты приведены в таблице 3.7. Как следует из рисунков и таблиц, длительное хранение и дополнительные отжиги не привели ни к разложению, ни к изменению структуры образца, что свидетельствует об устойчивости  $\gamma$ - модификации BIFEVOX во времени. Этот результат хорошо согласуется с данными, приведенными в работе [82]. Такой результат является достаточно обнадеживающим в плане возможного применения электролитов BIFEVOX в электрохимических устройствах.

Таблица 3.7 – Кристаллографические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  (твердофазный метод синтеза)

Год синтеза	$a \pm 0.002, \text{Å}$	$b \pm 0.002, \text{Å}$	$c \pm 0.005, \text{Å}$	$V \pm 0.7, \text{Å}^3$
2008	3.918	3.918	15.447	237.1
2014 до термообработки	3.918	3.918	15.466	237.5
2014 после термообработки	3.926	3.926	15.482	238.7
2010	3.925	3.925	15.490	238.6
2014 до термообработки	3.926	3.926	15.491	238.7
2014 после термообработки	3.924	3.924	15.489	238.5

Так как полученные разными способами образцы BIFEVOX имеют близкие структурные и проводящие характеристики, для создания композитов использовали, в основном, полученные твердофазным способом из обычных оксидов составы, как наиболее массово приготовленные образцы.

### 3.1.2 Ниобаты висмута $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$

#### *Серия $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$*

Образцы твердых растворов состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ , где  $y = 0.01 - 0.06$ ,  $\Delta y = 0.01$  были синтезированы по стандартной керамической технологии. Все синтезированные образцы представляют собой порошки кирпичного и кирпично-красного цвета.

Аттестацию порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. Обнаружено, что все образцы кристаллизуются в высокотемпературной кубической модификации  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (Пр.гр.  $Fm3m$ ). Это согласуется с ранее проведенными исследованиями таких составов [104]. Область гомогенности находится в диапазоне  $y = 0.00 - 0.06$ . Далее при повышении концентрации

допанта в составе образца появляется примесь оксида висмута. Параметры элементарной ячейки представлены в таблице 3.8. Примеры рентгенограмм образцов приведены на рисунке 3.17.

Таблица 3.8 – Кристаллографические характеристики  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ .

$y$	$a \pm 0.002 \text{ \AA}$	$V \pm 0.7 \text{ \AA}^3$
0.00	5.463	163.0
0.01	5.464	163.1
0.02	5.462	162.9
0.03	5.459	162.7
0.04	5.459	163.7
0.05	5.461	162.9
0.06	5.467	163.4

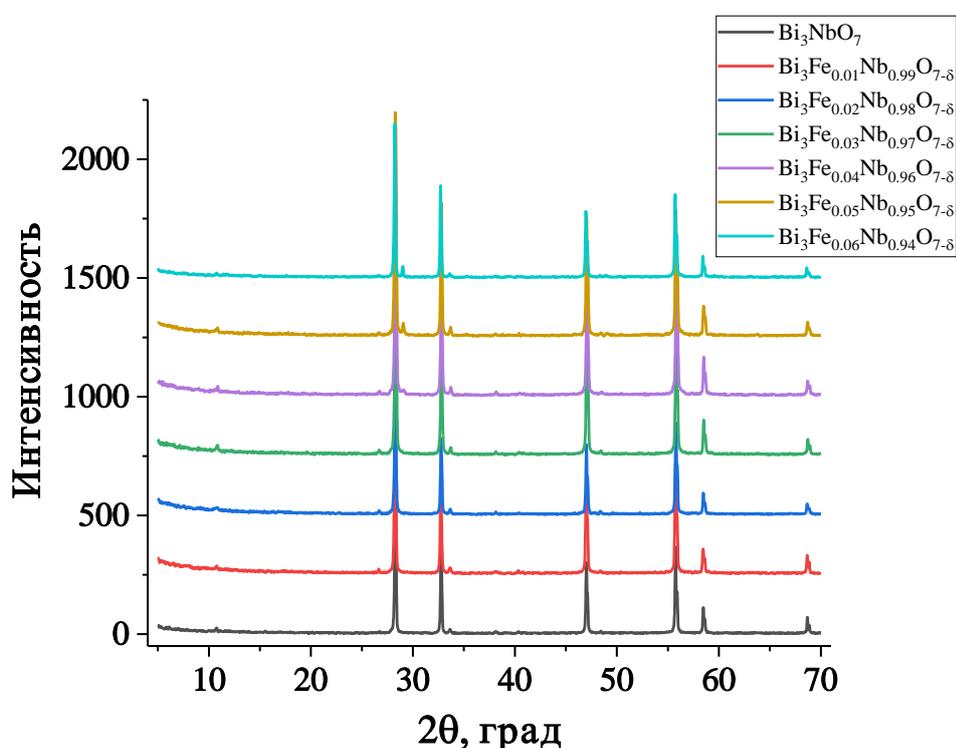


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы серии образцов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ .

Общая электропроводность  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1123 – 573 К в режиме охлаждения. Для каждого состава измерения проводились на спеченных в форме таблетки образцах.

Примеры типичных годографов импеданса и подобранных эквивалентных схем для образца  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{7-\delta}$  приведены на рисунке 3.18. Форма зависимости меняется при изменении температуры. При низких температурах на высоких частотах отчетливо виден

полукруг, который исчезает при повышении температуры. При этом левые полуокружности вырождаются, зато прорисовывается деформированный полукруг, по-видимому, отвечающий электродным процессам.

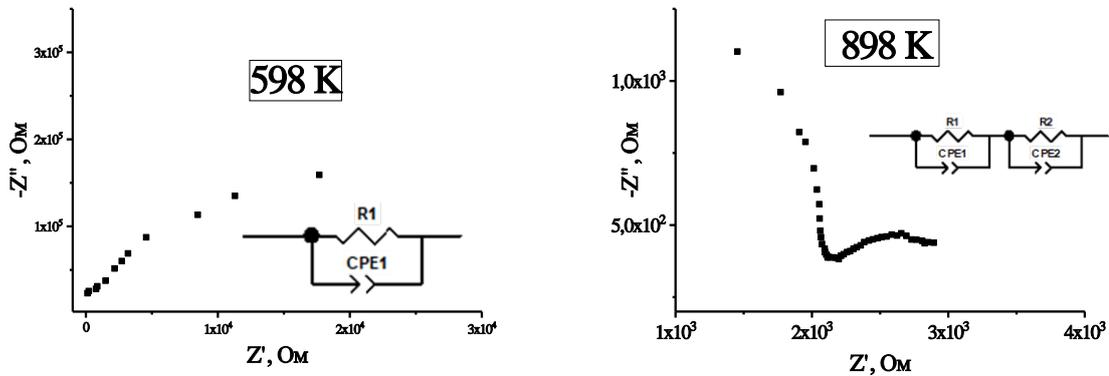


Рисунок 3.18 – Типичные годографы для  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{7-\delta}$  при различных температурах

По результатам импедансных измерений построены температурные зависимости общей электропроводности, которые имеют прямолинейный вид, типичный для  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  с кубической структурой. Полученные данные представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности в Аррениусовских координатах (рисунок 3.19). По результатам измерений были рассчитаны электрофизические характеристики, представленные в таблице 3.9.

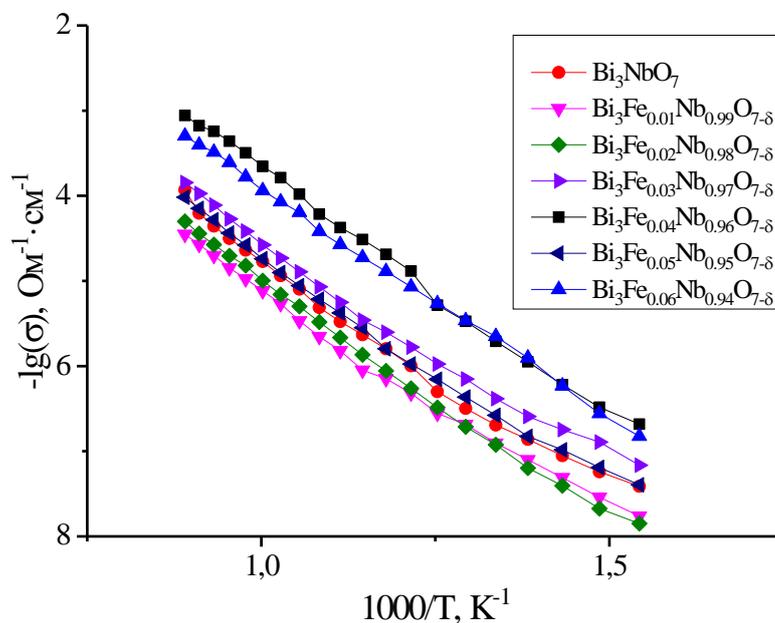


Рисунок 3.19 – Температурная зависимость электропроводности образцов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  и образца  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$

Таблица 3.9 – Электрофизические характеристики образцов ниобатов висмута  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$

y	Температурный коэффициент электропроводности $\pm 0.01$ , эВ
	1073 – 823 К
0.00	1.05
0.01	0.95
0.02	0.99
0.03	0.99
0.04	1.15
0.05	1.02
0.06	1.08

*Серия  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$*

Ранее в работе [105] установлено, что в системе  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  существует область твердых растворов со стороны ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  при  $x=0 - 0.4$ , и область твердых растворов на основе сложного оксида висмута-эрбия  $\text{Bi}_3\text{ErO}_6$  при  $x>0.70$ . В настоящем исследовании проведено уточнение структурных особенностей и областей существования твердых растворов серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ , особенно при большой концентрации эрбия.

Для серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  установлено, что при  $y = 0$  происходит формирование двух фаз -  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  и состава, который можно описать формулой  $\text{Bi}_{47}\text{Nb}_{16}\text{O}_{111}$ , имеющего тетрагональную структуру (пр. гр.  $I4m2$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 11.533 \text{ \AA}$ ,  $c = 38.525 \text{ \AA}$ . Его структуру можно рассматривать как смесь структурных типов флюорита и пирохлора. В диапазоне  $0 < y < 0.6$  формируются твердые растворы на основе ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (несоразмерная структура), а при  $y = 0.2 - 0.9$  – дополнительно появляются твердые растворы на основе оксида висмута и эрбия состава  $\text{Bi}_3\text{ErO}_6$ . Однофазные образцы в серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  получены только при  $y = 0.1$  и при  $y \geq 0.7$ . Однофазные образцы имеют кубическую структуру, расчет параметров элементарной ячейки проводили в кубической установке (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Значения параметров элементарных ячеек приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Рентгенографические характеристики  $\text{Vi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ 

Значение $y$ для номинального состава $\text{Vi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$	Параметры элементарной ячейки			
	Твердый раствор на основе $\text{Vi}_3\text{NbO}_7$	Твердый раствор на основе $\text{Vi}_3\text{ErO}_6$	$\text{Vi}_{47}\text{Nb}_{16}\text{O}_{111}$	
	$a \pm 0.001, \text{Å}$	$a \pm 0.001, \text{Å}$	$a \pm 0.001, \text{Å}$	$c \pm 0.001, \text{Å}$
0	5.466	-	11.533	38.525
0.1	5.466	-	-	-
0.2	5.473	5.458	-	-
0.3	5.476	5.456	-	-
0.4	5.475	5.458	-	-
0.5	5.476	5.466	-	-
0.6	5.466	5.476	-	-
0.7	-	5.477	-	-
0.8	-	5.480	-	-
0.9	-	5.481	-	-

Для ряда составов  $\text{Vi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y=0.1, 0.7$ ) проведено полнопрофильное уточнение структуры по методу Ритвелда, данные представлены в таблице 3.11. Состав  $\text{Vi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$  кристаллизуется в псевдокубической структуре [97], о чем свидетельствует наличие сверхструктурных отражений. Для состава с  $y=0.7$  сверхструктурных рефлексов не обнаружено.

Установлено, что атомы металлов в  $\text{Vi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{6.3}$  располагаются в идеальной позиции  $4a$  (0, 0, 0), а атомы кислорода распределены по трем позициям: O(1) –  $8c$  (0.25, 0.25, 0.25); O(2) –  $32f$  (0.330, 0.330, 0.330) и O(3) –  $48i$  (0.5, 0.133, 0.133). Для  $\text{Vi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$  наблюдается другая картина, где все металлические атомы связаны с атомом кислорода, находящимся в позиции  $48g$  (0.142, 0.25, 0.25).

Для изучения температурных интервалов существования присутствующих совместно фаз проведены высокотемпературные рентгенографические исследования в интервале 303 – 1123 К.

Таблица 3.11 – Структурные параметры соединения  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$  и  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{6.3}$ 

$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$								
Пр.гр. $Fm-3m$ $a=5.4661(1)$ Å, $V=163.317(5)$ Å <sup>3</sup>								
	Позиция	Кратность	x	y	z	Атом	Заселенность	$B_{\text{eq}}$
1	Bi	4a	0	0	0	$\text{Bi}^{+3}$	0.7490(18)	0.92(2)
2	Nb	4a	0	0	0	$\text{Nb}^{+5}$	0.2247(21)	0.92(2)
3	Er	4a	0	0	0	$\text{Er}^{+3}$	0.0253(22)	0.92(2)
4	O	48g	0.142(6)	0.25	0.25	$\text{O}^{-2}$	0.141(16)	2.6(1)
$R_{\text{exp}} = 1.84\%$ , $R_{\text{wp}} = 7.95\%$ , $R_{\text{p}} = 6.06\%$ , $\text{GOF} = 4.3\%$ ; $R_{\text{B}} = 1.27\%$								
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{6.3}$								
Пр.гр. $Fm-3m$ $a=5.4787(1)$ Å, $V=164.450(12)$ Å <sup>3</sup>								
	Позиция	Кратность	x	y	z	Атом	Заселенность	$B_{\text{eq}}$
1	Bi	4a	0	0	0	$\text{Bi}^{+3}$	0.7495(14)	1.81(3)
2	Nb	4a	0	0	0	$\text{Nb}^{+5}$	0.0748(21)	1.81(3)
3	Er	4a	0	0	0	$\text{Er}^{+3}$	0.1752(18)	1.81(3)
4	O1	8c	0.25	0.25	0.25	$\text{O}^{-2}$	0.325(9)	2.9(1)
5	O2	32f	0.330(3)	0.330(3)	0.330(3)	$\text{O}^{-2}$	0.092(10)	2.3(1)
6	O3	48i	0.5	0.133(5)	0.133(5)	$\text{O}^{-2}$	0.016(11)	2.8(1)
$R_{\text{exp}} = 1.74\%$ , $R_{\text{wp}} = 7.07\%$ , $R_{\text{p}} = 5.38\%$ , $\text{GOF} = 4.07\%$ ; $R_{\text{B}} = 0.84\%$								

В качестве примера на рис. 3.20 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек сосуществующих фаз для образца номинального состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$ , зависимости аппроксимированы полиномами 2-го порядка. На рис. 3.21 представлено изменение параметров элементарных ячеек двух сосуществующих кубических фаз в  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  при нагревании и охлаждении. Можно заметить, что при охлаждении фазовый состав образцов сохраняется до комнатной температуры и каких-либо отклонений в поведении параметров элементарных ячеек не наблюдается, а во всем исследованном температурном интервале две фазы присутствуют совместно. Однако при температуре около 693 К на обоих графиках наблюдается перегиб, который связан, скорее всего, с переходом от псевдокубической структуры к другому типу, характеризующемуся большим содержанием позиций кислорода, и обеспечивается изменением координационного окружения катионов. Полученные данные по полнопрофильному уточнению структуры по методу Ритвелда (табл. 3.11) показывают, что при малом содержании допанта в структуре отсутствуют позиции O(2) и O(3), тогда как при больших содержаниях замещающего компонента эти позиции заняты. Следовательно, можно

предположить, что ион кислорода в этих позициях должен быть связан с допирующим элементом.

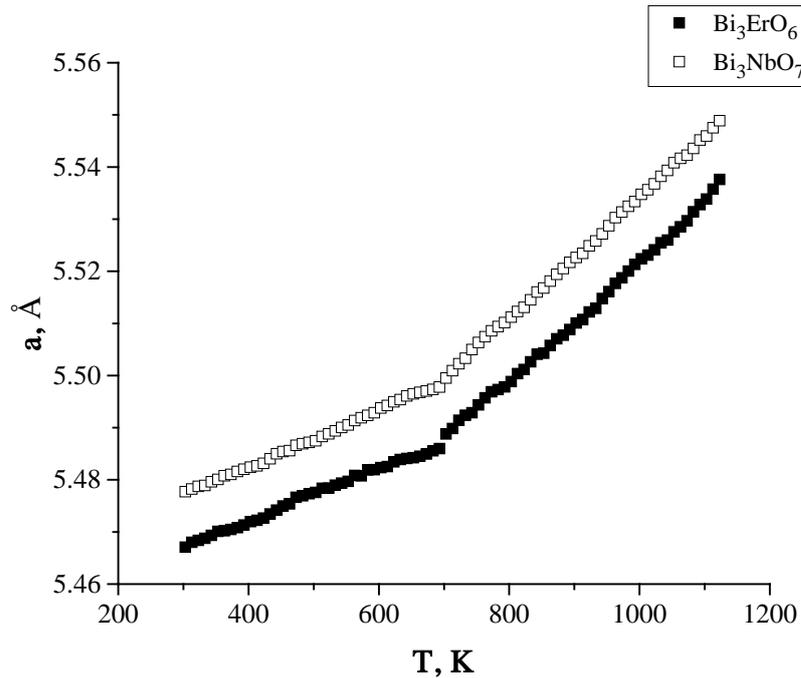


Рисунок 3.20 – Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для двух сосуществующих кубических фаз (твердых растворов на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  и  $\text{Bi}_3\text{ErO}_6$ ) для образца номинального состава  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$

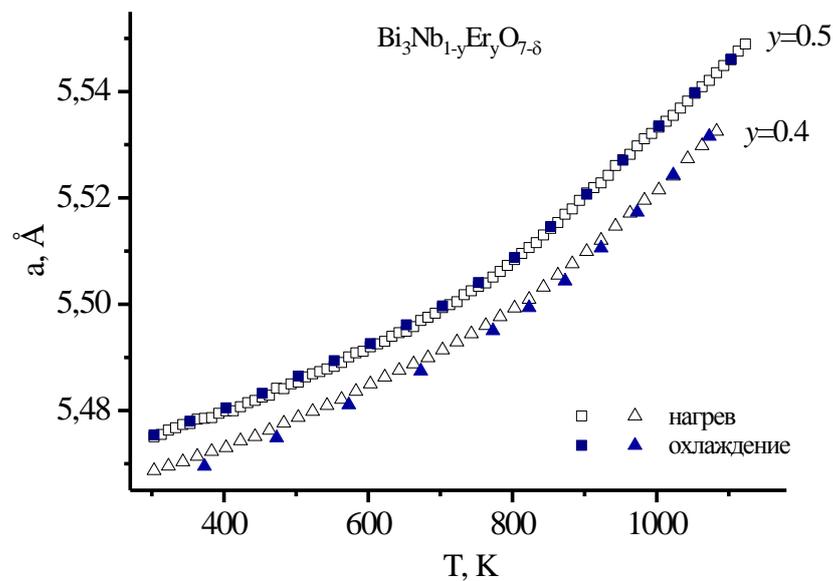


Рисунок 3.21 – Температурная зависимость усредненных параметров элементарной ячейки  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ .  $\square$  и  $\blacksquare$  –  $y = 0.5$ ;  $\triangle$  и  $\blacktriangle$  –  $y = 0.4$ . Открытые символы – нагрев, закрытые – охлаждение

Для установления возможных фазовых переходов и определения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамики использовали дилатометрический анализ. На рис. 3.22 видно, что при изменении температуры так же наблюдаются перегибы, которые связаны с перестройками в кислородной подрешетке и обеспечиваются изменением координационного окружения катионов. Не совпадение линий нагрева и охлаждения для образцов может быть связано со спеканием брикетов в процессе длительной выдержки на температуре 1123 К. Рассчитанные значения ЛКТР твердых растворов составляют  $17-18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

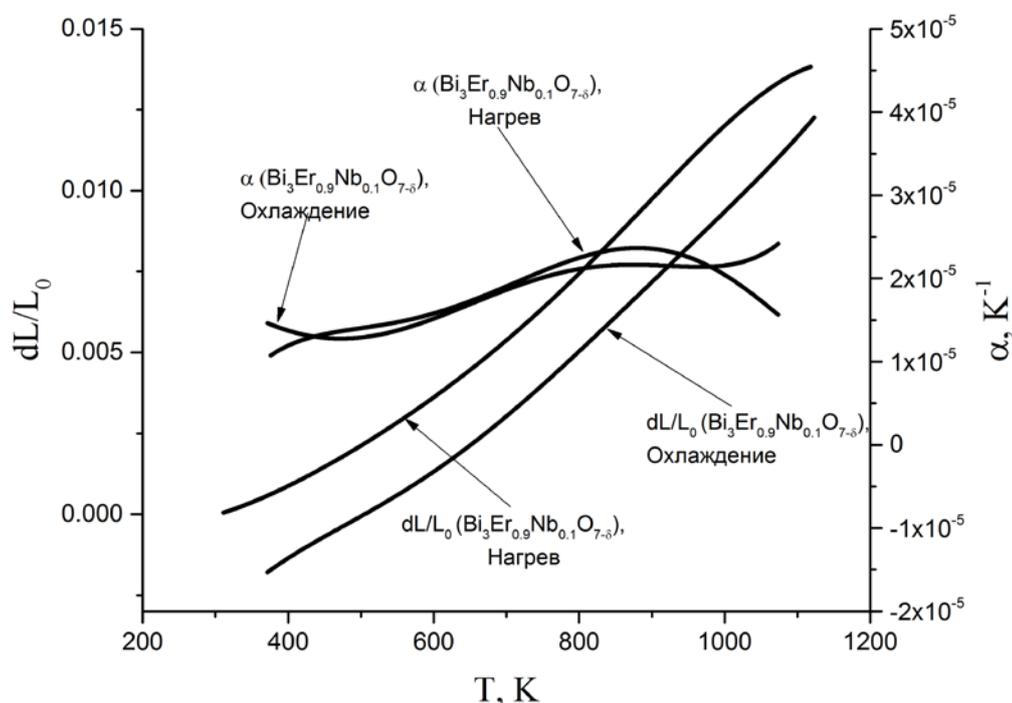


Рисунок 3.22 – Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение КТР для образца  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.1}\text{Er}_{0.9}\text{O}_{7.8}$  с температурой

Для выявления наиболее удачных для создания композитов составов исследована электропроводность ниобатов методом импедансной спектроскопии в интервале концентраций  $0.1 \leq y \leq 1.0$  в режиме охлаждения в интервале температур 1073 – 573 К.

На рисунках 3.23 приведены типичные годографы импеданса для исследованных образцов и подобранные к ним эквивалентные схемы.

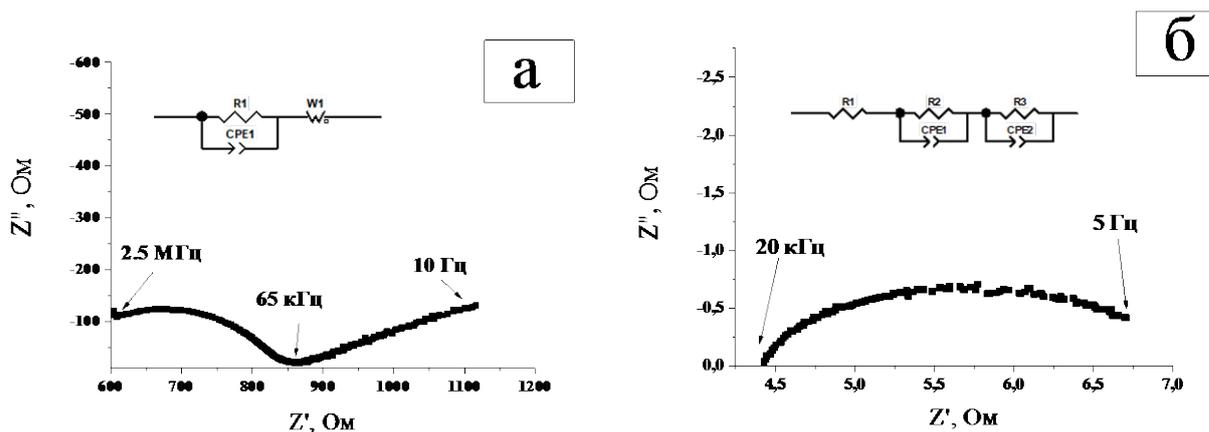


Рисунок 3.23 – Годографы импеданса для образца  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{7-\delta}$  при температурах: а) 723 К; б) 1073 К, и подобранные к ним эквивалентные схемы

Полученный вид годографа при 723 К (см. рисунок 3.23) можно описать эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединенных сопротивления  $R1$  и элемента  $\text{CPE}1$ , а также присоединенного диффузного элемента Варбурга  $W1$ . Элемент Варбурга  $W1$  и соединение  $R1$  и  $\text{CPE}1$  описывают протекание диффузии и электрохимического процесса на поверхности. В высокотемпературной области (1073 К) становится возможным разделить внутризеренное сопротивление, характеризующееся величиной сопротивления  $R1$ , и зернограничное, характеризующееся сопротивлением  $R2$ . Параллельное соединение  $R2$  и  $\text{CPE}1$  описывает зернограничную составляющую электропроводности.

По результатам измерений импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности, на которых можно выделить два линейных участка с небольшими различиями в значениях энергии активации. Проводимость при 673 К и 1073 К для таких линейных участков может характеризовать низкую и высокотемпературную области. Значение обеих величин меняется немонотонно, что может быть связано с одной стороны с переходом от псевдокубической структуры к другому типу, характеризующемуся большим содержанием позиций кислорода, а с другой стороны с удалением из системы пентавалентного ниобия. Полученные данные представлены в виде графика температурной зависимости электропроводности в Аррениусовских координатах (см. рис. 3.24) для ряда составов. Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов является типичным для  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . В серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  наилучшей электропроводностью обладает состав  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ . Данный состав будет использоваться для создания композита с ванадатом висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ .

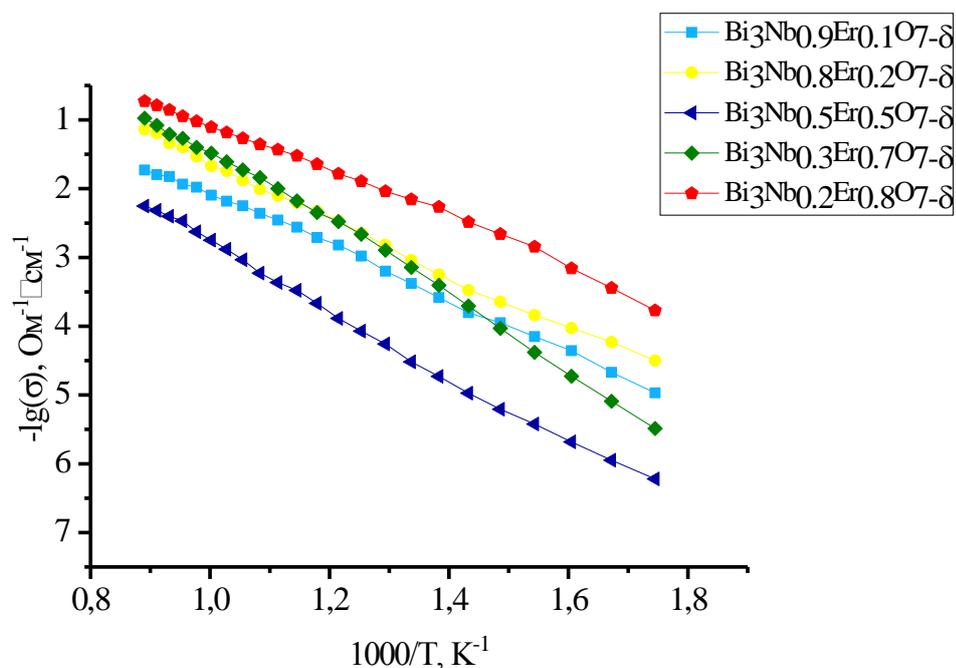


Рисунок 3.24 – Температурные зависимости электропроводности  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$

### 3.1.3 Нанопорошки простых оксидов (железа, висмута, алюминия)

Нанопорошок  $\text{FeO}_x$ , был получен методом лазерного испарения. Визуально  $\text{FeO}_x$  имеет красно-кирпичный цвет.

Аттестация порошков производилась методом РФА. Было установлено, что нанопорошок оксида железа содержит три кристаллические фазы:

- Магнетит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кубическая ячейка, пр. гр.:  $Fd-3m:2$ , содержание 69%,  $a = 8.356(7) \text{ \AA}$ ;
- Гематит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ромбоэдрическая ячейка, пр. гр.:  $R-3c$ , содержание 10%,  $a = 5.034(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.727(8) \text{ \AA}$ ;
- $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , орторомбическая ячейка, пр. гр.:  $Pna21$ , содержание 21%,  $a = 5.091(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.804(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.446(7) \text{ \AA}$ .

Нанопорошок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  был получен методом лазерного испарения. Аттестация полученного наноксида висмута производилась методом РФА. Было установлено, что оксид висмута однофазен и представляет собой  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с тетрагональной структурой, пр. гр.  $I4/mmm$ ,  $a = 7.729(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.648(4) \text{ \AA}$ .

Нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был получен методом лазерного испарения. Образец представляет собой вещество серого ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) цвета. Аттестацию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводили с помощью РФА. Было установлено, что оксид алюминия содержит  $\approx 10\%$   $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\approx 88\%$   $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и около 2% кристаллического алюминия. В соответствии с результатами РФА расчет параметров элементарной ячейки алюминия проводился в кубической установке (Пр.гр.  $Fd3m$ ). Было установлено, что нанопорошок оксида алюминия имеет значения параметров элементарной

ячейки, равное  $a = 7.878(1) \text{ \AA}$ . Средний размер частиц всех полученных нанопорошков, как следует из данных электронной микроскопии, находится в интервале 60-80 нм, с наличием более мелких и более крупных частиц размером до 150 нм.

### 3.2. Модифицированные материалы

Для создания возможных композитных материалов на основе соединений семейства BIFEVOX ( $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7(1.5)}\text{Fe}_{0.3(0.5)}\text{O}_{11-\delta}$ ) или их модифицирования использованы несколько подходов, анализ которых проведен в обзоре литературы. В качестве второго компонента создаваемого материала были выбраны: карбонат натрия как солевая фаза, порошки простых оксидов висмута, железа и алюминия как электролит/полупроводник/изолятор, ниобаты висмута, допированные эрбием или железом как кислородно-ионные проводники. Получение композитов осуществляли путем механического смешения соответствующих соединений.

Введение наноразмерных оксидов железа ( $\text{FeO}_x$ ), алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) может способствовать образованию "чистых" границ с меньшим количеством ванадатных слоев, что приведёт к более высоким значениям зернограничной проводимости [21], а также повысить качество спекания брикета, что улучшит его механические свойства.

Ниобат висмута допированный железом (эрбием), был выбран в качестве второго компонента композита, поскольку он является близким по элементному составу к матричной BIFEVOX. Добавление ниобата висмута потенциально способно увеличить проводимость материала за счёт создания дополнительных путей миграции ионов в смеси оксидов.

#### 3.2.1 Материалы BIFEVOX – оксиды висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_3\text{Nb}(\text{Er})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{7-\delta}$ )

##### 3.2.1.1 Система BIFEVOX - оксид висмута

Для получения композитных материалов типа электролит-электролит в первом случае к ранее синтезированным твердофазным методом порошкам  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  добавляли нанопорошок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , в соотношении 2.5; 5; 10; 20, 30; 40 и 50 масс. % нанопорошка. Полученную смесь брикетировали на гидравлическом прессе в виде таблеток диаметром 10 мм и подвергали отжигу при температуре 1073 К.

Методом РФА выполнена проверка возможных взаимодействий при одностадийном отжиге брикетов композитов. На всех рентгенограммах присутствуют линии компонентов композита при отсутствии каких-либо дополнительных рефлексов. Стоит отметить, что при не очень больших содержаниях оксида висмута наблюдаются только рефлексы твердого раствора BIFEVOX. Следов оксида висмута рентгенографически не обнаружено, следовательно, в этих случаях весь висмут встраивается в решетку твердого раствора. Рентгенограммы композитов с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  представлены на рисунках 3.25 – 3.26.

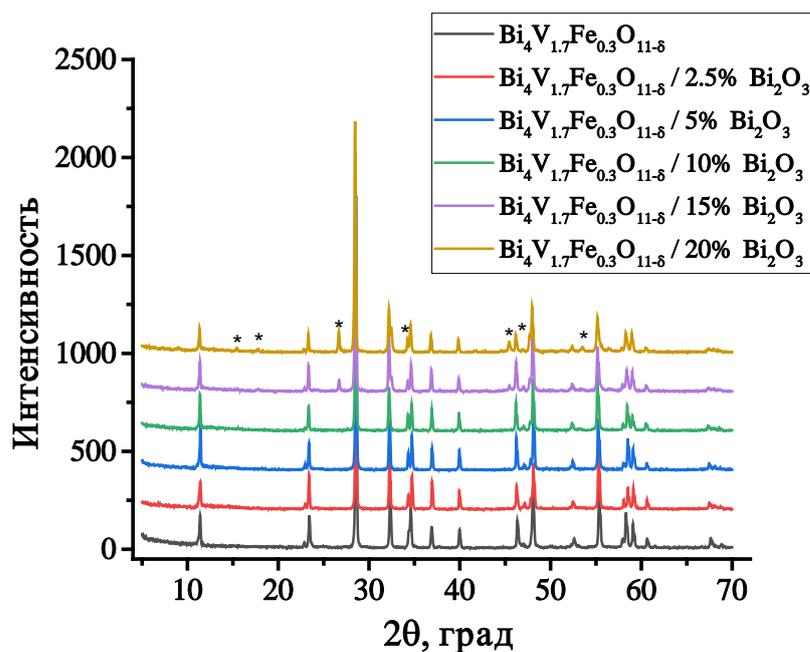


Рисунок 3.25 – Рентгенограмма серии образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \% \text{Bi}_2\text{O}_3$  (\* обозначена фаза оксида висмута)

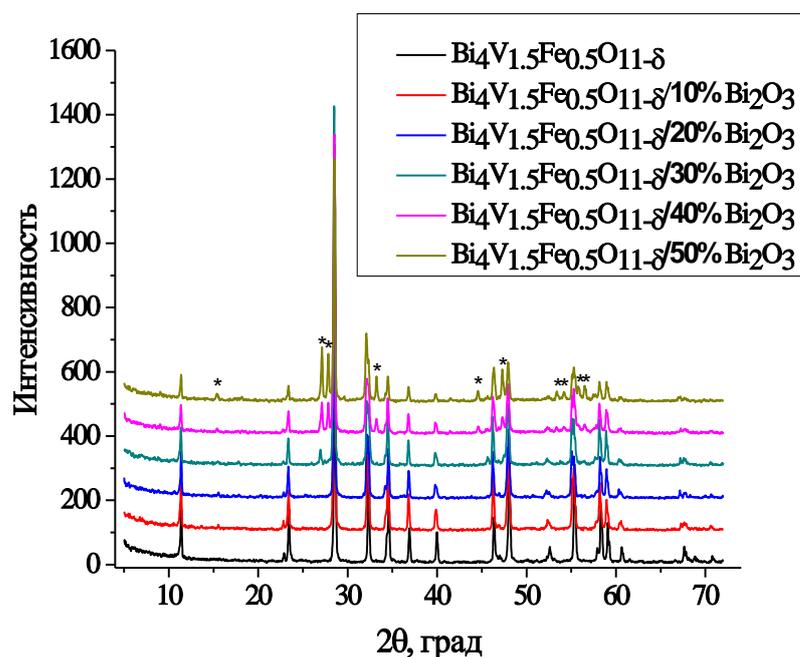


Рисунок 3.26 – Рентгенограмма серии образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / n \% \text{Bi}_2\text{O}_3$  (\* обозначена фаза оксида висмута)

Для уточнения составов полученных материалов выполнены более подробные исследования ряда образцов. Например, для композита  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20 \% \text{Bi}_2\text{O}_3$ , где весь висмут встраивается в решетку, состав полученного образца можно выразить условной формулой  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$ , он является однофазным и кристаллизуется в моноклинной модификации

(обозначим его М-1), которая характеризуется наличием линий слабой интенсивности в области малых углов на дифрактограмме. Параметры его элементарной ячейки представлены в таблице 3.12 (в скобках указана ошибка в последнем знаке).

Таблица 3.12 – Параметры элементарной ячейки синтезированного образца номинального состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  (М-1)

Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta(^{\circ})$	$V, \text{Å}^3$
М-1	5.5383(1)	15.5782(4)	16.7180(5)	90.035(7)	1442.38(7)

Для оценки поведения полученного материала при варьировании температуры проведены высокотемпературные рентгенографические исследования данного состава в диапазоне температур 303–1073 К. Как видно из XY-проекции 3D-дифрактограммы (рис. 3.27) М-1 дополнительных фаз не выявлено.

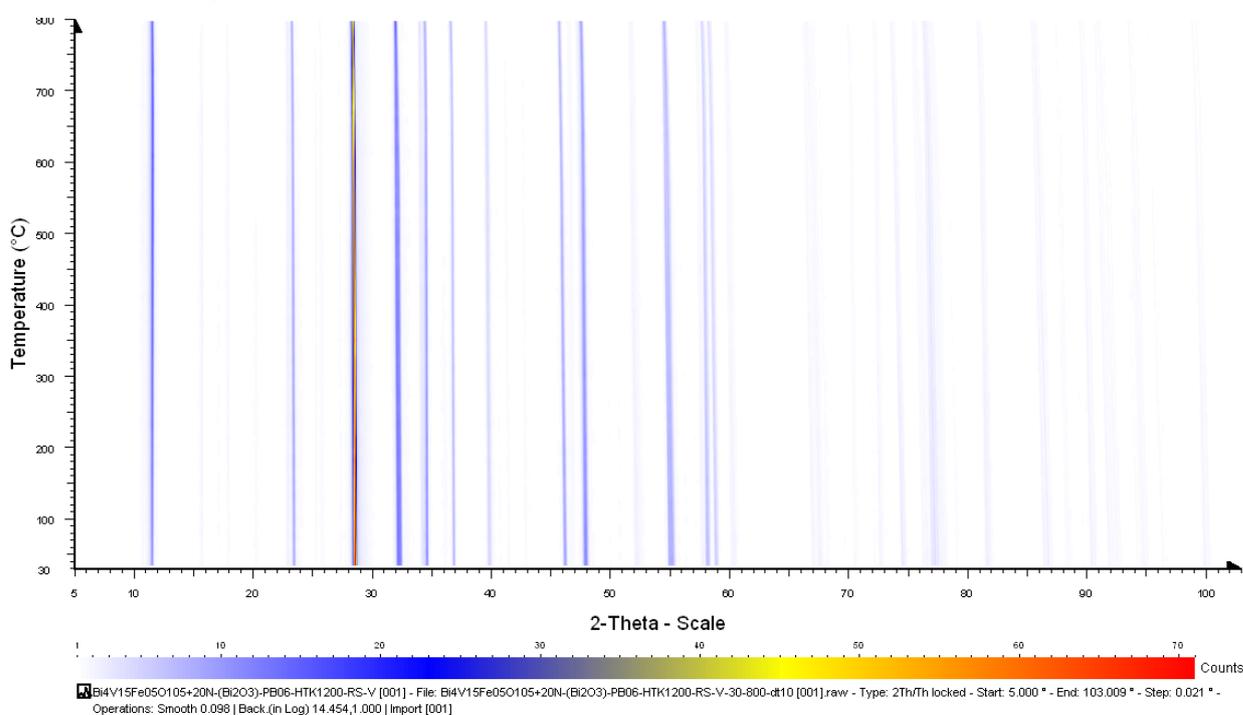


Рисунок 3.27 – XY-проекция 3D-дифрактограмм образца состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$

По результатам исследования рассчитана температурная зависимость параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) образца номинального состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Результаты представлены на рисунке 3.28.

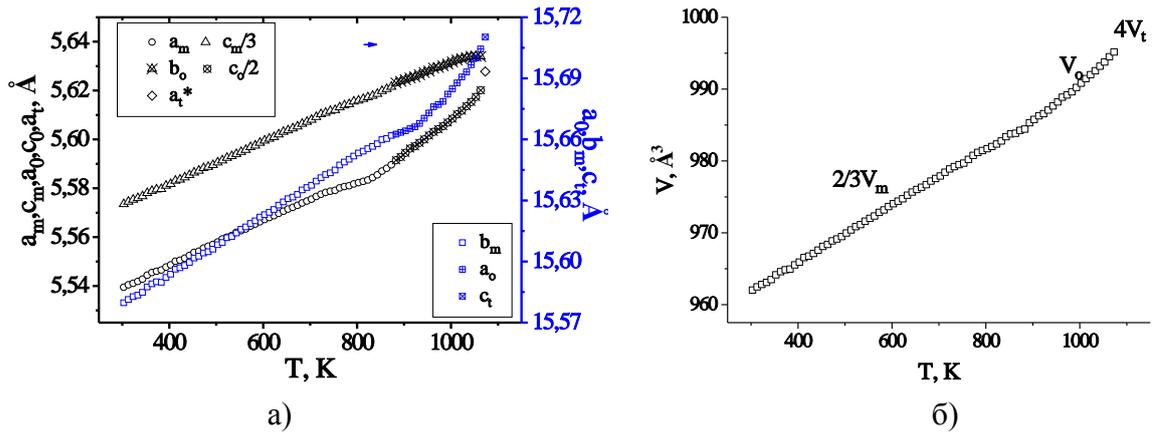


Рисунок 3.28 – Температурная зависимость ПЭЯ (а) и объема (б) образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 303 – 1073 К

На зависимостях наблюдаются перегибы, соответствующие характерным для VIMEVOX [83] фазовым переходам при нагревании: до 873 К существует моноклинная  $\alpha$ - модификация, до 1053 К – орторомбическая (на дифрактограмме переход в орторомбическую  $\beta$ - фазу проявляется в исчезновении некоторых слабых отражений в области малых углов), при 1073 К –  $\gamma$ -тетрагональная. При охлаждении превращения идут в обратном порядке.

Изгиб при 773 К связан, по-видимому, с процессами перераспределения катионов по подрешеткам вследствие окислительно-восстановительных процессов. Об этом свидетельствует снижение интенсивности рефлексов, вплоть до полного исчезновения некоторых слабых отражений в малых углах дифрактограммы (при сохранении моноклинной структуры) и тот факт, что ПЭЯ после эксперимента несколько отличаются от исходных.

Рентгенограмма образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 20 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$  выдержанного после высокотемпературного эксперимента при комнатной температуре, отвечает моноклинной модификации (М-1). ПЭЯ представлены в таблице (табл. 3.13).

Однако непосредственно при 1073 К образец существует в тетрагональной модификации  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (обозначим ее Т) На рисунке 3.29 представлена рентгенограмма образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ , снятая при 1073 К.

Таблица 3.13 – Параметры элементарной ячейки образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  после высокотемпературного эксперимента

Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta(^{\circ})$	$V, \text{Å}^3$
М-1	5.5376(2)	15.5736(4)	16.7137(5)	90.055(4)	1441.40(7)

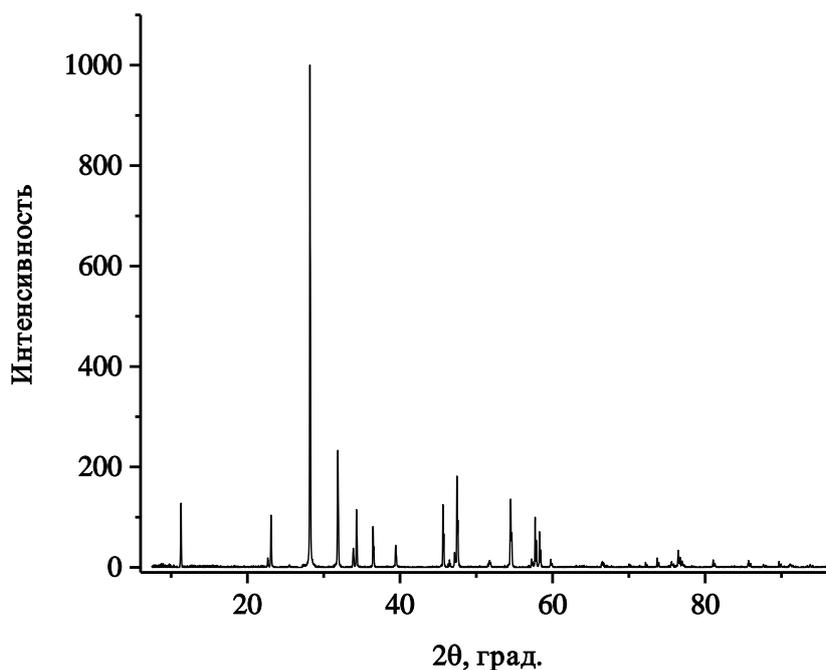


Рисунок 3.29 – Дифрактограмма образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  при 1073 К

ПЭЯ образца Т представлены в таблице 3.14. Таким образом, по результатам высокотемпературных исследований можно утверждать, что предполагаемый композит состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  представляет собой твердый раствор  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$ , который существует в моноклинной модификации практически во всем интервале исследованных температур, и только лишь при росте температуры происходит переход из низкотемпературной  $\alpha$ -модификации через орторомбическую фазу в высокотемпературную  $\gamma$ -модификацию, причем стабилизации в  $\gamma$ -фазе не происходит, и при понижении температуры образец вновь возвращается в  $\alpha$ -модификацию.

Таблица 3.14 – Параметры элементарной ячейки образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  при 1073 К

Фаза	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Т	3.9812(1)	15.7177(4)	249.12(1)

Аналогичные исследования выполнены для состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 50 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ . На рисунке 3.30 представлена дифрактограмма исходного  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 50\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Следов оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  также рентгенографически не обнаружено, но в образце присутствует оксид  $\text{Bi}_4\text{V}_8\text{O}_{89}$ . При этом BIFEVOX характеризуется моноклинной структурой (M-2), с несколько меньшими, чем в случае добавления 20 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , параметрами элементарной ячейки ПЭЯ (табл. 3.15). Данные о количественном содержании фаз приведены по результатам полнопрофильного

анализа по методу Ритвелда. При нагревании фаза BIMEVOX (M-2) претерпевает те же полиморфные превращения, что и в случае состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta}$  + 20 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Фаза  $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$  при нагревании сохраняет свою структуру. Однако выше 973 К на дифрактограмме появляются линии новой фазы  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ , которая выделяется, по-видимому, за счет изменения состава твердого раствора M-2, и в дальнейшем сохраняется при охлаждении.

Таким образом, при малых содержаниях оксида висмута в композите происходит встраивание висмута в решетку исходного состава BIFEVOX, при этом может измениться структура твердого раствора, повышение его содержания приводит к появлению новых фаз на основе ванадатов висмута, изменяя состав материала.

Таблица 3.15 – Параметры элементарной ячейки сосуществующих фаз в синтезированном образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  / 50 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Фаза	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta(^{\circ})$	$V, \text{Å}^3$	Кол-во, вес. %
$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$	20.0078(6)	11.5178(4)	21.1730(7)	111.277(2)	4546.65(26)	45.7(2)
M-2	5.5366(2)	15.5988(5)	16.6955(5)	90.01(2)	1441.89(8)	54.3(2)

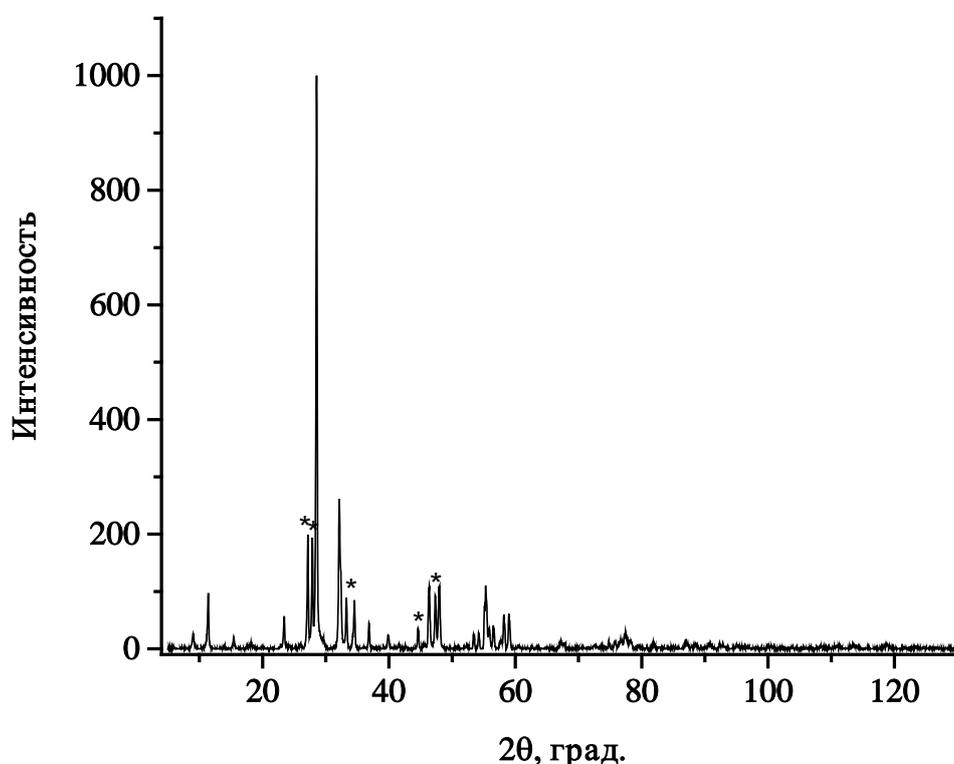


Рисунок 3.30 – Дифрактограмма синтезированного образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  / 50 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (\* – фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов использован метод растровой электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Характерный вид линейчатого спектра представлен на рисунке 3.31. Линии висмута, ванадия и железа хорошо различимы, что позволило оценить соотношение элементов, наглядно заметное на цветовых картах поверхности и сколов образцов.

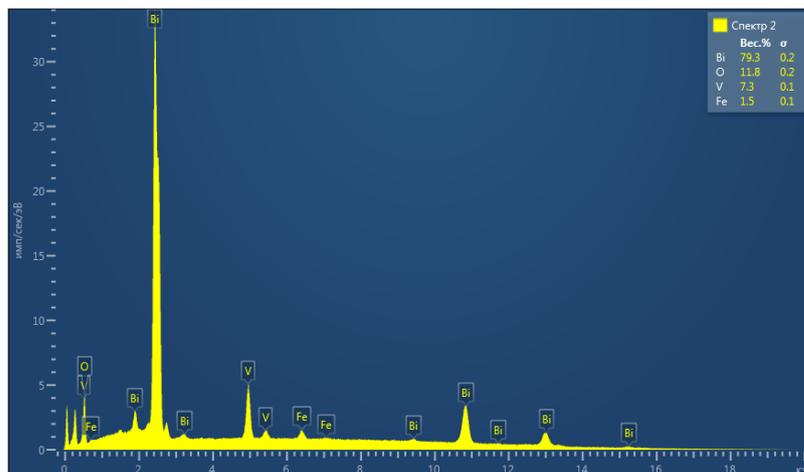


Рисунок 3.31 – Рентгеновский линейчатый энергодисперсионный спектр  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$

Результаты для некоторых составов приведены на рисунках 3.32 – 3.36. Образцы состоят из крупных и мелких зерен различной формы и размеров, контрастность определяется топографией образца. Заметно, что при большом содержании оксида висмута его частицы объединены в агрегаты и заполняют пространство между крупными частицами.

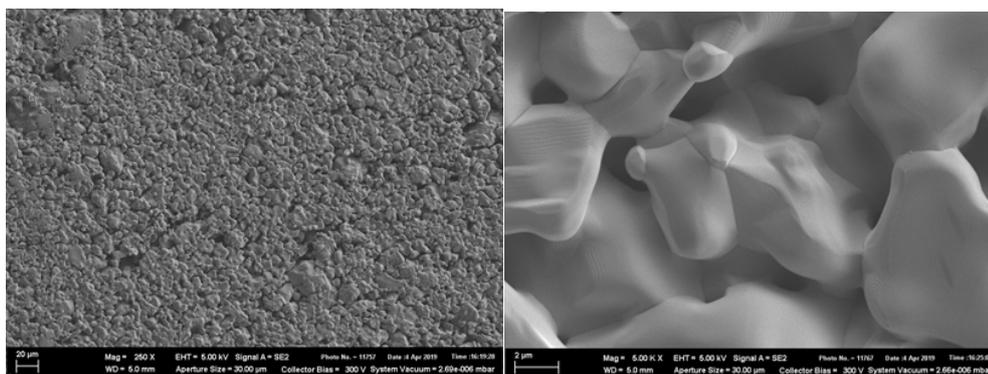


Рисунок 3.32 – Серия изображений поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ , полученных во вторичных и в отраженных электронах при различных увеличениях

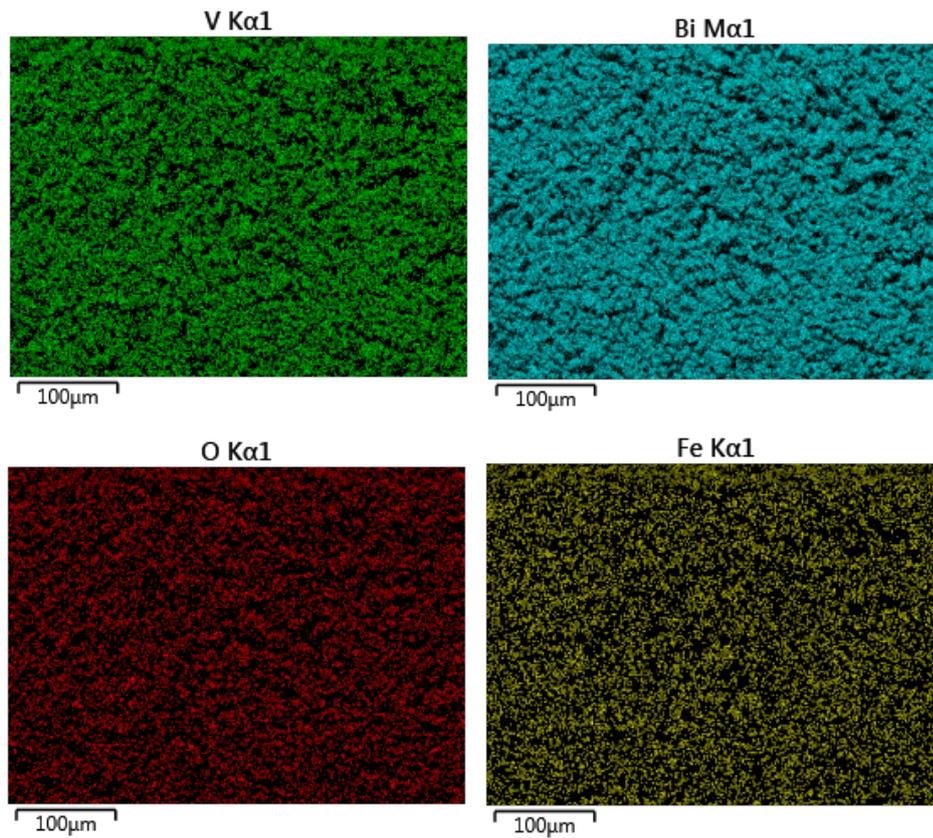


Рисунок 3.33 – Участок образца  $\text{V}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  синтезированного по стандартной керамической технологии, демонстрирующий распределение элементов в образце

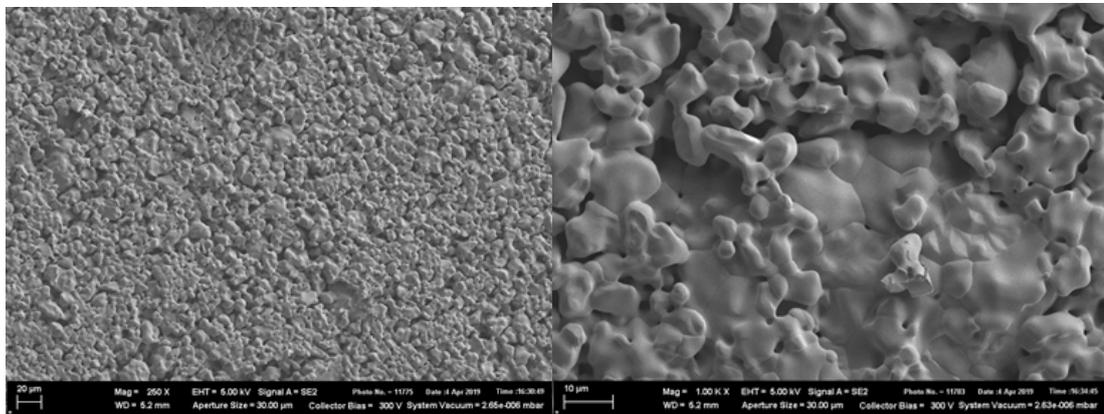


Рисунок 3.34 – Серия изображений поверхности образца  $\text{V}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 10\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ , полученных во вторичных и в отраженных электронах при различных увеличениях

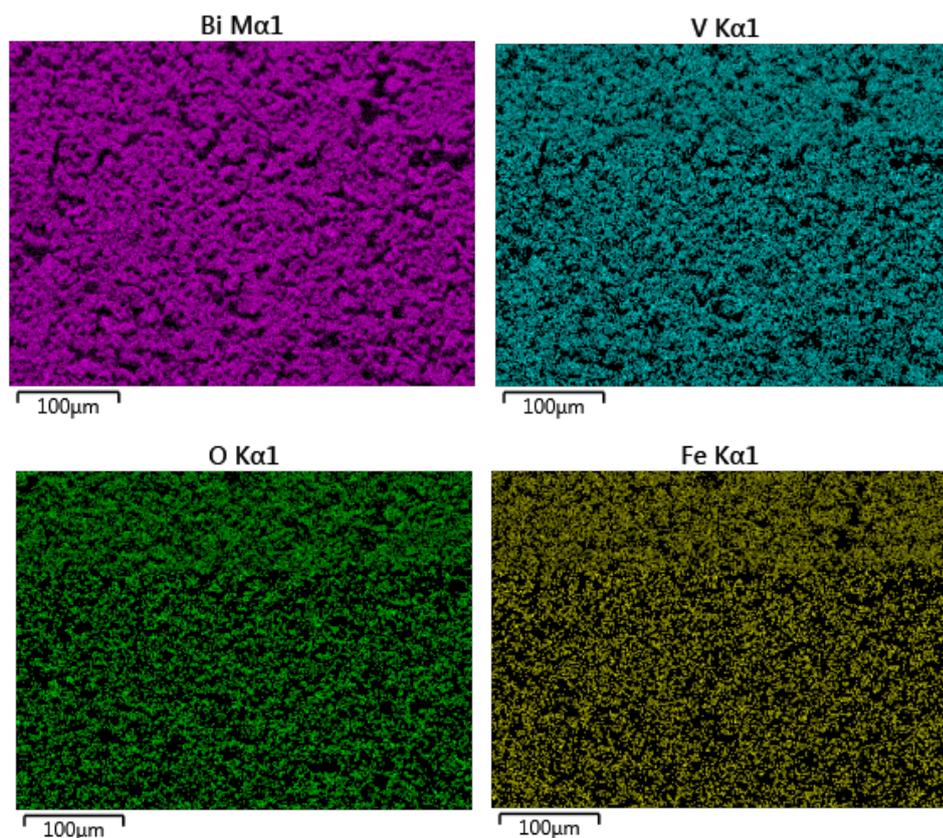


Рисунок 3.35 – Участок образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 10 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  синтезированного по стандартной керамической технологии, демонстрирующие распределение элементов в образце.

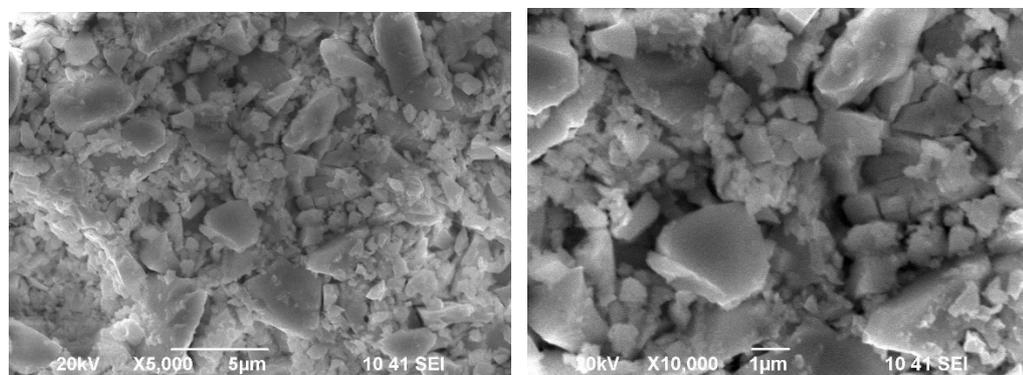


Рисунок 3.36 – Серия изображений поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  / 40 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , полученных во вторичных и в отраженных электронах при различных увеличениях

Наблюдается равномерное распределение элементов по всему объему образцов при небольшом изменении их соотношения. Это подтверждает, что атомы висмута из оксида встраиваются в структуру  $\text{BiFeVOX}$ , изменяя состав твердого раствора. Например, для композита  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  + 10 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , согласно данным энергодисперсионного анализа, состав твердого раствора отвечает формуле  $\text{Bi}_{4.10\pm 0.04}\text{V}_{1.43\pm 0.02}\text{Fe}_{0.47\pm 0.02}\text{O}_{11-\delta}$ . Для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 4.70 масс. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , где наблюдается наиболее равномерное распределение элементов по всему объему образца, формула исследуемого соединения отвечает составу

$\text{Bi}_{4.12\pm 0.04}\text{V}_{1.68\pm 0.02}\text{Fe}_{0.2\pm 0.02}\text{O}_{11-\delta}$ . Это согласуется с областью гомогенности ванадата висмута  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 : x\text{V}_2\text{O}_5$ , равной  $0.86 \leq x \leq 1.0$ , и данными, что Bi способен замещать V в его подрешетке [83, 138]. При больших концентрациях оксида висмута соотношение Bi:V выходит за эти пределы (например, для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 40$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  соотношение по формульным коэффициентам  $\text{Bi}:\text{V}:\text{Fe} = 4.34:1.29:0.29$ ), но как раз в этих случаях образуются дополнительные фазы ванадатов висмута, что согласуется с данными РФА.

Проверку ряда образцов на наличие структурных фазовых переходов и температур, при которых они происходят, проводили также методом дилатометрического анализа. На рисунках 3.37, 3.38 представлены результаты дилатометрического анализа для образцов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $n = 2.5, 10\%$ ), где BIFEVOX находится в тетрагональной модификации.

Не совпадение линий нагрева и охлаждения для образцов может быть связано со спеканием брикетов в процессе длительной выдержки на конечной температуре, фазовых переходов не обнаружено во всем исследованном диапазоне температур, что соответствует результатам РФА. В таблице 3.16 представлены полученные значения КТР для композитов на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ . Все значения находятся в диапазоне  $13 - 18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , в который так же входит и КТР для матричного  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ .

Таблица 3.16 – Значения КТР для композитов на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$

Состав	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$	15 – 18
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{Bi}_2\text{O}_3$	15 – 18

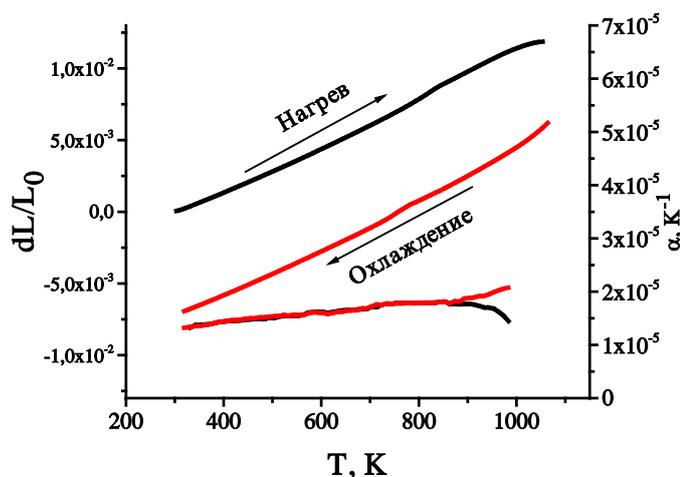


Рисунок 3.37 – Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$

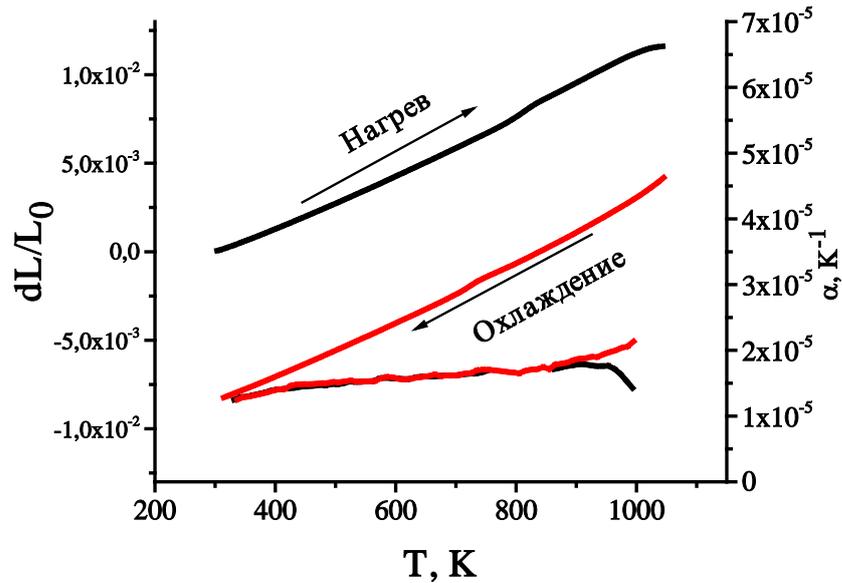


Рисунок 3.38 – Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 10\% \text{Bi}_2\text{O}_3$

Общая электропроводность полученных материалов на основе BIFEVOX исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1073 – 473 К в режиме охлаждения. Типичные диаграммы импеданса и результаты моделирования спектра импеданса приведены на рисунке 3.39. Импедансные диаграммы имеют вид, характерный для ионных проводников семейства BIMEVOX, и в основном состоят из двух сочетающихся полуокружностей [83]. Их обработка проведена с использованием предложенных ранее [83] эквивалентных схем.

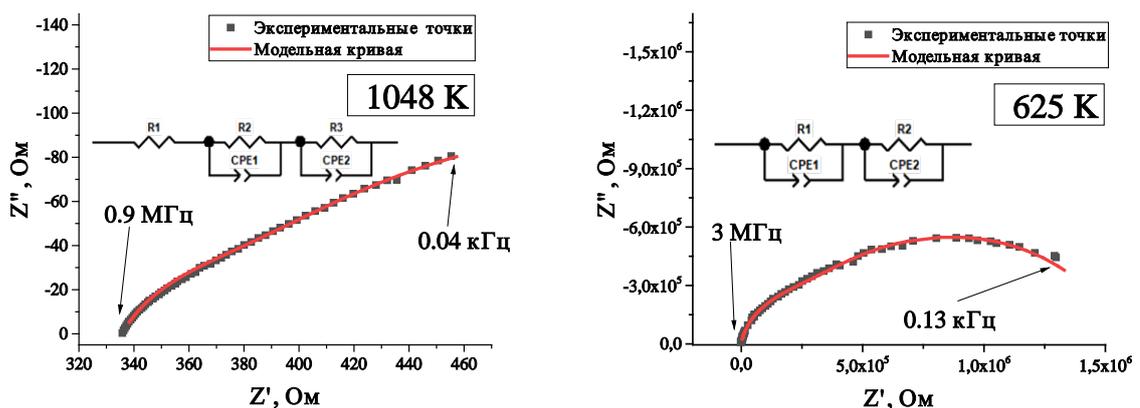


Рисунок 3.39 – Типичные диаграммы импеданса для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 50\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  при 1048 К (а) и 625 К (б)

Примеры полученных по результатам импедансных измерений политерм проводимости приведены на рисунках 3.40, 3.41. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является

типичным для семейства VIMEVOX. На них можно заметить несколько прямолинейных участков. Высокотемпературный перегиб на зависимостях в области 750 – 900 К соответствует известному для VIFEVOX переходу из разупорядоченной  $\gamma$ - в упорядоченную  $\gamma'$ - модификацию при понижении температуры и сопровождается повышением энергии активации от 0.4 до 0.7–0.8 эВ. С ростом содержания оксида висмута в ряде случаев смена наклона на более низкотемпературных участках связана с полиморфными переходами  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$  VIFEVOX. Например, для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ , который, согласно данным рентгенографии, находится при комнатной температуре в моноклинной модификации.

По результатам измерений определены величины температурных коэффициентов электропроводности для матричных соединений и композитов. Все рассчитанные величины находятся в диапазоне 0.61 – 1.20 эВ, что соответствует значениям для ионной проводимости.

Зависимости проводимости от содержания оксида висмута имеют тенденцию к снижению ее величины с ростом  $n$  до 20–30 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Уменьшение электропроводности может быть обусловлено как наличием менее проводящей фазы (используемый наноразмерный оксид висмута, как показано выше, находится в  $\beta$ - модификации, менее проводящей по сравнению с  $\delta$ - фазой) [139], так и изменением структуры VIFEVOX за счет изменения его состава, для которого наиболее проводящей является исходная тетрагональная  $\gamma$ - модификация. Небольшой рост вначале может быть обусловлен тем, что при встраивании висмута в структуру соединения, мы попадаем в концентрационную область существования  $\gamma$ - модификации с максимальной электропроводностью. Рост электропроводности композитов при больших содержаниях оксида висмута, скорее всего, обусловлен наличием примесей оксидов висмута-ванадия.

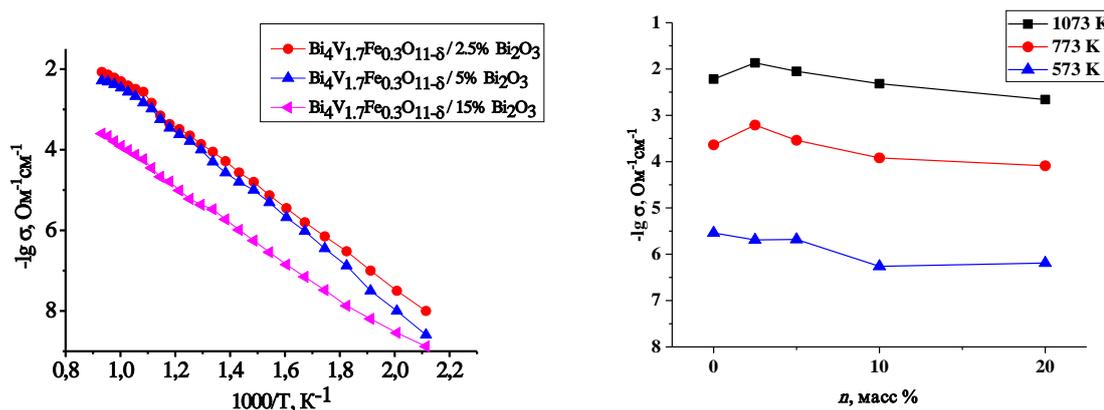


Рисунок 3.40 – Температурные и концентрационные зависимости электропроводности серии композитов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n\% \text{Bi}_2\text{O}_3$

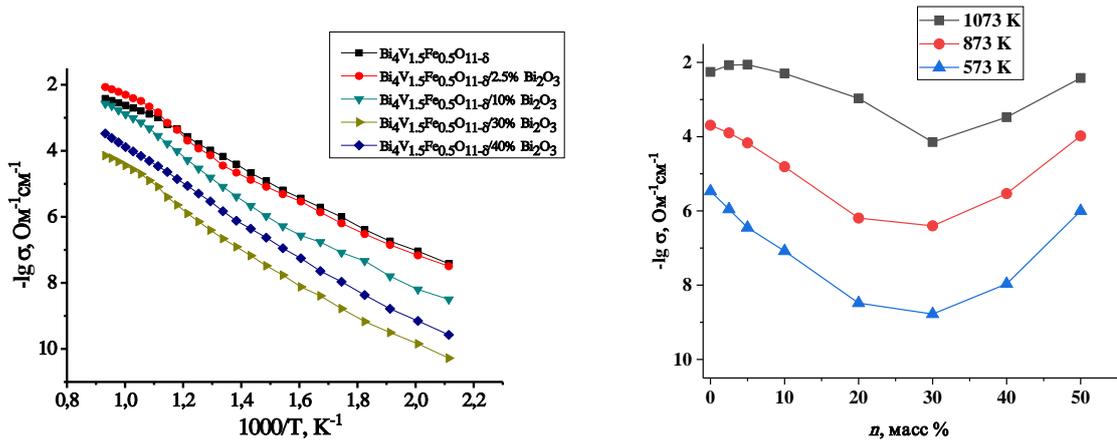


Рисунок 3.41 – Температурные и концентрационные зависимости электропроводности серии композитов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / n \text{Bi}_2\text{O}_3$

Измерения электропроводности при заданной активности кислорода проводились для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  при температурах 1003, 1023, 1073 К с интервалом давлений от атмосферного до  $\lg(p\text{O}_2) = -4.5$  методом импедансной спектроскопии. Зависимость электропроводности для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  от парциального давления кислорода для исследованных температур показана на рисунке 3.42

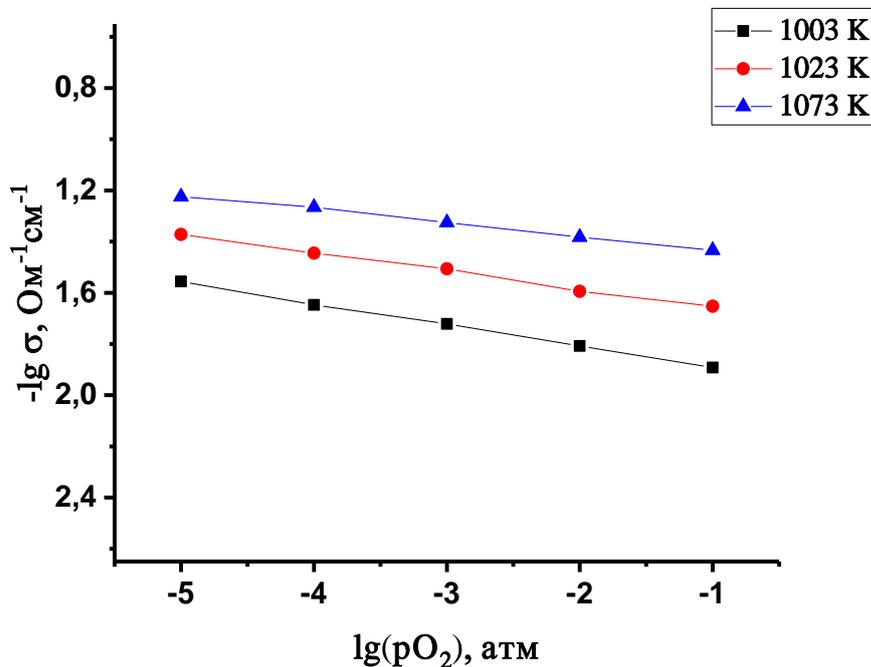


Рисунок 3.42 – Зависимость электропроводности твёрдого раствора состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  от парциального давления кислорода

Полученная зависимость коррелирует с данными, полученными для матричного состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , повторяя незначительный наклон в области парциального давления кислорода

$< 10^{-5}$  атм и может служить дополнительным доказательством встраивания висмута в решетку BIFEVOX, демонстрируя симбатную зависимость с изменением параметров элементарной ячейки BIFEVOX.

### 3.2.1.2 Система BIFEVOX - ниобаты висмута

Для создания композитов типа электролит-электролит во втором случае были выбраны BIFEVOX и замещенные либо железом, либо эрбием ниобаты висмута. Получение композитов проводили аналогично путем механического смешения компонентов с последующим отжигом при 1073 К. Для проверки возможных взаимодействий проведен рентгенофазовый анализ. Примеры рентгенограмм образцов систем BIFEVOX –  $n\%$   $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.01 - 0.06$ ,  $\Delta y = 0.01$ ,  $n=2.5, 5, 10\%$ ) представлены на рисунках 3.43, 3.44.

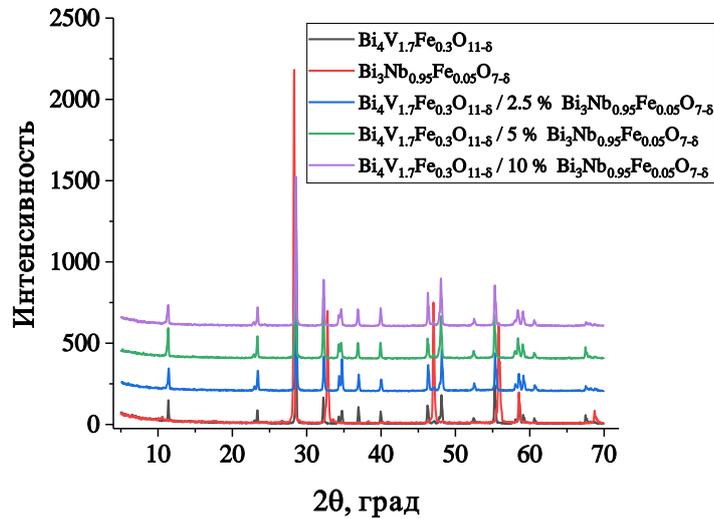


Рисунок 3.43 – Примеры рентгенограмм композитов на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$

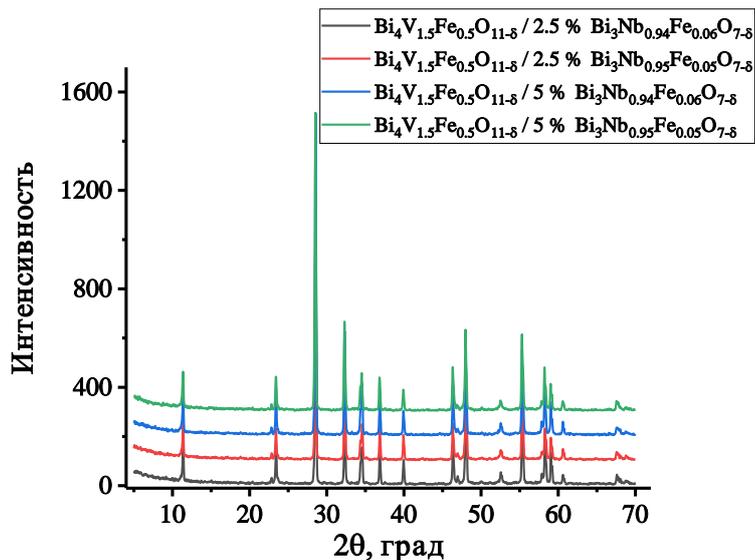


Рисунок 3.44 – Примеры рентгенограмм композитов на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$

Исходя из вида полученных рентгенограмм можно отметить, что реакции между компонентами внутри смеси не происходит, о чем свидетельствует отсутствие новых рефлексов на рентгенограммах. К аналогичному выводу приводят результаты электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом (см. рис 3.45).

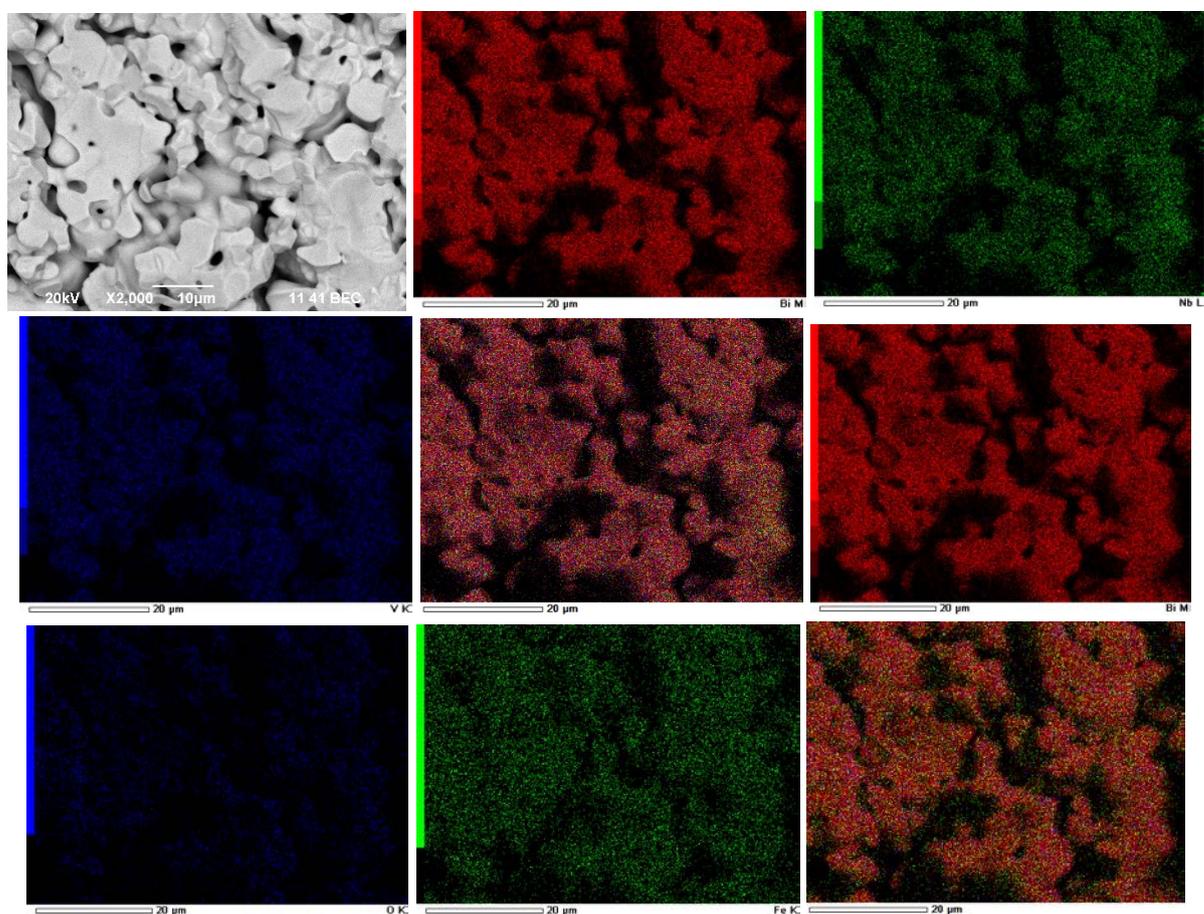


Рисунок 3.45 – Распределение элементов по зерну и их совмещение для скола брикета  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 2.5\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{7-\delta}$ . Цветовая шкала соответствует содержанию элемента в данной точке поверхности в ат. %

Наблюдается равномерное распределение элементов по поверхности с отсутствием каких-либо скоплений и примесных фаз.

Общую электропроводность образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta} / n \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  исследовали методом импедансной спектроскопии.

Примеры типичных годографов импеданса и эквивалентных схем для них на примере  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 5\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$  приведены на рисунке 3.46. Форма зависимости аналогична таковой для индивидуального VIFEVOX и меняется при изменении температуры. При низких температурах на высоких частотах отчетливо виден полукруг, который исчезает при повышении температуры. При этом левые полуокружности вырождаются, зато прорисовывается деформированный полукруг, отвечающий электродным процессам.

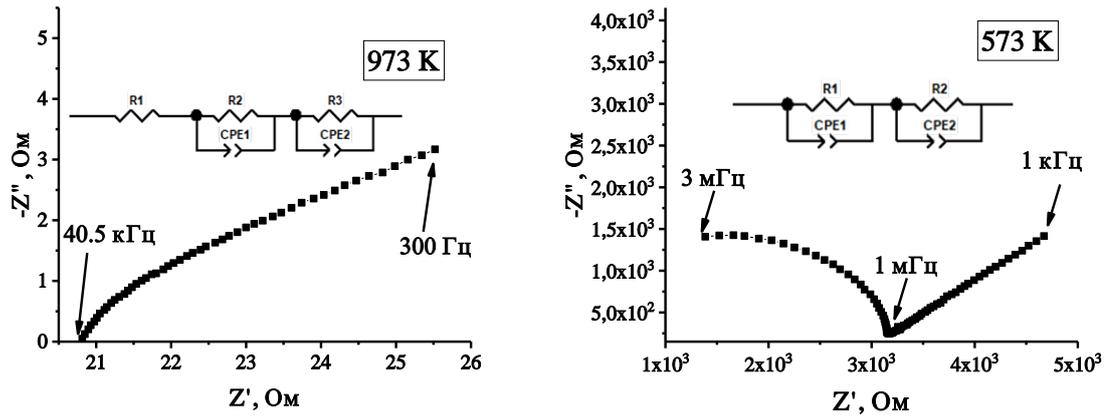


Рисунок 3.46 – Типичные годографы и их эквивалентные схемы для образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 5 %  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$  при различных температурах

Примеры построенных по результатам обработки импедансных диаграмм температурных зависимостей электропроводности для составов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  /  $n$   $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  приведены на рисунках 3.47, 3.48.

Следует отметить характерный для BIFEVOX перегиб на зависимостях при температуре около 750 К, соответствующий его переходу из разупорядоченной  $\gamma$ - в упорядоченную  $\gamma'$ -модификацию. Как видно, ни при повышении концентрации железа в ниобате висмута (рис. 3.47), ни при повышении содержания самого ниобата одного и того же состава в композите (рис. 3.48), увеличения электропроводности материала не происходит, скорее наблюдается ее падение. Только составы с  $n = 2.5\%$  и  $5\%$   $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  при  $y \geq 0.4$  имеют значения проводимости немного выше, чем BIFEVOX, особенно в низкотемпературном диапазоне. Следует отметить, что исходные фазы ванадата и ниобата висмута имеют достаточно близкие значения электропроводности при одинаковых температурах (см. разделы 3.1.1. и 3.1.2).

Для ванадата  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  проведены измерения композитных составов, где в качестве второго компонента композита выбраны ниобаты висмута с оптимальным для повышения проводимости содержанием железа. Примеры температурных зависимостей электропроводности для этих составов приведены на рисунке 3.49. Как видно, ситуация аналогичная, есть небольшой рост величины  $\sigma$ , однако композитного эффекта, заключающегося в существенном увеличении электропроводности в данных системах, не происходит.

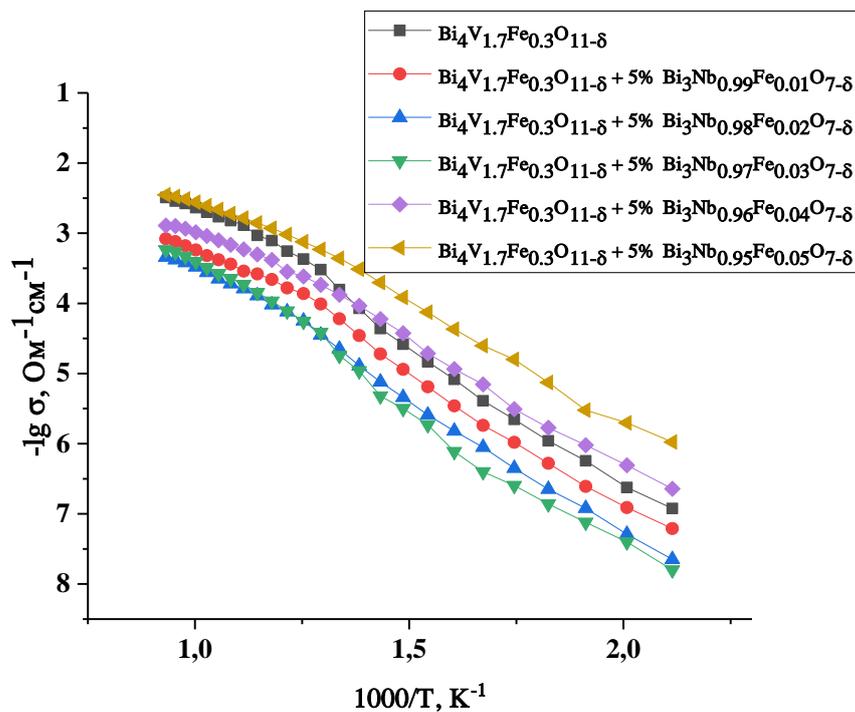


Рисунок 3.47 – Температурная зависимость электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 5\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$

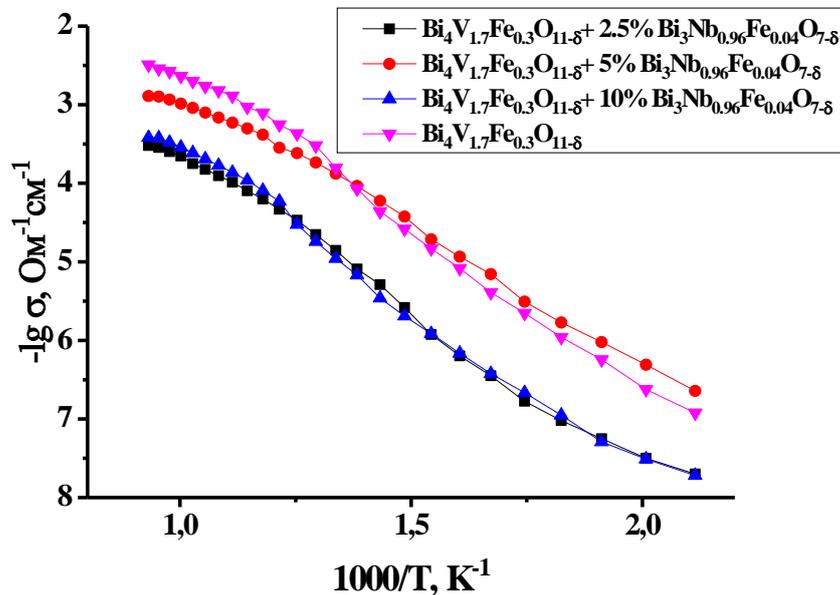


Рисунок 3.48 – Температурная зависимость электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{7-\delta}$

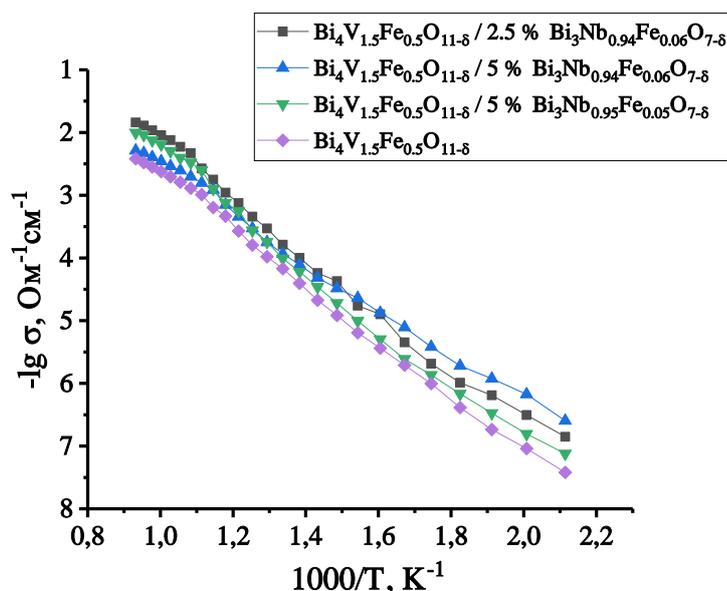


Рисунок 3.49 – Температурная зависимость электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / n \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.94(5)}\text{Fe}_{0.06(5)}\text{O}_{7-\delta}$

По аналогии с BIFEVOX, для композитных составов проведены исследования по диффузии платины при измерениях электропроводности.

На рисунках 3.50 – 3.52 показан общий вид скола образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 5 \% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$  при разных увеличениях и его рентгеновский профиль. Видно, что образец пористый, платина проникает в образец на глубину 125 мкм, толщина платиновой пасты, нанесенной на поверхность образца  $\approx 6$  мкм.

Как и в случае с образцом BIFEVOX, образования новых фаз не происходит, однако глубина проникновения платины внутрь образца больше примерно в 1.5 раза, что вероятно может быть связано с меньшей степенью спекания композитного образца при выбранных условиях, наличием пор, трещин и других дефектов.

Таким образом, для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7(1.5)}\text{Fe}_{0.3(0.5)}\text{O}_{11-\delta} / n \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ , ( $y = 0.01 - 0.06$ ,  $\Delta y = 0.01$ ,  $n = 2.5, 5, 10$  масс. %) не получено обнадеживающих результатов по электропроводящим характеристикам.

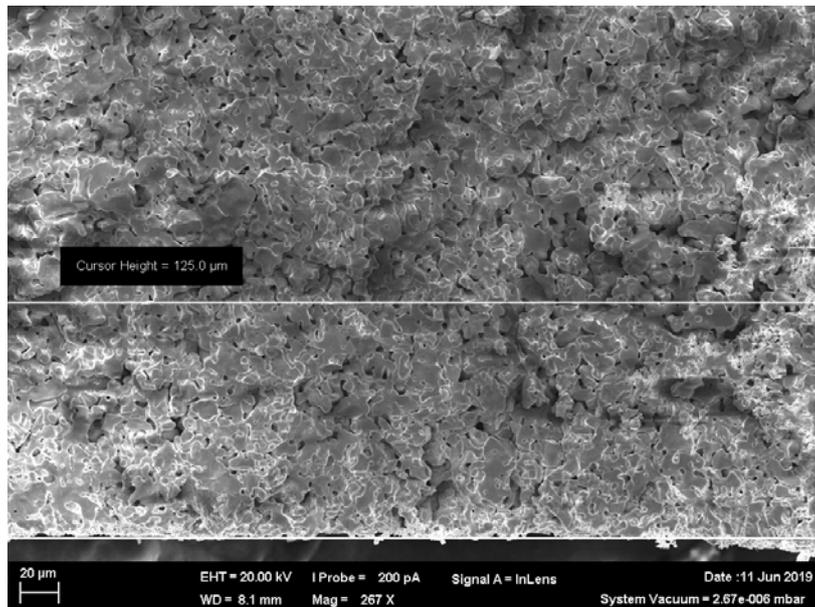


Рисунок 3.50 – Изображение скола образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 5 %  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$ , полученное во вторичных электронах при увеличении до 20 мкм

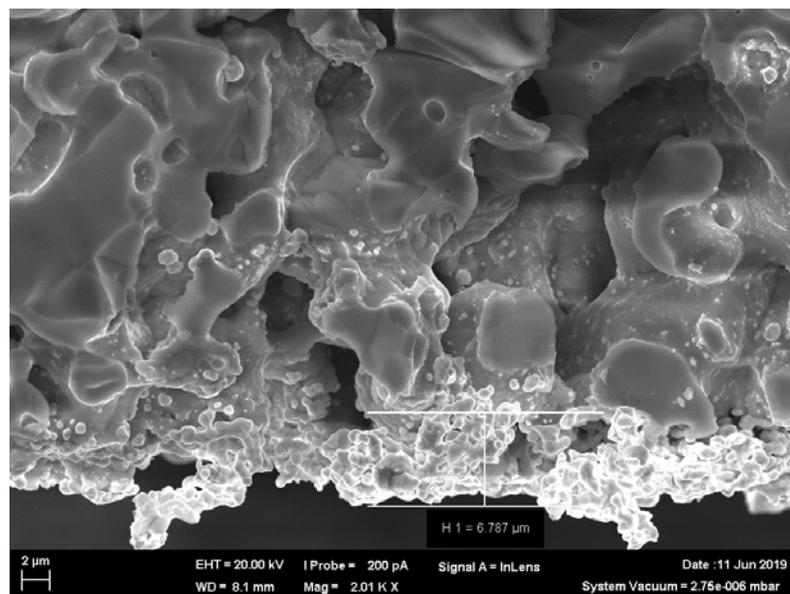


Рисунок 3.51 – Изображение скола образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 5 %  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$ , полученное во вторичных электронах при увеличении до 2 мкм

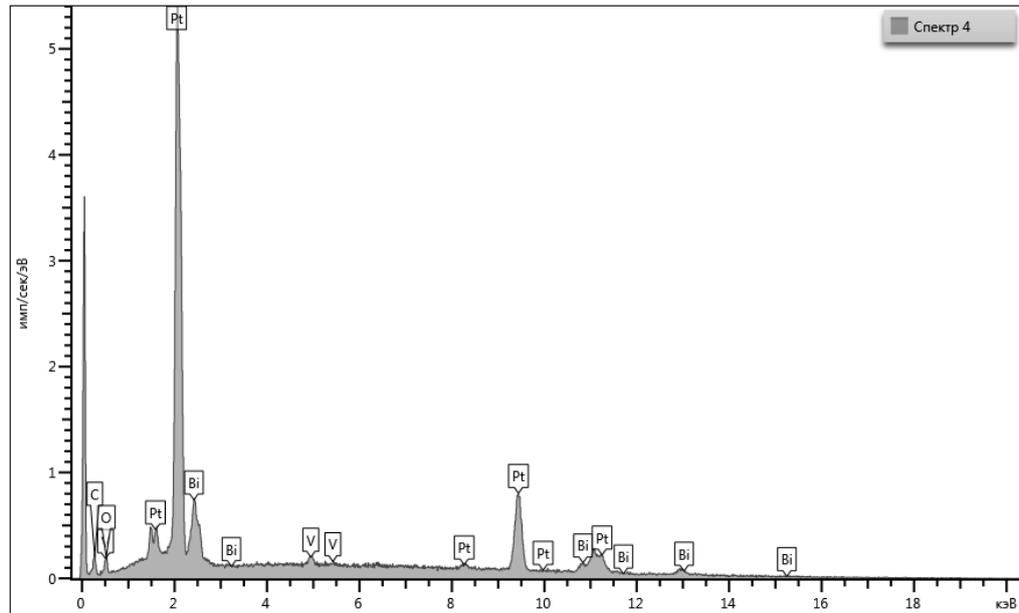


Рисунок 3.52 – Энергодисперсионный вид спектра  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 5\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$  после измерений проводимости

В системе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  для создания композита выбраны составы с максимальной проводимостью у того и другого компонента -  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ . Оценку эффективности полученного материала решено провести при достаточно большом содержании ниобата, 15 масс.%. Исходные вещества смешивали и отжигали при 1073 К. Для проверки возможных взаимодействий использовали метод РФА. Рентгенограмма образца представлена на рисунке 3.53.

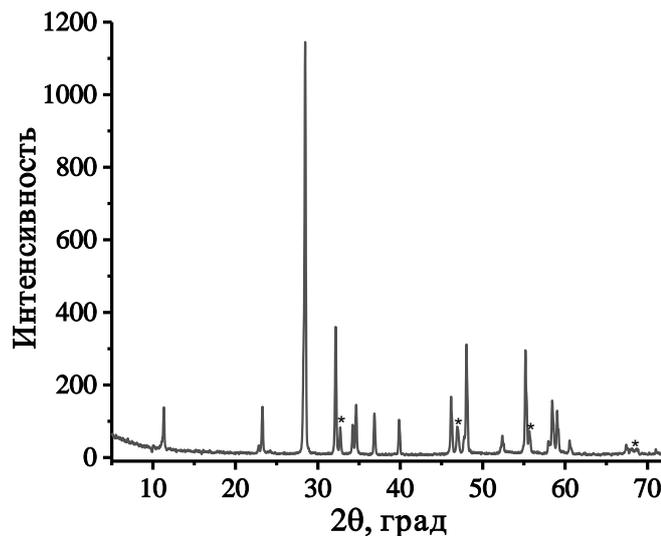


Рисунок 3.53 – Рентгенограмма композита состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 15\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  (\* – фаза ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ )

Как видно, химического взаимодействия между компонентами не происходит, образуется их механическая смесь, что отвечает понятию композит.

Общая электропроводность образца исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1073 – 473 К в режиме охлаждения. На рисунке 3.54 представлены годографы для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 15\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ . Общий вид годографов типичен для семейства VIMEVOX.

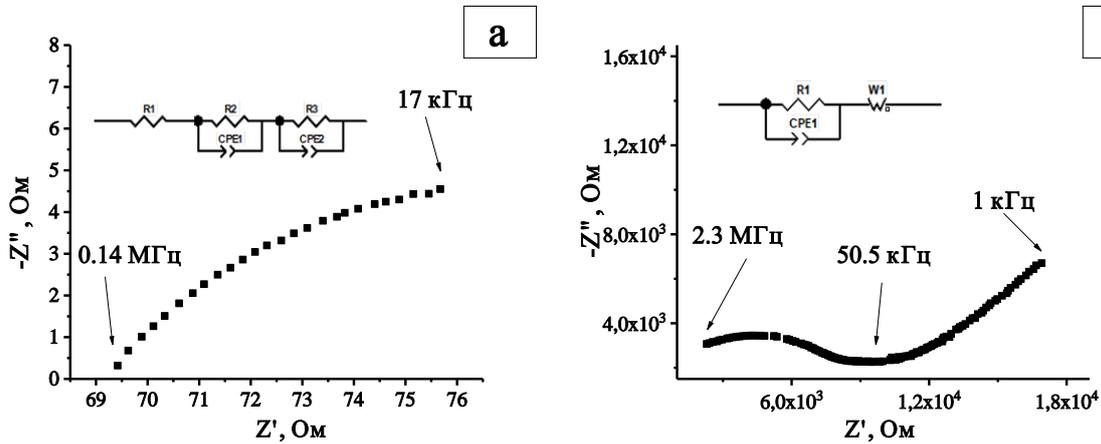


Рисунок 3.54 – Годографы импеданса для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 15\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$  при температурах: а) 1023 К; б) 623 К, и подобранные к ним эквивалентные схемы

По результатам измерений построена температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 15\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$ , представленная на рисунке 3.55.

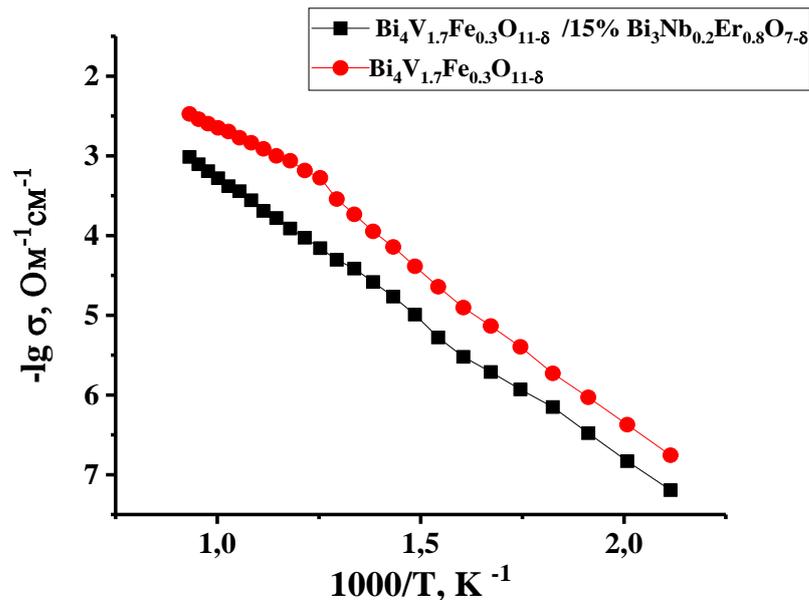


Рисунок 3.55 – Температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 15\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$

Зависимость имеет прямолинейный ниспадающий вид, т. е. виден некоторый суммарный эффект, приводящий к отсутствию перехода, отвечающего типу «порядок-беспорядок» в BIMEVOX либо за счет преобладания проводимости ниобата, либо за счет смещения температуры этого перехода.

Из результатов импеданса видно, что, электропроводность композита ниже примерно на полпорядка, чем индивидуального BIFEVOX, что позволяет исключить эти составы из дальнейшего рассмотрения.

### 3.2.2. Система BIFEVOX - FeO<sub>x</sub>

Для создания композитов типа электролит – полупроводник выбрана система BIFEVOX – FeO<sub>x</sub>. Порошки BIFEVOX смешивали с нанопорошком FeO<sub>x</sub> в соотношении 2.5; 5; 10; 20, 30; 40 и 50 масс. % нанопорошка с последующей гомогенизацией смеси и отжигом при температуре 1073 К. Для анализа возможных взаимодействий использовали РФА. Рентгенограммы композитов представлены на рисунках 3.56 – 3.57.

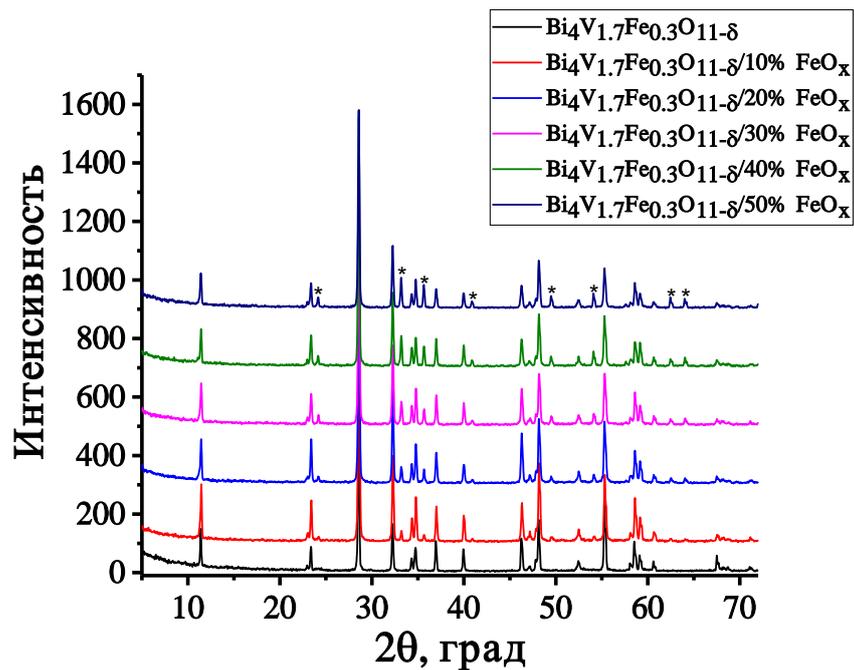


Рисунок 3.56 – Рентгенограммы серии образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_x$  (\* обозначена фаза оксида железа)

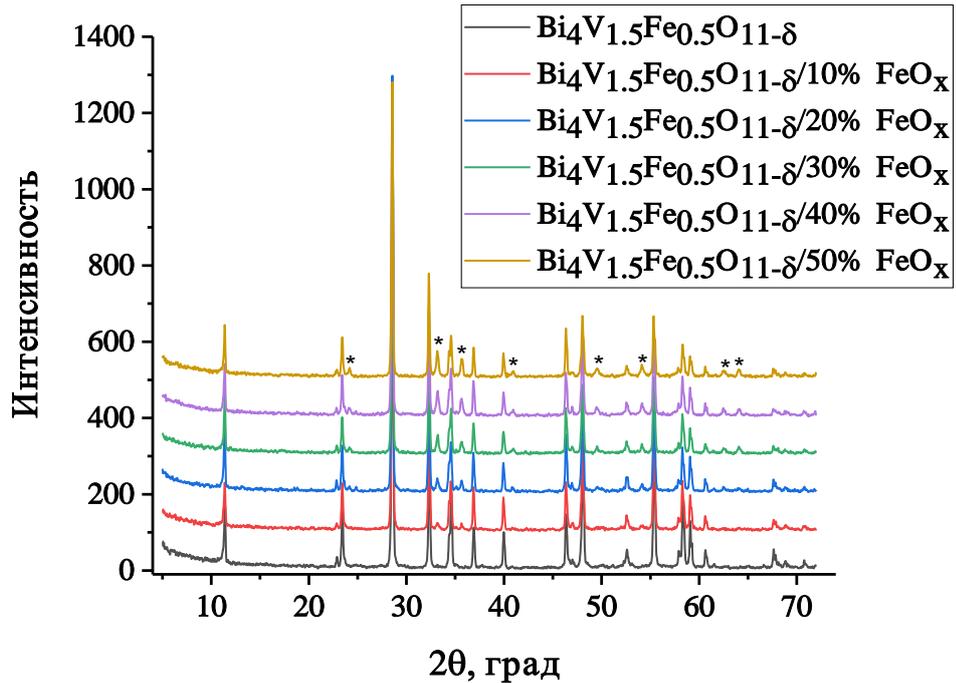


Рисунок 3.57 – Рентгенограммы серии образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_x$  (\* обозначена фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Из рентгенограмм следует, что взаимодействия между компонентами композита не происходит, присутствуют рефлексы только двух индивидуальных фаз, т. е. оксид железа находится в виде гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для анализа поведения композита при изменениях температуры проведены высокотемпературные рентгеновские исследования некоторых образцов (в контролируемой атмосфере с постоянным давлением кислорода, равным 0.21 атм). Интервал измерений составил 303 – 1063 К, с шагом 20 град. при нагревании и 50 град. при охлаждении.

По результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвелда рассчитаны ПЭЯ каждого из компонентов композита в зависимости от температуры и количественное соотношение сосуществующих фаз. Результаты для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  приведены на рисунках 3.58 – 3.61.

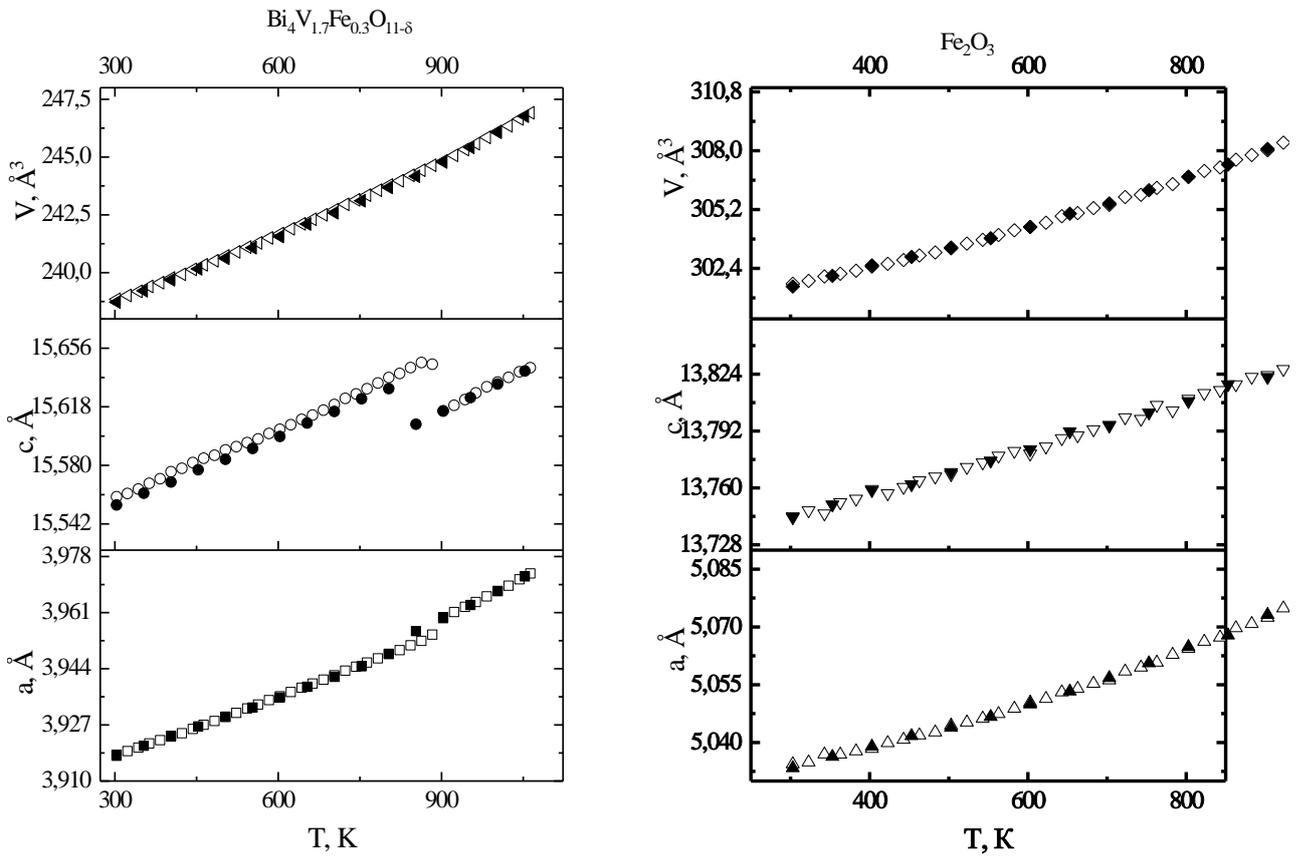


Рисунок 3.58 – Температурная зависимость ПЭЯ сосуществующих фаз в образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 303 – 1073 К. Пустые символы – нагревание, заполненные - охлаждение

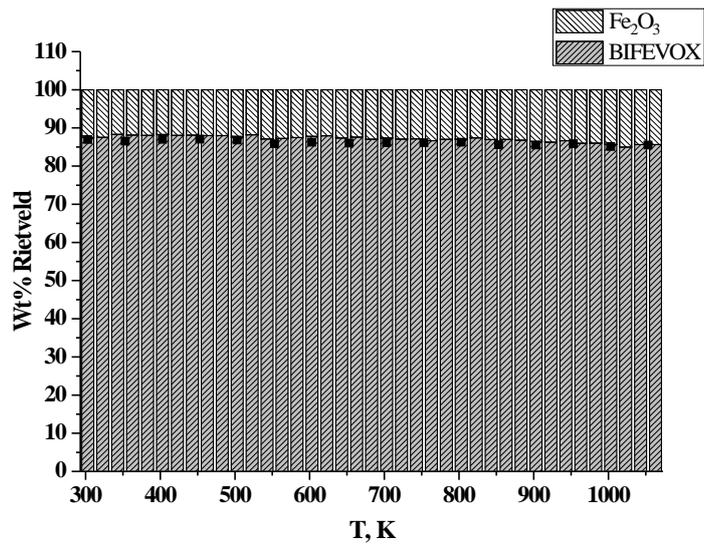


Рисунок 3.59 – Количественное соотношение сосуществующих фаз в образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{FeO}_x$

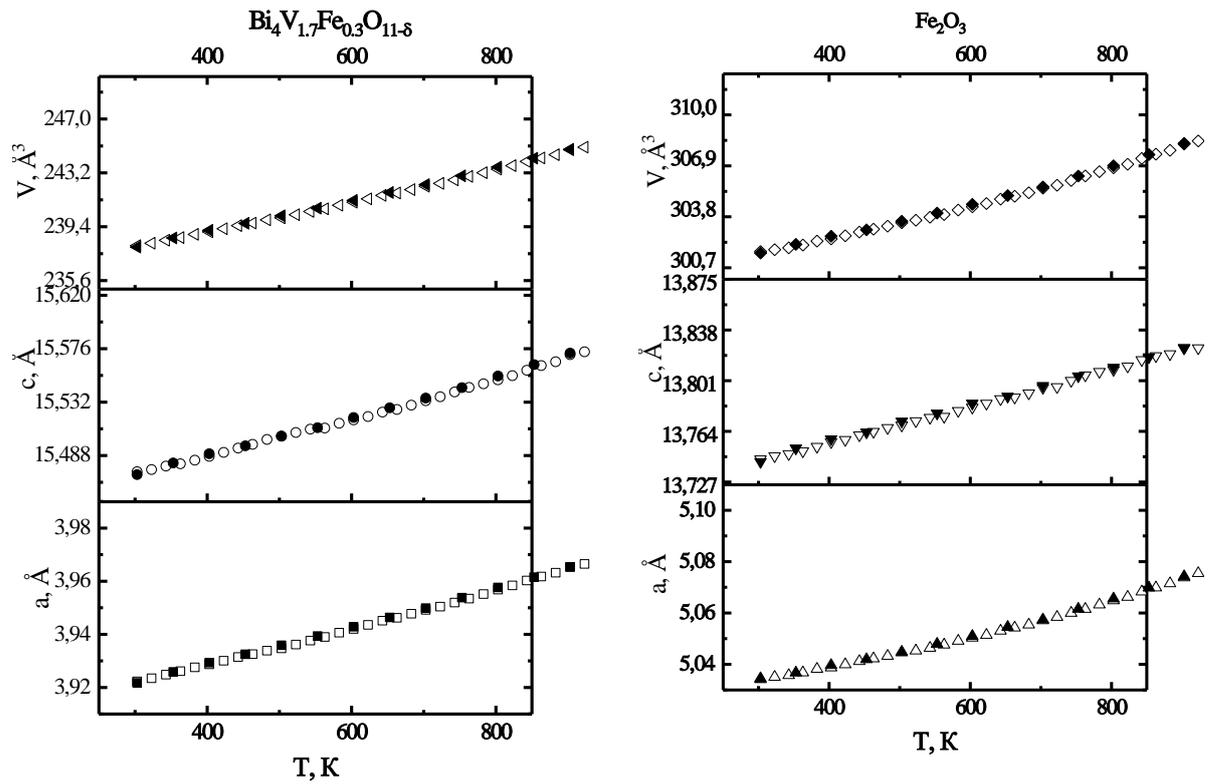


Рисунок 3.60 – Температурная зависимость ПЭЯ сосуществующих фаз в образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_x$  в температурном интервале 303 – 1073 К. Пустые символы – нагревание, заполненные – охлаждение.

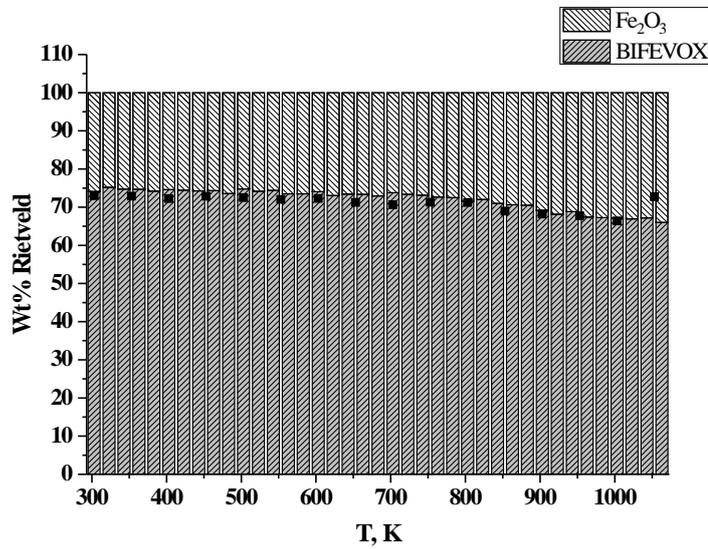


Рисунок 3.61 – Количественное соотношение сосуществующих фаз в образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_x$

Как видно, параметры элементарных ячеек составляющих компонентов композитов на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  в зависимости от температуры в основном изменяются линейно, что

подтверждает отсутствие взаимодействия между ними. Небольшой скачок параметров  $a$  и  $c$  при практически неизменном объеме элементарной ячейки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_x$  в области 873 К свидетельствует о наличии обратимого перехода  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  модификаций. С другой стороны, его отсутствие для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_x$  может говорить о частичном встраивании железа в BIFEVOX и смещении перехода  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  в более высокотемпературную область. Свидетельством отсутствия взаимодействия между компонентами является также практически неизменное соотношение между компонентами смеси при изменении температуры.

На рисунке 3.62 представлена рентгенограмма образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  до начала высокотемпературных исследований.  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  находится в высокотемпературной  $\gamma$ -модификации, оксид железа зафиксирован в нано-состоянии, что подтверждается по результатам расчета области когерентного рассеяния образца. На рисунке 3.63 представлена XY-проекция 3D-дифрактограммы для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  в диапазоне температур 303 – 1073 К и обратно. Установлено, что взаимодействия не происходит, следовательно, образуется композитный материал соответствующего состава. Рассчитанные ПЭЯ каждого из компонентов композита в зависимости от температуры приведены на рисунке 3.64. Как и в случае системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{FeO}_x$ , здесь также наблюдается скачок параметров  $a$ ,  $c$  при сохранении объема  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  в области 850 – 870 К, относящийся к переходу  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  модификаций BIFEVOX.

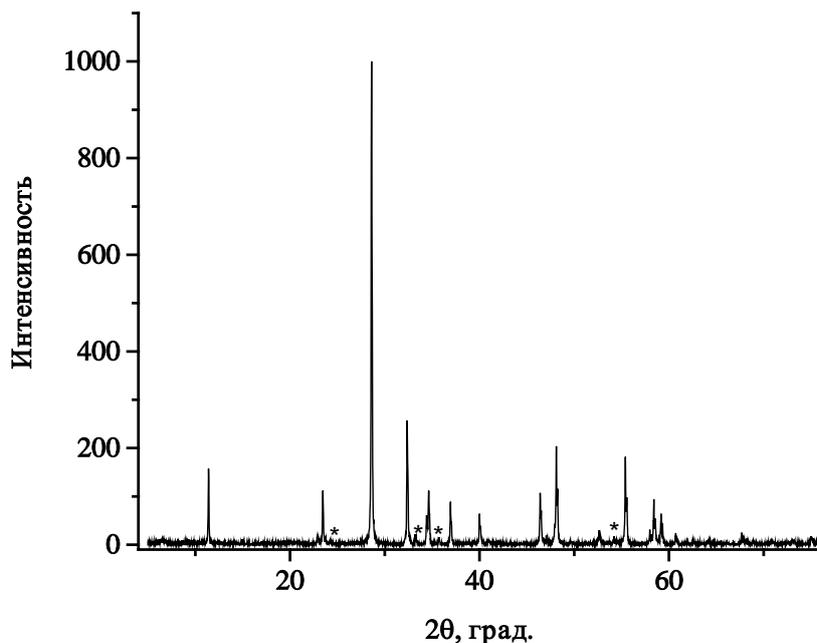


Рисунок 3.62 – Рентгенограмма образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  (\* – фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

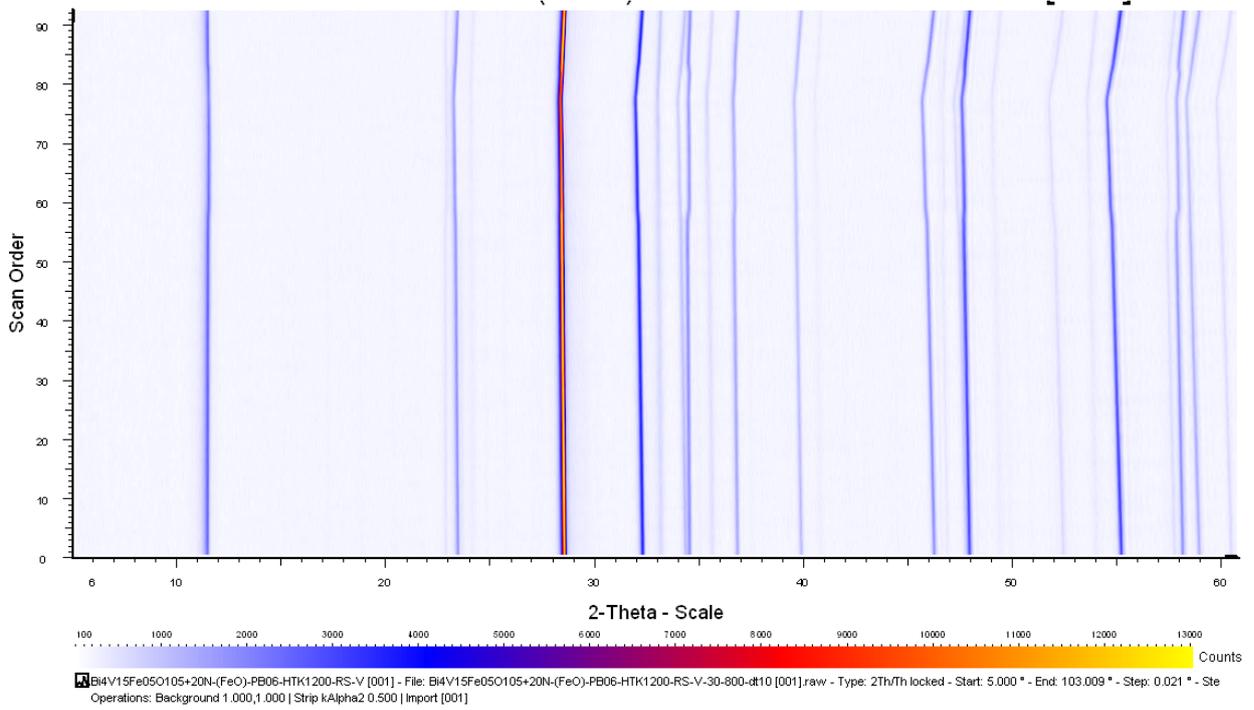


Рисунок 3.63 – XY-проекция 3D-дифрактограммы для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  в диапазоне температур 303 – 1073 К

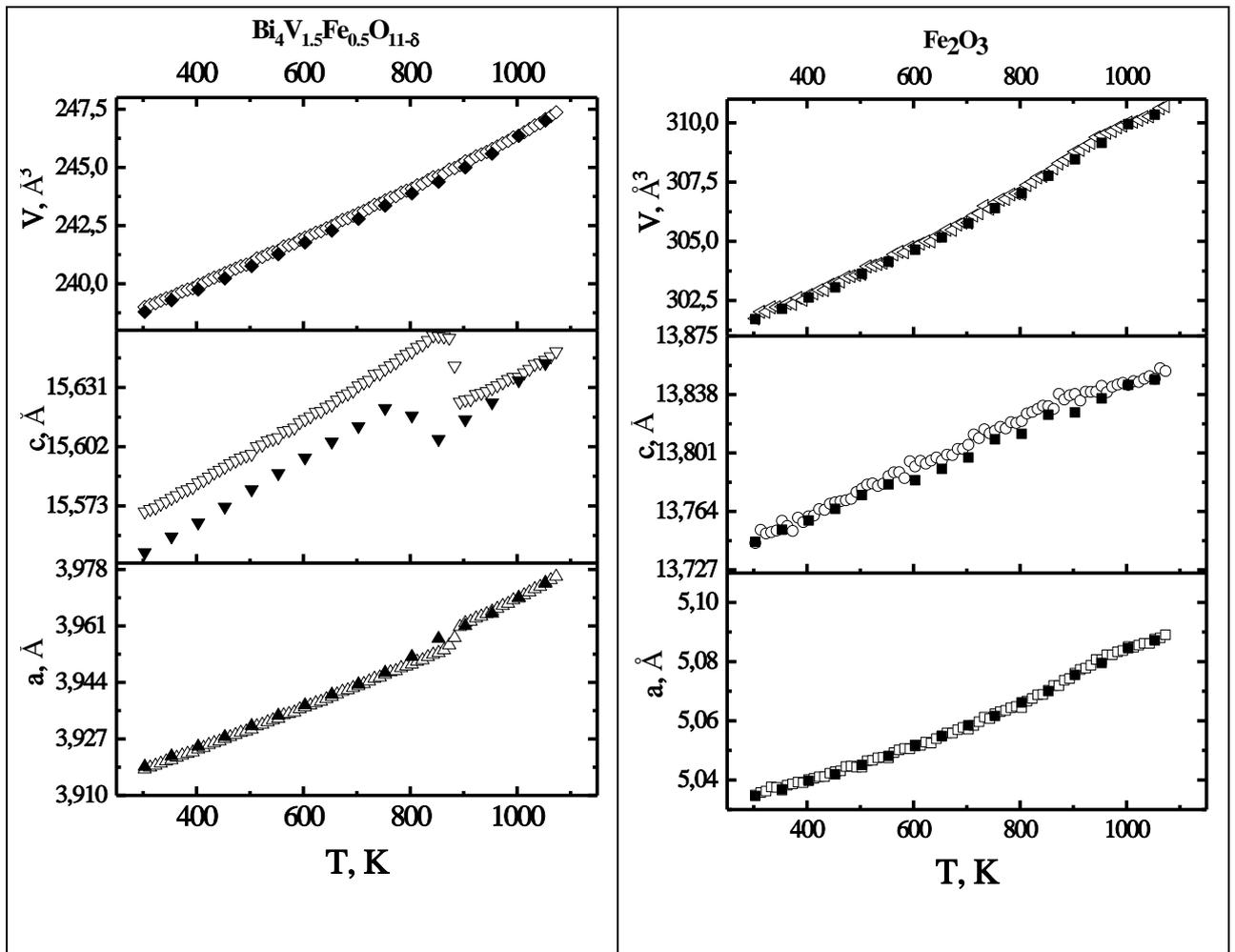


Рисунок 3.64 – Температурная зависимость ПЭЯ сосуществующих фаз в образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 303 – 1073 К

Для оценки фазового и элементного состава композитов исследовали поверхность спеченных брикетов методом растровой электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Результаты приведены на рисунках 3.65, 3.66. Хорошо различимы крупные зерна BIFEVOX и мелкие зерна оксида железа, достаточно равномерно их покрывающие. Принадлежность зерен к той или иной фазе хорошо демонстрируют цветные карты, полученные с использованием рентгеновского микроанализа.

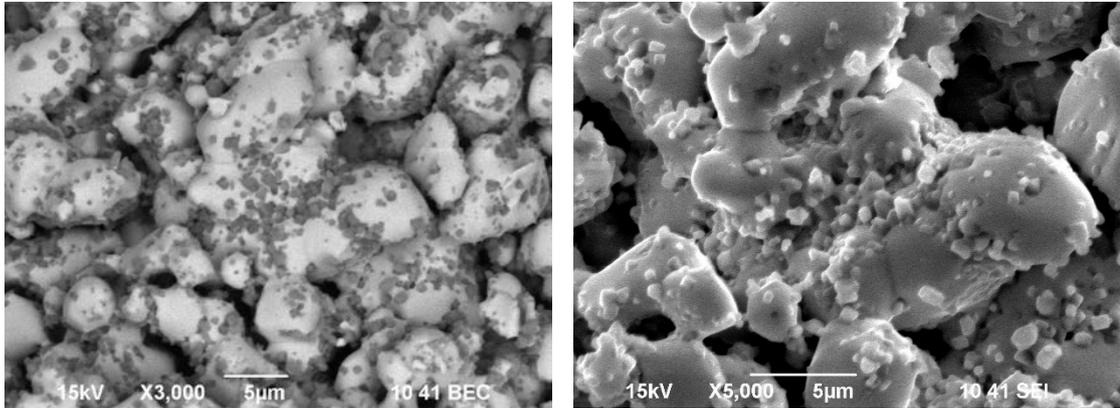


Рисунок 3.65 – Серия изображений поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8}/10\% \text{FeO}_x$ , полученных во вторичных и в отраженных электронах при различных увеличениях

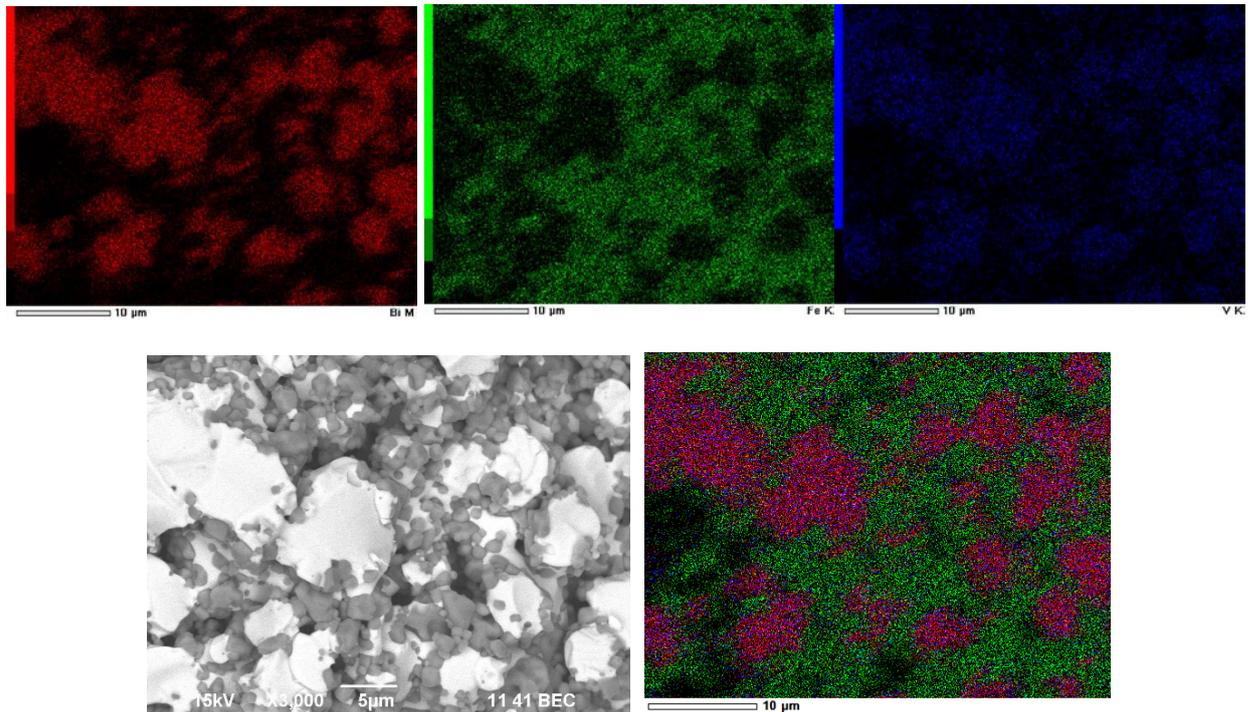


Рисунок 3.66 – Распределение элементов по зерну и их совмещение для скола брикета  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8}/50\% \text{FeO}_x$ . Цветовая шкала соответствует содержанию элемента в данной точке поверхности в ат. %

Проверку образцов на наличие структурных фазовых переходов и температур, при которых они происходят, проводили методом дилатометрического анализа. На рисунках 3.67, 3.68 представлены результаты дилатометрического анализа для образцов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / ( $n = 10, 40\% \text{ FeO}_x$ ).

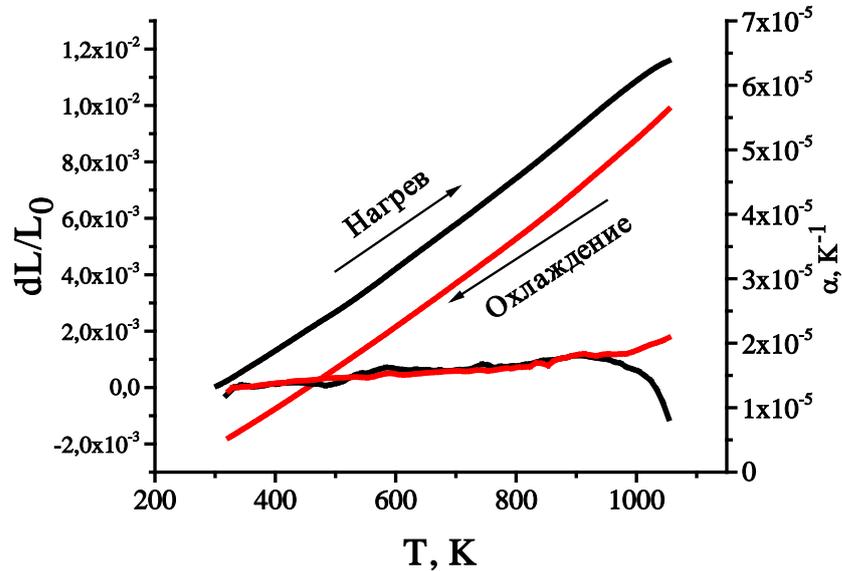


Рисунок 3.67 – Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{ FeO}_x$

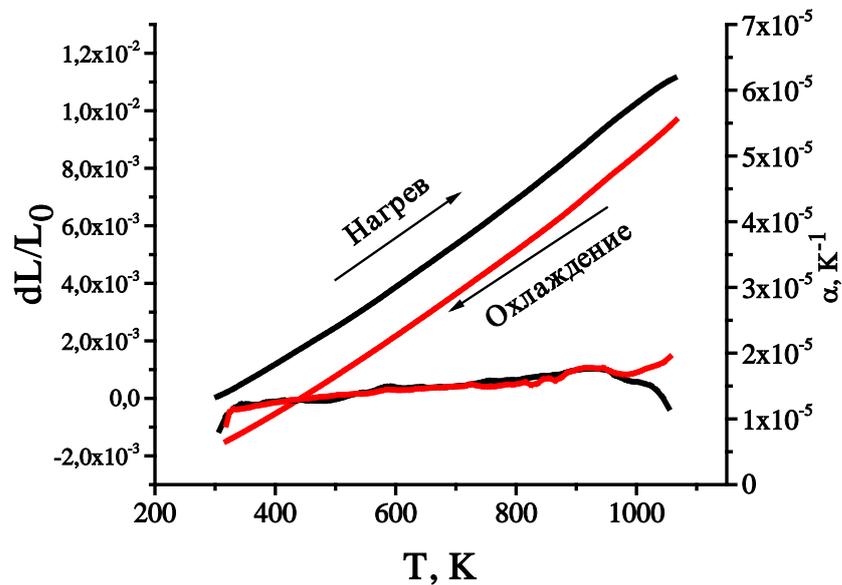


Рисунок 3.68 – Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/40\% \text{ FeO}_x$

Не совпадение линий нагрева и охлаждения для образцов может быть связано со спеканием брикетов в процессе длительной выдержки на конечной температуре, фазовых

переходов не обнаружено во всем исследованном диапазоне температур, что аналогично результатам высокотемпературного РФА, где изменение объема BIFEVOX практически не заметно.

В таблице 3.17 представлены полученные значения КТР для композитов на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ . Все значения находятся в диапазоне  $13 - 18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , в который так же входит и КТР для матричного  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ .

Таблица 3.17 – Значения КТР для композитов на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$

Состав	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 10 \% \text{FeO}_x$	14 – 17
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 40 \% \text{FeO}_x$	13 – 16

Общая электропроводность композитов исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1073 – 473 К в режиме охлаждения. На рисунке 3.69 представлены типичные годографы для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20 \% \text{FeO}_x$ , обработка которых проведена с использованием приведенных эквивалентных схем.

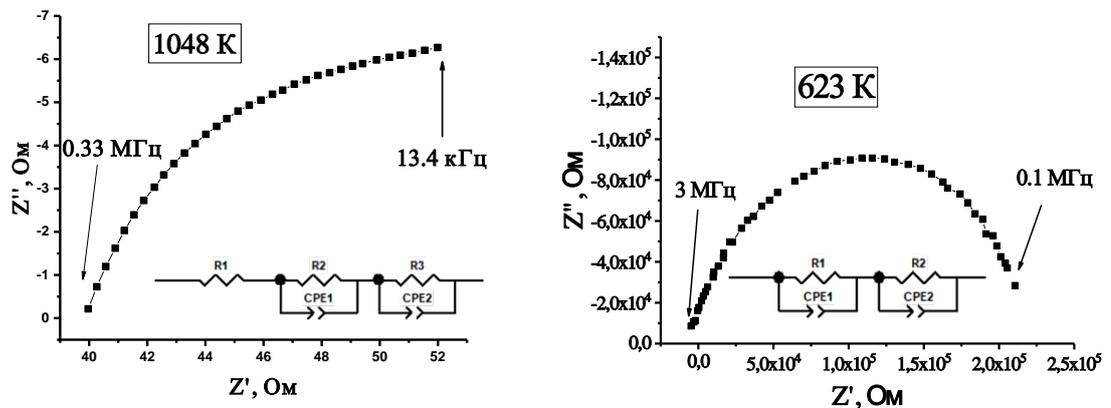


Рисунок 3.69 – Типичные годографы для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20 \% \text{FeO}_x$  при различных температурах

По результатам импедансной спектроскопии построены температурные зависимости электропроводности, имеющие типичный для BIMEVOX общий вид. На рисунке 3.70 представлены температурные и концентрационные зависимости для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \text{FeO}_x$ , а на рисунке 3.71 –  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / n \text{FeO}_x$ . Отдельными точками на рисунке 3.70 показаны значения для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  в ходе получения которого использовался нано- $\text{FeO}_x$ . Как видно, и при образовании композита, проводимость такого образца несколько выше, чем с использованием BIFEVOX, приготовленного традиционным способом. Примеры электрофизических характеристик образцов приведены в табл. 3.18.

Обращает внимание, что при больших содержаниях оксида железа (см. рис. 3.71), температурные зависимости проводимости сглаживаются и приобретают в большей степени линейный характер, что подтверждает результаты высокотемпературного РФА о смещении в сторону более высоких температур или даже исчезновении фазового перехода  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  в этих случаях, а следовательно, и о возможности частичного внедрения железа из оксида железа в BIFEVOX.

Наблюдается небольшое увеличение электропроводности композитов по сравнению с индивидуальным BIFEVOX при росте содержания оксида железа не более 10%, однако ожидаемого существенного изменения не происходит. Ход зависимостей напоминает аналогичный для случая композитов с оксидом висмута, только падение величины  $\sigma$  является менее заметным.

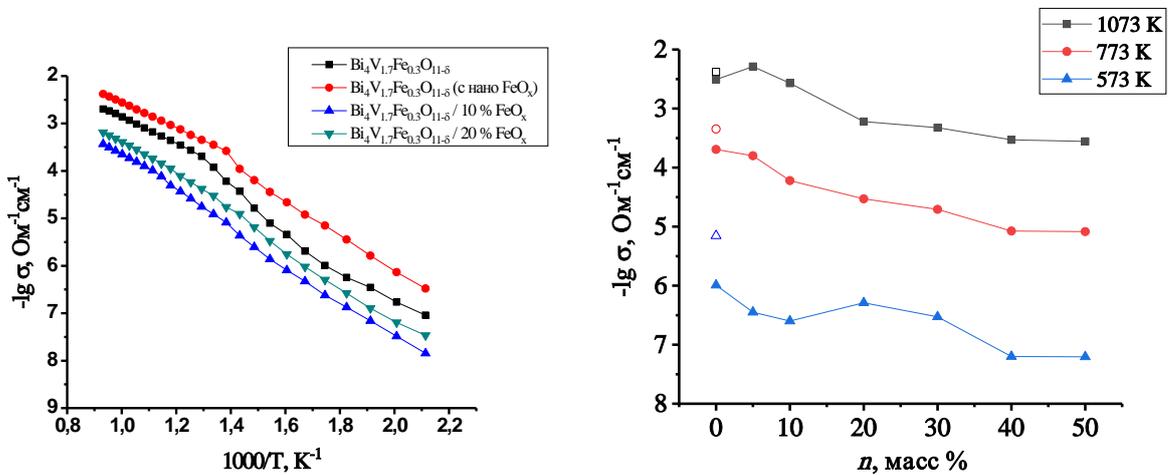


Рисунок 3.70 – Температурная и концентрационная зависимости электропроводности серии композитов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \% \text{FeO}_x$  (открытые значки относятся к  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  в ходе получения которого использовался nano- $\text{FeO}_x$ )

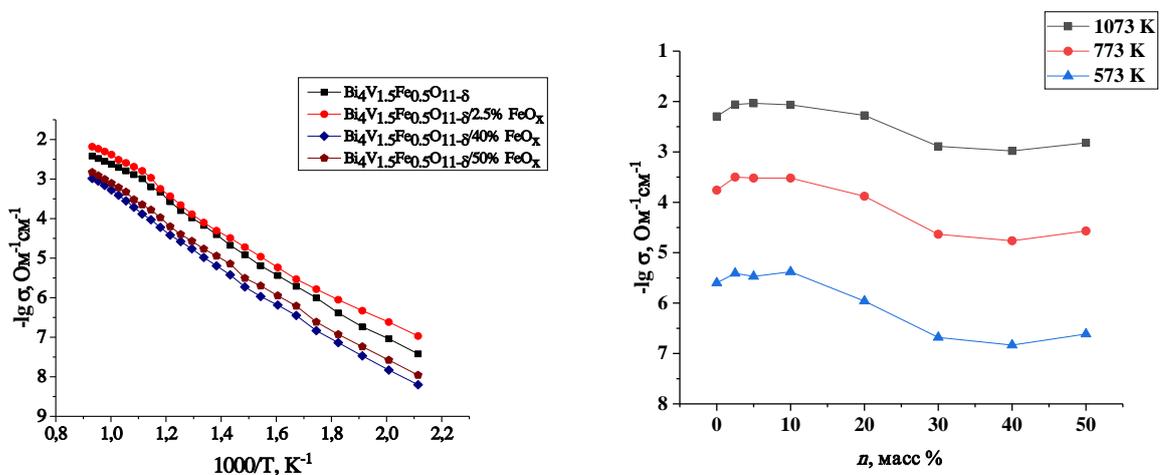


Рисунок 3.71 – Температурная и концентрационная зависимости электропроводности серии композитов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / n \% \text{FeO}_x$

Из литературы [140] известно, что электропроводность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  линейно возрастает с увеличением температуры от 423 К с энергией активации порядка 1.05 эВ. Общая проводимость гематита, несмотря на то, что он является преимущественно электронным проводником [141], не очень велика и составляет 0.026 и 0.084 См/см при 673 и 873 К соответственно [34] для природного гематита, или порядка  $3 \times 10^{-4}$  См/см при 773 К согласно [140] для стандартного реактива. Эти величины сравнимы с проводимостью самого BIFEVOX. Как видно из таблицы 3.18, энергия активации проводимости композита возрастает с увеличением содержания оксида железа, что согласуется с ее величиной для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Возможно, для создания, как указывают в литературе, ускоренных путей перемещения кислорода вдоль фазовых границ двух различных по природе проводимости оксидов в композите, образцы оказались недостаточно спечены, на микрофотографиях, как показано выше, заметны зерна отдельных фаз. Если учесть, что новых фаз не образуется, как например, в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  [112], где образуемый феррит висмута может играть существенную роль в величине проводимости, а электропроводность отдельных фаз сравнима между собой, то это может быть решающим фактором влияния на конечную величину.

Таблица 3.18 – Температурные коэффициенты электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \text{FeO}_x$

Соединения	Температурный коэффициент электропроводности $\pm 0.01$ , эВ	
	1073 - 923 К	723 - 473 К
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	0.56	0.81
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / (10 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.62	0.76
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / (20 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.65	0.76
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / (30 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.75	0.79
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / (40 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.82	0.79
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / (50 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.83	0.79
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / (2.5 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.69	0.79
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / (40 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.91	
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / (50 \text{ масс.}\%) \text{FeO}_x$	0.93	

Измерения электропроводности при заданной активности кислорода проводились для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{FeO}_x$  при температурах 1003 К, 1023 К, и 1073 К с интервалом давлений от атмосферного до  $\lg(p\text{O}_2) = -4.5$  атм. методом импедансной спектроскопии. Зависимость электропроводности для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_x$  от парциального давления кислорода для исследованных температур показана на рисунке 3.72

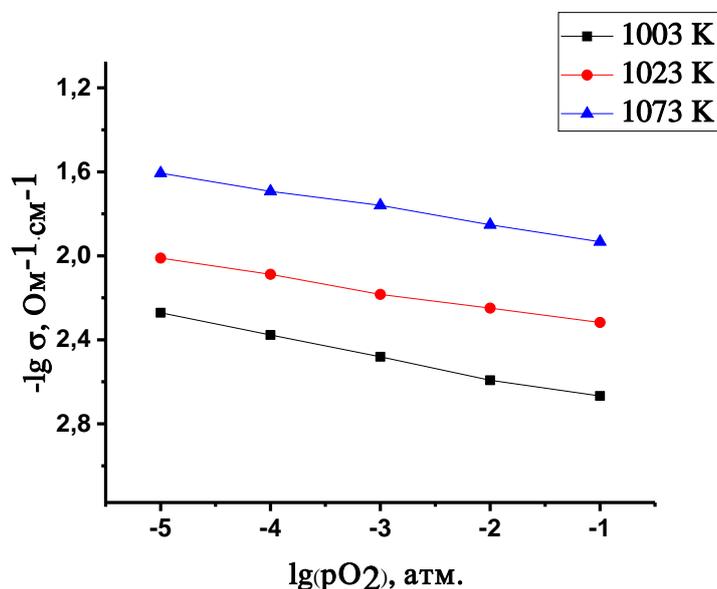


Рисунок 3.72 – Зависимость электропроводности композита состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20\% \text{FeO}_x$  от парциального давления кислорода

По аналогии с композитом состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  можно видеть, что графики имеют незначительный наклон, свидетельствующий об увеличении числа носителей кислорода и подтверждают преимущественно ионный характер проводимости композита. Введение nano оксида железа не привело к существенному увеличению электронной составляющей.

### 3.2.3 Система BIFEVOX - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Как было показано в литературном обзоре, добавление к электролитам оксида алюминия как изолирующей фазы способно с одной стороны, улучшить спекание керамических брикетов, с другой, повлиять на величину электропроводности электролитов. Образцы композитов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/x\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.20, 0.39, 0.59, 0.79, 0.99, 1.18, 1.48, 2.00 масс.%), были получены смешением соответствующих порошков, которые прессовали в брикеты и отжигали при температуре 1073 К. Для выявления возможного взаимодействия компонентов композита во время отжига использовали РФА. Пример рентгенограммы композита представлен на рисунке 3.73.

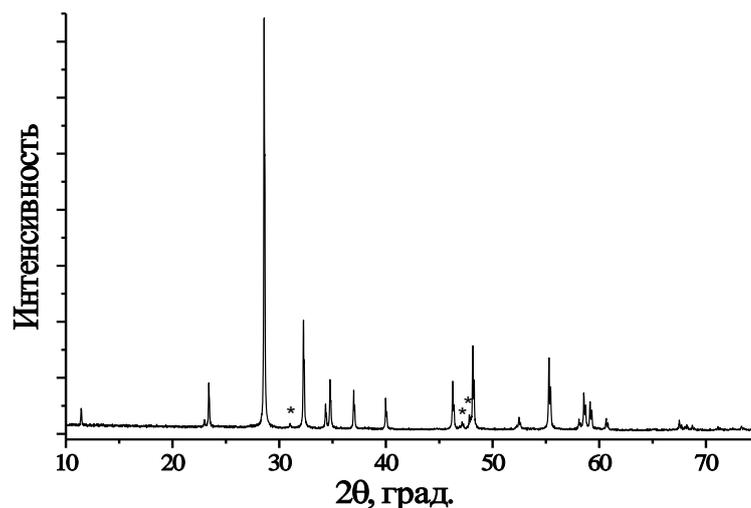


Рисунок 3.73 – Рентгенограмма композита  $\text{Vi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/1.48$  масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (\* – фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

На всех рентгенограммах присутствуют линии компонентов композита, никаких дополнительных рефлексов не выявлено. Это означает, что образцы действительно представляют собой механическую смесь оксидов.

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Для композитов VIFEVOX – оксид алюминия установлено, что поверхность образца пористая, состоит из зерен различной формы и размеров, контрастность определяется топографией поверхности образца (см. рисунок 3.74). Аналогично выглядит и скол таблетки (см. рисунок 3.75). Размер частиц рыхлой части составляет 100-200 нм, что указывает на то, что это агрегаты наночастиц оксида алюминия, которые не слишком равномерно распределены в композите.

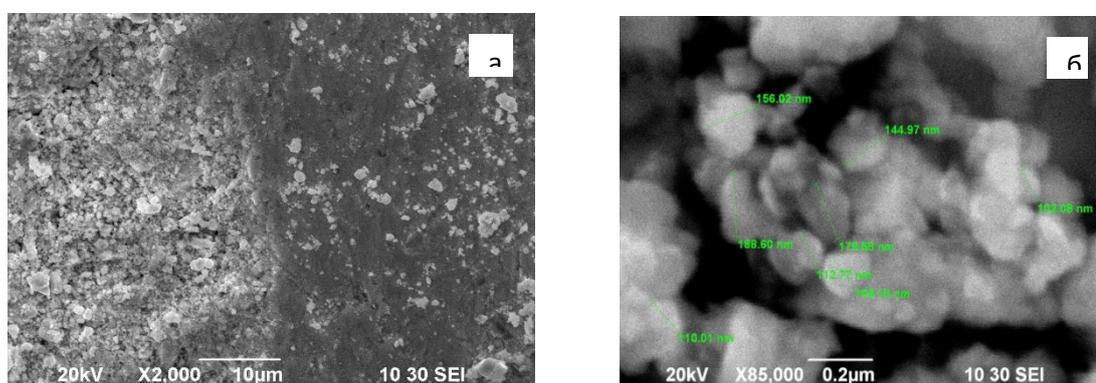


Рисунок 3.74 – Изображение поверхности образца VIFEVOX – оксид алюминия во вторичных электронах: а - при увеличении 2000 раз, б - при увеличении 85000 раз, рыхлая часть образца



Для характеристики качества спекания образцов определили их плотность спекания и пористость. В качестве теоретической плотности использовали рентгеновскую плотность  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , считая, что используемые малые содержания оксида алюминия не вносят существенного вклада в эту величину. Полученные значения пористости брикетов композитов находятся вблизи величины 2.5%, что немного меньше, чем для брикетов BIFEVOX, пористость которых варьируется от 3 до 5%. Следовательно, значительного улучшения спекания не произошло, что подтверждают и данные электронной микроскопии.

Исследования температурной зависимости электропроводности композитов проводили в интервале температур 1073 – 523 К методом импедансной спектроскопии. Типичные годографы импеданса для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/0.20\% \text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах приведены на рисунке 3.77. При относительно низких температурах на годографе виден небольшой неразрешенный полукруг, переходящий в линию, являющуюся началом следующего, большего полукруга. При повышении температуры малый полукруг (низкочастотный), отвечающий межзеренному переносу, исчезает, зато практически полностью прорисовывается деформированный полукруг, по-видимому, отвечающий электродным процессам.

Из импедансных измерений для композитов были построены температурные зависимости проводимости. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства BIMEVOX (см рис. 3.78).

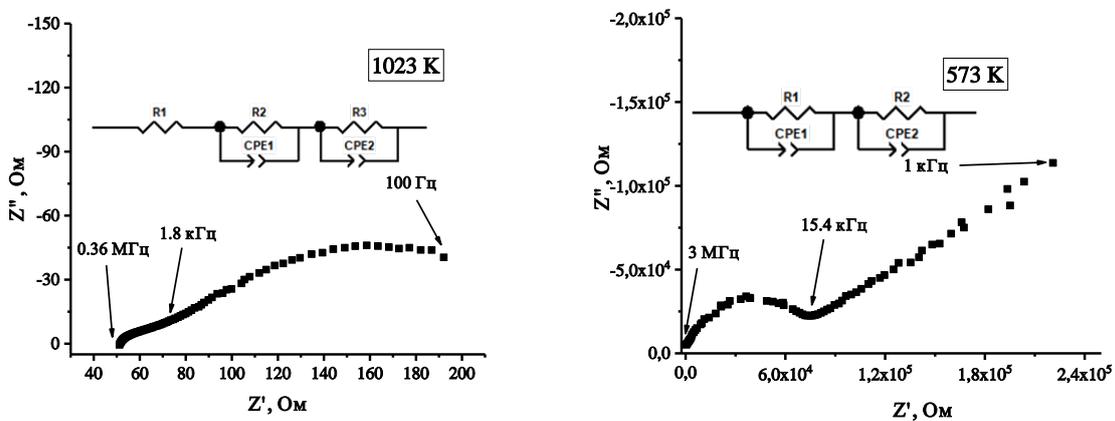


Рисунок 3.77 – Годографы импеданса и их эквивалентные схемы для составов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/0.20\% \text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах

Как видно из рисунков, температурные зависимости не имеют линейного вида, который характерен для  $\gamma$ -модификации BIFEVOX. Перегиб на зависимостях наблюдается при температуре около 773 К, что соответствует полиморфному переходу  $\gamma \leftrightarrow \beta$  модификаций. Следует предположить, что алюминий частично встраивается в подрешетку ванадия в BIFEVOX, что приводит к смене структуры твердого раствора из тетрагональной, характерной для  $\gamma$ -

модификации, к орторомбической, характерной для  $\beta$ - модификации. Из литературы известно [142], что твердые растворы BIALVOX существуют в орторомбической, менее проводящей модификации, при  $x < 0.2$ , следовательно, существует возможность и двойного замещения ванадия висмутом и алюминием в данной области концентраций.

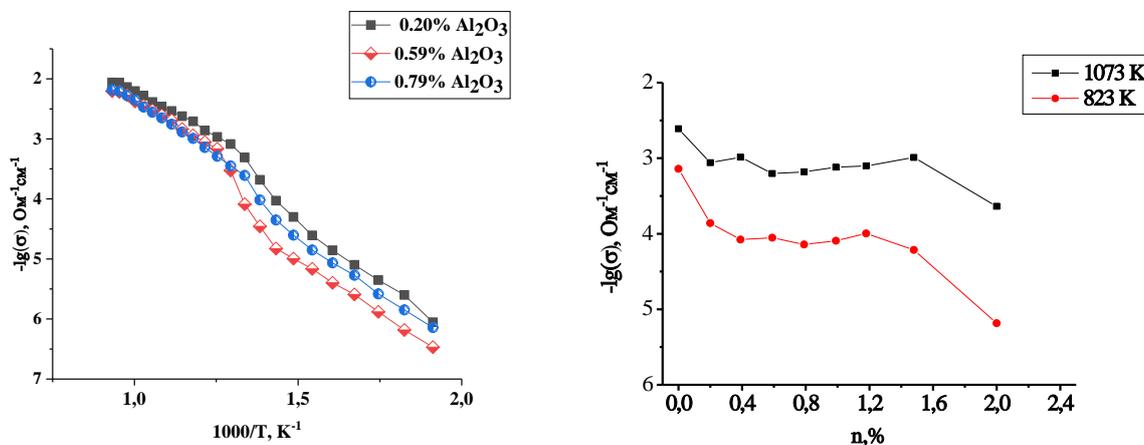


Рисунок 3.78 – Температурные и концентрационные зависимости электропроводности композитов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \% \text{Al}_2\text{O}_3$

Как видно из концентрационных зависимостей проводимости композитов, с ростом содержания оксида алюминия наблюдается уменьшение электропроводности. Это может определяться его малой собственной электропроводностью в данном интервале температур, или изменением структуры и состава BIFEVOX. Т.к. введение оксида алюминия не привело к существенному увеличению степени спекания, данный фактор видимо тоже не оказал влияния на улучшение свойств твердых растворов BIFEVOX.

### 3.2.4 Система BIFEVOX - $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Для получения композитных материалов к порошкам  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  добавляли предварительно прокаленный при 573 К в течение 3-х часов карбонат натрия в соотношении 2, 4, 6, 8, 16.67, 28.57, 37.50, 44.44, 50 масс. % карбоната натрия, проводили механическое смешение порошков, затем термическую обработку в диапазоне температур 673 – 973 К с интервалом в 50 – 100 градусов.

Оценку возможного взаимодействия внутри композита проводили методом РФА. Следует отметить, что при содержании карбоната натрия в композите более 30% и отжигах при 973 и 923 К наблюдалось плавление части образцов. Следовательно, в этом случае, скорее всего, образовывались эвтектические смеси, т.к. температуры плавления индивидуальных соединений выше (для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 1125 К, для BIFEVOX – выше 1150 К). На рентгенограммах этих образцов хорошо заметна аморфизация порошков, и их разложение после плавления. Следует отметить, что на образование эвтектик различного состава между  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  обращено внимание в

[143], а на взаимодействие между ВІСUVОХ и смесью карбонатов лития, натрия и калия – в [117]. После обнаружения этих фактов, отжиги брикетов проводили только при 873 К.

Однако выяснилось, что и во время отжига при 873 К карбонат натрия и ВІFЕVОХ реагируют между собой. В качестве основного продукта взаимодействия зафиксирован сложный оксид висмута-железа  $\text{Bi}_{24}(\text{Bi}_{1.4}\text{Fe}_{0.84})\text{O}_{40}$ , фактически являющийся твердым раствором на базе кубического оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , соединений ванадия не обнаружено (рис. 3.79). В работе [117] кубический оксид висмута также является основной фазой после взаимодействия ВІСUVОХ и смеси карбонатов щелочных металлов, а оксидов висмута-ванадия не найдено, возможно, как считают авторы, из-за присутствия аморфных фаз. В качестве второй фазы возможно присутствие соединения  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

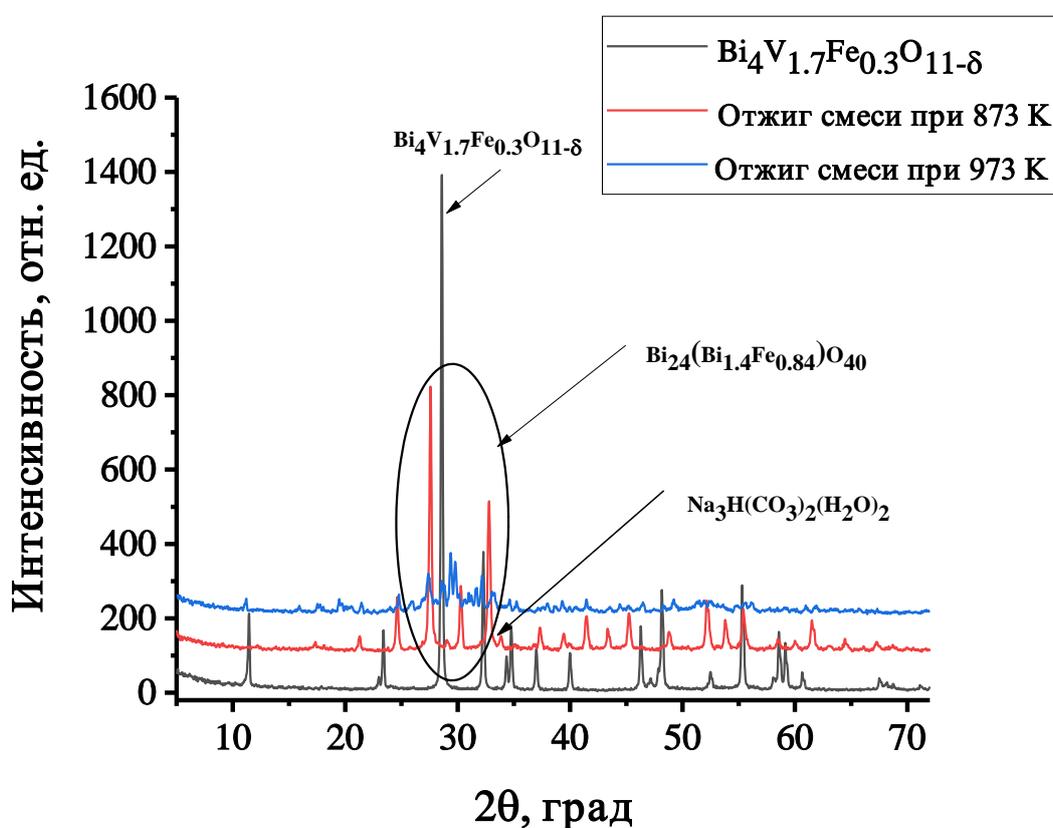


Рисунок 3.79 – Рентгенограмма состава ВІFЕVОХ и композита состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 50%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  после отжигов при различных температурах

Как выяснилось далее, согласно данным РФА, даже при небольших содержаниях карбоната натрия, также наблюдается его взаимодействие с ВІFЕVОХ, при это состав основной получаемой фазы другой, это смешанный оксид натрия-висмута  $\text{NaBi}_{13}(\text{VO}_4)_4\text{O}_{14}$  (рис. 3.80).

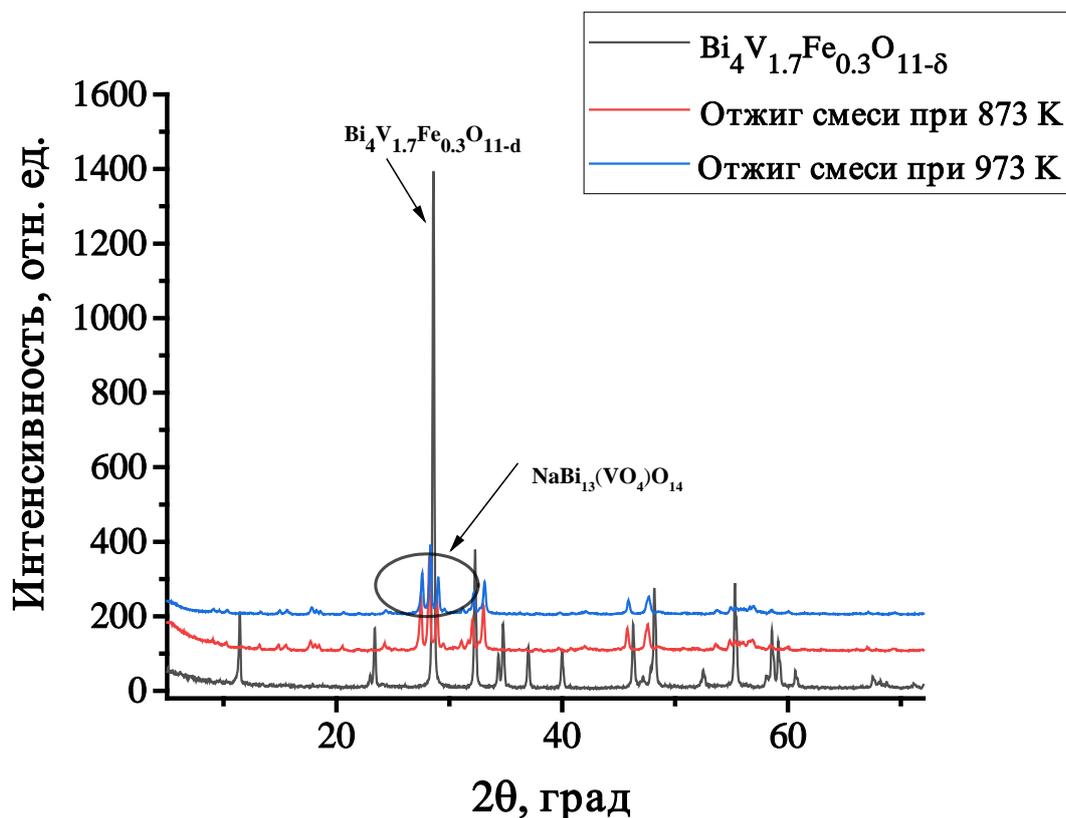


Рисунок 3.80 – Рентгенограмма состава BIFEVOX и композита состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  после отжига при различных температурах

Следовательно, во всех исследованных случаях исходная фаза BIFEVOX не сохраняется, а состав полученных продуктов варьируется в зависимости от температуры и соотношения оксидов и карбонатов.

Методом ИК–спектроскопии установлены частотные характеристики различных группировок в средней ИК–области для смесей  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Пример спектров приведен на рисунке 3.81, а основные характеристические линии сведены в таблице 3.19. Во всех случаях, и для BIFEVOX, и для смесей на его основе наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей V – O в области около  $700\text{ см}^{-1}$  и  $900\text{ см}^{-1}$  и связи Bi-O около  $440\text{ см}^{-1}$  [80, 144, 145], свидетельствующие о наличии оксидных фаз с ванадием и висмутом. С появлением в смеси карбоната натрия отчетливо проявляются полосы, относящиеся к карбонат-иону ( $1410\text{--}1440$  и  $880\text{--}860\text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям связи O-C-O около  $960\text{ см}^{-1}$  [144, 146]. С увеличением содержания карбоната натрия до 50 % в спектре можно заметить слабую полосу около  $2950\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующую о возможном наличии OH групп.

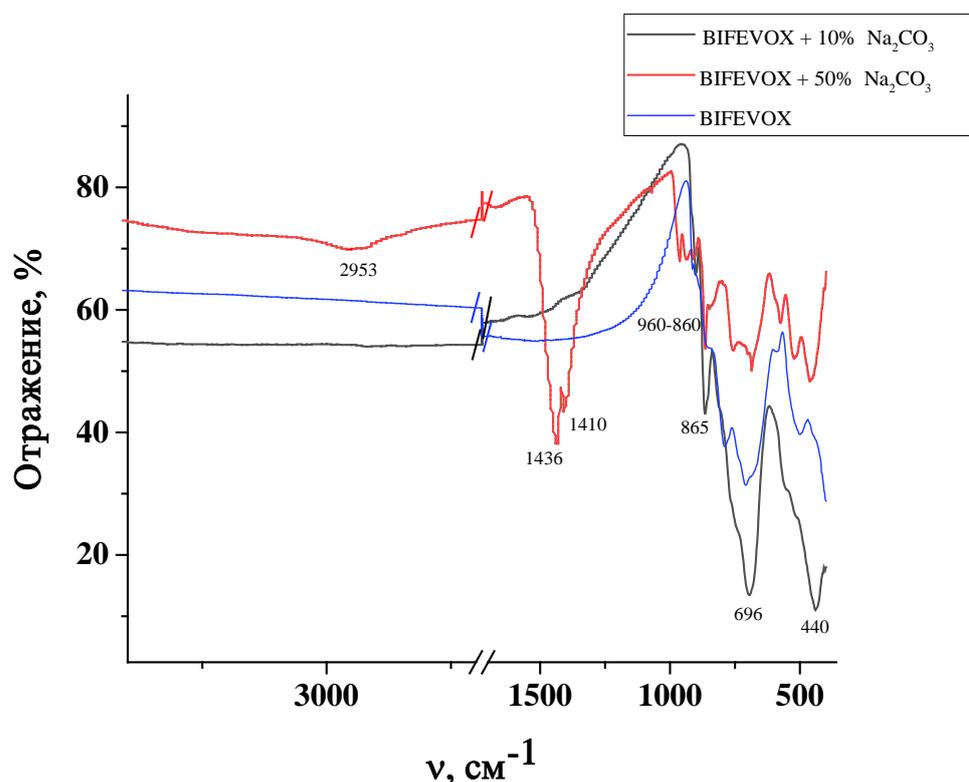


Рисунок 3.81 – Фрагмент ИК–спектра  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta}$  с различным соотношением карбоната натрия в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$

Таблица 3.19 – Характеристические полосы в ИК–спектрах образца  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta} / \text{Na}_2\text{CO}_3$

Группа	$\nu, \text{см}^{-1}$
$\nu_s (\text{V-O}), \text{см}^{-1}$	680-710
$\nu_{\text{as}} (\text{V-O}), \text{см}^{-1}$	910-930
$\nu (\text{Bi-O}), \text{см}^{-1}$	430-440
$\nu (\text{O-C-O}), \text{см}^{-1}$	960-970
$\nu (\text{C-O}), \text{см}^{-1}$	1410-1440, 880-860
$\nu (\text{O-H}), \text{см}^{-1}$	3400-3600, 2950-2980

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{1.7}\text{O}_{11-\delta} / 2\text{ масс. \%}$  и  $50\text{ масс. \%}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа. На рисунке 3.82 представлен общий вид скола спеченных при  $1073\text{ К}$  таблетированных образцов на примере  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 50\text{ масс. \%}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с указанием точек, взятых для дисперсионного анализа, на рисунке 3.83 - рентгеновский дисперсионный энергетический спектр зерен  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 50\text{ масс. \%}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а на рисунке 3.84 представлено распределение элементов по зерну и их совмещение для скола образца.

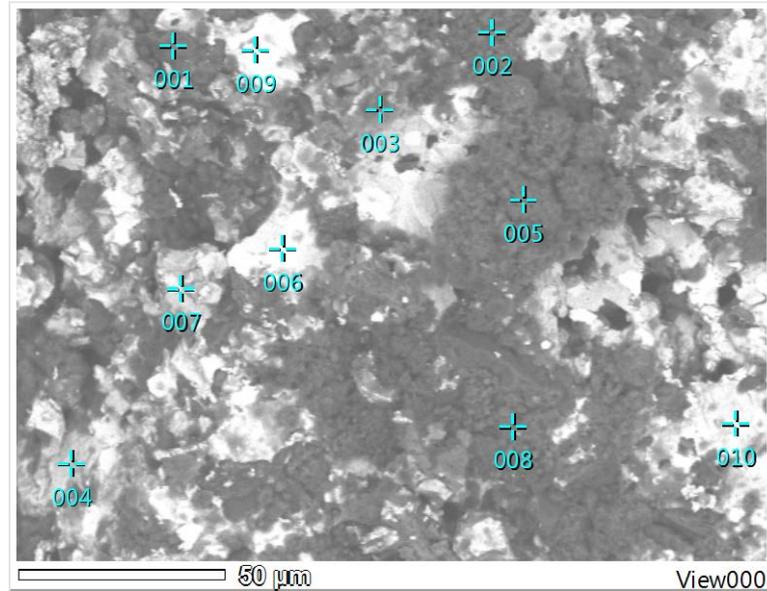


Рисунок 3.82 – Изображение скола образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 50 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

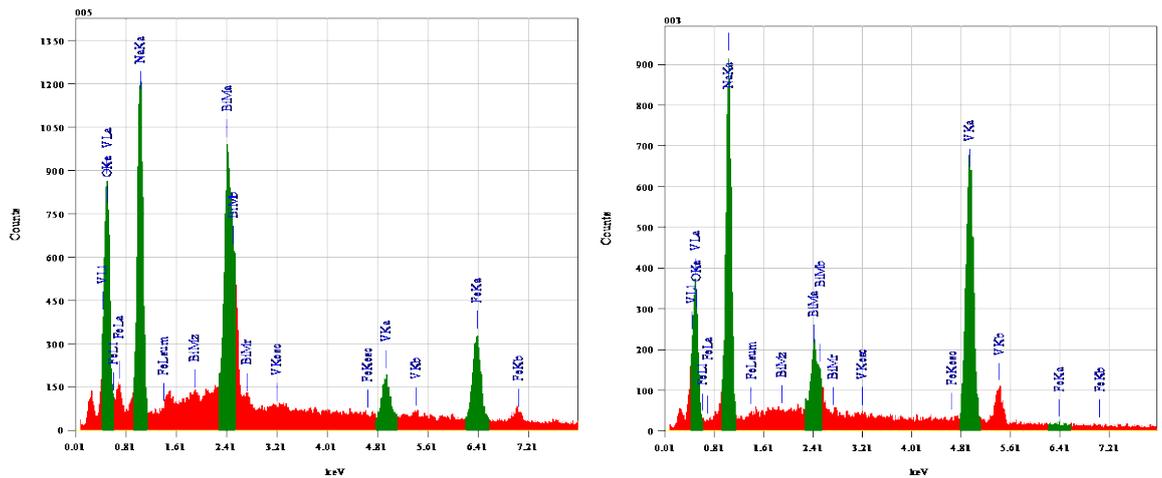


Рисунок 3.83 – Характерный вид спектра для поверхности (а) и скола (б) образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 50 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Следует отметить существенно неравномерное распределение элементов по поверхности и сколу образца. Например, (рис. 3.82) в точке 5, темное поле, преобладают натрий и ванадий (примерно 63 ат. % натрия и 36 ат. % ванадия), в точке 6, светлое поле – висмут (около 74 ат.% висмута, 16 ат. % натрия, около 6 ат.% ванадия и 4 ат.% железа). Эту же картину можно наблюдать на цветовых картах скола образца.

Для образца с меньшим содержанием карбоната натрия  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 2 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  картина чуть более равномерная. Например, на рисунке 3.85 можно увидеть поверхность образца и распределение элементов по этой поверхности, где отчетливо видны различные фазы.

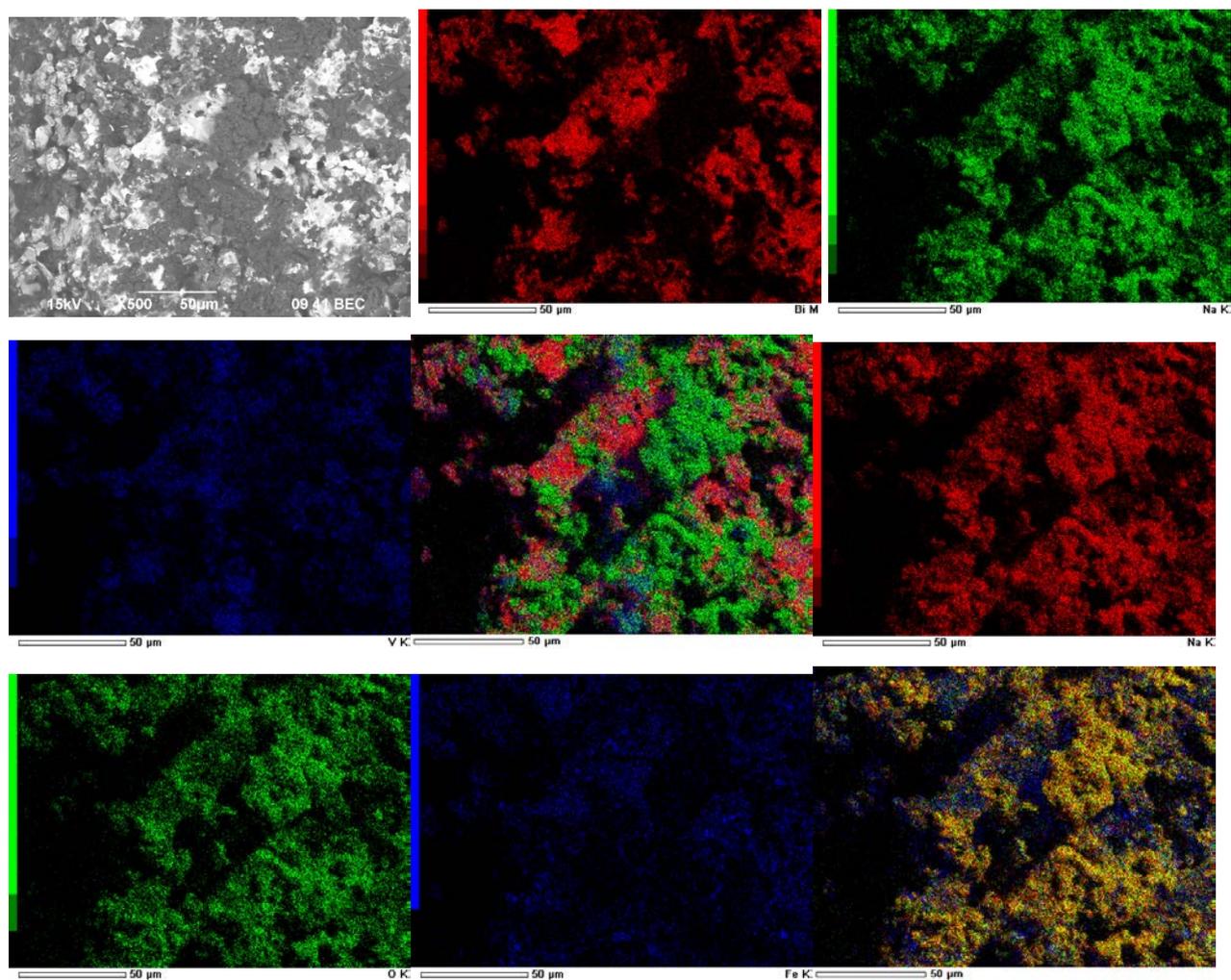


Рисунок 3.84 – Распределение Bi, Fe, V, Na, O (K-линии) по зерну и их совмещение для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 50 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Соотношение элементов на сколе в точках, указанных на рисунке 3.86. также несколько различается, на темном поле (точки 3, 4) соотношение Na: V: Bi (в ат. %) примерно 19: 45: 30, на белом поле натрия практически нет (0.1 -0.5 ат. %), зато соотношение Bi: Fe: V составляет примерно 53: 10: 35 в ат. %.

В целом результаты электронной микроскопии подтверждают выводы РФА и ИК-спектроскопии о наличии взаимодействия между веществами композита с образованием смеси сложного состава и неравномерным распределением компонентов этой смеси по объему образца.

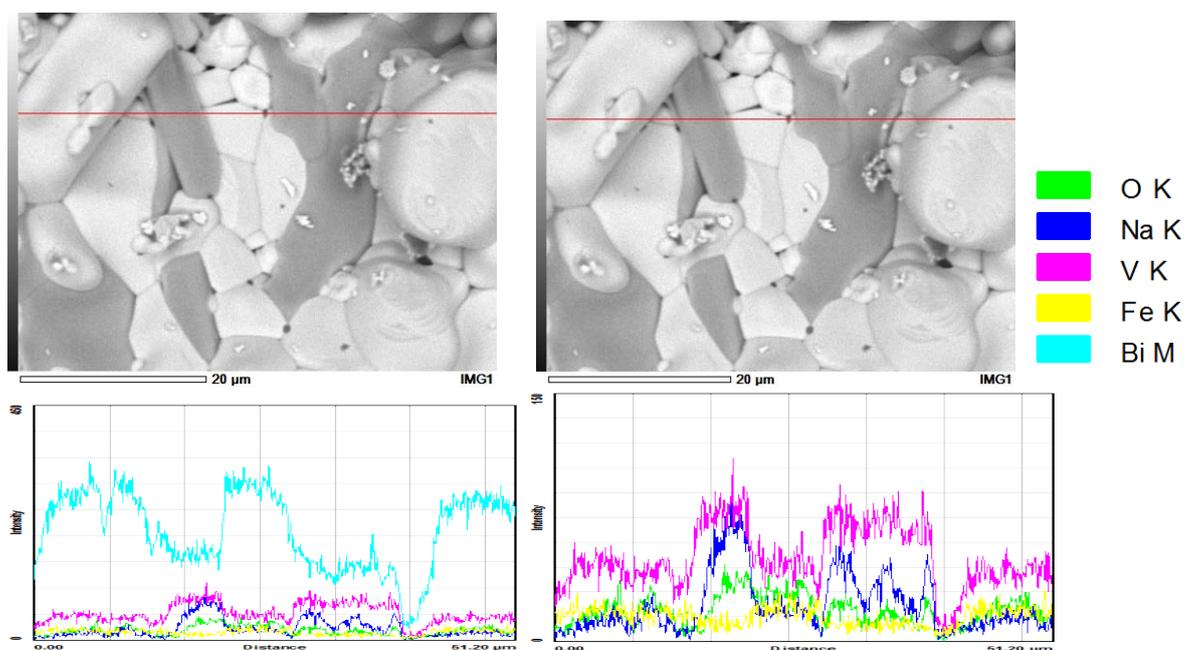


Рисунок 3.85 – Общий вид зерен поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 2 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в отраженных электронах и соответствующие рентгеновские линейные профили образца (интенсивность характеристических рентгеновских линий в зависимости от координат пучка)

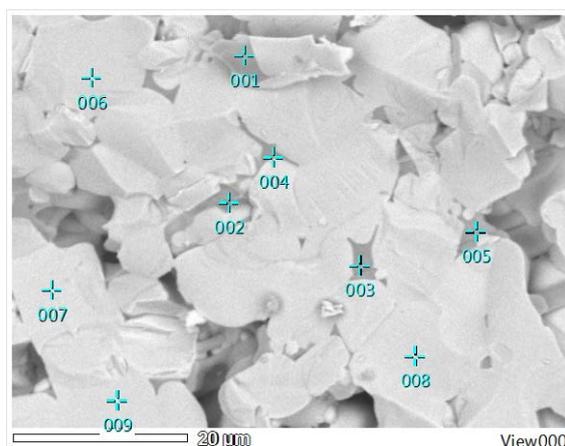


Рисунок 3.86 – Изображение скола образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  / 2 масс. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Несмотря на полученные результаты по совместимости компонентов композита, была измерена общая электропроводность образцов с различным содержанием карбоната натрия. Результаты измерений в виде Аррениусовских температурных зависимостей электропроводности представлены на рисунках 3.87 – 3.89.

Как видно, при любых содержаниях карбоната натрия нарушается характерный для BIFEVOX ход зависимости электропроводности от температуры, что является лишним доказательством изменения состава смеси при измерениях, как и наличие гистерезиса при смене хода исследований в цикле нагрев- охлаждение (рис 3.88).

Оригинальный результат получен для образцов, хранившихся некоторое время на воздухе. На температурных зависимостях электропроводности обнаружено резкое увеличение величины проводимости с одновременным изменением хода зависимости и появлением резкого скачка в области 573 К (рис.3. 89). Исходя из предположения, что в этом случае возможно поглощение воды из окружающей среды, были сняты ИК-спектры этих образцов, пример которого приведен на рисунке 3.90.

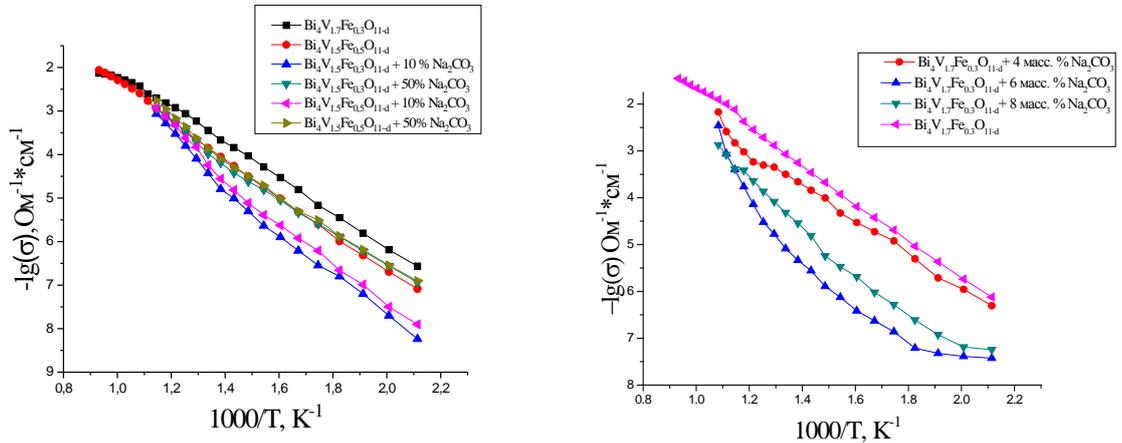


Рисунок 3.87 – Температурные зависимости электропроводности BIFEVOX / n% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

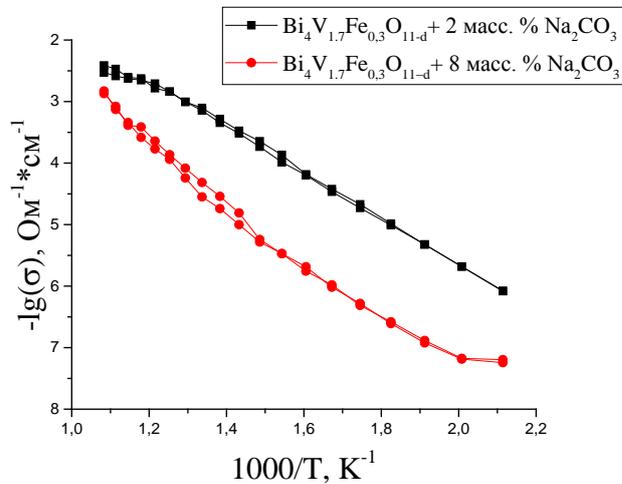


Рисунок 3.88 – Температурная зависимость электропроводности композитных материалов при съемке в режиме нагрев-охлаждение с петлей гистерезиса

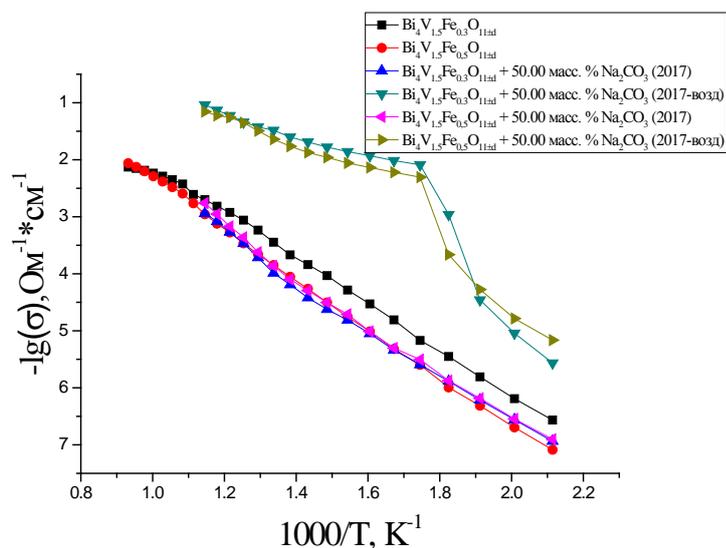


Рисунок 3.89 – Температурная зависимость электропроводности BIFEVOX /  $n\%$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$

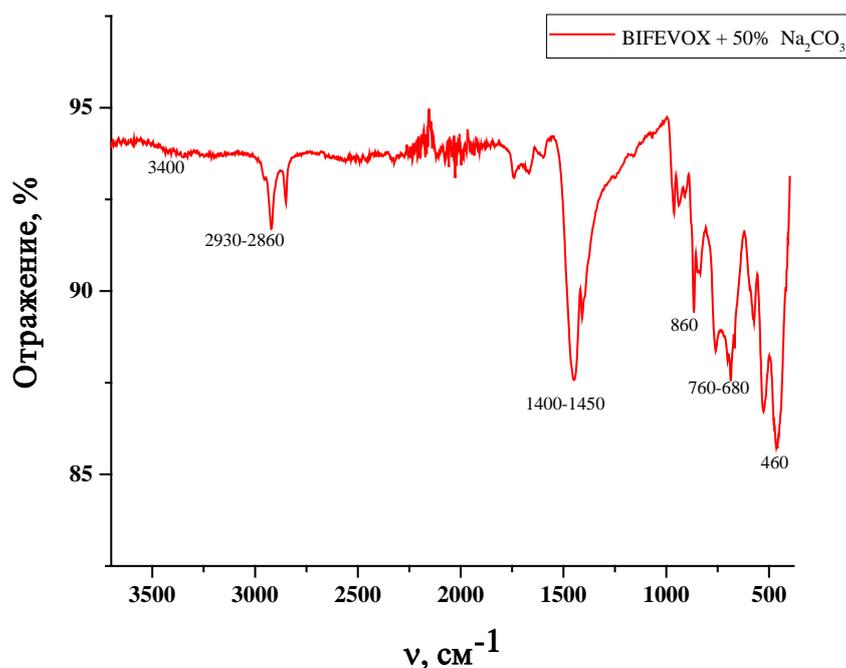


Рисунок 3.90 – Фрагмент ИК–спектра BIFEVOX + 50%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$  после выдержки на воздухе

Как видно из рисунка 3.90, по сравнению с ИК–спектром образцов без выдержки на воздухе, в данном случае выросла интенсивность полос в области 3400–3600, 2950–2980  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к наличию ОН групп (см. табл. 3.19), т.е. факт поглощения воды подтверждается. Следовательно, резкий скачок на зависимости проводимости от температуры вполне может быть связан с появлением протонной составляющей проводимости. Однако нестабильность состава таких систем не способствует их дальнейшему изучению.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено комплексное систематическое исследование материалов, созданных на основе одного из двух наиболее устойчивых в высокопроводящей структурной модификации составов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (BIFEVOX) при  $x=0.3$  и  $0.5$ . Общая схема исследования включала получение и подобное описание как базового электролита BIFEVOX, так и некоторых вторых компонентов возможного композита, выбранных, исходя из предлагаемых в литературе подходов по созданию композитов с участием сложных или простых оксидов или солей металлов с дальнейшим анализом совместимости компонентов и их функциональных свойств.

Установлены особенности процессов фазообразования при синтезе BIFEVOX с использованием нанопорошка  $\text{FeO}_x$  и с применением механохимической активации. Проанализирована и доказана устойчивость тетрагональной  $\gamma$ -модификации BIFEVOX при циклических изменениях парциального давления кислорода, а также при его длительном хранении на воздухе, подтвержден кислородно-ионный характер его проводимости, показано отсутствие взаимодействия с платиной при измерениях электропроводности. Уточнены температурные и концентрационные границы области гомогенности серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ , выявлено, что при  $0 < y < 0.6$  формируются твердые растворы на основе ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (несоразмерная структура), а при  $y = 0.2 - 0.9$  – дополнительно появляются твердые растворы на основе оксида висмута и эрбия состава  $\text{Bi}_3\text{ErO}_6$ . Однофазные образцы в серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  получены только при  $y = 0.1$  и при  $y \geq 0.7$ , они имеют кубическую структуру (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Впервые проанализированы температурные интервалы существования присутствующих совместно фаз. Твердые растворы серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ , где  $y = 0.01-0.06$ , кристаллизуются в высокотемпературной кубической модификации (Пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Методом импедансной спектроскопии выполнены исследования общей электропроводности образцов, построены температурные зависимости электропроводности, имеющие для всех ниобатов висмута линейный характер.

С привлечением комплекса методов – РФА, в том числе в высокотемпературном варианте, электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом, ИК-спектроскопии – проведен подробный анализ совместимости BIFEVOX с простыми оксидами, сложными оксидами и карбонатом натрия в широких температурных интервалах.

В системе BIFEVOX - оксид висмута происходит встраивание атомов висмута из оксида в решетку твердого раствора, что может привести к изменению структуры BIFEVOX из тетрагональной в моноклинную. При повышении/понижении температуры у таких образцов наблюдаются характерные полиморфные переходы  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$  BIMEVOX, а при росте содержания оксида висмута образуется  $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ .

В системах BIFEVOX – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ ) реакции между сложными оксидами при повышении температуры не происходят, образуются композитные составы.

В системе электролит – полупроводник (BIFEVOX –  $\text{FeO}_x$ ) взаимодействия между компонентами композита не происходит, о чем свидетельствует линейный ход зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры, практически неизменное соотношение между компонентами смеси при изменении температуры и равномерное распределение элементов по поверхности и объему образцов. При большом содержании оксида железа возможно частичное встраивание железа в BIFEVOX и смещение перехода  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  BIFEVOX в более высокотемпературную область. Аналогичная ситуация характерна для системы BIFEVOX –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , однако в этом случае наблюдается неоднородность химического состава образца, как с поверхности, так и в объеме, свидетельствующая о том, что частицы оксида алюминия в большей степени агрегированы на поверхности композита. Это приводит к тому, что значительного улучшения спекания брикетов при введении оксида алюминия в композит не происходит.

Наиболее активное взаимодействие с образованием в ряде случаев эвтектических смесей протекает в системе BIFEVOX –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Продуктами взаимодействия являются различные оксиды висмута-железа, натрия-висмута-ванадия, происходит полное разложение исходных BIFEVOX и карбоната натрия. Это означает, что образуемые многофазные системы формально можно считать композитами, однако их состав непостоянен во времени и установить его взаимосвязь со свойствами материала невозможно.

Установлены физико-химические характеристики порошков и спеченных брикетов индивидуальных фаз и композитных образцов. Средний размер зерен синтезированных твердофазным способом оксидов лежит в пределах 2-10 мкм, нанопорошков, полученных методом лазерного испарения – 60-80 нм. Из дилатометрических измерений установлены значения КТР керамических образцов композитов, имеющие характерные для электролитов значения порядка  $13 - 18 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ , показано наличие/отсутствие фазовых переходов основных компонентов при образовании композитов.

Исследование морфологии поверхности и элементного состава поверхности и сколов брикетов позволило дополнительно оценить состав образцов, пористость и качество спекания керамических брикетов. При образовании композитов с нанопорошками частицы нанооксидов в основном равномерно распределяются между более крупными зёрнами BIFEVOX.

Методом импедансной спектроскопии выявлены характер и особенности импедансных спектров, температурных и концентрационных зависимостей электропроводности полученных композитных составов. Форма импедансных диаграмм композитов и описывающие ее эквивалентные схемы аналогичны таковым для BIFEVOX. Температурные зависимости общей электропроводности композитов в основном повторяют типичный для BIFEVOX линейный вид

с небольшим изменением наклона в области 750 – 900 К, что соответствует известному для BIFEVOX переходу из разупорядоченной  $\gamma$ - в упорядоченную  $\gamma'$ - модификацию при понижении температуры. Измерениями электропроводности ряда составов в зависимости от парциального давления кислорода доказано, что при создании композитов тип проводимости не меняется и определяется базовым компонентом BIFEVOX. В системе BIFEVOX - оксид висмута с ростом содержания оксида висмута в ряде случаев наблюдается несколько прямолинейных участков, что связано с полиморфными переходами  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$  BIFEVOX, если исходный состав находится при комнатной температуре в моноклинной модификации. Электропроводность в этой системе максимальна при малых содержаниях  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (до 5%), снижается до  $x \sim 20\text{--}30\%$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , дальнейший рост обусловлен появлением примесей оксидов висмута-ванадия. Ход температурных зависимостей для композитов с ниобатами висмута аналогичен BIFEVOX, при этом повышения электропроводности композитов не происходит, только составы с  $n = 2.5\%$  и  $5\%$   $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-8}$  при  $y \geq 0.4$  имеют значения проводимости немного выше, чем BIFEVOX, особенно в низкотемпературном диапазоне. В системе BIFEVOX – оксид железа температурные зависимости электропроводности имеют типичный для BIMEVOX общий вид, однако при больших содержаниях оксида железа они сглаживаются, что свидетельствует о смещении в сторону более высоких температур или даже исчезновении фазового перехода  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  в этих системах. Как и в системе с оксидом висмута максимальное значение электропроводности приходится на интервал до 10% второй фазы. Для композитов BIFEVOX – оксид алюминия температурные зависимости электропроводности не имеют характерного для  $\gamma$ - модификации BIFEVOX линейного вида, наблюдается полиморфный переход  $\gamma \leftrightarrow \beta$  модификаций, свидетельствующий о смене структуры BIMEVOX в композите, с ростом содержания оксида алюминия наблюдается уменьшение электропроводности. В системах с карбонатом натрия при любых его содержаниях нарушается характерный для BIFEVOX ход зависимости электропроводности от температуры, наблюдается температурный гистерезис, что свидетельствует об изменении состава композита.

Таким образом, из совокупности проведенных исследований следует, что ни в одной из рассмотренных систем не проявляется композитного эффекта, заключающегося в существенном увеличении электропроводящих характеристик композита по сравнению с индивидуальными BIFEVOX, однако система с оксидом железа, а, следовательно, и другие материалы типа электролит – полупроводник, представляются наиболее перспективными для дальнейшего исследования и анализа.

## ВЫВОДЫ

1. Получены и аттестованы сложные оксиды  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $x = 0.3, 0.5$  (BIFEVOX), нанопорошки оксидов висмута, железа, алюминия. Доказана структурная и термическая устойчивость выбранных составов BIFEVOX, находящихся в высокопроводящей  $\gamma$ -модификации, при варьировании состава газовой среды (парциального давления кислорода), температуры и длительном хранении.
2. Получены твердые растворы  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.01 - 0.06$ ,  $\Delta y = 0.01$ ),  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $y = 0.1 - 1.0$ ,  $\Delta y = 0.1$ ). В серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  уточнены границы области гомогенности: при  $0 < y < 0.6$  формируются твердые растворы на основе ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , при  $y = 0.2 - 0.9$  – двухфазная область твердых растворов на основе  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  и  $\text{Bi}_3\text{ErO}_6$ , существующая в широком температурном интервале. Однофазными в серии  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  являются составы при  $y = 0.1$  и при  $y \geq 0.7$  с кубической структурой (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Твердые растворы  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ , также имеют кубическую структуру (Пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ).
3. Измерена общая электропроводность образцов серий  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$  методом импедансной спектроскопии в зависимости от параметров окружающей среды. Построены температурные/барические зависимости электропроводности исследуемых материалов, имеющие типичный вид для соответствующего структурного семейства. Проанализировано поведение платинового покрытия на поверхности образцов BIFEVOX.
4. Проведены систематические исследования и установлены параметры химической совместимости между базовыми твердыми растворами BIFEVOX и каждым выбранным для анализа составом второго компонента композита в широких температурных и концентрационных интервалах:
  - в серии BIFEVOX – наноксид висмута при его малых содержаниях в композите происходит встраивание висмута в решетку исходного состава BIFEVOX, при больших – изменение состава композита (появление  $\text{Bi}_4\text{V}_8\text{O}_{89}$ );
  - в сериях BIFEVOX –  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ ) взаимодействия между компонентами не происходит;
  - в сериях BIFEVOX – нано  $\text{FeO}_x$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  взаимодействия между компонентами не зафиксировано;
  - в серии BIFEVOX -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  наблюдается активное взаимодействие компонентов, исходная фаза BIFEVOX не сохраняется, а состав полученных продуктов варьируется в зависимости от температуры и соотношения оксидов и карбонатов.
5. Получены керамические материалы из синтезированных порошков на основе сложных оксидов BIFEVOX, с участием нанопорошков простых оксидов висмута, железа, алюминия, карбоната натрия и сложных оксидов  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}(\text{Er})_y\text{O}_{7-\delta}$ , установлены области устойчивого

существования индивидуальных фаз и их смесей при варьировании термодинамических параметров среды:

- в серии BIFEVOX –нанооксид висмута анализ температурных зависимостей параметров элементарных ячеек компонентов смеси выявил изменение структуры BIFEVOX с появлением дополнительных полиморфных превращений;
- в серии BIFEVOX – нано  $\text{FeO}_x$  в широком температурном интервале параметры элементарных ячеек компонентов композита меняются линейно без изменения структуры, система устойчива;
- в сериях BIFEVOX – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ ) изменения структуры компонентов композита не происходит.

6. Определены коэффициенты термического расширения спеченных керамических образцов ряда индивидуальных фаз и композитов, составляющие в среднем  $13 - 18 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ , исследован состав, морфология поверхности и объема брикетов, подтверждающие выводы о взаимодействии/не взаимодействии компонентов композита.

7. Исследованы электрохимические характеристики полученных материалов на основе BIFEVOX в зависимости от параметров окружающей среды (температура, парциальное давление кислорода) методом импедансной спектроскопии. Доказано, что при смешении компонентов изменения типа проводимости не происходит, наблюдается соответствие базовому компоненту BIFEVOX. Приведены объяснения хода зависимости электропроводности от состава материала для ряда случаев, в частности при малых содержаниях (до 10 масс %) простых оксидов. Показано, что ни один из предлагаемых для создания композитных электролитов приемов не приводит к существенному повышению электропроводящих характеристик материалов с участием висмутсодержащих соединений, однако наиболее интересными и перспективными для продолжения исследований выглядят составы с участием нанооксида железа, а, следовательно, и других простых оксидов с полупроводниковыми свойствами.

**Продолжением данной работы** может являться изучение новых путей модификации сложных висмутсодержащих оксидов, а также дальнейшее усовершенствование уже предложенных в работе материалов, при помощи расширения областей содержания добавляемой второй фазы либо поиска альтернативных составов в соответствующих системах. В качестве примера **рекомендуется** продолжить исследование в системе электролит-полупроводник с заменой оксида железа в качестве второй фазы на оксиды меди (II), цинка, никеля (II) в наносостоянии, добавление которых потенциально может существенно увеличить электропроводность смеси.

В заключение, автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Буяновой Елене Станиславовне за неоценимые советы и замечания при обсуждении результатов работы. Автор особенно благодарит доцента кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Емельянову Юлию Валерьевну за моральную поддержку, полезные советы и замечания при выполнении работы. Автор особо признателен сотрудникам Института Metallургии УрО РАН и лично Петровой Софье Александровне за организацию и обсуждение результатов рентгенографических исследований. Также автор благодарит сотрудника «УЦКП «Современные технологии» ИЕНиМ Кузнецова Дмитрия Константиновича за организацию микроскопических исследований. Автор выражает благодарность профессору департамента фундаментальной и прикладной химии Сафронову Александру Петровичу за организацию и получение необходимых для выполнения работы материалов, а также доценту школы бакалавриата Михайловской Зое Алексеевне за помощь в организации исследований и обработке импедансных измерений.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

at.% – атомарные проценты

T – температура, К

$a, b, c$  – параметры элементарной ячейки, Å

$\alpha, \beta, \gamma$  – углы элементарной ячейки, °

V – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент;

T – температура, К

ВМЕВОХ – твердые растворы с общей формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$

ВIFEVOX –  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

$\alpha, \beta, \gamma, \gamma', \delta, \delta'$  - полиморфные модификации

$\delta$  – кислородная нестехиометрия

КТР – коэффициент термического расширения

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РСМА – рентгеноструктурный микроанализ

ЛКТР – линейный коэффициент термического расширения

$p_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода, атм

ПЭЯ – параметры элементарной ячейки

$\sigma$  – удельная электропроводность,  $\text{См} \times \text{см}^{-1}$

СВЧ – сверхвысокие частоты

m – масса навески, г.

ТГ – термогравиметрия

ДСК – дилатоскопическая калориметрия

ИК – инфра красный

M – масса, г

$\rho$  – плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$

n – содержание второй фазы, %

$\theta$  – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей. град

n – порядок отражения (n=1)

$\lambda$  – длина волны падающего излучения, нм

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Yuzheng, L. The development of semiconductor-ionic conductor composite electrolytes for fuel cells with symmetrical electrodes / L. Yuzheng, L. Junjiao, V. Ligang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – I. 15. – P. 9835-9846.
2. Zheyi, Z. Mobile Ions in Composite Solids / Z. Zheyi, L. Yajie, L. Ziheng [et al.] // *Chem. Rev.* – 2020. – V. 120. – I. 9. – P. 4169–4221.
3. Huimin, X. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward / X. Huimin, X. Yan, D. Fu-zhi [et al.] // *J. of Adv. Ceram.* – 2021. – V. 10. – P. 385–441.
4. Rui-Zhi, Z. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties / Z. Rui-Zhi, M. J. Reece. // *J. Mater. Chem. A* – 2019. – V. 7. – P. 22148-22162.
5. Dziegielewska, A.  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Mg}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.25})_x\text{O}_{5.5-3x/2}$ : A high entropy dopant BIMEVOX / A. Dziegielewska, M. Malys, W. Wrobel [et al.] // *Solid State Ionics*. 2021. – V. 360. – P. 115543.
6. Rondao, A.I.B. Composite electrolytes for fuel cells: Long-term stability under variable atmosphere / A.I.B. Rondao, S.G. Patricio, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 5460-5469.
7. Liang, C. C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes / C. C. Liang // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – V. 120. – I. 10. – P. 1289-1292.
8. Ma, Y. Study on GDC-KZnAl composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells / Y. Ma, M. Singh, X. Wang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 17460-17465.
9. Xie, F. Thermal stability study of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$  composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel Cells / F. Xie, C. Wang, Z. Mao, Z. Zhan // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 14397-14401.
10. Catia, M. C. S. Relevance of the ceramic content on dual oxide and carbonate-ion transport in composite membranes / M. C. S. Catia, G. P. Sonia, M. L. F. Filipe, M. B. M. Fernando // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – I. 10. – P. 5424-5432.
11. Wade, J. L. Composite electrolyte membranes for high temperature  $\text{CO}_2$  separation / J. L. Wade, C. Lee, A. C. West, K. S. Lackner // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 369. – P.20-29.
12. Chockalingam, R. The electrical properties of microwave sintered gadolinia doped ceria–alumina nano-composite electrolyte / R. Chockalingam, S. Chockalingam, V. R. W. Amarakoon // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 1808-1817.
13. Schober, T. Proton Conducting Ceramics: Recent Advances / T. Schober H. Ringel. // *Ionics*. – 2004. – V. 10. – P. 391-395.

14. Basu, S. 8YSZ–Carbonate composite electrolyte-conductivity enhancement / S. Basu, Md. N. Alam, S. Basu, H. S. Maiti // *J. Alloys Compd.* – 2020 – V. 816. – P. 152561.
15. Khan, I. Development of melt infiltrated gadolinium doped ceria-carbonate composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / I. Khan, P. K. Tiwari, S. Basu // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 294. P. 1-10.
16. Jaiswal, N. High electrical conductivity of nano-composites based on  $\text{Ce}_{0.82}\text{Sm}_{0.16}\text{Sr}_{0.02}\text{O}_{1.90}$  and  $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$  for low temperature solid oxide fuel cells / N. Jaiswal, D. Kumar, S. Upadhyay, O. Parkash // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – I. 7. – P. 9004-9010.
17. Li, C. Processing temperature tuned interfacial microstructure and protonic and oxide ionic conductivities of well-sintered  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  nanocomposite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / C. Li, Y. Zeng, Z. Wang [et al.] // *J. Power Sources.* – 2017. – V. 360. – P. 114-123.
18. Shawuti, S. Solid oxide carbonate composite fuel cells: Size effect on percolation / S. Shawuti, M. A. Gülgün // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – I. 44. – P. 20343-20349.
19. Chockalingam, R. Alumina/cerium oxide nano-composite electrolyte for solid oxide fuel cell applications / R. Chockalingam, V. R. W. Amarakoon, H. Giesche // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 28. – I. 5. – P. 959–963.
20. Hongmei, X. Mechanical and electrical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  composite electrolytes / X. Hongmei, Y. Hongge, C. Zhenhua // *Mat. Sci. Eng., B.* – 2007. – V. 145. – P. 85-90.
21. Tian, N. Electrical properties of  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}\text{-Fe}_2\text{O}_3$  electrolytes for IT-SOFCs / N. Tian, J. Yu, Y. Deng [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 655. – P. 215-219.
22. Ding, H. Improved sintering behavior and electrical performance of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - \text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (SDC-BZCY) composite electrolytes with the addition of iron (III) oxide for IT-SOFCs / H. Ding, D. Qu, H. Sun [et al.] // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45. – I. 18. – P. 24702-24706.
23. Вашук, В. В. Нанокomпозиционная керамика на основе оксидов магния, церия и самария / В. В. Вашук, Й. Цозел, М. Шельтер [и др.] // *Электрохимия.* – 2018. – Т. 54. – №. 12. – С. 1124-1134.
24. Khandelwal, M. Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate / M. Khandelwal, A. Venkatasubramanian, T. R. S. Prasanna, P. Gopalan // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2011. – V. 31. – P. 559–568.
25. Wu, Y.-C. Analysis of the microstructure and physical properties of  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.825}$  and  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  composite electrolytes used in solid oxide fuel cells / Y.-C. Wu, M.-J. Lee, X. Li // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35. – P. 4485-4495.

26. Luo, Y. Electrical characterization of mixed conducting SCY-YDC composite electrolyte / Y. Luo, Y. Li, M. Li // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – I. 10. – P. 16266-16273.
27. Baek, S.-S. Addition effects of erbia-stabilized bismuth oxide on ceria-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells / S.-S. Baek, N. Lee, B.-K. Kim [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37. – I. 22. – P. 16823-16834.
28. Xia, Z. Effects of MgO additions on the electrical conduction behavior of a CeO<sub>2</sub>-based electrolyte prepared by SPS process / Z. Xia, B. Meng, H. Zhang [et al.] // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – I. 7. – P. 9622-9628.
29. Qingle, S. Preparation and characterization of LSO-SDC composite electrolytes / S. Qingle, Z. Hua, T. Li [et al.] // *J. Rare Earths.* – 2015. – V. 33. – I. 3. – P. 304-309.
30. Absah H.Q.H.H. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> composite electrolyte for enhanced performance in solid oxide fuel cells / H. Q. H. H. Absah, M. S. A. Bakar, J. H. Zaini [et al.] // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2016. – V. 121. – P. 012020.
31. Wang, B. Preparation and characterization of Sm and Ca co-doped ceria-La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> semiconductor-ionic composites for electrolyte-layer-free fuel cells / B. Wang, Y. Wang, L. Fan [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4. – P. 15426-15436.
32. Garcia-Barriocanal, J. Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures / J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela [et al.] // *Science.* – 2008. – V. 321. – I. 5889. P. 676-680.
33. Wu, Y. The synthesis of ZnO/SrTiO<sub>3</sub> composite for high efficiency photocatalytic hydrogen and electricity conversion / Y. Wu, B. Dong, J. Zhang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – P.12627-12636.
34. Wu, Y. Natural Hematite for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells / Y. Wu, C. Xia, W. Zhang [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – V. 26. – P. 938-942.
35. Liu, L. The composite electrolyte with an insulation Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and semiconductor NiO for advanced fuel cells / L. Liu, Y. Liu, L. Li [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – P.12739-12747.
36. Sammes, N. M. Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity / N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19. – P. 1801-1826.
37. Krok, F. A new highly conducting fluorite phase in the bismuth-zirconium-niobate system / F. Krok, I. Abrahams // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175. – P. 335-339.
38. Каймиева, О.С. Структурные и транспортные характеристики замещенных ниобатов висмута / О. С. Каймиева, О. А. Тарасова, А. Н. Шатохина [и др.] // *Электрохимия.* – 2013. – №. 7. – С. 732-737.

39. Abrahams, I. Defect structure in  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7-x/2}$  / I. Abrahams, F. Krok, W. Wrobel [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 2–8.
40. Borowska-Centkowska, A. Defect structure and electrical conductivity in the  $\text{Bi}_{3+x}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1+3x/2}$  system / A. Borowska-Centkowska, A. Kario, I. Abrahams [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1750-1756.
41. Abrahams, I. Defect structure and ionic conductivity in  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$  / I. Abrahams, F. Krok, S. C. M. Chan [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2006. – V. 10. – P. 569-574.
42. Małys, M. Investigation of transport numbers in yttrium doped bismuth niobates / M. Małys, M. Hołdyski // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 194. – P. 16-19.
43. Liu, X. A neutron total scattering study of defect structure in  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{6.5}$  / X. Liu, I. Abrahams // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 1. – P. 1-5.
44. Abrahams, I. Correlation of defect structure and ionic conductivity in  $\delta$ -phase solid solutions in the  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ – $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  system / I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 1761-1765.
45. Abrahams, I. Effects of ageing on defect structure in the  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ – $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  system / I. Abrahams, F. Krok, A. Kozanecka-Szmigiel [et al.] // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 173. – P. 788-794.
46. Leszczynska, M. Structural and electrical properties of  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$  / M. Leszczynska, M. Holdyski, F. Krok [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 796-811.
47. Abraham, F. The bimevox series – a new family of high performances oxide ion conductors / F. Abraham, J. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 40-41. – P. 934-937.
48. Lasure, S. Composition dependence of oxide anion conduction in BIMEVOX family / S. Lasure, C. Vernochet, R. N. Vannier [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 90. – P. 117-123.
49. Mairesse, G. Crystal structure determination of alfa, betta and gamma –  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  polymorphs. Part I: gamma and betta –  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  / G. Mairesse, P. Roussel, R. N. Vannier [et al.] // *Solid State Sci.* – 2003. – V. 5. – P. 851-859.
50. Geffroy, P.-M. Rational selection of MIEC materials in energy production processes / P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier // *Chem. Eng. Sci.* – 2013. – V. 87. – P. 408-433.
51. Fuierera, P. Anisotropy and thermal stability of hot-forged BICUTIVOX oxygen ion conducting ceramics / P. Fuierera, M. Maiera, J. Exner, R. Moos // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – V. 34. – P. 943-951.
52. Sunarso, J. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2008. – V. 320. – P. 13-41.

53. Sabolsky, E. M. Nano-ceria enhancement of  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$  (BICUVOX) ceramic electrolytes / E. M. Sabolsky, S. Razmyar, K. Sabolsky // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 76. – P. 47-50.
54. Piva, R. H. Inhibition of order–disorder phase transition and improvements in the BICUVOX.1 properties by using yttria-stabilized zirconia particles / R. H. Piva, D. H. Piva, J. Venturini [et al.] // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 41. – P. 171-177.
55. Abrahams, I. Defect structure of quenched  $\gamma$ -BICOVOX by combined X-ray and neutron powder diffraction / I. Abrahams, F. Krok // *Solid State Ionics.* – 1996. – V. 90. – I. 3. – P. 57-65.
56. Varma, K. B. R. Synthesis and characterization of layered bismuth vanadates / K. B. R. Varma, G. N. Subbanna, T. N. Guru, C. N. R. Rao // *J. Mater. Res. Bull.* – 1990. – V. 5. I. 11. – P. 2718-2722.
57. Horun, R. Synthesis and crystallochemical characterization of the  $\text{Bi}_3\text{RE}_5\text{O}_{12}$  (RE=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu...) – type phases / R. Horun, M. Wolcyrz, A. Wojakowski // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 116. – I. 1. – P. 68-72.
58. Sammes N. M. Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity / N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19. – I. 10. – P. 1801-1826.
59. Kendall, K. R. Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases / K. R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, H.-C. Loye // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – I. 3. – P. 642-649.
60. Kharton, V. V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 174 – P. 135-149.
61. Singh, B. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review / B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy // *J. Power Sources.* – 2017. – V. 339. – P. 103-135.
62. Joubert, O. Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series:  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$  (M= Cr, Fe) / O. Joubert, M. Ganne, R. N. Vannier, G. Mairesse // *Solid State Ionics.* – 1996. – V. 83. – I. 3-4. – P. 199-207.
63. Morozova, M. V. Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: Synthesis, structure, and properties / M. V. Morozova, E. S. Buyanova, Ju. V. Emelyanova [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2011. – V. 192. I. 17. – P. 153-157.
64. Kant, R. Microstructural and electrical behavior of  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) / R. Kant, K. Singh, O. P. Pandey // *Ceram. Int.* – 2009. – V. 35. – I. 1. – P. 221-227.
65. Malys, M. The appearance of an orthorhombic BIMEVOX phase in the system  $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$  at high values of  $x$  / M. Malys, I. Abrahams, F. Krok [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2008. – V. 179. – P. 82-87.
66. Beg, S. Study of phase stabilization and oxide–ion conductivity in BICUMGVOX solid electrolyte / S. Beg, S. Hafeez, A. S. Niyazi // *Solid State Ionics.* – 2014. – V. 261. – P. 125-130.

67. Beg, S. Study on the electrical properties of Co–Ti double substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  / S. Beg, S. Hafeez, A. S. Niyazi // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 586. – P. 302-307.
68. Alga, M. Effect of Niobium doping on structural, thermal, sintering and electrical properties of  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.7}$  / M. Alga, A. Ammar, B. Tanouti, [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2005. – V. 178. – P. 2873-2879.
69. Krok, F. Structural and Electrical Characterisation of BICOCUVOX / F. Krok, I. Abrahams, M. Malys, [et al.] // *Ionics.* – 1997. – V. 3. – P. 235-238.
70. Alga, M. Study on Structural, Thermal, Sintering and Conductivity of Cu-Co Doubly Substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  / M. Alga, A. Ammar, R. Essalim [et al.] // *Ionics.* – 2005. – V. 11. – P. 81-86.
71. Paydar, M. H. Studies on preparation, characterisation and ion conductivity of TI-CU double substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  / M. H. Paydar, A. M. Hadian, G. Faflek // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21. – P. 1821-1824.
72. Buyanova, E. S. Synthesis, structure and properties of BIFENBVOX / E.S. Buyanova, M. V. Morozova, Yu. V. Emelyanova [et al.] // *Ionics.* – 2015. – V. 21. – I. 10. – P. 2815-2823.
73. Galembeck, A. Bismuth vanadate synthesis by metallo-organic decomposition: thermal decomposition study and particle size control / A. Galembeck, O. L. Alves // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V. 37. – P. 1923-1927.
74. Godinho, M. J. Ionic conductivity of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{O}_{10.7}$  polycrystalline ceramics obtained by the polymeric precursor route / M. J. Godinho, P. R. Bueno, M. O. Orlandi [et al.] // *Mater. Lett.* – 2003. – V. 57. – P. 2540-2544.
75. Hanh, N. Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-1.5x}$  (Me = Co, Cu) / N. Hanh, P. Q. Pho, D. V. Linh, H. D. Chinh // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 91. – P. 243-248.
76. Hervoche, C. H. Synthesis by the polymeric precursor technique of  $\text{Bi}_2\text{Co}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$  and electrical properties dependence on the crystallite size / C. H. Hervoche, M. C. Steil, R. Muccillo // *Solid State Sci.* – 2004. – V. 6. – P. 173-177.
77. Rusli, R. Ionic Conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Ni}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ ) Oxides Prepared by a Low Temperature Sol-Gel Route / R. Rusli, P. Aep, I. Abrahams, P. Bambang // *AIP proceedings.* – 2014. – V. 1589. – P. 178-181.
78. Piva, R. H. Facile preparation of BIMEVOX powders via melting process: From synthesis to sintering optimization / R. H. Piva, H. Biz, D. H. Piva [et al.] // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. I. 6. – P. 7088-7098.
79. Buyanova, E. S. Structure, thermal stability and electrical conductivity of BINBVOX / E. S. Buyanova, M. V. Morozova, Ju. V. Emelyanova [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2013. – V. 243. – P. 8-17.

80. Malta, L. F. B. Thermal analysis and structural characterization of  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{11-1.5x}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.50$ ) / L. F. B. Malta, M. E. Medeiros // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – V. 87. – P. 883-886.
81. Abrahams, I. Defect chemistry of the BIMEVOXes / I. Abrahams, F. Krok // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – I. 12. – P. 3351-3362.
82. Буянова, Е. С. Электрохимические характеристики, термическая и химическая совместимость в системе электрод  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  – электролит  $\gamma$ -BIFEVOX / Е. С. Буянова, Р. Р. Шафигина, М. В. Морозова [и др.] // *Журнал неорганической химии.* – 2013. – Т. 58. – №. 5. – С. 628-633.
83. Буянова, Е. С. Способы получения, структурные и электротранспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX / Е. С. Буянова, С. А. Петрова, Ю. В. Емельянова [и др.] // *Журнал неорганической химии.* – 2009. – Т. 54. – №. 8. – С. 1257-1269.
84. Vannier, R. N. Incommensurate Superlattice in Mo-Substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  / R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki // *J. Solid State Chem.* – 1993. – V. 103. – I. 2. – P. 441-446.
85. Pemot, E. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  compounds / E. Pemot, M. Anne, M. Bacmann [et al.] // *Solid State Ionics.* – 1994. – V. 70-71. – P. 259-263.
86. Joubert, O. Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series:  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11}$  ( $\text{M}=\text{Sb}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}$ ) / O. Joubert, A. Jomumeaux, M. Ganne [et al.] // *Solid State Ionics.* – 1994. – V. 73. – P. 309-318.
87. Scrosati, B. Fast Ion Transport in Solids / B. Scrosati A. Magistris, C. M. Mari [et al.] – Dordrecht : Kluwer, 1993. – P. 271.
88. Goodenough, J.B. Oxide ion electrolytes / J. B. Goodenough, A. Manthiram, M. Paranthaman, Y. S. Zhen // *Mater. Sci. Eng., B.* – 1992. – V. 12. – P. 357-364.
89. Tripathy D., Pandey A. Structural and impedance studies of  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  and  $\text{Nb}^{\text{V}}$  co-doped bismuth vanadate system / D. Tripathy, A. Pandey // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 737. – P. 136-143.
90. Khaerudini, D. S. Oxide ion conductors based on niobium-doped bismuth vanadate: conductivity and phase transition features / D. S. Khaerudini, G. Guan, P. Zhang [et al.] // *Ionics.* – 2016. – V. 22. – I. 1. – P. 93-97.
91. Dygas, J. R. Structure-dependent impedance of BICUVOX / J. R. Dygas, P. Kurek, M. W. Breiter // *Electrochim. Acta.* – 1995. – V. 40. – I. 10. – P. 1545-1550.
92. Dygas, J. R. Impedance study of BICUVOX ceramics / J. R. Dygas, F. Krok, W. Bogusz, P. Kurek. // *Solid State Ionics.* – 1994. – V. 70-71. – P. 239-247.
93. Bag, S. Transport phenomena and conductivity mechanism in Sm doped  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_{11-\delta}$  ceramics / S. Bag, B. Behera // *J. Sci.: Adv. Mater. Devices.* – 2016. – V. 1. – I. 4. – P. 512-520.

94. Castro, A. The New Oxygen-Deficient Fluorite  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ : Synthesis, Electrical Behavior and Structural Approach / A. Castro, E. Aguado, J. M. Rojo [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 1998. – V. 33. – I. 1. – P. 31-41.
95. Samoukhina, P. Infrared and terahertz dielectric spectra of novel  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  microwave ceramics / P. Samoukhina, S. Kamba, S. Santhi [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 25. – I. 12. – P. 3085-3088.
96. Ling, C. D. Structural Relationships among Bismuth-Rich Phases in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  Systems / C. D. Ling // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 148. – I. 2. – P. 380-405.
97. Valant, M. Dielectric Properties of the Fluorite-like  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  Solid Solution and the Tetragonal  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  / M. Valant, D. Suvorov // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 86. – I. 6. – P. 939-944.
98. Pirnat, U. Formation Characteristics of the Commensurate Fluorite-Type  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  Solid Solution / U. Pirnat, M. Valant, B. Jancar, D. Suvorov // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – I. 20. – P. 5155-5160.
99. Wang, X.-P. Phase Transition Kinetics in  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  Evaluated by in situ Isothermal Conductivity Measurements / X.-P. Wang, Z.-J. Cheng, Q.-F. Fang // *Chin. Phys. Lett.* – 2007. – V. 24. – I. 4. – P. 1013-1016.
100. Wang, X. P. Isothermal kinetic of phase transformation and mixed electrical conductivity in  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  / X. P. Wang, G. Corbel, S. Kodjikian [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 179. – P. 3338-3346.
101. Krok, F. A new highly conducting fluorite phase in the bismuth–zirconium–niobate system / F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 175. – I. 1-4. – P. 335-339.
102. Abrahams, I. Correlation of defect structure and ionic conductivity in  $\delta$ -phase solid solutions in the  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7\text{-Bi}_3\text{YO}_6$  system / I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 1761-1765.
103. Буянова, Е. С. Структура и свойства твердых растворов на основе ниобата висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  / Е. С. Буянова, О. С. Каймиева, А. Н. Шатохина [и др.] // *Журнал Неорганической Химии.* – 2016. – Т. 61. – №. 4. – С. 491-497.
104. Chezhina, N. V. Exchange interactions and the state of iron atoms in  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$  / N. V. Chezhina, D. A. Korolev, N. A. Zhuk [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2017. – V. 247. – P. 8-12.
105. Емельянова, Ю. В. Получение, строение и свойства замещенных ниобатов висмута  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$  / Ю. В. Емельянова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова // *Журнал прикладной химии.* – 2017. – Т. 90. – №. 3. – С. 292-298.

106. Oliveira, R. G. M. Dielectrical and structural studies of composite matrix  $\text{BiVO}_4\text{-CaTiO}_3$  and temperature effects by impedance spectroscopy / R. G. M. Oliveira, D. B. Freitas, G. S. Batista [et al.] // *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* – 2018. – V. 29. – P. 16248-16258.
107. Chade, L. Realizing nanosized interfacial contact via constructing  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  element-copied heterojunction nanofibres for superior photocatalytic properties / L. Chade, C. Gang, S. Jingxue [et al.] // *Appl. Catal., B.* – 2015. – V. 179. – P. 54-60.
108. Juanjuan, S. Construction of p-n heterojunction  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$  nanocomposite with improved photoinduced charge transfer property and enhanced activity in degradation of ortho-dichlorobenzene / S. Juanjuan, L. Xinyong, Z. Qidong [et al.] // *Appl. Catal., B.* – 2017. – V. 219. – P. 259-268.
109. Fedorov, S. V. Wetting and conductivity of  $\text{BiVO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$  ceramic composites / S. V. Fedorov, V. V. Belousov // *Russ. J. Electrochem.* – 2009. – V. 45. – P. 573-575.
110. Yongqing, Z. Novel Magnetically Separable  $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  Photocatalyst: Synthesis and Photocatalytic Performance under Visible-light Irradiation / Z. Yongqing, Y. Yanjie, L. Xiao [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2017. – V. 89. – P. 297-306.
111. Paydar, M. H. Microstructure, mechanical properties and ionic conductivity of BICUVOX -  $\text{ZrO}_2$  composite solid electrolytes / M. H. Paydar, A. M. Hadian, K. Shimanoe, N. Yamazoe // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V. 37. – P. 2273-2278.
112. Беспрозванных, Н. В. Композиты на основе  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : синтез и электрофизические свойства / Н. В. Беспрозванных, Д. С. Ершов, О. Ю. Синельщикова // *Журнал общей химии.* – 2019. – Т. 89. – №. 12. – С. 1955-1960.
113. Lyskov, N. V. Transport properties of  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ceramic composites / N. V. Lyskov, Yu. G. Metlin, V. V. Belousova, Yu. D. Tretyakov // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 166. – P. 207-212.
114. Wang, J. Bismuth tungstate/neodymium-doped ceria composite electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: Sintering aid and composite effect / J. Wang, X. Chen, S. Xie [et al.] // *J. Power Sources.* – 2019. – V. 428. – P. 105-114.
115. Sadykov, V. Fast oxygen transport in bismuth oxide containing nanocomposites / V. Sadykov, N. Mezentseva, M. Arapova [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2013. – V. 251. – P. 34-39.
116. Jingbo, Y. Co-synthesized Y-stabilized  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and Sr-substituted  $\text{LaMnO}_3$  composite anode for high performance solid oxide electrolysis cell / Y. Jingbo, Z. Zhe, S. Lei [et al.] // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 319. – P. 124-130.
117. Starykevich, M. Assessment of bismuth oxide-based electrolytes for composite gas separation membranes / M. Starykevich, A. Jamale, F. M. B. Marques // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 26705-26714.

118. Морозова, М. В. Структурная и термическая устойчивость кислородных проводников BIMEVOX / М. В. Морозова, Е. С. Буянова, С. А. Петрова [и др.] // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – №. 4. – С. 475-479.
119. Морозова, М. В. Ультрадисперсные многокомпонентные материалы BIMEVOX: синтез, структура, свойства : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Морозова Мария Витальевна. – Екатеринбург, 2010. – 156 с.
120. High-performance scientific instruments and solutions for molecular and materials research, as well as for industrial and applied analysis [Электронный ресурс]. – Bruker AXS GmbH. – Karlsruhe. – 2017. – Режим доступа : <https://www.bruker.com>.
121. ICDDProducts – PDF-4+[Электронный ресурс] / JCPDS – International Centre for Diffraction Data. – Newtown Square, 2016. – Режим доступа : <http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>
122. CCP14 Homepage – Tutorials and Examples – LMGP suite for Windows by Jean Laugier and Bernard Bochu – Basic Demonstration of CELREF Unit-Cell refinement software on a multiphase system [Электронный ресурс] / Collaborative Computational Project №. 14. – London. – 2003. – Режим доступа : <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm>.
123. Young, R.A. The Rietveld Method // Ed. Oxford University Press. 1993. – bibitem H85.
124. Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H. M. Rietveld // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – V. 2. – P. 65-71.
125. Hewat, A. High-resolution Neutron and Synchrotron Powder Diffraction / A. Hewat // *Chemica Scripta*. – 1985. – V. 26A. – P.119-130.
126. Malmros, G. Least-squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data on an Automatic Microdensitometer / G. Malmros and J. O. Thomas // *J. Appl. Crystallogr.* – 1977. – V. 10. – P. 7-10.
127. Werner, P.-E. Quantitative Analysis of Multicomponent Powder by Full-profile Refinement of Guinier-Hägg X-ray Film Data / P.-E. Werner, S. Salome, G. Malmros, J. O. Thomas // *J. Appl. Crystallogr.* – 1979. – V. 12. – I. 1. – P. 107-109.
128. Larson, A. C. Generalized Structure Analysis System (GSAS) LAUR 86-748 / A. C. Larson, R. B. Von Dreele // Los Alamos National laboratory. Los Alamos. – 1988. – NM. – 150p.
129. Young, R. A. DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS. Programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers / R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos // *J. Appl. Crystallogr.* – 1995. – V. 28. – P. 366-367.
130. Hill, R. J. A Computer Programm for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns / R. J. Hill, C. J. Howard // Australian Atomic Energy Commision (ANSTO) report №.M112. Lucas Heights Research Laboratories. – 1997. – P.25.

131. Laugier, J. LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP / J. Laugier, B. Bochu // Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique. Saint Martin d'Hères. – BP 46. – 38042. – Grenoble. – France. – 2003.
132. Hunter, B. "Rietica - A visual Rietveld program" / B. Hunter // International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction. – 1998. – Newsletter N.20.
133. Удилов, А. Е. Автоматический микропроцессорный регулятор парциального давления кислорода Zirconia-318. Руководство по эксплуатации [Электронный ресурс] / А. Е. Удилов // URL: [http://geg.chem.usu.ru/win/phi\\_chem/manual.doc](http://geg.chem.usu.ru/win/phi_chem/manual.doc).
134. Блинова, А. Л. Оптимизация механизмов получения, ионная проводимость и кристаллическая структура BIFEVOX : Дипл. работа. УрГУ. Екатеринбург, 2008. 59с.
135. Буянова, Е. С. Синтез и свойства твердых растворов на основе ванадата висмута / Е. С. Буянова, В. М. Жуковский, В. В. Лопатина // Неорганические Материалы. – 2002. – Т. 38. – №. 3. – С. 256-261.
136. Taninouchi, Y. Phase classification, electrical conductivity, and thermal stability of  $\text{Bi}_2(\text{V}_{0.95}\text{TM}_{0.05})\text{O}_{5.5+\delta}$  (TM: transition metal) / Y. Taninouchi, T. Uda, T. Ichitsubo // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – P. 1279-1286.
137. Buyanova, E. S. Crystal structure and conductivity of bismuth-containing complex oxides / E. S. Buyanova, Yu. V. Emelyanova, M. V. Morozova [et al.] // Chimica Techno Acta. – 2015. – V. 2. – I. 4. – P. 306-315.
138. Lee, C. K. Stoichiometry and stability of bismuth vanadate,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  solid solution / C. K. Lee, D. C. Sinclair, A. R. West // Solid State Ionics. – 1993. – V. 62. – P. 193-198.
139. Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry / J. A. Dean. – thirteenth ed., – McGraw-Hill Co., New York, 1985. – P. 3-26.
140. Shimpei, I. Electrical Properties of Semiconductive  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and Its Use as the Catalyst for Decomposition of Volatile Organic Compounds / I. Shimpei, Y. Yuhki, J. Mizuguchi // Mater. Trans. – 2010. – V. 51. – I. 6. – P. 1163-1167.
141. Liao, P. Hole transport in pure and doped hematite / P. Liao, E. A. Carter // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 112. – P. 1-13.
142. Kant, R. Synthesis and characterization of bismuth vanadate electrolyte material with aluminium doping for SOFC application / R. Kant, K. Singh, O. P. Pandey // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – P. 455-462
143. Kolta, G. A. Reactions between sodium carbonate and vanadium pentoxide / G. A. Kolta, I. F. Hewaidy, N. S. Felix, N. N. Girgis // Thermochim. Acta. – 1973. – V. 6. – P. 165-177.
144. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

145. Alga, M. Synthesis, sintering and electrical properties of P-doped  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ceramics / M. Alga, A. Ammar, R. Essalima [et al.] // *Solid State Sci.* – 2005. – V. 7. – P. 1173-1179.
146. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach (Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory) / J. Coates. – Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 2006. – P. 10815-10837.