

УДК 544.228:544.6.018.42-16

## ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТАВОВ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y (m\% \text{Al}_2\text{O}_3)^1$

© 2023 г. А. А. Крылов<sup>а, \*</sup>, Ю. В. Емельянова<sup>а</sup>, Е. С. Буянова<sup>а</sup>, С. А. Петрова<sup>б</sup><sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия<sup>б</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: a020294@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

Исследованы структурные и электрофизические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (BIFEVOX, где  $x = 0.3, 0.5$ ) и гетерогенных смесей на его основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$  при варьировании состава материала и термодинамических параметров среды. Рассчитаны кристаллохимические параметры индивидуальных соединений. Фазовый и элементный состав образцов оценен методами РФА и растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом, для индивидуальных фаз установлено отсутствие фазовых переходов. Методом импедансной спектроскопии исследована электропроводность материалов. Композитного эффекта в изученных системах не наблюдается.

**Ключевые слова:** оксид железа, оксид алюминия, гетерогенная смесь, кристаллическая структура, электропроводность

DOI: 10.31857/S0424857023040102, EDN: AOLJKW

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире наблюдается тенденция к активному продвижению экологически безопасных технологий. Разрабатываются и внедряются различные возобновляемые источники энергии, функциональные характеристики которых позволяют уменьшить расходы и несут человеку и обществу экологическую чистоту. Одним из таких устройств выступает твердооксидный топливный элемент – ТОТЭ, который к тому же обладает существенным КПД. Однако высокие рабочие температуры накладывают жесткие требования на материалы ТОТЭ и препятствуют их быстрой коммерциализации, что вызывает постоянный интерес к разработке более низкотемпературных вариантов таких устройств. Для совершенствования твердых электролитов можно применить варьирование их состава и структуры (гомогенное допирование) и создание композитных материалов, которые называют также гетерогенно легированными материалами. Сочетание в композите полупроводниковых и ионных материалов является эффективным способом реализации достаточно высокой 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  $0.188 \text{ См см}^{-1}$  (873 К) и максимальную выходную мощность  $814 \text{ мВ см}^{-2}$  (823 К) при применении в качестве мембран в ТОТЭ [1]. 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/SrTiO<sub>3</sub> [2]. Ли с соавторами выявили, что ионная проводимость нанокколонок YSZ/SrTiO<sub>3</sub> [3] выше более чем на 2 порядка по сравнению с обычными пленками YSZ. Высказано предположение, что эти полупроводниковые системы обладают множеством транспортных путей для движения ионов кислорода, протонов, а по мнению Ли [3], 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 [4]; природ-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

ный гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), который хорошо известен как типичный электронный проводник, одновременно обладающий хорошей ионной проводимостью [5], оксид никеля [6].

Твердые растворы на основе ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ , где ванадий частично замещен на другой катион металла, образуют семейство BIMEVOX, в котором ряд составов с общей формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  принято называть BIFEVOX. В материалах BIMEVOX достигнут достаточно высокий уровень общей электропроводности ( $1 \times 10^{-2}$  См/см при 573 К и  $2 \times 10^{-3}$ – $3 \times 10^{-1}$  См/см при 873 К [7]), однако они имеют ряд недостатков, затрудняющих их практическое применение, таких как недостаточная термодинамическая и/или механическая устойчивость, наличие электронной составляющей проводимости [8, 9]. Работ, посвященных электролитным композитным материалам с участием оксида висмута и его производных, не так много [10–13]. Пример композита, состоящего из двух электролитов  $\text{BiCuVOX}/(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_2$  (GDC), описан в работе [14]. Отмечено, что при его образовании происходит уменьшение размера зерен BIMEVOX, а также увеличение механической прочности керамики до величины, сопоставимой с той, что демонстрируют материалы, используемые в качестве электролитов в ТОТЭ. Повышение проводимости и улучшение качества спекания достигнуто в композите  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  [15]. Ряд исследований посвящен системам, содержащим оксид висмута,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Ba}(\text{Ca},\text{Sr})\text{O—Fe}_2\text{O}_3$  [16]. 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) растет 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.

В настоящей работе проведено исследование образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (где  $x = 0.3, 0.5$ ) и гетерогенных составов на его основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\%$   $\text{FeO}_y$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  при варьировании состава материала и термодинамических параметров среды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (где  $x = 0.3, 0.5$ ) синтезированы по стандартной керамической технологии [17]. Нанопорошки  $\text{FeO}_y$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получали

методом лазерного испарения мишени и конденсации паров в токе рабочего газа в Институте электрофизики УрО РАН по методике [17]. Гетерогенные смеси получены механическим смешением соответствующих порошков при следующих соотношениях компонентов:  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.5$ )/(2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 и 50.0 мас. %)  $\text{FeO}_y$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ /(0.20, 0.39, 0.59, 0.79, 0.99, 1.18, 1.48, 2.00 мас. %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Порошки брикетировали на гидравлическом прессе (8 МПа) в виде таблеток диаметром 10 мм и отжигали при температуре 1073 К в течение 8 ч. Фазовый состав продуктов контролировали рентгенографически (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). Высокотемпературные исследования образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE ЦКП “Урал-М” ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1,  $\beta$ -фильтр) в камере НТК1200N. Выдержка перед съемкой на заданной температуре – 60 с, скорость нагрева и охлаждения – 0.5 К/с. Результаты экспериментов обработаны с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: EVA [18] и базы данных PDF4+ ICDD [19]. Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программе Celref [20]. Полнопрофильный анализ дифрактограмм в двухфазной области методом Ритвельда проводили с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: TOPAS [21]. Размеры частиц порошков определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Анализ микроструктуры и элементного состава брикетированных образцов выполняли с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором JED 2300. Электропроводность образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elns Z-3000 в диапазоне частот 3 МГц–1 Гц. Амплитуда внешнего переменного сигнала составляла 125 мВ в интервале температур 1073–473 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

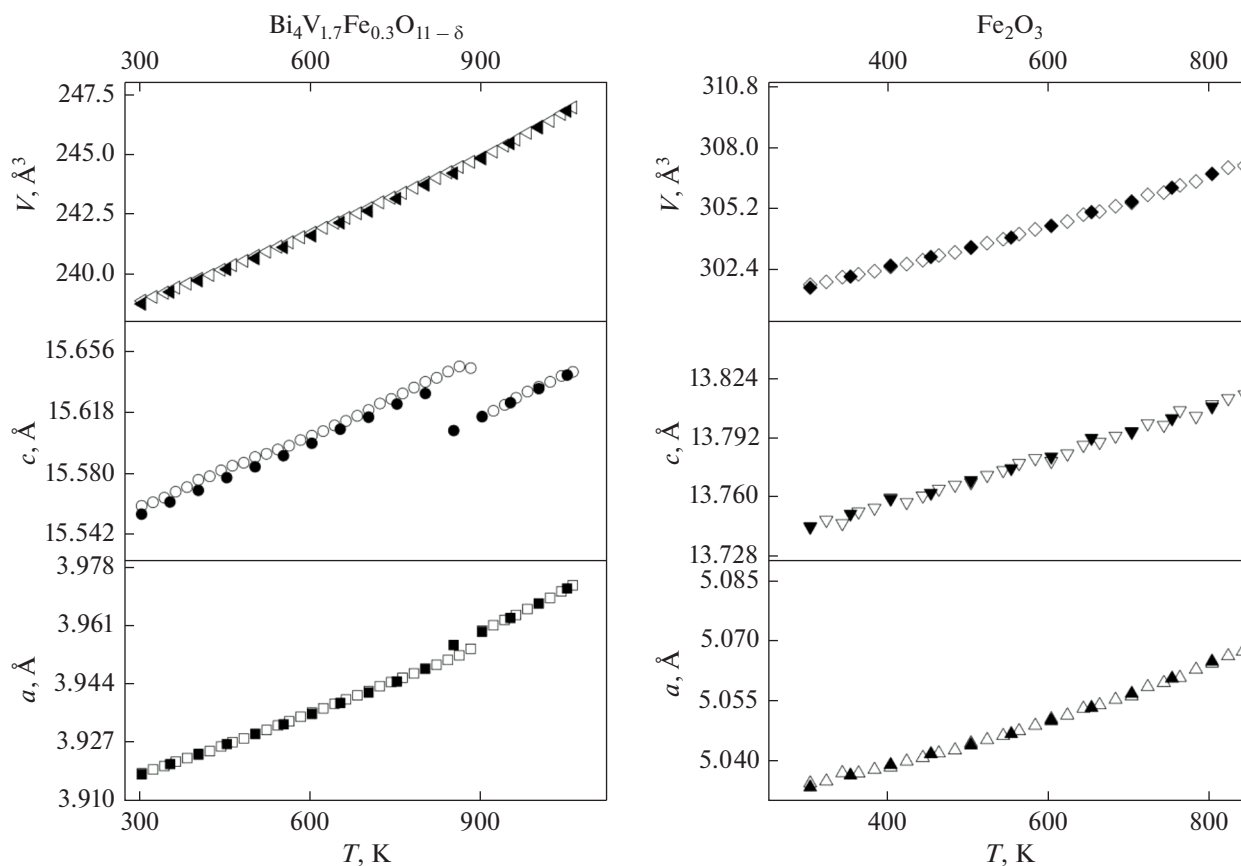
Полученные по стандартной керамической технологии образцы  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (где  $x = 0.3, 0.5$ ) однофазны и имеют структуру высокотемпературной тетрагональной  $\gamma$ -модификации (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Рассчитанные параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) для  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (где  $x = 0.3, 0.5$ ) соответствуют данным [22] и представлены в табл. 1. Средний размер частиц  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  находится в диапазоне 2–10 мкм. Нанопорошок оксида железа содержит три кристаллические фазы: магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кубическая ячейка, пр. гр.:  $Fd-3m:2$ , содержание 69%,  $a = 8.356(7)$  Å); гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ромбоэдрическая

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ 

Формула	$a \pm 0.002 \text{ \AA}$	$b \pm 0.002 \text{ \AA}$	$c \pm 0.005 \text{ \AA}$	$V \pm 0.7 \text{ \AA}^3$
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$	3.920	3.920	15.469	237.7
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$	3.915	3.915	15.557	238.4

ячейка, пр. гр.:  $R\text{-}3c$ , 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%,  $a = 5.091(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.804(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.446(7) \text{ \AA}$ ). 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 с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.878(1) \text{ \AA}$  (кубическая ячейка, пр. гр.  $Fd3m$ ). Средний размер частиц нанопорошка находится в диапазоне 60–80 нм. Методом РФА выполнена проверка возможных взаимодействий при отжиге брикетов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\%$   $\text{FeO}_y$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из рентгенограмм следует, что взаимодействия между компонентами гетерогенной смеси не происходит, присутствуют рефлексы только двух индивидуальных фаз, оксид железа находится в виде гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для анализа поведения гетерогенного состава 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 образца в зависимости от температуры и количественное соотношение сосуществующих фаз. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки сосуществующих фаз для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\%$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приведена на рис. 1. Рассчитанное соотношение фаз  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  несущественно изменяется во всем диапазоне температур и составляет 88–85 мас. % для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  и 12–15 мас. % для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при нагревании и 85–87 и 15–13 мас. %



**Рис. 1.** 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.

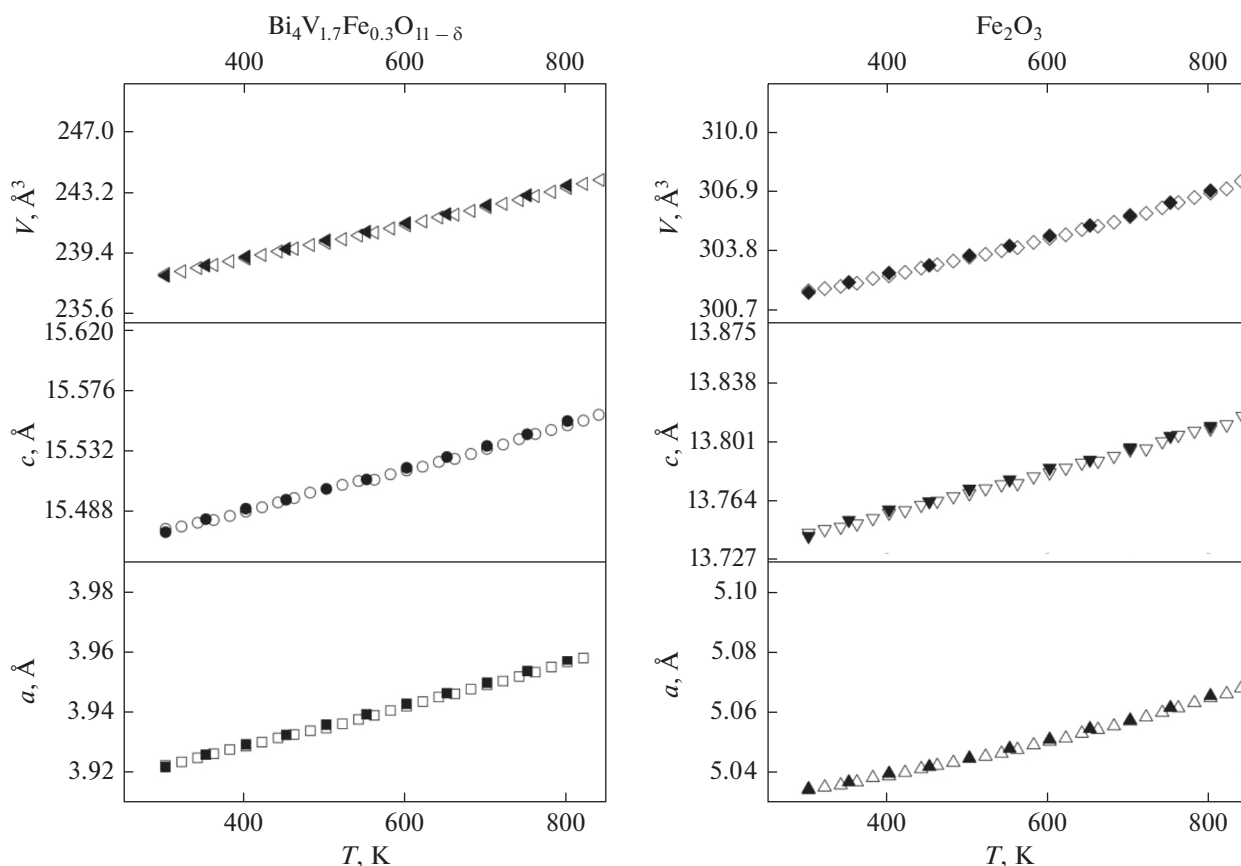


Рис. 2. Температурная зависимость ПЭЯ сосуществующих фаз в образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_y$  в температурном интервале 303–1073 К. Пустые символы – нагревание, заполненные – охлаждение.

для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при охлаждении соответственно.

Параметры элементарных ячеек составляющих компонентов гетерогенного состава на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  в зависимости от температуры 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  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$  в области 873 К свидетельствует о наличии обратимого перехода  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  модификаций BIFEVOX. Для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/50\% \text{FeO}_y$  этот переход отсутствует (рис. 2), что может говорить о частичном встраивании дополнительного железа в BIFEVOX и сдвиге области перехода  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$  в более высокотемпературную область. Для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$  зависимости параметров элементарной ячейки от температуры имеют аналогичный в системе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$  вид, что позволило нам не приводить их на отдельном рисунке. Наблюдается скачок параметров  $a$  и  $c$  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.

Методом дилатометрического анализа (рис. 3) доказано отсутствие фазовых переходов типа  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$  BIMEVOX во всем исследованном диапазоне температур, что подтверждает результаты высокотемпературного РФА, где изменение объема BIFEVOX незначительно.

Несовпадение линий нагрева и охлаждения для образцов связано со спеканием брикетов в процессе длительной выдержки при температуре 1073 К. Для некоторых гетерогенных составов ( $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{FeO}_x$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/40\% \text{FeO}_x$ ) рассчитаны величины КТР. Полученные значения находятся в диапазоне  $(13-18) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , что в среднем немного ниже, чем КТР матричного  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$   $(15-19) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , однако они соответствуют величинам КТР семейства BIMEVOX [23].

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава образцов использовали метод растровой электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Образцы пористые, состоят из зерен различных форм и размеров, контрастность определяется топографией поверхности образца,

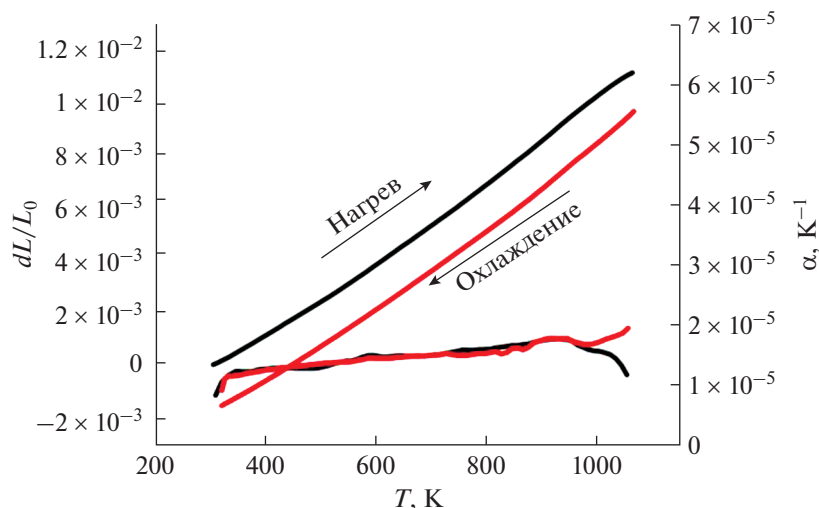


Рис. 3. Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение линейных размеров и изменение КТР образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/40\% \text{FeO}_y$ .

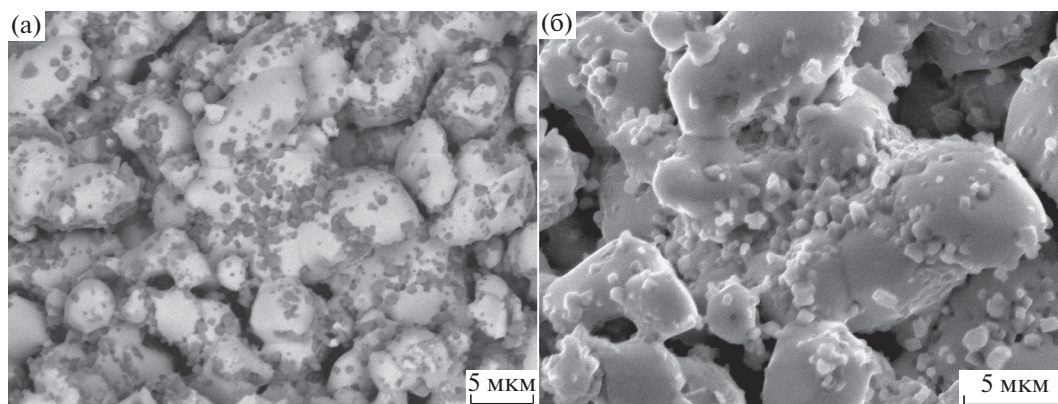


Рис. 4. Изображения скола образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{FeO}_y$ , полученные во вторичных (слева) и в отраженных (справа) электронах при различных увеличениях.

пример для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/10\% \text{FeO}_y$  приведен на рис. 4. В системе  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$  ( $n = 10$  и  $50\%$ ) хорошо различимы крупные зерна BIFEVOX и мелкие зерна оксида железа, достаточно равномерно их покрывающие. Для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $m = 0.2$  и  $1.48\%$ ) наблюдается неравномерное распределение зерен оксида алюминия, неоднородность химического состава как на поверхности, так и в объеме образца с образованием более плотной и более рыхлой части (рис. 5). Размер частиц рыхлой части составляет  $100\text{--}200$  нм, что указывает на то, что это агрегаты наночастиц оксида алюминия. Содержание атомов алюминия в образце  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/1.48\% \text{Al}_2\text{O}_3$  составляет  $6.86$  ат. % на поверхности и  $0.40$  ат. % на сколе образца при теоретическом значении  $5.26$  ат. %. Это свиде-

тельствует о том, что частицы оксида алюминия в большей степени агрегированы на поверхности образца. Расчет сделан по 12 точкам, взятым для энергодисперсионного микроанализа либо на поверхности брикета, либо на его сколе. Размер области анализа примерно  $5 \times 5$  мкм.

Общая электропроводность всех гетерогенных составов исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур  $1073\text{--}473$  К в режиме охлаждения. Импедансные диаграммы (рис. 6) для исследуемых ячеек и их изменение с температурой соответствуют наблюдаемым закономерностям для других BIMEVOX и могут быть описаны аналогичными эквивалентными схемами [23]. По результатам импедансных измерений построены температурные зависимости общей проводимости образцов, имеющие в основном



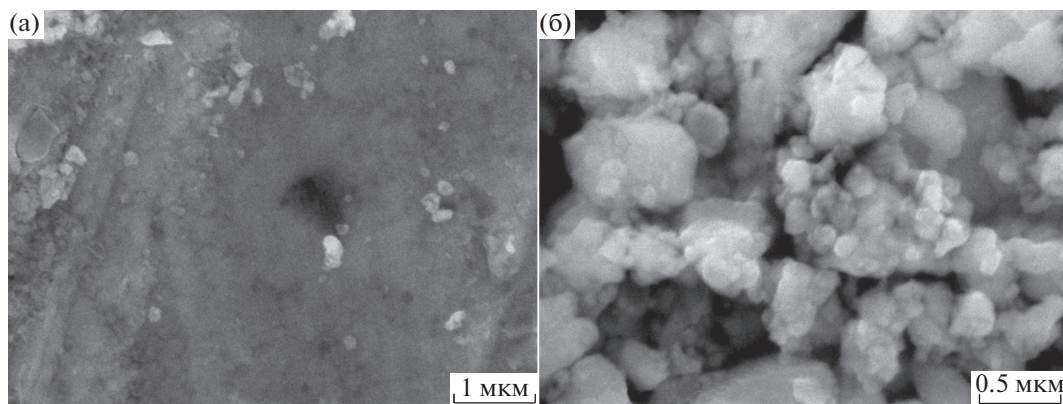


Рис. 5. Изображение поверхности образца BIFEVOX – оксид алюминия во вторичных электронах. Слева – плотная часть, справа – рыхлая часть образца.

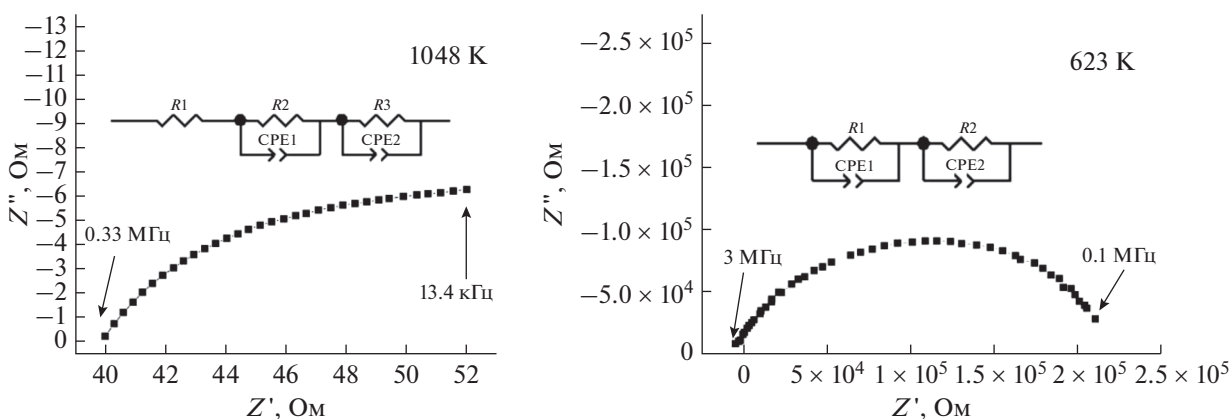


Рис. 6. Типичные импедансные диаграммы для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_x$  при различных температурах.

типичный для BIMEVOX общий вид [22] с небольшим перегибом, соответствующим переходу типа порядок–беспорядок кислородной подрешетки (переход  $\gamma'$ – $\gamma$  модификаций).

В серии  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$  при больших содержаниях оксида железа температурные зависимости проводимости сглаживаются и приобретают линейный характер (рис. 7), что подтверждает результаты высокотемпературного РФА о смещении в сторону более высоких температур, или даже исчезновении фазового перехода  $\gamma'$ – $\gamma$  BIFEVOX в этих случаях, а следовательно, и о возможности частичного встраивания железа из оксида железа в BIFEVOX. Наблюдается небольшое увеличение электропроводности гетерогенных составов по сравнению с индивидуальным BIFEVOX при росте содержания оксида железа не более 10%, однако существенного изменения не происходит.

Из литературы [24] известно, что электропроводность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  линейно возрастает с увеличением температуры от 423 К с энергией активации около 1.05 эВ. Общая проводимость гематита [25]

не очень велика и составляет 0.026 и 0.084 См/см при 673 и 873 К соответственно [26], для природного гематита, или около  $3 \times 10^{-4}$  См/см при 773 К [24] для стандартного реактива ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

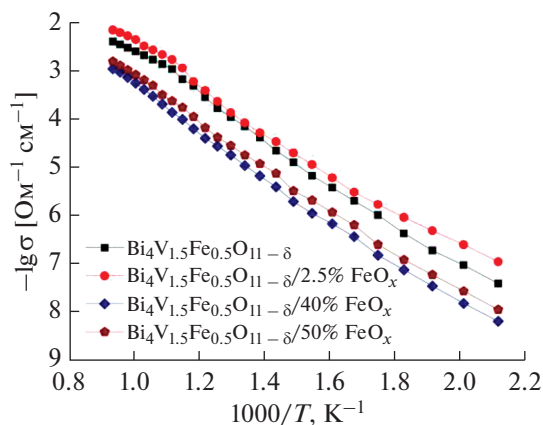


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности серии образцов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{FeO}_y$ .

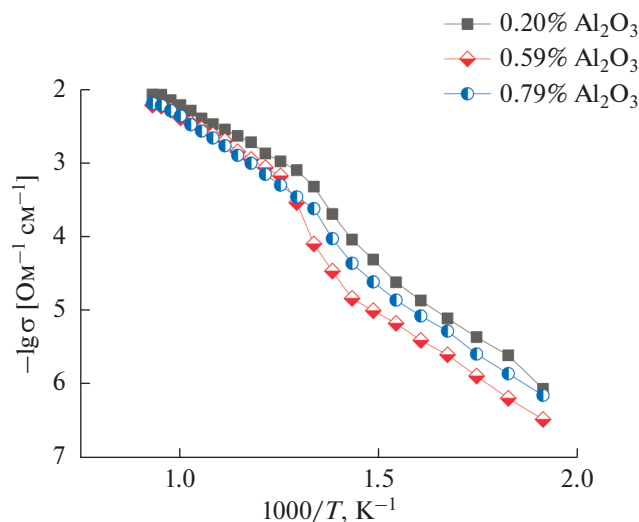


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности серии образцов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Эти величины сравнимы с проводимостью самого BIFEVOX. Как видно из рис. 7, энергия активации проводимости гетерогенных составов возрастает с увеличением содержания оксида железа, что согласуется с ее величиной для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$  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 (рис. 8).

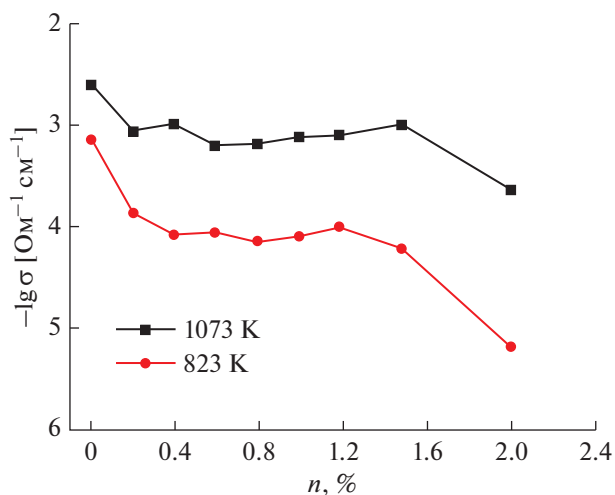


Рис. 9. Зависимость электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/n\% \text{Al}_2\text{O}_3$  от содержания оксида алюминия при температурах 1073 и 823 К.

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 [27], что твердые растворы BIALVOX при  $x < 0.2$  существуют в орторомбической модификации, которая имеет более низкую проводимость, чем тетрагональная, следовательно, существует возможность и двойного замещения ванадия железом и алюминием в данной области концентраций.

Как следует из зависимостей проводимости  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}/m\% \text{Al}_2\text{O}_3$  от содержания оксида алюминия, с ростом доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в гетерогенном составе наблюдается уменьшение электропроводности, что может определяться его малой собственной проводимостью в данном интервале температур или изменением структуры и состава BIFEVOX (рис. 9).

Измерения электропроводности при заданном парциальном давлении кислорода проведены для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$  при температурах 1003, 1023 и 1073 К с интервалом давлений от атмосферного до  $\lg(p\text{O}_2) = -5$  атм методом импедансной спектроскопии. Зависимость электропроводности для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$  от парциального давления кислорода показана на рис. 10.

Из результатов можно видеть, что тангенс угла наклона зависимостей невелик (около 1/13), что коррелирует с данными, полученными для матричного состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  [22], и в совокупности со знаком угла наклона может свидетель-

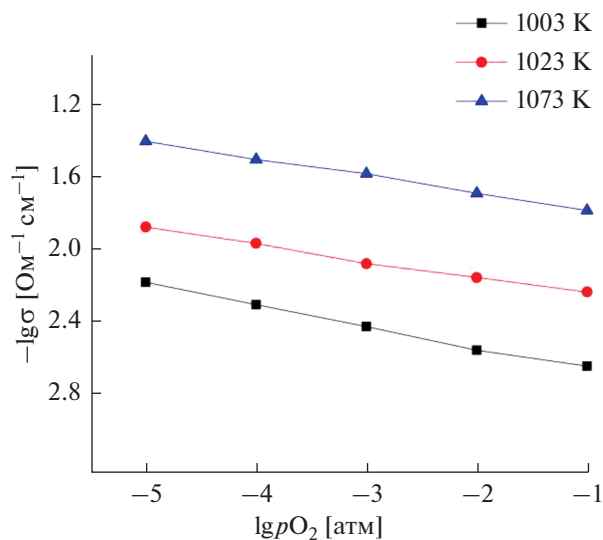


Рис. 10. Зависимость электропроводности гетерогенной смеси состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$  от парциального давления кислорода.

ствовать об увеличении числа носителей тока за счет ухода кислорода из структуры BIFEVOX при понижении его парциального давления в окружающей среде и образования дополнительных кислородных вакансий. С учетом известного факта о преобладающей кислородно-ионной проводимости оксидов семейства BIMEVOX, увеличение концентрации кислородных вакансий и слабая зависимость проводимости для гетерогенного состава от парциального давления кислорода в исследуемой области температур и давлений указывают на преимущественно ионный характер проводимости  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}/20\% \text{FeO}_y$ . Следовательно, введение наноксида железа в гетерогенную смесь не привело к существенному увеличению электронной составляющей проводимости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены составы гетерогенных материалов на основе BIFEVOX и нанопорошков оксидов железа или алюминия. Доказана структурная и термическая устойчивость выбранных составов BIFEVOX и некоторых гетерогенных смесей, находящихся в высокопроводящей  $\gamma$ -модификации, при варьировании парциального давления кислорода. Методами РФА, в том числе в высокотемпературном варианте и электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом проведен подробный анализ совместимости BIFEVOX с нанопорошком  $\text{FeO}_y$ , доказано отсутствие взаимодействия между ними. Установлено неравномерное распределение нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по объему образца. Исследована электропроводность полученных материалов в зависимости от термодинамических параметров окружающей среды (температура, парциальное давление кислорода) методом импедансной спектроскопии. Показано, что при выбранных условиях получения не удалось добиться улучшения функциональных характеристик заданных составов по сравнению с индивидуальными фазами. Полученные результаты могут служить основой для дальнейшего поиска оптимальных решений.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 4.2288.2017/ПЧ) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, B., Wang, Y., Fan, L., et al., 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, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, p. 15426.
2. Garcia-Barriocanal, J., Rivera-Calzada, A., Varela, M., et al., Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures, *Science*, 2008, vol. 321, p. 676.
3. Lee, S., Zhang, W.R., Khatkhatay, F., et al., Ionic Conductivity Increased by Two Orders of Magnitude in Micrometer-Thick Vertical Yttria-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Films, *Nano letters*, 2015, vol. 15, p. 7362.
4. Wu, Y., Dong, B., Zhang, J., et al., The synthesis of ZnO/SrTiO<sub>3</sub> composite for high efficiency photocatalytic hydrogen and electricity conversion, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12627.
5. Wu, Y., Xia, C., Zhang, W., et al., Natural Hematite for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 938.
6. Liu, L., Liu, Y., Li, L., et al., The composite electrolyte with an insulation Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and semiconductor NiO for advanced fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 12739.
7. Singh, B., Ghosh, S., Aich, S., and Roy, B., Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review, *J. Power Sources*, 2017, vol. 339, p. 103.
8. Piva, D.H., Venturini, J., Floriano, R., and Morelli, M.R., Inhibition of Order–Disorder Phase Transition and Improvements in the BICUVOX.1 Properties by Using Yttria-Stabilized Zirconia Particles, *Ceram. Int.*, 2014, vol. 41, p. 171.
9. Жуковский, В.М., Буянова, Е.С., Емельянова, Ю.В. и др. Синтез, структура и проводимость оксидной керамики BIMEVOX. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 547.
10. Paydar, M.H., Hadian, A.M., Shimanoe, K., and Yamazoe, N., Microstructure, mechanical properties and ionic conductivity of BICUVOX – ZrO<sub>2</sub> composite solid electrolytes, *J. Mater. Sci.*, 2002, vol. 37, p. 2273.
11. Lyskov, N.V., Metlin, Yu.G., Belousova, V.V., and Tretyakov, Yu.D., Transport properties of Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composites, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 166, p. 207.
12. Yongqing, Z., Yanjie, Y., Xiao, L., et al., Novel Magnetically Separable BiVO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Photocatalyst: Synthesis and Photocatalytic Performance under Visible-light Irradiation, *Mater. Res. Bull.*, 2017, vol. 89, p. 297.
13. Fedorov, S.V. and Belousov, V.V., Wetting and conductivity of BiVO<sub>4</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramic composites, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 573.
14. Sabolsky, E.M., Razmyar, S., and Sabolsky, K., Nanoceria enhancement of Bi<sub>2</sub>Cu<sub>0.1</sub>V<sub>0.9</sub>O<sub>5.35</sub> (BICUVOX) ceramic electrolytes, *Mater. Lett.*, 2012, vol. 76, p. 47.



15. Absah, H.Q.H.H., Bakar, M.S.A., Zaini, J.H., et al., 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, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 121, p. 012020.
16. Беспрозванных, Н.В., Ершов, Д.С., Синельщикова, О.Ю. Композиты на основе SrO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: синтез и электрофизические свойства. *Журн. общей химии*. 2019. Т. 89. №. 12. С. 1955.
17. Буянова, Е.С., Емельянова, Ю.В., Морозова, М.В. и др. Синтез и характеристики композитных материалов на основе BIFEVOX. *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 10. С. 1280.
18. Fox, Austin, Bruker, Eva, and Bascis, Manual, figshare, *J. Contribution*, 2015. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.1294663.v2>
19. Gates-Rector, S. and Blanton, T., The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database, *Powder Diffr.*, 2019, vol. 34, p. 352. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
20. CCP14 Homepage – Tutorials and Examples – LMGP suite for Windows by Jean Laugier and Bernard Bouchu—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>.
21. Coelho, A.A., TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++, *J. Appl. Cryst.*, 2018, vol. 51, p. 210. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
22. Буянова, Е.С., Петрова, С.А., Емельянова, Ю.В. и др. Способы получения, структурные и электро-транспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX. *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. №. 8. С.1257.
23. Morozova, M.V., Buyanova, E.S., Emelyanova, Ju.V., et al., Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: Synthesis, structure, and properties, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 153.
24. Shimpei, I., Yuhki, Y., and Mizuguchi, J., Electrical Properties of Semiconductive  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Use as the Catalyst for Decomposition of Volatile Organic Compounds, *Mater. Trans.*, 2010, vol. 51, p. 1163.
25. Liao, P. and Carter, E.A., Hole transport in pure and doped hematite, *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 112, p. 1.
26. Wu, Y., Xia, C., Zhang, W., et al., Natural Hematite for Next-Generation Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 938.
27. Kant, R., Singh, K., and Pandey, O.P., Synthesis and characterization of bismuth vanadate electrolyte material with aluminium doping for SOFC application, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 455.