

На правах рукописи



Ершов Даниил Сергеевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ MeO ($\text{Me}=\text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) —
 Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}'=\text{Fe}; \text{Cr}$)**

Специальность
1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Научный руководитель:

Синельщикова Ольга Юрьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Чежина Наталья Владимировна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент, и.о. зав. кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет».

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Защита состоится 14 декабря 2022 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_ershov_daniil_sergeevich.pdf.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел. +7(351)267-91-23, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан

«__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.437.03 к.ф.-м.н., доц.



Сергей Анатольевич Созыкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Нелегированный Bi_2O_3 проявляет сложный полиморфизм. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ показал, что при нагревании оксида висмута (III) выше 1003 К происходит полиморфное превращение $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. На последовательность фазовых превращений при охлаждении $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ оказывают влияние температура, при которой данная фаза находилась, скорость охлаждения, природа и концентрация примесей. При охлаждении от 1023 К со скоростью 0.3–1.0 К/с реализуется переход по схеме $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Если температура понижается от 1073 К, то появляется промежуточная метастабильная модификация $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и превращение происходит по стандартному пути: $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Наряду с вышеприведенными схемами полиморфных превращений Bi_2O_3 , зафиксированы переходы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ или $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Определенную роль 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. Таким образом, удастся получить твердые растворы. Интересен также поиск многофазных композитных твердых электролитов на основе висмутатов кубической флюоритовой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и ромбоэдрической 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. 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 $\gamma\text{-PbO}$.

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 состоит 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. Подобранный метод на основе реакций горения висмутатов актуален при производстве фотокаталитических материалов, работающих в диапазоне видимого света. 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 три различных метода: 1. Твердофазный метод из механически-измельченных оксидов, карбонатов и нитратов; 2. Сжигание цитратно-нитратных композиций; 3. Сжигание маннит-нитратных композиций. В качестве объектов исследования выступали керамические материалы на основе сложных оксидов висмута, формирующиеся в частных разрезах богатой висмутом области систем $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}'_2\text{O}_3$ (где $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}$;

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 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ (Me' = Fe; Cr) методом сжигания.
- Зависимость электрофизических характеристик керамических материалов, формирующихся в тройных системах MeO (Me = Sr; Ca; Pb) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ (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 работ. Из них 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных WoS и Scopus и включенных в список ВАК РФ, а также 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Результаты работы были представлены 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.

Работа выполнялась в Институте химии силикатов РАН под руководством к.х.н. О.Ю. Синельщиковой. Основное направление диссертационной работы было поддержано грантом Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) № 19-33-90226 (Аспиранты).

Личный вклад автора заключается в синтезе большинства изучаемых образцов, исследовании электрофизических характеристик, изучении фотокаталитической активности синтезированных материалов, обработке полученных данных, написании статей. При использовании микрорентгеноструктурного анализа автор участвовал в постановке задачи, обсуждении и интерпретации результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 112 страницах, содержит 41 рисунок, 9 таблиц и 124 библиографические ссылки на литературные источники.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, характеризуется степень ее разработанности, определяются цели и задачи, осуществляется выбор предмета и объекта исследования. Формулируются положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор работ, в которых рассмотрены фазовые равновесия в двойных системах, содержащих рассматриваемые висмутаты и основные методы синтеза функциональных материалов на их основе. Проведен анализ работ, посвященных структурным особенностям изучаемых электролитов на основе висмутатов свинца и щелочных металлов, их получению, свойствам и перспективным областям применения.

Глава 2 содержит описание методов получения изучаемых материалов: 1) твердофазный синтез оксидов; 2) пиролиз цитратно-нитратных композиций; 3) пиролиз маннит-нитратных композиций. Приведены условия формирования полученных фаз. Описаны применяемые в ходе работы методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, электрофизические и фотокаталитические измерения.

В главе 3 обсуждаются результаты исследования новых твердых электролитов на основе оксида висмута, формирующихся в тройных системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$). Синтез всех образцов осуществлялся методами, приведенными выше.

Изучение фазовых равновесий в тройной системе $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ проводилось твердофазным методом и позволило выявить новые твердые электролиты композитного типа с повышенными электрофизическими характеристиками.

Были изучены композиции, составы которых лежат на диагоналях $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Области, составленные фазами со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, по информации картотеки дифракционных данных PDF, 46-416), ромбоэдрического твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ и фазой со структурой на основе BiFeO_3 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.

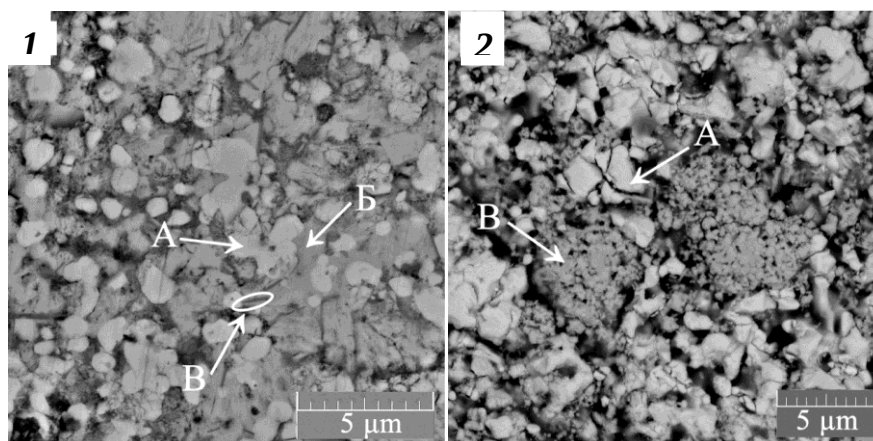


Рисунок 1. Микрофотографии синтезированных композитных образцов, в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при содержании Fe_2O_3 : 16 мол. % (1), 35 мол. % (2); *A* – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$; *B* – $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$; *B*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

Во втором 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. В условиях нашего эксперимента, однофазной керамики на основе BiFeO_3 (тв. р.) получено не было, в образцах с содержанием Fe_2O_3 44–50 мол. % в качестве примесной фазы содержался силленит – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, а при увеличении содержания Fe_2O_3 до 50 мол. % – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Фазовый состав образцов был подтвержден с использованием сканирующей электронной микроскопии. МРСА отдельных областей керамики показывает присутствие зерен различного химического состава. На рисунке 1 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 рас-

твор со структурой BiFeO_3 агломерирует в мелкозернистые области, при этом повышается пористость керамики.

В изученных разрезах происходит монотонное увеличение общей электропроводности формирующихся композиционных материалов при возрастании концентрации оксида железа. На температурных зависимостях электропроводности до температуры 500°C сохраняется больший порядок проводимости композитов сравнительно с исходным составом с нулевой концентрацией Fe_2O_3 .

Для ряда синтезированных образцов было проведено определение доли ионной и электронной составляющих проводимости по методу Веста и Таллана (рисунок 2).

Показано, что электропроводящие свойства исследуемых материалов возрастают, что можно объяснить повышением как электронной, так и ионной составляющей. Также, полученные результаты исследования согласуются с данными общей электропроводности, так как, в данном случае, в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при увеличении содержания оксида железа общая проводимость соответственно растет.

Исходя из полученных данных, доля ионной проводимости, достигающая 88% при содержании 35 мол.% Fe_2O_3 вносит решающее воздействие на рост общей проводимости композитов. Стоит отметить, что до достижения концентрации 35 мол. % Fe_2O_3 в разрезе $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{BiFeO}_3$ электронная и ионная доли равноценно влияют на общий рост про-

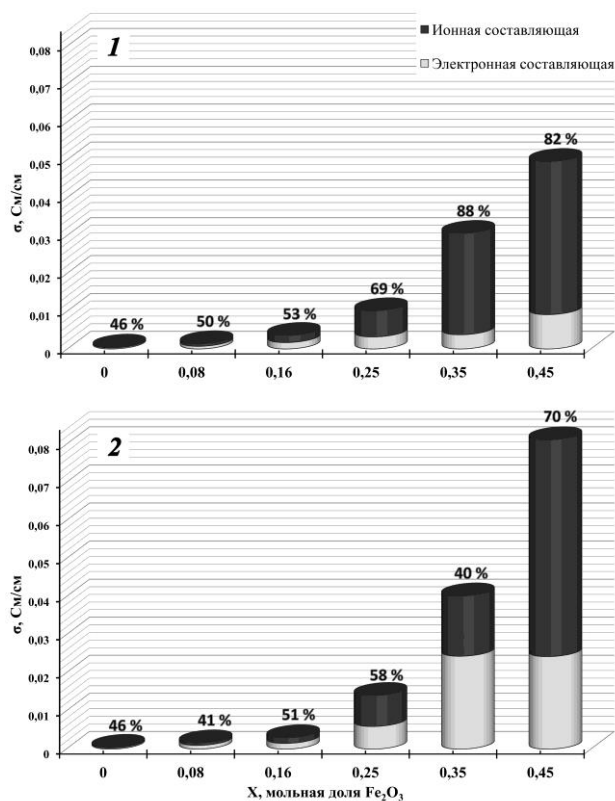


Рисунок 2. Распределение ионной и электронной составляющих проводимости при температуре 400°C для образцов, полученных в разрезах:

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 гистограммой в процентах указана доля ионной проводимости)

водимости, 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 %.

Для оценки фотокаталитической активности использовалась реакция деградации водного раствора метиленового оранжевого при облучении светом (рисунк 3). Из приведенных графиков видно, что все образцы, синтезированные с использованием традиционного твердофазного метода, проявляют невысокие значения разложения метиленового оранжевого ($1 - C/C_0 \leq 30\%$). Наилучшими фотокаталитическими свойствами среди данной серии образцов обладает однофазный твердый раствор $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$, 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 4. 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 окси-

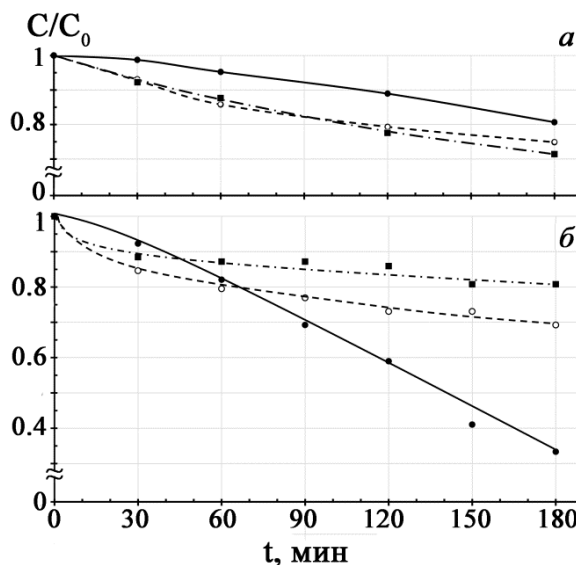


Рисунок 3. Фотокаталитическая деградация красителя МО под воздействием облучения на образцах с содержанием Fe_2O_3 равным 0 (сплошная), 25 (пунктирная) и 45 мол. % (штрих-пунктирная), синтезированных методами: а – твердофазным; б – цитратно-нитратным

да железа. Это может быть связано с большей величиной рассеивания падающего излучения на поверхности частиц меньшего размера.

Далее описаны результаты исследования композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$). В данных системах 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 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) и $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (маннит).

В качестве матрицы для допирования в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ были синтезированы образцы в соотношении $18(\text{Bi}_2\text{O}_3):1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ и $6(\text{Bi}_2\text{O}_3):1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, которые, согласно фазовой диаграмме, соответствуют области формирования фаз $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (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).

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

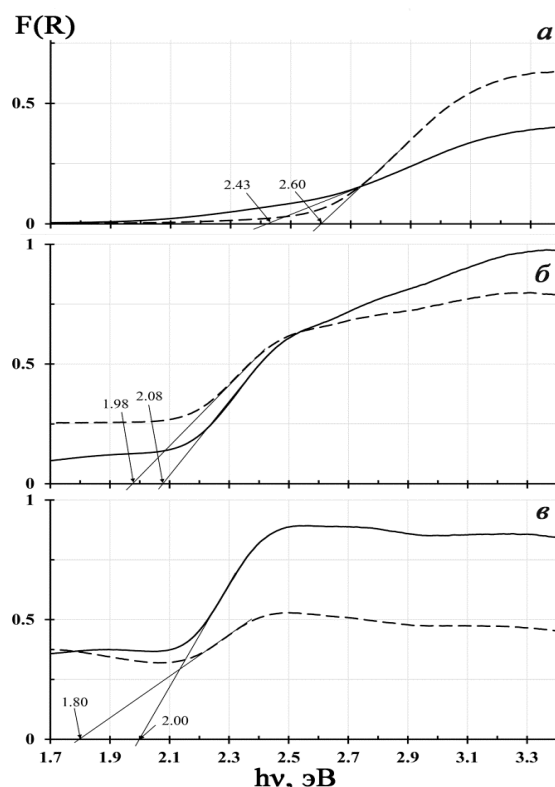


Рисунок 4. Спектральная зависимость функции Кубелки–Мунка образцов с содержанием Fe_2O_3 равным 0 (а), 25 (б) и 45 мол. % (в), синтезированных методами: твердофазным (сплошная); цитратно-нитратным (пунктирная)

$\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (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 $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$. 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.

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 750 °C, 24 ч	550 °C, 3 ч 690 °C, 16 ч
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.947}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.053}$	18BiCr			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{CaO})_{0.05}$	18BiCr5Ca	700 °C, 6 ч 750 °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			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{SrO})_{0.05}$	18BiCr5Sr			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.13}(\text{SrO})_{0.1}$	6BiCr10Sr			
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.853}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.47}(\text{SrO})_{0.1}$	18BiCr10Sr			

* номинальный состав, задаваемый при синтезе

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. 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. После определения фазового состава полученных материалов, было осуществлено исследование их механических (эксплуатационных) свойств.

Результаты изучения общей зависимости электропроводности от температуры для ряда образцов, полученных в системах $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), приведены на рисунке 5. 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 мате-

риалов на один-два порядка. Наибольшие значения электропроводности проявили образцы 18BiCr5Sr и 6BiCr10Sr, синтезированные с использованием метода сжигания.

На основании определенных температурных зависимостей электропроводности для каждого образцов диапазоне температур от 150 до 600 °С определялась энергия активации E_a . 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°C 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.

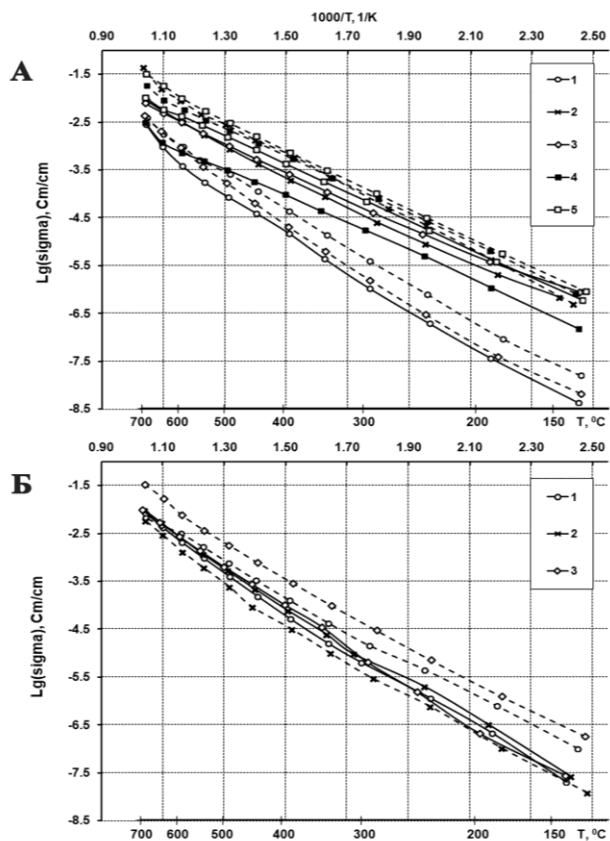


Рисунок 5. Температурная зависимость электропроводности синтезированных образцов. Исходные соотношения оксидов висмута и хрома соответствуют составам: $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) (А) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2) (Б). Условные обозначения: образцы без допировки – (1); с содержанием: 10 мол. %: CaO (2), SrO (3); 5 мол. %: CaO (4), SrO (5). Сплошными линиями отмечены результаты для материалов, синтезированных твердофазным методом, пунктирными – пиролизом с маннитом

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 . Основную долю составляет ионная проводимость, которая лежит в диапазоне от 50 до 78 % от общей электропроводности. (рисунок 6). 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 и посчитаны параметры эквивалентной цепи.

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. 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.

Далее в работе приведены результаты исследования композитных материалов на основе фаз, формирующихся в тройной системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

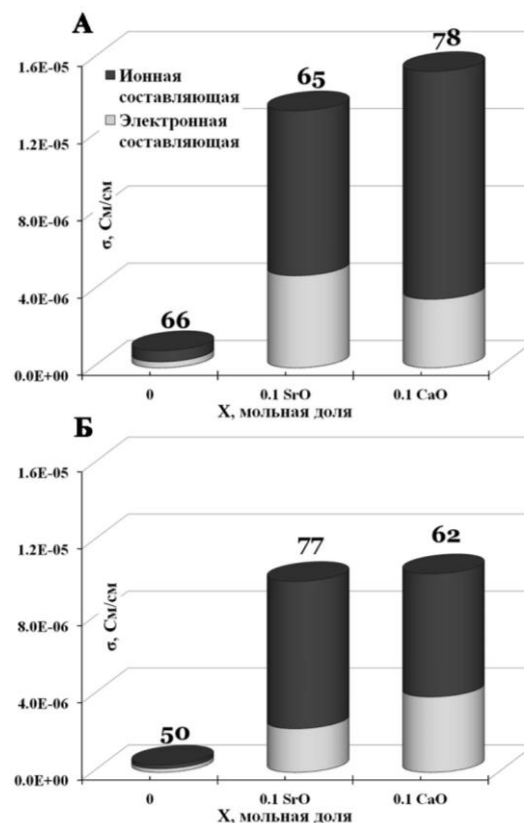


Рисунок 6. Распределение ионной и электронной составляющих проводимости при температуре 300°C для образца $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24} (\beta_1)$, допированного 10 мол. % SrO и 10 мол. % CaO соответственно, полученных твердофазным методом (1) и методом пиролиза с маннитом (2) (над гистограммой в процентах указана доля ионной проводимости)

В двойной системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и частном разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$ 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 – $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ (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. 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 об ее усилении в висмутсодержащих композициях при формировании фазы BiFeO_3 . В системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 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 $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$. В двух других выбранных соотношениях (составы II и III) после обжига 610°C основной фазой являлся висмутат $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. При концентрации оксида свинца 55 моль.% (состав II, полученный твердофазным методом) отмечается наличие малого количества примеси $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Также, следуя данным из литературных источников, методом твердофазных реакций при использовании длительной (72 ч.) термообработки состава III при 560°C , была синтезирована фаза $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Применение метода сжигания цитратно-нитратных композиций при получении фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ не оказало влияния на необходимую температуру термообработки, однако позволило существенно сократить его длительность. Образец, однофазный согласно РФА, был получен с применением обжига при 560°C в течение 24 часов.

В разрезе $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4} - \text{BiFeO}_3$ 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 $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ ($\text{Me} = \text{Fe}; \text{Pb}$). При увеличении содержания Fe_2O_3 (состав V) была получена также двухфазная керамика, состоящая из силленита $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ ($\text{Me} = \text{Fe}; \text{Pb}$) и феррита висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

На рисунке 7 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. По результатам микрозондового 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 $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ ($\text{Me} = \text{Fe}; \text{Pb}$). 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

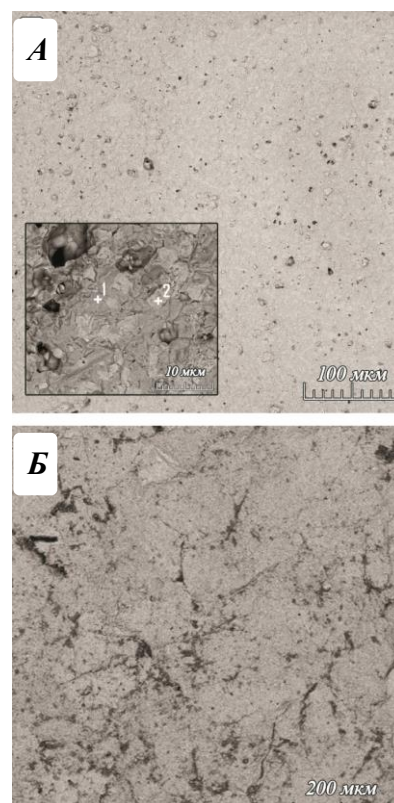


Рисунок 7. Микрофотографии образцов IV - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (А) и III - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$ (Б), синтезированных цитратно - нитратным методом. Примечание:
1 – $\text{Bi}_{6.35}\text{Pb}_{4.29}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_{17}$;
2 – $\text{Bi}_{23.9}\text{Pb}_{0.93}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{40}$

являлись смесью частиц микронного и субмикронного размера, со средним диаметром от 250 до 450 нм в зависимости от состава.

Площадь удельной поверхности изучаемых образцов определялась с использованием многоточечного метода БЭТ и составила примерно $1 \text{ м}^2/\text{г}$. 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.

Все образцы, синтезированные в указанной системе, проявили каталитическую активность в реакции фотодегradации водного раствора метиленового оранжевого (рисунок 8).

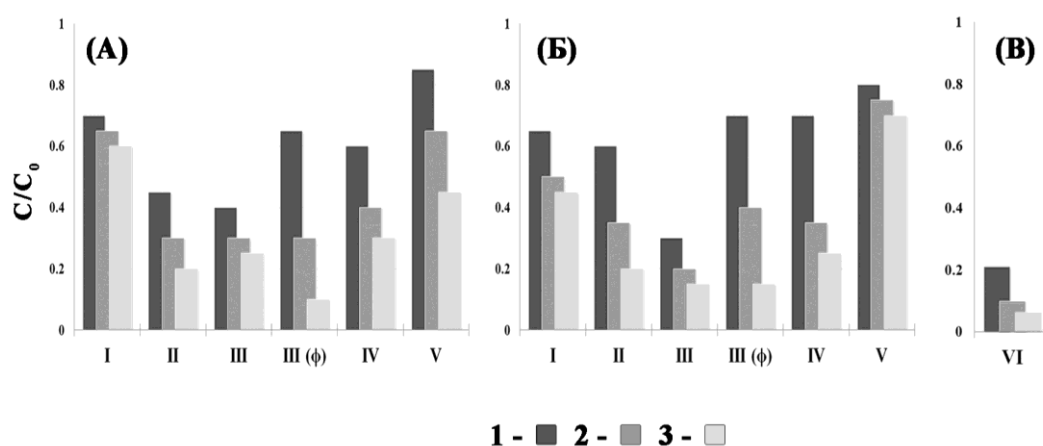


Рисунок 8. Фотокаталитическая деградация красителя МО под воздействием облучения на образцах составов: **I** - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; **II** - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; **III** - $(\text{PbO})_{0.6}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.4}$; **IV** - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$ и **V** - $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$, синтезированных твердофазным (**A**) и цитратно-нитратным (**Б**) методами. Для сравнения приведена гистограмма деградации красителя под действием коммерческого образца катализатора Aeroxide® $\text{TiO}_2 \text{ P}_{25}$, также известного как Degussa P_{25} - **VI** (**В**). Длительность облучения: 1 – 60 минут; 2 – 120 минут; 3 – 180 минут

При этом деградация 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.% Fe_2O_3 (IV).

Лучшую фотокаталитическую активность проявил образец на основе фазы φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (состав III φ), 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.

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 α - Bi_2O_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. Полученные таким образом результаты можно принять соответствующими величине ширины запрещенной зоны (рисунок 9). 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 сол-

нечным светом. Это является одним из необходимых условий возможного использования материалов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

Порошки, полученные сжиганием цитратно-нитратных композиций, в ходе нашего исследования показали большие значения $F(R)$. Такое пове-

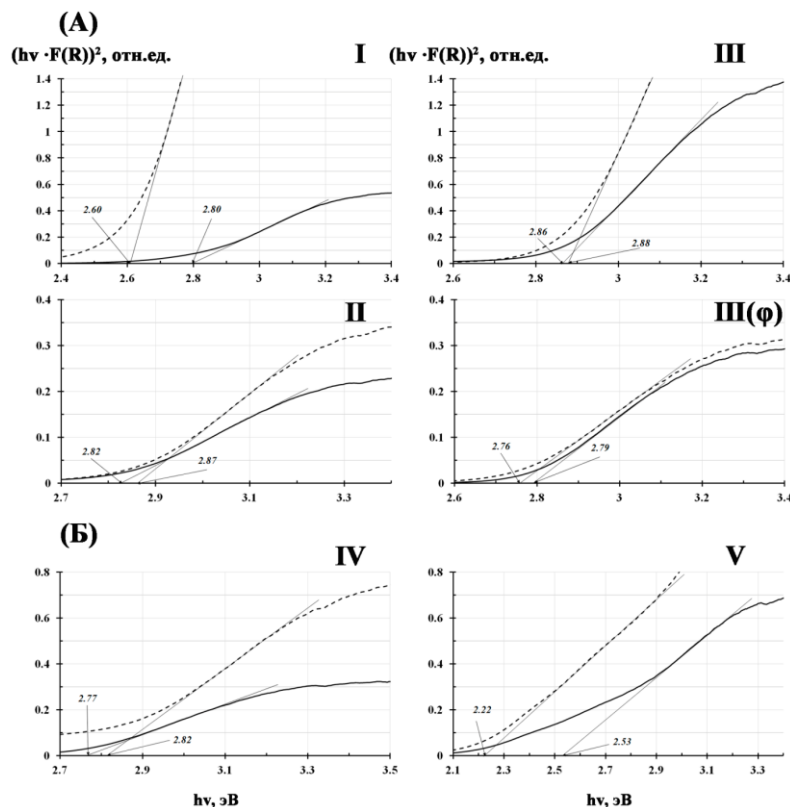


Рисунок 9. Аппроксимация спектров оптического поглощения в предположении модели прямых разрешенных переходов для образцов в разрезах: (А) - $PbO - Bi_2O_3$ и (Б) - $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4} - BiFeO_3$; I - $(PbO)_{0.143}(Bi_2O_3)_{0.857}$; II - $(PbO)_{0.55}(Bi_2O_3)_{0.45}$; III - $(PbO)_{0.6}(Bi_2O_3)_{0.4}$; IV - $(PbO)_{0.5}(Bi_2O_3)_{0.42}(Fe_2O_3)_{0.08}$ и V - $(PbO)_{0.4}(Bi_2O_3)_{0.44}(Fe_2O_3)_{0.16}$, синтезированных методами: твердофазным (сплошная линия); цитратно-нитратным (пунктирная)

ных методом может быть аппроксимирована прямой линией (рисунок 10).

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, зависимость, полученная для образца II со структурой $\beta-Bi_8Pb_5O_{17}$, хорошо согласуются с литера

дение 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 твердофаз-

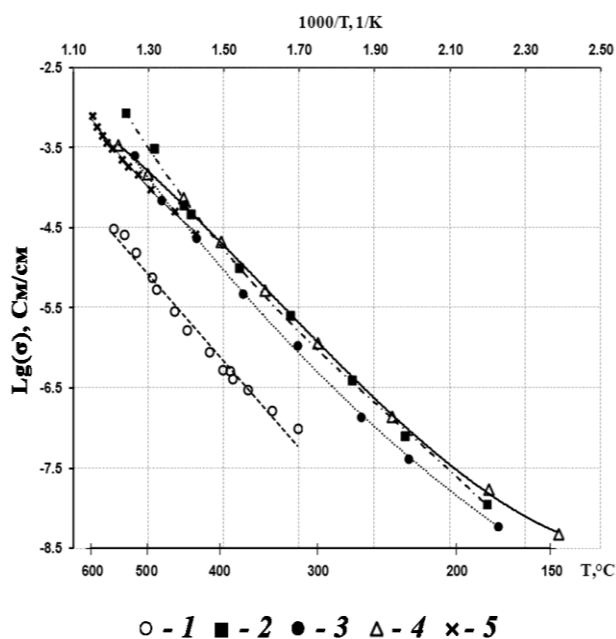


Рисунок 10. Температурная зависимость электропроводности образцов в системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных твердофазным методом, где: 1 - $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$; 2 - $(\text{PbO})_{0.55}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.45}$; 3 - $(\text{PbO})_{0.5}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.42}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.08}$; 4 - $(\text{PbO})_{0.4}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.44}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$; 5 - $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$

V до 1.01 эВ для состава I. Ввиду механической хрупкости состава III, его электрофизические характеристики не исследовались.

Заключение содержит основные выводы по результатам исследования:

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 °C составили $\sigma = 2.0\text{--}2.6 \cdot 10^{-4}$ См/см.

турными данными, опубликованными ранее.

Следует отметить также высокую проводимость керамики, содержащей железо (составы IV, V), основными фазами в которой являются не только $\beta\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, но и в случае состава V - твердого раствора со структурой типа силленита $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ (Me = Fe; Pb).

На основании полученных температурных зависимостей электропроводности была рассчитана энергия активации E_a в диапазоне температур 150–500 °C. Полученные значения находятся в интервале от 0.87 эВ для образца

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 органико-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°C 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: $150\text{--}700^\circ\text{C}$. 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°C она составила 1.0×10^{-2} См/см, что примерно на полтора порядка выше, чем проводимость недопированного состава на основе фазы $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) ($\sigma = 9.63 \times 10^{-4}$ См/см).

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: $150\text{--}700^\circ\text{C}$. 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 находятся в диапазоне от 41 до 88 %.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Беспрозванных Н. В., **Ершов Д. С.**, Синельщикова О. Ю. Композиты на основе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: синтез и электрофизические свойства // Журнал Общей Химии. 2019. Т. 89. № 12. С. 1955-1960.
2. **Ершов Д.С.**, Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Фотокаталитические свойства композитов на основе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных различными методами // Физика и химия стекла. 2020. Том 46. № 4. С. 416–426.
3. **Ершов Д.С.**, Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Синтез и исследование фазообразования твердых растворов хроматов висмута в тройных системах $\text{MeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47 № 6. С. 696-705.
4. **Ершов Д.С.**, Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. 2022. Т.67. №1. С. 118-126.
5. **Ершов Д.С.**, Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Композитные твердые электролиты со смешанной кислород-электронной проводимостью, формирующиеся в

системе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Тезисы на XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. г. Санкт-Петербург. 9 - 13 сентября 2019 г.

6. **Ершов Д.С.**, Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Гатина Э.Н. Композитные материалы в системе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$: синтез, электрофизические и фотокаталитические свойства // Тезисы V междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». С. 137-140. г. Москва. 30 октября - 1 ноября 2019 г.

7. **Ершов Д.С.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Фотокаталитические свойства композиционных материалов, кристаллизующихся в системе $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, полученных тремя методами синтеза // Тезисы XVII Молодежной научной конференции ИХС РАН, посвященной 100-летию со дня рождения академика РАН М. М. Шульца. С. 51-52. г. Санкт-Петербург. 5 - 6 декабря 2019 г.

8. **Ершов Д.С.**, Погодина К.С., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Синтез керамических материалов в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Pb}$) методом сжигания // Тезисы XIX Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». С. 151. г. Санкт-Петербург. 1–3 декабря 2020 г.

9. Качанова А.А., **Ершов Д.С.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Изучение фазообразования твердых растворов на основе соединений $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$ и $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$ в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ // Тезисы XIX Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». С. 42. г. Санкт-Петербург. 1–3 декабря 2020 г.

10. Шестаков С.А., **Ершов Д.С.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Синтез твердых растворов хроматов в богатой висмутом области псевдотройной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ // Тезисы XIX Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». С. 70. г. Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.

11. **Ершов Д.С.**, Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Синтез и исследование фазообразования твердых растворов хроматов висмута в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) // Кластер конференций 2021. XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново. 20–24 сентября 2021г.

12. **Ершов Д.С.**, Погодина К.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Синтез оптоэлектрические и фотокаталитические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ //Тезисы X Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», г. Сыктывкар. 26-27 октября 2021 г.

13. **Ершов Д.С.**, Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. Синтез фотокатализаторов в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Pb}$) // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 6-8 декабря 2021 г.