

ПОЛУЧЕНИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BIMEVOX И НАНОПОРОШКОВ Bi_2O_3 , Fe_2O_3

Материалы с высокой кислородной проводимостью заслуживают внимания благодаря их возможному применению в качестве сенсоров, мембран, катализаторов, электродов и электролитов в электрохимических устройствах. BIMEVOX является многообещающим семейством материалов этого класса из-за его высокой кислородно-ионной проводимости (порядка 10^{-3} См/см при 773 К) при умеренных температурах по сравнению с другими кислородно-ионными проводниками [1] и представляет интерес для создания композитных материалов.

Образцы семейства BIMEVOX состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX) и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ (BINBVOX), где $x=0.3, 0.5$, получены по стандартной керамической технологии. Аттестация образцов проведена при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

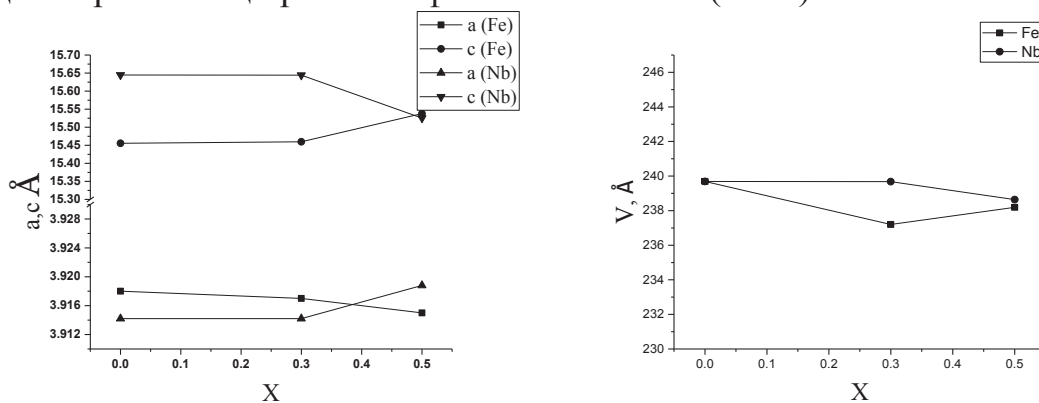


Рис. 1. Кристаллографические характеристики $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, где Me указан в скобках

Образцы кристаллизуются в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора. Определены кристаллографические характеристики соединений (Рисунок 1).

Композитные материалы на основе замещенных ванадатов висмута BIFEVOX, BINBVOX получали путем механического смешения и дальнейшего отжига исходных компонентов в определенных массовых соотношениях. Нанопорошки оксидов Fe_2O_3 и Bi_2O_3 выступали в качестве второго компонента композита. Методом РФА проведена проверка химической совместимости компонентов композита и показано, что оксид висмута частично достраивает решетку BIMEVOX. Оксид железа не вступает во взаимодействие с BIMEVOX. В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа, подтвердившая результаты РФА.

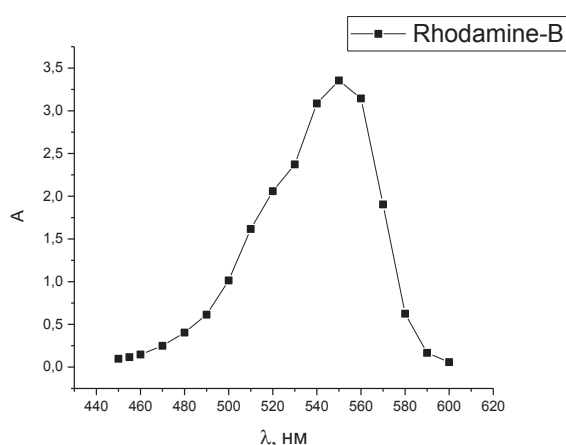


Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения водного раствора RhB (~15 г/л): максимум приходится на 552 нм

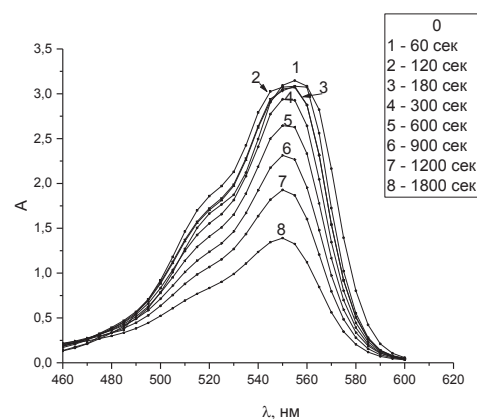


Рис. 3. Изменение спектра поглощения водного раствора RhB в ходе фотокаталитической реакции. Фотокатализатор: $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + 2.5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$

В качестве базовых характеристик полученных композитов исследованы их фотокаталитические и электрохимические свойства.

Как модель классического загрязнителя для исследования фотокаталитических характеристик выбран родамин-В(С). Фрагмент спектра поглощения водного раствора родамин-В с выбранной аналитической длиной волны 552 нм приведен на рисунке 2. Концентрацию родамин-В определяли фотометрическим методом. Из рисунка 3 видно, что во время эксперимента происходит снижение интенсивности линии родамин-В в ходе каталитической реакции без образования промежуточных соединений.

По результатам исследований были построены зависимости степени превращения родамина-В от времени и соответствующие кинетические кривые (Рисунок 4). Происходит модификация фотокаталитических свойств. Для композитов наблюдается обратный композиционный эффект.

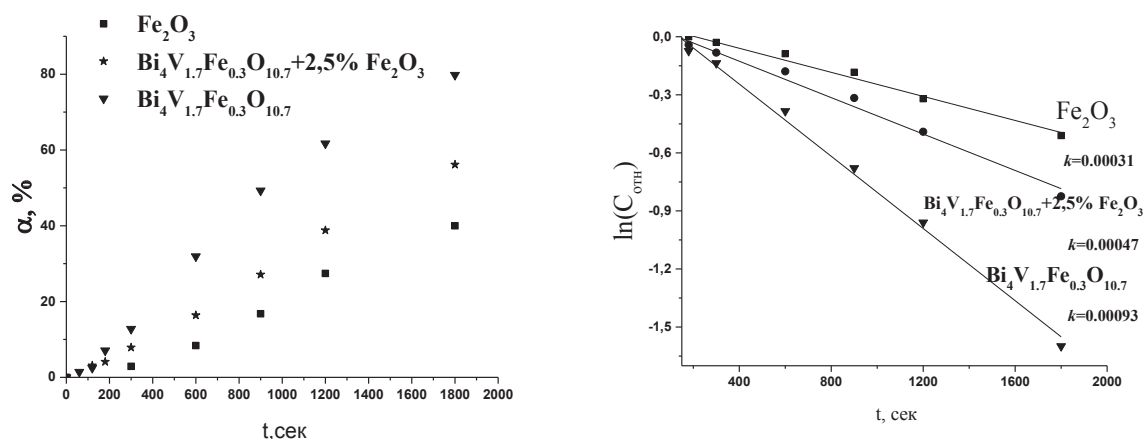


Рис. 4. Зависимость степени превращения RhB от времени воздействия излучения при использовании фотокатализаторов: Fe_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$, $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ с добавкой 2.5% Fe_2O_3

Оценены электрохимические характеристики твердых растворов и композитных материалов методом импедансной спектроскопии. Электропроводность измерена в зависимости от термодинамических параметров среды как функция температуры в диапазоне температур 1073-473 К в режиме охлаждения. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости матричных образцов (см. рисунок 5). Общий вид полученных зависимостей в Арениусовских координатах типичен для семейства VIMEVOX. Из полученных результатов следует, что композиты с концентрацией наноксида $x \leq 10\%$ имеют преимущественно увеличенную проводимость в сравнении с матричным соединением, что можно объяснить наличием композитного эффекта.

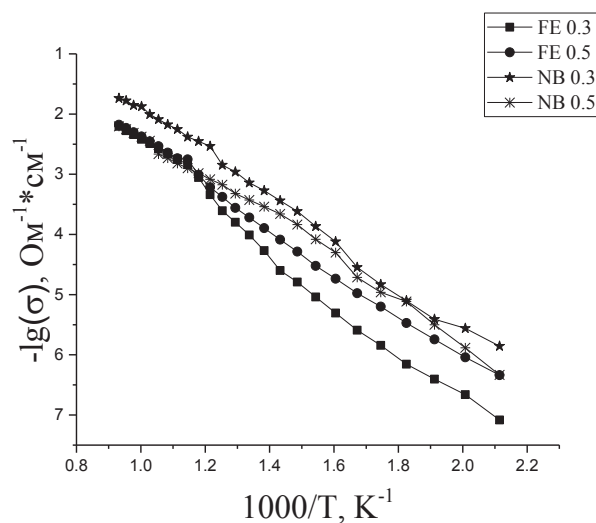


Рис. 5. Зависимость электропроводности образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ от температуры.

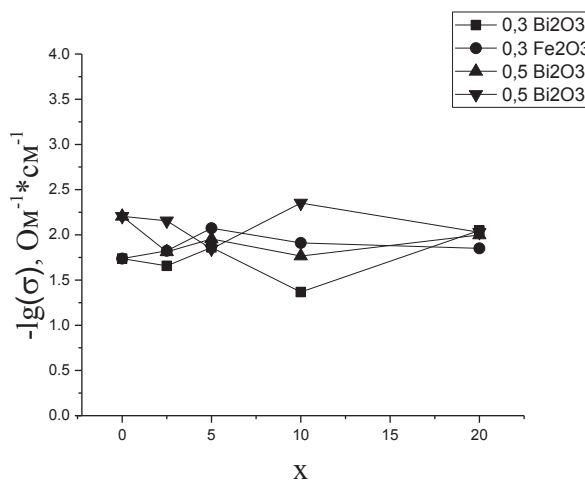


Рис.6. Концентрационные зависимости электропроводности композитов в сравнении с матричным соединением $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ при 1073 К

ЛИТЕРАТУРА

1 Tripathy D., Pandey A. Structural and impedance studies of TiIV and NbV co-doped bismuth vanadate system // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 737. P. 136-143.