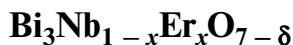


СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.228:544.6.018.42-16

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НИОБАТОВ ВИСМУТА



© 2019 г. Ю. В. Емельянова^{1, *}, А. А. Крылов¹, А. Д. Казанцева¹, Е. С. Буянова¹,
С. А. Петрова², И. В. Николаенко^{1, 3}

¹Уральский федеральный университет, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

²Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, 620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

*e-mail: J.V.Emelianova@urfu.ru

Поступила в редакцию 05.04.2018 г.

После доработки 05.04.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Представлены результаты исследования структурных и электрофизических характеристик замещенных ниобатов висмута состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$, являющихся перспективными кислородно-ионными проводниками. С помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом установлены области гомогенности твердых растворов, рассчитаны кристаллохимические параметры. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и дилатометрического анализа определена устойчивость твердых растворов и наличие фазовых переходов. Электропроводность спеченных образцов исследована методом импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: оксид висмута, твердые растворы, кристаллическая структура, электропроводность

DOI: 10.1134/S0044457X19020053

ВВЕДЕНИЕ

Оксид висмута $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита (структура CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$) имеет наибольшую величину ионной проводимости среди всего класса кислородно-ионных проводников. Она на два порядка выше, чем у 8YSZ, который в настоящее время используется в качестве электролита в ТОТЭ. Высокая электропроводность $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ обусловлена большим количеством вакансий кислорода в структуре и слабой связью $\text{Bi}-\text{O}$, что, в свою очередь, приводит к высокой подвижности иона кислорода. Однако данная модификация стабильна лишь в узком интервале температур 1000–1100 К [1]. Изо- или гетеровалентное замещение висмута может способствовать стабилизации флюоритоподобной модификации и изменению концентрации кислородных вакансий [2, 3]. Ниобат висмута Bi_3NbO_7 является представителем такого вида замещения и, по мнению авторов [4–6], также является кислородно-ионным проводником, величина электропроводности которого составляет 5×10^{-4} См см^{-1} при 873 К. Атомы висмута и ниобия в Bi_3NbO_7 статистически распределены в одной системе кристаллографических позиций в мольном соотношении 3 : 1. Координационный полиэдр ниобия представляет собой искаженный октаэдр, висмут же окружен

восемью атомами кислорода. Возможно дальнейшее замещение позиций катионов, например, в [7] ниобий замещен на эрбий с образованием $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$. Электропроводность в данной системе была исследована методом импедансной спектроскопии. Из результатов измерений на переменном токе построены температурные зависимости электропроводности, на которых авторы [7–9] выделяют два линейных участка с различными значениями энергии активации. Значения обеих величин возрастают с увеличением количества допанта. Это может быть связано с повышением числа вакансий при замещении Nb^{5+} на Er^{3+} . Кроме того, на аррениусовских зависимостях видно резкое повышение значений электропроводности между определенными составами. Например, первый скачок между $x = 0.2$ и 0.4 соответствует переходу от псевдокубической структуры (согласно работе [10], это тип II структуры ниобатов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – псевдокубическая структура с несоразмерной модуляцией во всех трех измерениях) к другому типу, характеризующемуся большим содержанием позиций кислорода $\text{O}(1) - 8c$ и меньшим содержанием позиций $\text{O}(2) - 32f$. Второй скачок между составами с $x = 0.8$ и 1.0 связан с удалением из системы пятивалентного ниобия. Энергия активации низкотемпературной области (E_{LT}) возрастает с увели-

чением содержания эрбия в системе. Это связано с уменьшением количества позиций ионов кислорода в положении $32f$, которые обеспечивают большую подвижность ионов, чем $8c$. Для энергии активации высокотемпературной области (E_{HT}), кроме перехода от $x = 0.0$ к 0.2 , характерно уменьшение величины с повышением содержания допанта в связи со снижением взаимодействия вакансия–допант при замещении пентавалентного ниобия трехвалентным эрбием.

Авторами [7] уточнена структура $Bi_3Nb_{1-x}Er_xO_{7-\delta}$ и установлено, что атомы металлов располагаются на идеальной позиции $4a$ (0, 0, 0), а атомы кислорода распределены по трем позициям: $O(1) - 8c$ (0.25, 0.25, 0.25), $O(2) - 32f$ (0.3, 0.3, 0.3) и $O(3) - 48i$ (0.5, 0.2, 0.2). Следует отметить, что в чистом $\delta-Bi_2O_3$ вообще отсутствует позиция $O(3)$. Следовательно, можно предположить, что ион кислорода в этой позиции должен быть связан с элементами-заместителями Nb и/или Er. Окружение атомов Nb и/или Er атомами $O(3)$ представляет разупорядоченный октаэдр. Кроме того, авторами показано, что число позиций $O(1)$ значительно увеличивается с повышением содержания эрбия, а число $O(2)$, соответственно, уменьшается. Количество позиций $O(3)$ не зависит от состава. По результатам нейтронографических исследований, при $x < 0.6$ на дифрактограммах появляются дополнительные линии, характерные для сверхструктурного упорядочения. При большом содержании замещающего компонента эти дополнительные линии не удается отследить из-за высокого фона. Авторы [7] считают, что происходит локальное упорядочение дефектов в структуре. Однако при описании структур они учли не все имеющиеся на нейтронограммах рефлексы, и, по-видимому, в этой системе также необходимо учитывать возможность сосуществования фаз.

Основной целью настоящей работы является исследование влияния замещения ниобия эрбием на структурные и транспортные характеристики ниобатов висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза изучаемых соединений $Bi_3Nb_{1-x}Er_xO_{7-\delta}$, где x изменяется от 0.1 до 1.0 с шагом 0.1, в работе использовали Bi_2O_3 (ос. ч. $\geq 99.5\%$), Er_2O_3 (ос. ч. $\geq 99.5\%$), Nb_2O_5 (ос. ч.). Исходные оксиды предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций. Синтез проводили по стандартной керамической технологии в брикетированных образцах в интервале температур 773–1123 К с шагом 50 К и выдержкой на каждой стадии около 24 ч.

Фазовый состав контролировали рентгенографически (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение, монохроматор из пиролитического графита на

отраженном пучке, интервал углов $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$). Для расчета параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры использовали программный пакет Celref [11]. Высокотемпературное исследование образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, позиционно-чувствительный детектор Vantec-1, β -фильтр) в камере НТК1200N в диапазоне температур 303–1123 К ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) и 303–1083 К ($x = 0.4$) на воздухе в алундовых тиглях. При нагревании съемку проводили через каждые 10 ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) или 20 ($x = 0.4$) градусов, при охлаждении – через каждые 50 К. Выдержка перед съемкой при заданной температуре – 60 с, скорость нагрева и охлаждения – 0.5 град/с. Результаты экспериментов были обработаны с использованием программного пакета Diffra^{plus} EVA [12] и базы данных международного центра дифракционных данных PDF4+ ICDD [13]. Полнопрофильный анализ дифрактограмм в двухфазной области проводили с использованием программного пакета Diffra^{plus} TOPAS [14].

Для уточнения структуры по методу Ритвельда съемку образцов проводили при комнатной температуре (298 К) на дифрактометре D8 Advance. Данные записывали в интервале углов $7^\circ - 130^\circ$ с шагом 0.021° по 2θ и экспозицией в точке 1664 с. Полнопрофильное уточнение структуры по методу Ритвельда [15] проводили для пр. гр. 225 (PDF 04–011–2233) [15] с использованием программы TOPAS [14].

Размеры частиц порошков определяли с помощью анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Для электрохимических и термических измерений порошки прессовали в виде таблеток диаметром 10 мм и прямоугольных столбиков высотой 25 мм, далее отжигали при температуре 1123 К. В качестве критерия оценки плотности полученной керамики использовали отношение объемной плотности, полученной гидростатическим взвешиванием, и рентгеновской плотности образцов. Анализ микроструктуры образцов выполняли с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором JED 2300. Элементный состав образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 Thermo Scientific. Дилатометрический анализ спеченных брикетов проводили на дилатометре DIL 402 C Netzsch при скорости нагрева 2 град/мин в интервале температур 293–1023 К. Дифференциальный термический анализ выполняли в температурном интервале 293–973 К на термоанализаторе STA 409 PC Luxx Netzsch. В качестве стандарта использовали оксид алюминия.

Таблица 1. Рентгенографические характеристики $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$

Значение x для номинального состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$	Параметры элементарной ячейки			
	твердый раствор на основе		$\text{Bi}_{47}\text{Nb}_{16}\text{O}_{111}$	
	Bi_3NbO_7	Bi_3ErO_6		
	$a \pm 0.001, \text{Å}$			$c \pm 0.001, \text{Å}$
0	5.466	—	11.533	38.525
0.1	5.466	—	—	—
0.2	5.473	5.458	—	—
0.3	5.476	5.456	—	—
0.4	5.475	5.458	—	—
0.5	5.476	5.466	—	—
0.6	5.466	5.476	—	—
0.7	—	5.477	—	—
0.8	—	5.480	—	—
0.9	—	5.481	—	—

Электропроводность образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elns Z-3000) в интервале температур 1073–573 К. Эквивалентную схему ячейки подбিরали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [16] было установлено, что в исследуемой системе существует область твердых растворов со стороны ниобата висмута Bi_3NbO_7 при $x = 0-0.4$ и область твердых растворов на основе сложного оксида висмута-эрбия Bi_3ErO_6 при $x > 0.70$. В настоящем исследовании проведено уточнение структурных особенностей и областей существования твердых растворов серии $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$, особенно при большой концентрации эрбия. Установлено, что при $x = 0$ происходит формирование двух фаз: Bi_3NbO_7 и фазы, состав которой можно описать формулой $\text{Bi}_{47}\text{Nb}_{16}\text{O}_{111}$, имеющей тетрагональную структуру (пр. гр. $I4m2$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.533$, $c = 38.525 \text{Å}$. Эту структуру можно рассматривать как смесь структурных типов флюорита и пирохлора [17]. В диапазоне $0 < x < 0.6$ формируются твердые растворы на основе ниобата висмута Bi_3NbO_7 (несоизмерная структура), а при $x = 0.2-0.9$ дополнительно появляются твердые растворы на основе оксида висмута и эрбия состава Bi_3ErO_6 . Однофазные образцы в серии $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ получены только при $x = 0.1$ и $x \geq 0.7$. Однофазные образцы имеют кубическую структуру, расчет параметров элементарной ячейки проводили в кубической уста-

новке (пр. гр. $Fm3m$). Значения параметров элементарных ячеек приведены в табл. 1.

Для ряда составов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.1, 0.7$) проведено полнопрофильное уточнение структуры по методу Ритвельда, данные представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Состав $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$ кристаллизуется в псевдокубической структуре [18], о чем свидетельствует наличие сверхструктурных отражений (показаны стрелками на рис. 1). Для состава с $x = 0.7$ сверхструктурных рефлексов не обнаружено.

Установлено, что атомы металлов в $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{6.3}$ располагаются на идеальной позиции $4a$ (0, 0, 0), а атомы кислорода распределены по трем позициям: $\text{O}(1) - 8c$ (0.25, 0.25, 0.25), $\text{O}(2) - 32f$ (0.330, 0.330, 0.330) и $\text{O}(3) - 48i$ (0.5, 0.133, 0.133). Для $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$ наблюдается другая картина, где все металлические атомы связаны с атомом кислорода, находящимся в позиции $48g$ (0.142, 0.25, 0.25).

Элементный состав твердых растворов, установленный двумя методами (рентгеноэлектронной микроскопии (РЭМ) и АЭС), неплохо согласуется между собой и совпадает с номинальной композицией, заложенной при синтезе в пределах ошибки эксперимента (табл. 3).

В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ была использована РЭМ с возможностью энергодисперсионного микроанализа. На рис. 3 для примера представлен общий вид поверхности и скола таблетированного образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$. Поверхность и скол образца достаточно ровные, пористые, межзеренная область чистая, примесных фаз не наблюда-

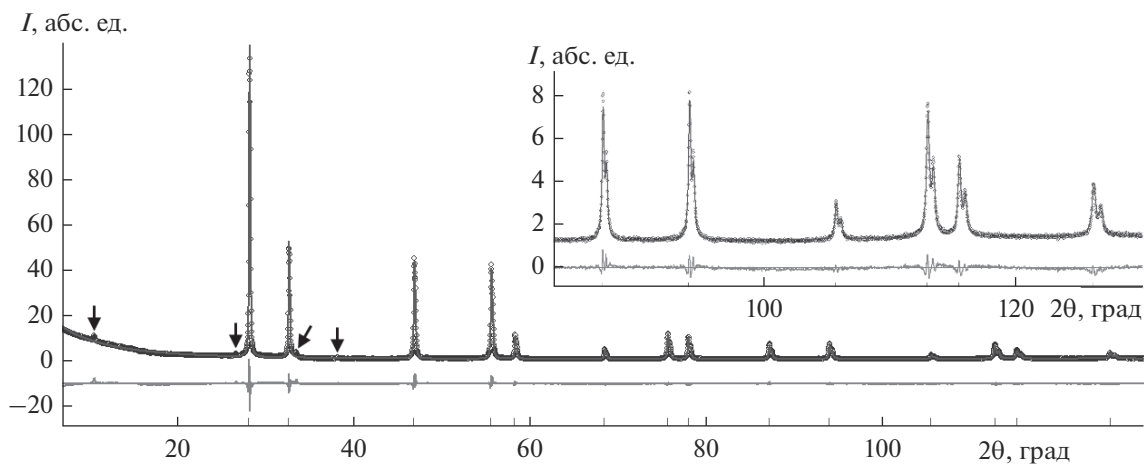


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) дифрактограммы, а также разностная кривая образца $\text{Vi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$.

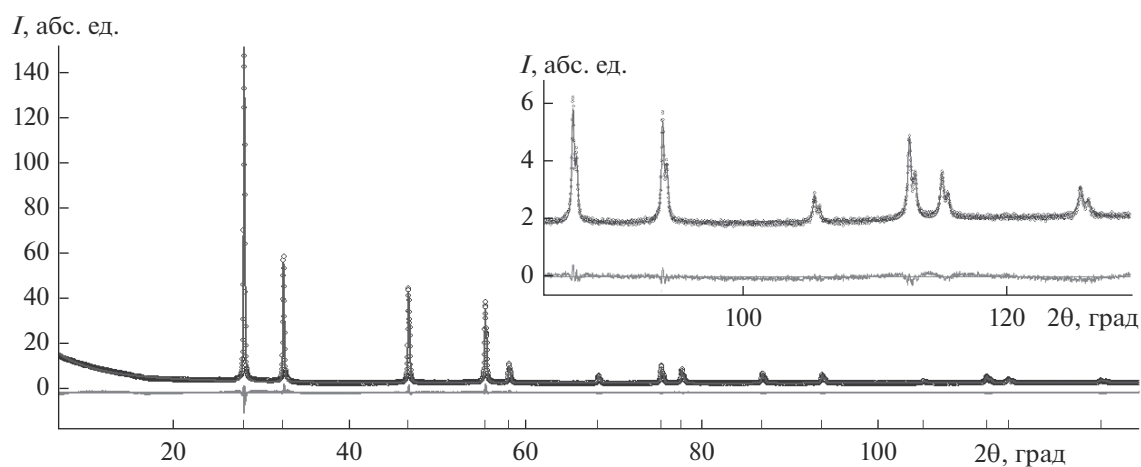


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) дифрактограммы, а также разностная кривая образца $\text{Vi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{6.3}$.



Рис. 3. Микроизображение скола спеченного брикета $\text{Vi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$. Изображение получено в отраженных электронах.

ется. Содержание эрбия в разных точках поверхности колеблется от ~16 до 24 ат. % для данного твердого раствора. Средний размер частиц порошков, определенный методом лазерной дифракции, лежит в интервале 0.5–20 мкм. Пористость спеченной из порошков керамики составляет в среднем 4–7%.

Для изучения температурных интервалов существования присутствующих совместно фаз проведены высокотемпературные рентгенографические исследования в интервале 303–1123 К. В качестве примера на рис. 4 приведены температурные зависимости параметров элементарных ячеек сосуществующих фаз для образца номинального состава $\text{Vi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$, зависимости аппроксимированы полиномами 2-го порядка. На рис. 5 показано изменение параметров элементарных ячеек двух со-

Таблица 2. Структурные параметры соединений $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{6.3}$

Позиция	Кратность	x	y	z	Атом	Заселенность	$B_{\text{ЭКВ}}$
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{6.9}$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.4661(1) \text{ \AA}$, $V = 163.317(5) \text{ \AA}^3$							
Bi	4a	0	0	0	Bi^{+3}	0.7490(18)	0.92(2)
Nb	4a	0	0	0	Nb^{+5}	0.2247(21)	0.92(2)
Er	4a	0	0	0	Er^{+3}	0.0253(22)	0.92(2)
O	48g	0.142(6)	0.25	0.25	O^{-2}	0.141(16)	2.6(1)
$R_{\text{экср}} = 1.84\%$, $R_{\text{wp}} = 7.95\%$, $R_p = 6.06\%$, $GOF = 4.3\%$, $RB = 1.27\%$							
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.3}\text{Er}_{0.7}\text{O}_{6.3}$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.4787(1) \text{ \AA}$, $V = 164.450(12) \text{ \AA}^3$							
Bi	4a	0	0	0	Bi^{+3}	0.7495(14)	1.81(3)
Nb	4a	0	0	0	Nb^{+5}	0.0748(21)	1.81(3)
Er	4a	0	0	0	Er^{+3}	0.1752(18)	1.81(3)
O(1)	8c	0.25	0.25	0.25	O^{-2}	0.325(9)	2.9(1)
O(2)	32f	0.330(3)	0.330(3)	0.330(3)	O^{-2}	0.092(10)	2.3(1)
O(3)	48i	0.5	0.133(5)	0.133(5)	O^{-2}	0.016(11)	2.8(1)
$R_{\text{экср}} = 1.74\%$, $R_{\text{wp}} = 7.07\%$, $R_p = 5.38\%$, $GOF = 4.07\%$, $RB = 0.84\%$							

существующих кубических фаз в $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ при нагревании и охлаждении.

Можно заметить, что при охлаждении фазовый состав образцов сохраняется до комнатной температуры и каких-либо отклонений в поведении параметров элементарных ячеек не наблюдается, а во всем исследованном температурном интервале две фазы присутствуют совместно. Однако при температуре $\sim 693 \text{ K}$ на обоих графиках наблюдается перегиб, связанный, скорее всего, с переходом от псевдокубической структуры (тип II) к другому типу, который характеризуется большим содержанием позиций кислорода и обеспечивается изменением координационного окружения катионов. Полученные данные по полнопрофильному уточнению структуры методом Ритвельда (табл. 2) показывают, что при малом содержании допанта в структуре отсутствуют позиции O(2) и O(3), тогда как при большом содержании замещающего компонента эти позиции заняты. Следовательно, можно предположить, что ион кислорода в этих позициях должен быть связан с допирующим элементом.

Для установления возможных фазовых переходов и определения линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР) керамики использовали dilatометрический анализ. На рис. 6 видно, что при изменении температуры также наблюдаются перегибы, которые связаны с перестройками в кислородной подрешетке и обеспечиваются изменением координационного окружения катионов. Несовпадение линий нагрева и охлаждения для образцов может быть связано со

спеканием брикетов в процессе длительной выдержки при температуре 1123 K . Рассчитанные значения ЛКТР твердых растворов составляют $(17-18) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Для образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$ была сделана попытка провести dilatометрические измерения с выдержкой при конечной температуре (1023 K) и сменой атмосферы на восстановительную ($50\% \text{ H}_2 + 50\% \text{ Ar}$, общее давление 1 атм). Однако при выдержке при 1023 K в атмосфере смеси газов H_2 и Ar образец изменял форму и цвет. После эксперимента образец представлял собой столбик желто-зеленого цвета, покрытый серыми каплями, которые легко отделялись. Для данного образца провели РФА (отдельно для каждой со-

Таблица 3. Соотношение по металлическим компонентам для ряда $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$

Метод анализа	Содержание атомов, $\pm 0.5 \text{ ат. \%}$		
	Bi	Nb	Er
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$			
РЭМ	74.4	18.0	7.6
АЭС	74.3	18.1	7.6
Истинное значение	75.0	17.5	7.5
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{7-\delta}$			
РЭМ	78.1	4.7	17.3
АЭС	78.0	4.7	17.2
Истинное значение	75.0	5.0	20.0

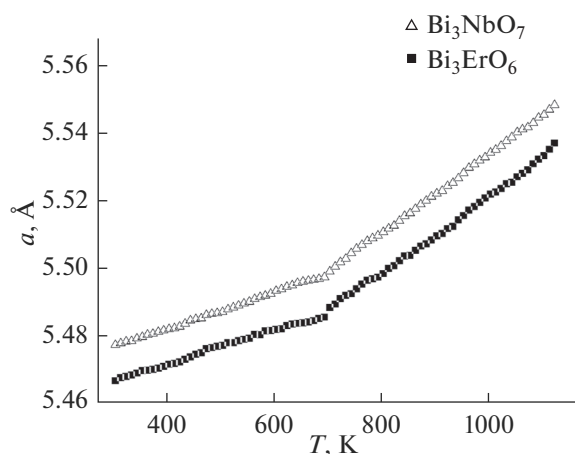


Рис. 4. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки для двух сосуществующих кубических фаз (твердых растворов на основе Bi_3NbO_7 и Bi_3ErO_6) для образца номинального состава $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{O}_{7-\delta}$.

ставляющей). Результаты РФА представлены в табл. 4.

Таким образом, при смене атмосферы на восстановительную ($\text{Ar} + \text{H}_2$) произошло разложение образца на металлический Bi , Bi_2O_3 и твердый раствор на основе эрбата висмута. Полученные результаты свидетельствуют о нестабильности образца в восстановительной атмосфере, что может в дальнейшем привести к невозможности использования данного твердого раствора в качестве электролита ТОТЭ.

Общая электропроводность твердых растворов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ при $0.1 \leq x \leq 1.0$ исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1073–573 К в режиме охлаждения. Импедансные диаграммы для исследуемых ячеек и их изменение с температурой соответствуют наблюдаемым закономерностям для других замещенных ниобатов висмута и могут быть описаны аналогичными эквивалентными схемами [19].

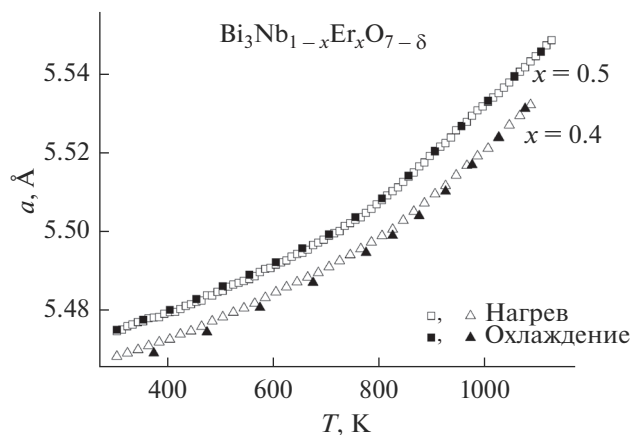


Рис. 5. Температурная зависимость усредненных параметров элементарной ячейки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$.

Общую проводимость поликристаллического образца рассчитывали, ориентируясь на сопротивление R , отвечающее объемной и/или зернограничной составляющей проводимости с учетом величин элементов постоянной фазы [20]. Разделение общей проводимости на объемную и зернограничную компоненты не проводилось из-за небольшого температурного интервала.

По результатам измерений импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности, на которых можно выделить два линейных участка с различными значениями энергии активации. Проводимость при 673 и 1073 К для таких линейных участков может характеризовать низкую и высокотемпературную области. Ее величина меняется немонотонно, что может быть связано, с одной стороны, с переходом от псевдокубической структуры (тип II) к другому типу, характеризующемуся большим содержанием позиций кислорода, а с другой – с удалением из системы пентавалентного ниобия. Полученные данные представлены в виде графика температурной зависимости электропроводности в аррениусовских координатах (рис. 7) для ряда составов. Об-

Таблица 4. Фазовый состав желто-зеленого образца и серых капель

Формула	Сингония	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки			
			$a \pm 0.005, \text{Å}$	$b \pm 0.005, \text{Å}$	$c \pm 0.005, \text{Å}$	$\beta \pm 0.005, \text{град}$
Желто-зеленый образец						
Bi_2O_3	Тетрагональная	$C4_2b$	10.950	10.950	5.630	90.000
Bi	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$	4.547	4.547	11.861	90.000
$\text{Bi}_{1.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_3$	Тетрагональная	$I4/mmm$	3.879	3.879	5.658	90.000
Bi_2O_3	Моноклинная	$P2_1/c$	5.844	8.157	7.503	112.970
Серые капли						
Bi	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$	4.548		11.852	

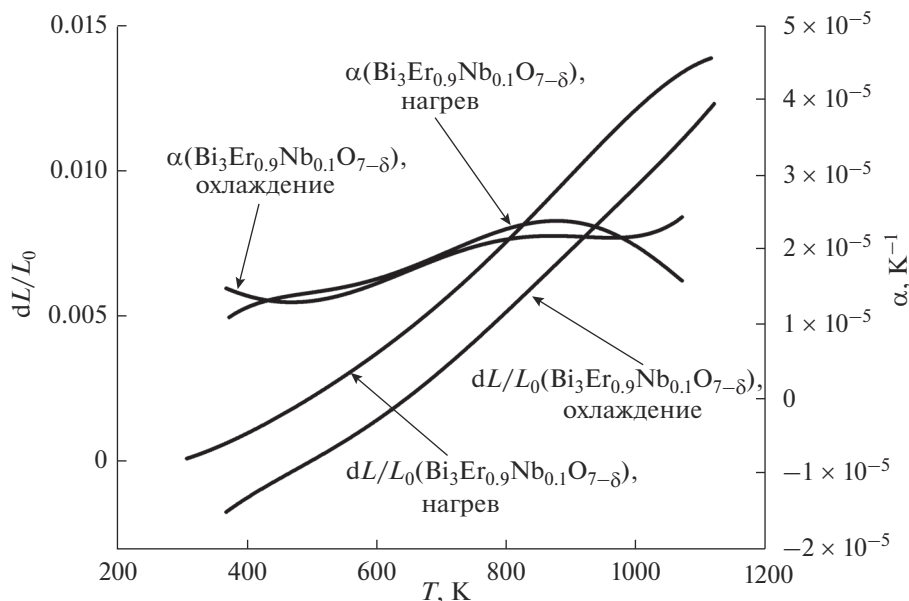


Рис. 6. Результаты дилатометрического анализа, показывающие изменение КТР для образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.1}\text{Er}_{0.9}\text{O}_{7-\delta}$ с температурой.

ший вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов является типичным для Bi_3NbO_7 . Из однофазных твердых растворов наибольшей проводимостью обладают составы $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ с $x = 0.2, 0.7$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность образования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Er}_2\text{O}_3$ твердых растворов, кристаллизующихся в кубической структуре флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Такой прием приводит к стабилизации кубической структуры ниобата висмута в

определенных концентрационных диапазонах замещающих элементов и улучшению электропроводящих характеристик твердых растворов. Однако при смене атмосферы на восстановительную ($\text{Ar} + \text{H}_2$) происходит разложение образца на металлический Bi , Bi_2O_3 и твердый раствор на основе эрбата висмута. Полученные результаты свидетельствуют о невозможности использования данного твердого раствора в качестве электролита ТОТЭ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 4.2288.2017/ПЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Samoukina P., Kamba S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 12. P. 3085. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.194
2. Krok F., Abrahams I. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. № 1–4. P. 335. doi 10.1016/j.ssi.2003.12.031
3. Chezhina N.V., Zhuk N.A., Korolev D.A. // J. Solid State Chem. 2016. V. 233. P. 205. doi 10.1016/j.jssc.2015.10.026
4. Borowska-Centkowska A., Kario A., Krok F. et al. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 39–40. P. 1750. doi 10.1016/j.ssi.2010.09.055
5. Castro A., Aguado E., Rojo J.M. et al. // Mater. Res. Bull. 1998. V. 33 № 1. P. 31. doi 10.1016/S0025-5408(97)00190-6
6. Ling C.D. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1838.

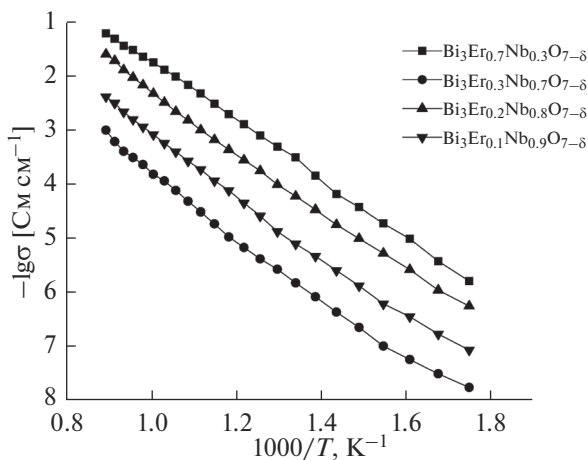


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$.

7. *Leszczynska M., Holdynski M., Krok F. et al.* // *Solid State Ionics*. 2010. V. 181. № 8–9. P. 796. doi 10.1016/j.ssi.2010.04.012
8. *Tung Chou, Li-Der Liu, Wen-Cheng J. Wei* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. № 16. P. 3087. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.016
9. *Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V. et al.* // *Solid State Ionics*. 2018. V. 315. P. 33. doi 10.1016/j.ssi.2017.12.008
10. *Withers R.L., Ling C.D., Schmid S.* // *Z. Kristallogr.* 1999. V. 214. № 5. P. 296.
11. *Laugier J., Bochu B.* CELREF V3. Developed at the Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), 2003.
12. *Diffra^{Plus}. Eva* Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
13. Powder Diffraction File PDF4 + ICDD Release 2015.
14. *Diffra^{Plus}. TOPAS* Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
15. *Rietveld H.M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. P. 65.
16. *Emel'yanova Yu.V., Mikhailovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. Iss. 3. P. 354. doi 10.1134/S1070427217030053 [*Емельянова Ю.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С., Петрова С.А.* // *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90. № 3. С. 292.]
17. *Roth R.S., Waring J.L.* // *J. Res. Nat. Bur. Stand. A.* 1962. V. 66A. № 6. P. 451.
18. *Valant M., Suvorov D.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 6. P. 939.
19. *Kaymieva O.S., Tarasova O.A., Shatokhina A.N. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2013. V. 49. № 7. P. 652. doi 10.1134/S1023193513070057 [*Каймиева О.С., Тарасова О.А., Шатохина А.Н. и др.* // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 7. С. 732.]
20. *Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R.* // *Adv. Mater.* 1990. V. 2. № 3. P. 132. doi 10.1002/adma.19900020304