

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228+544.6.018.42-16

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВАНАДИЙ- И НИОБИЙЗАМЕЩЕННЫХ  
ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА

© 2022 г. О. С. Каймиева<sup>а, \*</sup>, И. Э. Сабирова<sup>а</sup>, Е. С. Буянова<sup>а</sup>, С. А. Петрова<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Институт естественных наук и математики, пр-т Ленина, 51, Екатеринбург, 620000 Россия

<sup>б</sup>Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, Екатеринбург, 101, 620016 Россия

\*e-mail: kaimi-olga@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Несмотря на ряд очевидных недостатков, таких как низкая химическая и механическая устойчивость, твердые электролиты на основе оксида висмута по-прежнему привлекают большое внимание исследователей благодаря высоким значениям электропроводности в интервале температур 600–800°C. Среди фазовых диаграмм с участием оксида висмута и оксидов четырех-, пяти- и шестивалентных металлов малоизученной остается фазовая диаграмма системы  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$  в области, обогащенной висмутом. Недавно открытое соединение с соотношением  $\text{Vi} : \text{W} = 5 : 1$  стимулировало поиск путей повышения стабильности вольфрамата висмута и изучение влияния гетеровалентного замещения на структуру и физико-химические свойства сложных оксидов. В настоящей работе твердофазным методом синтеза в интервале температур 600–970°C с применением закалки на конечной стадии синтеза получены соединения с общей формулой  $\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}(\text{Nb/V})_x\text{O}_{47.25-\delta}$  ( $x = 0.0\text{--}0.3$ ). Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы обладают тетрагональной структурой. При спекании образуется плотная керамика с однородным составом, коэффициент термического расширения которой составляет  $\sim(12\text{--}13) \times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ . Максимальные значения электропроводности получены для образцов с  $x = 0.1$  ( $\sigma_{750}(\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}) = 0.03 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ;  $\sigma_{750}(\text{Vi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}) = 0.013 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ).

**Ключевые слова:** синтез, электронная микроскопия, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S0044457X22090057

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известен широкий ряд соединений на основе оксида висмута, которые представляют интерес благодаря высоким значениям кислородно-ионной проводимости (для оксида висмута  $1\text{--}1.5 \text{ См см}^{-1}$  при  $730\text{--}830^\circ\text{C}$  [1–3]) и потенциальному использованию в качестве мембран электрохимических устройств [1–5] и газовых сенсоров [6–8]. Однако ряд существенных недостатков, таких как высокая реакционная способность, ограниченная температурная область существования высокопроводящей фазы и чувствительность к восстановительным условиям, приводят к необходимости поиска новых путей для их исправления. Модифицирование структуры оксида висмута за счет образования твердых растворов или новых соединений при введении различных химических элементов в его структуру призвано нивелировать отрицательные эффекты. Широко известны ниобаты, молибдаты, ванадаты и вольфраматы висмута различного состава [2]. Особый интерес вызывают вольфра-

маты висмута, так как фазовая диаграмма оксид висмута–оксид вольфрама до сих пор полностью не изучена. В работах [9, 10] получены три новых соединения:  $\text{Vi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$ ,  $\text{Vi}_{22}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$  и  $\text{Vi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$ , структура которых напрямую зависит от условий получения (температуры отжига и скорости охлаждения). Электропроводность представленных сложных оксидов ниже электропроводности  $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$  за счет снижения числа кислородных вакансий с 25 до 11% [11], однако все еще сопоставима по своим значениям с величиной для иттрий-стабилизированного диоксида циркония в среднетемпературном интервале [10]. Таким образом, данные вольфраматы висмута имеют хорошие перспективы в качестве электролитных материалов с кислородно-ионной проводимостью и представляют практический интерес для дальнейшего изучения. Известным способом увеличения числа кислородных вакансий, непосредственно определяющих значение электропроводности, является гетеровалентное замещение, приводящее к желаемым результатам [12]. В [11]

показано, что число кислородных вакансий уменьшается в ряду  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_{22}\text{Nb}_5\text{O}_{45.5} > \text{Bi}_{22}\text{W}_{2.5}\text{Nb}_{2.5}\text{O}_{46.75} > \text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$ . Авторы связали это с тем, что координационное число вольфрама в кубической структуре  $\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$  постоянно и равно 6, как показали результаты расчетов методом квазиупругого рассеяния нейтронов, в то время как у атомов висмута наблюдается различное координационное окружение между 5 и 9 со средним значением 7.4 [11]. Есть данные о положительном влиянии ниобия на стабилизацию кубической структуры перовскита [13–15] и увеличение химической стабильности сложных оксидов различного состава [16, 17]. Атомы ванадия изовалентны ниобию, а ванадат висмута  $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  со структурой слоистого перовскита, как известно, является высокопроводящей фазой [18, 19]. Разница ионных радиусов вольфрама, ниобия и ванадия ( $r(\text{W}^{6+}) = 0.60 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.64 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{V}^{5+}) = 0.68 \text{ \AA}$  [20]) не противоречит правилу Гольдшмидта. Следовательно, замещение вольфрамов висмута ниобием и ванадием с получением твердых растворов состава  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}(\text{Nb/V})_x\text{O}_{47.25-\delta}$  ( $x = 0.0\text{--}0.3$ ), определение их структуры и физико-химических свойств актуально и перспективно для создания новых электролитных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}(\text{Nb/V})_x\text{O}_{47.25-\delta}$  ( $x = 0.0\text{--}0.3$ ) получали твердофазным методом синтеза из простых оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос. ч.),  $\text{WO}_3$  (ос. ч.),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос. ч.),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос. ч.), взятых в стехиометрическом соотношении. Полученные смеси после каждой стадии синтеза перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Оксид висмута является летучим при высоких температурах. Для предотвращения его потери за счет образования промежуточных фаз отжиг порошкообразных образцов проводили поэтапно в температурном интервале  $600\text{--}750^\circ\text{C}$  через каждые  $50^\circ\text{C}$ . Далее порошки прессовали в брикеты при давлении 4 МПа и отжигали при  $850$  и  $970^\circ\text{C}$ . При температуре  $970^\circ\text{C}$  осуществляли закалку путем резкого охлаждения горячего образца в холодной деионизированной воде для стабилизации конкретного структурного типа, как это ранее было показано авторами [10]. Рентгенографическую аттестацию проводили с использованием дифрактометров ДРОН-3 (Россия) в интервале углов  $5^\circ\text{--}72^\circ$  (скорость съемки  $1 \text{ град/мин}$ ) и D8 Advance (Bruker, Германия) в интервале углов  $5^\circ\text{--}100^\circ$  со скоростью  $1.5 \text{ град/мин}$  с регистрацией позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1. Фазовый состав определяли с помощью программы Match-DEMO и картотеки PDF2. Кристаллохимические параметры рассчитывали с использованием программы Celref [21]. Для определения

наличия фазовых переходов и температур, при которых они происходят, а также для нахождения коэффициента термического расширения сложных оксидов проведен дилатометрический анализ спеченных при  $900^\circ\text{C}$  брикетов с использованием дилатометра DIL 402 C (Netzsch, Германия). Плотность спекания определяли с помощью гидростатического взвешивания (метод Архимеда) керамических брикетов, покрытых тонким слоем влагостойкого лака. Пористость образцов определяли как отношение между значениями экспериментальной и рентгеновской (теоретической) плотности. Морфологию поверхности и локальный химический состав керамики определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп EVO LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия)) с рентгеновским энергодисперсионным анализом (энергодисперсионный анализатор Inca X-Max 150 (Oxford Instruments, Великобритания)). Для определения электропроводности соединений порошки были спрессованы и спечены при  $900^\circ\text{C}$  в течение 8 ч в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм. Для улучшения контактов с платиновыми электродами торцевые поверхности таблетированных образцов шлифовали и покрывали слоем мелкодисперсной платины. Измерение сопротивления образцов проводили на двухконтактной ячейке в режиме охлаждения от  $850$  до  $300^\circ\text{C}$  на переменном токе с помощью импедансметра Z-3000 (Элинс, Россия). Результаты измерения получали в виде годографов импеданса, которые в дальнейшем обрабатывали с использованием программы ZView software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано авторами [10], с помощью закалки от температуры  $1000^\circ\text{C}$  можно стабилизировать кубическую флюоритоподобную структуру вольфрамата висмута. Однако нами обнаружено, что отжиг образцов при  $1000^\circ\text{C}$  приводит к их плавлению, поэтому конечная температура синтеза была понижена до  $970^\circ\text{C}$ . По результатам рентгенофазового анализа образцов, закаленных при этой температуре, установлено, что все составы с общей формулой  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}(\text{Nb/V})_x\text{O}_{47.25-\delta}$  ( $x = 0.0\text{--}0.3$ ) имеют тетрагональную структуру (пр. гр.  $I41$ ). Полученные дифрактограммы вольфраматов висмута представлены на рис. 1. Поксольку степень замещения ионами ниобия и ванадия мала, изменение параметров элементарной ячейки с ростом концентрации допанта незначительно, а сама зависимость носит нелинейный характер (табл. 1), что, вероятнее всего, связано с наличием в структуре полиэдров как  $\text{WO}_6$ , так и  $\text{W}_4\text{O}_{18}$  [10].

По результатам определения плотности спекания керамики, значения пористости брикетов

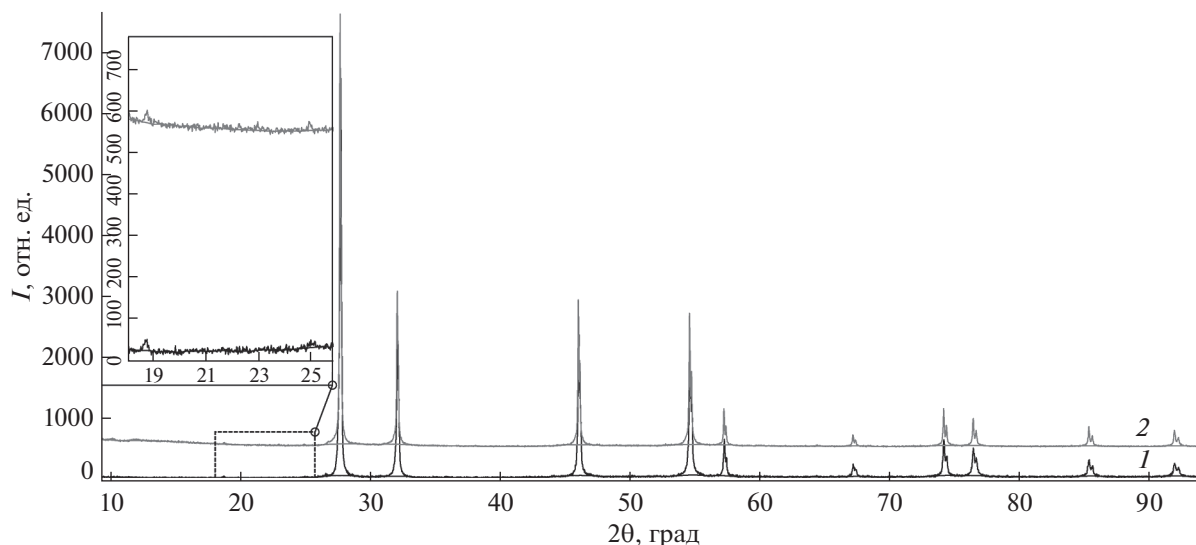


Рис. 1. Примеры дифрактограмм: 1 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 2 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ .

вольфрамовых висмута не превышают 10%, что согласуется с результатами, полученными методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Локальный химический состав исследуемых образцов, определенный с помощью рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергиям (рис. 3), соответствует заявленному номинальному составу, заложенному при синтезе, в пределах погрешности определения (2.5%). Соотношение атомов  $\text{Bi} : \text{W} = 22.5 : 4.0$  для  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ . Присутствие ванадия зафиксировать не удалось в связи с его небольшим содержанием в образце  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ .

По данным дилатометрического анализа, фазовых переходов у исследованных составов не зафиксировано (рис. 4). Рассчитанный коэффициент термического расширения для образца состава  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$  равен  $12.3 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ .

Типичные годографы импеданса исследованных вольфрамовых висмута в области высоких и низких температур представлены на рис. 5 и 6. Форма годографов импеданса образцов различного состава практически не отличается друг от друга и имеет вид искаженной полуокружности при высоких температурах (рис. 5). По мере снижения температуры появляется второй полукруг

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки вольфрамовых висмута после закалки при  $970^\circ\text{C}$

Состав	$a \pm 0.003, \text{Å}$	$c \pm 0.005, \text{Å}$	$V \pm 0.5, \text{Å}^3$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$	12.446	11.142	1725.8
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.45}\text{V}_{0.05}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.442	11.130	1722.9
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.440	11.120	1720.7
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.35}\text{V}_{0.15}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.437	11.117	1719.5
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{V}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.435	11.116	1718.9
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.25}\text{V}_{0.25}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.436	11.113	1718.6
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.2}\text{V}_{0.3}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.437	11.112	1718.6
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.45}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.438	11.134	1722.5
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.434	11.131	1720.9
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.35}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.432	11.129	1720.0
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.430	11.126	1719.0
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.429	11.124	1718.4
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.2}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{47.25-\delta}$	12.422	11.127	1717.0

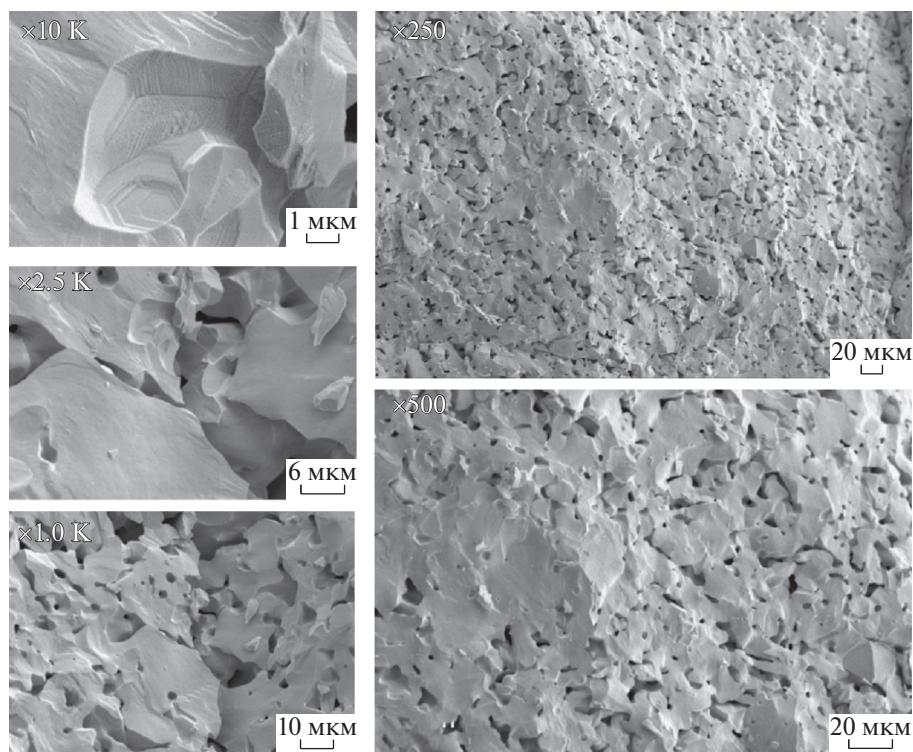


Рис. 2. Серия микроизображений скола брикета  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25} - \delta$  при различных увеличениях.

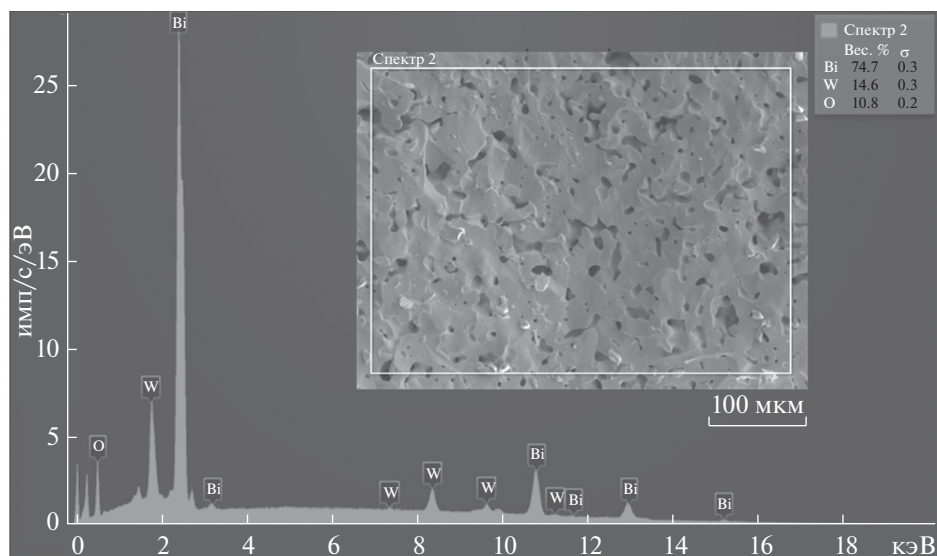


Рис. 3. Рентгеновский энергодисперсионный спектр образца  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25} - \delta$ .

большого диаметра (рис. 6). Для замещенных ванадием и ниобием образцов наблюдается значительный сдвиг годографов в сторону меньших сопротивлений, что, вероятнее всего, обусловлено ростом числа кислородных вакансий при допировании.

Вывод о природе электрохимических процессов, описываемых представленными годографами, сделан с помощью модельных расчетов импедансных спектров по построенным эквивалентным схемам, составленным из последовательно соединенного сопротивления и двух элементов

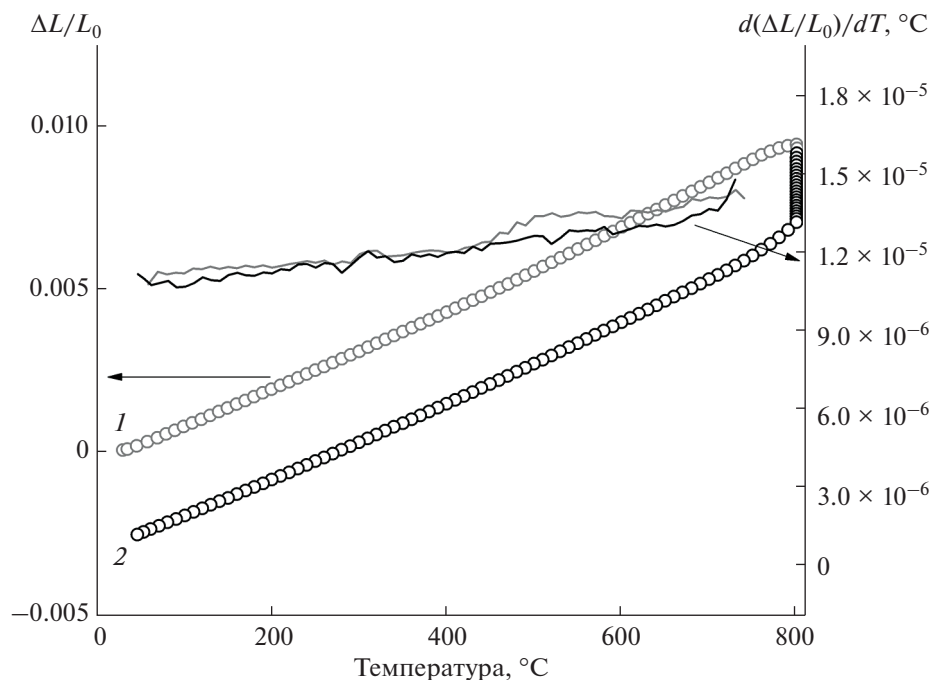


Рис. 4. Температурные зависимости линейных размеров и коэффициента термического расширения для образца состава  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$ : 1 – нагрев; 2 – охлаждение.

Войта (сопротивление  $R$  и элемент постоянной фазы  $\text{CPE}$ , сопряженные параллельно друг с другом) при высоких и средних температурах (от 450 до 850°C) и двух последовательно соединенных элементов Войта для низких температурных интервалов (от 300 до 425°C). Исходя из полученных величин емкостной составляющей  $\text{CPE}$  при высоких температурах, можно соотнести  $\text{CPE1}$  ( $10^{-6}$  Ф)

и  $\text{CPE2}$  ( $10^{-7}$  Ф) с процессами, протекающими на границе электрод–электролит и внутри электродов [22], и заключить, что за общее сопротивление образца отвечает сопротивление  $R1$ . В низкотемпературной области годографы вольфрамов висмута описываются с помощью эквивалентных схем, состоящих из последовательно сопряженных элементов Войта (рис. 6). При этом емкостные характеристики  $\text{CPE1-T}$  и  $\text{CPE2-T}$  соответственно равны

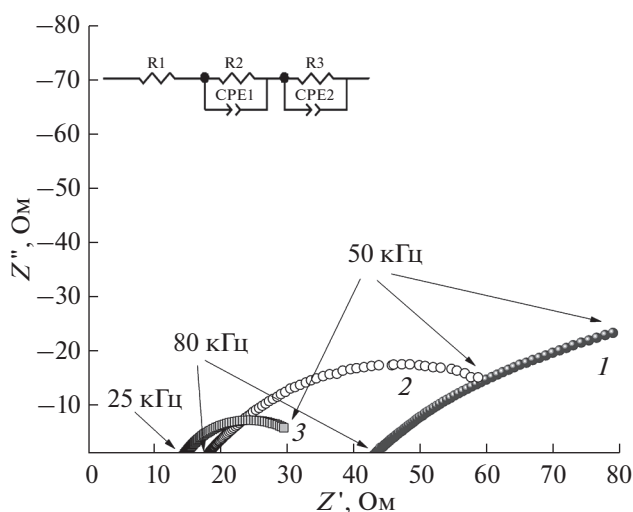


Рис. 5. Годографы импеданса замещенных вольфрамов висмута при 800°C: 1 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$ ; 2 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 3 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ .

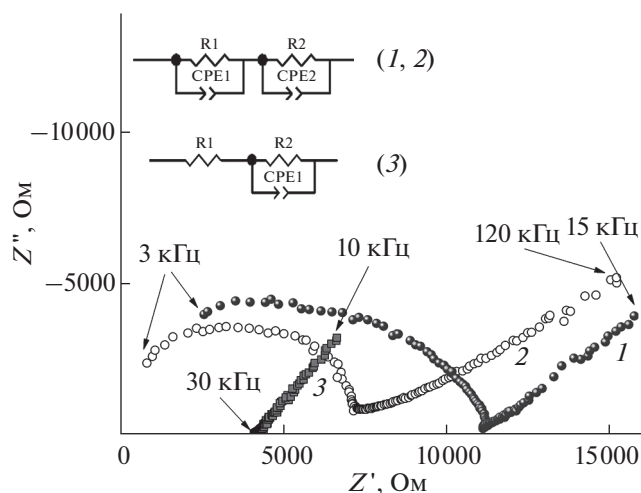
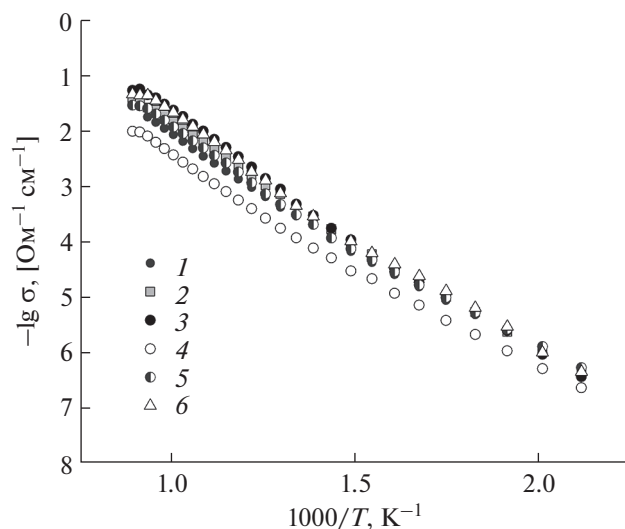
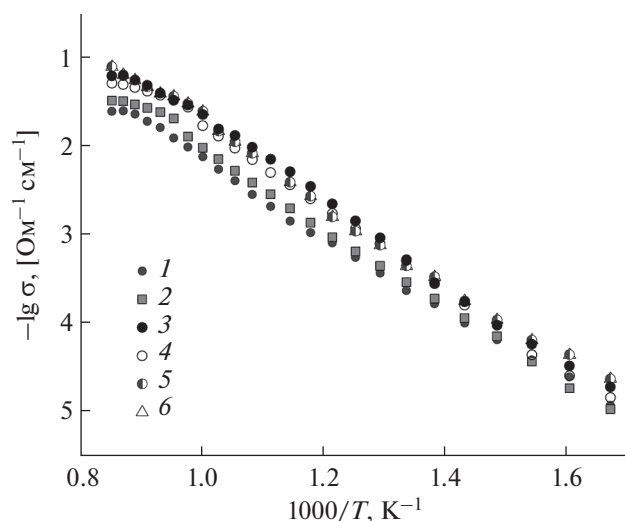


Рис. 6. Годографы импеданса замещенных вольфрамов висмута при 400°C: 1 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$ ; 2 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 3 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ .



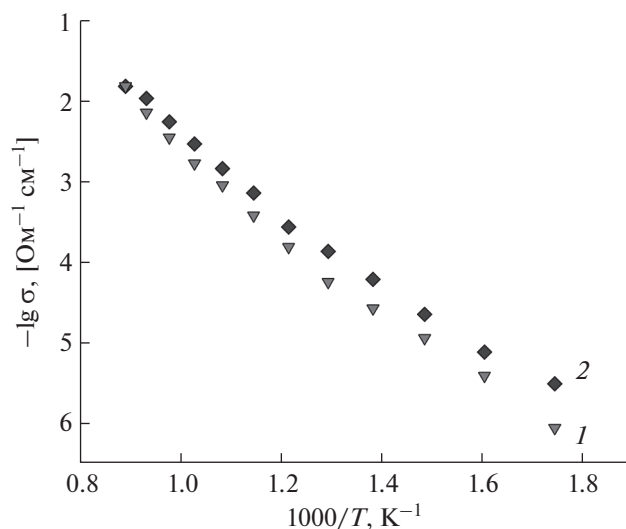
**Рис. 7.** Температурные зависимости общей электропроводности  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{47.25-\delta}$  в аррениусовских координатах: 1 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$ ; 2 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.45}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 3 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 4 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.35}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 5 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 6 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{47.25-\delta}$ .



**Рис. 8.** Температурные зависимости общей электропроводности  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}\text{V}_x\text{O}_{47.25-\delta}$  в аррениусовских координатах: 1 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$ ; 2 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.45}\text{V}_{0.05}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 3 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 4 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.35}\text{V}_{0.15}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 5 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{V}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$ ; 6 –  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.25}\text{V}_{0.25}\text{O}_{47.25-\delta}$ .

$10^{-10}$  и  $10^{-5}$   $\Phi$ , что характеризует объемное сопротивление образца R1 (СРЕ1) и протекание электрохимических процессов на границе электрод–электролит R2 (СРЕ2).

По результатам обработки импедансных спектров с помощью уравнения Аррениуса построены температурные зависимости общей электропроводности вольфрамов висмута (рис. 7, 8).



**Рис. 9.** Температурный гистерезис общей электропроводности вольфрамов висмута  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$ : 1 – нагрев; 2 – охлаждение.

Из представленных графиков температурных зависимостей общей электропроводности видно, что в случае введения в структуру вольфрамов висмута ионов ниобия или ванадия электропроводность немного растет (максимальные значения достигнуты при  $x = 0.1$  ( $\sigma_{750}(\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}) = 0.03 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ;  $\sigma_{750}(\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}) = 0.013 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ). Дальнейшее повышение содержания допантов не приводит к увеличению электропроводности. На самих температурных зависимостях общей электропроводности в подавляющем большинстве случаев можно выделить три области с разными энергиями активации ( $E_a$ ) (табл. 2). Первая высокотемпературная область относится к электропроводности кубической фазы вольфрамов висмута [10]. Снижение температуры приводит к переходу в тетрагональную модификацию, где, по данным [10], наблюдается нелинейный характер изменения объема элементарной ячейки в области средних и низких температур, чем, скорее всего, и обусловлено изменение угла наклона температурной зависимости электропроводности при  $450^\circ\text{C}$ . При измерении электропроводности в режиме нагрева и охлаждения на графике зависимости общей проводимости от температуры наблюдается небольшой гистерезис (рис. 9), что указывает на неполное достижение температурного равновесия в процессе измерения.

На примере образца состава  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{V}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$  изучено влияние многократного термодоклирования на значения электропроводности. Согласно представленным результатам (рис. 10), после первого измерения в режиме охлаждения наблюдается снижение электропроводности примерно



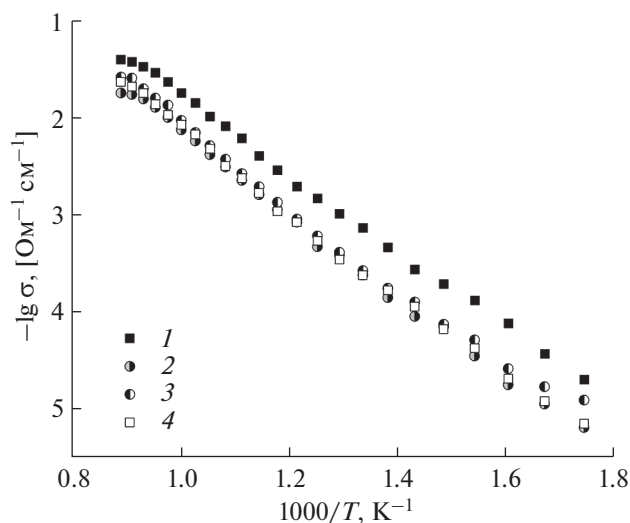
**Таблица 2.** Электрофизические характеристики вольфрамов висмута  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5-x}(\text{V}/\text{Nb})_x\text{O}_{47.25-\delta}$ 

Состав	Энергия активации $E_a$ , эВ			Электропроводность $\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
	температурный интервал, °С				
	850–800	775–475	450–300	750	400
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.5}\text{O}_{47.25}$	0.17	0.84		$9.97 \times 10^{-3}$	$6.51 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.45}\text{V}_{0.05}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.40	0.92	0.86	$1.31 \times 10^{-2}$	$7.07 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.65	1.00	0.77	$3.10 \times 10^{-2}$	$1.09 \times 10^{-4}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.35}\text{V}_{0.15}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.49	0.89	0.77	$2.97 \times 10^{-2}$	$9.47 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{V}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.43	0.92		$2.81 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-4}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.25}\text{V}_{0.25}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.68	1.16	0.74	$2.44 \times 10^{-2}$	$5.18 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.45}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.64	0.89	0.76	$1.91 \times 10^{-2}$	$9.69 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.4}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.79	1.00	0.78	$3 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-4}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.35}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.90		0.69	$4.7 \times 10^{-3}$	$2.95 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.79	0.95	0.69	$1.53 \times 10^{-2}$	$7.35 \times 10^{-5}$
$\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.2}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{47.25-\delta}$	0.64	1.00	0.76	$2.72 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4}$

на полпорядка значений вследствие упорядочения кислородных вакансий в структуре вольфрамата висмута с последующей стабилизацией данной величины при повторных измерениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтеза получены ниобий- и ванадийзамещенные вольфраматы висмута с общей формулой  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}(\text{Nb}/\text{V})_x\text{O}_{47.25-\delta}$  ( $x = 0.0-0.3$ ), имеющие тетрагональную структуру (пр. гр.  $I41$ ). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии и определения плотности методом гидростатического взвешивания, при спекании формируется керамика с однородным составом и плотностью  $>90\%$ . Коэффициент термического расширения, по данным дилатометрического анализа, находится в интервале  $(12-13) \times 10^{-6}\text{°C}^{-1}$ . На температурных зависимостях общей электропроводности сложных оксидов можно выделить три линейных участка с разными энергиями активации, отвечающими проводимости кубической структуры в высокотемпературной области и тетрагональной модификации в области средних и низких температур. По результатам многократного термоциклирования показано снижение значений общей электропроводности при втором измерении и их последующая стабилизация, что связано с упорядочением кислородных вакансий в структуре вольфрамата висмута.



**Рис. 10.** Температурные зависимости общей электропроводности вольфрамата висмута  $\text{Bi}_{22.5}\text{W}_{4.3}\text{V}_{0.2}\text{O}_{47.25-\delta}$  в ходе первого, второго, третьего и четвертого измерения в режиме охлаждения.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Урал-М”, ИМЕТ УрО РАН. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проведены на оборудовании УЦКП “Современные нанотехнологии”, УрФУ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № АААА-А20-120061990010-7.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harwig H.A., Gerards A.G.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. P. 265.
2. *Takahashi T., Iwahara H.* // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 1447. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90161-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90161-5)
3. *Wachsman E.D., Lee K.T.* // Science. 2011. V. 334. P. 935. <https://doi.org/10.1126/science.1204090>
4. *Мацкевич Н.И., Семерикова А.Н., Гельфонд Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 669. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050165>
5. *Дергачева П.Е., Кульбакин И.В., Ашмарин А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1126. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080043>
6. *Adamian Z.N., Abovian H.V., Aroutiounian V.M.* // Sens. Actuators, B. 1996. V. 35–36. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(96\)90035-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(96)90035-0)
7. *Cabot A., Marsal A., Arbiol J. et al.* // Sens. Actuators, B. 2004. V. 99. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.10.032>
8. *Tomchenko A.A.* // Sens. Actuators, B. 2000. V. 68. P. 48. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00460-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00460-3)
9. *Wind J., Auckett J.E., Withers R.L. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 2015. V. 71. P. 679. <https://doi.org/10.1107/S2052520615018351>
10. *Wind J., Kayser P., Zhang Zh. et al.* // Solid State Ionics. 2017. V. 308. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.07.015>
11. *Wind J., Mole R.A., Ling Ch.D.* // J. Phys. Chem. 2019. V. 123. P. 15877. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01346>
12. *Buyanova E.S., Emelyanova Yu.V., Morozova M.V. et al.* // Chim. Techno Acta. 2015. V. 2. № 4. P. 306. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2015.2.4.029>
13. *Zhou Q., He Y., Bu F. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 11819. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03734-8>
14. *He Sh., Le Sh., Guan L. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 295. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.134>
15. *Yavo N., Smith A.D., Yeheskel O. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 1138. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503942>
16. *Le Sh., Li Ch., Song X. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 10862. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.160>
17. *Radojkovic A., Savic S.M., Pršic S. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 278. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.189>
18. *Stroud H.J., Mohn Ch.E., Hernandez J.-A. et al.* // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 2021. V. 379. P. 20200430. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0430>
19. *Dziewielewska A., Malys M., Wrobel W. et al.* // Solid State Ionics. 2021. V. 360. P. 115543. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115543>
20. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1976. V. 32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. *Laugier J., Bochu B.* LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments/ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys, 2003.
22. *West A.R.* Basic Solid State Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1999. 480 p.