

## ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА

Разработка новых материалов в качестве мембран электрохимических устройств является актуальным направлением для химических исследований. На сегодняшний день ведется активное изучение разнообразных сложных оксидов с целью получения соединения с заданными физико-химическими свойствами и с широкой областью применения. Оксид висмута является перспективным материалом, на основе которого возможно синтезировать соединения с кубической структурой, обладающих высокими значениями электропроводности благодаря наличию кислородных вакансий и высокой поляризуемости катионов  $\text{Bi}^{3+}$  [1-5]. К таким соединениям относятся и вольфраматы висмута с флюоритоподобной структурой, влияние гетеровалентного замещения на структуру и характеристики которых в литературе практически не представлено.

Поэтому целью работы является получение вольфраматов висмута  $\text{Bi}_{23}\text{W}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{46.5-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.5-x}\text{V}_x\text{O}_{47.25-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{48-\delta}$  ( $x=0.0-0.3$ ,  $\Delta x=0.05$ ) с высокой кислородно-ионной проводимостью, которые будут механически и химически стабильны в среднем температурном интервале (500-700 °С).

Образцы были получены твердофазным методом с закалкой и аттестованы с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Сложные оксиды имеют кубическую структуру (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Оценка морфологии поверхности спеченных брикетов была проведена методом сканирующей электронной микроскопии EVO LS 10 (Carl Zeiss NTS, Германия) с энергодисперсионным анализатором Inca X-Max 150 (Oxford Instruments, Великобритания) на образцах  $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$  и  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25}$ . Установлено, что вольфраматы висмута образуют плотную керамику с низкой пористостью (рис. 1), что положительно влияет на кислородно-ионную проводимость образцов. Результаты исследования элементного состава показывают небольшой недостаток висмута в пределах 5% от номинального состава образцов, что может быть связано с летучестью висмута при высоких температурах синтеза (1000 °С).

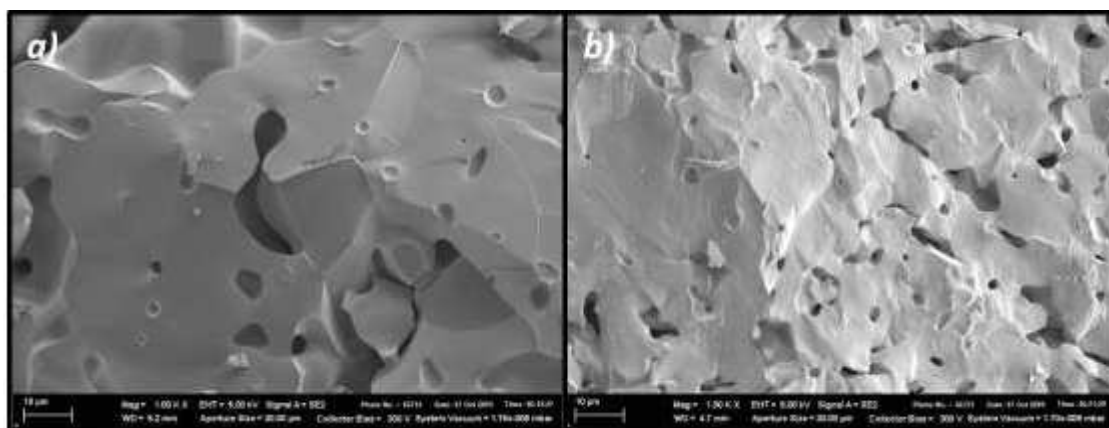


Рисунок 1. – Микроизображения поверхности сколов  
 а)  $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4.4}\text{V}_{0.1}\text{O}_{47.25}$ , б)  $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5}$

Образцы являются термически устойчивыми в интервале 30–950 °С, что подтверждено методами термогравиметрического анализа (термоанализатор TG STA 409 PC Luxx) и дилатометрии (дилатометр DIL 402 C). Коэффициент термического расширения составляет порядка  $13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Электропроводность вольфрамов висмута исследована методом импедансной спектроскопии (импедансметр Z-3000X фирмы "Elins"). Измерения проводили в двухконтактной ячейке в режиме охлаждения в интервале 850–300 °С. Результаты представлены в виде температурных зависимостей общей электропроводности сложнооксидных соединений (рис. 2). Определено, что введение ионов ванадия в структуру вольфрамов висмута приводит к значительному росту электропроводности за счет увеличения числа кислородных вакансий при гетеровалентном замещении ( $\sigma(\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46.5})=3.81 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\sigma(\text{Bi}_{23}\text{W}_{3.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{46.5-\delta})=1.12 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T=750 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

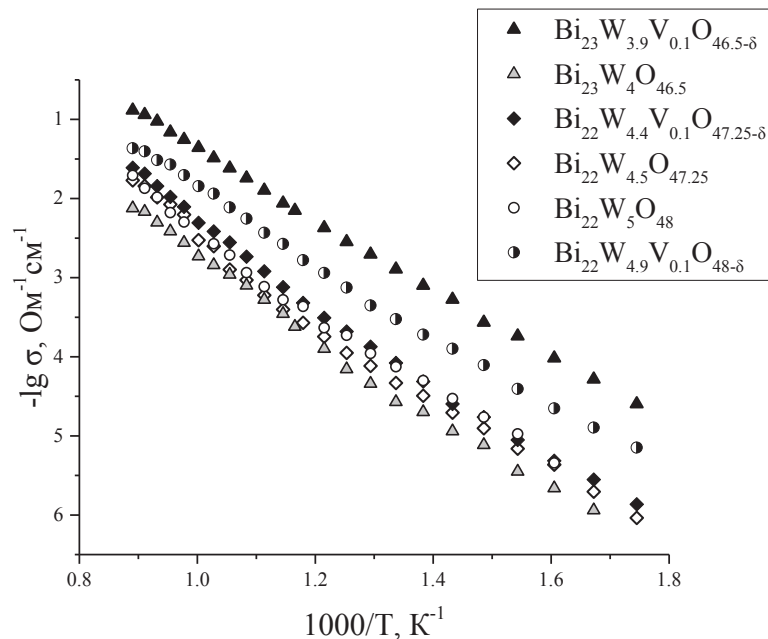


Рисунок 2. – Температурные зависимости электропроводности вольфраматов висмута

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

#### ЛИТЕРАТУРА

1Mairesse G. Bismuth-Based Oxide Conductors Novel Structural and Electrical Features / Fast Ion Transport in Solids, 1993.

2Azad A. M. Review bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells / Journal of Materials Science, 1994.

3Boivin J. C. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors / Chemistry of Materials, 1998.

4Shuk P. Oxide ion conducting solid electrolytes based on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Solid State Ionics, 1996.

5Fung K. Z. Phase Stability, Phase Transformation Kinetics, and Conductivity of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolytes Containing Aliovalent Dopants / Journal of the American Ceramic Society, 1991.