

УДК 544.228:544.6.018.42-16

## СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BIFEVOX<sup>1</sup>

© 2019 г. А. А. Крылов<sup>1, \*</sup>, Ю. В. Емельянова<sup>1</sup>, М. В. Морозова<sup>1</sup>,  
Е. С. Буянова<sup>1</sup>, С. А. Петрова<sup>2</sup>, А. С. Логвинович<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: alexey.krylov@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.12.2018 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Исследованы структурные и электрофизические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  (BIFEVOX) и композитов на его основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Bi}_2\text{O}_3$  при варьировании состава и температуры. На основе РФА рассчитаны кристаллохимические параметры индивидуальных соединений. Фазовый и элементный состав образцов оценен методами РФА и растровой электронной микроскопии, для индивидуальных фаз установлено наличие фазовых переходов. Методом импедансной спектроскопии исследована электропроводность материалов.

**Ключевые слова:** оксид висмута, композит, кристаллическая структура, электропроводность

**DOI:** 10.1134/S0002337X1912008X

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в современном материаловедении является разработка композиционных материалов с высокой ионной проводимостью. Интерес к изучению таких материалов обусловлен их потенциальным применением в топливных элементах, фотокатализе, керамических мембранных реакторах конверсии метана в синтез-газ, сепараторах особо чистого кислорода и других электрохимических устройствах. Твердые растворы на основе ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , 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 [1, 2]. В материалах BIMEVOX достигнут достаточно высокий уровень общей электропроводности, однако они имеют ряд недостатков, затрудняющих их практическое применение, таких как недостаточная термодинамическая и/или механическая устойчивость, наличие электронной составляющей проводимости. В качестве решений предлагаются варианты изменения состава и структуры образцов, в том числе в результате допирова-

ния исходной матрицы несколькими катионами одновременно; повышения плотности спекания керамики, создания композиционных материалов. С участием BIMEVOX предложены составы  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35} + 3\text{Y-TZP}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + x \text{YSZ}$  [1, 2]. В [1] показано, что при введении 26 мас. % 3Y-TZP не наблюдается переход  $\gamma'$ - $\gamma$  в тетрагональной структуре  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ , а проводимость композитного материала падает. Авторы [2] установили, что добавление некоторых простых оксидов к  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  понижает проводимость материала.

В настоящей работе продолжено исследование образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Bi}_2\text{O}_3$  при варьировании состава и термодинамических условий окружающей среды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  синтезированы по стандартной керамической технологии [3]. Нанопорошок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  получали методом лазерного испарения мишени и конденсации паров в токе рабочего газа в Институте электрофизики УрО РАН по методике [2]. Композиты получены механическим смешением соответствующих по-

<sup>1</sup> Работа была представлена на 16-й Международной конференции ИУРАС по химии высокотемпературных материалов (НТМС-XVI), 2–6 июля 2018 г., Екатеринбург, Россия.

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки присутствующих в композитах фаз после отжига при 1073 К:  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (M-1),  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (M-2) и  $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$

Фаза	$a \pm 0.0002, \text{ \AA}$	$b \pm 0.0004, \text{ \AA}$	$c \pm 0.0005, \text{ \AA}$	$\beta \pm 0.007, \text{ град}$	$V \pm 0.07, \text{ \AA}^3$
M-1	5.5383	15.5782	16.7180	90.035	1442.38
M-2	5.5366	15.5988	16.6955	90.010	1441.89
$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$	20.0078	11.5178	21.1730	111.28	4546.65

рошков при следующих соотношениях компонентов:  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + (2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 \text{ и } 50.0 \text{ мас. \%}) \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Порошки брикетировали на гидравлическом прессе в виде таблеток диаметром 10 мм и отжигали при температуре 1073 К.

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 [4] и базы данных PDF4+ ICDD [5]. Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программе Celref [6]. Полнопрофильный анализ дифрактограмм в двухфазной области методом Ритвельда проводили с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup>: TOPAS [4].

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 Elins Z-3000) в интервале температур 1073–473 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные по стандартной керамической технологии образцы  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  однофазны и имеют структуру высокотемпературной тетрагональной (T)  $\gamma$ -модификации (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Средний размер частиц  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  находится в диапазоне 0.5–10 мкм. Оксид висмута однофазен и представляет собой  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с тетрагональной структурой. Средний размер частиц нанопорошка находится в диапазоне 50–100 нм. Рассчитанные параметры элементарной ячейки

для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  и нано- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  соответствуют данным [2]. Методом РФА выполнена проверка возможных взаимодействий при одностадийном отжиге брикетов смесей  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Bi}_2\text{O}_3$  при 1073 К. На рентгенограммах образца состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 20 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$  следов оксида висмута рентгенографически не обнаружено, т.е. весь висмут встраивается в решетку твердого раствора. Полученный образец условного состава  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (M-1) является однофазным и кристаллизуется в моноклинной модификации, которая характеризуется наличием линий слабой интенсивности в области малых углов на дифрактограмме. Параметры его элементарной ячейки представлены в табл. 1. Для смеси состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 50 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$  после термообработки также следов оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  рентгенографически не обнаружено, но в образце присутствует оксид  $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ . При этом BIFEVOX характеризуется моноклинной структурой (M-2) с несколько меньшими, чем в случае добавления 20 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ).

ПЭЯ (табл. 1) и количественное соотношение сосуществующих фаз рассчитаны по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда. Содержание фаз составляет 45.7 и 54.3 мас. % для  $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$  и  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (M-2) соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается для смесей  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Bi}_2\text{O}_3$  с  $x > 20 \text{ мас. \%}$ .

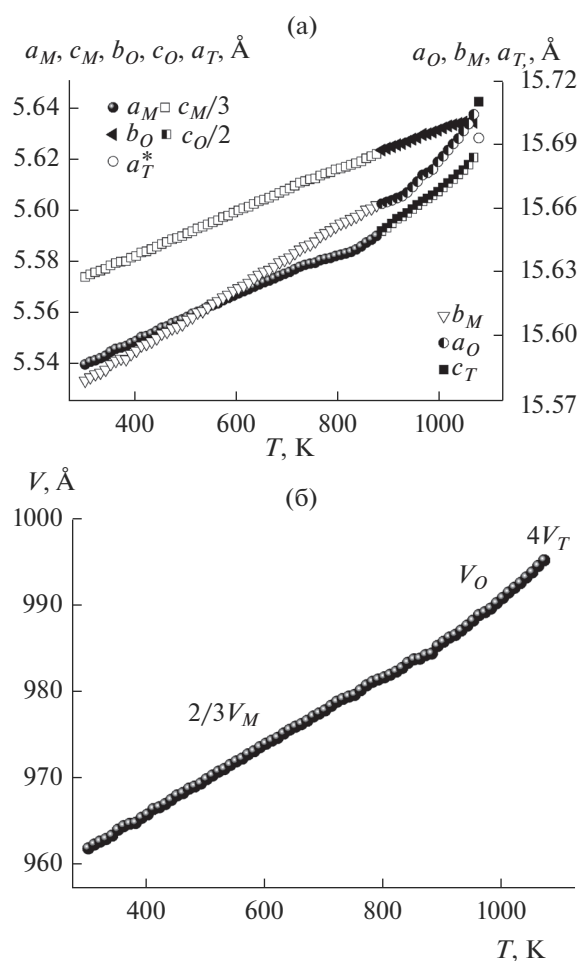
Для ряда образцов проведены высокотемпературные рентгенографические исследования в диапазоне температур 303–1073 К. Определена последовательность фазовых превращений в смеси  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 20 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$  и рассчитаны температурные зависимости ПЭЯ. Результаты представлены на рис. 1. На зависимостях наблюдаются перегибы, соответствующие характерным для BIMEVOX [7] фазовым переходам при нагревании: до 873 К существует моноклинная  $\alpha$ -модификация, до 1053 К – орторомбическая (на дифрактограмме переход в орторомбическую  $\beta$ -фазу проявляется в исчезновении некоторых слабых отражений в области малых углов), при 1073 К –  $\gamma$ -тетрагональная. При охлаждении превращения идут в обратном порядке.

Изгиб на зависимостях при 773 К связан, по видимому, с перераспределением катионов по

подрешеткам кристаллической структуры вследствие окислительно-восстановительных процессов. Об этом свидетельствуют снижение интенсивности рефлексов вплоть до полного исчезновения некоторых слабых отражений в области малых углов дифрактограммы (при сохранении моноклинной структуры) и тот факт, что ПЭЯ после эксперимента несколько отличаются от исходных значений. Рентгенограмма образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 20 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ , выдержанного после высокотемпературного эксперимента при комнатной температуре, отвечает моноклинной модификации (*M*-1), ПЭЯ представлены в табл. 2. Однако, как показано выше, непосредственно при 1073 К образец существует в тетрагональной модификации  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}(T)$  (табл. 2). Таким образом, образец  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 20 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$  фактически является твердым раствором  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$ , который существует в моноклинной модификации в широком интервале исследованных температур, и только при ее росте происходит переход из низкотемпературной  $\alpha$ -модификации через орторомбическую фазу в высокотемпературную  $\gamma$ -модификацию. При этом стабилизации  $\gamma$ -фазы не происходит, и при понижении температуры образец вновь возвращается в  $\alpha$ -модификацию.

Аналогичные исследования выполнены для смеси  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 50 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ . При нагревании фаза *VIMEVOX* (*M*-2) претерпевает те же полиморфные превращения, что и в случае состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 20 \text{ мас. \% Bi}_2\text{O}_3$ . Фаза  $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$  при нагревании сохраняет свою структуру. Однако выше 973 К на дифрактограмме появляются линии новой фазы  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ , которая выделяется, по-видимому, за счет изменения состава твердого раствора *M*-2 и в дальнейшем сохраняется при охлаждении. ПЭЯ для всех сосуществующих фаз приведены в табл. 2.

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава образцов использован метод растровой электронной микроскопии с возможностью энергодисперсионного микроанализа. Для спеченных образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + x \text{ Bi}_2\text{O}_3$



**Рис. 1.** Температурные зависимости ПЭЯ (а) и объема (б) образца  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta} + 20\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 303–1073 К (индексами *M*, *O*, *T* обозначены параметры моноклинной, орторомбической и тетрагональной модификаций соответственно; для удобства представления всех значений на одном рисунке использованы приведенные параметры:  $c_M/3$ ,  $c_O/2$ ,  $a_T^* = a\sqrt{2}$ ,  $2/3V_M$ ,  $4V_T$ ).

исследованы поверхность и скол брикетов. Образцы пористые, состоят из зерен различной формы и размеров, контрастность определяется топографией поверхности образца. Для поверхности и скола

**Таблица 2.** Параметры элементарной ячейки присутствующих в композитах фаз после циклов нагревания и охлаждения:  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (*M*-1),  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (*T*),  $\text{Bi}_{4+x}\text{V}_{1.5-x}\text{Fe}_{0.5-x}\text{O}_{11-\delta}$  (*M*-2),  $\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$ ,  $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$

Фаза	$a \pm 0.0001, \text{ \AA}$	$b \pm 0.0004, \text{ \AA}$	$c \pm 0.0005, \text{ \AA}$	$\beta \pm 0.007, \text{ град}$	$V \pm 0.07, \text{ \AA}^3$
<i>M</i> -1	5.5376	15.5736	16.7137	90.055	1441.40
<i>T</i>	3.9812	—	15.7177	—	249.12
$\text{Bi}_{46}\text{V}_8\text{O}_{89}$	20.006	11.523	21.158	111.31	4544.3
<i>M</i> -2	5.5346	15.590	16.687(1)	90.03	1439.8
$\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$	5.7379	9.9202	3.3138	—	188.63

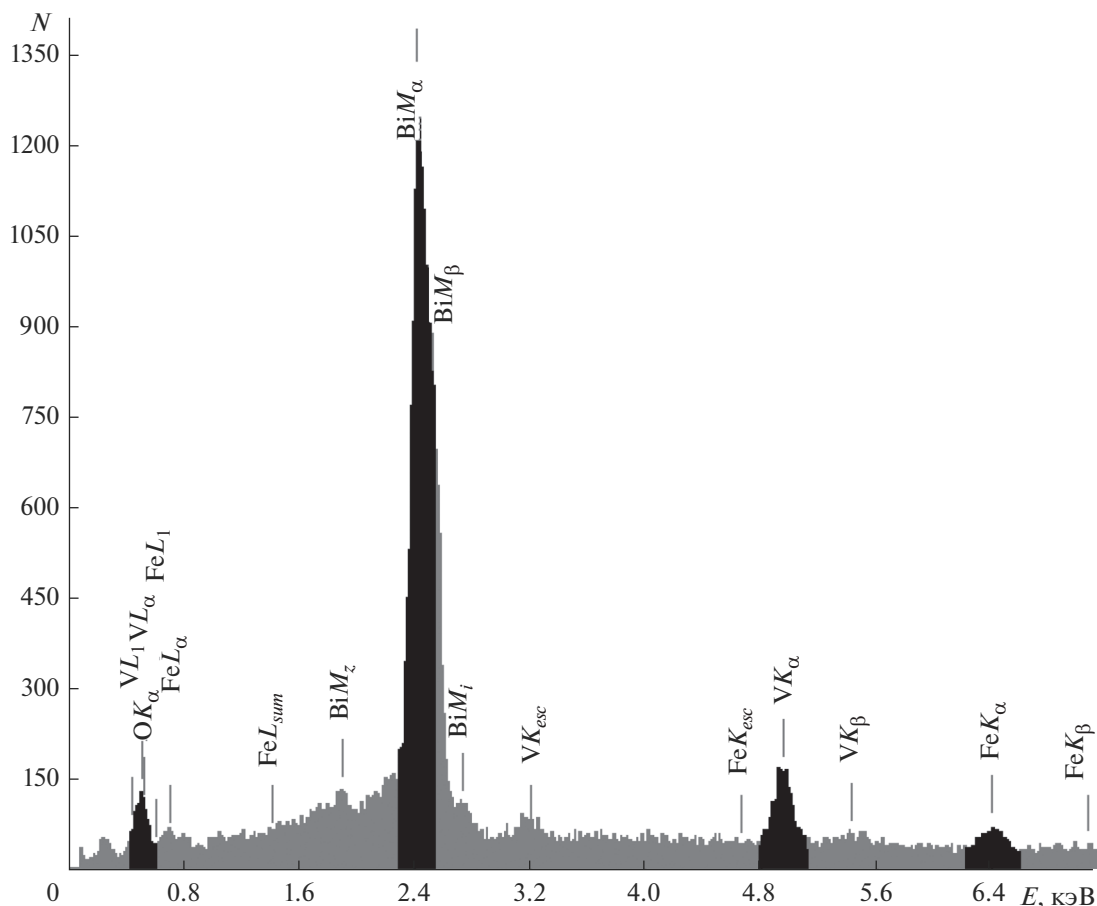


Рис. 2. Характерный вид спектра поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 10\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

образцов проведен рентгеновский микроанализ с дисперсией по энергиям, характерный вид спектра представлен на рис. 2. Линии висмута, ванадия и железа хорошо различимы, что позволило оценить соотношение элементов. Наблюдается равномерное распределение элементов по всему объему образцов при небольшом изменении их соотношения. Это подтверждает, что атомы висмута из оксида встраиваются в структуру  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{11-\delta}$ , изменяя состав твердого раствора. Например, для смеси  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 10 \text{ мол. \% } \text{Bi}_2\text{O}_3$ , согласно данным энергодисперсионного анализа, состав твердого раствора отвечает формуле  $\text{Bi}_{4.10 \pm 0.04}\text{V}_{1.43 \pm 0.02}\text{Fe}_{0.47 \pm 0.02}\text{O}_{11-\delta}$ . Это согласуется с областью гомогенности ванадата висмута  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ , равной  $0.86 \leq x \leq 1.0$ , и данными [2, 7, 8].

Электропроводность образцов на основе BIFEVOX исследована методом импедансной спектроскопии. Типичные диаграммы импеданса приведены на рис. 3. Импедансные диаграммы имеют вид, характерный для ионных проводников семейства BIMEVOX, и в основном

состоят из двух сочетающихся полуокружностей [7]. Их обработка проведена с использованием предложенных нами ранее [7] эквивалентных схем. Примеры полученных по результатам импедансных измерений политемпературной проводимости приведены на рис. 4. На них можно заметить несколько прямолинейных участков. Высокотемпературный перегиб на зависимостях в области 800–900 К соответствует известному для BIFEVOX переходу из разупорядоченной  $\gamma$ - в упорядоченную  $\gamma'$ -модификацию [7]. С ростом концентрации оксида висмута смена наклона на более низкотемпературных участках связана с полиморфными переходами  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$  BIFEVOX, который, согласно данным рентгенографии, находится при комнатной температуре в моноклинной модификации. Проводимость для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  сопоставима со значением для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ , далее наблюдается ее снижение при росте содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до 30 мас. %, затем рост. Зависимости общей электропроводности композитов от содержания оксида висмута представлены на рис. 5.

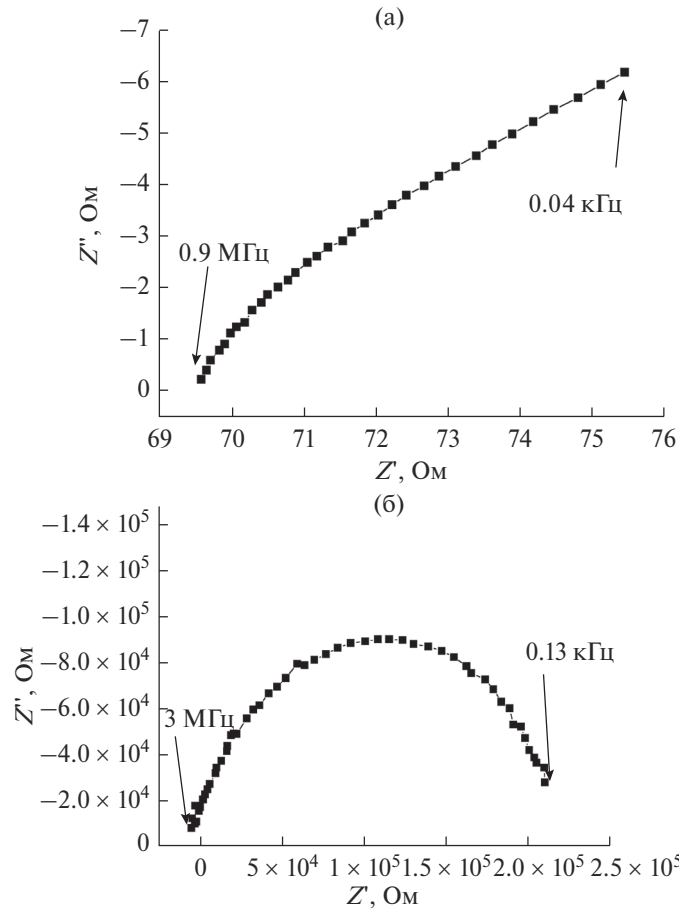


Рис. 3. Типичные диаграммы импеданса для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + 50\% \text{Bi}_2\text{O}_3$  при 1048 (а) и 625 К (б).

Аналогичную ситуацию наблюдали при исследовании серии композитов с  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  [2]. Уменьшение электропроводности может быть

обусловлено как наличием менее проводящей фазы ( $\beta$ -модификация оксида висмута) [2], так и изменением структуры VIFEVOX. Рост электропроводности композитов при больших концентрациях оксида висмута, скорее всего, обусловлен наличием примесей оксидов висмута-ванадия. По результатам измерений определены величины температурных коэффициентов электропроводности для матричных соединений  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta}$  и образцов с общей формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Все рассчитанные величины находятся в диапазоне 0.61–1.20 эВ, что соответствует значениям для ионной проводимости.

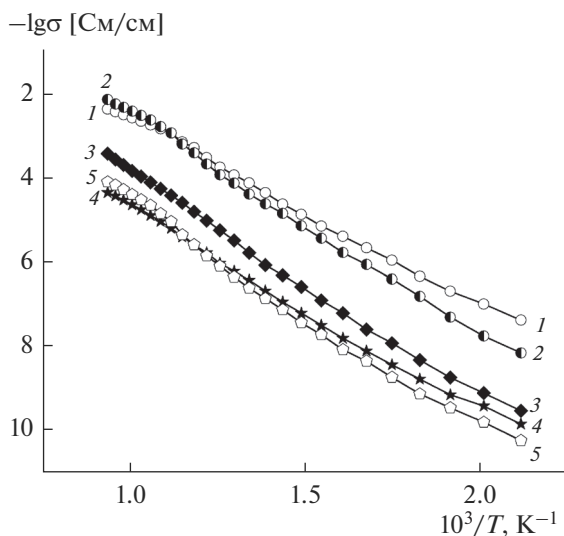


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{11-\delta} + x \text{Bi}_2\text{O}_3$ , содержащих 0 (1), 5 (2), 40 (3), 20 (4), 30 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены материалы на основе VIFEVOX и нанопорошков оксида висмута. Методами высокотемпературного РФА и электронной микроскопии показано, что при содержании до 20 мас. % оксид висмута встраивается в VIFEVOX, изменяя его структуру, свыше 20 мас. % образуются примесные фазы оксидов висмута-ванадия, изменяя состав композита.

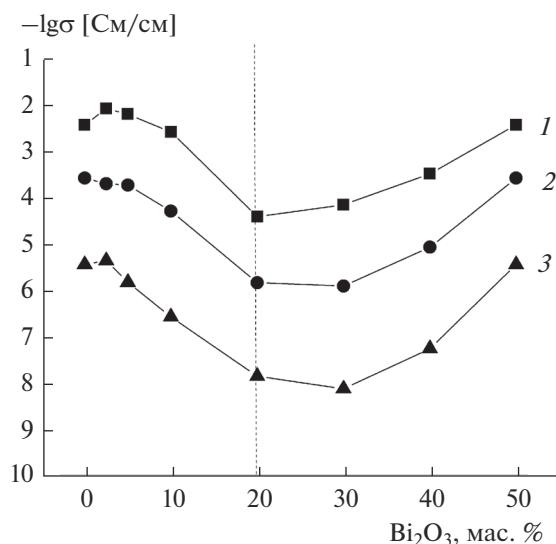


Рис. 5. Зависимости общей электропроводности образцов от содержания оксида висмута: 1 – 1073, 2 – 823, 3 – 623 К.

Методом импедансной спектроскопии исследована общая электропроводность материалов в области средних температур, построена зависимость от концентрации оксида висмута, рассчитаны электрофизические характеристики материалов. При добавлении малых количеств нанопорошка оксида висмута проводимость образцов сопоставима с величиной для индивидуальных фаз, повышение содержания оксида не приводит к положительному результату.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-53-04098), гранта БРФФИ № X17PM-073 и стипендии Президента (СП-3376.2016.1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piva R.H., Piva D.H., Venturini J., Floriano R., 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. V. 41. P. 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.055>
2. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Крылов А.А., Николаенко И.В. Синтез и характеристики композитных материалов на основе BIFEVOX // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 10. С. 1280–1285. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100042>
3. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Naumovich E.N., Marques F.M.B. Physicochemical and Transport Properties of BICUVOX-Based Ceramics // *J. Electroceram.* 2000. V. 4. № 1. P. 233–242. <https://doi.org/10.1023/A:1009988531991>
4. High-Performance Scientific Instruments and Solutions for Molecular and Materials Research, as well as for Industrial and Applied Analysis [Электронный ресурс] / Bruker AXS GmbH. – Karlsruhe, 2017. – Режим доступа: <https://www.bruker.com>.
5. ICDD Products – PDF-4+[Электронный ресурс] / JCPDS – International Centre for Diffraction Data. – Newtown Square, 2016. – Режим доступа: <http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>
6. 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>
7. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В. и др. Способы получения, структурные и электротранспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 8. С. 1257–1269.
8. Lee C.K., Sinclair D.C., West A.R. Stoichiometry and Stability of Bismuth Vanadate,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  Solid Solution // *Solid State Ionics.* 1993. V. 62. P. 193–198.