

Федеральное государственное автономное образовательное учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Крылов Алексей Андреевич

ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
VIMEVOX

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент **Буянова Елена Станиславовна**

Официальные оппоненты:

Красненко Татьяна Илларионовна, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Пийр Ирина Вадимовна, доктор химических наук, доцент, ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» - обособленное подразделение Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар), главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения

Еремин Вадим Анатольевич, кандидат химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения

Защита состоится 23 сентября 2021 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 02.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=2416>

Автореферат разослан «__» июля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Кочетова Надежда Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы 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, судя по литературным данным, не проводились, основной упор делается на случайным образом подбираемые составы материалов, обладающих порой аномально высокими проводящими характеристиками, и условия их получения. Однако вопрос о воспроизводимости таких результатов остается открытым. Поэтому 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 Bi_2O_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 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 γ -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 нанофазы 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 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 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 работы и теоретическая значимость:

1. Впервые изучены и установлены особенности процесса фазообразования при синтезе BIFEVOX с использованием нанопорошка FeO_x . Доказана устойчивость тетрагональной γ -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 Bi_3NbO_7 и Bi_3ErO_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 взаимодействия 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.

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, статья 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.

Основные 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 $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$.
3. Химическая совместимость между BIFEVOX 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.

Личный вклад соискателя. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез керамических образцов, исследование их электротранспортных свойств различными методами и математическая обработка полученных результатов. Анализ и обсуждение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем к.х.н. Буяновой Е.С. Соискатель принимал непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

Степень достоверности и апробация 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: 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Екатеринбург, 2018), 13th 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 ионки 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).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, в том числе 3 в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science и 24 тезиса докладов на международных и российских конференциях.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отмечена актуальность, новизна и практическая значимость работы, указаны цель и задачи работы.

В **главе 1** проведен анализ современного состояния проблем получения композитных материалов. Рассмотрены основные структурные семейства висмутсодержащих сложных оксидов. Представлены литературные данные о композитных материалах с участием оксида висмута и его соединений.

В **главе 2** отражена методологическая часть исследований. Все исследуемые фазы получены твердофазным и механохимическим ($\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-8}$) методами синтеза из оксидов Bi_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Er_2O_3 квалификации «ос. ч.». Создание материалов происходило путем механического смешения с последующим отжигом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометрах ДРОН-УМ-1, ДРОН-3 и D8 Advance (Bruker), излучение $\text{Cu K}\alpha$, интервал углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, с шагом 0.05° и экспозицией 20 с. при комнатной температуре. Для высокотемпературных исследований выдержка перед съемкой на заданной температуре – 60 с.

Определение размеров частиц полученных порошков проводили с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Термогравиметрические и ДСК исследования образцов проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC LUXX.

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». Исследование ИК-спектров образцов выполнено на спектрометре Nicolet 6700 в средней ИК-области методом диффузного отражения.

Определение плотности спекания образцов происходило гидростатическим методом. Дилатометрические измерения были проведены с использованием дилатометра DIL 402 C с вакуум-плотной печью.

Исследование электропроводности всех образцов проведено с использованием метода импедансной спектроскопии. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами с использованием автоматизированных импедансметров Z-3000X фирмы “Elins”. Парциальное давление кислорода контролировали электрохимическим насосом и датчиком на базе Y-стабилизированного ZrO_2 .

В **главе 3** представлены результаты исследования процессов получения и характеристик электролита BIFEVOX, некоторых вторых компонентов возможных композитных материалов, выбранных исходя из предлагаемых в литературе подходов по модифицированию составов электролитов и созданию композитов с участием сложных или простых оксидов, или солей металлов. 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. Проведен подробный анализ совместимости компонентов модифицированных материалов и их функциональных свойств.

BIFEVOX и его особенности

Установлены особенности процессов фазообразования при синтезе BIFEVOX с использованием нанопорошка FeO_x и с применением механохимической активации. Методами РФИ и дилатометрии проанализирована и доказана устойчивость тетрагональной γ -модификации BIFEVOX (Пр. гр. $I4/mmm$) при циклических изменениях парциального давления кислорода, а также при его длительном хранении на воздухе, измерениями электропроводности от парциального давления кислорода подтвержден кислородно-ионный характер его проводимости (см. рис. 1). Небольшой рост величины электропроводности в интервале от $pO_2 = 0.21$ атм. до $pO_2 = 10^{-5}$ 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 pO_2 именно в области до $pO_2 = 10^{-5}$ атм. [6 – 9]. Показано отсутствие взаимодействия с платиной при измерениях электропроводности.

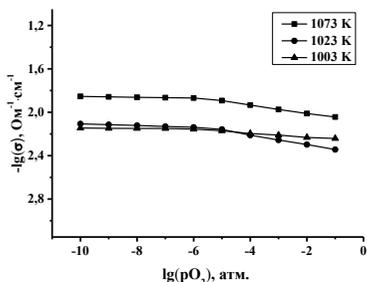


Рисунок 1 – Зависимость общей электропроводности состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе

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

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, которые имеют характерный для кубической структуры линейный характер. Фазовых переходов не наблюдается.

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

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 Bi_3NbO_7 (несоразмерная структура), а при $y = 0.2 - 0.9$ – дополнительно появляются твердые растворы на основе оксида висмута и эрбия состава Bi_3ErO_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 отсутствующих совместно фаз (см. рис. 2).

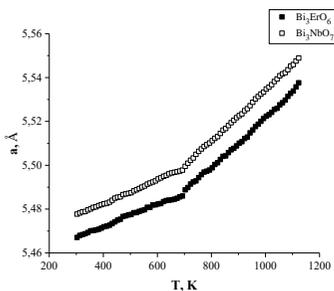


Рисунок 2 – Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для двух сосуществующих кубических фаз (твердых растворов на основе Bi_3NbO_7 и Bi_3ErO_6) для образца номинального состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$

Методом импедансной спектроскопии выполнены исследования общей электропроводности образцов, построены температурные зависимости электропроводности, которые имеют

характерный для кубической структуры линейный характер. Фазовых переходов не наблюдается.

Нанопорошки простых оксидов (железа, висмута, алюминия)

Нанопорошки простых оксидов железа, висмута, алюминия были получены методом лазерного испарения в Институте электрофизики УрО РАН. Методом РФА установлена структура образцов и определены параметры элементарной ячейки. Средний размер частиц нанопорошков находится в интервале 60-80 нм, с наличием более мелких и более крупных частиц размером до 150 нм.

Материалы BIFEVOX – оксиды висмута (Bi_2O_3 , $\text{Bi}_3\text{Nb}(\text{Er})_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_{7-\delta}$)
Система BIFEVOX - оксид висмута Bi_2O_3

Методом РФА выполнена проверка возможных взаимодействий при одностадийном отжиге брикетов композитов. На рентгенограммах присутствуют линии компонентов композита. При не очень больших содержаниях оксида висмута наблюдаются только рефлексы твердого раствора BIFEVOX, следов оксида висмута не обнаружено, следовательно, в этих случаях весь висмут встраивается в решетку твердого раствора. Например, состав $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ / 20 % Bi_2O_3 можно выразить условной формулой $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$, он кристаллизуется в моноклинной модификации (М-1), которая характеризуется наличием линий слабой интенсивности в области малых углов на дифрактограмме. Высокотемпературными рентгенографическими исследованиями на зависимостях параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) от температуры установлены перегибы, соответствующие характерным для BIMEVOX [10] фазовым переходам при нагревании: до 873 К существует моноклинная (*m*) α - модификация, до 1053 К – орторомбическая (*o*), при 1073 К – γ - тетрагональная (*t*). При охлаждении превращения идут в обратном порядке (см. рис. 3).

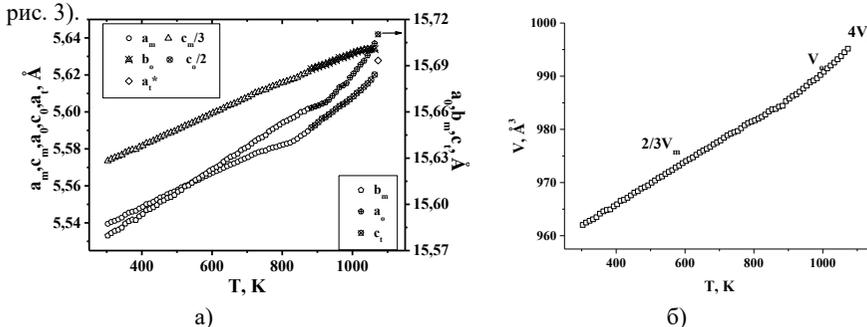


Рисунок 3 – Температурная зависимость ПЭЯ (а) и объема (б) образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ / 20 % Bi_2O_3 в температурном интервале 303 – 1073 К

Аналогичные исследования выполнены для состава $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta}$ + 50 мас. % Bi_2O_3 , в этом случае в образце присутствует оксид $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$. При этом BIFEVOX характеризуется моноклинной структурой (М-2), с несколько меньшими, чем в случае добавления 20 % Bi_2O_3 , параметрами элементарной ячейки. При нагревании фаза BIMEVOX (М-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. % Bi_2O_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 М-2, и в дальнейшем сохраняется при охлаждении. Возможность встраивания висмута из оксида в структуру BIFEVOX доказана также электронно-микроскопическими исследованиями с энергодисперсионным микроанализом. 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.

Типичные диаграммы импеданса и результаты моделирования спектра импеданса приведены на рисунке 4.

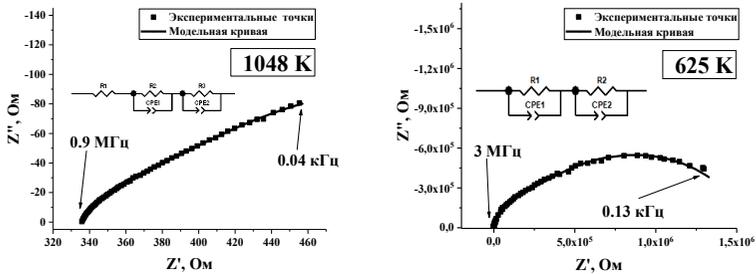


Рисунок 4 – Типичные диаграммы импеданса для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 50\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ при 1048 и 625 К

Импедансные диаграммы имеют вид, характерный для ионных проводников семейства VIMEVOX, и в основном состоят из двух сочетающихся полуокружностей. Общий вид политерм проводимости для изучаемых образцов является типичным для семейства VIMEVOX с высокотемпературным перегибом в области 750 – 900 К, соответствующим переходу из разупорядоченной γ - в упорядоченную γ' - модификацию BIFEVOX при понижении температуры, что сопровождается повышением энергии активации от 0.4 до 0.7–0.8 эВ. Зависимости проводимости от содержания оксида висмута имеют тенденцию к снижению ее величины с ростом n до 20 – 30 % Bi_2O_3 (см. рис. 5).

Уменьшение электропроводности может быть обусловлено как наличием менее проводящей фазы, так и изменением структуры BIFEVOX за счет изменения его состава, для которого наиболее проводящей является исходная тетрагональная γ - модификация. Полученная зависимость проводимости от $p\text{O}_2$ (см. рис. 6) 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.

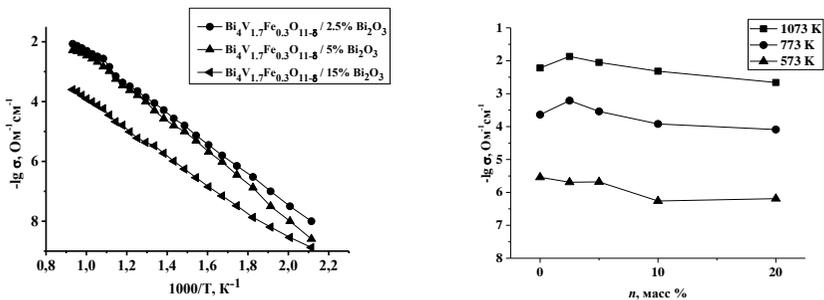


Рисунок 5 – Температурные и концентрационные зависимости электропроводности серии композитов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \% \text{Bi}_2\text{O}_3$

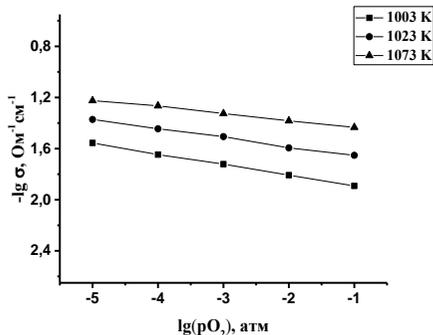


Рисунок 6 – Зависимость электропроводности твёрдого раствора состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ от парциального давления кислорода

Система BIFEVOX - ниобаты висмута $\text{Bi}_3\text{Nb}(\text{Er})_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_{7.8}$

Как показано методом РФА, в системе BIFEVOX – $n\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7.8}$ не происходит взаимодействия внутри смеси, о чем свидетельствует отсутствие новых рефлексов на дифрактограммах. Данный вывод подтверждают результаты электронной микроскопии,

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

На политемах электропроводности следует отметить характерный для BIFEVOX перегиб на зависимостях при температуре около 750 К, соответствующий его переходу из разупорядоченной γ - в упорядоченную γ' - модификацию. Как видно, ни при повышении концентрации железа в ниобате висмута (см. рис. 7), ни при повышении содержания самого ниобата одного и того же состава в композите (см. рис. 8), увеличения электропроводности материала не происходит, скорее наблюдается ее падение. Только составы с $n = 2.5\%$ и $5\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7.8}$ при $y \geq 0.4$ имеют значения проводимости немного выше, чем BIFEVOX, особенно в низкотемпературном диапазоне.

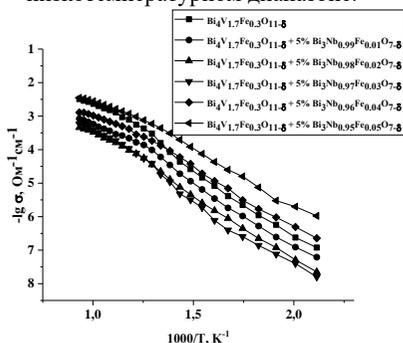


Рисунок 7 – Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / 5\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7.8}$

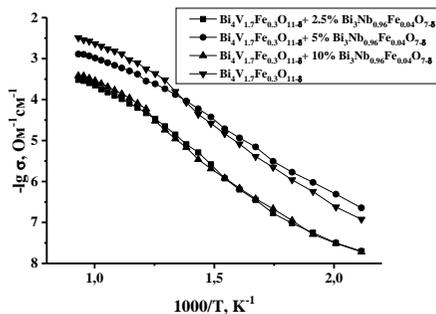


Рисунок 8 – Температурная зависимость электропроводности образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / n \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{7.8}$

В системе $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / n \text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7.8}$ для создания композита выбраны составы с максимальной проводимостью у того и другого компонента: $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8}$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7.8}$. Оценку эффективности полученного материала проводили при содержании ниобата 15 масс.%. Химического взаимодействия между компонентами не происходит, образуется их механическая смесь.

Температурная зависимость электропроводности образца 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 (см. рис. 9), что позволяет исключить эти составы из дальнейшего рассмотрения.

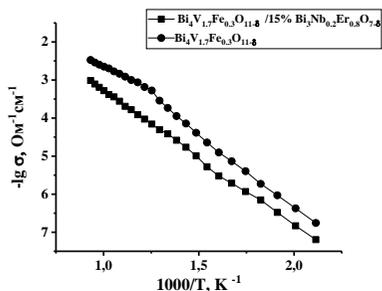


Рисунок 9 – Температурная зависимость электропроводности

$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / 15\% \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7.8}$

Система BIFEVOX - FeO_x

Методом РФА установлено отсутствие взаимодействия между компонентами композита, присутствуют рефлексы только двух индивидуальных

фаз, оксид железа находится в виде гематита Fe_2O_3 .

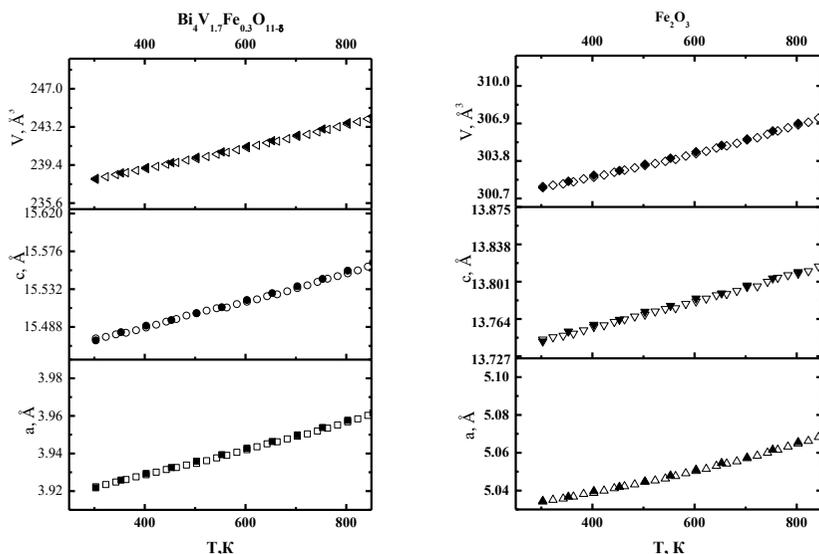


Рисунок 10 – Температурная зависимость ПЭЯ сосуществующих фаз в образце $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11.8} / 50\% \text{FeO}_x$ в температурном интервале 303 – 1073 К. Пустые символы – нагревание, заполненные – охлаждение.

Для анализа поведения композита при изменениях температуры проведены высокотемпературные рентгеновские исследования некоторых образцов в контролируемой атмосфере с постоянным давлением кислорода, равным 0.21 атм. По

результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвелда рассчитаны ПЭЯ каждого из компонентов композита в зависимости от температуры и количественное соотношение сосуществующих фаз. Пример для системы $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ приведен на рисунках 10 – 11.

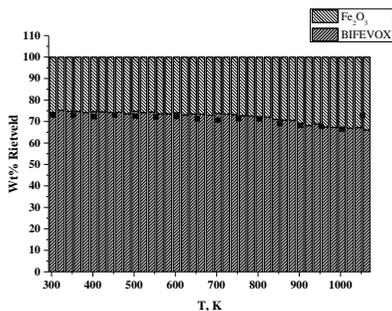


Рисунок 11 – Количественное соотношение сосуществующих фаз в образце $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_x$

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. Построенные по результатам импедансной спектроскопии температурные и концентрационные зависимости электропроводности представлены для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \text{FeO}_x$ на рисунке 12, для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / n \text{FeO}_x$ – на рисунке 13. Обращает внимание, что при больших содержаниях оксида железа 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 также возможности частичного внедрения железа из оксида железа в BIFEVOX.

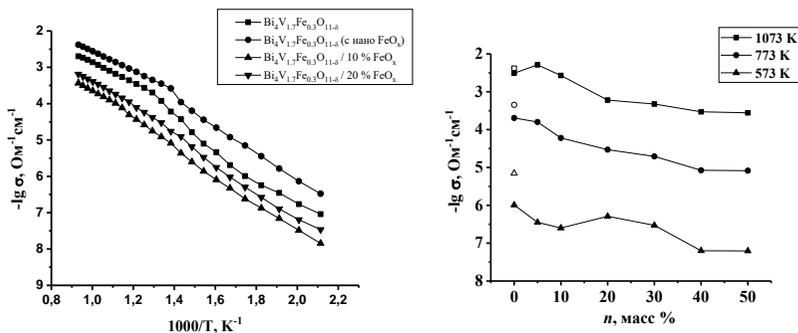


Рисунок 12 – Температурная и концентрационная зависимости электропроводности серии композитов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \text{FeO}_x$ (открытые значки относятся к $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ в ходе получения которого использовался нано- Fe_2O_3)

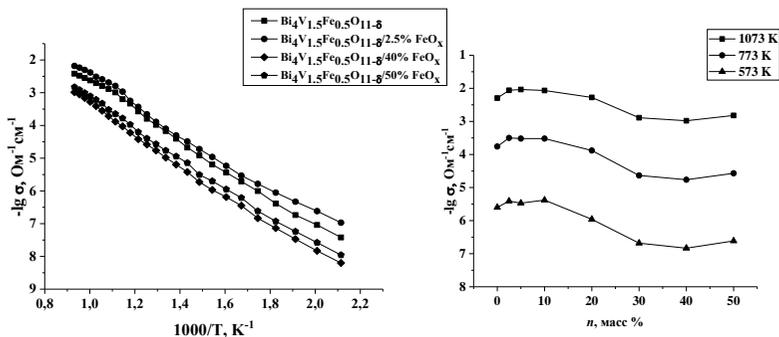


Рисунок 13 – Температурная и концентрационная зависимости электропроводности серии композитов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} / n \text{ FeO}_x$

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 σ является менее заметным.

Зависимости электропроводности от активности кислорода для $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20 \% \text{ FeO}_x$ приведены на рисунке 14. 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 проводимости.

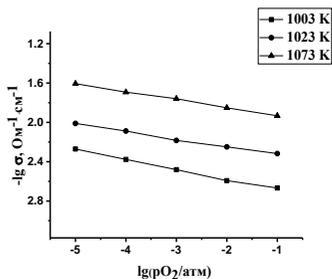


Рисунок 14 – Зависимость электропроводности композита состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / 20 \% \text{ FeO}_x$ от парциального давления кислорода

Система BIFEVOX - Al_2O_3

На всех рентгенограммах смеси BIFEVOX - Al_2O_3 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 РЭМ с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Для композитов BIFEVOX – оксид алюминия установлено, что поверхность образца пористая, состоит из зерен различной формы и размеров, контрастность определяется топографией поверхности образца. Установлено, это агрегаты наночастиц оксида алюминия не слишком равномерно распределены в композите (см. рис. 15).

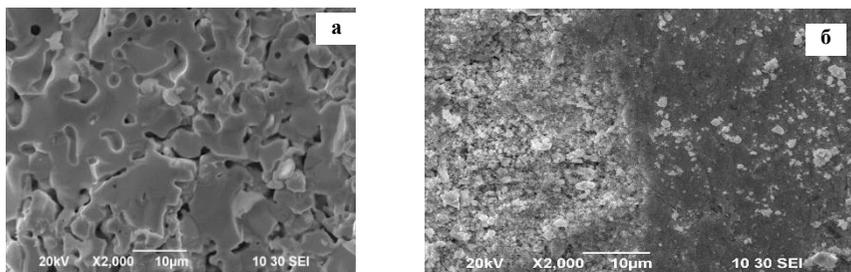


Рисунок 15 – Изображение поверхности образца BIFEVOX – оксид алюминия во вторичных электронах: а – скол образца, б – поверхность образца

Соотношение металлических атомов в $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ немного отклоняется от теоретического и составляет $\text{Bi}:\text{V}:\text{Fe} = 4:1.4(1.5):0.24(0.27)$ для поверхности и скола композита соответственно. Однако содержание атомов алюминия существенно отличается: 6.86 ат. % на поверхности и 0.40 ат. % на сколе образца. Это свидетельствует о том, что частицы оксида алюминия в большей степени агрегированы на поверхности композита и этим данные композиты отличаются от других исследованных составов. Из импедансных измерений для композитов были построены температурные зависимости проводимости. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства VIMEVOX. Однако в данном случае они не имеют линейного вида, который характерен для γ -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 γ -модификации, к орторомбической, характерной для β -модификации. Как видно из концентрационных зависимостей проводимости композитов, с ростом содержания оксида алюминия наблюдается уменьшение электропроводности (см. рис. 16). Это может определяться его малой собственной электропроводностью в данном интервале температуры, или изменением структуры и состава BIFEVOX.

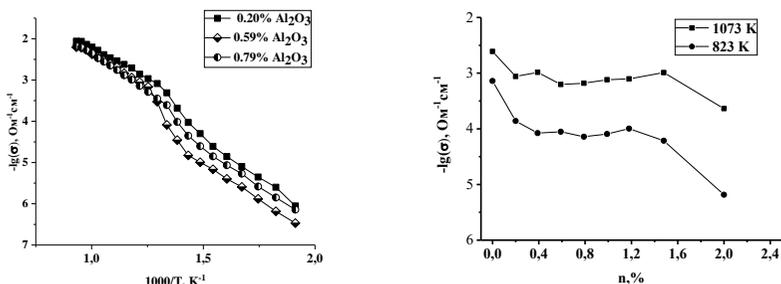


Рисунок 16 – Температурные и концентрационные зависимости электропроводности композитов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} / n \% \text{Al}_2\text{O}_3$

Система BIFEVOX - Na₂CO₃

Согласно РФА, при отжигах происходит активное взаимодействие компонентов внутри смеси с полным разрушением исходных BIFEVOX и Na₂CO₃.

Пример для состава приведен на рисунке 17.

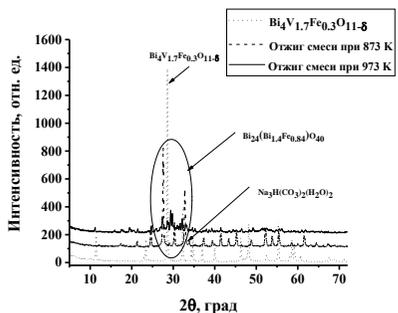
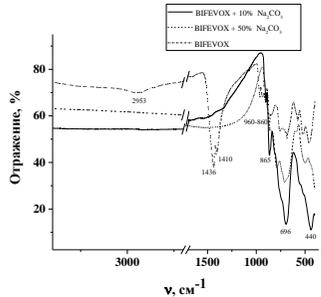


Рисунок 17 – Рентгенограмма состава BIFEVOX и композита состава Bi₄V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-δ} / 50% Na₂CO₃ после отжига при различных температурах



Методом ИК-спектроскопии установлено наличие полос, относящихся к карбонат-иону (1410-1440 и 880-860 см⁻¹) и колебаниям связи O-C-O около 960 см⁻¹ [11, 12]. С увеличением содержания карбоната натрия до 50 % появляется слабая полоса около 2950 см⁻¹, свидетельствующая о возможном наличии OH групп (см. рис. 18).

Рисунок 18 – Фрагмент ИК-спектра Bi₄Fe_{0.3}V_{1.7}O_{11-δ} с различным соотношением карбоната натрия в области 4000–400 см⁻¹

При любых содержаниях карбоната натрия нарушается характерный для BIFEVOX ход зависимости электропроводности от температуры, появляется гистерезис в цикле нагрев- охлаждение (рис 19 - а). У образцов, хранившихся некоторое время на воздухе, обнаружено резкое увеличение величины проводимости с одновременным изменением хода зависимости и появлением резкого скачка в области 573 К (рис. 19 - б), что может быть связано с поглощением воды из окружающей среды и появлением протонной составляющей проводимости. Это доказано (см. рис. 20) ростом интенсивность полос в области 3400-3600, 2950-2980 см⁻¹, относящихся к OH группам. Однако нестабильность состава таких систем не способствует их дальнейшему изучению.

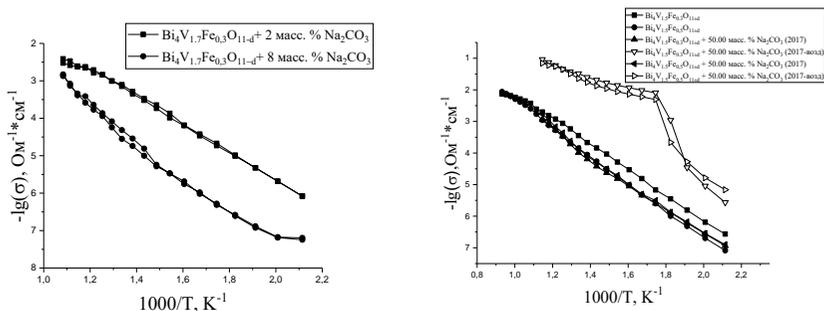


Рисунок 19 – Температурные зависимости электропроводности смесей BIFEVOX с Na₂CO₃: а) с петлей гистерезиса, б) с выдержкой в атмосфере окружающей среды

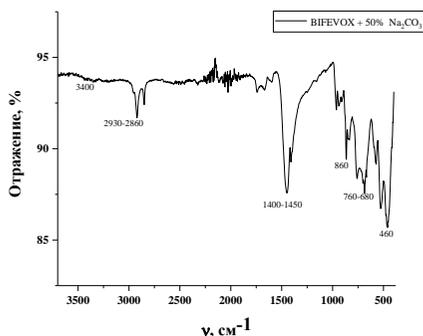


Рисунок 20 – Фрагмент ИК-спектра BIFEVOX + 50% Na_2CO_3 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ после выдержки на воздухе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено комплексное систематическое исследование модифицированных материалов на основе BIFEVOX. 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. Из дилатометрических измерений установлены значения КТР керамических образцов исследуемых составов, 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.

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 модифицированных составов в основном повторяют типичный для BIFEVOX линейный вид с небольшим изменением наклона в области $750\text{--}900\text{ К}$, что соответствует известному для BIFEVOX переходу из разупорядоченной γ - в упорядоченную γ' - 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.

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 γ -модификации, при варьировании состава газовой среды (парциального давления кислорода), температуры и длительном хранении.

2. Получены твердые растворы $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($y = 0.01\text{--}0.06$, $\Delta y = 0.01$), $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Er}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($y = 0.1\text{--}1.0$, $\Delta y = 0.1$). 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 Bi_3NbO_7 , при $y = 0.2\text{--}0.9$ – двухфазная область твердых растворов на основе Bi_3NbO_7 и Bi_3ErO_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 $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$);

- 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 FeO_x или Al_2O_3 взаимодействия между компонентами не зафиксировано;

- в серии BIFEVOX - Na_2CO_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 –наноксид висмута анализ температурных зависимостей параметров элементарных ячеек компонентов смеси выявил изменение структуры BIFEVOX с появлением дополнительных полиморфных превращений;

- в серии BIFEVOX – нано 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 смещении 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 висмутосодержащих соединений, однако наиболее интересными и перспективными для продолжения исследований выглядят составы с участием наноксида железа, а, следовательно, и других простых оксидов с полупроводниковыми свойствами.

Продолжением данной работы может являться изучение новых путей модификации сложных висмутосодержащих 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 нано-состоянии, добавление которых потенциально может существенно увеличить электропроводность смеси.

Список цитированной литературы

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. – 115543.
6. 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.
7. 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.
8. Морозова, М. В. Ультрадисперсные многокомпонентные материалы BIMEVOX: синтез, структура, свойства : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Морозова Мария Витальевна. – Екатеринбург, 2010. – 156 с.
9. 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.
10. 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.

11. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

12. 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Buyanova, E. S. BIFEVOX Composites: Manufacture and Characterisation / E. S. Buyanova, Yu. V. Emel'yanova, M. V. Morozova, A. A. Krylov, I. V. Nikolaenko // Russ. J. Inorg. Chem. – 2018. – V. 63. – I. 10. – P. 1297-1302. 0.31 п.л./0.06 п.л. (Scopus, Web of Science)

2. Emelyanova, Y. V. Bismuth Niobates $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-δ}$: Structure and Transport Properties / Y. V. Emelyanova, A. A. Krylov, A. D. Kazantseva, E. S. Buyanova, S. A. Petrova, I. V. Nikolaenko // Russ. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 64. – I. 2. – P. 151-157. 0.38 п.л./0.06 п.л. (Scopus, Web of Science)

3. Krylov, A. A. Synthesis and Transport Properties of BIFEVOX-Based Composite Materials / A. A. Krylov, Yu. V. Emelyanova, M. V. Morozova, E. S. Buyanova, S. A. Petrova, A. S. Logvinovich // Inorg. Mater. – 2019. – V. 55. – I. 12. – P. 1297-1302. 0.31 п.л./0.05 п.л. (Scopus, Web of Science)

Другие публикации:

1. Krylov, A. A. Materials based on BIFEVOX and bismuth or iron simple oxides nanopowders / A. A. Krylov, Yu. V. Emelyanova, E. S. Buyanova, M. V. Morozova, A. I. Vylkov, A. Yu. Chuykin // *Chimica Techno Acta*. – 2017. – V. 4. – I. 3. – P 202-208. 0.44 п.л./0.07 п.л.

2. Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Структурная и электрофизическая аттестация BIMEVOX, где $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Nb}$ // Тезисы Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016». Екатеринбург. 2016. С. 195-196. 0.13 п.л./0.04 п.л.

3. Мокрушина А.Г., Крылов А.А. Емельянова Ю.В. Получение и изучение свойств композитных составов на основе BIMEVOX И Na_2CO_3 // Тезисы докладов XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2017. С 247-248. 0.13 п.л./0.04 п.л.

4. Крылов А.А., Чалов О.В., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Композитные материалы на основе BIFEVOX // Тезисы докладов IV Международной молодежной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации. «ФТИ-2017». Екатеринбург. 2017. С 183-184. 0.13 п.л./0.04 п.л.

5. Мокрушина А.Г., Арапова А.Я., Агаханзаде С.Н., Чалов О.В., Крылов А.А. Получение и изучение электрофизических свойств композитных материалов на основе BIMEVOX // Материалы 55-й Международной научной студенческой конференции «МНСК-2017». Новосибирск. 2017. С. 132. 0.06 п.л./0.01 п.л.

6. Крылов А.А., Чалов О.В., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Буянова Е.С. Синтез и аттестация композитной керамики на основе замещенных ванадатов висмута // Тезисы Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Суздаль. 2017. С. 124-125. 0.13 п.л./0.04 п.л.

7. Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Синтез и исследование свойств композитных материалов на основе замещенных ванадатов висмута // Тезисы XX Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием. Нижний Новгород. 2017. С. 510. 0.06 п.л./0.02 п.л.
8. Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Получение и исследование свойств многокомпонентной керамики на основе ванадатов висмута // Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017 «Байкальская школа-конференция по химии - 2017». Иркутск. 2017. С.233-235. 0.19 п.л./0.06 п.л.
9. Чалов О.В., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Получение и аттестация композитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_7-\delta$ // Тезисы докладов XXVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2017. С 266-267. 0.13 п.л./0.04 п.л.
10. Krylov A.A., Emelyanova Yu.V., Morozova M.V., Buyanova E.S. Synthesis and transport characteristics of composite materials based on BIFEVOX // 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry. Ekaterinburg. 2018. P. 161. 0.06 п.л./0.02 п.л.
11. Арабова А.Я., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Получение и аттестация композитных материалов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$ // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2018. С 200. 0.06 п.л./0.02 п.л.
12. Krylov A.A., Emelyanova Yu.V., Morozova M.V., Buyanova E.S. BIFEVOX based composite materials: preparation and characterization // 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13). Minsk, Belarus. 2018. P. 75. 0.06 п.л./0.02 п.л.
13. Чалов О.В., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Получение и изучение электрофизических характеристик композитов на основе ванадатов висмута // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2018. С 245. 0.06 п.л./0.02 п.л.
14. Чалов О.В., Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Электрофизические характеристики композитных материалов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_7-\delta$ // Тезисы Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы». Санкт-Петербург. 2018. С. 340. 0.06 п.л./0.02 п.л.
15. Арабова А.Я., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Крылов А.А., Агаханзаде С.Н. Получение и исследование электрохимических свойств композитов на основе BIMEVOX // Тезисы Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы». Санкт-Петербург. 2018. С. 157. 0.06 п.л./0.01 п.л.
16. Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Буянова Е.С. Синтез и изучение физико-химических свойств композитной керамики на основе BIFEVOX // Тезисы Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Суздаль. 2018. С. 156-158. 0.19 п.л./0.05 п.л.
17. Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Буянова Е.С. Синтез и исследование физико-химических свойств композитов на основе BIMEVOX // Труды

14-го Международного Совещания «Фундаментальные проблемы ионки твердого тела». Черноголовка. 2018. С. 104. 0.06 п.л./0.02 п.л.

18. Chalov O.V., Krylov A.A., Emelyanova Yu.V., Morozovs M.V., Buyanova E.S. BIFEVOX-based composites: synthesis and investigation of electrophysical characteristics // Thesis of Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies, and Devices. Ekaterinburg. 2018. P. 39-40. 0.13 п.л./0.03 п.л.

19. Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Физико-химические характеристики композитных составов на основе BIMEVOX и Na_2CO_3 // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2018. С 227. 0.06 п.л./0.02 п.л.

20. Мокрушина А.Г., Крылов А.А. Емельянова Ю.В. Буянова Е.С. Композитные материалы на основе замещенных ванадатов висмута. Получение, аттестация и исследование свойств // Материалы международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск. 2019. Т. 2. С. 42-43. 0.13 п.л./0.03 п.л.

21. Мокрушина А.Г., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Композитные материалы: аттестация и получение // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2019. С 209. 0.06 п.л./0.02 п.л.

22. Чалов О.В., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Синтез и исследование электротранспортных характеристик композитов на основе ванадатов висмута // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2019. С 237. 0.06 п.л./0.02 п.л.

23. Агаханзаде С.Н., Крылов А.А., Емельянова Ю.В. Получение и аттестация композитных материалов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2019. С 168. 0.06 п.л./0.02 п.л.

24. Крылов А.А., Мокрушина А.Г., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Буянова Е.С. Получение и исследование электрохимических характеристик материалов на основе BIMEVOX // Тезисы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. 2019. Т. 2а. С. 272. 0.06 п.л./0.02 п.л.

25. Мокрушина А.Г. Крылов А.А., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Композитные материалы на основе замещенных ванадатов висмута. получение, свойства и электрофизические характеристики // Тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета: Физика. Технологии. Инновации. «ФТИ-2020». Екатеринбург. 2020. С. 805-806. 0.13 п.л./0.03 п.л.

