


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт Химии Силикатов имени И.В. Гребенщикова
Российской академии наук**



На правах рукописи

Ершов Даниил Сергеевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ MeO ($\text{Me}=\text{Sr}$; Ca ; Pb) — V_2O_3 — $\text{Me}'_2\text{O}_3$
($\text{Me}'=\text{Fe}$; Cr)**

Специальность 1.4.4 Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Синельщикова Ольга Юрьевна

Санкт-Петербург – 2022

Оглавление

Введение	4
1. Литературный обзор.....	10
<i>1.1. Фазовые диаграммы</i>	<i>10</i>
1.1.1. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	10
1.1.2. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	12
1.1.3. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$	17
1.1.4. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$	19
1.1.5. Система $\text{MeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (Me = Sr, Ca)	23
1.1.6. Система $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	24
1.2. Методы синтеза соединений в исследуемых системах	25
1.3. Свойства соединений.....	30
1.3.1. Электропроводящие свойства	30
1.3.2. Фотокаталитические свойства.....	31
1.4. Заключение по литературному обзору.....	34
2. Экспериментальная часть.....	36
2.1. Синтез исследуемых образцов.....	36
2.1.1. Твердофазный метод синтеза	36
2.1.2. Сжигание цитратно-нитратных композиций	37
2.1.3. Сжигание маннит-нитратных композиций	39
2.2. Методы исследования	40
2.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	40
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия	40
2.2.3. Исследование электрофизических характеристик	44
2.2.4. Определение удельной поверхности	47
2.2.5. Исследование фотокаталитической активности.....	47
2.2.6. Определение распределения частиц по размерам.....	48
2.2.7. Определение ширины запрещенной зоны.....	48

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	50
<i>3.1. Изучение фотокаталитических и электрофизических свойств материалов, кристаллизующихся в системе $SrO - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$</i>	<i>50</i>
<i>3.2. Изучение фотокаталитических и электрофизических свойств материалов, кристаллизующихся в системах $MeO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ ($Me = Sr, Ca$).....</i>	<i>66</i>
<i>3.3. Изучение фотокаталитических и электрофизических свойств материалов в системе $PbO - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$.....</i>	<i>84</i>
Заключение.....	96
Список литературы	98

Введение

Актуальность темы работы.

Электрохимия твердых электролитов (ТЭ) в настоящее время является вполне сложившейся областью естествознания. Компактность, простота и надежность конструкций электрических ячеек с керамическими твердыми электролитами обусловили интерес к поиску ТЭ, способных длительно и устойчиво работать в широком интервале температур.

Повышенный интерес к исследованиям ионных твердых электролитов (ТЭ) наблюдается с 60-х годов прошлого века. Ионные проводники перспективны в качестве электродных материалов для аккумуляторных батарей, сенсоров газа, электролитов топливных элементов и т.д. [1]. В области средних температур (около 450 °С) хорошо себя показали материалы на основе оксида висмута Bi_2O_3 .

Нелегированный Bi_2O_3 имеет несколько полиморфных модификаций [2]. На основании исследований, проведенных методом высокотемпературного рентгенофазового анализа было показано, что при нагревании Bi_2O_3 выше 730 °С происходит превращение моноклинного α - Bi_2O_3 в δ -. Порядок фазовых превращений при охлаждении δ - Bi_2O_3 зависит от температуры, от которой производится охлаждение, скорости снижения температуры, типа и содержания. При медленном охлаждении со скоростью 0.3 – 1.0 °С/с от температуры 750 °С фазовый переход осуществляется по схеме δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Bi_2O_3 . При охлаждении от 800 °С отмечается формирование промежуточной метастабильной фазы β - Bi_2O_3 . В данном случае последовательность фазовых переходов подчиняется схеме: δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Bi_2O_3 . Наряду с указанными путями полиморфных превращений Bi_2O_3 , могут реализовываться переходы δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Bi_2O_3 , δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - Bi_2O_3 или δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \alpha$ - Bi_2O_3 . Формирование γ - Bi_2O_3 и последовательность его фазовых превращений изучалась в работе [3]. Как

показали авторы данной работы на полноту его перехода в моноклинную модификацию оказывает влияние скорость охлаждения.

Высокотемпературные модификации оксида висмута проявляют суперионную проводимость, в связи с этим, обширные исследования были сосредоточены на их стабилизации. Для решения данной задачи используют легирование различными элементами, а также одновременное включение двух добавок [4]. Таким образом удастся получить твердые растворы. Интересен также поиск многофазных композиционных твердых электролитов на основе висмутатов кубической $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой типа флюорита [5, 6] и ромбоэдрического твердого раствора общей формулы $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$), обозначенного как β -фаза [7, 8]. Такие композиты обнаружены в системах $\text{MeO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), их исследования активно ведутся. Определенный интерес вызывает тройная система $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, фазовые равновесия в которой недостаточно изучены. Известно лишь, что в системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ образуются соединения со стехиометрией 3:1, 5:4, 2:3 и 1:6 ($\text{PbO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$), а также установлены широкие области твердых растворов на основе $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-PbO}$ [9].

Несмотря на большой объем информации по материалам, формирующимся в представленных системах, в особенности по двойным, она не носит комплексного характера и требует дополнения. В то же время малая изученность области формирования сложных оксидов тройных систем подтверждает актуальность исследования особенностей фазообразования при использовании различных методов синтеза и их влияния на физико-химические свойства. Возможность с помощью современных подходов создавать новые функциональные материалы, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками, также делает исследование перспективным.

Цель работы – определение физико-химических закономерностей формирования новых твердых электролитов и фотокатализаторов на основе

материалов, формирующихся в тройных системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$) при различных условиях фазообразования.

Основные задачи:

1. Исследование границ областей существования материалов различного фазового состава в системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$).
2. Определение оптимальных режимов термической обработки и длительности выдержки для каждого из трех выбранных методов синтеза: твердофазного и двух вариантов метода сжигания, с использованием различного топлива-восстановителя (лимонная кислота, маннит).
3. Изучение температурной зависимости и характера электропроводности синтезированных образцов посредством расчета доли ионной и электронной проводимостей.
4. Изучение влияния фазового состава и метода синтеза на фотокаталитическую активность полученных материалов.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые композиционные материалы в системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Fe}_2'\text{O}_3$, получены методом сжигания. Показано, что содержание Fe_2O_3 оказывает влияние на электропроводность и фотокаталитическую активность в изучаемых системах.
2. Определены параметры синтеза висмутатов в системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$) методами сжигания. Использование данного подхода позволило значительно уменьшить необходимую длительность термообработки и для ряда составов – конечную температуру обжига, а также обеспечивало повышение площади удельной поверхности материалов на основе исследуемых висмутатов, что приводило к усилению их фотокаталитической активности.

Теоретическая значимость.

Представленная работа направлена на расширение фундаментальных основ для создания новых функциональных материалов с заданными свойствами. Результаты экспериментальных исследований могут стать полезным дополнением к уже имеющимся положениям теории ионного транспорта в твердых электролитах. Информация о фазах, формирующихся в рассмотренных, ранее не изучавшихся, концентрационных диапазонах тройных систем важна для дальнейшего построения их фазовых диаграмм.

Практическая значимость.

1. Подобранный метод на основе реакций горения висмутатов актуален при производстве фотокаталитических материалов работающих в диапазоне видимого света.
2. Материалы на основе сложных оксидов висмута, полученные в настоящей работе, могут найти применение в качестве активных кислород-проводящих и смешанных твердых электролитов в электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования.

Для синтеза образцов применяли тремя различных метода:

1. Твердофазным методом из механически-измельченных оксидов, карбонатов и нитратов;
2. Сжиганием цитратно-нитратных композиций;
3. Сжиганием маннит-нитратных композиций.

В качестве объектов исследования выступали керамические материалы на основе сложных оксидов висмута, формирующиеся в частных разрезах богатой висмутом области систем $MeO-Bi_2O_3-Me'O_3$ (где $Me = Pb, Sr, Ca$; $Me' = Fe, Cr$).

Для определения фазового состава и морфологии полученных образцов использовали качественный и количественный рентгенофазовый анализ и сканирующую электронную микроскопию, совмещенную с

микрорентгеноспектральным анализом. Температурную зависимость общей электропроводности определяли с использованием двухконтактного метода. Разделение доли ионной и электронной составляющих осуществлялось с использованием метода Веста – Таллана. Определение удельной поверхности и пористости полученных образцов производилось методом БЭТ. Фотокаталитическую активность оценивали по деградации метиленового оранжевого (МО) и метиленового голубого (МГ).

Положения, выносимые на защиту:

- Способ получения композитных твердых электролитов в тройных системах MeO ($Me = Sr; Ca; Pb$) — Bi_2O_3 — $Me_2'O_3$ ($Me' = Fe; Cr$) методами сжигания.

- Зависимость электрофизических характеристик керамических материалов, формирующихся в тройных системах MeO ($Me = Sr; Ca; Pb$) — Bi_2O_3 — $Me_2'O_3$ ($Me' = Fe; Cr$) от количества допирующего металла, вводимого в оксидной форме.

- Влияние метода синтеза и состава получаемых материалов на их фотокаталитические свойства.

Степень достоверности результатов, представленных в работе, подтверждается их воспроизводимостью, а также сходимостью экспериментальных и расчетных данных. Исследование проводилось с привлечением комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа с применением современного научного оборудования.

Апробация результатов.

Исследование прошло широкую и надежную апробацию – по материалам, представленным в диссертации, было опубликовано 13 публикаций. Из них 4 статьи в рецензируемых журналах, имеющих переводную версию, индексируемую в международных базах данных WoS и

Scopus и включенных в список ВАК РФ. Также опубликовано 9 тезисов докладов на всероссийских и международных профильных конференциях.

Диссертационная работа включает в себя введение, три главы, заключение, список сокращений и список литературы. Изложена на 112 страницах и содержит 41 рисунок, 9 таблиц и 124 ссылки на литературные источники.

Основное направление диссертационной работы было поддержано грантом Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) № 19-33-90226 (Аспиранты).

Работа была апробирована на следующих конференциях: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019; V междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 2019; XVIII Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 100-летию со дня рождения академика РАН М. М. Шульца, Санкт-Петербург, 2019; XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 2020; XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения), Иваново, 2021; X Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2021; Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова, Санкт-Петербург, 2021.

1. Литературный обзор

1.1. Фазовые диаграммы

Основой для выбора объектов исследования, а также параметров синтеза новых функциональных материалов является изучение фазовых диаграмм. К сожалению, несмотря на довольно подробное исследование висмутатов, экспериментально достаточно полно изучены только фазовые диаграммы двойных систем, ограничивающих рассматриваемые в нашей работе. Информация о тройных оксидных составах носит ограниченный, фрагментарный характер. Остановимся подробнее на результатах изучения двойных систем и известных сведениях о трехкомпонентных составах.

1.1.1. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Среди всех двойных систем, содержащих оксид висмута и переходные металлы, наибольший интерес исследователей был прикован к изучению системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Это связано с тем, что образующиеся в ней сложные оксиды показали наличие широкого спектра функциональных свойств [10]. Согласно [11–20], в данной системе образуются фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, и твердый раствор, имеющий структуру типа $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 1). Соединение $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ имеет узкую концентрационную область формирования и имеет структуру типа силленита [21]. Авторы [22] поднимали вопрос о валентном состоянии висмута в данной фазе и степени заполнения кислородных вакансий. Однако исследование монокристалла

$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ нейтронографическим методом не подтверждает наличие в указанном соединении пятивалентного висмута [23, 24].

Структура ортоферрита висмута (BiFeO_3) была определена в работах [25-27] и в дальнейшем неоднократно уточнялась [28]. Впервые ортоферрит висмута синтезирован в 1957 г. [25]. При комнатной температуре соединение кристаллизуется в ромбически искаженной перовскитоподобной ячейке (пр. гр. $R3c$) с параметрами $a = 5.64 \text{ \AA}$, $\alpha = 59^\circ$ [28]. При комнатной температуре в кристаллической структуре этого соединения ионы Bi^{3+} занимают кубооктаэдрические положения, а ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрической координации. Ионы Bi^{3+} имеют большее смещение в результате стереоактивной одиночной пары электронов по сравнению с Fe^{3+} , что приводит к возникновению сегнетоэлектрических свойств BiFeO_3 [29, 30].

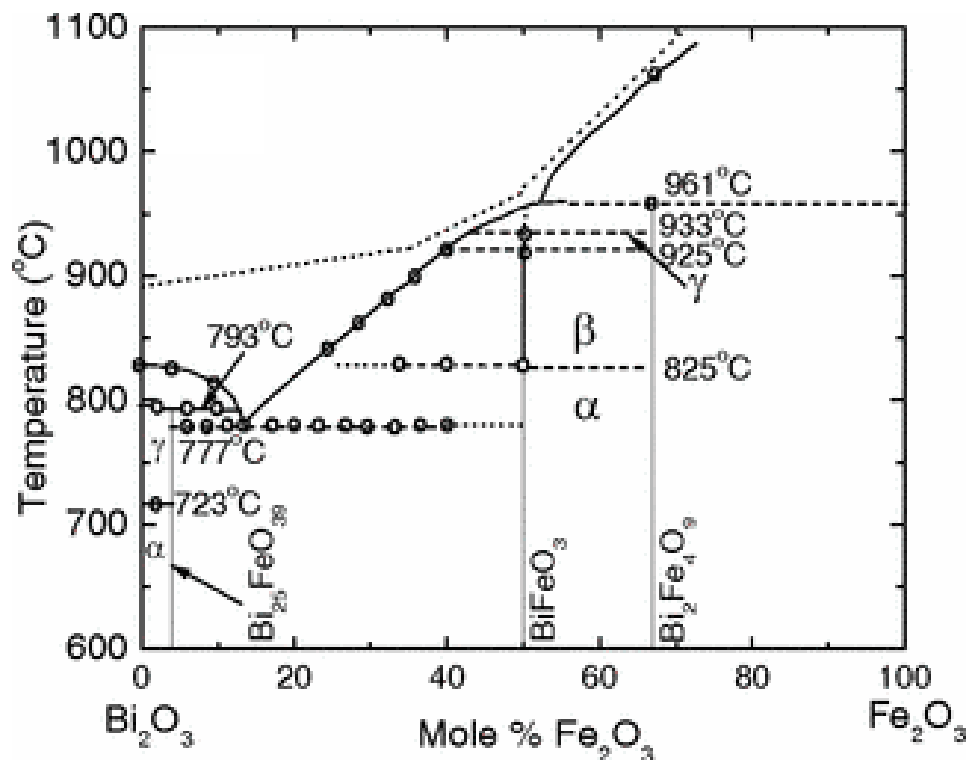


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 - Fe_2O_3 по данным [20]

Ортоферрит висмута из-за существования в нем сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения считается перспективным мультиферроиком [31, 32].

Соединение $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ кристаллизуется в пространственной группе Pbam (ромбическая сингония). Монокристаллы $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ имеют прямоугольную призматическую пластинчатую форму и имеют темно-коричневую окраску [33]. Структура $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ описана в [34]. Согласно данной работе реализуется пространственная группа с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.950(5) \text{ \AA}$, $b = 8.428(5) \text{ \AA}$, $c = 6.005(5) \text{ \AA}$.

1.1.2. Система $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Изучение данной системы различными авторами [35 - 37] проводилось с помощью метода твердофазных реакций.

Е. Левин и Р. Ротг в своем исследовании указали на смену цвета образцов при обжиге [33]. Также ими было выдвинуто предположение, что система является псевдобинарной. Результатом их исследований стала диаграмма, приведенная на рисунке 2.

Синтез образцов системы производился с помощью постепенного нагревания образца. Нагрев осуществлялся до температуры ниже солидуса. Исходными соединениями были оксиды металлов. Исследование проводилось с помощью высокотемпературного дифрактометра при разных температурах.

Также данную систему исследовали И.Д. Житомирский и др. В своей работе [36] они уточнили и проверили диаграмму, которая была построена в первом исследовании. Авторами фиксируется существование двух фаз (I и II) переменного состава и фазы (III) постоянного состава. Общая формула для всех фаз $\text{Vi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1.5+y}$. При синтезе образцов наблюдается переход хрома в шестивалентное состояние, поэтому данную систему нельзя отнести к двухкомпонентным диаграммам. Область гомогенности тетрагональной фазы I существует в пределах $0.053 < x < 0.063$, где x – мольная доля оксида хрома

(Ш). Фаза II имеет ромбическую структуру (область ее существования $0.091 < x < 0.250$). Фаза III существует при $x=0.5$. Температура первого обжига образцов составляла 973 К, а второго 1023 К. Синтез всех образцов проводился при одинаковой температуре, чтобы более точно определить области гомогенности. Параметры ячеек для фаз I и II и зависимость их от состава, а также зависимость температуры фазового перехода и диэлектрической проницаемости от состава приведены на рисунке 3.

В ходе эксперимента также были получены кристаллы $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{27}$ со структурой типа силленита и тетрагональная фаза $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$. Данные кристаллы были получены методом синтеза в гидротермальных условиях. Твердофазным методом кристаллы $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{27}$ синтезировать быть не могут, так как являются метастабильными.

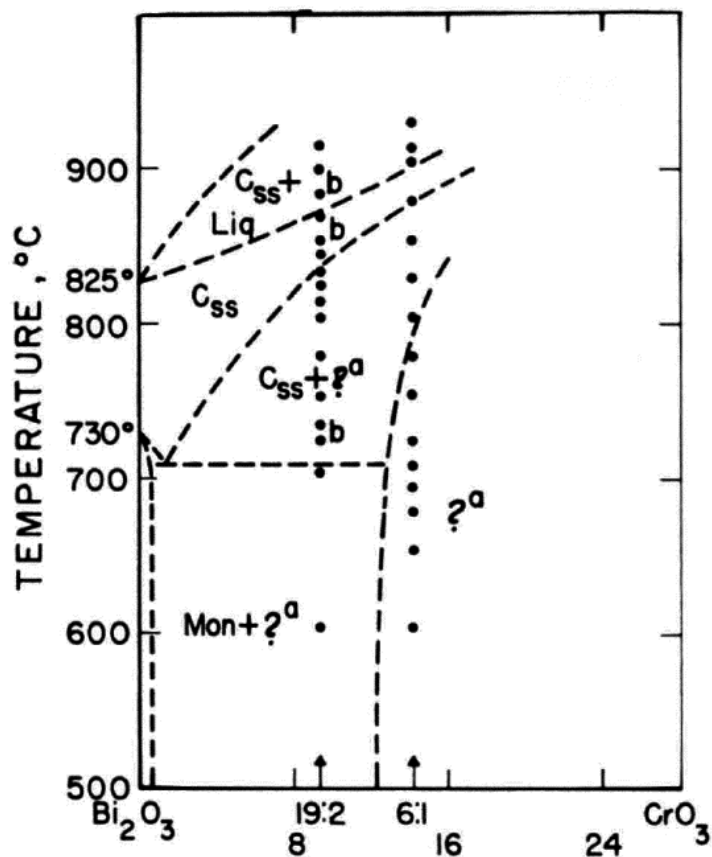


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы Bi_2O_3 - CrO_3 по данным [35]

Кристаллы $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{27}$ черного цвета, непрозрачные в видимой области. По шкале Мооса имеют твердость 4.3. Параметр кубической элементарной ячейки $a=10.163 \text{ \AA}$. ИК спектр имеет полосы поглощения, которые характерны для соединений со структурой силленита.

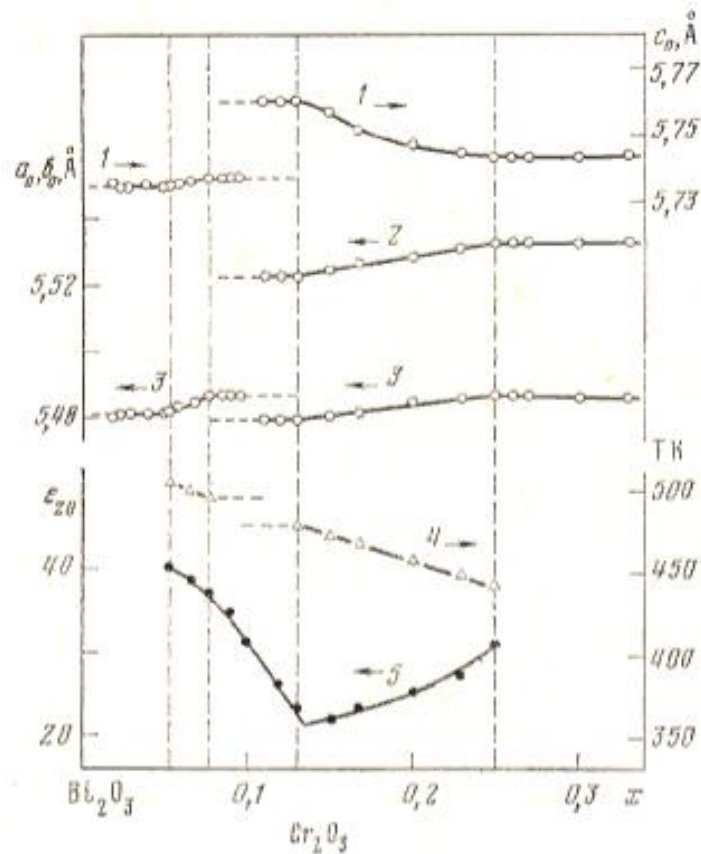


Рисунок 3 – Параметры элементарной ячейки c_0 (1), b_0 (2), a_0 (3), температуры фазового перехода (4) и диэлектрической проницаемости ϵ (5) фаз I и II в зависимости от состава [36]

Кристаллы $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$ прозрачные, окраска кристаллов меняется обратимо в зависимости от температуры. При температуре жидкого азота кристаллы розовые, при комнатной - темно-вишневые, при повышении температуры темнеют.

Синтез проводился с помощью обычной керамической технологии. Исследование образцов производилось на рентгенофлуоресцентном квантометре и дифрактометре.

Дальнейшее исследование вышеупомянутой диаграммы было проведено Ю. Лиу и др. в 2008 году [37] для уточнения и проверки ранее полученных данных.

В ходе исследования они обнаружили фазу X, которая представляет собой соединение Vi_2CrO_6 . На рисунке 4 представлена обновленная диаграмма состояния данной системы.

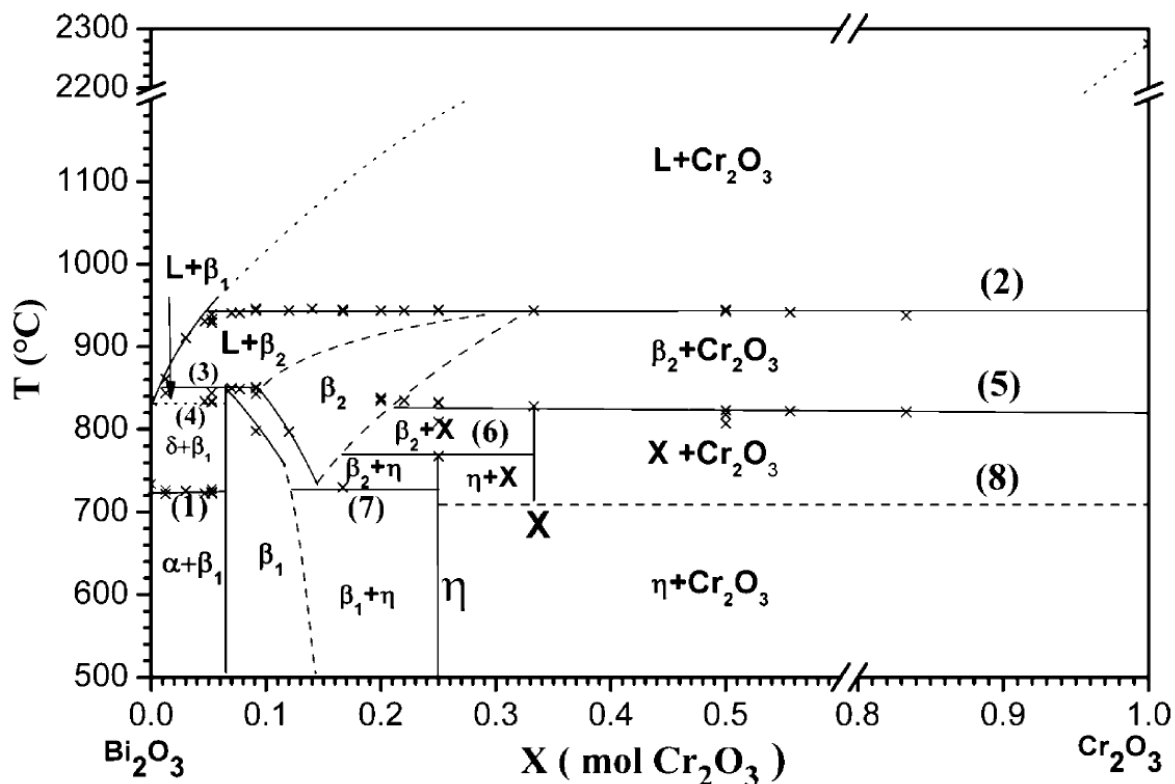


Рисунок 4 – Диаграмма состояния системы Vi_2O_3 - Cr_2O_3 [37], где:

- α фаза – низкотемпературная модификация Vi_2O_3
- δ фаза – высокотемпературная модификация Vi_2O_3
- β_1 фаза – твердый раствор со структурой $\text{Vi}_{14}\text{CrO}_{24}$
- β_2 фаза – высокотемпературная фаза на основе $\text{Vi}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{21}$
- η фаза – $\text{Vi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$
- X фаза – Vi_2CrO_6

В данной работе существование фаз постоянного состава с общей формулой $\text{Vi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1.5+y}$ подтвердилось при добавлении 25 мол. % оксида

хрома. При добавлении оксида хрома больше 20 мол. % наблюдается образование фазы X во всех образцах. При содержании оксида хрома больше 7 мол. % наблюдается расщепление пиковых значений на рентгенофазовой диаграмме, что можно объяснить искажением кристаллической решетки $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$.

Параметры решетки для новой X фазы $c_0=11.0833 \text{ \AA}$, $b_0=4.1762 \text{ \AA}$, $a_0=13.8258 \text{ \AA}$.

Другими исследователями были более подробно изучены фазовые переходы внутри диаграммы [38]. В своих работах ученые синтезировали стехиометрическое соединение $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$. Для получения однофазного продукта необходимо нагреть смесь оксидов до температуры 1024 К на протяжении 12 часов. Для получения наиболее чистого продукта производилось несколько циклов измельчения и повторного прессования и обжига. Режим охлаждения не влиял на структуру получившегося соединения, так же, как и нагрев не изменял ее. Фаза остается тетрагональной, что характерно для высокотемпературного состояния. При охлаждении наблюдается моноклинный переход (показанный на рисунке 5 с помощью рентгенофазового анализа при разных температурах).

Также проводилось исследование метастабильных фаз, которые существуют в данной системе. Так, в работе [39] было получено новое соединение с формулой $\text{Bi}_8(\text{CrO}_4)\text{O}_{11}$. Параметры нового соединения $a=9.657(3) \text{ \AA}$, $b=11.934(3) \text{ \AA}$, $c=13.868(2) \text{ \AA}$ и $\beta=104.14(1) \text{ \AA}$. Его кристаллическая решетка представляет собой сложную систему из полиэдров различной конфигурации: октаэдров, пирамид с пятью вершинами, шестикратных тригональных призм. При температуре 796 °С данное соединение разлагается с формированием $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{14}$ и неизвестной фазы. Новый хромат был обнаружен в ходе исследования гидротермальных реакций с использованием $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

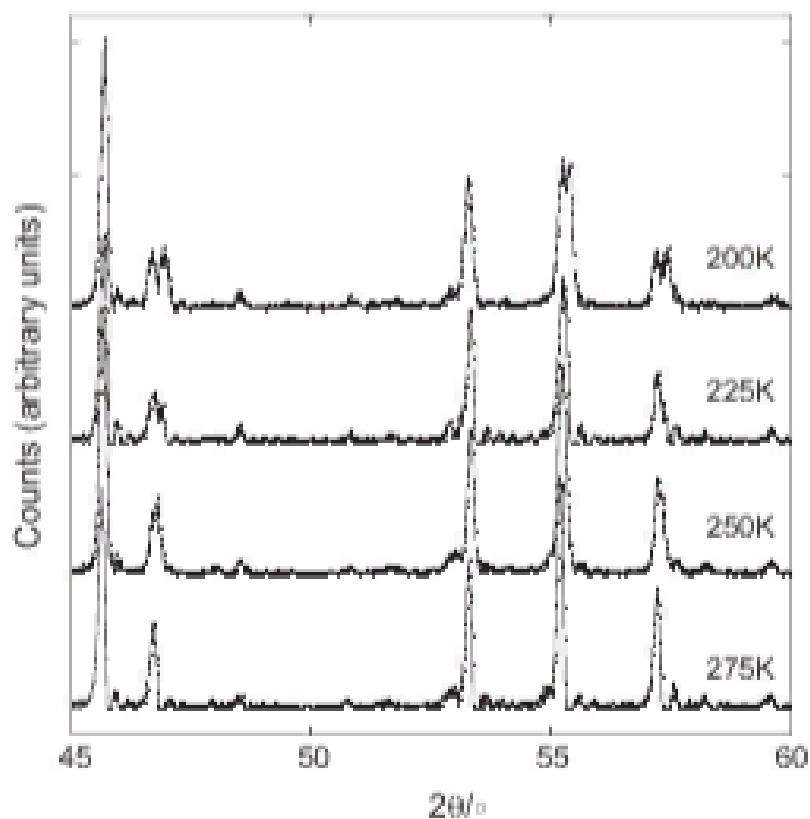


Рисунок 5 – Рентгенограмма $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ при разных температурах [39]

Исходные вещества помещали в автоклав с тефлоновой футеровкой. Термическая обработка велась на протяжении 4 дней при 180 °С. Исследование структуры проводилось с помощью дифрактометра.

1.1.3. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$

Необходимо отметить, что двойная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ изучена довольно подробно (рисунок 6) [40, 41] и, исходя из последних уточненных данных, в ней формируются соединения со следующей стехиометрией: $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (соотношение $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{PbO} = 3:2$), $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (6:1), $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (4:5), $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1:3), а также ряд твердых растворов со структурами α -, δ - и β - Bi_2O_3 (рисунок 7) [9, 42].

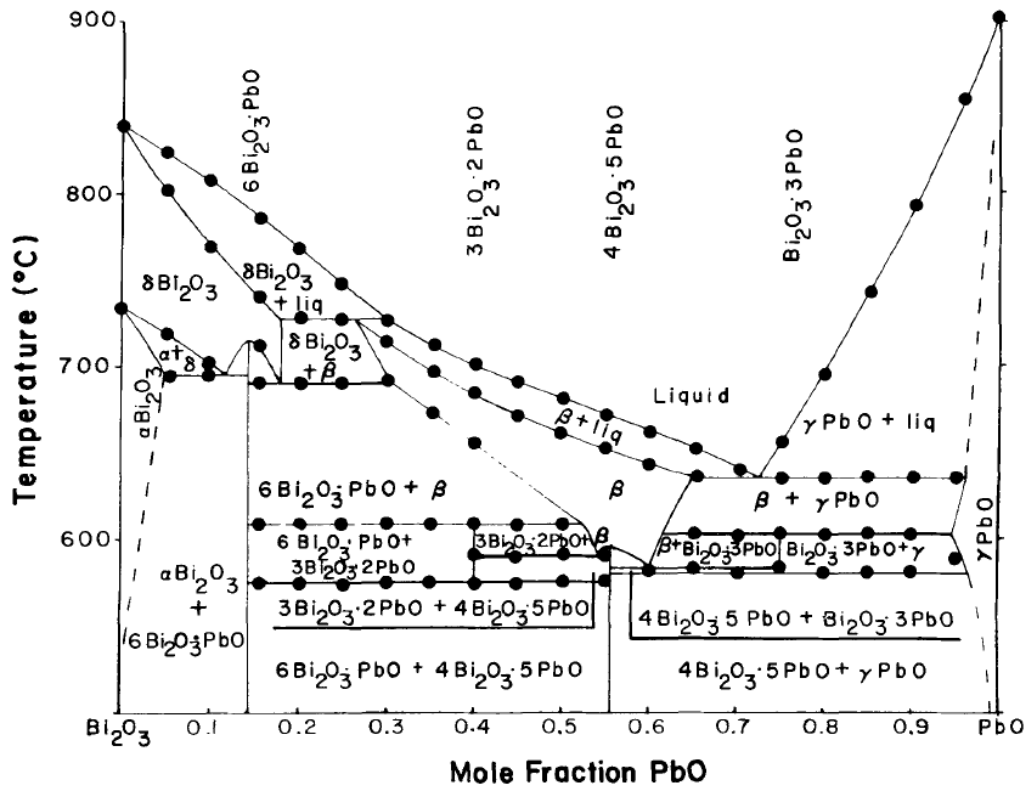


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы Bi_2O_3 - PbO [40]

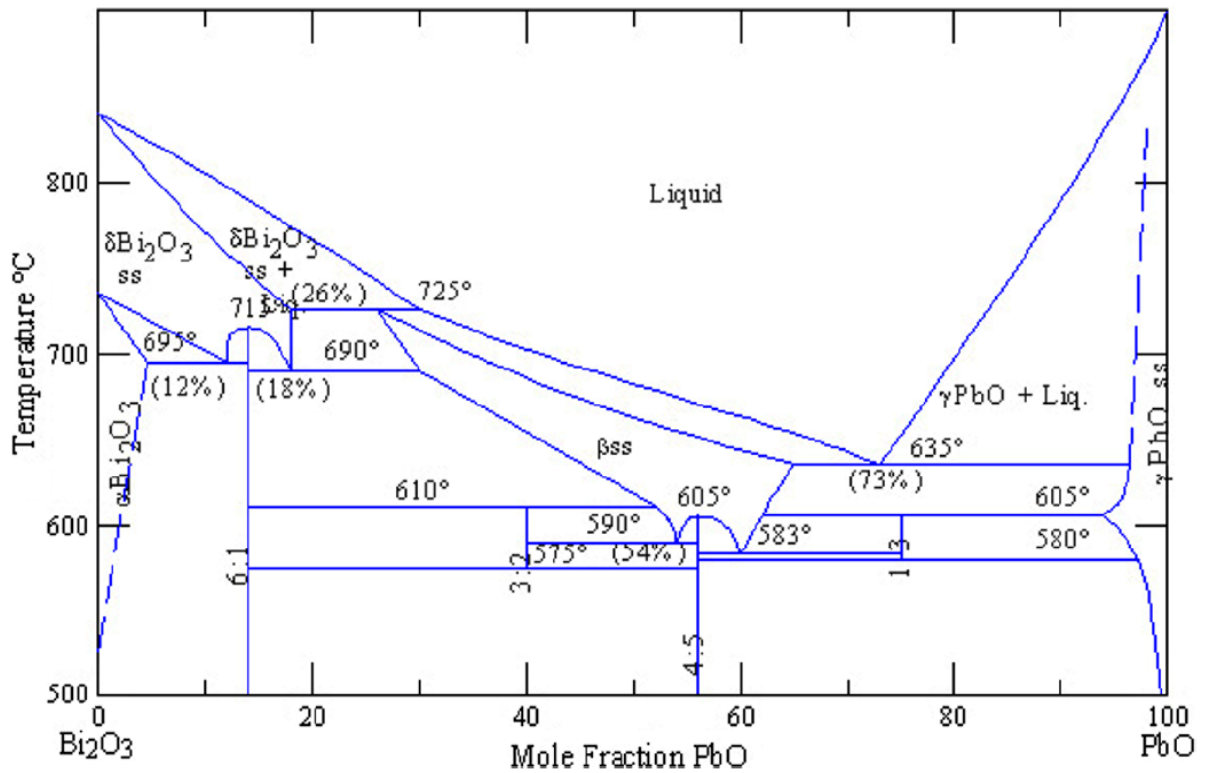


Рисунок 7 – Диаграмма состояния системы Bi_2O_3 - PbO [9]

Большое число исследований посвящено стабилизации высокопроводящей δ -фазы Bi_2O_3 типа флюорита путем формирования твердых растворов при гетеровалентном замещении, в том числе в системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ [43]. О положительном влиянии внедрения Bi_2O_3 на механические свойства керамических таблеток PbO говорилось в работе [44]. Показано, что введение небольшого количества Bi_2O_3 увеличивает твердость и прочность получаемой керамики по сравнению с чистым оксидом свинца (II).

1.1.4. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$

В работе [45] была изучена и уточнена построенная ранее диаграмма, а также точки плавления для получившихся образцов.

Итоги исследования представлены на рисунке 8.

Образцы синтезировали из соединений Bi_2O_3 и SrCO_3 с чистотой не менее 99.5%. Соответствующее количество исходных веществ каждого образца измельчали в агатовой ступке. Обжиг производили многократно при температуре от 450 °C до 500 °C. Этот этап связывает оксид висмута в соединение, что не дает ему сублимироваться при более высоких температурах. Образцы достигали равновесия в течение 50 – 400 часов при различных температурах (≥ 740 °C). В промежутках между обжигами производили их измельчение и прессование.

Температура плавления определялась с помощью визуального термического анализа. Образец находился около термопары, при начале плавления фиксировали температуру.

В результате работы было найдено 13 фаз переменного состава.

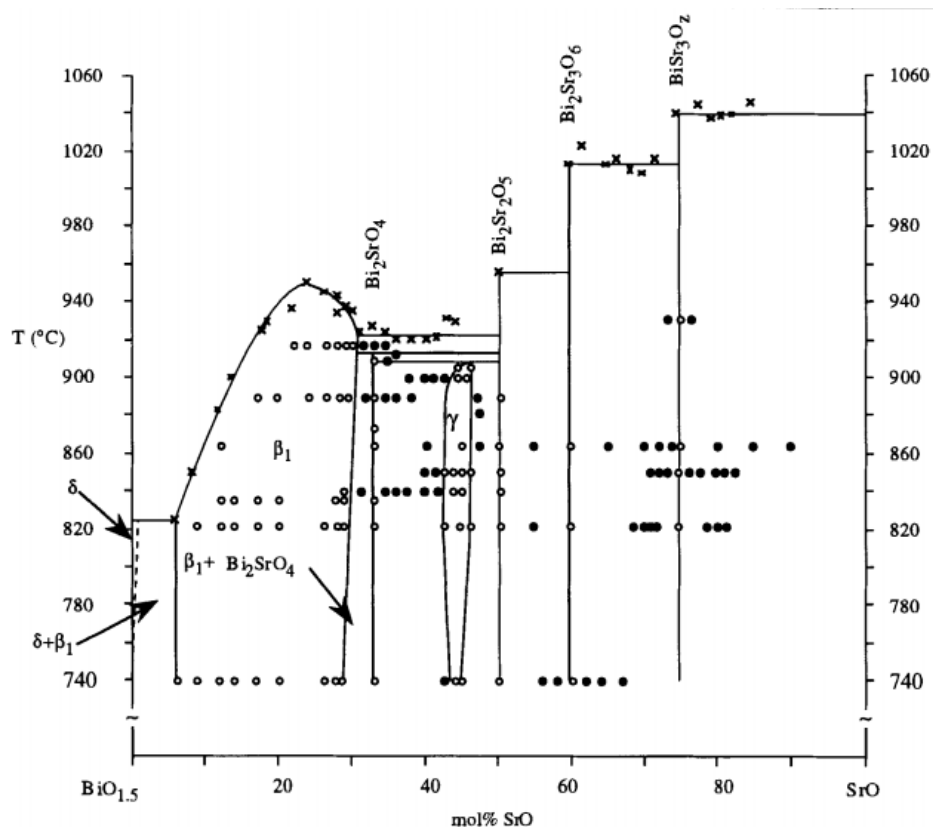


Рисунок 8 – Диаграмма состояния $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO}$ [45].

Условные обозначения: светлые точки – одна фаза, темные точки – две фазы, крестик – визуальное наблюдение плавления.

Также была изучена система Bi-Sr-O , которую условно можно считать подобной искомой системе. В исследовании [46] было показано существование трех твердых растворов и шести тройных оксидов (Bi_2SrO_4 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_{14}\text{Sr}_{24}\text{O}_{52}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_{11}$). Стабильность фаз зависит от давления кислорода. В ходе исследования была использована диаграмма, представленная на рисунке 9, которая является объединением ранее полученных другими учеными данных.

Синтез производился из порошков соединений Bi_2O_3 и SrCO_3 с чистотой 99.99 %. Для получения оксида стронция карбонат стронция разложили в платиновом тигле под вакуумом при температуре 1073 К.

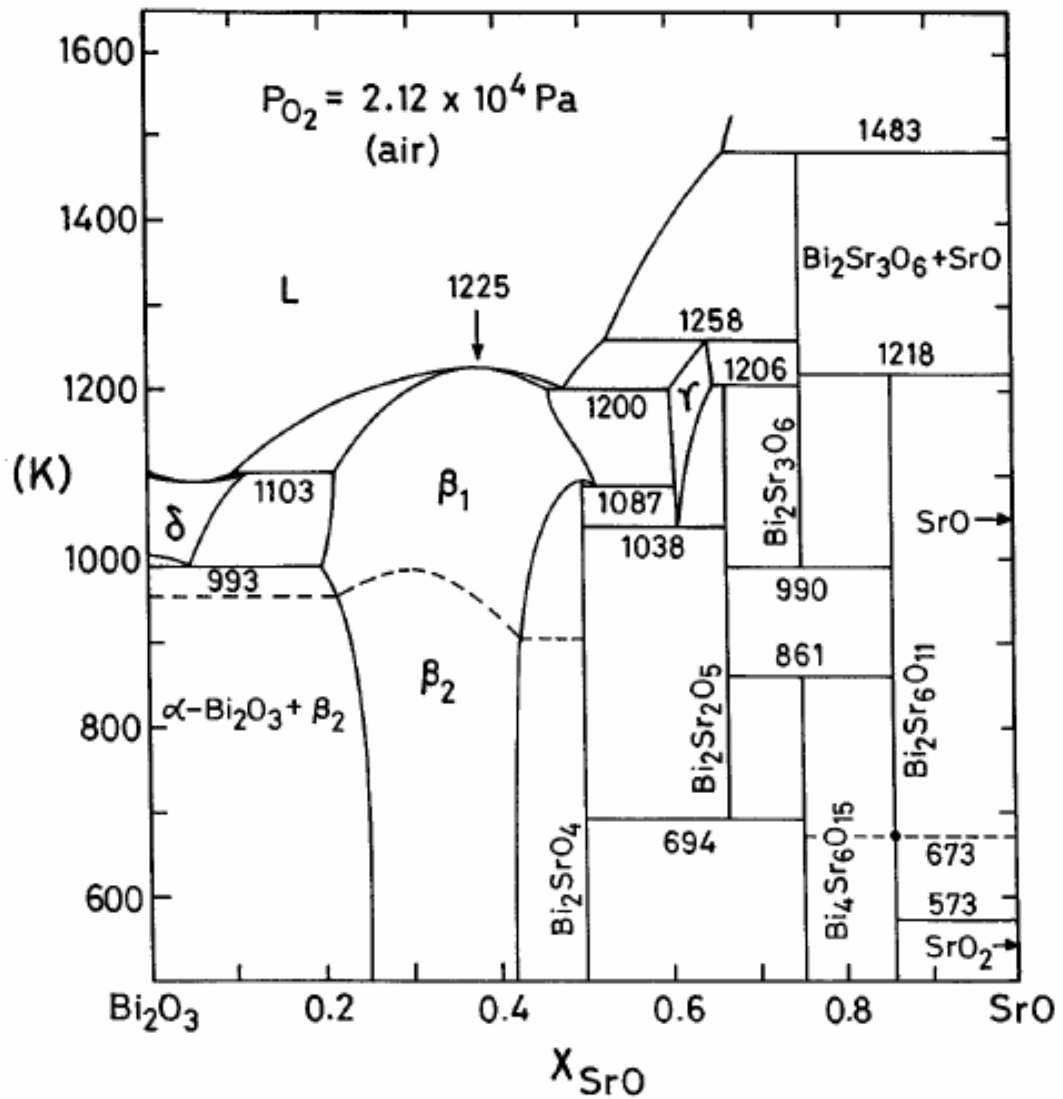


Рисунок 9 – Диаграмма состояния системы Bi_2O_3 - SrO [46]

Мелкие порошки оксидов смешивали в приблизительно стехиометрическом соотношении, прессовали при 20 МПа. Затем герметизировали в кварцевых ампулах при пониженном давлении $2 \cdot 10^4$ Па. Ампулы нагревали при 1073 К на протяжении 50 часов и при 1173 К в течение 25 часов. Соединение $\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{O}_{15}$ было получено нагреванием $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$ в атмосфере воздуха на протяжении 6 часов при 760 К. Сложный оксид $\text{Bi}_{14}\text{Sr}_{24}\text{O}_{52}$ был получен при нагревании исходных оксидов чистым кислородом при 1070 К. Термообработку проводили до тех пор, пока фазовый состав образцов не переставал изменяться.

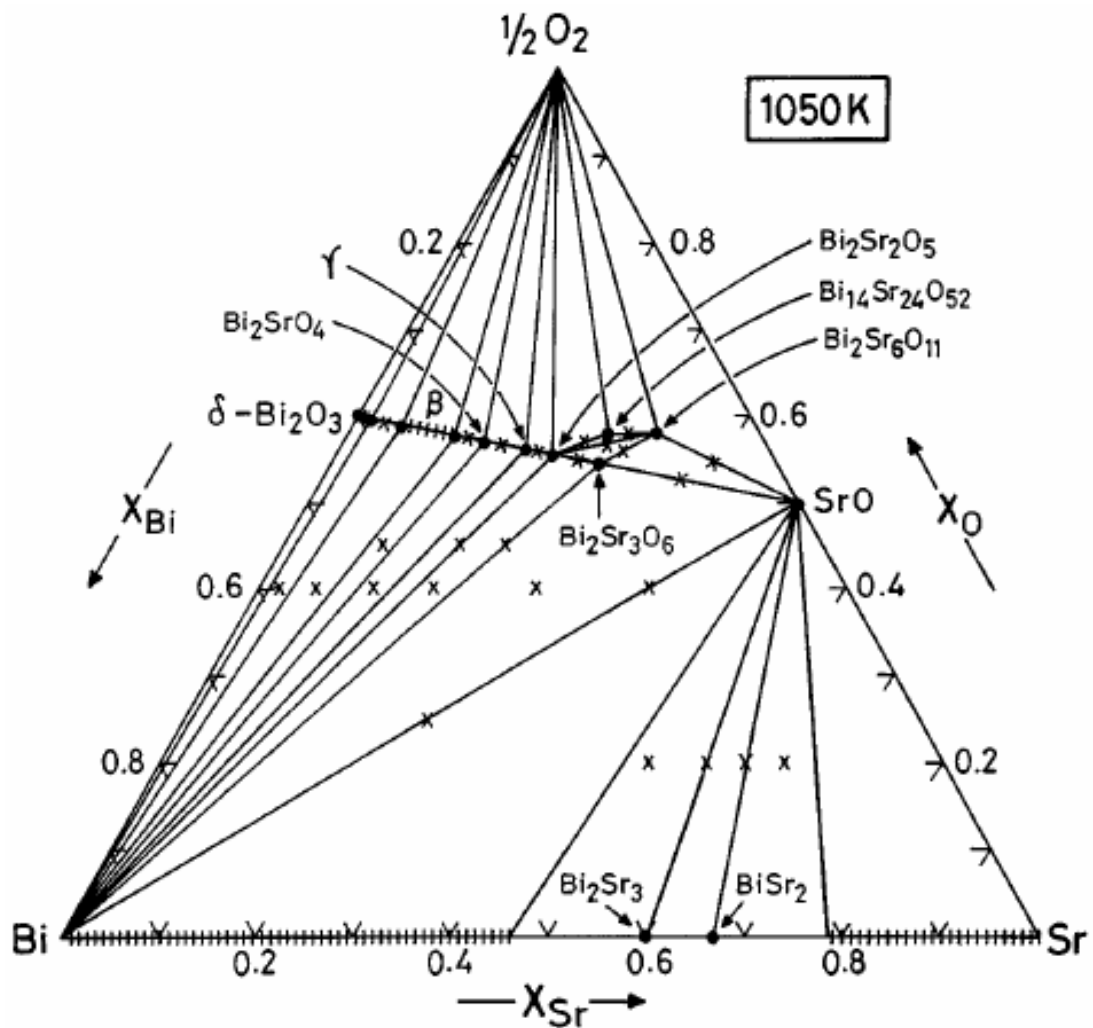


Рисунок 10 – Составная часть фазовой диаграммы Br–Sr–O при 1050 К [46]

Перед исследованием образцы держали в стабилизированных щелочноземельными металлами тиглях из оксида циркония. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что различные зерна, относящиеся к одной и той же фазе, имеют одинаковый состав.

Так же был исследован изотермический разрез диаграммы при 1050 К методом фазового анализа полученных образцов. Данные представлены на рисунке 10. При изученной температуре были обнаружены три ранее заявленных твердых раствора и пять сложных оксидов (кроме $\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{O}_{15}$).

В основном, систему Bi_2O_3 – SrO изучают, чтобы выяснить может ли оксид стронция как легирующая добавка стабилизировать δ -модификацию оксида висмута (III). Работа [47] посвящена именно этому вопросу. Введение стронция снижает температуру существования этой высокопроводящей фазы

и помогает повысить механическую стабильность материала в многократных циклах нагревания и охлаждения. Это связано с возникновением дефектов в кристаллической решетке при добавлении двухвалентного катиона, при этом проводимость керамики возрастает в 10 раз.

Были проведены исследования с помощью метода дифференциального термического анализа. Измерения проводились при скорости изменения температуры 5 °С/мин до температуры 800 °С. Кроме того, были сняты данные при охлаждении с такой же скоростью до комнатной температуры. Анализ проводился на маленьком кусочке спеченной керамики. Также измеряли электропроводность образцов при температуре от комнатной до 610 – 775 °С в зависимости от состава образца.

Исследования показали, что при высоких температурах происходит резкое изменение параметров решетки и смещение позиций дифракционных пиков. Гистерезис наблюдается при температуре трансформации.

В результате работы был сделан вывод о том, что на устойчивость, проводимость и температуру преобразования фазы влияет характер добавляемого химического элемента и его количество. В частности, в исследовании [48] говорится о том, что при добавлении ZrO_2 в качестве легирующей примеси, удастся увеличить стабильность высокопроводящей ромбоэдрической фазы с 200 до 8000 часов при 600 °С.

1.1.5. Система $MeO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ ($Me = Sr, Ca$)

Несмотря на достаточно подробное изучение двойных систем, тройные и более сложные системы изучены в крайне ограниченном объеме. В работе [49] рассматривался ряд композиций в системе Bi-Sr-Cr-O. Авторами получено новое соединение соответствующее формуле: $Bi_{0,4}Sr_{2,5}Cr_{1,1}O_{4,9}$. Показано, что висмут в нем сохраняет валентность III, в то время как хром

частично переходит в шестивалентное состояние. Также, в данной работе показано, что при комнатной температуре такой материал обладает изоляционными свойствами.

Помимо поиска новых твердых электролитов, в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ активно исследуется возможность получения новых фотокатализаторов [50–52], что делает интересным исследование тройных композиций на основе данной системы в данном качестве.

Таким образом, синтез и исследование новых керамических материалов на основе хроматов висмута в тройных системах $\text{MeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), а также определение их электрофизических и фотокаталитических свойств является интересной, ранее не решенной задачей.

1.1.6. Система $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

В работе [53] были проведены исследования фотокаталитической активности и антибактериальной эффективности композитного материала $\text{Pb-BiFeO}_3/\text{R-GO}$ на основе ортоферита висмута, содержащего свинец и оксид графена. На примере активного взаимодействия описанного выше композита с грамположительными (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательными (*Escherichia coli*) бактериями, авторы показали его антибактериальный эффект.

Помимо исследования электропроводности кристаллических твердых фаз в системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, авторами [54, 55] рассматривались электротранспортные свойства и оксидных стекол. В зависимости от изменения содержания оксида железа в составе проводимость рассмотренных стекол меняется на 3 – 4 порядка. Характер изменения электропроводности от температуры показывает полупроводниковую природу данных стекол.

1.2. Методы синтеза соединений в исследуемых системах

Существует несколько способов получения твердых электролитов на основе оксидных соединений. Выбор способа обычно зависит от научных целей и практических задач или от экспериментальных возможностей исследователей. Твердые электролиты могут быть получены в виде порошков, керамики, монокристаллов, пленок и в других видах. Основными способами получения твердых электролитов можно считать твердофазный метод, золь-гель технологию, синтез под высоким давлением. Вне зависимости от метода получения, выбор параметров синтеза основан на принципе, что в получаемой керамике недопустимо присутствие следов реагентов или промежуточных фаз, так как это отрицательно сказывается на проводящих свойствах синтезируемых материалов

Твердофазный метод синтеза можно считать наиболее распространенным. Синтез обычно включает в себя следующие технологические операции: смешение исходных веществ, термическая обработка полученной смеси, формирование и спекание образцов. Смешение исходных веществ является ответственной операцией, так как на данной стадии необходимо обеспечить однородное распределение составляющих исходной смеси. Для повышения качества смешения и однородности синтезируемого материала используется помол в присутствии воды либо спиртов [56].

Одним из наиболее важных этапов синтеза с использованием твердофазных реакций является термообработка исходных реагентов. Необходимо подобрать параметры обжига, обеспечивающие высокую подвижность структурных элементов исходных компонентов и значительную поверхность соприкосновения частиц. Реакционная способность

взаимодействующих оксидов увеличивается путем повышения температуры и разрушением кристаллической структуры.

Достоинствами данного метода можно считать его простоту, технологичность и универсальность. Недостатками данного метода являются затруднения термодинамического и кинетического характера. Термодинамические факторы обусловлены различиями в свойствах оксидов и солей, применяемых в методе. Кинетические - заключаются в формировании промежуточных фаз и продуктов реакции, разделяющих взаимодействующие компоненты и образующих реакционную поверхность раздела.

Использование карбонатов щелочноземельных металлов в качестве исходных реагентов в твердофазном методе приводит к невозможности осуществления синтеза при относительно низких температурах, так как температуры термического разложения карбонатов достаточно высоки. Так, из-за значительного различия температур плавления индивидуальных компонентов, в висмутсодержащих системах синтез идет ступенчато. На первых стадиях такого синтеза идет взаимодействие оксида висмута с карбонатами щелочноземельных металлов. Также, в данном случае необходим медленный подъем температуры для того, чтобы избежать плавления оксида висмута.

Иногда, вместо оксидов в качестве исходных веществ могут использоваться нитраты или гидроксиды металлов.

К отдельному виду твердофазного синтеза относится получение материалов с использованием высокого давления [1]. В ходе синтеза данным методом, образец, помещается в закрытую капсулу, после чего, повышая температуру, постепенно достигают давления в десятки или сотни килобар. После такой обработки, чаще всего, образец подвергают закалке, после чего снимают давление. Повышенное давление в процессе используется для обеспечения более тесного контакта между частицами реагирующих твердофазных компонентов, что благоприятно сказывается на протекании

твердофазной реакции, а также для препятствования разложению нестабильных фаз и возгонки летучих соединений. Помимо статического давления в данном методе могут использоваться динамические условия, обеспечиваемые применением сжатия или ударных волн за счет детонации взрывчатых веществ. В динамических условиях достижимы давления на 1 – 2 порядка выше тех, которые могут быть реализованы в статических условиях. Ударное воздействие длится несколько микросекунд, а величины ударного давления и температуры зависят от геометрии опыта, плотности сжимаемого объекта и скорости распространения в нем ударного воздействия.

Для изменения свойств полученных материалов, помимо традиционного твердофазного метода в настоящее время активно развиваются методы «мягкой химии» – гидротермальной обработки и различных вариантов золь-гель метода [57, 58].

Использование золь-гель метода позволяет снизить температуру и время синтеза, а также получить высокодисперсный материал и обеспечить равномерное распределение компонентов в материале. Данная технология получения твердых электролитов является перспективным методом синтеза. С помощью данной методики предложено получение различных керамических материалов за счет морфологии обладающих большей эффективностью, чем получаемые традиционным способом. В работах [59-64] описано получение органо-неорганических композитов, тонкой керамики, пленок, катализаторов, наночастиц и оксидных стекол с использованием данного подхода. Общими признаками процессов приготовления неорганических материалов в золь-гель технологии является смешение исходных составляющих в виде растворов, с последующим переходом в золь а затем в гель при сохранении гомогенности с последующим высушиванием.

Одним из наиболее эффективных методов синтеза в золь-гель технологии можно считать метод Печини [65]. В данном методе исходными реактивами для получения оксидных соединений являются нитраты и другие растворимые соли исходных компонентов. Соли растворяют в воде,

смешивают, после чего к ним добавляют органическое вещество, способное образовывать с используемыми металлами комплексные соединения и являющееся органическим топливом. В качестве традиционного топлива в данном методе применяется лимонная кислота [66, 67].

В литературе можно выделить два варианта метода Печини. В первом - в раствор нитратов добавляют лимонную кислоту, после смешения и упаривания нагревают раствор до воспламенения смеси. При этом часто наблюдается образование примесных углеродных составляющих, для удаления которых требуется дополнительный высокотемпературный обжиг. В конечном итоге получают мелкодисперсный порошок искомого сложного оксида. Во втором варианте синтеза методом Печини помимо лимонной кислоты добавляют этиленгликоль. После выпаривания смесь образует резиноподобную структуру, которая разрушается при последующей термообработке. Это происходит за счет образования хелатных комплексов металлических ионов и лимонной кислоты, имеющих свободные гидроксильные группы. В процессе нагревания происходит полиэтерификация хелатов с этиленгликолем. В исходных гелях достигается равномерное распределение различных металлов в объеме материала, что при сжигании и последующей термической обработке приводит к образованию однофазного высокодисперсного сложнооксидного продукта [68].

В работе [69] достаточно подробно описаны несколько вариантов синтеза подобной золь-гель технологии. Получение сложного оксида происходит на воздухе с использованием двух методик: цитратно-нитратной и глицин-нитратной.

В цитратно-нитратном методе [70] бывает важным поддержание уровня кислотности, необходимого для формирования хелатных металлоорганических комплексов. Необходимого рН смеси равного 6 - 6.5 достигают добавлением разбавленного раствора аммиака.

В глицин-нитратном методе [71-74] синтеза в качестве исходных компонентов используются нитраты металлов и глицин. Исходные вещества растворяют в воде. Смесь выдерживают при температуре 80 - 95 °С до удаления растворителя (воды). Самопроизвольное воспламенение получающейся вязкой жидкости происходит при 200 °С. При этом формируется объемный пористый рентгеноаморфный порошок, что связано с высоким газовыделением. Для получения конечного продукта необходима дополнительная термообработка. В приведенных статьях указанный порошок прокаливают при постепенном увеличении температуры в интервале 200 - 450 °С с последующей выдержкой при максимальной температуре в течение двух часов.

После прокаливания геля образуется высокодисперсный порошок, который перетирают и спрессовывают. Полученные таблетки выдерживают в печи, при температурах, выбранных в зависимости от целей исследования и исходных веществ.

На основе описанных выше разновидностей золь-гель метода, ставших уже классическими для получения сложных оксидов, разрабатываются новые подходы, позволяющие сделать их более эффективными. Так, в патенте [75] описан способ синтеза висмутатов с использованием многоатомных спиртов.

Данный способ включает в себя растворение нитрата висмута и нитратов щелочноземельных металлов в растворителе, в качестве которого выбирают водный раствор многоатомного (не менее 5 атомов углерода) спирта. Полученный раствор выпаривают до образования органической матрицы с равномерно распределенными атомами компонентов. Прекурсор отжигают при 550-650 °С до образования наночастиц аморфного висмута нестехиометрического состава, после чего проводят вторую термообработку в интервале температур 650-750 °С для формирования однофазного конечного продукта.

При окислении висмута атомы щелочноземельного металла встраиваются в структуру формирующегося оксида висмута с образованием

наночастиц аморфного висмутата металла со степенью окисления не равной двум. Выделяющийся при отжиге углекислый газ и пары воды образуют поры на поверхности материала, увеличивая удельную площадь поверхности наночастиц в ряде случаев до 12-18 м²/г. Кроме того, органическая матрица, обладая высокой вязкостью, препятствует свободному движению атомов встраиваемого металла.

1.3. Свойства соединений

1.3.1. Электропроводящие свойства

Изучение электропроводящих свойств соединений, формирующихся в двойной системе PbO – Bi₂O₃, проводилось довольно подробно и показало, что большинство кристаллизующихся в ней составов показывают высокую проводимость по кислороду [76-80]. В статье [76] авторами исследована электропроводность соединения Bi₈Pb₅O₁₇, было подтверждено, что перенос заряда в данном соединении происходит за счет ионов кислорода. Группой авторов [81] разработан и запатентован полупроводниковый элемент, состав которого включает: Bi₂Pb₃O₆, Bi₆Pb₂O₁₁, Bi_{0.57}Pb_{1.43}O_{2.29}, Bi₈Pb₅O₁₇, Bi_{1.23}Pb_{1.43}O_{2.29} и др. По настоящему изобретению он является чувствительным к видимому свету полупроводниковым элементом. Данный элемент представляет собой пористую тонкую пленку на проводящей подложке.

Проведенные ранее исследования электрофизических свойств оксидных материалов в частных разрезах (MeO)_{0.2}(Bi₂O₃)_{0.8} – Fe₂O₃ (Me = Sr, Ba, Ca) подтвердили, что при повышении содержания оксида железа электропроводность композитных материалов, формирующихся в диапазоне от 0 до 50% Fe₂O₃, увеличивается на несколько порядков [82]. Одной из фаз, составляющих данные материалы, являлся феррит висмута BiFeO₃. Помимо

этого в них присутствовали ромбоэдрический твердый раствор β -типа и фаза со структурой силленита. Продолжение данных исследований представляется важным с практической точки зрения.

Препятствием к широкому применению феррита висмута BiFeO_3 – одной из кристаллизующихся в данной системе фаз, в электронных устройствах является большой ток утечки. Его снижение возможно за счет замещения части Bi^{3+} на редкоземельные ионы [83]. Помимо этого, в некоторых исследованиях отмечено, что введение других примесей с большим ионным радиусом, в том числе Sr^{2+} , вызывает искажение кристаллической структуры, повышая диэлектрические и магнитные свойства BiFeO_3 [84, 85].

1.3.2. Фотокаталитические свойства

Применение фотокатализа в устройствах очистки воды и воздуха активно развивается в направлении повышения эффективности использования солнечной энергии. Однако, наиболее распространенные, безопасные и изученные на настоящий момент фотокатализаторы на основе TiO_2 за счет своей ширины запрещенной зоны (3.1-3.2 эВ) могут быть активированы лишь малым процентом солнечного излучения, приходящимся на ультрафиолетовый диапазон. Доля такого излучения в солнечном свете составляет примерно 4 % [86]. В связи с этим, разработка новых фотокатализаторов, имеющих меньшую ширину запрещенной зоны и следовательно, поглощающих электромагнитное излучение большего диапазона длин волн, является актуальной задачей. В работах [86-89] показана достаточно высокая фотокаталитическая активность некоторых материалов на основе оксида висмута под воздействием излучения именно видимого диапазона.

Помимо этого, интересным является использование композитных фотокатализаторов, на основе висмутатов щелочноземельных металлов, позволяющих синергетически повысить их эффективность. Авторы [86, 87] показали, что композитные материалы на основе висмутата кальция эффективны под действием видимого света не только в реакции деградации метиленового синего в водных растворах, но и при разложении фенола в сточных водах.

Фотокаталитические свойства ряда висмутатов стронция были представлены в [90-93]. В работе [91] установлена высокая фотокаталитическая активность $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ по сравнению с SrBi_2O_4 и BiVO_4 . Данный эффект авторы приписывают более высокому уровню искажения металл-кислородных полиэдров и меньшей степени упаковки.

Эффективность в реакции разложения метиленового синего ромбоэдрического твердого раствора $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.36}$ показана в работе [93]. Сравнение композитов состава $\text{Me}_x\text{Bi}_y\text{O}_z - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), со структурой ядро-оболочка показало, что их активность в реакции деградации органических поллютантов в значительной степени зависит от вида щелочноземельного металла [94, 75].

Феррит висмута BiFeO_3 также рассматривается как возможный фотокатализатор, активный в видимом диапазоне. Установлено, что размер частиц и содержание легирующей примеси - ионов Sr^{2+} в данном соединении оказывает влияние не только на магнитные, но и на фотокаталитические свойства [95]. О улучшении магнитных свойств при внедрении стронция в BiFeO_3 сообщалось авторами в [96-98]. Также отмечалось, что гетеровалентное замещение катионов Bi^{3+} на Sr^{2+} в данном феррите способствует переходу части Fe^{3+} в Fe^{4+} и сопровождается повышением концентрации кислородных вакансий. Это явление также приводит к возникновению заметной фотолюминесценции в инфракрасной области [97].

Микро- и нанодисперсные материалы на основе $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, обладающего структурой силленита изучались в работах [99, 100]. Отмечено ,

что введение в данное соединение хрома повышает степень фотодegradации [99]. Изучение сложных органо-неорганических композитов, имеющих в составе данный силленит, проводилось в реакции разложения роданина В [100]. Установлено, что такие структуры проявляют лучшую фотокаталитическую активность при облучении видимым светом по сравнению с отдельными компонентами, входящими в композит, а также титан-оксидным катализатором P_{25} [101].

В большинстве приведенных литературных источниках изучение фотокаталитической активности висмутсодержащих соединений проводилось на механически измельченных образцах, синтезированных твердофазным синтезом.

Подробное описание исследований фотокаталитической активности материалов в указанных системах было представлено в статье [102]

1.4. Заключение по литературному обзору

Как следует из вышеприведенного анализа литературы, сложные оксиды и композиты на их основе в тройных системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}'_2\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$), выбранные в качестве объектов исследования, проявляют большое разнообразие функциональных свойств, большинство из которых зависит от фазового и химического состава, поэтому их изучение представляет как научный, так и практический интерес.

Повышение эффективности фотокатализаторов на основе рассматриваемых фаз требует разработки методики их синтеза в высокодисперсном состоянии.

Результаты изучения фазовых диаграмм двойных оксидных систем Bi_2O_3 – MeO ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и Bi_2O_3 – $\text{Me}'_2\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) неоднократно уточнялись и подробно описаны в литературе. Однако, следует отметить, что исследование большинства перечисленных тройных систем носит ограниченный характер.

Важно изучение возможности стабилизации высокотемпературных фаз, проявляющих высокую кислород-ионную проводимость при замещениях в рассматриваемых системах, а также формирование многофазных композитных материалов, которые могут применяться в качестве ионных проводников и могут обладать более высокими электрофизическими и механическими свойствами.

Опираясь на метод твердофазных реакций, зачастую используемый в большинстве источников, а также в надежде улучшить свойства синтезируемых материалов, будет интересна модификация методов сжигания и выбор условий и параметров синтеза для каждой конкретной системы.

Важно сравнение электрофизических свойств висмутатов свинца и стронция, описанных в литературе, с характеристиками керамических материалов при варьировании состава и метода синтеза.

Помимо этого, учитывая данные о высоких фотокаталитических характеристиках висмутатов, представленных в литературе, необходимо определение этих характеристик для материалов, формирующихся в рассматриваемых тройных системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$).

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез исследуемых образцов

Существует несколько способов получения твердых электролитов, выбор способа обычно зависит от научных целей и практических задач или от экспериментальных возможностей исследователей. Твердые электролиты могут быть получены в виде порошков, керамики, монокристаллов, пленок и в других видах. Основными способами получения твердых электролитов можно считать твердофазный метод и золь-гель технологию. Исходя из этого, использование данных медов в работе, а также сравнение их влияния на функциональные характеристики является интересной задачей.

2.1.1. Твердофазный метод синтеза

Для твердофазного метода синтеза, в качестве исходных реактивов, использовали Bi_2O_3 марки «о.с.ч.», Fe_2O_3 марки «ч.д.а.», PbO марки «о.с.ч.», SrNO_3 марки «чда», CaO марки «х.ч.», Cr_2O_3 марки «о.с.ч.».

Навески исходных компонентов отбирались в соответствии со стехиометрическими соотношениями, соответствующими выбранному составу. Смешивание и гомогенизация шихты осуществлялась в планетарной мельнице FRITSCH Pulverisette 6 с добавлением этилового спирта в течение 15 минут при скорости 350 об/мин.

Полученную исходную смесь прессовали в таблетки диаметром 10 мм с приложением давления 500 Мпа, после чего обжигали в фарфоровых или корундовых тиглях при температурах, выбранных на основании двойных фазовых диаграмм оксидных систем:

1. Для получения образцов в системе SrO-Bi₂O₃-Fe₂O₃ обжиг осуществлялся в два этапа при 650 и 750-800 °С с выдержкой 6 ч. при каждой температуре. Между этапами обжига образцы подвергались промежуточному измельчению и прессованию.

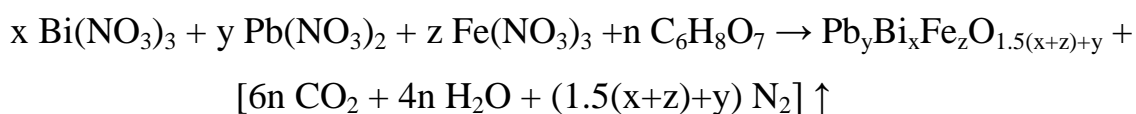
2. В системах MeO-Cr₂O₃-Bi₂O₃ (Me = Sr, Ca) обжиг также состоял из нескольких стадий. Предварительное прокаливание в зависимости от состава осуществлялось в диапазоне температур от 700 до 730 °С в течение 6 часов. После него охлаждение происходило вместе с печью. Конечный обжиг проводился в температурном диапазоне от 750 до 820 °С. Выдержка при данной температуре составляла 24 часа.

3. В системе PbO-Bi₂O₃-Fe₂O₃ образцы подвергались термической обработке в диапазоне температур от 610 до 640 °С. Длительность термообработки составляла от 8 до 24 ч. в зависимости от состава. Для получения фазы φ-Bi₈Pb₅O₁₇ была использована длительная термическая обработка при 560 °С в течение 72 часов. Для лучшего взаимодействия реагирующих компонентов, между отдельными этапами термообработки длительностью 6-8 часов, производили промежуточные перетиравания и перепрессовывания.

2.1.2. Сжигание цитратно-нитратных композиций

Для проведения синтеза цитратно-нитратным методом применялись нитраты используемых металлов Bi₂(NO₃)₃*5H₂O (квалификации «о.с.ч.»), Fe(NO₃)₃*9H₂O, Cr(NO₃)₃*9H₂O, Pb(NO₃)₂, Sr(NO₃)₃ («ч.д.а.»), а также C₆H₈O₇*H₂O («о.с.ч.»). Для стабилизации раствора нитрата висмута применялась разбавленная азотная кислота HNO₃ («о.с.ч.»), а для контроля кислотности смеси - водный раствор аммиака – NH₄OH («о.с.ч.»).

Смесь предварительно подготовленных водных растворов нитратов металлов добавляли в раствор лимонной кислоты. При этом расчетное условное соотношение окислитель/восстановитель составляло $\varphi = 1$. Данное соотношение рассчитывается из окислительно-восстановительных реакций и соответствует ситуации, когда синтезируемый сложный оксид общей формулы $Pb_yBi_xFe_zO_{1.5(x+z)+y}$ может быть получен без необходимости участия в реакции дополнительного кислорода. Таким образом, была реализована следующая реакция:



Данное соотношение нитратов (окислителей) и лимонной кислоты (горючего) выбиралось на основании желаемого химического состава и условий реализации режима объемного горения, в связи с необходимостью получения хорошо закристаллизованного продукта [75].

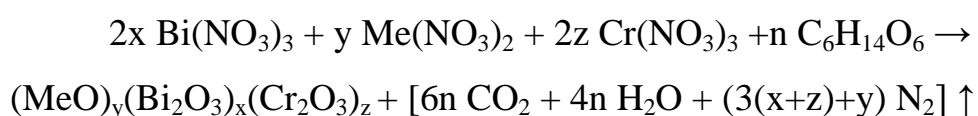
К полученной смеси водных растворов реагентов по капле добавляли разбавленный водный раствор NH_4OH до достижения $pH = 6$, визуальное достижение необходимой кислотности смеси соответствовало ее просветлению. Полученную прозрачную смесь разливали в силиконовые формы и термостатировали при $80\text{ }^\circ\text{C}$ до формирования твердого продукта.

Полученные таким образом цитратно-нитратные ксерогели сжигали и выдерживали в печи с использованием глазурированных фарфоровых тиглей. Для этого тигель с исходным ксерогелем помещали в холодную муфельную электропечь, после чего быстро нагревали до $550\text{ }^\circ\text{C}$. Последующая выдержка при данной температуре составляла 5 часов. В связи с тем, что по результатам РФА порошки после данного этапа термообработки содержали значительное количество аморфной фазы, производили дополнительный обжиг при температурах, находящихся в диапазоне от 750 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от состава. Для проведения электрофизических измерений перед

данным обжигом составы прессовались в условиях аналогичных твердофазному синтезу.

2.1.3. Сжигание маннит-нитратных композиций

В системах $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) синтез методом сжигания помимо цитратно-нитратной методики осуществлялся с применением другого органического топлива-восстановителя - маннита ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$), многоатомного спирта, повышающего растворимость нитрата висмута. В качестве основы для разработки данной методики использовался способ синтеза, описанный ранее в патенте [75], для висмутатов другого состава. Приготовление исходной смеси начиналось с растворения расчетного количества маннита в небольшом объеме дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Также как в случае цитратно-нитратного метода использовалось стехиометрическое соотношение, соответствующее самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции:



То есть, сжигание, так же как и в случае с лимонной кислотой, происходило в режиме объемного горения и не требовало дополнительного кислорода для полного восстановления N_2 .

После этого в полученный раствор спирта добавляли нитрат висмута и растворы остальных компонентов. Введение каждого последующего реагента осуществлялось только после полного растворения предыдущего.

Контроля pH в данном случае не проводилось. После визуального смешения композиции разливали по формам и сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ до

образования ксерогеля. Сжигание и термообработку полученных таким образом составов, производили в два этапа. Первый из которых производился при температуре 550 °С с выдержкой 3 ч., для удаления органической составляющей, а второй включал два дополнительных обжига при 650 °С - 9 часов и 700 °С - 18 часов. Между всеми стадиями термообработки образцы измельчали и, при необходимости, прессовали.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов контролировали с использованием качественного и количественного рентгенофазового анализа. Съемку рентгенограмм производили на дифрактометре ДРОН-3М порошковым методом. Использовалось CuK_α -излучение с никелевым фильтром, напряжение и сила тока на источнике составило – $V = 38$ кВ, $I = 18$ мА, шаг 0.02 град., экспозиция 1–2 с.

На основании полученных рентгенограмм были вычислены параметры элементарной ячейки с использованием программного пакета PDWin, для определения приборного смещения применялся внутренний стандарт (Ge) [10].

Соотнесение пиков на рентгенограммах определенной фазе производили с помощью базы данных PDF-2.

2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Определение морфологии и микроструктуры получаемых порошков и керамики на их основе, выполняли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 при ускоряющем напряжении 15 кВ с использованием штатного BSE детектора. Приставка для микрорентгеноспектрального анализа – X-Max от Oxford Instruments.

Состав каждой идентифицируемой фазы, а также общий интегральный состав образца определялся на заранее подготовленных аншлифах.

В связи с тем, что диаметр пучка электронов в используемом в исследовании микроскопе составлял примерно 5 мкм, для улучшения точности установления фазового состава отбирались зерна с большей площадью аншлифа, а исследование размеров спектра фазы увеличивалось количественно. Среднее время накопления спектра составляло минуту [10].

2.2.3. Исследование микротвердости по методу Виккерса

Исследование проводили на микротвердомере ПМТ-3М, который предназначен для определения микротвердости сплавов, стекла, керамики и минералов. Методы измерения твердости по Виккерсу регламентирует ГОСТ 2999-75 (в редакции 1987 г) и ГОСТ 9450-76. При данном методе микротвердость определяется по анализу отпечатка, формируемого при вдавливании алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136° в образец и измерении диагонали этого отпечатка после снятия нагрузки (рисунок 11).

Значения твердости определяются исходя из отношения величины приложенной нагрузки к площади отпечатка и имеют размерность кгс/мм² (Н/мм²). В случае, если P выражена в Н справедлива формула:

$$HV = 0.189 \frac{P}{d^2} [\text{МПа}],$$

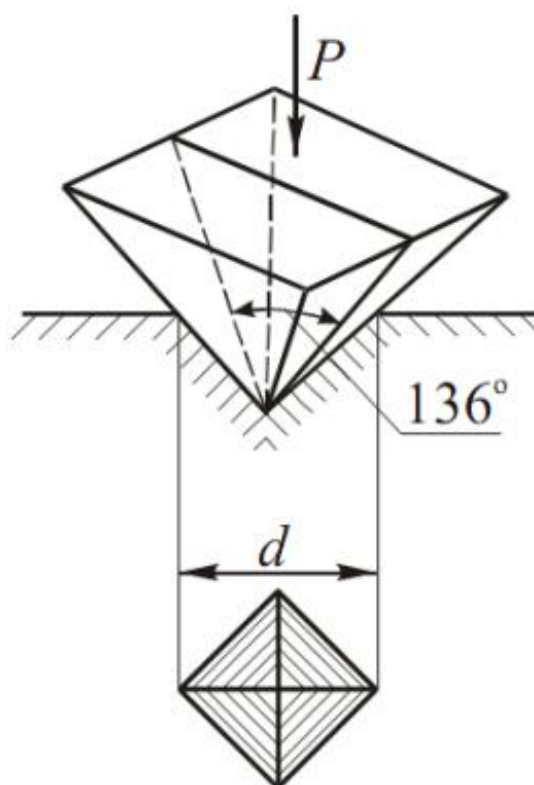


Рисунок 11 – Схема получения отпечатка по Виккерсу

Отличительной особенностью испытания на микротвердость является применение малых нагрузок – от 0.05 до 5 Н (от 5 до 500 гс) [103].

В нашем эксперименте, при определении микротвердости использовалась нагрузка 200 гс, а измерение диагонали отпечатка производили металлографическим микроскопом с применением автоматизированной системы фиксации полученных отпечатков. Для каждого образца было сделано не менее 10 отпечатков, из значений диагоналей которых определялось среднее.

2.2.4. Исследование пористости (W) керамики весовым методом

Определение общей пористости (W) керамики проводили весовым методом [104]. Каждый мокрый образец поочередно осторожно извлекали

при помощи пинцета из стакана с водой и слегка промокали фильтровальной бумагой. Образец помещали на часовом стекле с известным весом ($P_{\text{стекла}}$) на чашку измерительных аналитических весов и измеряли вес образца с часовым стеклом (вес $P_{\text{стекла с образцом}}$). Эту процедуру проделывали 3 - 5 раз. Затем перекладывали образец на другое часовое стекло и сушили сначала на воздухе, а затем в воздушном термостате при температуре 120 °С в течение 1 часа. Одновременно с керамическими образцами в термостат помещали бюксы с крышками в открытом виде. По окончании времени сушки образец с помощью пинцета перекладывали в бюкс, закрывали крышку и извлекали из термостата с помощью полотенца. После того, как бюкс с образцом остыл, его взвешивали (не открывая крышку) на аналитических весах (вес $P_{\text{бюкса с образцом}}$). Еще раз бюкс с образцом помещали в термостат, выдерживая при заданной температуре 20 мин, вынимали из термостата и после охлаждения бюкса взвешивали бюкс с образцом. Если два значения веса $P_{\text{бюкса с образцом}}$ существенно отличались друг от друга, то проделывали операцию сушки и взвешивания бюкса с образцом до тех пор, пока эти значения не становились близки. Затем образец вынимали из бюкса и взвешивали бюкс (вес $P_{\text{бюкса}}$).

Расчет веса мокрого образца $P_{\text{м.о.}}$

$$P_{\text{м.о.}} = P_{\text{стекла с образцом}} - P_{\text{стекла}} \text{ (Г)},$$

и веса сухого образца $P_{\text{с.о.}}$

$$P_{\text{с.о.}} = P_{\text{бюкса с образцом}} - P_{\text{бюкса}} \text{ (Г)},$$

Определяли вес воды $P_{\text{в.}}$, адсорбированной образцом при комнатной температуре,

$$P_{\text{в.}} = P_{\text{м.о.}} - P_{\text{с.о.}} \text{ (Г)},$$

Рассчитывали объем ($V_{\text{в.}}$), занимаемый адсорбированной водой,

$$V_{\text{в.}} = P_{\text{в.}} / \rho \text{ (см}^3\text{)},$$

где плотность воды (ρ) = 0.998 г/см³ при комнатной температуре

Рассчитывали пористость W керамического образца

$$W = V_{\text{в.}} / P_{\text{с.о.}} \text{ (см}^3\text{/Г)},$$

Для перехода от значений W , выраженных в ($\text{см}^3/\text{г}$), к значениям W' в %, проделывали следующие расчеты:

$$W' = W / (W + 1 / \rho_{\text{каж.}}) * 100\%,$$

где $\rho_{\text{каж.}}$ – это кажущаяся плотность образцов полученной керамики, значения которой определяли по формуле:

$$\rho_{\text{каж.}} = P_{\text{с.о.}} / V_{\text{образца}}$$

Объем образцов рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{образца}} = \pi * R^2 * h,$$

где R - радиус образца в виде таблетки, см;

h – толщина таблетки, см.

2.2.5. Исследование электрофизических характеристик

Общая удельная электропроводность образцов определялась с применением двухконтактной ячейки (рабочее напряжение 0.12 В). Керамические образцы перед измерением контролировали на правильность геометрии и наличие видимых макродефектов (трещин, сколов и т.д.). На торцевых поверхностях таблеток, после шлифования формировали серебряные контакты методом вжигания серебряносодержащей низкотемпературной пасты (ПСН-1, ООО «Элма-Пасты»). Термообработку для их образования проводили при 550 °С в течение 2 часов. Электросопротивление, образцов фиксировалось с помощью RLC-метра РМ6306 в диапазоне температур 20 – 700 °С на переменном токе фиксированной частоты – 1кГц, либо постоянном токе.

Схема универсальной ячейки, применяемой для изучения электрофизических свойств, приведена на рисунке 12. Для измерения при повышенной температуре ячейку с зажатым в ней образцом фиксировали в камере трубчатой электропечи СНОЛ 02-1250. Для регуляции температуры

скорости нагрева в печи использовался цифровой терморегулятор ПОЛИКОН-814. Контроль температуры для построения графиков температурных зависимостей электропроводности осуществлялся по показаниям расположенной у образца термопары ТПП10 — Тип S [10].

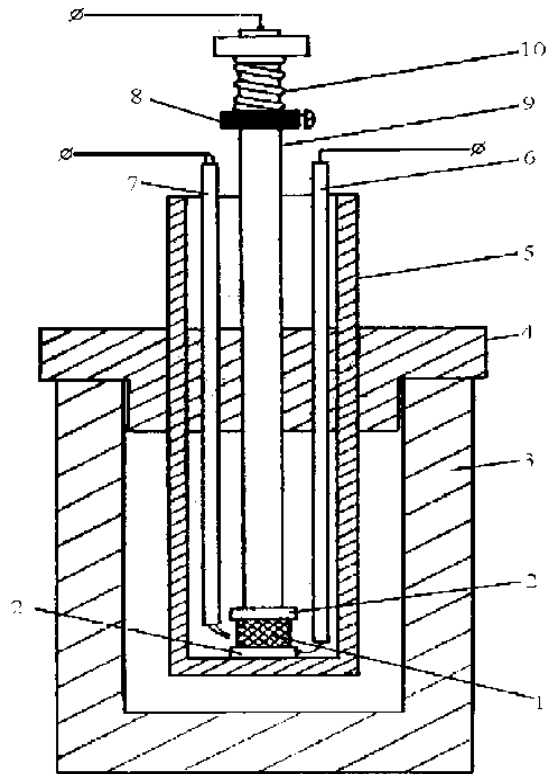


Рисунок 12 – Принципиальная схема универсальной двухконтактной ячейки для измерения электропроводности твердых материалов:

1 - образец, 2 – электроды из платиновой фольги, 3 - трубчатая печь, 4 – керамический держатель печи, 5 – внешний корпус ячейки, 6 - токоввод, 7 - ТПП10 (Тип S)- термопара, 8 – упор, 9 - корундовая трубка, 10 – прижимная пружина.

Исходя из измеренных значений сопротивления образца (R , Ом), удельная электропроводность рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{L}{S} \cdot R^{-1}$$

где: σ – удельная электропроводность материала, См/см; L – толщина образца, см; S – площадь сечения торцевой стороны, см²

Энергия активации проводимости рассчитывалась с использованием уравнения Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}$$

$$E_a = \frac{k(\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

где: E_a – энергия активации электропроводности, эВ; k – константа Больцмана; σ_1, σ_2 – удельная электропроводность материала при температурах T_1 и T_2 соответственно, См/см; T_1, T_2 – температуры, К.

Разделение ионной и электронной долей проводимости производилось по методу Веста-Таллана, используя поляризацию образца в инертном газе (аргоне), как это показано в статье [82]. Измерения осуществлялись при 300 и 350 °С на постоянном токе с использованием рабочего напряжения 0.5 В. Общая проводимость материала (соответствующая переносу заряда как ионами кислорода, так и электронами) фиксировалась на воздухе. Для отделения доли кислородной проводимости в ячейку подавался аргон, после чего образца выдерживался в его атмосфере до достижения постоянного значения сопротивления, которое соответствует полной поляризации. Из полученных значений производилось вычисление чисел переноса согласно формуле:

$$t_i = \left(1 - \frac{\sigma_э}{\sigma_{общ}}\right) \cdot 100 \%$$

где t_i – доля ионной проводимости (число переноса); $\sigma_э$ – электронная проводимость образца, соответствующая сопротивлению в аргоне, См/см; $\sigma_{общ}$ – общая проводимость, соответствует сопротивлению на воздухе, См/см.

Для некоторых составов электропроводность также исследовалась методом импедансной спектроскопии с использованием электрохимической ячейки приведенной на рисунке 12, а также импедансметра Elins Z-2000 и программного обеспечения прибора [10].

Фиксация значений импеданса производилась в частотном диапазоне от 2 МГц до 10 Гц при напряжении тока – 0.125 В. Моделирование эквивалентных схем выполняли в программе ZView (Scribner Associate Corp.).

2.2.4. Определение площади удельной поверхности

Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ образцов определялась с использованием прибора СОРБИ-М по 4-х точечному методу БЭТ. Для управления прибором и анализа полученных данных использовалось оригинальный программный комплекс производителя - SORBI-M. Подробное описание метода низкотемпературной адсорбции азота описано в [105]. В ходе измерения $S_{уд}$ производилось несколько циклов адсорбции-десорбции азота, которые выполнялись в автоматическом режиме. Значение погрешности определения площади удельной поверхности не превышало 5 %.

2.2.5. Исследование фотокаталитической активности

Фотокаталитическую активность материалов, синтезированных в железосодержащих системах $SrO - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ и $PbO - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$, оценивали по обесцвечиванию метиленового оранжевого (МО). Хроматы висмута испытывали в реакции разложения метиленового голубого (МГ), так как в литературных данных отмечена их активность именно в данной реакции.

В нашей работе использовался водный раствор МО с концентрацией 20 мг/л. В предварительно подготовленный раствор используемого красителя вносили порошок тестируемого образца, вес которого составлял 0.01 г/мл раствора. После смешения в темноте в течение 30 минут, сосуд с полученной суспензией облучали ртутной лампой низкого давления, мощностью 20 Вт и долей ультрафиолетового излучения UVB – 1%; UVA – 3.8 Вт [95].

Концентрация МГ в водном растворе составила 10 мг/л, содержание фотокатализатора в растворе составляло 1 г/л [86].

Остаточную концентрацию красителя в растворе контролировали с использованием спектрофотометра ПФ-5400. Анализировались пробы прошедшие центрифугирование.

2.2.6. Определение распределения частиц по размерам

Для определения эффективного среднего диаметра и распределения частиц по размерам в водной суспензии применялся метод динамического рассеяния света. Перед измерением смесь анализируемого порошка и дистиллированной воды диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 40 мин. Данное исследование проводили на приборе NanoBrook 90 Plus Zeta.

2.2.7. Определение ширины запрещенной зоны

С помощью УФ-спектрометра оснащенного интегрирующей сферой марки Shimadzu UV2600 были проведены исследования методом спектроскопии диффузного отражения. Спектры фиксировались в диапазоне длин волн электромагнитного излучения 220–850 нм. Математическая

обработка полученных результатов выполнялась с использованием функции Кубелки–Мунка. Значение данной функции равно коэффициенту оптического поглощения материала:

$$F(R) = (1-R)^2/2R,$$

где R – коэффициент диффузного отражения материала, измеренный относительно эталона – BaSO_4 .

Для более точного определения ширины запрещенной зоны использовалось построение Тауца [106]:

$$(h\nu \cdot F(R))^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

где h – постоянная Планка, ν – частота излучения, Гц; n – константа, определяемая типом электронного перехода; A – коэффициент пропорциональности; E_g – ширина запрещенной зоны.

Графически ширина запрещенной зоны может быть определена как точка пересечения касательной к линейным участкам графиков, построенных в координатах $F(R)$ от энергии фотона $h\nu$ (эВ).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Изучение фотокаталитических и электрофизических свойств материалов, в системе $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

На рисунке 13 представлен концентрационный треугольник системы $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с точками, отвечающими синтезированным составам композиций.

Результаты исследований проведенных в этой системе обобщены в работе [107].

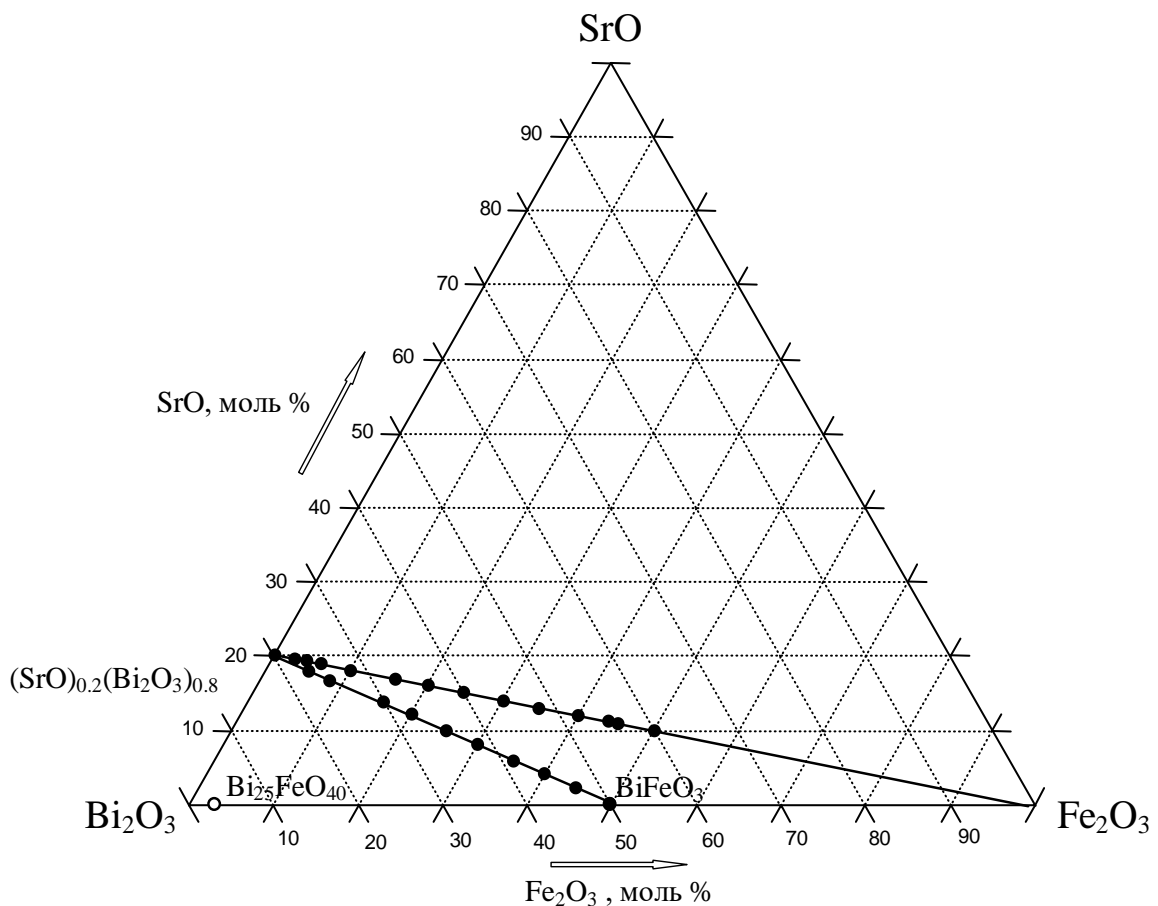


Рисунок 13 – Концентрационный треугольник системы $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с точками, соответствующими составам получаемых композиций

На рисунке 14 представлены дифрактограммы образцов, формирующихся в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$. Области, составленные

фазами со структурой силленита ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, по информации картотеки дифракционных данных PDF, 46-416), ромбоэдрического твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (46-417) и фазой со структурой на основе BiFeO_3 (14-181) образовывались при повышении концентрации Fe_2O_3 с 0 до 50 мол. %. Трехфазная керамика включающая все описанные выше фазы формируется до 35 мол. % оксида железа. С увеличением его содержания до 50 мол. % в композиции возрастает содержание твердого раствора на основе BiFeO_3 , а ромбоэдрический твердый раствор $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ полностью отсутствует.

В разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ трехфазная область простирается от 0 до 40 мол. % Fe_2O_3 (рис 15). В ней формируются композиты на основе фазы $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, а также твердых растворов со структурами $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ и BiFeO_3 . Основной в данном диапазоне концентраций является фаза силленита.

При дальнейшем повышении содержания Fe_2O_3 увеличивается доля твердого раствора на основе BiFeO_3 в получаемом материале. При содержании оксида железа более 35-40 мол. % керамика, как и в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$, не включала в себя ромбоэдрического твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ и сохраняла двухфазный состав.

Выбранные в данном исследовании методики синтеза не позволили получить однофазных твердых растворов на основе BiFeO_3 . В наиболее близких по составу к указанной в литературе концентрационной области формирования данного твердого раствора, то есть в образцах с концентрацией Fe_2O_3 44-50 мол. % присутствовали примеси силленита – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (до 45 мол. %), либо $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (20-836) (при 50 мол. %). Сложности получения данного соединения методом твердофазных реакций отмечались неоднократно различными авторами [107; 108]. Они чаще всего объясняются кинетическими сложностями его формирования.

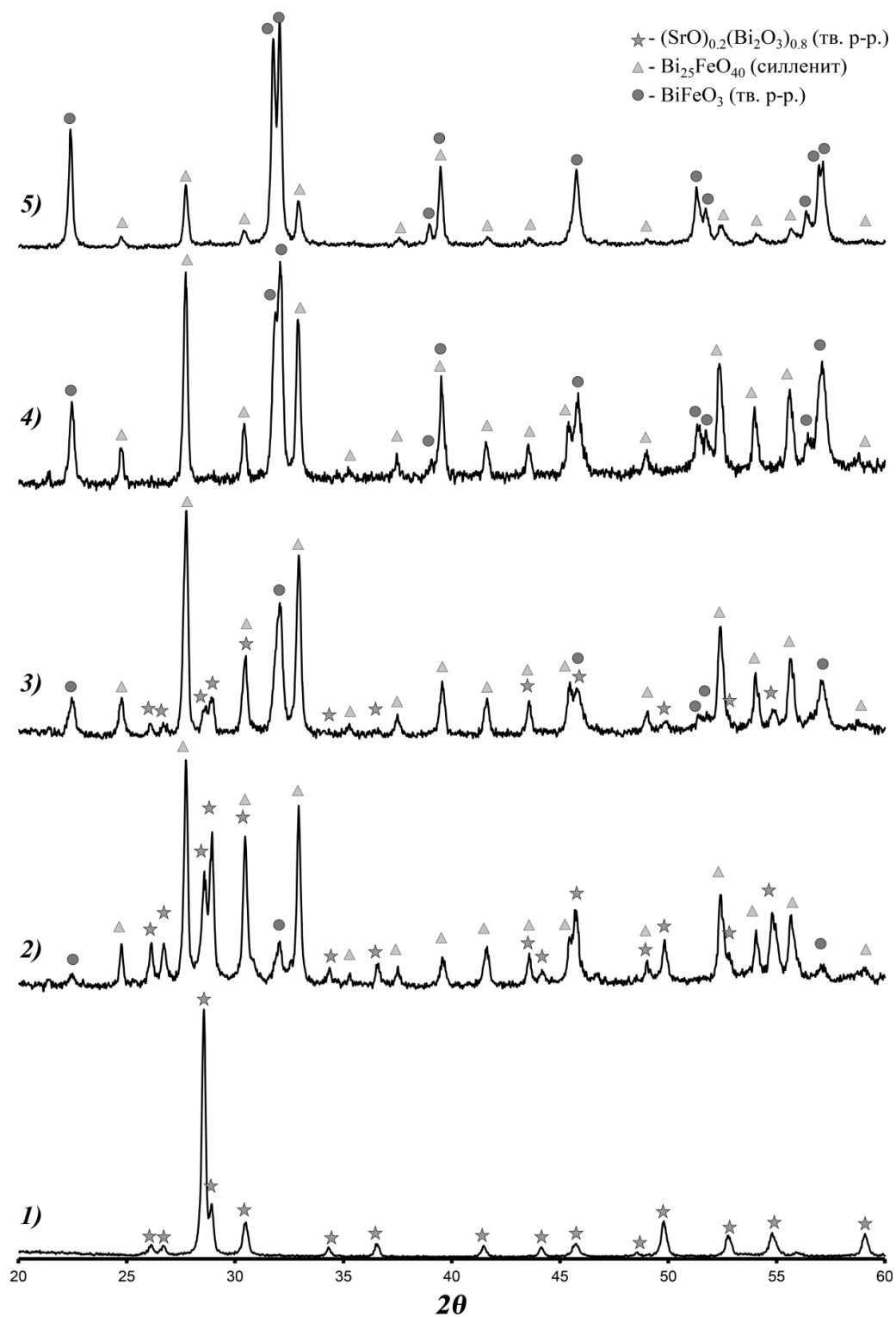


Рисунок 14 – Рентгенограммы образцов, синтезированных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$, при концентрации Fe_2O_3 мол. %: 1) 0; 2) 8; 3) 25; 4) 35; 5) 45 [107]

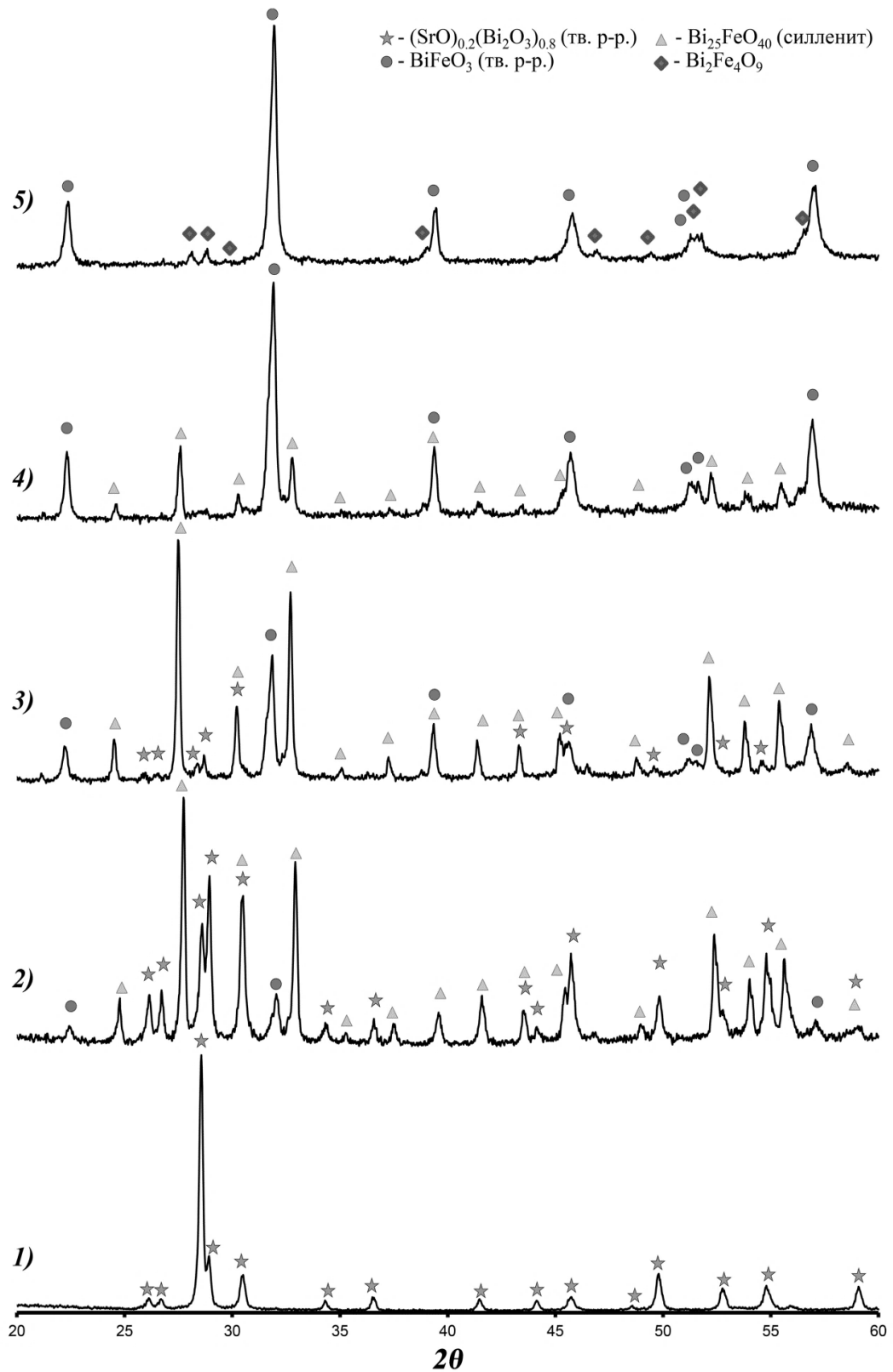


Рисунок 15 – Рентгенограммы образцов, синтезированных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, при концентрации Fe_2O_3 мол. %: 1) 0; 2) 10; 3) 25; 4) 40; 5) 50 [107]

Фазовый состав образцов был подтвержден с использованием сканирующей электронной микроскопии. МРСА отдельных областей керамики показывает присутствие зерен различного химического состава: обогащенных висмутом и соответствующих силленитовой фазе; с примерно равным отношением суммы ионов стронция и висмута к железу, которые можно идентифицировать как твердый раствор на основе BiFeO_3 и фазы на основе висмутата стронция.

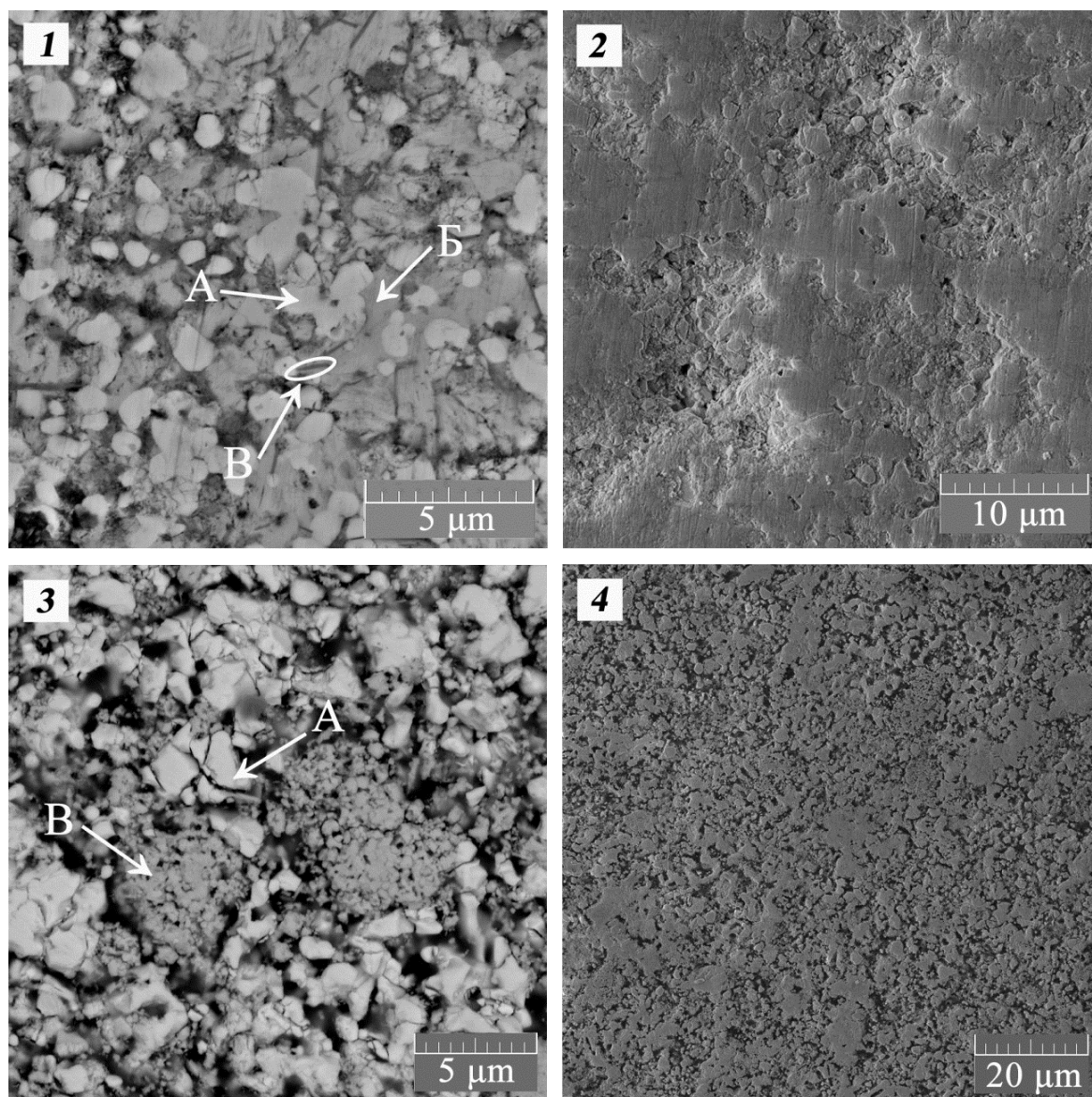


Рисунок 16 – Микрофотографии синтезированных композитных образцов, в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при содержании Fe_2O_3 : 16 мол. % (1, 2), 35 мол. % (3, 4); А – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$; Б – $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$; В – BiFeO_3

На рисунке 16 представлены микрофотографии образцов разных составов в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Можно выделить тот факт, что при концентрации Fe_2O_3 16 мол. % фазы твердых растворов на основе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ равномерно распределены в объеме образца и имеют микронные размеры, в то время как фаза твердого раствора ортоферита висмута, отмеченная на рисунке эллипсом, присутствует в виде игольчатых кристаллов. Повышение концентрации оксида железа до 35 мол. % приводит к тому, что $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ становится основной фазой, а твердый раствор со структурой BiFeO_3 агломерирует в мелкозернистые области, при этом повышается пористость керамики.

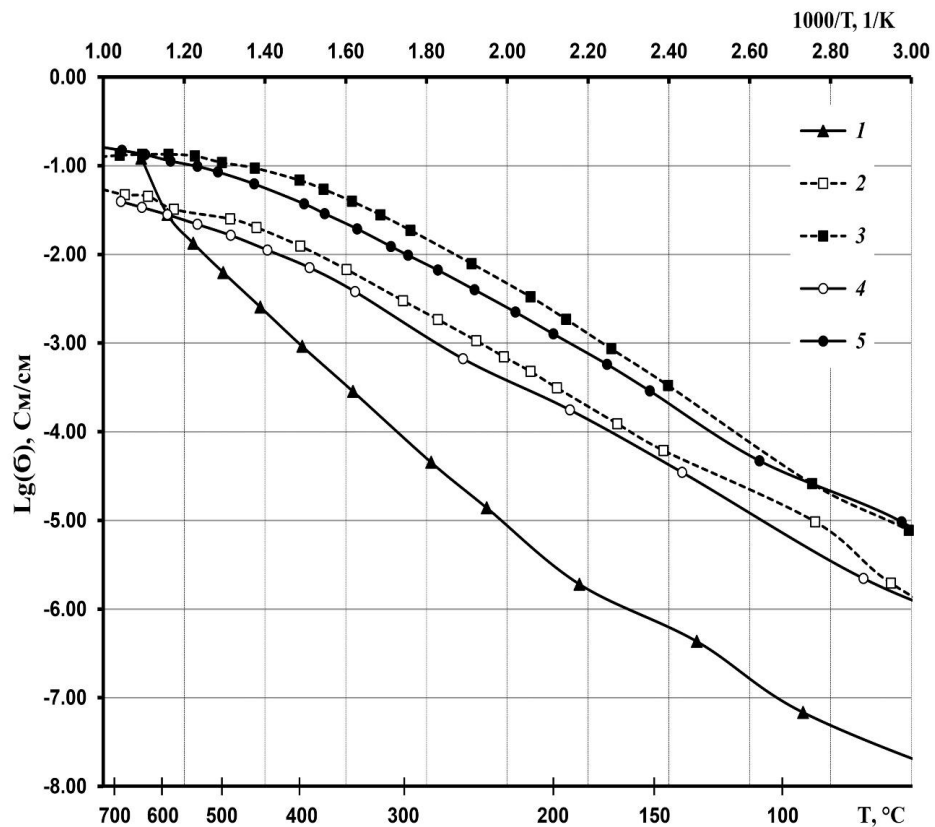


Рисунок 17 – Зависимость электропроводности от температуры образцов, синтезированных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ (пунктирная) и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (сплошная), при концентрации Fe_2O_3 мол. % : 1) 0; 2) и 4) 25; 3) и 5) 45 [107]

В изученных разрезах происходит монотонное увеличение общей электропроводности формирующихся композиционных материалов при возрастании концентрации оксида железа (рис. 17). На температурных зависимостях электропроводности до температуры 500 °С сохраняется больший порядок проводимости композитов сравнительно с исходным составом с нулевой концентрацией Fe₂O₃. При этом графики не имеют перегиба (рис. 17, кривые 2-5), который наблюдался авторами [107] при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную модификацию данной фазы.

На рисунке 18 представлены результаты измерения доли ионной и электронной проводимости с использованием метода Веста – Таллана. Показано, что электропроводящие свойства исследуемых материалов возрастают, что можно объяснить повышением как электронной, так и ионной составляющей. Также, полученные результаты исследования согласуются с данными на рисунке 17, так как, в данном случае, в разрезе (SrO)_{0.2}(Bi₂O₃)_{0.8} – Fe₂O₃ при увеличении содержания оксида железа общая проводимость соответственно растет.

Исходя из полученных данных, доля ионной проводимости, достигающая 88% при содержании 35 мол.% Fe₂O₃ вносит решающее воздействие на рост общей проводимости композитов. Стоит отметить, что до достижения концентрации 35 мол. % Fe₂O₃ в разрезе (SrO)_{0.2}(Bi₂O₃)_{0.8} – BiFeO₃ электронная и ионная доли равноценно влияют на общий рост проводимости, в то время как при превышении данного содержания оксида железа электронная составляющая перестает расти, а на увеличение общей проводимости влияет увеличение доли ионной проводимости до 70 %.

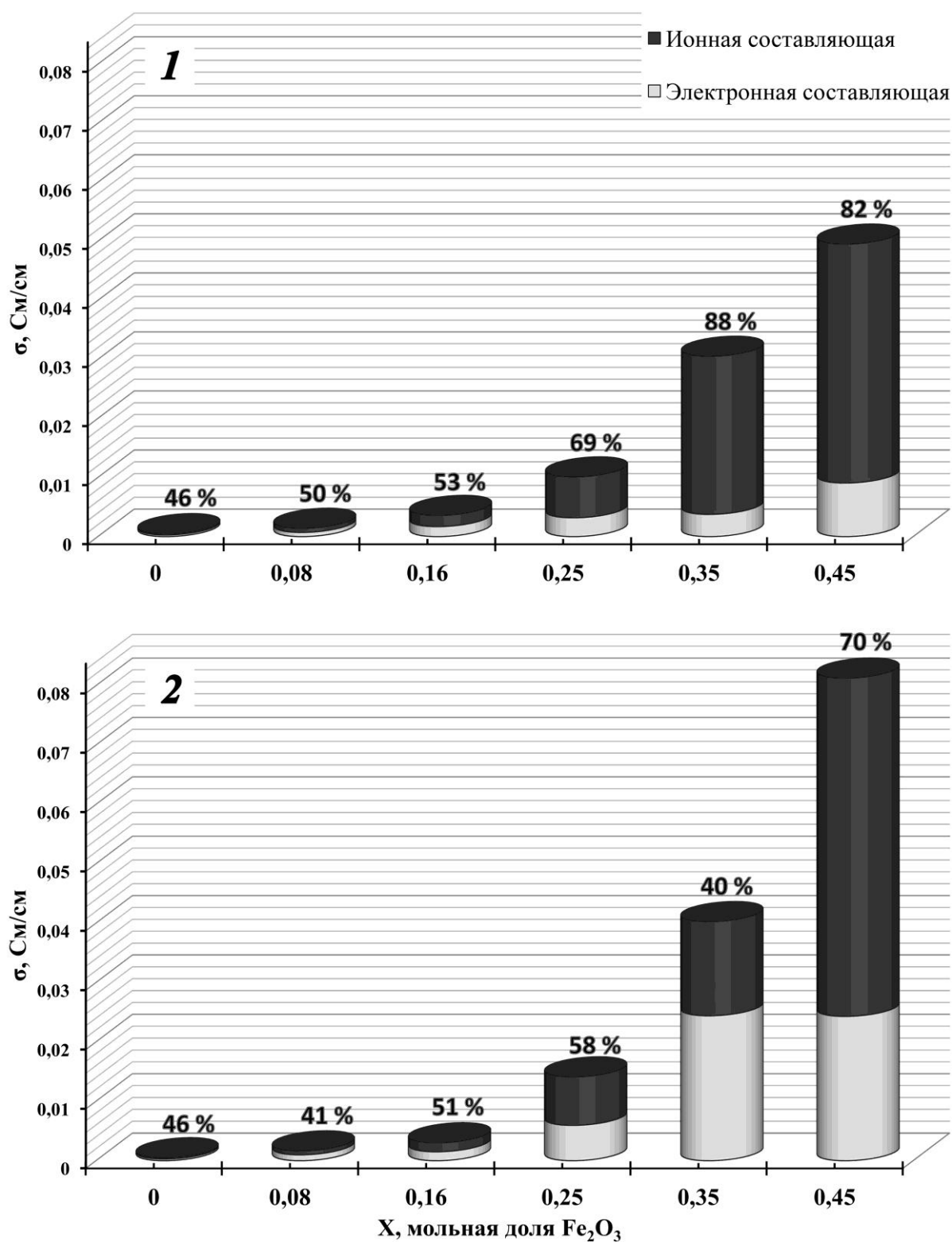


Рисунок 18 – Распределение ионной и электронной составляющих проводимости при температуре 400 °С для образцов, синтезированных в разрезах: 1) $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2) $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ (над столбцами указана доля ионной проводимости в процентах) [107]

Результаты РФА образцов с содержанием Fe_2O_3 0, 25 и 45 мол. % в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ представлены на рисунках 19, 20 и 21 соответственно. Для получения материалов с заданным фазовым составом были использованы разнообразные методы синтеза: твердофазный (а), пиролизом цитратно-нитратных композиций (б). На рисунке 19 представлены результаты рентгенофазового анализа, согласно которым в двойной системе $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ твердофазным методом синтеза был получен ромбоэдрический твердый раствор $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (46-417).

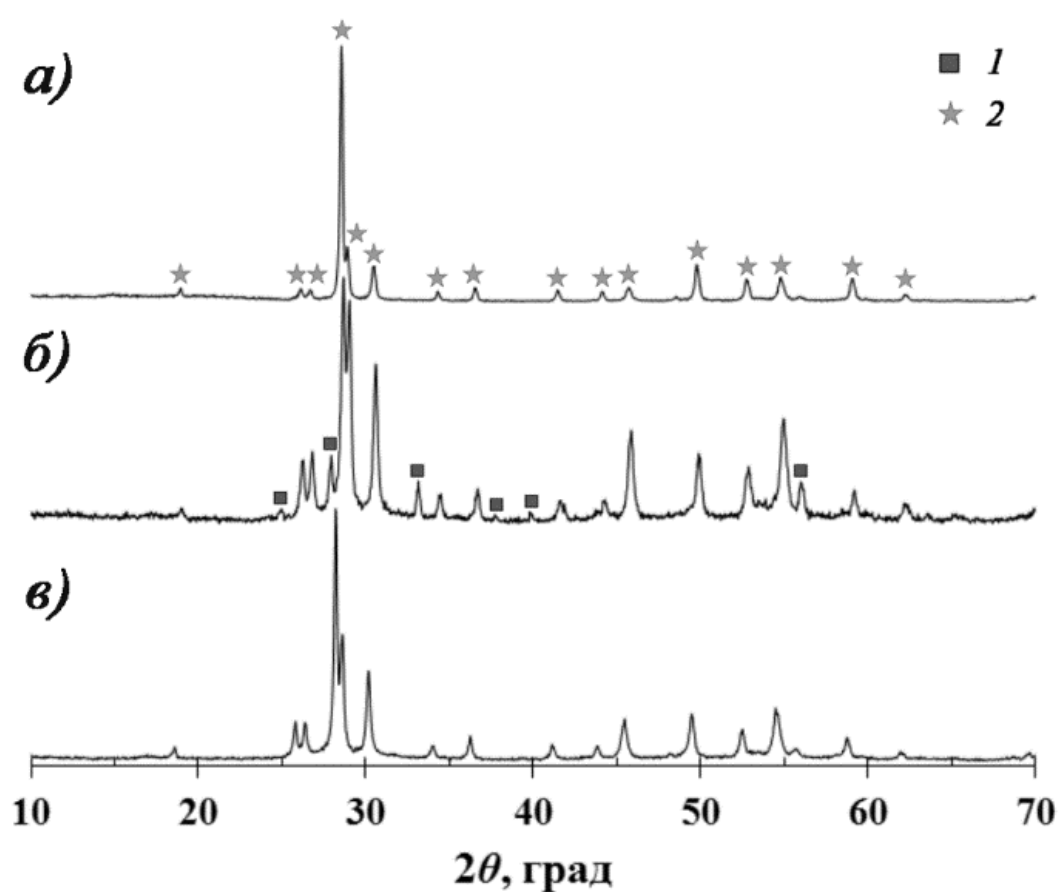


Рисунок 19 – Рентгенограммы образцов состава $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$, полученных: а – твердофазным методом при 800°C ; б, в – сжиганием цитратно-нитратных композиций при 750 и 800°C соответственно.

1 – Bi_2O_3 (14-699); 2 – $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, тв. р-р. (46-417)

Методом сжигания цитратно-нитратных композиций также был синтезирован образец идентичного состава. Попытка с помощью метода «мягкой химии» снизить температуру и длительность термообработки обернулось тем, что вместо однофазного твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, была получена смесь фаз, где помимо указанного выше соединения проявлялась примесь моноклинного оксида висмута Bi_2O_3 (14-699). Увеличение температуры обжига до 800 °С позволило решить данную проблему и получить однофазную керамику методом пиролиза.

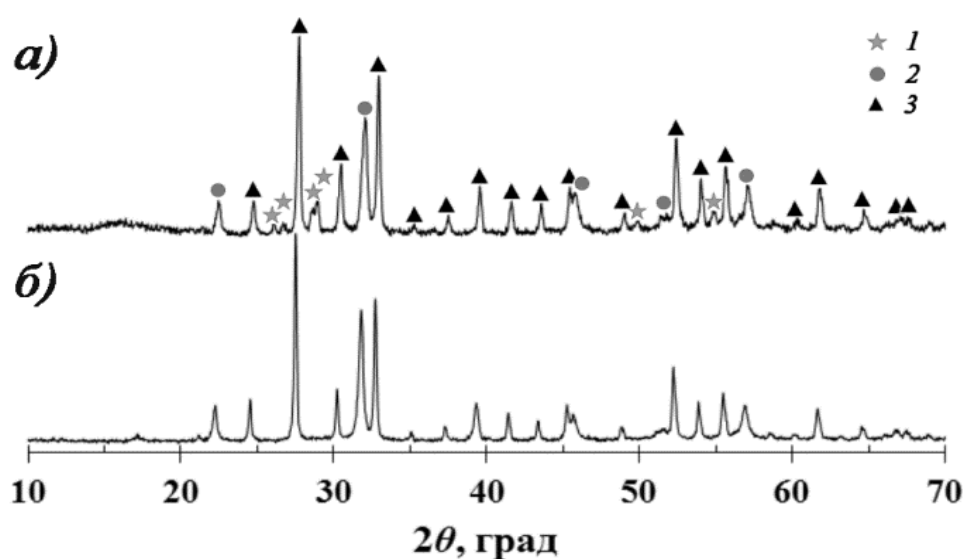


Рисунок 20 – Рентгенограммы образцов, синтезированных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ с концентрацией Fe_2O_3 25 мол. %, с использованием: а – твердофазного метода; б – сжигания цитратно-нитратных композиций. 1 – $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, тв. р-р. (46-417); 2 – BiFeO_3 , тв. р-р. (14-181); 3 – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (46-416) [101]

Для композиционного материала, концентрация оксида железа в котором составляет 25 мол.%, синтезированного твердофазным методом на рисунке 20 представлены результаты рентгенофазового анализа. Полученный материал состоял из фазы со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, твердого раствора на основе ортоферита висмута и следового количества твердого раствора на основе $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. При этом при использовании метода

пиролиза следов фазы $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ обнаружено не было, а полученная керамика была двухкомпонентной: состоящей из твердых растворов на основе BiFeO_3 и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, где последняя количественно преобладала.

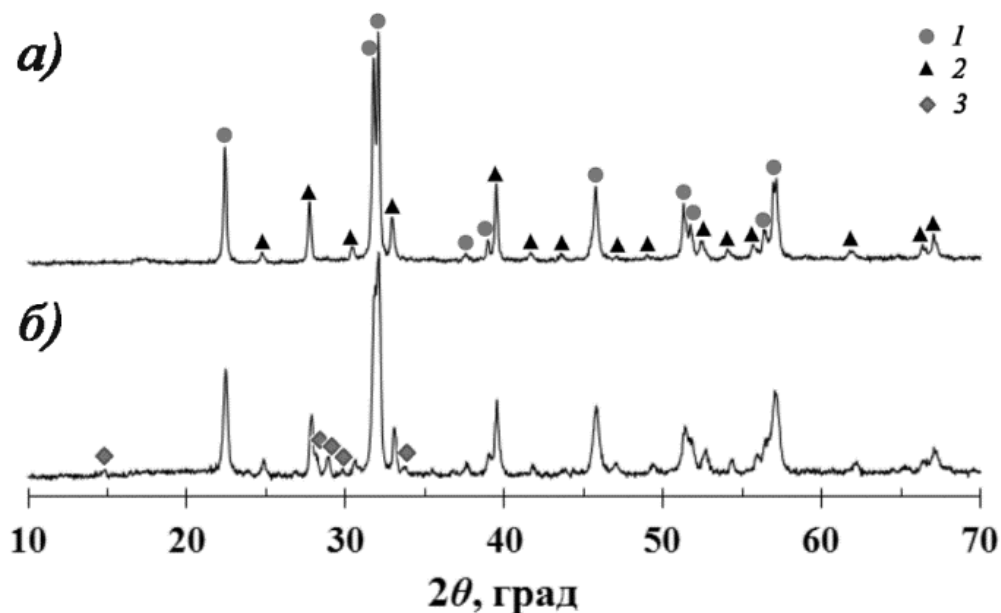


Рисунок 21 – Рентгенограммы образцов, синтезированных в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ с концентрацией Fe_2O_3 45 мол. %, с использованием: а – твердофазного метода; б – сжигания цитратно-нитратных композиций. 1 – BiFeO_3 , тв. р-р. (14-181); 2 – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (46-416); 3 – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (20-836) [102]

По результатам РФА построенным на рисунке 21 можно сделать вывод, что образцы с концентрацией оксида железа 45 мол. %, полученные как твердофазным методом, так и методом сжигания цитратно-нитратных композиций обладали схожим фазовым составом. Основными фазами в представленном композитном материале, как и при предыдущей концентрации, являлись твердые растворы на основе BiFeO_3 и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Исключение составило появление соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (20-836) в качестве примесной фазы при пиролизе.

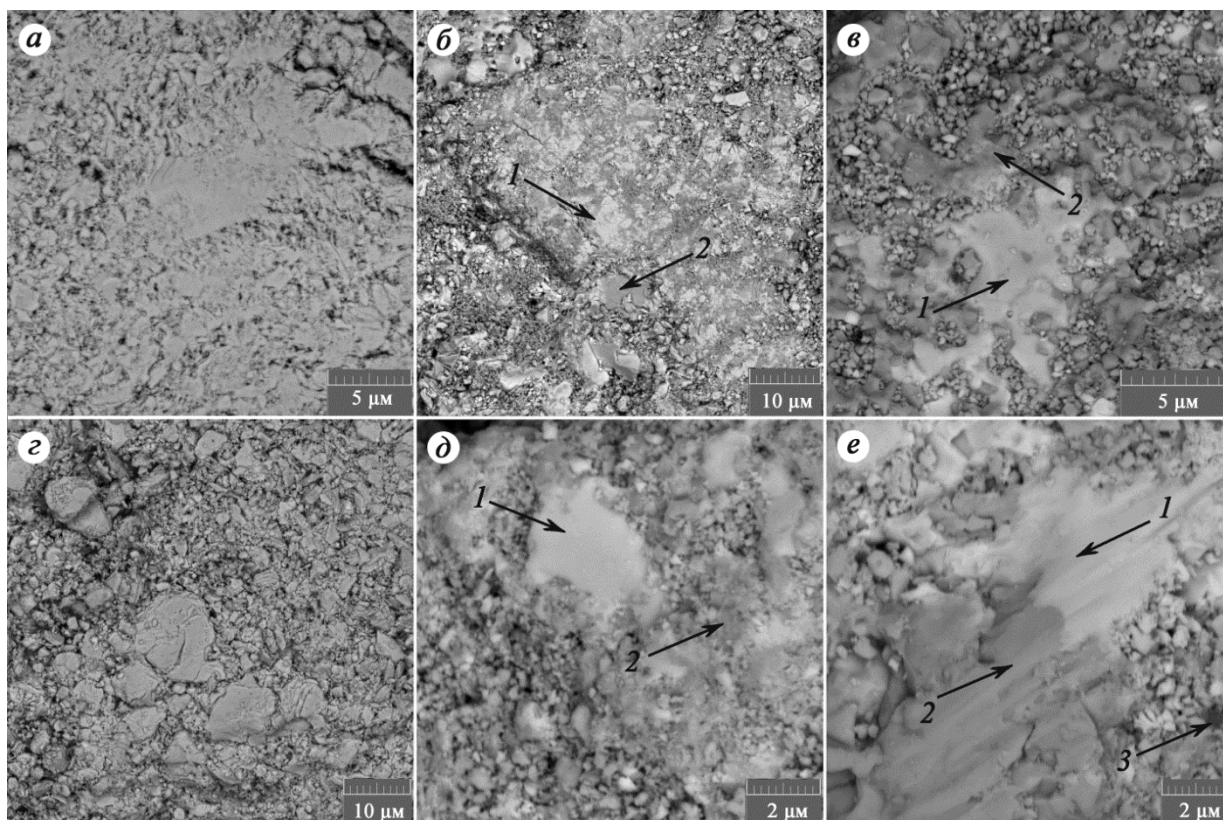


Рисунок 22 – Результаты СЭМ керамических материалов в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ с концентрацией Fe_2O_3 : 0 (а, г); 25 (б, д); 45 мол. % (в, е), полученных: верхний ряд – твердофазным методом; нижний – сжиганием цитратно-нитратных композиций.

Примечание: а и г – однофазная керамика состава $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$;

1 – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$; 2 – BiFeO_3 тв. р-р.; 3 – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [102]

На микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, представленных на рисунке 22, видно распределение фаз, имеющих различный химический состав в образцах содержащих железо. Микрорентгеноспектральный анализ отдельных зерен позволил отнести их к соединениям и твердым растворам, которые были идентифицированы с помощью РФА.

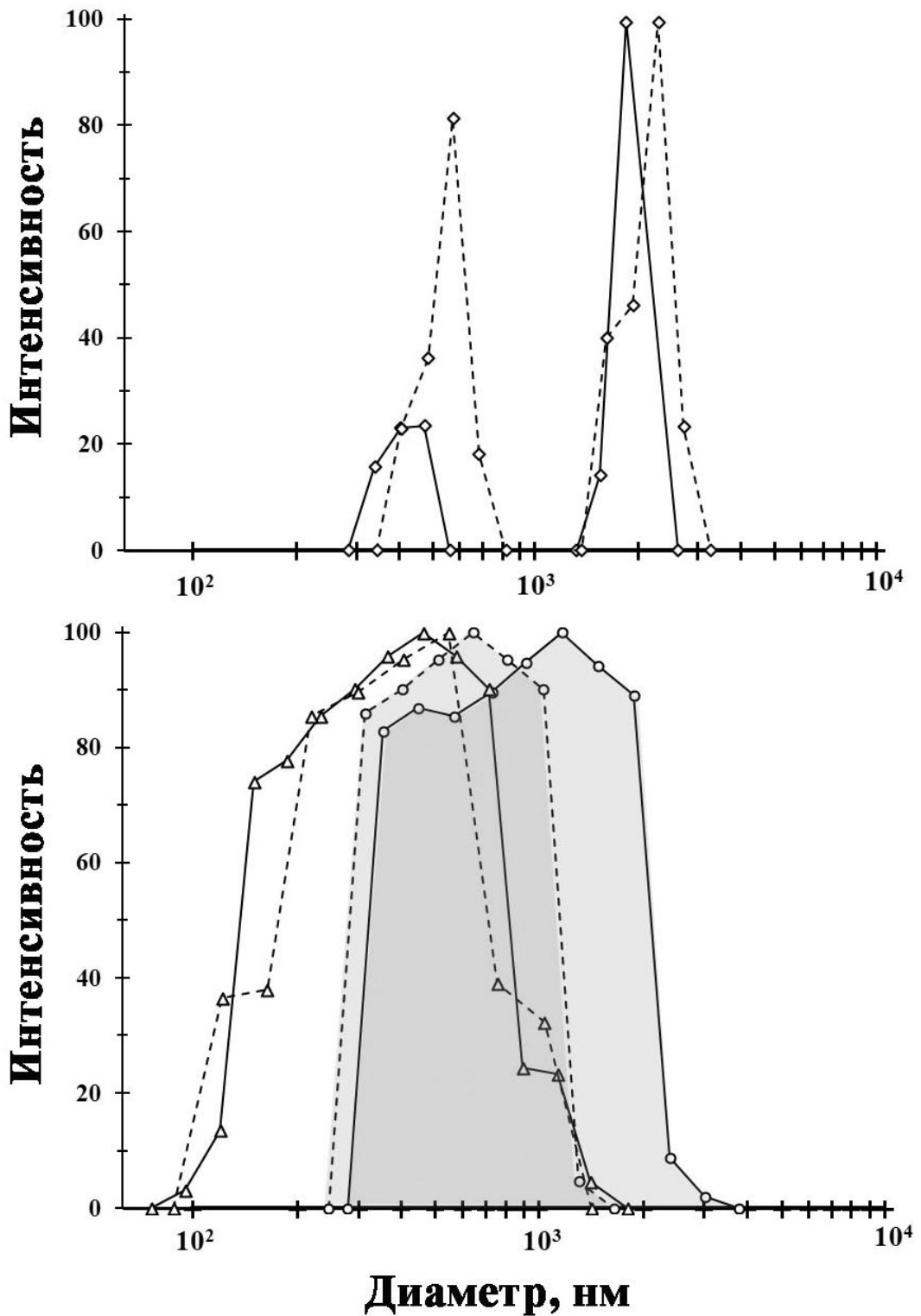


Рисунок 23 – Результаты определения размера частиц по данным динамического рассеяния света. Составы образцов: 1 - $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$; 2 - $(\text{SrO})_{0.1}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.65}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.25}$; 3 - $(\text{SrO})_{0.02}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.53}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.45}$, синтезированных твердофазным методом (сплошная линия) и сжиганием цитратно-нитратных композиций (пунктирная)[102]

Как видно из рисунка все изученные образцы можно отнести к керамике с субмикронным и микронным размером зерен. Применение метода сжигания цитратно-нитратных композиций позволило только у двух исследуемых составов примерно вдвое увеличить удельную поверхность порошков, полученных механическим измельчением спеченных образцов.

Площадь удельной поверхности образцов, содержащих 45 мол. % Fe_2O_3 , уменьшается при применении этого метода. Данный эффект, вероятно, связан с уменьшением кинетических факторов сдерживающих формирование и рост зерен BiFeO_3 за счет лучшего смешения компонентов[108].

При этом следует отметить, что многофазные образцы, формирующиеся в данном разрезе имеют меньший разброс частиц по размерам, по сравнению с однофазной керамикой, состоящей из исходного твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. По результатам динамического рассеяния света наблюдается присутствие частиц преимущественно двух типов размеров (рис. 23). Около 60 % частиц имеют диаметр больше микронного размера, а оставшиеся 40 % характеризуются диаметром 500 – 600 нм.

Для оценки фотокаталитической активности использовалась реакция деградации водного раствора метиленового оранжевого при облучении светом. На рисунке 24 приведены кинетические кривые, построенные в ходе данного эксперимента.

Из приведенных графиков видно, что все образцы, синтезированные с использованием традиционного твердофазного метода проявляют невысокие значения разложения метиленового оранжевого ($1-C/C_0 \leq 30\%$).

Сравнивая образцы с различным содержанием оксида железа: 0; 25 и 45 мол. % можно отметить, что наибольшую фотокаталитическую активность проявляют образцы из разреза $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ с концентрацией Fe_2O_3 25 и 45 мол. %. Следует отметить, что в статье [95] для схожих составов, полученных твердофазным методом, приведены большие значения фотокаталитической активности в реакции деградации метиленового оранжевого. Это, вероятно, обусловлено различием в значениях мощности

используемого источника света и большей площадью удельной поверхности рассмотренных в статье висмутатов.

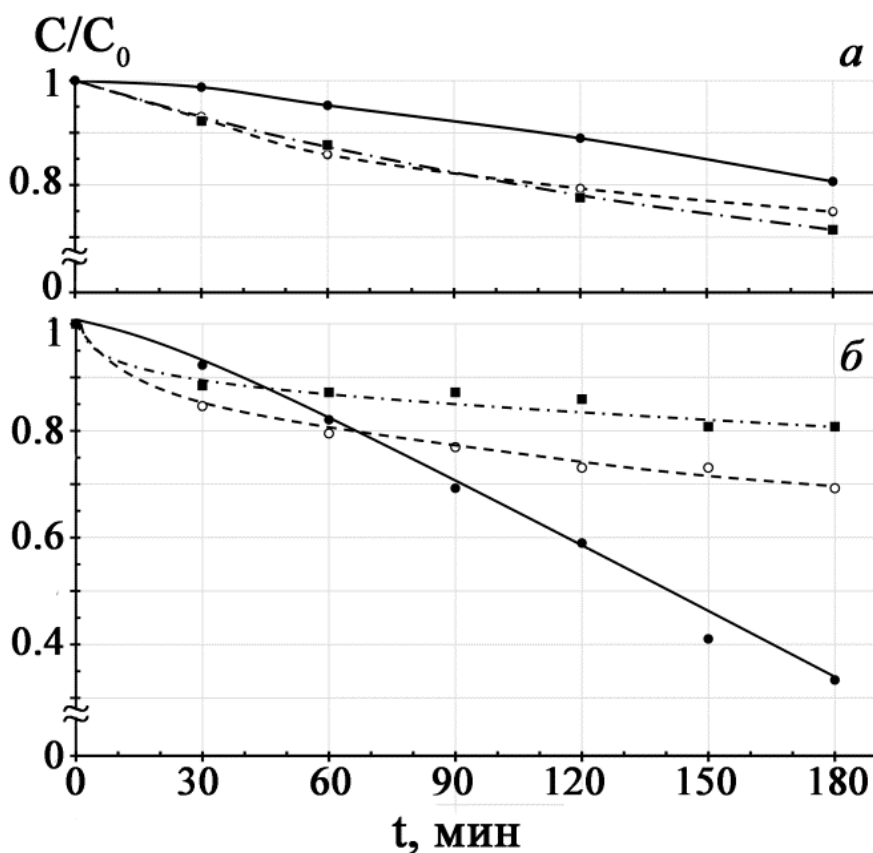


Рисунок 24 – Фотокаталитическое разложение метиленового оранжевого при облучении образцов с концентрацией Fe_2O_3 равной 0 (сплошная), 25 (пунктирная) и 45 мол. % (штрих-пунктирная), полученных: а – твердофазным методом; б – сжиганием цитратно-нитратных композиций [102]

Для образцов, полученных сжиганием цитратно-нитратных композиций, прослеживается снижение фотокаталитической активности при повышении концентрации оксида железа в образце. Наилучшими фотокаталитическими свойствами среди данной серии образцов обладает однофазный твердый раствор $(SrO)_{0.2}(Bi_2O_3)_{0.8}$, не содержащий Fe_2O_3 . На образце данного состава наблюдается максимальное разложение красителя – $C/C_0 = 0.35$.

Спектральная зависимость функции Кубелки–Мунка приведена на рисунке 25. По результатам данного исследования графическим методом оценивались края полос поглощения, которые являются близкими по значению энергии к ширине запрещенной зоны (E_g).

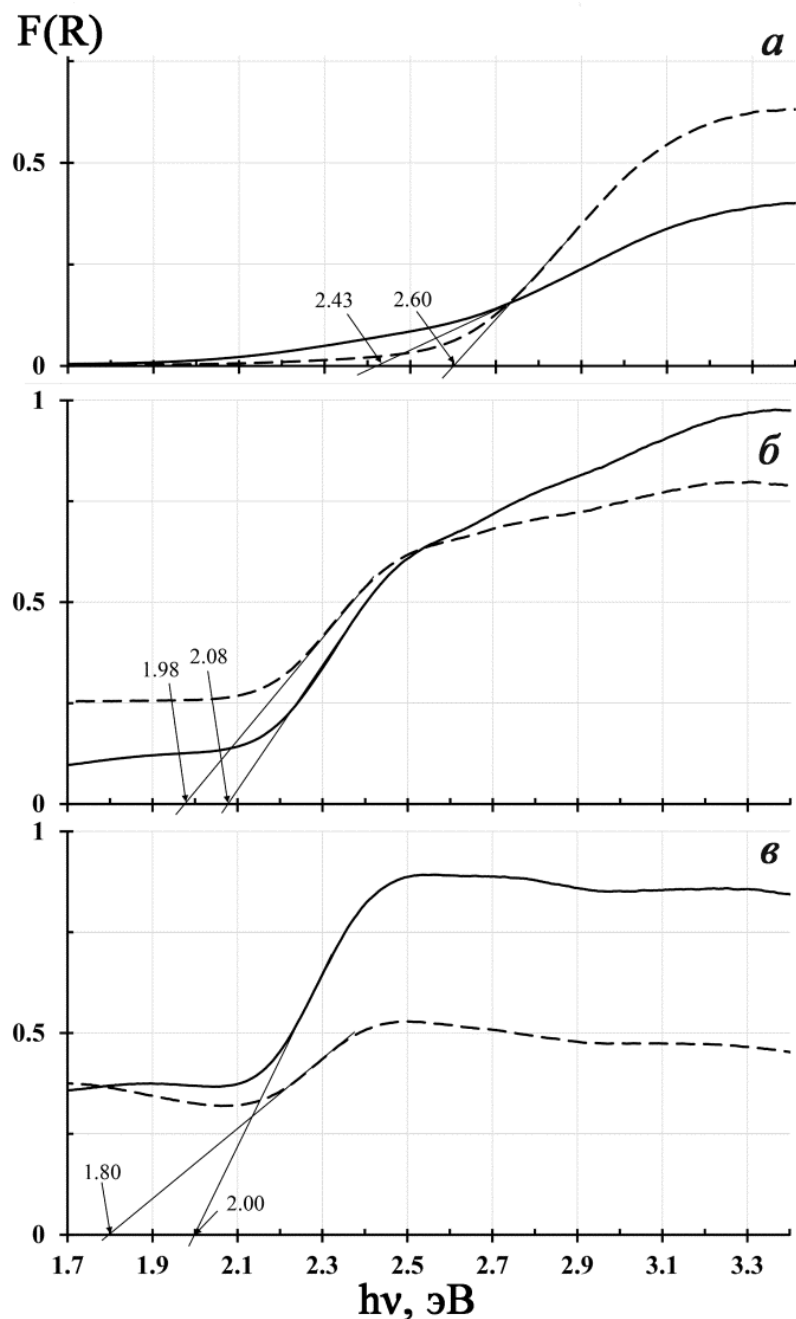


Рисунок 25 – Спектр функции Кубелка–Мунка для образцов с концентрацией Fe_2O_3 равной 0 (а), 25 (б) и 45 мол. % (в), полученных: твердофазным методом (сплошная); сжиганием цитратно-нитратных композиций (пунктирная) [102]

Ширина запрещенной зоны определенная таким образом для всех рассмотренных образцов, находилась в интервале значений от 1.80 до 2.60 эВ. Это указывает на возможность поглощения этими составами света, относящегося к видимому диапазону, что подтверждает возможность использования данных композиционных материалов в фотокаталитических процессах под воздействием излучения видимого диапазона.

Край полос поглощения при увеличении концентрации оксида железа до 45 мол. %, в полученных образцах сдвигается в область с меньшей энергией поглощаемого фотона с 2.60 эВ (для исходного состава $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$) до 1.80 эВ.

При этом наблюдается большее значение $F(R)$ у образцов, полученных сжиганием цитратно-нитратных композиций, которые не содержали оксида железа. Это может быть связано с большей величиной рассеивания падающего излучения на поверхности частиц меньшего размера. Основные результаты исследования фотокаталитической активности композитных материалов, полученных в указанной системе представлены в статье [102].

3.2. Изучение фотокаталитических и электрофизических свойств

материалов, кристаллизующихся в системах



В ходе работы производился синтез керамических соединений на основе хроматов висмута с добавлением в них оксида стронция SrO и оксида кальция CaO. Применялось несколько методов синтеза: традиционный твердофазный и методы сжигания с различными органическими компонентами, выполняющих функцию горючего-восстановителя. В ходе

нашего эксперимента было сделано две серии образцов с применением $C_6H_8O_7$ (лимонная кислота) и $C_6H_{14}O_6$ (маннит).

На рисунке 26 положения синтезированных композиций на концентрационном треугольнике изучаемой системы обозначены точками.

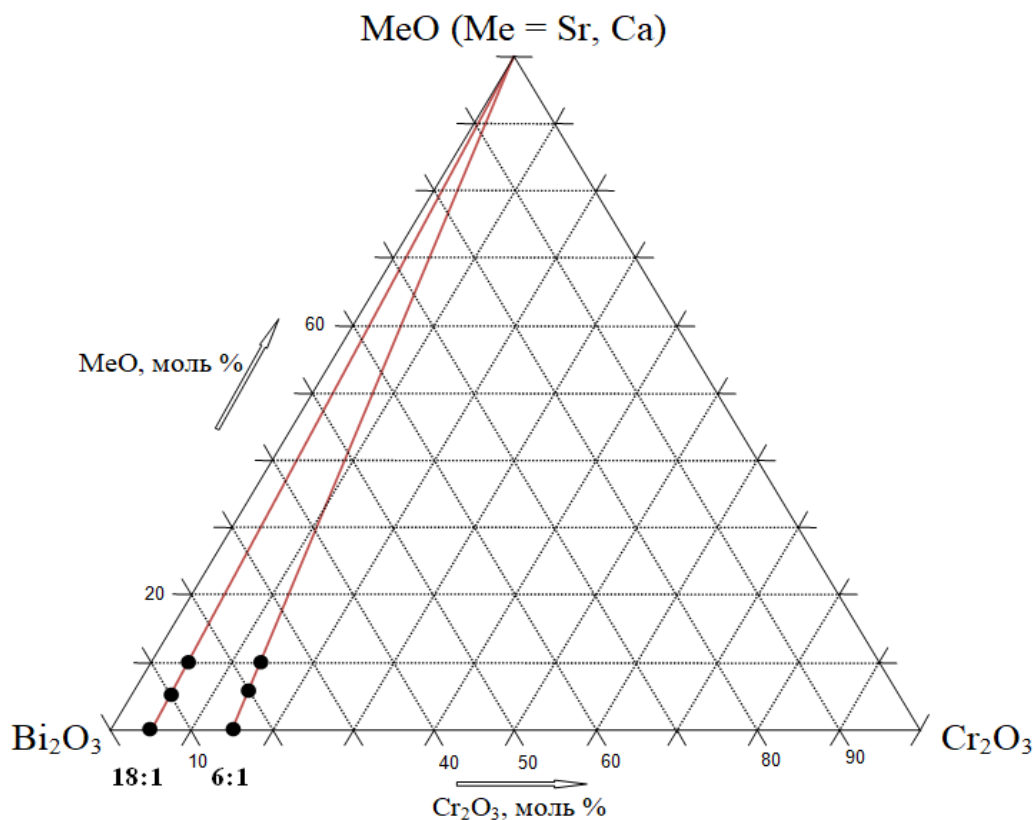


Рисунок 26 – Концентрационный треугольник системы $MeO-Cr_2O_3-Bi_2O_3$ ($Me = Sr, Ca$) с указанием расчетных точек, отвечающих синтезированным составам [108]

В качестве матрицы для допирования в двойной системе $Bi_2O_3-Cr_2O_3$ были синтезированы образцы в соотношении $18(Bi_2O_3):1(Cr_2O_3)$ и $6(Bi_2O_3):1(Cr_2O_3)$, которые согласно фазовой диаграмме [36] соответствуют области формирования фаз β_1 и β_2 соответственно (таблица 1).

В связи со сложностью расчетных составов, далее в тексте введены условные обозначения, состоящие из указания соотношения оксидов в исходном составе и мольного содержания допирующего оксида (условная

запись $6\text{BiCr}10\text{Sr}$ означает композицию на основе соединения с соотношением $6(\text{Bi}_2\text{O}_3):1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, в котором 10 мол. % замещены на SrO .

Таблица 1 Условные обозначения, методы и режимы термообработки составов, синтезируемых в системе $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$)

Состав образца по шихте *	Условные обозначения	Методы синтеза		
		Твердо-фазный	Цитратно-нитратный	Пиролиз с маннитом
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.86}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.14}$	6BiCr	730 °C, 6 ч	550 °C, 3 ч	550 °C, 3 ч 650 °C, 9 ч
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.947}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.053}$	18BiCr		750 °C, 24 ч	
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{CaO})_{0.05}$	18BiCr5Ca	700 °C, 6 ч	—	
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{CaO})_{0.1}$	6BiCr10Ca			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.853}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.047}(\text{CaO})_{0.1}$	18BiCr10Ca	750 °C, 6 ч	—	
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{SrO})_{0.05}$	18BiCr5Sr			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{SrO})_{0.1}$	6BiCr10Sr	750 °C, 6 ч	—	
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.853}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{SrO})_{0.1}$	18BiCr10Sr			

* номинальный состав, задаваемый при синтезе

Результаты рентгенофазового анализа образцов тройных систем $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), синтезированных тремя методами: твердофазным и сжиганием органо-нитратных композиций с лимонной кислотой и маннитом, представлены на рисунке 27.

Как видно из рентгенограмм оба исходных соединения были получены с применением всех рассмотренных методик. При использовании твердофазного метода и сжиганием композиций, содержащих манит, были синтезированы однофазные образцы низкотемпературной модификации $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1). При использовании лимонной кислоты не удавалось снизить температуру конечного обжига, к тому же в образце 6BiCr не удавалось избавиться от присутствия примесной фазы $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза) [109].

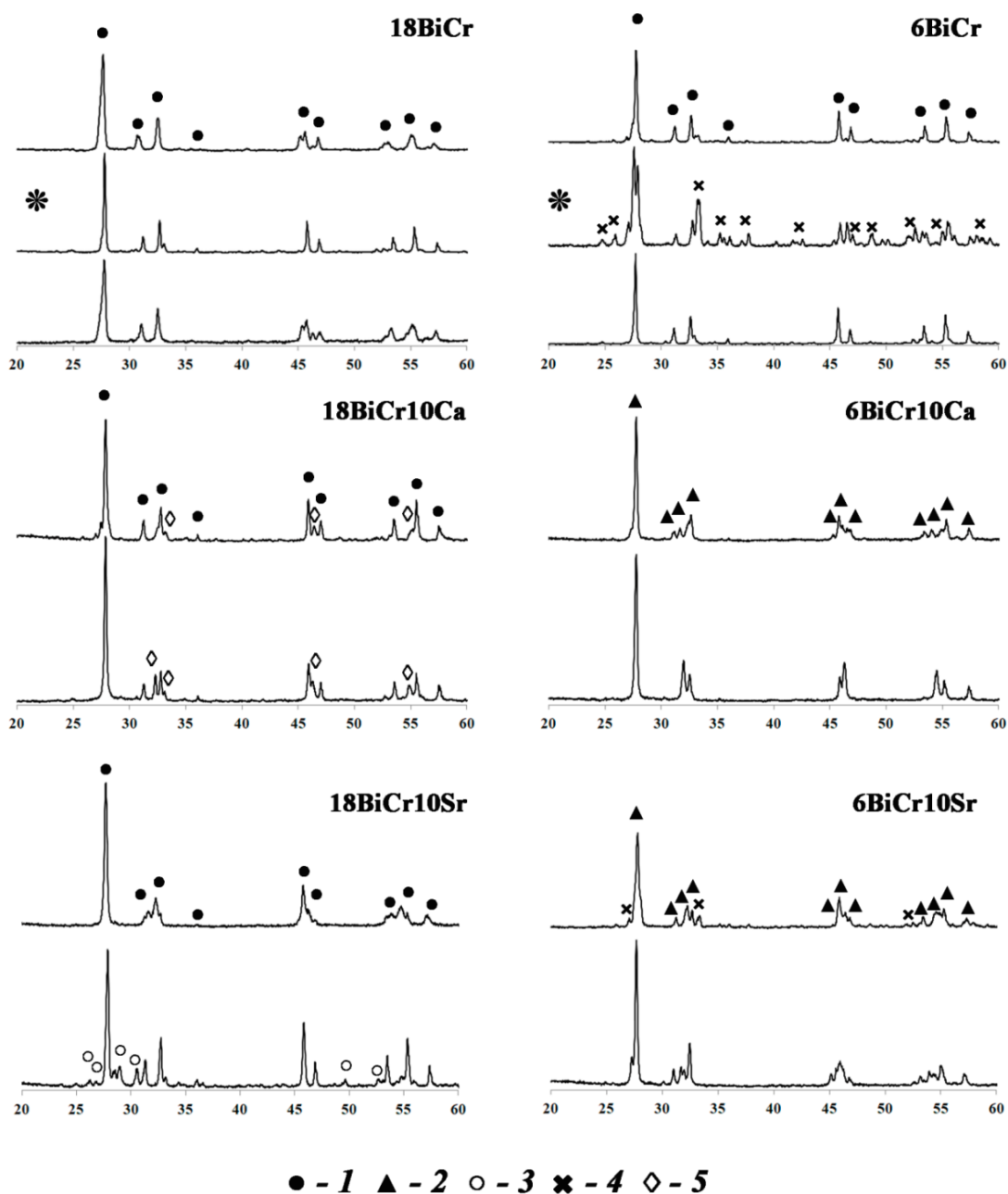


Рисунок 27 – Рентгенограммы образцов в системах $\text{MeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), полученных твердофазным методом (нижние кривые), сжиганием композиций, содержащих маннит (верхние кривые) и лимонную кислоту (*) в качестве топлива. Обозначения расчетных составов по шихте приведены на рисунке.

Условные обозначения: **1** – $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1 -фаза), **2** – $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2 -фаза), **3** – $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, тв. р-р. (46-417), **4** – $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза) **5** – $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (41-1449)

В связи с вышеперечисленным, при дальнейшем планировании эксперимента по получению образцов твердых растворов хроматов $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2 -фаза), допированные ионами кальция и стронция, применялись только твердофазный метод и сжигание композиций, содержащих маннит.

На основе состава 18BiCr при введении 10 мол.% оксидов кальция и стронция при использовании обоих методов синтеза формируются однофазные образцы на основе твердых растворов хроматов со структурой $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1). Содержание примесей в полученных образцах не превышало 5 масс. % по результатам оценки дифрактограмм, снятых без эталона методом количественного рентгенофазового анализа с использованием программы PANalytical X'Pert HighScorePlus.

При введении кальция, примесь отвечала моноклинному $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (41-1449). Образцы, содержащие 10 мол. % стронция являлись однофазными при синтезе методом сжигания с маннитом, и могут быть идентифицированы как твердый раствор β_1 . При использовании твердофазного метода для этого же состава, при выбранных параметрах термообработки, сохранялось присутствие примесной фазы $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$.

В составах на основе исходной композиции 6BiCr в качестве основной фазы образуется твердый раствор со структурой $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2). Однофазный образец β_2 -фазы также был получен сжиганием композиций, содержащих маннит, при введении 10 мол.% CaO . В составах, содержащих стронций, сохранялось незначительное присутствие примеси (≤ 5 масс.%) - $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$.

Интересным для дальнейшего кристаллографического исследования является образец, полученный сжиганием и отвечающий составу $6\text{BiCr}10\text{Ca}$. Интенсивность некоторых характерных пиков структуры $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2) значительно уменьшается, что может говорить как о искажении кристаллической решетки при введении щелочноземельного компонента, так и о расширении концентрационных пределов существования фазы β_1 .

На основании полученных результатов РФА вычислялись параметры элементарной ячейки и оценен средний размер кристаллитов по формуле Шеррера для всех синтезированных хроматов висмута (таблица 2).

Таблица 2 Параметры элементарной ячейки и размер кристаллитов полученных образцов

Маркировка образца	Метод синтеза	Параметры элементарной ячейки образцов Å				D _{ср} , нм [*]
		a	b	c	V	
18BiCr	Твердо-фазный	8.659(2)	8.659(2)	17.220(8)	1291.2(8)	25
	Пиролиз маннитом ^c	8.684(1)	8.684(1)	17.307(8)	1305.3(7)	33
18BiCr10Ca	Твердо-фазный	8.636(1)	8.636(1)	17.158(2)	1279.7(5)	42
	Пиролиз маннитом ^c	8.642(2)	8.642(2)	17.241(5)	1287.7(7)	43
18BiCr10Sr	Твердо-фазный	8.655(4)	8.655(4)	17.31(1)	1297(1)	44
	Пиролиз маннитом ^c	8.673(3)	8.673(3)	17.19(1)	1293(1)	19
6BiCr	Твердо-фазный	5.745(6)	5.502(8)	5.545(9)	174.78(3)	43
	Пиролиз маннитом ^c	5.727(1)	5.516(1)	5.479(1)	174.14(5)	45
6BiCr10Ca	Твердо-фазный	5.605(7)	5.502(7)	5.60(1)	172.8(2)	39
	Пиролиз маннитом ^c	5.735(2)	5.525(2)	5.482(2)	173.42(8)	30
6BiCr10Sr	Твердо-фазный	5.743(3)	5.505(3)	5.472(3)	173.0(1)	34
	Пиролиз маннитом ^c	5.725(2)	5.529(3)	5.482(2)	173.6(1)	42

* среднее значение размеров областей когерентного рассеивания (ОКР), рассчитанное по уравнению Шеррера

Как видно из приведенных в таблице результатов изменение метода синтеза практически не оказывает влияния на размеры ОКР. Причиной этого может быть дополнительное прессование и длительный обжиг при температуре близкой к плавлению, которые были необходимы для повышения однофазности образцов. Наблюдаемое уменьшение объема, занимаемого формульной единицей V/Z хорошо согласуется с различием ионных радиусов Bi и внедряемых в него Ca/Sr и, следовательно, может способствовать увеличению проводимости по ионам.

Эксперимент включал в себя определение микротвердости образцов по методу Виккерса (таблица 3) и пористости весовым методом (таблица 4).

Таблица 3 Микротвердость образцов, полученных двумя методами: твердофазным и пиролизом с маннитом

Маркировка образца	Микротвердость Н μ , ГПа	
	Твердофазный	Пиролиз с маннитом
6BiCr	2.58	1.68
6BiCr10Ca	2.13	1.61
6BiCr10Sr	1.95	1.46
18BiCr	2.63	3.55
18BiCr10Ca	2.26	2.44
18BiCr10Sr	2.31	2.10

Микротвердость (Н μ) полученных керамических образцов лежит в диапазоне от 1.46 для образца 6BiCr10Sr, до 3.55 ГПа для 18BiCr, полученных пиролизом с маннитом.

Стоит отметить, что введение допанта и использование метода пиролиза с маннитом в большинстве случаев приводит к уменьшению значений микротвердости.

При этом значения пористости полученных керамических материалов во многом коррелируют со значениями микротвердости в зависимости от состава. Так образцы, имеющие большую пористость - обладают меньшей микротвердостью и наоборот.

Таблица 4 Пористость по водопоглощению образцов, полученных пиролизом с маннитом

Маркировка образца	Пористость, %
6BiCr	11.4
6BiCr10Ca	12.4
6BiCr10Sr	9.6
18BiCr	2.6
18BiCr10Ca	1.4
18BiCr10Sr	2.2

Результаты изучения общей зависимости электропроводности от температуры для ряда образцов, полученных в системах $\text{MeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), приведены на рисунке 28.

Применение метода сжигания маннит-нитратных композиций, приводит к формированию материалов обладающих более высокой электропроводностью по сравнению с образцами, синтезированными твердофазным методом.

При этом введение рассматриваемых щелочноземельных оксидов также приводит к повышению σ материалов на один-два порядка. Наибольшие значения электропроводности проявили образцы 18BiCr5Sr и 6BiCr10Sr, синтезированные с использованием метода сжигания.

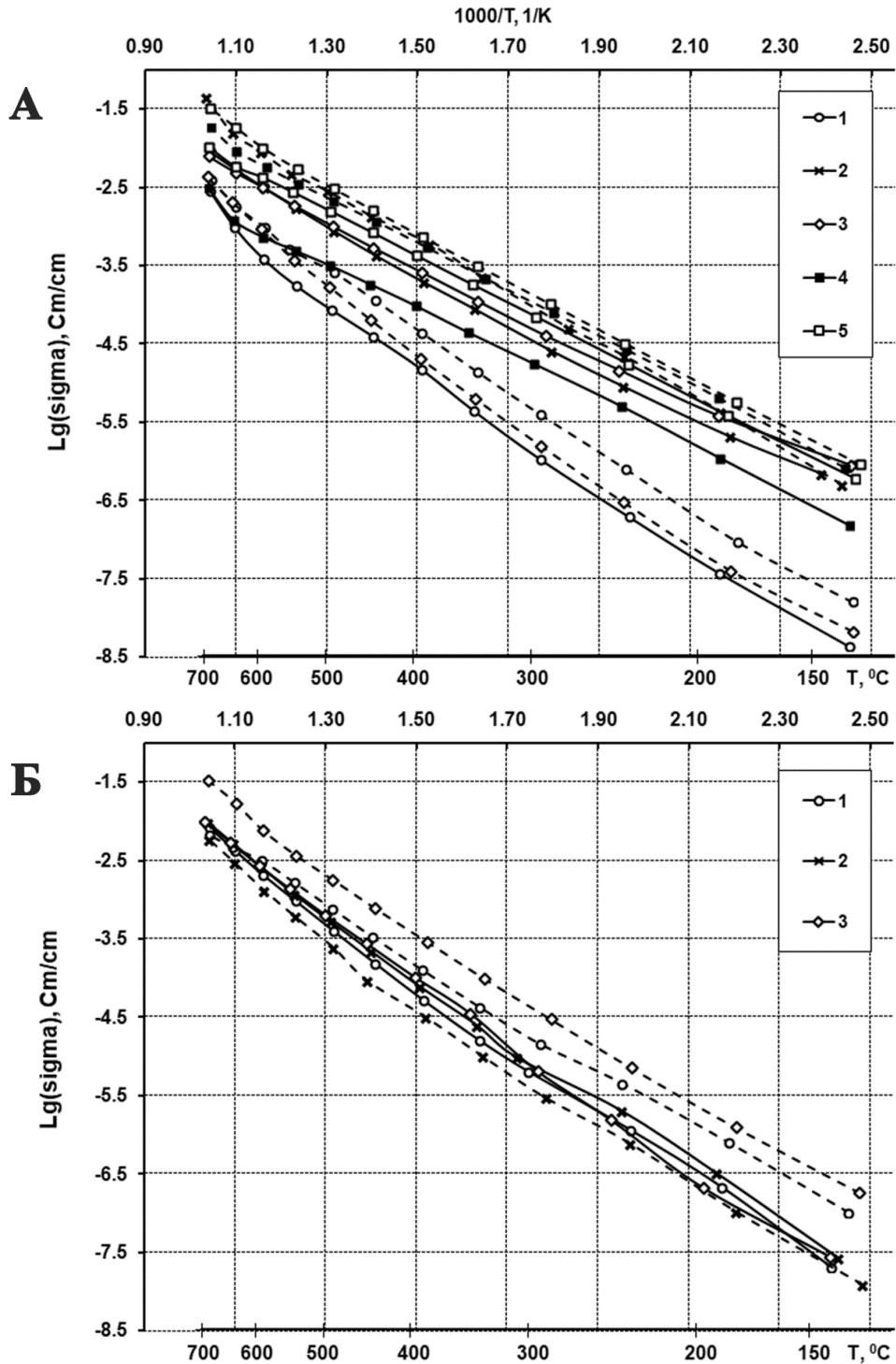


Рисунок 28 – Зависимость электропроводности синтезированных образцов от температуры, для серий образцов: 18BiCr (А) и 6BiCr (Б). Условные обозначения: с концентрацией допанта 0 мол. %– (1); 10 мол. %: CaO (2), SrO (3); 5 мол. %: CaO (4), SrO (5). Графики для составов, полученных твердофазным методом указаны сплошными линиями, сжиганием с маннитом - пунктирными.

На основании определенных температурных зависимостей электропроводности для каждого образцов диапазоне температур от 150 до 600 °С определялась энергия активации E_a , полученные значения приведены в таблице 5. Там же указаны значения удельной электропроводности при 600 °С.

Таблица 5 Энергия активации проводимости исследованных образцов

Маркировка образца	Энергия активации проводимости образцов, полученных		Значение удельной электропроводности σ при 600 °С образцов, полученных	
	твёрдофазным методом синтеза, эВ	пиролизом с маннитом, эВ	твёрдофазным методом синтеза, См/см	пиролизом с маннитом, См/см
18BiCr	0.810	0.762	3.82×10^{-4}	9.63×10^{-4}
18BiCr5Ca	0.564	0.583	7.41×10^{-4}	5.69×10^{-3}
18BiCr5Sr	0.576	0.624	4.31×10^{-3}	1.0×10^{-2}
18BiCr10Ca	0.615	0.650	3.17×10^{-3}	9.14×10^{-3}
18BiCr10Sr	0.574	0.842	3.25×10^{-3}	9.43×10^{-4}
6BiCr	0.787	0.677	2.08×10^{-3}	3.18×10^{-3}
6BiCr10Ca	0.775	0.790	2.63×10^{-3}	1.32×10^{-3}
6BiCr10Sr	0.791	0.736	2.7×10^{-3}	7.6×10^{-3}

Величина энергии активации проводимости полученных керамических материалов на основе хроматов висмута имеет значения от 0.564 эВ (18BiCr5Ca) до 0.842 эВ (18BiCr10Sr).

Среди рассмотренных составов наиболее высокая удельная электропроводность наблюдается у 18BiCr5Sr. При 600°С ее значение составило ~ 0.01 См/см. Увеличение электропроводности при допировании

может быть обусловлено как с наличием малых количеств поверхностной фазы, способных значительно влиять на свойства материалов, как это показано авторами [110], так и с повышением дефектности структуры основной фазы при гетеровалентном замещении в кристаллической решетке изучаемых хроматов ионов Bi^{3+} на щелочноземельные катионы.

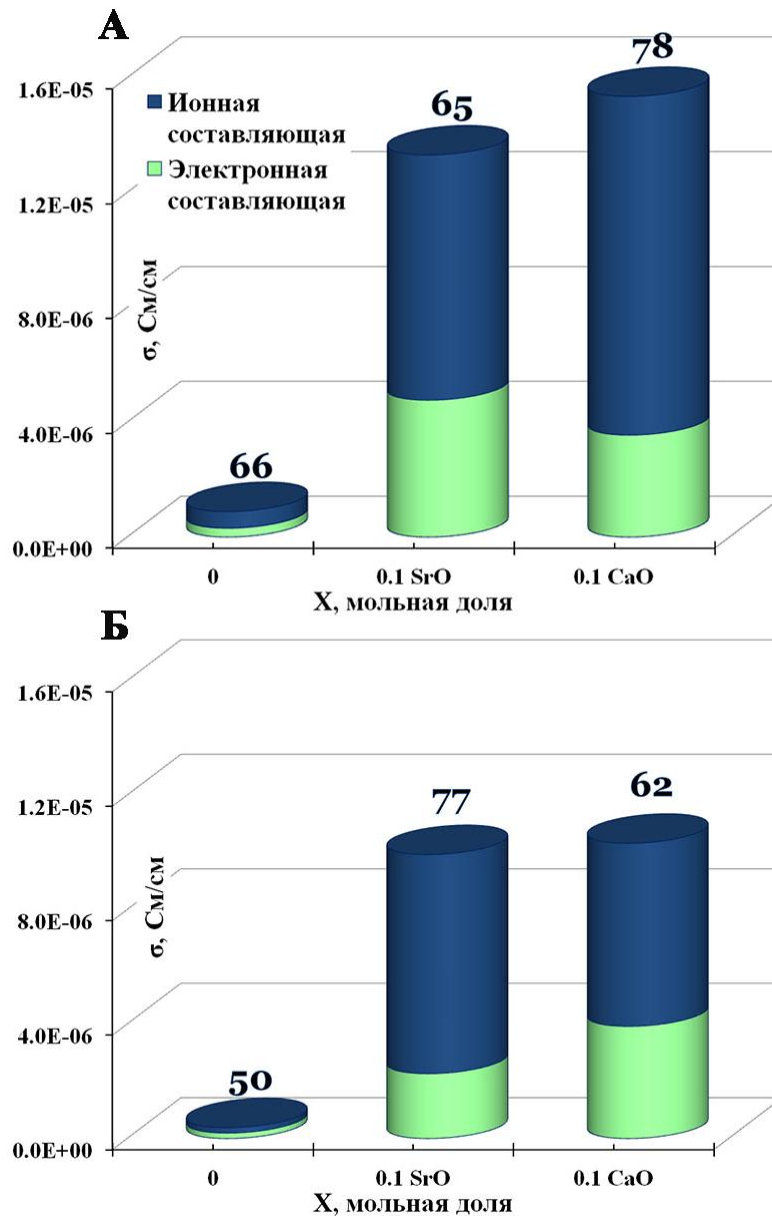


Рисунок 29 – Распределение ионной и электронной составляющих проводимости при температуре 300 °С для образца 18BiCr, допированного 10 мол. % SrO и 10 мол. % CaO соответственно, полученных твердофазным методом (А) и методом пиролиза с маннитом (Б) (над гистограммой в процентах указана доля ионной проводимости)

Поскольку образцы на основе фазы 18BiCr проявили наилучшую удельную электропроводность, то для данной серии образцов методом Веста-Таллана была проведена оценка чисел переноса проводимости при 300°C (рисунок 29). Основную долю составляет ионная проводимость, которая лежит в диапазоне от 50 до 78 % от общей электропроводности.

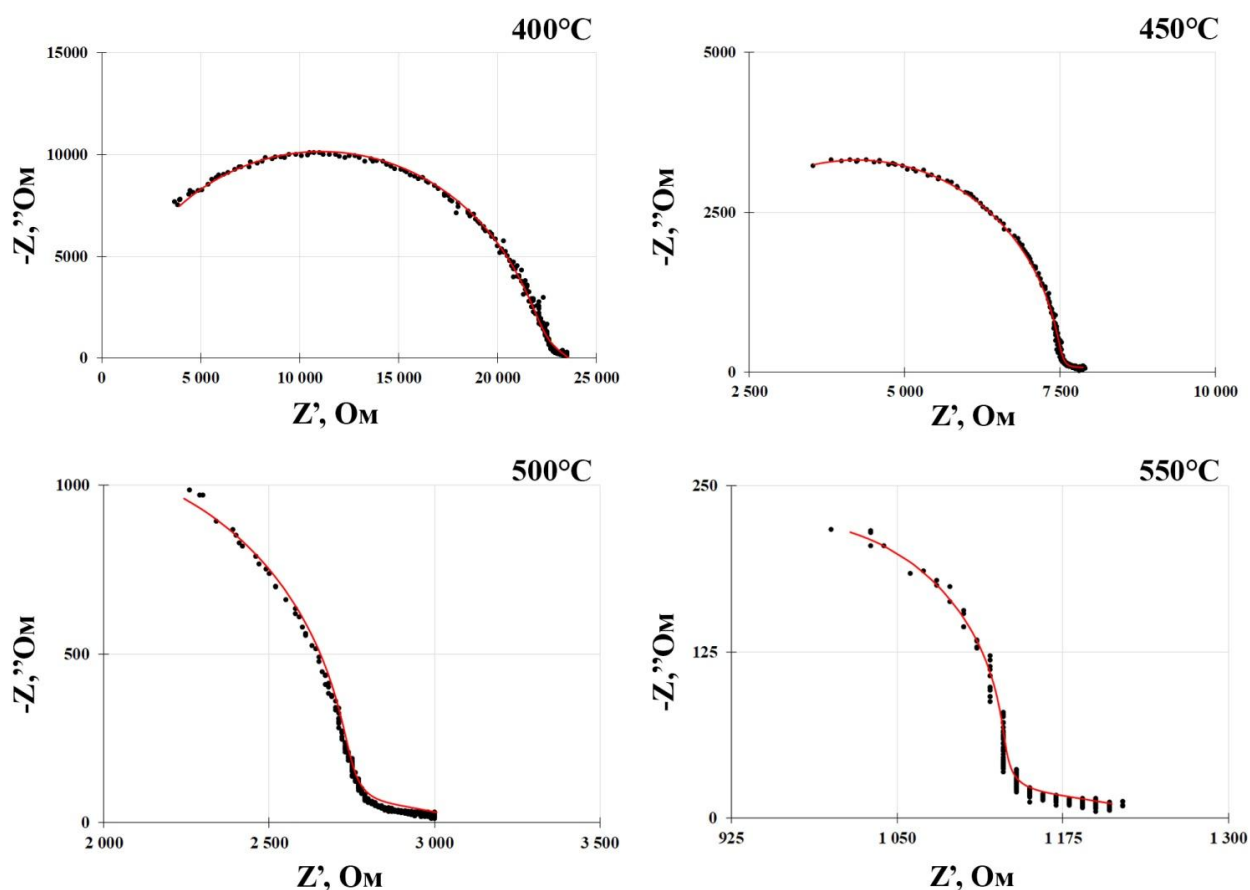


Рисунок 30 – Годографы импеданса образца $6\text{BiCr}10\text{Sr}$ при различной температуре. Точками приведены экспериментальные значения, линиями показаны результаты моделирования по построенной эквивалентной схеме

Также для образца $6\text{BiCr}10\text{Sr}$, синтезированного пиролизом с маннитом в качестве органического топлива, который показал наилучшую проводимость среди образцов со стехиометрией $6(\text{Bi}_2\text{O}_3):1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ были получены спектры импеданса при разных температурах. Графики приведены на рисунке 30.

Для образца 6BiCr10Sr при температурах в диапазоне от 400 до 550 °С была подобрана эквивалентная схема. Она представлена на рисунке 31.

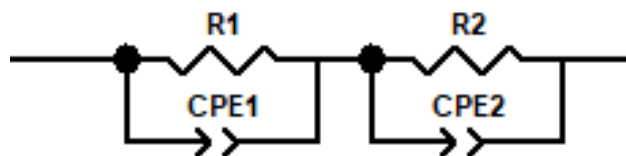


Рисунок 31 – Эквивалентная схема для образца 6BiCr10Sr при температурах в диапазоне от 400 до 550 °С

Для данной эквивалентной схемы были посчитаны параметры цепи, представленные в таблице 6.

Таблица 6 - Параметры эквивалентной цепи для образца 6BiCr10Sr

Температура, Т, °С	R ₁ , Ом	CPE ₁ , Ф		R ₂ , Ом	CPE ₂ , Ф	
		С, пФ	n		С, мкФ	n
400	20988	17.4	0.95	2628	1.3	0.45
450	6235	10.8	1	2473	116	0.09
500	1609	3.9	1	1538	27.9	0.15
550	250.5	3.1	1	1022	28.9	0.12

На примере годографа импеданса образца 6BiCr10Sr рассмотрим участки, отвечающие различным частям эквивалентной схемы. На графике можно выделить часть полуокружности большого радиуса, которая может быть продолжена в сторону начала координат, вторую искаженную плохо различимую полуокружность малого радиуса и луч, идущий под углом 45 градусов. Соответствующая эквивалентная схема, показанная на рисунке 31, включает R₁ – объемное сопротивление зерен образца, соответствующее сдвигу полуокружности по оси Z', и не вошедшее в измеряемый частотный диапазон, последовательно с которым включены две RC-цепочки: высокочастотная R₂ – согласно величине емкостной составляющей,

отвечающая сопротивлению границ зерен [111] и , CPE – элемент постоянной фазы.

В соответствии с этим была построена эквивалентная схема для всех остальных образцов, согласно которой рассчитаны параметры цепи при 500 °С (рисунок 32).

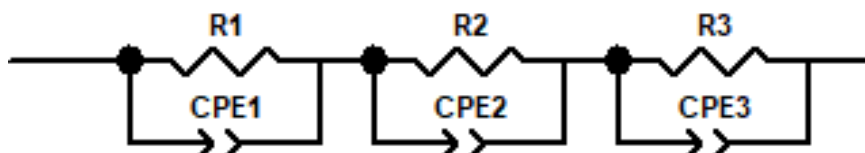


Рисунок 32 – Эквивалентная схема всех синтезированных образцов при 500 °С

Особенностью данных, приведенных в таблице 7, является то, что для некоторых из образцов в составе цепи появляется третий контур, отвечающий за электродные процессы.

Помимо проводимости для материалов, перспективных в качестве твердых электролитов топливных элементов, важным аспектом является термическая совместимость электролита и катода по значениям коэффициента термического линейного расширения (КТЛР). Значительное различие КТРЛ между электролитом и катодом может приводить к механическому разрушению при функционировании топливного элемента [112].

Таблица 7 - Параметры эквивалентной цепи полученных материалов при 500 °С

№ состава	Метод синтеза	R1, Ом	CPE1		R2, Ом	CPE2		R3, Ом	CPE3	
			C, пФ	n		C, пФ	n		C, мкФ	n
6BiCr	Тв.ф.	1548	-	-	3033	4.02	1	587.7	1.8	0.64
	Маннит	724.7	12.6	0.96	1191	4.48	1	480.5	18.8	0.39
18BiCr	Тв.ф.	105.0	-	-	6828	8.87	1	1112	27.1	0.42
	Маннит	833.7	-	-	4067	14.19	1	1922	5.2	0.45
18BiCr10Sr	Тв.ф.	148.8	2.9	1	-	-	-	37.44	13.2	0.47875
	Маннит	15283	18.9	0.94	-	-	-	-	-	-
6BiCr10Sr	Тв.ф.	1859	13.6	1				205.9	65.7	0.39
	Маннит	1609	3.8	1				1538	27.9	0.15
18BiCr10Ca	Тв.ф.	156.1			409.6	62.2	1	30.27	510	0.49
	Маннит	188.1	-	-	496.9	65.0	1	103.8	810	0.33
6BiCr10Ca	Тв.ф.	2			486.3	3.7	1	1141	33.3	0.12
	Маннит	5	-	-	733.5	4.9	1	1242	276.5	0.03

Для расчета коэффициентов термического линейного расширения α соединений висмутатов хрома, формирующихся в тройных системах $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), с помощью комплексного термического анализа были исследованы изменения линейных размеров образца dL/L_0 во всем интервале температур (рисунок 33).

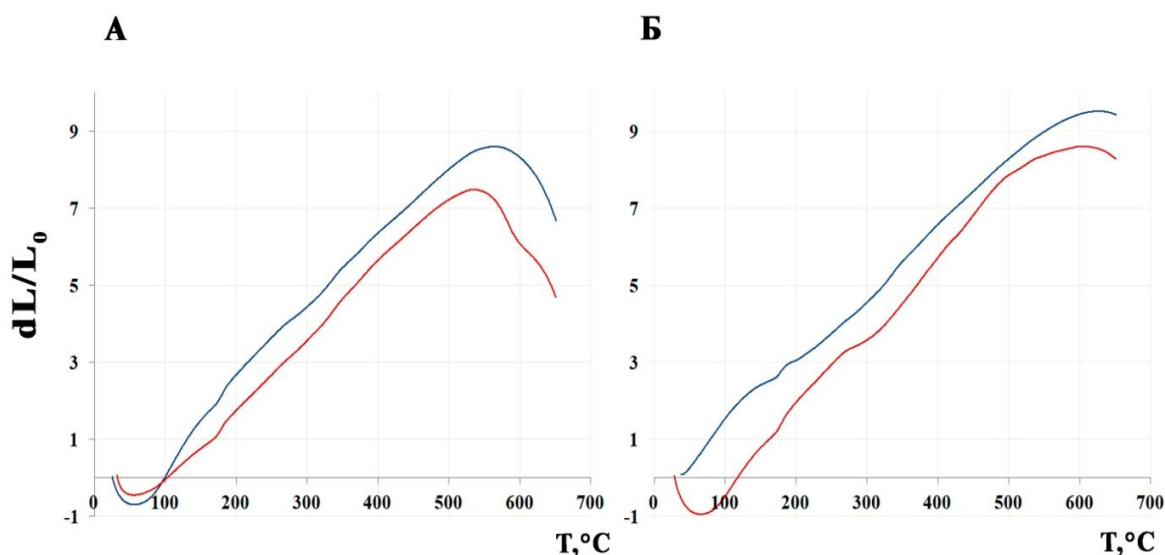


Рисунок 33 – Кривые изменения линейных размеров - dL/L_0 в интервале температур от 0 до 700 °C для образцов 18BiCr (А) и 6BiCr (Б), допированных 10 мол. % SrO, которые были синтезированы методами: пиролизом с маннитом (красная кривая) и твердофазным (синяя кривая)

Стоит отметить, что в зависимости от стехиометрии получаемых хроматов висмута значительно отличается температура перегиба и резкого изменения линейных размеров образца. Так, для образца 18BiCr средняя температура изменения составила 539 °C, в то время как для 6BiCr – 613 °C.

Значения КТЛР и температур перегиба для всех синтезированных образцов приведены в таблице 8.

Величины КТЛР традиционно используемых в ТОТЭ твердых электролитов на основе диоксидов циркония, церия и галлата или алюмината лантана составляют $(10-13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [113].

Таблица 8 Коэффициент термического линейного расширения

Маркировка образца	КТЛР, $\alpha \cdot 10^{-6}$		Температура перегиба, Т	
	твёрдофазным методом синтеза, K^{-1}	пиролизом с маннитом, K^{-1}	твёрдофазным методом синтеза, $^{\circ}C$	пиролизом с маннитом, $^{\circ}C$
18BiCr	19.7	15.8	530	531
18BiCr10Sr	18.8	18.6	560	540
18BiCr10Ca	21.6	20.9	530	544
6BiCr	21.8	19.6	627	590
6BiCr10Sr	20.2	19.1	615	625
6BiCr10Ca	17.2	20.2	620	600

Несмотря на то, что полученные нами значения КТЛР сильно превышают значения для классических электролитов, они сравнимы со значениями для кислороддефицитных слоистых кобальтитов РЗЭ–бария $RBaCo_2O_{5+\delta}$, характеризующихся высокой электропроводностью и электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода. Данные соединения представляют собой перспективные катодные материалы среднетемпературных ТОТЭ [114-117], и значения коэффициента термического линейного расширения для них составляют $(15-29) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [118, 119].

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов оценивали в реакции деградации метиленового голубого (МГ). Водный раствор МГ с концентрацией красителя 10 мг/л смешивали с тестируемым фотокатализатором, содержание которого в растворе составляло 1 г/л [86]. Результаты исследования представлены на рисунке 34.

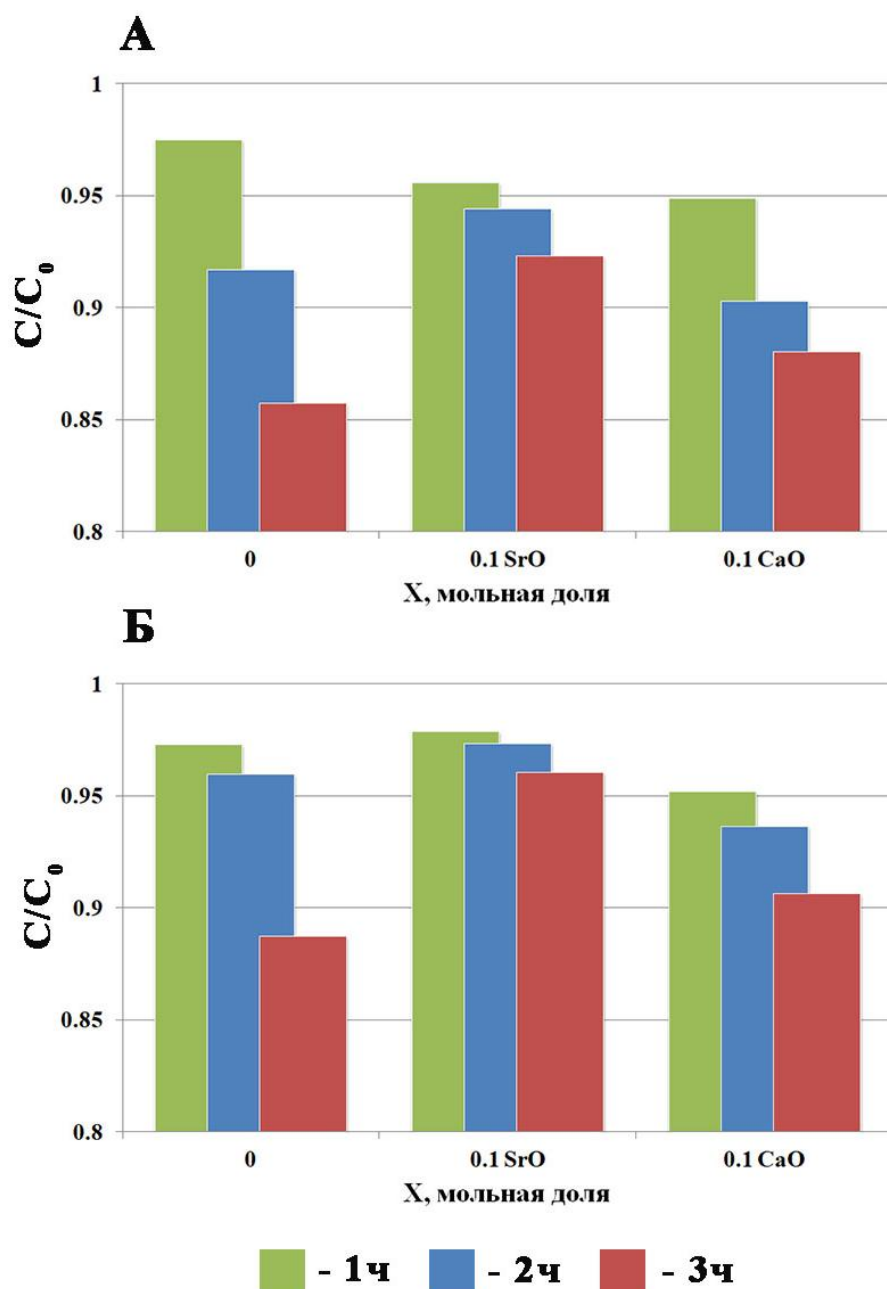


Рисунок 34 – Фотокаталитическая деградация красителя МГ под воздействием облучения образцов 18BiCr (А) и 6BiCr (Б), допированных 10 мол. % SrO и 10 мол. % CaO соответственно, которые были синтезированы методом пиролиза с маннитом. Длительность облучения обозначена цветом.

На приведенных гистограммах видно, что все составы показали достаточно низкие значения деградации красителя МГ ($\leq 30\%$).

Минимальный уровень красителя – $C/C_0 = 0.86$ был достигнут при использовании недопированного образца 18BiCr.

В то же время стоит заметить, что внедрение добавок CaO и SrO в образец приводит к ухудшению его фотокаталитической активности.

3.3. Изучение фотокаталитических и электрофизических свойств материалов в системе $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$

Для исследования фотокаталитических и электрофизических свойств материалов, кристаллизующихся в системе $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$, были выбраны составы композиций, представленные в виде точек на концентрационном треугольнике (рисунок 35).

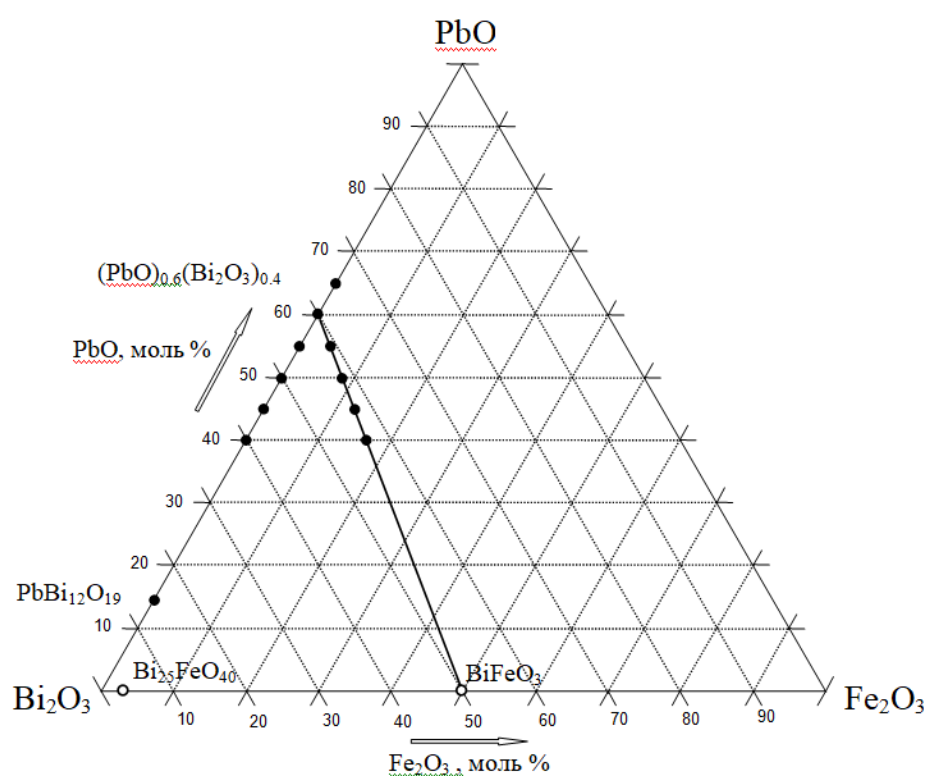


Рисунок 35 – Концентрационный треугольник системы $PbO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ с указанием точек, отвечающих синтезированным образцам [120]

Результаты РФА образцов, синтезированных двумя методами: твердофазным и сжиганием цитратно-нитратных композиций, приведены на рисунке 36. В двойной системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (А) и частном разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$ (Б) тройной системы $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ был выполнен синтез соединений, соответствующих стехиометриям: I - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$, II - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$, III - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$, IV - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ и V - $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$. Выбор составов в двойной системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ основывался на данных о формировании при этих концентрациях стабильных фаз со структурой типа силленита - $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ [121] (состав указан согласно фазовой диаграмме [9], далее по тексту $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ где $\text{Me} = \text{Fe}; \text{Pb}$) и твердого раствора на основе $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, который рассматривается в качестве перспективного твердого электролита, обладающего кислородной проводимостью [76]. Крайние точки разреза $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$ определялись, на основании анализа результатов изучения фотокаталитической активности составов (I-III), а также данных, приведенных в литературе [95] об ее усилении в висмутсодержащих композитах при формировании фазы BiFeO_3 .

В системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (рисунок 36, А) при стехиометрическом соотношении $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$ (состав I) синтезом обоими рассматриваемыми методами были получены однофазные образцы, идентифицированные как фаза со структурой силленита ($\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ по данным PDF-2 карточка № 39-837). В двух других выбранных соотношениях (составы II и III) после обжига 610°C основной фазой являлся висмутат $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (41-405). При концентрации оксида свинца 55 моль.% (состав II, полученный твердофазным методом) отмечается наличие малого количества примеси $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2-542).

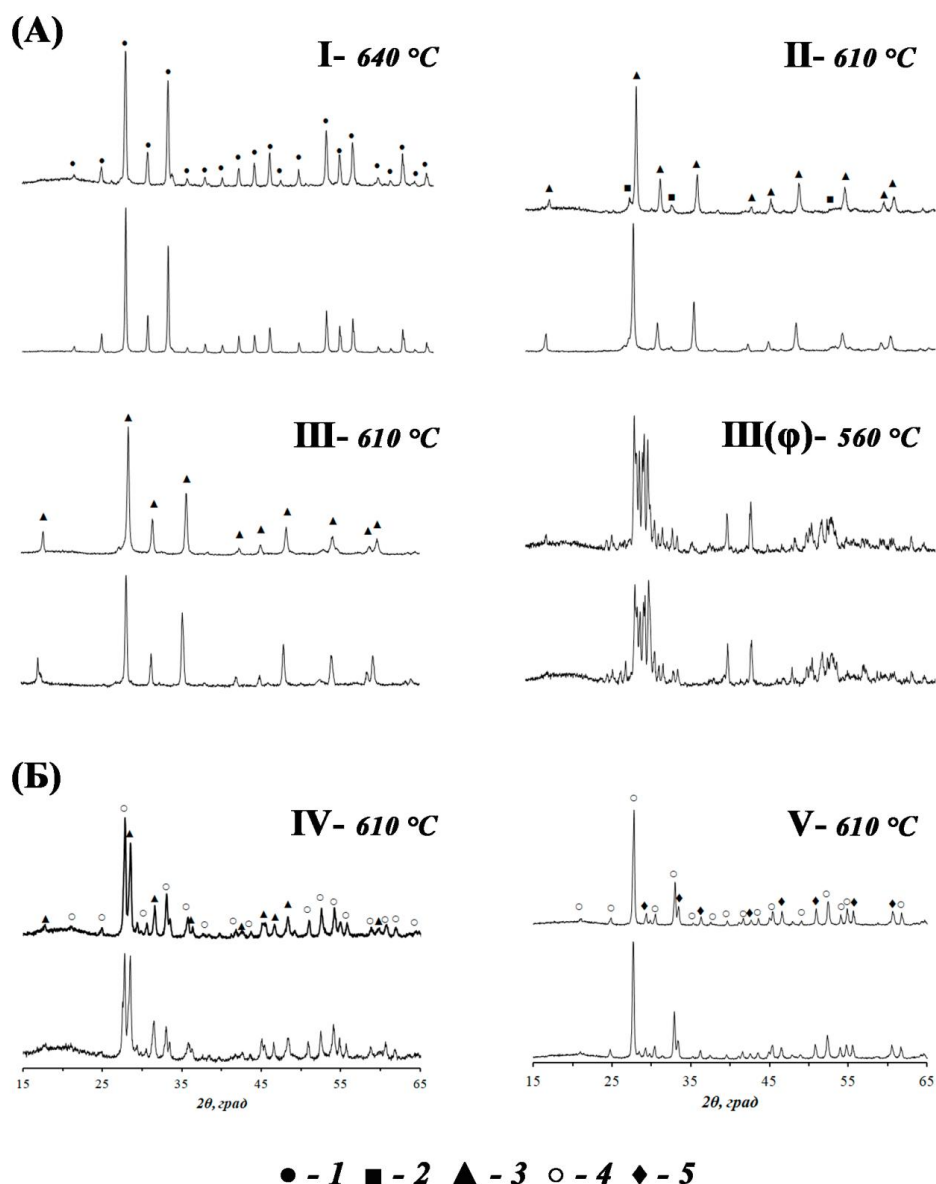


Рисунок 36 – Рентгенограммы образцов в разрезе:

(А) - $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и (Б) - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$, полученных сжиганием цитратно-нитратных композиций (верхние кривые), а также твердофазным методом (нижние кривые). Состав образцов: **I** - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$, **II** - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$, **III** - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$, **IV** - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ и **V** - $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$.

I - $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, **2** - $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, **3** - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, **4** - $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ (Me = Fe; Pb), **5** - $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [120]

Также, следуя данным из литературных источников [122; 123], методом твердофазных реакций при использовании длительной (72 ч.)

термообработки состава III при 560 °С, была синтезирована фаза φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (COD № 96-152-6076) [124]. Применение метода сжигания цитратно-нитратных композиций при получении фазы φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ не оказало влияния на необходимую температуру термообработки, однако позволило существенно сократить его длительность. Образец, однофазный согласно РФА, был получен с применением обжига при 560 °С в течение 24 часов.

В разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$ (рисунок 36, Б) твердофазным и цитратно-нитратным методами были синтезированы двухфазные керамические образцы в точках $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (состав IV) и $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ (состав V). Образцы, отвечающие составу IV, при использовании обоих методов имели похожий фазовый состав. Основными фазами в них являлись $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и твердый раствор со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ (Me = Fe; Pb). При увеличении содержания Fe_2O_3 (состав V) была получена также двухфазная керамика, состоящая из силленита $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ (Me = Fe; Pb) и феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (20-836).

На рисунке 37 приведены микрофотографии, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии, ряда синтезированных образцов. Как видно, использование цитратно-нитратного метода синтеза приводит к получению более плотной керамики. Для состава IV, на микрофотографиях, имеющих большее увеличение, отмечены две фазы (рисунок 37, А и Б). По результатам микронзондового анализа они имеют составы: $\text{Bi}_{6.35}\text{Pb}_{4.29}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_{17}$ (фаза 1) и $\text{Bi}_{23.9}\text{Pb}_{0.93}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{40}$ (фаза 2). Наличие такого фазового разделения хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа, указывающего на присутствие в указанных образцах твердых растворов на основе β - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ (Me = Fe; Pb). Образец III, полученный сжиганием цитратно-нитратных композиций, характеризовался химическим составом: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.39}(\text{PbO})_{0.61}$, а при использовании твердофазного метода – $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{PbO})_{0.62}$, что хорошо согласуется с расчетным составом по шихте.

Использование цитратно-нитратного метода синтеза как и в некоторых ранее рассмотренных системах не позволяет снизить необходимую конечную температуру обжига, поэтому эксперимент по определению фотокаталитической активности проводился на порошках механически измельченной керамики. По данным динамического светорассеяния образцы являлись смесью частиц микронного и субмикронного размера (рис. 38), со средним диаметром от 250 до 450 нм в зависимости от состава.

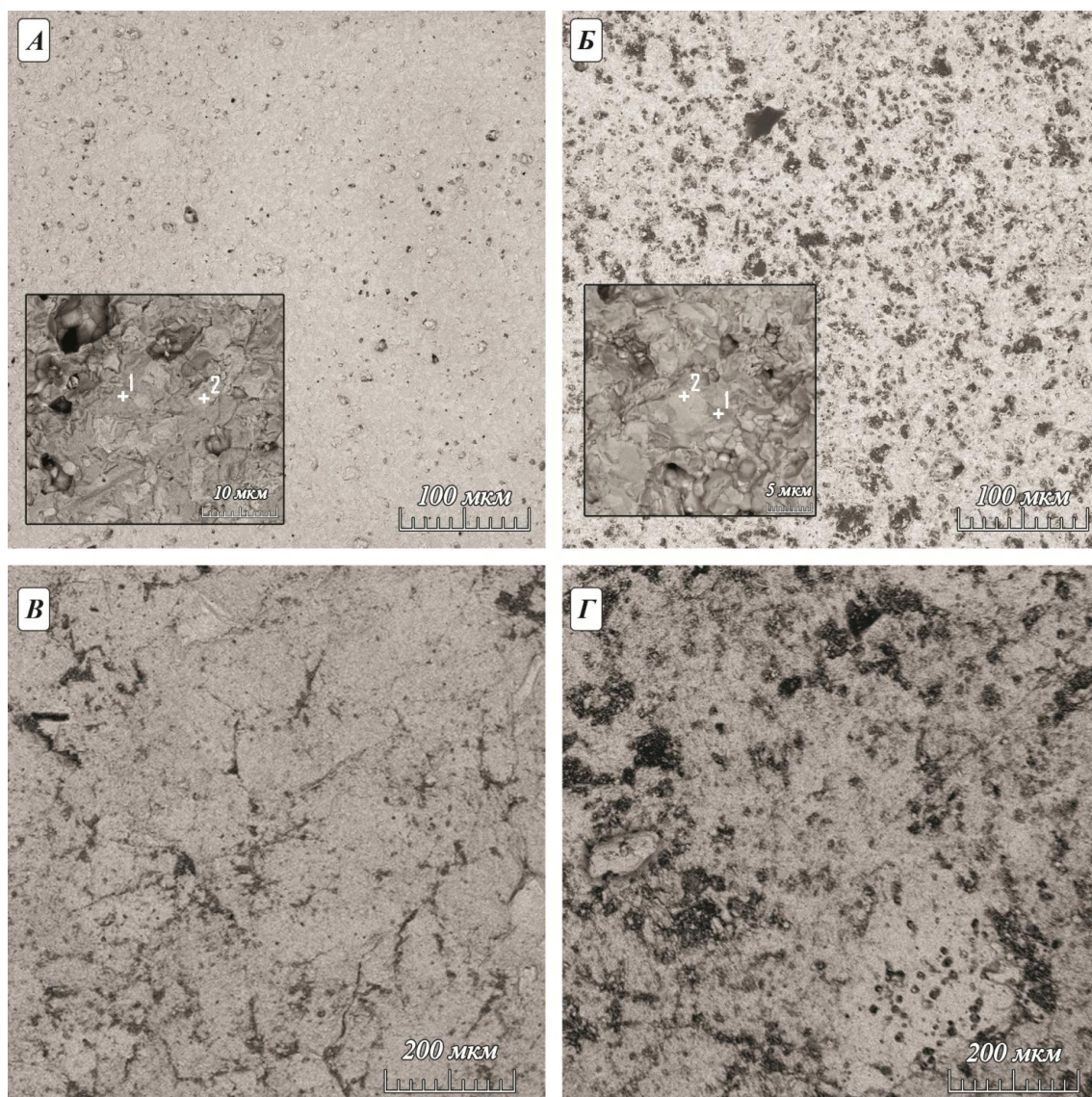


Рисунок 37 – Микрофотографии образцов IV - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (а, б) и III - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$ (в, г), синтезированных цитратно - нитратным (слева) и твердофазным (справа) методами.

Примечание: 1 – $\text{Bi}_{6.35}\text{Pb}_{4.29}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_{17}$; 2 – $\text{Bi}_{23.9}\text{Pb}_{0.93}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{40}$ [119]

Площадь удельной поверхности изучаемых образцов определялась с использованием многоточечного метода БЭТ и составила примерно $1 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 9). Анализ полученных данных для образцов различного состава указывает, что использование цитратно-нитратного метода способствует повышению $S_{\text{уд}}$ материалов на 20 % по сравнению со значениями характерными для образцов, синтезированных твердофазным методом.

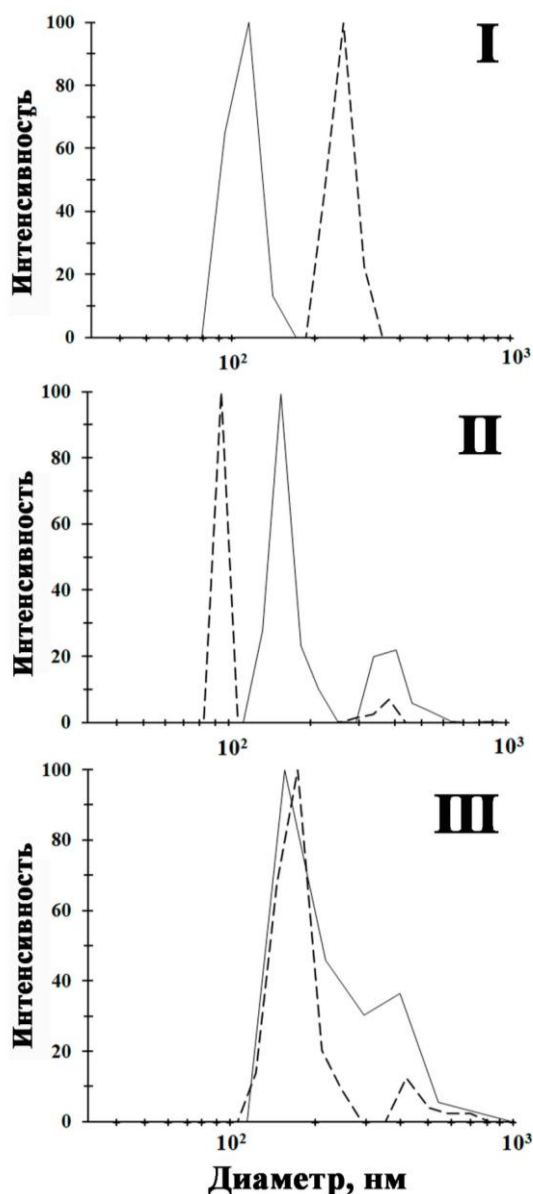


Рисунок 38 – Распределение диаметров частиц по данным динамического светорассеяния образцов: **I** - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$, **II** - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$, **III** - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$, синтезированных твердофазным методом (сплошная линия) и сжиганием цитратно-нитратных композиций (пунктирная).

Таблица 9 Площадь удельной поверхности образцов, полученных двумя методами синтеза

№ образца	Состав образца	Площадь удельной поверхности для составов, полученных	
		твердофазным методом синтеза, м ² /г	цитратно-нитратным методом синтеза
III	(PbO) _{0.6} (Bi ₂ O ₃) _{0.4}	0.95±0.04	1.16±0.01
III (φ)	φ-Bi ₈ Pb ₅ O ₁₇	0.43±0.01	1.11±0.08
IV	(PbO) _{0.5} (Bi ₂ O ₃) _{0.42} (Fe ₂ O ₃) _{0.08}	0.98±0.04	1.27±0.08
V	(PbO) _{0.4} (Bi ₂ O ₃) _{0.44} (Fe ₂ O ₃) _{0.16}	0.91±0.01	1.01±0.02

Все образцы, синтезированные в указанной системе, проявили каталитическую активность в реакции фотодegradации водного раствора метиленового оранжевого (рис. 39). При этом degradation красителя в чистой воде, в отсутствие фотокатализатора не происходит, и уровень светопропускания остается идентичным все время экспонирования.

Скорость разложения красителя на образцах, полученных с использованием цитратно-нитратного метода, повышается по сравнению со значениями тех же составов, синтезированных твердофазным методом. Снижение концентрации красителя ($\Delta C/C_0$) за 3 часа экспонирования составило: 36 % для образцов I и III, и 13 % для образца, содержащего 8 мол.% Fe₂O₃ (IV).

Лучшую фотокаталитическую активность проявил образец на основе фазы φ-Bi₈Pb₅O₁₇ (состав IIIφ), синтезированный обоими методами. Показатель разложения красителя МО при его использовании составил больше 85 %. При этом более активным являлся образец, полученный с применением классического твердофазного метода: $C/C_0 = 0.1$ после трех часов экспонирования.

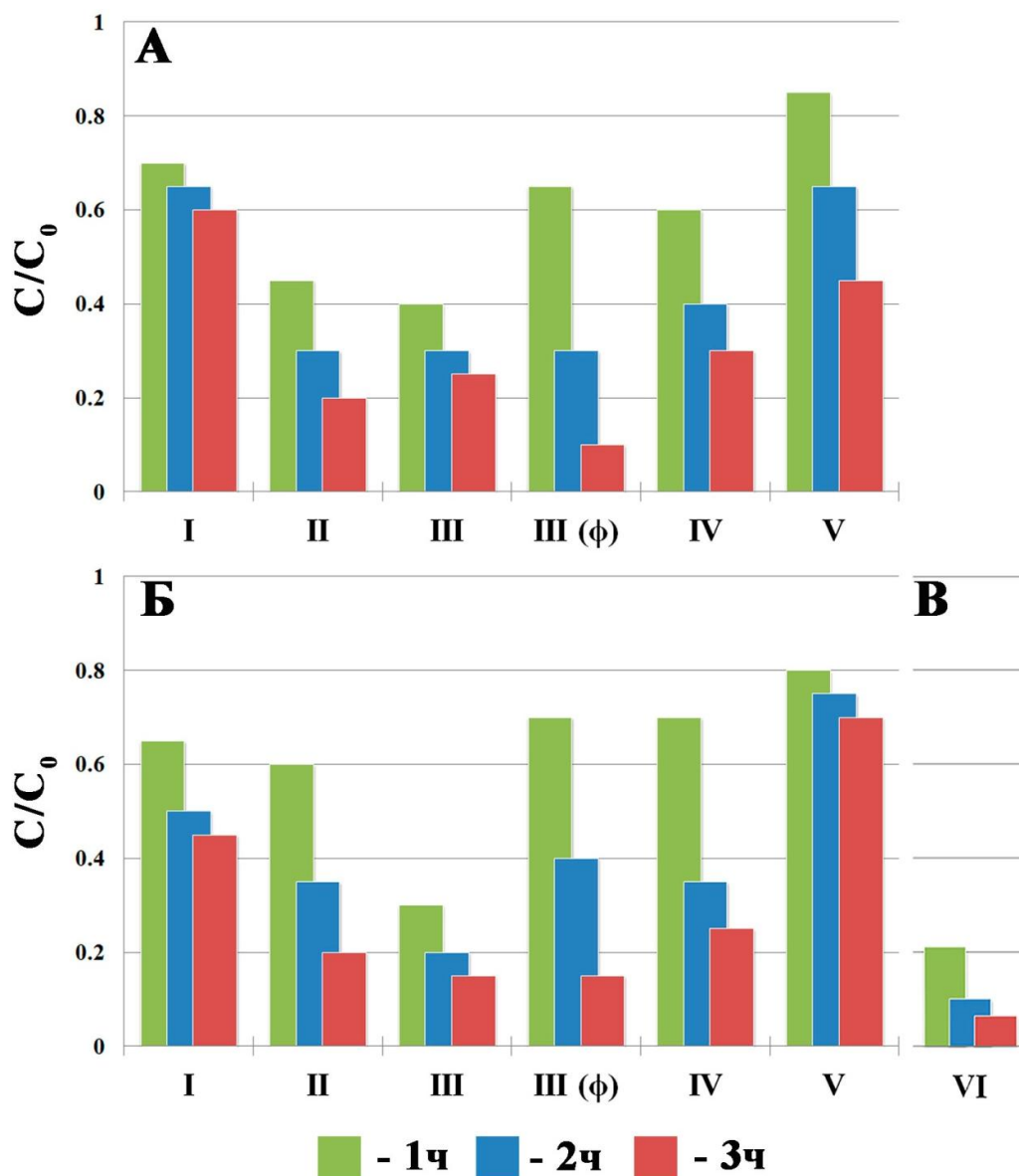


Рисунок 39 – Фотокаталитическая разложение красителя метиленового оранжевого при облучении образцов состава: **I** - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; **II** - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; **III** - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$; **IV** - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ и **V** - $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$, полученных твердофазным (**A**) и цитратно-нитратным (**Б**) методом. **VI (B)** - Aeroxide[®] TiO₂ P25.

Продолжительность облучения обозначена цветом [120].

При облучении в водных растворах красителя ряд порошков (составы II-IV) изменял окраску. Результаты их рентгенофазового анализа показали частичное разложение твердых растворов со структурой $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ с

выделением $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что указывает на частичное растворение керамики с переходом ионов свинца в раствор. Поэтому, несмотря на высокую фотокаталитическую активность, порошки данных составов нельзя рассматривать как перспективные материалы для очистки водных растворов.

Однако высокий уровень фотокаталитической активности может свидетельствовать о перспективности их исследования в процессах очистки воздуха от органических загрязнителей. Из всех рассмотренных составов наиболее стабильными в водной среде являлись фазы со структурой силленита и композиты на их основе (I, V). При этом лучшие характеристики проявил порошок, содержащий 16 мол.% оксида железа, полученный с использованием твердофазного метода ($C/C_0 = 0.45$).

В качестве сравнительного эксперимента в используемых условиях был протестирован коммерческий образец титан-оксидного катализатора фирмы Aeroxide[®]. После трех часов облучения отношение конечной концентрации красителя в растворе к исходной составил 0.05. Данное значение может быть ошибочным, в связи с наличием взвеси катализатора, которая снижала уровень светопропускания раствора.

Края полос поглощения определялись графическим методом (рис. 40). Полученные таким образом результаты можно принять соответствующими величине ширины запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны исследованных образцов лежала в диапазоне от 2.22 до 2.88 эВ, который соответствует длинам волн от 430 до 558 нм, лежащим в видимой области спектра. Данный факт свидетельствует о возможности активации фотокаталитических процессов на данных материалах при облучении солнечным светом.

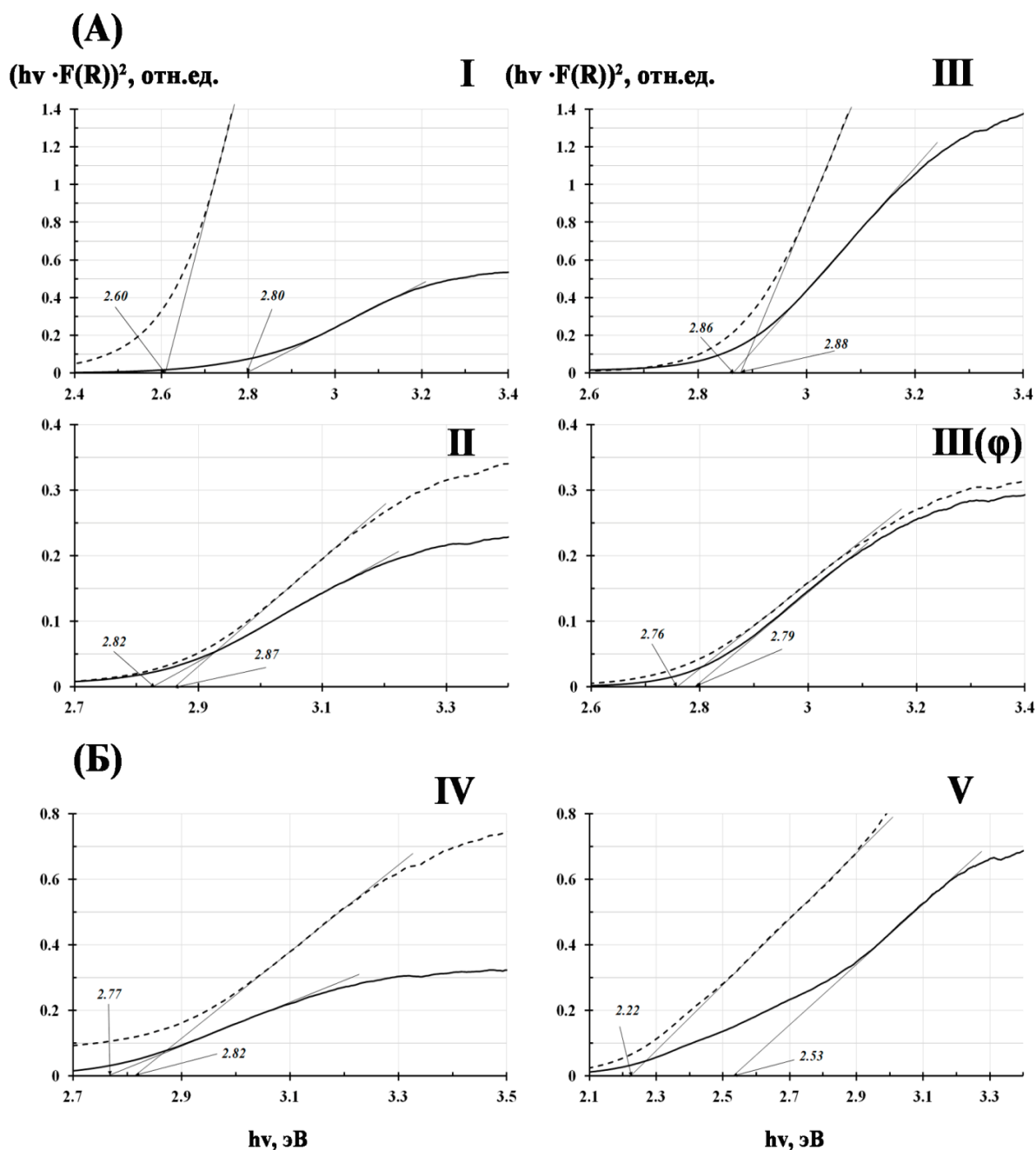


Рисунок 40 – Аппроксимация спектров оптического поглощения в предположении модели прямых разрешенных переходов для образцов в разрезах: **(А)** - $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и **(Б)** - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$: **I** - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; **II** - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; **III** - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$; **IV** - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ и **V** - $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$, синтезированных методами: твердофазным (сплошная линия); цитратно-нитратным (пунктирная) [120]

Порошки, полученные сжиганием цитратно-нитратных композиций, в ходе нашего исследования показали большие значения $F(R)$. Такое поведение обычно обусловлено большей величиной рассеивания падающего света в связи с меньшим размером частиц. Наибольшее различие в уровне светорассеяния проявил состав со структурой силленита $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$ (I), синтез которого осуществлялся без использования дополнительного высокотемпературного обжига.

Зависимость общей электропроводности построенная в координатах Аррениуса для образцов синтезированных твердофазным методом может быть аппроксимирована прямой линией (рис. 41).

Из приведенных графиков видно, что для всех рассмотренных образцов значения удельной электропроводности очень близки. Исключением является образец $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$ (I), значение электропроводности которого на порядок ниже. Как видно из рисунка 41, зависимость полученная для образца II со структурой $\beta-Bi_8Pb_5O_{17}$, хорошо согласуется с литературными данными опубликованными ранее [77]. Следует отметить также высокую проводимость керамики, содержащей железо (составы IV, V), основными фазами в которой являются не только $\beta-Bi_8Pb_5O_{17}$, но и в случае состава V - твердого раствора со структурой типа силленита $Bi_{25}MeO_{40}$ (Me = Fe; Pb).

На основании полученных температурных зависимостей электропроводности была рассчитана энергия активации E_a в диапазоне температур 150 - 500 °С. Полученные значения находятся в интервале от 0.87 эВ для образца V до 1.01 эВ для состава I.

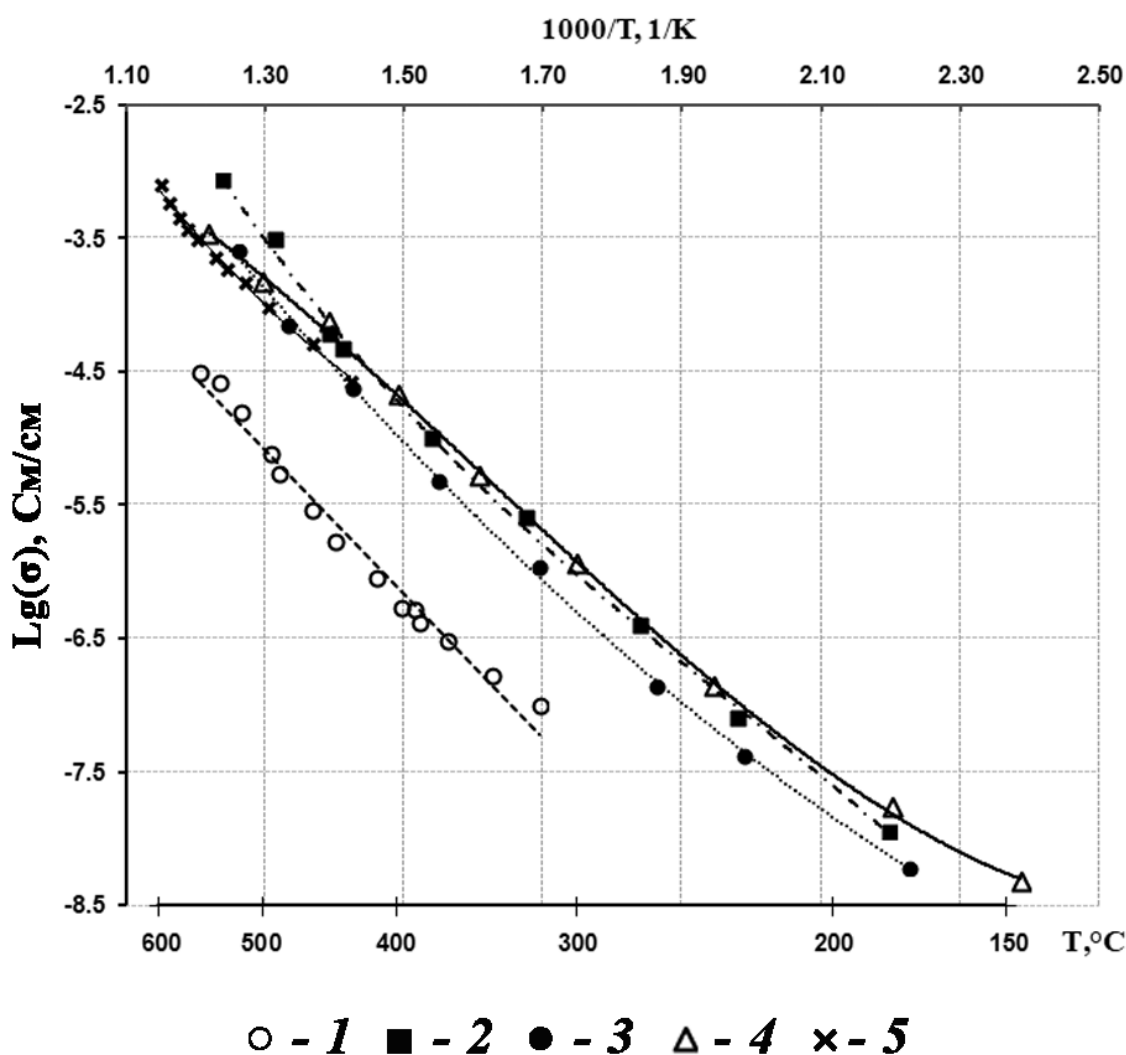


Рисунок 41 – Температурная зависимость электропроводности образцов в системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ синтезированных твердофазным методом, где:
1 - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; **2** - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; **3** - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$;
4 - $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$; **5** - $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ [76]

Ввиду механической хрупкости состава III, его электрофизические характеристики не исследовались [118].

Заключение

Материалы, формирующиеся в тройных системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$) были получены тремя методами синтеза при варьировании условий их проведения. В результате проведенного исследования было установлено, что:

1. Впервые исследована фотокаталитическая активность композитных материалов в частных разрезах $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ и $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$. Образцы, полученные в первом разрезе показали степень деградации МО от 30 до 62 %. Ширина запрещенной зоны для данных составов имела значение ниже 2.6 эВ. Материалы во втором разрезе показали большую степень деградации метиленового оранжевого от 30 до 90 % при аналогичных условиях. Значения ширины запрещенной зоны для них находились в диапазоне от 2.22 до 2.88 эВ.

2. Впервые была определена общая электропроводность керамики, формирующейся в разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$. Значения удельной проводимости изученных образцов при 500 °С составили $\sigma = 2.0\text{-}2.6 \cdot 10^{-4}$ См/см.

3. В результате исследования в тройной системе $\text{MeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) двумя методами синтеза получены новые твердые электролиты на основе фаз $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2). Для получения новых фотокатализирующих материалов впервые применена методика пиролиза органо-солевых композиций с использованием маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Показано, что использование предложенного метода пиролиза позволяет снизить температуру окончательной термообработки на 100 °С и значительно уменьшить ее экспозицию, при этом сохранив фазовый состав материалов.

4. Для всех керамических материалов, полученных в системе $\text{MeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), определена общая электропроводность в диапазоне температур: 150-700 °С. Наилучшая проводимость была показана

твердым раствором на основе фазы $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1), допированным 5 мол. % SrO и полученным пиролизом с маннитом. При $600\text{ }^\circ\text{C}$ она составила 1.0×10^{-2} Cm/cm , что примерно на полтора порядка выше, чем проводимость недопированного состава на основе фазы $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) ($\sigma = 9.63 \times 10^{-4}$ Cm/cm).

5. Определена энергия активации E_a полученных твердых электролитов в системе $\text{MeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) в диапазоне температур: $150\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$. E_a находится в диапазоне от 0.56 эВ до 0.84 эВ.

6. Определены числа переноса ряда синтезированных композитов. Показано, что изменение общей проводимости связано как с изменением электронной, так и с увеличением ионной составляющей, доля которой находится в диапазоне от 41 до 88% .

Список литературы

1. А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела // СПб. Изд.-во С.-Петербур. ун-та, 2000. 616с
2. В.Ю. Ендржеевская-Шурыгина, В.П. Жереб, Н.А. Бабицкий, Кинетика твердофазного синтеза феррита висмута со структурой силленита // J. of Siberian Federal University, Engineering & Technologies, -2012, -С. 696-701
3. Ендржеевская В.Ю. Твердофазный синтез соединений в бинарных системах с оксидом висмута (III): дис. канд. хим. наук. – М.:ИОНХ АН СССР, 1985, 236 с.
4. Watanabe, A. Stabilized δ - Bi_2O_3 phase in the system Bi_2O_3 – Er_2O_3 – WO_3 and its oxide-ion conduction / A. Watanabe, M. Sekita // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. – 176. – P. 2429-2433.
5. Kharitonova, E.P. Stabilized Bi_2O_3 -based phases in the Bi_2O_3 – Pr_2O_3 – MoO_3 system and their electrical properties / E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, N.V.Gorshkov et al. // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44. – Issue 11. – P. 12886-12895.
6. Jung, D.W. Effect of Annealing Temperature and Dopant Concentration on the Conductivity Behavior in $(\text{DyO}_{1.5})_x$ – $(\text{WO}_3)_y$ – $(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$ / D.W. Jung, K.L. Duncan, M.A. Camaratta et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – Vol. 93. – P. 1384–1391.
7. Takahashi, T. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 / T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai // J. Appl. Electrochem. – 1972. – Vol. 2. – P. 97–104.
8. Besprozvannykh, N.V. Synthesis and Investigation of Novel Composite Materials Based on the CaO – Bi_2O_3 – Fe_2O_3 System / N.V. Besprozvannykh, O. Yu. Sinel'shchikova, S. K. Kuchaeva // Glass Phys. Chem. – 2018. – Vol. 44. – No. 6. – P. 641–646.

9. Diop, I. Experimental investigations and thermodynamic description of the $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ system / Diop I., David N., Fiorani J.M. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2009. – V. 41. – P. 420–432.

10. Беспрозванных, Н.В. Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и висмутатов слоистой структуры: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. - ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук», Санкт-Петербург, 2016 - 120 с.

11. Maitre, A. Experimental study of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pseudo-binary system / A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2004. – V. 25. – N 1. – P. 59–67.

12. Koizumi, H. An X-Ray Study on $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ System / H. Koizumi, N. Niizekki, T. Ikeda // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1964. – V.3. – P. 495-496.

13. Gokhal, B. Solidification Processing of Eutectic Alloys / B. Gokhal, G. Sapkar, G.J. Abbaschian, J.C. Haygarth, C. Wocik, R.E. Lewis, in: D.M. Stefanescu, et al. // *Metallurgical Society of AIME – Warrendale, P.*– 1988.

14. Морозов, М.И. Особенности реакции образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // *Журн. общ. химии.* – 2003. – Т.73. – № 11. – С. 1772-1776.

15. Naumont, R. Centimeter-size BiFeO_3 single crystals grown by flux method / R. Naumont, R. Saint-Martin, C. Byl // *Phase Transitions.* – 2008. – V.81. -№9. – P. 881-888.

16. Жереб, В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. / В.П. Жереб // М.:МАКС Пресс. – 2003. – 163 с.

17. Feng, K. Experimentally determining the intrinsic center point of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ phase diagram for growing pure BiFeO_3 crystals / K. Feng, L.-Ch. Wang, J. Lu, Y. Wu, B.-G. Shen // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – P.4900-4904.

18. Сперанская, Е.И. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа / Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Роде, В.А. Терехова // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1965. – № 5. – С. 905–906.

19. Palai, R. β -Phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 / R. Palai, R.S. Katijar, H. Schmid et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – P. 1-11.

20. Lu, J. Phase equilibrium of Bi_2O_3 – Fe_2O_3 pseudo-binary system and growth of BiFeO_3 single crystal / J. Lu, L.J. Qiao, P.Z. Fu et al. // J. Cryst. Growth. – 2011. – V. 318. – P. 936–941.

21. Горащенко, Н.Г. Выращивание монокристаллов силленитов, содержащих ионы переходных элементов / Н.Г. Горащенко, Ж.С. Кучук, А.А. Майер и др. // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по росту кристаллов. Цахкадзор. – 1985. – С. 84–85.

22. Craid, D.C. Structure studies of some body-centered cubic phase of mixed oxides involving Bi_2O_3 : the structures of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ / D.C. Craid, N.C. Stephenson // J. Solid State Chem. – 1975. – V. 15. – N 1. – P. 1–8.

23. Каргин, Ю.Ф. Синтез, строение и свойства оксидных соединений висмута со структурой силленита: Дис. на соискание ученой степени д-ра хим. наук: 02.00.01 / Юрий Фёдорович Каргин. – М., 1998. – 305 с.

24. Dapcevic, A. Coexistence of several sillenite-like phases in pseudo-binary and pseudo-ternary systems based on Bi_2O_3 / A. Dapcevic, D. Poleti, L. Karanovic, J. Rogan, G. Drazic // Solid State Sciences. – 2013. – V. 25. – P. 93–102.

25. Royen, P. Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd / P. Royen, K. Swars // Angew. Chem. – 1957. – S. 779

26. Moreau, J. M. Ferroelectric BiFeO_3 X-Ray and Neutron Diffraction Study / J. M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W. J. James // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V.32. – P. 1315.

27. Kubel, F. Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO₃ / F. Kubel, H. Schmid, // *Acta Crystallog. Sect. B: Struct. Sci.* – 1990. – V. 46. – P. 698-702.

28. Yaakob, M.K. Structural phase instability, mixed-phase, and energy band gap change in BiFeO₃ under lattice strain effect from first-principles investigation / M. K. Yaakob, N. M. A. Zulkafli, M. F. Kasim, M. H. Mamat, A. A. Mohamad, L. Lu, M. Z. A. Yahya // *Ceram. Int.* - 2021– V. 47. – № 9. – P. 12592-12599

29. Catalan, G. Physics and applications of bismuth ferrite / G. Catalan, J.F. Scott // *Adv. Mater.* – 2009. – V.21. – № 24. – P. 2463-2485.

30. Cebela, M. BiFeO₃ perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics / M. Cebela, D. Zagorac, K. Batalovic, J. Radakovic, B. Stojadinovic, V. Spasojevic, R. Hercigonj // *Ceram. Int.* – 2017. – V.43. – P. 1256–1264

31. Каргин, Ю.Ф. Кристаллы Bi₁₂M_xO_{20±δ} со структурой силленита. Синтез, строение, свойства: монография / Ю.Ф. Каргин, В.И. Бурков, А.А. Марьин, А.В. Егорышева. – М.: типография ООО «Азбука-2000» – 2004. – 316 с.

32. Денисов, В.М. Оксидные соединения системы оксид висмута(III)–оксид железа(III). I. Получение и фазовые равновесия / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб, Л.Т. Денисова, В.М. Скориков // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2. – 2012. – № 5. – P. 146-167.

33. Тутов, А.Г. Новые соединения в системах Bi₂O₃–Me₂O₃ (Fe³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, Mn³⁺) / А.Г. Тутов, И.Е. Мыльникова, Н.Н. Парфенова и др. // *ФТТ.* – 1964. – Т. 6. – № 3. – С. 1240–1242.

34. MacKenzie, K.J.D. The electronic properties of complex oxides of bismuth with the mullite structure / K.J.D. MacKenzie, T. Dougherty, J. Barrel // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 28. – P. 499–504.

35. Levin E.M. Polymorphism of Bismuth Sesquioxide. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi₂O₃ / E. M. Levin, R. S. Roth // *Journal of Research of the National Bureau of Standards.* – 1964. – V. 68A – P. 197-206.

36. Житомирский, И.Д. Синтез и свойства фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_2$ / И.Д. Житомирский, С.В. Федотов, Н.Е. Скороходов, А.А. Буш, А.А. Марьин, Ю.Н. Веневцев // ЖНХ. – 1983. – Т. 28. – №. 4. – С. 1006–1011.
37. Liu, Y.H. Phase diagram of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_2$ system / Y. H. Liu, J. B. Li, J. K. Liang, J. Luo [etc] // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 112 – P. 239-243.
38. Crumpton, T.E. The structural chemistry of $\text{Bi}_{14}\text{MO}_{24}$ (M=Cr, Mo, W) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedra / T.E. Crumpton, M.G. Francesconi, C. Greaves // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 175 – P. 197-206.
39. Kumada, N. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Preparation and crystal structure of a new bismuth chromate: $\text{Bi}_8(\text{CrO}_4)\text{O}_{11}$ / N. Kumada, T. Takei, N. Kinomura, G. Wallez // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179 – P. 793-799.
40. Biefeld, R.M. Temperature/Composition Phase Diagram of the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ / R.M. Biefeld and S.S. White // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – V. 64, – №. 3. – P. 182–184.
41. Braileanu, A. Phase formation and thermal stability of the compounds in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ system / A. Braileanu, M. Zaharescu, D. Crişan et al. // J. Therm. Anal. – 1997. – V.49. – P. 1197–1205.
42. Dapčević, A. Investigation of Bi_2O_3 -rich part of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ phase diagram / A. Dapčević, D. Poleti, L. Karanović et al. // J. Serb. Chem. Soc. – 2017 – V. 82 – I. 12. – P. 1433-1444.
43. Liu X. // For the Degree of Doctor of Philosophy. School of Biological and Chemical Sciences Queen Mary, University of London, United Kingdom. 2009. 295 pp.
44. Ma, Y. Effects of Bi_2O_3 Doping on the Mechanical Properties of PbO Ceramic Pellets Used in Lead-Cooled Fast Reactors / Y. Ma, A. Yang, H. Zhu et al. // Materials. – 2019. – V. 12. – P. 1948.

45. Vstavskaya, E.Y. The Bi_2O_3 -SrO Phase Diagram / E. Y Vstavskaya, A.Yu. Zuev, V.A. Cherepanov, S.D. Sutton, J.S. Abell // *Journal of Phase Equilibria*. – 1994. – V. 15(6) – P. 573-576.
46. Jacob, K.T. System Bi–Sr–O: Synergistic measurements of thermodynamic properties using oxide and fluoride solid electrolytes / K.T. Jacob, K.P. Jayadevan // *Journal of Materials Research*. – 1998. – V. 13(7) – P. 1905-1918.
47. Nunn, S.D. Properties of Ionic-Conducting $-\text{Bi}_2\text{O}_3$ Containing Mixed Dopants / S.D. Nunn, E.A Payzant // *Journal of American Ceramic Society*. – 2004. – V. 85(11) – P. 2633-2636.
48. Fung, K.Z. Thermodynamic and kinetic considerations for Bi_2O_3 -based electrolytes / K. Z. Fung, H.D. Baek, A. V. Virka // *Solid State Ionics*. – 1992. – V.52 – P.199-211.
49. Allix, M. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Extension of the “1201” Family to Strontium-Rich Chromite and Ferrite, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_{4.9}$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Fe}_{1.1}\text{O}_5$ / M. Allix, D. Pelloquin, F. Studer et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V.167. – P.48-58.
50. Chawla, H. Recent advancements in enhancement of photocatalytic activity using bismuth-based metal oxides Bi_2MO_6 (M=W, Mo, Cr) for environmental remediation and clean energy production / H. Chawla, A. Chandra, P.P. Ingole, S. Garg // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2021. – v. 95. – P. 1-15
51. Li, Z. Bismuth chromate (Bi_2CrO_6): A promising semiconductor in photocatalysis / Z. Li, Z. Zhang, L. Wang, X. Meng // *Journal of Catalysis*. – 2020. – V. 382. – P. 40-48.
52. Janani, B. Performance analysis of novel $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ coupled Co_3O_4 nano-heterostructure constructed by ultrasonic assisted method: Visible-light driven photocatalyst and antibacterial agent / B. Janani, A. Syed, H.A. AL-Shwaiman et al. // *Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp.* – 2021. – V. 622. – P. 126671

53. Li, Y. Visible-light-driven photocatalytic disinfection mechanism of Pb-BiFeO₃/rGO photocatalyst / Y. Li, J. Zhao, G. Zhang et al. // *Water Res.* – 2019. – V. 161. – P. 251-261.
54. Prakash, C. Electron paramagnetic resonance of Fe³⁺ ions in Bi₂O₃-PbO-Fe₂O₃ glasses / C. Prakash, Sh. Husain, R.J. Singh et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2001. – V. 326. – P. 47-49.
55. Qiu, H.T. Electrical conductivity of Fe₂O₃-PbO-Bi₂O₃ glasses / H. Qiu, H. Sakata, T. Hirayama // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1996. – Vol. 104 [11]. – Issue 1215. – P. 1004-1007.
56. Можаяев, А.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников / А.П. Можаяев, В.И. Першин, В.П. Шабатин // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева.* –1989.–Т. 34.–№ 4.–С. 504–508.
57. Кувшинова, Т.Б. Синтез нанокристаллического тройного оксида висмута, железа, сурьмы со структурой пирохлора / Т.Б. Кувшинова, А.В. Егорышева, О.М. Гайтко и др. // *Журн. неорган. химии.* – 2015. – Т. 60. – № 10. – С. 1294-1298.
58. Владимирова, Е.В. Влияние метода синтеза на формирование агломератов мультиферроика BiFe_{0.93}Mn_{0.07}O₃ / Е.В. Владимирова, А.В. Дмитриев, М.В. Кандауров // *Журн. неорган. химии.* – 2019. – Т. 64. – № 6. – С. 565-571.
59. Deganello, F. Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach / F. Deganello, G. Marci, G. Deganello // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29. – P. 439-450.
60. Kakihana, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides / M. Kakihana // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 1996. – V. 6. – P. 7–55.
61. Sin, A. Sol–Gel Processing of Precursor for High-Tc Superconductors: Influence of Rhenium on the Synthesis of Ba₂Ca₂Cu₃O_x. / A. Sin, P. Odier, M. Núñez-Regueiro // *Physica C: Superconductivity.* – 2000. – V. 330 – P. 9-18.

62. Veytizou, Ch. Sol–Gel Synthesis Via an Aqueous Semi-Alkoxide Route and Characterization of Zircon Powders. /Ch. Veytizou, J.-F. Quinson, & A. Douy // J MATER CHEM. – 2000. – V. 10. – P. 365-370.

63. Douy, A. Polyacrylamide Gel: An Efficient Tool for Easy Synthesis of Multicomponent Oxide Precursors of Ceramics and Glasses / A. Douy // International Journal of Inorganic Materials. – 2001. – V. 3. – P. 699-707.

64. Znaidi, L. Oriented ZnO thin films synthesis by sol–gel process for laser application / L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez et al. // Thin Solid Films. – 2003. – V. 428. – Iss. 1–2. – P. 257-262.

65. Pechini, M.P. (1967) Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US Patent No. 3330697

66. Hernández, A. Luminescence Characteristics of $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Obtained by Modified Pechini's Method / A. Hernández, M. de León Alfaro, A. Villatoro, C. Falcony et al. // Open Journal of Synthesis Theory and Applications. – 2017. – V. 6. – P. 1-12.

67. Мамонова, Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21. - СПбГУ, Санкт-Петербург, 2015 - 136 с.

68. Parvez, M. Synthesis of Bismuth Ferrite Nanoparticles by Modified Pechini Sol-Gel Method./ M. Parvez, E. Haque, M. Akter et al. // IJSEI. – 2020. – V. 9. – P. 35-38.

69. Числова, И.В. Золь-гель синтез наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния / И.В. Числова, А.А. Матвеева, А.В. Волкова, И.А. Зверева // Физика и химия стекла. –2011.–Т.37.–№6.–С. 101–111.

70. Sujatha, D.P. Sol–Gel Derived Oxide Powders as Precursors for Sintered Ceramics / P. Sujatha Devi and Dibyendu Ganguli // In: Handbook of Sol Gel Science & Technology. – N.- Y. Kluwer Academic Publishers. – 2005. – Vol. 3. – P. 103–138.

71. Peng, T. Effect of Acidity on the Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Nanocrystalline Alumina Powder / T. Peng, X. Liu, K. Dai, J. Xiao and H. Song // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – V. 41. – No. 9. – P. 1638-1645.

72. Komlev, A.A. Glycine-nitrate combustion synthesis of nonstoichiometric Mg-Fe spinel nanopowders / A.A. Komlev, V.V. Gusarov // *Inorg Mater.* – 2014. – V. 50. – P. 1247–1251.

73. Lomanova, N.A. Magnetic Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, A.V. Osipov et al. // *Nanocrystals. Phys. Solid State*. – 2019. – V. 61. – P. 2535–2541.

74. Lomanova, N.A. Thermal and magnetic behavior of BiFeO_3 nanoparticles prepared by glycine-nitrate combustion / N.A. Lomanova, M.V. Tomkovich, V.V. Sokolov et al. // *J. Nanopart Res.* – 2018. – V. 20. – P. 17.

75. Штарев Д.С., Штарева А.В., Макаревич К.С., Перегиняк М.В. Пат. РФ № 2595343. // *Бюл.* – 2016. – № 24.

76. Sammes, N.M. Characterisation and stability of the fast ion conductor $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{PbO})_x$ / N.M. Sammes, G. Tompsett, R. Phillips et al. // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86-88. – P. 125-130.

77. Demonchy, P. Mesures de conductivite dans le systeme Bi_2O_3 PbO par la methode des impedance complexes / P. Demonchy, J.-C. Boivin, D. Thomas et al. // *C. R. Acad, Sc. Paris*. – 1980. – T. 290. – Série C. – P. 279-282.

78. Fee, M.G. The effect of heat treatment on the physical properties of the fast ion conductor $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ / M.G. Fee, N.M. Sammes, G. Tompsett et al. // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 95. – P. 183-189.

79. Honnart, F. Bismuth-lead oxide, a new highly conductive oxygen materials / F. Honnart, J.C. Boivin, D. Thomas et al. // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9 & 10. – P. 921-924.

80. Бордовский, Г.А. Высокотемпературный фазовый переход в $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_n$ / Г.А. Бордовский, Н.И. Анисимова // *Неорг. матер.* – 1982. – Т. 18. – № 7. – С. 1206-1208.

81. Sayama, K. Semiconductor element with visible light response, optical pole, and light energy conversion system using it / K. Sayama, G. Sugita, H. Sugihara et al. // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nissan Motor Co., Ltd. – № 2007-073618. – 2007.

82. Мезенцева, Л.П. Синтез и электрофизические свойства композиций в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$ / Л.П. Мезенцева, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных, А.В. Осипов и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2016. – № 35 (61). – С. 14–17.

83. Ilic, N.I. Improving of the electrical and magnetic properties of BiFeO_3 by doping with yttrium / N.I. Ilic, J.D. Bobic, B.S. Stojadinovic, A.S. Dzunuzovic et al. // Mater. Res. Bull. – 2016. – V. 77. – P. 60–69.

84. Pedro-García, F. Stabilization of $\alpha\text{-BiFeO}_3$ structure by Sr^{2+} and its effect on multiferroic properties / F. Pedro-García, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo et al. // Ceram. Int. – 2018. – V. 44. – Is. 7. – P. 8087-8093.

85. Dhir, G. Multiferroic properties of Sr-doped BiFeO_3 nanoparticles / G. Dhir, P. Uniyal, N.K. Verma // Physica B Condens. Matter. – 2018. – Vol. 531. – P. 51-57.

86. Wang, Y. Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites under visible light / Y. Wang, Y. He, T. Li, J. Cai et al. // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 189-190. – P. 473-481.

87. Штарев, Д.С. Исследование токсического воздействия продуктов фотостимулированного разложения фенола при использовании катализатора висмутата кальция – оксида висмута / Д.С. Штарев, А.В. Штарева, А.В. Зайцев // Вопросы естествознания. – 2016. – № 2 (10). – С. 23-28.

88. Кувшинова, Т.Б. Синтез нанокристаллического тройного оксида висмута, железа, сурьмы со структурой пирохлора / Т.Б. Кувшинова, А.В. Егорышева, О.М. Гайтко, П.О. Руднев и др. // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 10. – С. 1294-1298.

89. Hameed, A. Photocatalytic activity of zinc modified Bi_2O_3 / A. Hameed, V. Gombac, T. Montini, L. Felisari et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – V. 483. – P. 254-261.

90. Yang, Y. Preparation and photocatalytic degradation of malachite green by photocatalyst SrBi_4O_7 under visible light irradiation / Y. Yang, X. Wang, J. Qu // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – V. 522-524. – P. 411-415.

91. Shan, Z. Preparation and photocatalytic activity of novel efficient photocatalyst $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ / Z. Shan, Y. Xia, Y. Yang, H. Ding et al. // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63. – P. 75-77.

92. Makarevich, K.S. Catalytic Activity of a Composition Based on Strontium Bismuthate and Bismuth Carbonate at the Exposure to the Light of the Visible Range / K.S. Makarevich, A.V. Zaitsev, O.I. Kaminsky, E.A. Kirichenko et al. // *International Journal of Chemical Engineering*. – V. 2018. – 9 pp.

93. Li, T. Preparation and photocatalytic property of $\text{Sr}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.36}$ photocatalyst / T. Li, Y. Wang, Y. He, J. Cai et al. // *Materials Letters*. – 2012. – V. 74. – P. 170-172.

94. Shtarev, D.S. Synthesis and photocatalytic properties of alkaline earth metals bismuthates–bismuth oxide compositions / D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, A.V. Syuy, M.V. Pereginiak // *Optik*. – 2016. – V. 127. – P. 1414-1420.

95. Wang, B. Structural, magnetic and photocatalytic properties of Sr^{2+} -doped BiFeO_3 nanoparticles based on an ultrasonic irradiation assisted self-combustion method / B. Wang, S. Wang, L. Gong, Z. Zhou // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 6643-6649.

96. Khomchenko, V.A. Intrinsic nature of the magnetization enhancement in heterovalently doped $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (A = Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics / V.A. Khomchenko, M. Kopcewicz, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov et al. // *Journal of physics d: applied physics*. – 2008. – V. 41. – 4 pp.

97. Mandal, S.K. Nanostructures of Sr^{2+} doped BiFeO_3 multifunctional ceramics with tunable photoluminescence and magnetic properties / S.K. Mandal,

T. Rakshit, S.K. Ray, S.K. Mishra et al. // Journal of physics: condensed matter. – 2013. – V. 25. – 10 pp.

98. Bhushan, B. Effect of alkaline earth metal doping on thermal, optical, magnetic and dielectric properties of BiFeO₃ nanoparticles / B. Bhushan, A. Basumallick, S.K. Bandopadhyay, N.Y. Vasanthacharya et al. // Journal of physics: condensed matter. – 2009. – V. 42. – 8 pp.

99. Xiong, Z. Tailoring morphology, enhancing magnetization and photocatalytic activity via Cr doping in Bi₂₅FeO₄₀ / Z. Xiong, L. Cao // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 773. – P. 828-837.

100. Lv, M. Improving the visible light photocatalytic activities of Bi₂₅FeO₄₀/MIL-101/PTH via polythiophene wrapping / M. Lv, H. Yang, Y. Xu, Q. Chen et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – V. 3. – Issue 2. – P. 1003-1008.

101. Xiong, Z. Tailoring morphology, enhancing magnetization and photocatalytic activity via Cr doping in Bi₂₅FeO₄₀ / Z. Xiong, L. Cao // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 773. – P. 828-837.

102. Ершов, Д. С. Фотокаталитические свойства композитов на основе SrO–Bi₂O₃–Fe₂O₃, полученных различными методами / Д. С. Ершов, Н. В. Беспрозванных, О. Ю. Синельщикова // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46. – № 4. – С. 416-426.

103. Федосеев С.Н., Методы определения твердости: методические указания / С.Н. Федосеев, А.А. Сапрыкин; Юргинский технологический институт. – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета. – 2012. – 18 с.

104. Фандеев, В. П. Методы исследования пористых структур / В. П. Фандеев, К. С. Самохина // Интернет-журнал Науковедение. – 2015. – Т. 7. – № 4(29). – С. 101.

105. Дерюжкина В. И., Бузанова Г. Н. Методы определения удельной поверхности катализаторов. Л. Изд-во ЛТИ им. Ленсовета. – 1987. – 26 с.

106. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Phys. Status Solidi B.* – 1966. – V. 15. – P. 627 – 637.
107. Беспрозванных, Н. В. КОМПЗИТЫ на основе SrO-Bi₂O₃-Fe₂O₃: синтез и электрофизические свойства / Н. В. Беспрозванных, Д. С. Ершов, О. Ю. Синельщикова // *Журнал общей химии.* – 2019. – Т. 89. – № 12. – С. 1955-1960.
108. Morozov, M.I. Specific Features of BiFeO₃ Formation in a Mixture of Bismuth(III) and Iron(III) Oxides / M.I. Morozov, N.A. Lomanova, V.V. Gusarov // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2003. – Vol. 73. – N 11. – P. 1676-1680.
109. Grins, J. Structure and Ionic Conductivity of Bi₆Cr₂O₁₅, a New Structure Type Containing (Bi₁₂O₁₄)_{8n+n} Columns and CrO₂₋₄ Tetrahedra / J. Grins, S. Esmailzadeh, S. Hull // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2002. – V. 163. – P. 144-150.
110. Lomanova, N.A. Bismuth orthoferrite nanocrystals: magnetic characteristics and size effects / N.A. Lomanova, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, I.V. Pleshakov et al. // *Ferroelectrics.* – 2020. – V.569. – N. 1. – P. 240-250.
111. Irvine, J.T.S. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy / J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West // *Advanced Materials.* – 1990. – Т. 2. – № 3. – P. 132-138
112. McIntosh, S. Phase stability and oxygen nonstoichiometry of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ – measured by in situ neutron diffraction / McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 833-842
113. Kharton, V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review/ V. Kharton, F. Marques, A. Atkinson // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 174. – No. 1–4. – P. 135.
114. Afroze, S. et al. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review/ S. Afroze, A.H. Karim, Q. Cheok et al. // *Front. Energy.* – 2019. – V. 13. – P. 770.

115. Kaur, P. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells / P. Kaur, K. Singh // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – No. 5. – P. 5521-5535.
116. Istomin, S.Ya. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells / S.Ya. Istomin, N.V. Lyskov, G.N. Mazo et al. // *Russ. Chem. Rev.* – 2021. – V. 90. – No. 6. – P. 644
117. Kim, J.-H. Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective / J.-H. Kim, A. Manthiram // *J. Mater. Chem.* – 2015. – V. 3. – No. 48. – P. 24195 - 24210
118. Kim, J.-H. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells / J.-H. Kim, A. Manthiram // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155. – No. 4. – P. B385- B390.
119. Li, R. Performance and optimization of perovskite-type $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{CoMnO}_{5+\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / R. Li, F. Jin, Y. Zhang et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2019. – V. 44. – No. 16. – P. 8467.
120. Ершов, Д. С. Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Д. С. Ершов, Н. В. Беспрозванных, О. Ю. Синельщикова // *Журнал неорганической химии.* – 2022. – Т. 67. – № 1. – С. 118-126.
121. Murray, A.D. A neutron powder diffraction study of the low – and high – temperature structures of $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ / A.D. Murray, R.A. Catlow, F. Beech, J. Drennan // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 62. – P. 290-296.
122. Righi, L. Neutron diffraction study of $\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$: structure refinement and analysis of cationic ordering / L. Righi, G. Calestani, M. Gemmi, A. Migliori et al. // *Acta Cryst.* – 2001. – V. 57, – P. 237-243.
123. Shyamkumar, S. The standard molar enthalpies of formation of $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$ and $\varphi\text{-Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ by solution calorimetry / S. Shyamkumar, P.R. Reshmi, T. Muthuambika, S.K. Parida et al. // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2021. – V. 155. – P. 106351.

124. Gemmi, M. Structure determination of φ -Bi₈Pb₅O₁₇ by electron and powder X-ray diffraction / M. Gemmi, L. Righi, G. Calestani, A. Migliori et al. // Ultramicroscopy. – 2000. – V. 84. – P. 133-142.