

УДК 544.6.018.42-16

## ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННЫХ СУРЬМОЙ И ОЛОВОМ<sup>1</sup>

© 2021 г. А. В. Климова<sup>a, b, \*</sup>, З. А. Михайловская<sup>a</sup>, Е. С. Буянова<sup>a, b</sup>, С. А. Петрова<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химический факультет, Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: bbglyongchy@gmail.com

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 06.02.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Статья посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута, замещенного сурьмой и оловом в подрешетке молибдена. Для полученных составов были установлены области гомогенности и изучены структурные особенности. Определены параметры элементарной ячейки и объемная плотность образцов. Методом ИК-спектроскопии определены характеристические частоты связей металл-кислород. Общая электропроводность составов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 200–825°С. Построены температурные и проанализированы концентрационные зависимости проводимости.

**Ключевые слова:** молибдаты висмута, допирование, сурьма, олово, кислород-ионные проводники, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857021080053

### ВВЕДЕНИЕ

Кислород-ионные проводники являются перспективными материалами мембран кислородных датчиков, каталитических систем, газоразделительных устройств, топливных элементов. По совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, молибдаты висмута с колончатой структурой относятся к этой категории соединений.

В структуре колончатых молибдатов висмута имеются, с одной стороны, колончатые фрагменты  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ , обеспечивающие анизотропный перенос ионов кислорода, а с другой стороны, квазижидкая подрешетка, состоящая из полиэдров  $\text{MoO}_n$  и изолированных ионов висмута (рис. 1) [1–3].

При комнатной температуре  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$  кристаллизуется в триклинной симметрии, выше 310°С переходит в моноклинную модификацию, что приводит к повышению его электропроводящих характеристик. Обратный переход в триклинную модификацию сопровождается резким

снижением электропроводности. Замещение позиций висмута или молибдена в  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$  другими атомами может привести к стабилизации моноклинной модификации и оптимизации проводящих свойств. Высокая подвижность молибден-кислородной подрешетки нивелирует размерный фактор иона-заместителя, что определяет чрезвычайно разнообразие возможных допантов. Теоретически допустимо замещение висмута в колонках  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ ; замещение “изолированных” позиций висмута; замещение молибдена в молибден-кислородных полиэдрах [4–6].

Как было отмечено выше, группировка  $\text{MoO}_n$  в колончатых молибдатах висмута не связана жестко с другими структурными элементами, что позволяет ей не только совершать необходимые для ионного транспорта ротационные движения, но и допускает внедрение в структуру подобных по координации, но совершенно отличных по размерам ионов, например фосфора [7, 8]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности замещения позиций молибдена в колончатых молибдатах висмута оловом и сурьмой, которые ранее в качестве допантов не рассматривались, а сурьма, в силу своей природы (полуметалл), в принципе используется довольно редко. Для оценки воз-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, Черноголовка, 30.11–07.12.2020.

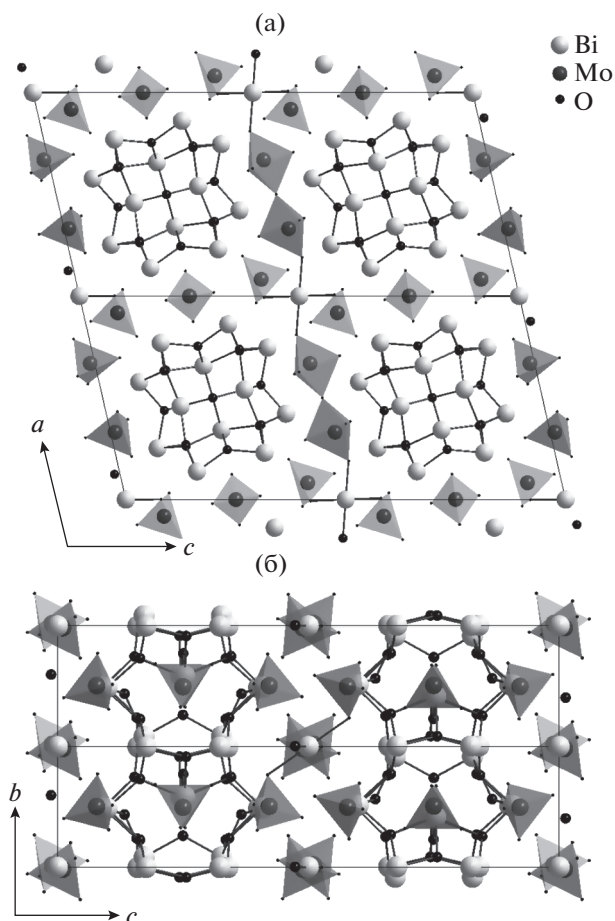


Рис. 1. Структура  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$  в проекциях на плоскость  $xoz$  (а) и  $xoy$ : (б), модель Ling [3].

можных эффектов за счет применения указанных элементов, как ионов-заместителей, рассмотрим примеры иных оксидных соединений.

При  $580^\circ\text{C}$  для молибдата лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LM) наблюдается фазовый переход первого рода [9]. Калориметрические исследования образцов показали, что введение легирующей примеси Sb в LM приводит к снижению температуры фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  с  $570$  до  $520^\circ\text{C}$  и к существенному подавлению этого перехода. В области высоких температур проводимость полученных твердых растворов также увеличивается, авторы объясняют это образованием дополнительных кислородных вакансий после введения пентавалентной сурьмы на позиции шестивалентного молибдена.

При синтезе сложных оксидов в восстановительных условиях сурьма проявляет степень окисления +3 и легко занимает позиции трехвалентных металлов с большими координационными числами (6–8), например железа или висмута. Авторами [10] был проведен синтез твердых растворов с общими формулами  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{MoO}_6$ , где  $0 \leq x \leq 2$ . Отмечена хорошая проводимость полу-

ченных соединений. При введении сурьмы в молибдаты железа происходит искажение структуры  $\text{FeMoO}_4$  и, за счет этого, модификация его каталитических характеристик: повышение селективности в процессах окисления изобутана и уменьшение скорости разрушения катализатора [11].

Возможность замещения оловом проанализирована для широкого круга самых разных по свойствам и составу оксидов. Например, аналогично системам с сурьмой, исследованы составы LM с оловом. Олово может находиться в степени окисления  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  и, следовательно, при введении в структуру может создавать дополнительные кислородные вакансии, приводящие к увеличению проводимости. Авторами [12] по стандартной твердофазной методике был синтезирован ряд соединений состава  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{9-\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ). Они обнаружили, что фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  между  $550-570^\circ\text{C}$  сдвигается в сторону более низких температур при повышении концентрации допанта. Отмечено увеличение энергии активации электропроводности с возрастанием концентрации вводимого иона, что мешает миграции ионов кислорода. Только в температурном диапазоне  $520-590^\circ\text{C}$  образцы с концентрацией Sn  $x \leq 0.05$  имеют проводимость выше, чем для LM. С увеличением концентрации допанта при температурах выше  $590^\circ\text{C}$  проводимость твердых растворов последовательно снижается.

Таким образом, введение сурьмы и олова на позиции молибдена в колончатых молибдатах висмута перспективно для возможной стабилизации полиморфных модификаций и повышения электропроводящих свойств подобных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые твердые растворы с общими формулами  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  ( $x \leq 0.7$ ,  $\Delta x = 0.1$ ),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  ( $x \leq 1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) синтезированы по стандартной керамической технологии при использовании следующих исходных оксидов:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{MoO}_3$  (ос. ч.),  $\text{SnO}_2$  (ос. ч.) и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Оксид сурьмы получен гидролизом  $\text{SbCl}_3$  (ос. ч.) в горячей подкисленной воде с последующим отмыванием и сушкой осадка. Аттестация полученного  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  проведена методами химического и рентгенофазового анализов. Исходные оксиды предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Сурьма в оксиде  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  при отжиге на воздухе выше  $683-723$  К, согласно [13], повышает степень окисления до +4...+5, что позволяет предположить ее максимальное значение в конечном продукте. Смеси тщательно гомогенизировали и прессовали в брикеты. Брикеты помещали в тигли на прослойку из порошка этого же состава (для

минимизации взаимодействия с тиглем) и подвергли отжигу в две стадии. Первая стадия – отжиг при 823 К (24 ч), затем закаливание брикета помещением его в воду комнатной температуры. Вторая стадия – отжиг при 1163 К, затем медленное охлаждение вместе с печью. Границы области гомогенности и существования структурных модификаций, структурные параметры полученных твердых растворов определены методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker AXS (ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН, детектор VANTEC,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $\theta/\theta$  геометрия) в интервале углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}125^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Частотные характеристики связей металл–кислород устанавливали методом ИК-фурье-спектроскопии путем снятия ИК-спектров отражения (спектрометр Nicolet 6700 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Smart Orbit, средняя и дальняя ИК-области).

Анализ распределения частиц порошков по размерам методом дифракции лазерного излучения был выполнен на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu (источник света – фиолетовый полупроводниковый лазер, длина волны 375 нм). Анализ микроструктуры спеченных образцов проведен с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 450 X-Max 80.

Денситометрические измерения осуществляли пикнометрически (порошок) и гидростатическим взвешиванием плотно спеченных керамических брикетов, покрытых тонким слоем гидроизолирующего лака. Пористость образцов определяли как результат соотношения полученных экспериментальных и теоретических рентгенографических плотностей.

Оценку величины общей электропроводности полученных молибдатов висмута проводили методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами и интервале температур  $200\text{--}825^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения на импедансметре Elins Z-3000 (интервал частот 3 МГц–10 Гц). Для анализа годографов импеданса был использован метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам аттестации порошков методом РФА для всех серий образцов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  ( $x \leq 0.7$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  ( $x \leq 1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$ ) граница области гомогенности твердых растворов ограничена значением  $x = 0.3$ . В случае серии  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  триклинная модифи-

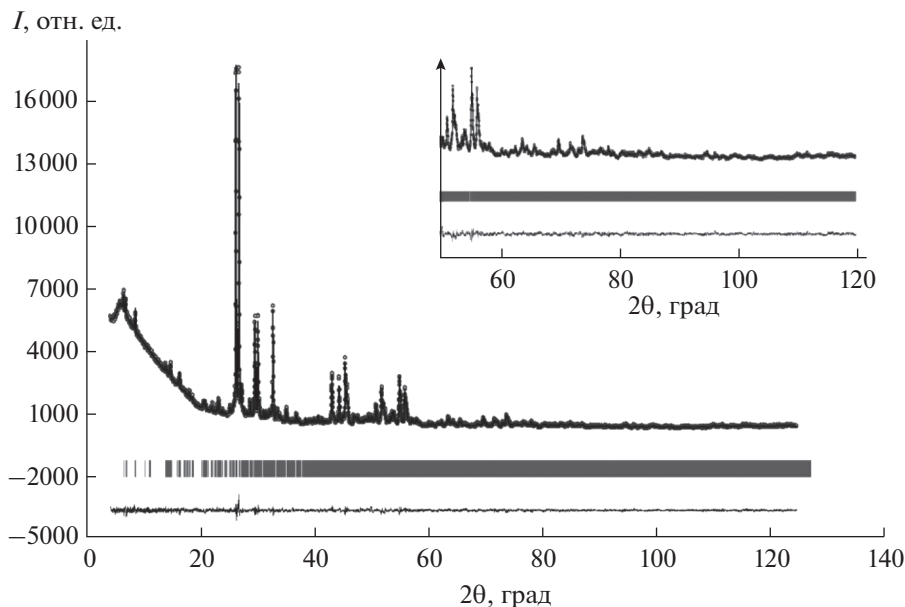
кация твердых растворов существует до  $x \leq 0.2$ , в случае  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  – до  $x \leq 0.1$  (Пр. гр.  $P-1$ ). При увеличении концентрации допанта происходит стабилизация моноклинной модификации молибдата висмута (Пр. гр.  $P2/c$ ). На рис. 2 в качестве примера приведена рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  для  $x = 0.3$ . С использованием метода Ритвельда (пакет Fullprof [14]) проведено уточнение структуры и рассчитаны параметры элементарной ячейки. В качестве стартовых были выбраны модели, описанные в работе [15].

Методом лазерного светорассеяния установлено, что размер частиц полученных порошков отвечает средним значениям для твердофазного метода синтеза и составляет для серии  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$   $0.3\text{--}50$  мкм, для серии  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$   $0.3\text{--}30$  мкм, частицы склонны к агломерации. Максимум распределения приходится на интервал  $5\text{--}12$  мкм.

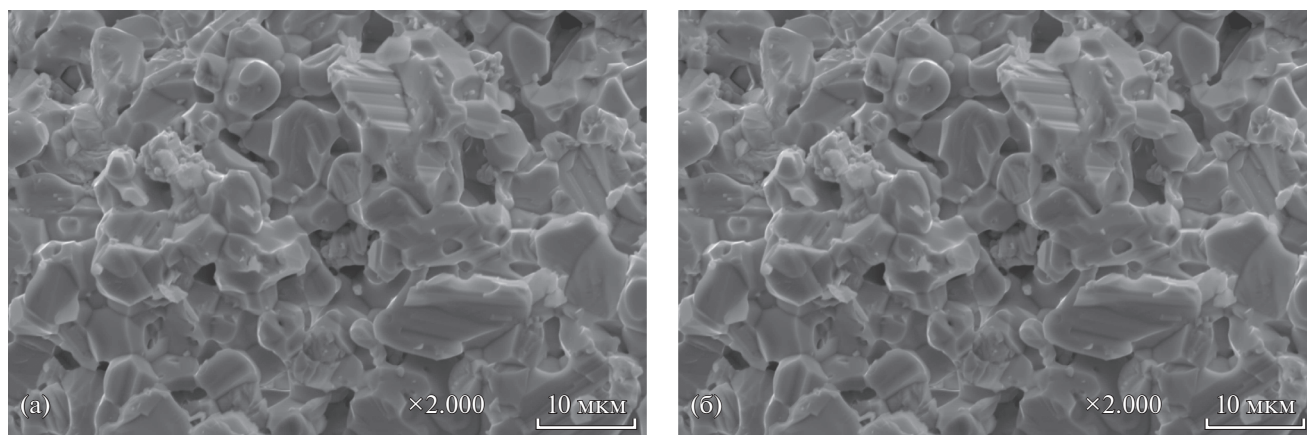
Согласно денситометрическому анализу, полученные из исследуемых порошков керамические брикеты хорошо спекаются, среднее значение общей пористости брикетов составляет от 2 до 5%.

Микроструктура и состав брикетированных образцов из области гомогенности исследованы методом электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом (ЭДА). На рис. 3 приведены микрофотографии сколов брикетов некоторых образцов, иллюстрирующие их однородность и отсутствие посторонних включений. Согласно результатам ЭДА, для спеченных брикетов характерно равномерное распределение элементов в соответствии с номинальным составом.

Как следует из табл. 1 и 2 с рассчитанными параметрами элементарной ячейки замещенных сурьмой и оловом молибдатов висмута, в рамках триклинной симметрии для всех составов наблюдается возрастание объема ячейки по сравнению с матричным соединением, что связано с замещением молибдена допантами большего ионного радиуса ( $r\text{Mo}^{6+} = 0.41 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Sb}^{3+} = 0.76 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Sb}^{5+} = 0.60 \text{ \AA}$ ,  $r\text{Sn}^{4+} = 0.55 \text{ \AA}$ ,  $KЧ = 4$ ) [17]. При этом параметр  $b$  практически не изменяется, так как жесткость элементарной ячейки в данном направлении определяется висмут-кислородными слоями, а основной вклад в увеличение объема вносит антибатное изменение параметров  $a$  и  $c$ . С ростом концентрации допанта при переходе в моноклинную модификацию происходит уменьшение объема элементарной ячейки, вероятно связанное с локальной перестройкой кислородной подрешетки, что описано в более ранних работах [15, 16]. В частности, для образцов чистого и допированного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$  было показано, что при нахождении молибдата висмута в триклинной модификации, молибден проявляет смешан-



**Рис. 2.** Рентгеновская порошковая дифрактограмма образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ ,  $x = 0.3$ . Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчетная кривая, штрихи – положение рефлексов, в нижней части – разностная кривая. На вставке представлен фрагмент в больших углах, показывающий сходимость экспериментальных и модельных кривых при малых значениях интенсивностей рефлексов ( $R_{\text{Bragg}} = 4.98$ ,  $R_{\text{F}} = 3.40$ ,  $R_{\text{exp}} = 8.56$ ,  $R_{\text{p}} = 11.3$ ,  $R_{\text{wp}} = 10.5$ ,  $\chi^2 = 1.93$ ).



**Рис. 3.** СЭМ-изображения сколов образцов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  (а) и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  (б),  $x = 0.2$ .

ную координацию по кислороду (координационные числа 4 и 5). Если сложный оксид находится в моноклинной модификации – исключительно тетраэдрическую координацию. Таким образом, при повышении симметрии элементарной ячейки в ходе допирования или повышения температуры происходит уменьшение эффективного размера полиэдра  $\text{MoO}_n$  и сжатие элементарной ячейки.

В ИК-спектрах твердых растворов (рис. 4) для составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ , как и в матричном соединении, наблюдаются характеристические

полосы, отвечающие колебаниям типичных для молибдатов висмута связей висмут – кислород, молибден – кислород [18]. Полосы поглощения в области  $560\text{--}400\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным и деформационным колебаниям связей  $\text{Bi}\text{--}\text{O}$  [19], в области  $680\text{--}900\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы, отвечающие валентным колебаниям связи  $\text{Mo}\text{--}\text{O}$ , симметричным и асимметричным колебаниям тетраэдров  $\text{MoO}_4$ . При увеличении концентрации допантов сдвига характеристических полос связи  $\text{Bi}\text{--}\text{O}$  не происходит. Колебания связи  $\text{Sn}\text{--}\text{O}$  обычно наблюдаются в диапазоне  $670\text{--}560\text{ см}^{-1}$

**Таблица 1.** Значения параметров элементарной ячейки для составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$

Sn, x	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки						
		$a \pm 0.002, \text{ \AA}$	$b \pm 0.001, \text{ \AA}$	$c \pm 0.005, \text{ \AA}$	$\alpha \pm 0.01, \text{ град}$	$\beta \pm 0.01, \text{ град}$	$\gamma \pm 0.01, \text{ град}$	$V \pm 0.01, \text{ \AA}^3$
0	P-1	11.799	5.803	24.744	89.87	102.75	89.90	1652.42
0.1	P-1	11.800	5.805	24.756	89.87	102.852	89.94	1653.27
0.2	P-1	11.786	5.805	24.780	89.95	102.892	89.93	1652.64
0.3	P2/c	11.749	5.803	24.785	90	102.84	90	1647.57

**Таблица 2.** Значения параметров элементарной ячейки для составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$

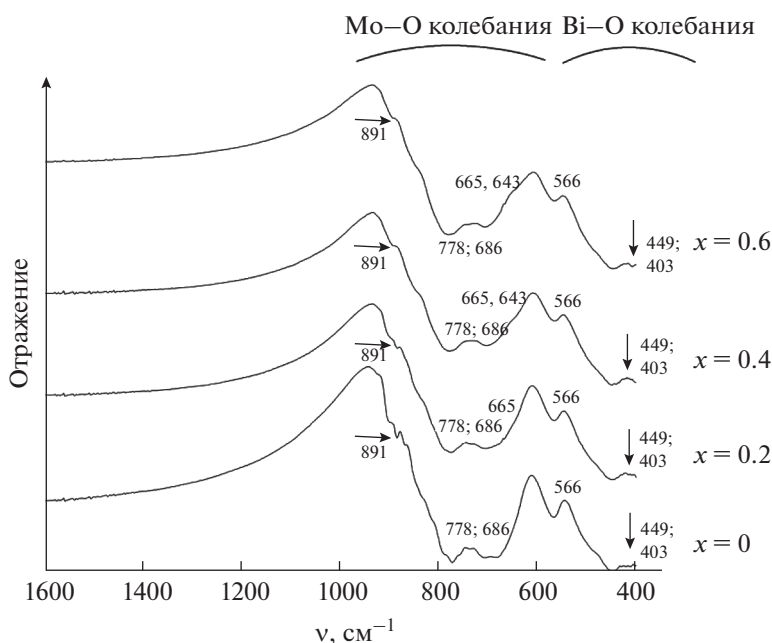
Sb, x	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки						
		$a \pm 0.002, \text{ \AA}$	$b \pm 0.001, \text{ \AA}$	$c \pm 0.005, \text{ \AA}$	$\alpha \pm 0.01, \text{ град}$	$\beta \pm 0.01, \text{ град}$	$\gamma \pm 0.01, \text{ град}$	$V \pm 0.01, \text{ \AA}^3$
0	P-1	11.799	5.803	24.744	89.87	102.75	89.90	1652.42
0.1	P-1	11.800	5.805	24.750	89.85	102.83	89.90	1653.01
0.2	P2/c	11.795	5.804	24.762	90	102.88	90	1652.50
0.3	P2/c	11.783	5.804	24.775	90	102.89	90	1651.63

[20], и в настоящей работе в ИК-спектре зафиксированы небольшие по интенсивности полосы поглощения при  $665$  и  $643 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает присутствие олова в пробах.

Аналогично для составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  теоретически в области  $900\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  могут наблюдаться полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей  $\text{Sb}\text{--}\text{O}$  [21, 22] ( $768\text{--}718 \text{ см}^{-1}$  – симметричные валентные колебания связи  $\text{Sb}\text{--}\text{O}$ , полосы в ин-

тервале  $595\text{--}508 \text{ см}^{-1}$  – ассиметричные колебания), однако из-за наложения характеристических полос, отвечающих колебаниям связей висмут – кислород, молибден – кислород отдельно колебания связи  $\text{Sb}\text{--}\text{O}$  обнаружить не удалось.

Общая электропроводность серий  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур  $825\text{--}200^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения. Характерные для всех исследуемых со-



**Рис. 4.** ИК-спектры серии  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ .

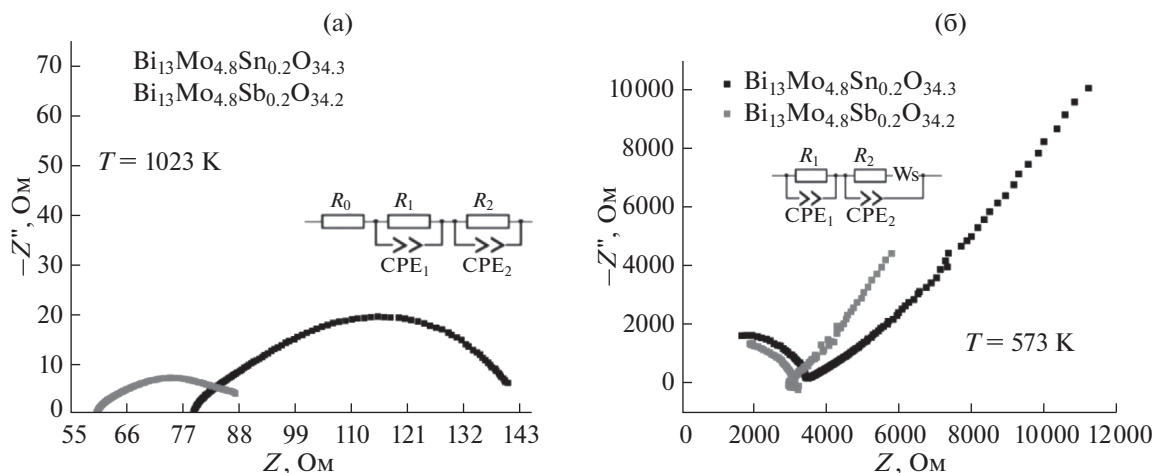


Рис. 5. Годографы импеданса составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{34.3}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_{34.2}$  при 1023 (а) и 573°С (б).

единений типичные годографы импеданса и описывающие их эквивалентные схемы приведены на рис. 5 для высокотемпературной (650–890°С) и низкотемпературной области (300–550°С).

Импедансная диаграмма при температурах выше 650°С представляет асимметричный полукруг, который может быть описан (рис. 5а) эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления  $R_0$  и двух элементов Войта  $R_1$ – $CPE_1$  и  $R_2$ – $CPE_2$ . Значение  $CPE$ – $T$  составляет величину  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Ф, что позволяет отнести параметр  $R_0$  к общему сопротивлению образца, а элементы Войта – к описанию электродного процесса [23].

В низкотемпературной области импедансная диаграмма имеет вид незавершенного (часто сложенного из двух плохо разделяемых) полукруга с “хвостом”, что позволяет предположить эквивалентную схему (рис. 5б) из двух цепочек  $R_1 + CPE_1$  и  $R_2 + CPE_2$  и элемента Варбурга  $W_s$ . Соединение  $R_1 + CPE_1$  относится к общему сопротивлению образца (емкостной параметр  $CPE_1$ – $T$  около  $10^{-11}$  Ф) и описывает малый полукруг,  $R_2 + CPE_2$  относится к электродному процессу ( $CPE_2$  составляет  $10^{-6}$  Ф). Элемент Варбурга характеризует затрудненный с понижением температуры диффузионный процесс и вносит основной вклад в сопротивление системы.

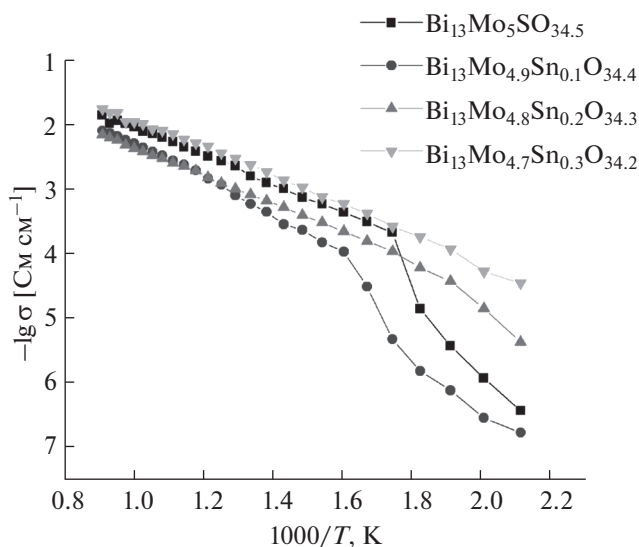


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности соединений состава  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ .

На основе кривых импеданса построены температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах, представленные на рис. 6 и 7. На температурных кривых для обеих серий образцов заметны перегибы, по всей видимости отвечающие фазовому переходу из триклинной в моноклинную модификацию с ростом температуры, причем температура перехода падает с ростом концентрации допанта от 300 до 200°С и ниже (для состава с  $x = 0.3$  в серии с оловом), что аналогично другим молибдатам [8, 15], и в целом находится в согласии с рентгеновскими исследованиями структуры образцов. Однако стоит отметить, что несмотря на стабилизацию моноклинной модификации при определенных значениях  $x$ , у некоторых составов все-таки происходят обратимые изменения в циклах нагревание-охлаждение. Например, составы  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.3$ ), согласно РФА, после синтеза находятся в моноклинной модификации, однако на зависимостях  $\lg \sigma$ – $1000/T$ , снятых в режиме охлаждения, можно заметить небольшие перегибы в области 200–240°С. Существенного влияния на

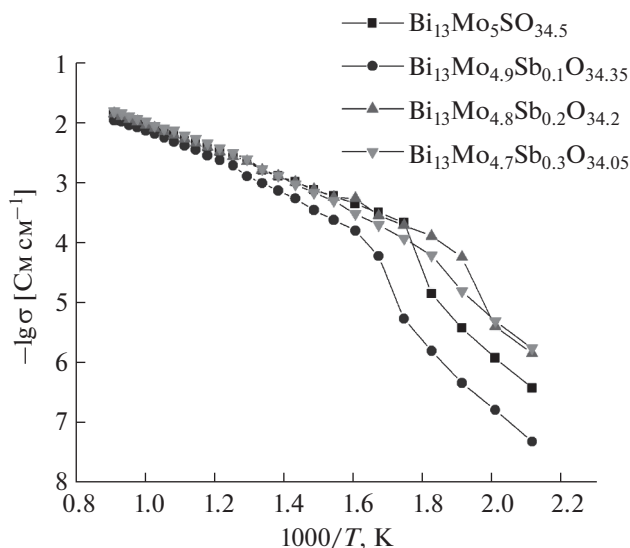


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности соединений состава  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ .

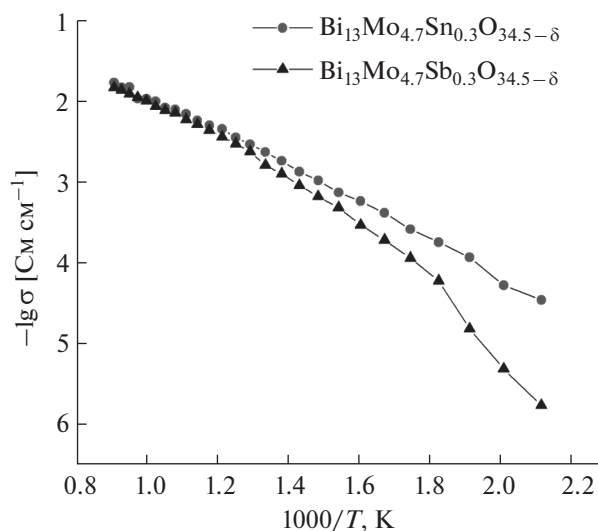


Рис. 8. Сравнение температурных зависимостей электропроводности исследуемых соединений.

величину электропроводности родоначальника серий при температурах выше  $650^\circ\text{C}$  (т.е., моноклинной модификации) введение сурьмы и олова не оказывает, величина энергии активации высокотемпературного участка зависимости  $\lg\sigma-1000/T$  практически не изменяется и находится в диапазоне  $0.42-0.48$  эВ. Этот факт также находится в согласии с литературными данными по другим молибдатам, следовательно, сложная колончатая структура исходного соединения не оказывает существенного влияния на электроперенос в подобных материалах. Гораздо более значимый разброс наблюдается в низкотемпературной части, где максимальными значениями электропроводности обладают составы, кристаллизующиеся при этих температурах в моноклинной форме.

Таблица 3. Удельная электропроводность соединений составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  при  $350$  и  $750^\circ\text{C}$

Состав	$\sigma_{350^\circ\text{C}}$ , $\text{Cm cm}^{-1}$	$\sigma_{750^\circ\text{C}}$ , $\text{Cm cm}^{-1}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$	$4.48 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-2}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{34.4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$5.98 \times 10^{-3}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{34.3}$	$2.28 \times 10^{-4}$	$4.94 \times 10^{-3}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{34.2}$	$6.06 \times 10^{-4}$	$1.79 \times 10^{-2}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{34.35}$	$1.60 \times 10^{-4}$	$8.38 \times 10^{-3}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_{34.2}$	$5.50 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-2}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_{34.05}$	$3.06 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-2}$

Значения для электропроводности твердых растворов приведены в табл. 3. Таким образом, в исследованной области температур все составы имеют величину общей электропроводности в интервале  $4.95 \times 10^{-8}-1.79 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Электропроводность  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$ , допированного Sb, будет несколько ниже во всей области температур, чем электропроводность при допировании Sn (рис. 8).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По стандартной твердофазной технологии синтезированы сложные оксиды составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  ( $y \leq 0.7$ ,  $\Delta y = 0.1$ ) и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-\delta}$  ( $y \leq 1.0$ ,  $\Delta y = 0.1$ ), определены их области гомогенности и границы существования триклинной и моноклинной модификаций. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута (группа симметрии, параметры элементарных ячеек). Проведено исследование образцов методом ИК-спектроскопии для уточнения положения атомов в структуре. Методом импедансной спектроскопии выявлены характер и особенности импедансных спектров и температурных зависимостей электропроводности исследуемых составов. Наибольшую электропроводность показывают молибдаты висмута, допированные оловом и сурьмой с концентрацией допанта  $x = 0.3$ . По совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, замещенные молибдаты висмута с колончатой структурой можно считать перспективными материалами для использования в электрохимических устройствах.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы № АААА-А19-119071090011-6 государственного задания ИГГ УрО РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Buttrey, J.D., Compositional and structural trends among the bismuth molybdates, *Top. Catalysis*, 2001, vol. 15, p. 235.
- Vannier, R.N., Mairesse, G., Abraham, F., and Nowogrocki, G.,  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{68}$  Solid Solution Type in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$  Ternary Diagram, *J. Solid State Chem.*, 1996, vol. 122, p. 394.
- Ling, C.D., Miller, W., Johnson, M.R., and Richard, D., Local Structure, Dynamics, and the Mechanisms of Oxide Ionic Conduction in  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ , *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 4607.
- Castro, A., Enjalbert, R., Baules, P., and Galy, G., Synthesis and Structural Evolution of the Solid Solution  $\text{Bi}(\text{Bi}_{12-x}\text{Te}_x\text{O}_{14})\text{Mo}_{4-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{20}$  ( $0 \leq x < 2.5$ ), *J. Solid State Chem.*, 1998, vol. 139, p. 185.
- Galy, J., Enjalbert, R., Rozier, P., and Millet, P., Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$  system, *Solid State Sci.*, 2003, vol. 5, p. 165.
- Enjalbert, R., Hasselmann, G., and Galy, J.,  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}\text{E}_{12}]_n$  Columns and Lone Pairs E in  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$ : Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$  System, *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 131, p. 236.
- Vannier, R.N., Danzé, S., Nowogrocki, G., Marielle, H., and Mairesse, G., A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$  columns, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136, p. 51.
- Михайловская, З.А., Буянова, Е.С., Петрова, С.А., Морозова, М.В., Еремина, К.С. Одномерные кислородно-ионные проводники на основе замещенных фосфором молибдатов висмута: получение и характеристики. *Журн. неорг. химии*. 2017. Т. 62. С. 1555. [Mikhaylovskaya, Z.A., Buyanova, E.S., Petrova, S.A., Morozova, M.V., and Eremina, K.S., One-dimensional oxygen-ion conductors based on phosphorus-substituted bismuth molybdates: Preparation and characterization, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, p. 1549.]
- Alekseeva, O.A., Verina, I.A., Sorokina, N.I., Kharitonova, E.P., and Voronkova, V.I., Structure and Properties of Antimony-Doped Lanthanum Molybdate  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , *Crystallogr. Rep.*, 2011, vol. 56, p. 435.
- Bégué, P., Enjalbert, R., Galy, J., and Castro, A., Single-crystal X-ray investigations of the structures of  $\gamma(\text{H})\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and its partially substituted  $\text{As}^{3+}$  and  $\text{Sb}^{3+}$  homologues, *Solid State Sci.*, 2000, vol. 2, p. 637.
- Graziani, M. and Rao, C.N.R., Advances in Catalyst Design: Proceedings of the 2nd Workshop on Catalyst Design, *Singapore: World Scientific*, 1993, vol. 2, p. 412.
- Borah, L.N. and Pandey, A., Impedance studies of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{9-\delta}$  oxide ion conductors, *Acta Metall Sin-Engl.*, 2013, vol. 26, p. 425.
- Лидин, Р.А., Молочко, В.А., Андреева, Л.Л. *Химические свойства неорганических веществ*, М.: Химия, 2000, 480 с. [Lidin, R.A., Molochko, V.A., and Andreeva, L.L., *Chemical properties of inorganic substances* (in Russian), Moscow: Khimiya, 2000, 480 p.]
- Rodriguez-Carvajal, J., Recent developments of the program FULLPROF, *CPD Newsletter*, 2001, vol. 26, p. 12.
- Mikhaylovskaya, Z.A., Petrova, S.A., Abrahams, I., Buyanova, E.S., Morozova, M.V., and Kellerman, D.G., Structure and conductivity in iron-doped  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-\delta}$ , *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 3983. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2543-1>
- Mikhaylovskaya, Z.A., Petrova, S.A., Buyanova, E.S., and Abrahams, A., High-Temperature Studies of the Structure of Complex Oxides Based on  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69-\delta}$ , *J. Struct. Chem.*, 2018, vol. 59, p. 2001.
- Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sect. A.*, 1976, vol. 32, p. 751.
- Li, H.H., Li, K.W., and Wang, H., Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of bismuth molybdate materials, *Mat. Chem. Phys.*, 2009, vol. 116, p. 134.
- Paul, T. and Ghosh, A., Structure and vibrational properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $0.05 \leq x \leq 0.4$ ) oxygen ion conductors, *J. Alloy Compd.*, 2014, vol. 613, p. 146.
- Ayeshamariam, A., Ramalingam, S., Bououdina, M., and Jayachandran, M., Preparation and characterizations of  $\text{SnO}_2$  nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations, *Spectrochim. Acta A*, 2014, vol. 118, p. 1135.
- Geng, L., Meng, C.Y., Lin, C.S., and Cheng, W.D., A new strontium antimonate<sup>III</sup>  $\text{Sr}_5\text{Sb}_{22}\text{O}_{38}$ : Synthesis, crystal structure and characterizations, *J. Solid State Chem.*, 2013, vol. 203, p. 74.
- Deng, Z., Chen, D., Tang, F., Ren, J., and Muscat, A.J., Synthesis and purple-blue emission of antimony trioxide single-crystalline nanobelts with elliptical cross section, *Nano Res.*, 2009, vol. 2, p. 151.
- Irvine, J.T.S., Sinclair, D.C., and West, A.R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Advanced Materials*, 1990, vol. 2, p. 132.