

На правах рукописи

Каймиева Ольга Сергеевна

**ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ МАНГАНИТЫ
(КОБАЛЬТИТЫ) ЛАНТАНА И НИОБАТЫ ВИСМУТА:
ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКИ,
СОВМЕСТИМОСТЬ**

02.00.04 - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

- Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Буянова Елена Станиславовна
- Официальные оппоненты: **Митрофанов Валентин Яковлевич**,
доктор физико-математических наук,
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,
ведущий научный сотрудник
лаборатории статики и кинетики процессов
- Журавлев Виктор Дмитриевич**,
кандидат химических наук,
ФГБУН Институт химии твердого тела
УрО РАН,
заведующий лабораторией химии
соединений редкоземельных элементов
- Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Защита состоится 20 октября 2016 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=259598>

Автореферат разослан “___” августа 2016г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Актуальность работы обусловлена разработкой твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) как альтернативного источника энергии в современном мире, где все острее проявляется необходимость замены традиционного углеводородного топлива. Одной из главных задач является поиск и модернизация имеющихся материалов компонентов ТОТЭ и оптимальных условий их использования. Среди таких компонентов немаловажную роль играют совместимые между собой материалы электролита и электрода. В качестве электролита для среднетемпературной области рассматривается большая группа висмутсодержащих соединений, включающая допированный оксид висмута, а также ниобаты висмута и твердые растворы на их основе. Поиск стабилизированных фаз на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и установление их основных характеристик является весьма востребованным и перспективным направлением в области исследования висмутсодержащих соединений.

Недостатком висмутсодержащих соединений, как материалов электролита ТОТЭ, является их взаимодействие с традиционными материалами электродов. Поэтому немаловажной задачей является поиск совместимых электродных материалов. В общем случае хороший электродный материал должен обеспечивать эффективный транспорт по поверхности, быстрое протекание окислительно-восстановительной реакции (состоящей из адсорбции, диссоциации, ионизации и электронного транспорта). Кроме того, материал должен обладать термической устойчивостью в заданном рабочем интервале температур, механической стабильностью (включая определенные значения КТР, устойчивость к термошоку и отсутствие фазовых переходов), химической стойкостью по отношению к соседствующим фазам и одновременное сродство к поверхности электролита. В этой связи перспективным направлением является создание совместимых катодов посредством допирования висмутом традиционных материалов на основе перовскитоподобных манганитов и кобальтитов РЗЭ. Однако структура и свойства таких соединений практически не изучены, а информация по свойствам и применению, как индивидуальных фаз, так и их композитов с твердооксидными висмутсодержащими электролитами крайне ограничена.

Степень разработанности темы исследования

Уникальные электрические, магнитные и каталитические свойства твердых растворов на основе манганита и кобальтита лантана с общей формулой $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ исследованы достаточно подробно. Наиболее изученными материалами для высокоэффективных катодов являются перовскиты, в которых позиции А занимают редкоземельные и щелочноземельные металлы; позиции В – 3d-переходные металлы. Акцепторное допирование катионной подрешетки обеспечивает появление вакансий кислорода и, следовательно, высокие значения кислородно-ионной проводимости, а наличие в структуре элемента, способного к легкой смене степени окисления (3d-переходные металлы) – высокую электронную проводимость. Замещение редкоземельного металла висмутом в подрешетке А, в первую очередь, заинтересовало исследователей магнитных свойств, поэтому упор в большинстве литературных источников делается на определение особенностей строения и магнитных характеристик

твердых растворов в области низких температур. При температурах выше комнатной состав, структура и характеристики таких материалов мало исследованы.

Несмотря на достаточно большое количество работ, выполненных к настоящему времени, при исследовании висмутсодержащих систем открытыми остаются вопросы об эффективном допировании исходных соединений, механизме переноса заряда, влиянии симметрии структуры на их функциональные характеристики. Однозначно не определены области существования, условия и механизм синтеза флюоритоподобных фаз в системах Bi-Nb-O и твердых растворов на их основе. Создание электрохимических устройств с использованием соединений висмута предполагает их совместимость с другими материалами. Однако данная проблема практически не решена, даже для простого оксида висмута.

Поэтому представленная работа сосредоточена на комплексном исследовании висмутсодержащих соединений на основе манганитов (кобальтитов) лантана и ниобатов висмута, в частности, решении проблем получения, определении особенностей кристаллической структуры, аттестации высокотемпературных и электропроводящих характеристик, определению совместимости материалов при использовании в электрохимических ячейках.

Работа проводилась в рамках тематики грантов:

1. «Перовскитоподобные оксидные материалы со смешанным типом проводимости как катоды для висмутсодержащих твердых электролитов», РФФИ (грант № 12-03-00953);

2. «Механизм формирования, структура и функциональные характеристики сложных оксидов в системах Vi-(Nb, Mo)-O», РФФИ (грант № 12-03-31119 мол_a);

3. «Получение, структура и функциональные характеристики твердых электролитов на основе ниобата висмута», РФФИ (грант 14-03-31191 мол_a);

4. «Исследование твердых электролитов на основе оксида висмута и катодов как материалов среднетемпературных топливных элементов», РФФИ (грант 14-03-92605 КО_a).

Цели и задачи работы

Целью работы является поиск и разработка новых составов и методов получения висмутсодержащих манганитов (кобальтитов) лантана и замещенных ниобатов висмута как материалов компонентов электрохимических устройств, химически, термически и механически устойчивых и совместимых между собой; установление взаимосвязи их состава, кристаллической структуры, высокотемпературных характеристик для нахождения оптимальных условий совместного применения.

Достижение данной цели осуществлялось путем решения следующих задач:

1. Установление особенностей процессов фазообразования, оптимальных условий синтеза и получение твердых растворов на основе $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}M_yO_{3+\delta}$ (M=Fe, Ni) и $La_{1-x}Bi_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$ при использовании различных методик (твердофазный метод, цитратно-нитратный метод, механоактивация).

2. Структурная аттестация и определение границ областей гомогенности твердых растворов на основе $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}M_yO_{3+\delta}$ (M=Fe, Ni) и $La_{1-x}Bi_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$.

3. Получение, структурная аттестация и определение границ областей гомогенности твердых растворов на основе ниобатов висмута с общими формулами $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Zr}, \text{W}$) и $\text{Bi}_{7-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$ ($M = \text{Zr}, \text{Fe}$).

4. Исследование особенностей кристаллической структуры синтезированных соединений, термической устойчивости и стабильности фаз в широком интервале температуры.

5. Получение керамических материалов из синтезированных порошков твердых растворов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{7-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$ и их всесторонняя аттестация.

6. Измерение общей электропроводности керамических образцов исследуемых соединений в зависимости от температуры и состава с применением метода импедансной спектроскопии или измерений на постоянном токе.

7. Определение химической совместимости висмут-замещенных манганитов лантана и ниобатов висмута.

8. Установление взаимосвязи состава и структурных особенностей керамических материалов с их электропроводящими характеристиками. Выявление составов, наиболее подходящих для потенциального совместного использования в электрохимических устройствах.

Научная новизна

1. Впервые систематически изучены процессы фазообразования и установлены общие закономерности синтеза твердых растворов с общими формулами $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}$) и $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ при использовании твердофазного, цитратно-нитратного метода синтеза и механоактивации. Определены условия образования однофазных продуктов для серий $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}(\text{Ni})_y\text{O}_{3+\delta}$, показана невозможность замещения висмутом кобальтита лантана.

2. Впервые синтезированы серии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.5$; $y=0.1-0.5$) и $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.2$; $y=0.1-0.5$). Определены границы областей гомогенности, кристаллографические характеристики, индекс кислородной нестехиометрии при комнатной температуре.

3. Впервые исследовано высокотемпературное поведение $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.5$; $y=0.1-0.5$) и $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0.1-0.2$; $y=0.1-0.5$) в диапазоне 25-1000 °С, выявлены закономерности изменения структурных параметров.

4. Впервые получены сложные оксиды с двойным замещением $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Zr}, \text{W}$) и $\text{Bi}_{7-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$ ($M = \text{Zr}, \text{Fe}$), определена область гомогенности твердых растворов, установлено наличие двух псевдокубических фаз за ее пределами.

5. Определены пористость и термомеханические характеристики спеченных образцов для вновь синтезированных серий твердых растворов, исследована морфология поверхности полученной керамики, определено соответствие фазового и элементного состава.

6. Впервые методом импедансной спектроскопии исследованы электротранспортные свойства керамических образцов ниобатов висмута с двойным замещением. Показано,

что двойное замещение не приводит к улучшению электротранспортных свойств материала, смена типа допанта в подрешетке ниобия не оказывает существенного влияния на величину общей электропроводности, а при соотношении $\text{Bi:Nb}=3:1$ общая проводимость твердых растворов при одинаковой концентрации допантов немного выше.

7. Впервые исследована химическая совместимость и электропроводящие характеристики электрохимических ячеек, содержащих катодные и электролитные материалы на основе висмут-замещенных манганитов лантана и ниобатов висмута, соответственно, а также свойства композитных материалов на их основе. Показано, что в среднетемпературной области при отсутствии взаимодействия между компонентами общей тенденцией является увеличение общей проводимости ячеек с электродами из замещенных манганитов лантана или композитных составов по сравнению с ячейками с платиновыми электродами.

Теоретическая и практическая значимость работы

Представленная работа вносит определенный вклад в понимание процессов получения, особенностей строения, транспортных характеристик двух классов оксидных соединений – твердых растворов на основе манганитов лантана и твердых растворов на основе ниобатов висмута. Полученные результаты по механизму фазообразования сложных оксидов, структурной устойчивости, совместимости материалов и электрохимическим характеристикам ячеек с их участием носят справочный характер и расширяют теоретические представления физической химии оксидных соединений в области взаимосвязи химического состава, структуры и свойств вещества. Величины КТР, общей электропроводности, значения структурных параметров и другие, измеренные и рассчитанные величины, могут быть использованы в статьях и обзорах по данной тематике и при создании материалов для электрохимических устройств на их основе. Кроме того, результаты исследований могут войти в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по различным разделам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии.

Методология и методы исследования

Для комплексного исследования сложных оксидов были использованы современные методы и оборудование с высокой точностью измерения. Синтез сложных оксидов осуществлен твердофазным и цитратно-нитратным методом и с использованием механохимической активации. Фазовая аттестация полученных образцов и уточнение их структуры выполнены посредством рентгеновской порошковой дифракции и полнопрофильного анализа Ритвелда. Для контроля элементного состава соединений использовали методы атомной спектроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Для определения кислородной нестехиометрии манганитов лантана применен метод потенциометрического титрования. Плотность спекания керамики оценена методом гидростатического взвешивания. Особенности микроструктуры образцов изучены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Высокотемпературное поведение образцов исследовано с применением *in situ* высокотемпературной рентгенографии, дилатометрии, дифференциальной

сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Электропроводность соединений исследована в широком диапазоне температур методами импедансной спектроскопии и измерениями на постоянном токе.

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности процессов фазообразования при синтезе замещенных манганитов лантана твердофазным, цитратно-нитратным методами и с помощью механоактивации.

2. Области гомогенности полученных твердых растворов и области существования полиморфных модификаций висмут-замещенных манганитов лантана и ниобатов висмута.

3. Кристаллическая структура замещенных манганитов лантана и ниобатов висмута. Закономерности изменения структурных параметров при варьировании температуры и состава.

4. Морфологические и термомеханические характеристики керамических образцов исследуемых соединений.

5. Характер и особенности импедансных диаграмм, температурных и концентрационных зависимостей проводимости ниобатов висмута.

6. Химическая совместимость и электропроводность катодных, электролитных и композитных материалов на основе полученных соединений.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы определяется и подтверждается: во-первых, комплексным подходом к получению и анализу результатов; во-вторых, использованием самого современного оборудования последнего поколения; в-третьих, апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах. По результатам работы опубликовано 7 статей, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных, 1 статья в журнале из списка ВАК, 18 тезисов докладов. Результаты исследования были представлены и обсуждены на следующих конференциях, школах, форумах и семинарах: Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012); Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары, 2012); 11 Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 2012); VIII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2013); 12-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 2014); II Всероссийская школа-семинар для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» (Екатеринбург, 2012); 19th International Conference on Solid State Ionics (Kyoto, Japan, 2013); III International Scientific Conference «Chemistry in the Federal Universities» (Екатеринбург, 2013); 6-ой международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2014); 52-я Международная научная студенческая конференция «МНСК-2014» (Новосибирск, 2014); IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2014); 10-я Международная

конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014); 9-ый семинар СО РАН УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014); 11th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Gdańsk-Sobieszewo, Poland, 2014); Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); Всероссийская научная конференция с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015); «Solid Oxide Fuel Cells 14, SOFC 2015» (Glasgow, Scotland, 2015); II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015). Исследования, проводимые в рамках диссертационной работы были награждены в рамках XV областного конкурса научно-исследовательских работ студентов учреждений высшего и среднего профессионального образования Свердловской области «Научный Олимп» (Екатеринбург, 2012).

Публикации

Материалы диссертационной работы представлены в 25 публикациях, в том числе 7 статьях и 18 тезисах докладов, материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы. Она изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц и 91 рисунок. Список литературы содержит 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, описана степень ее разработанности; сформулирована цель работы; показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; описана методология и методы исследования; приведены положения, выносимые на защиту, описана степень достоверности и апробация результатов работы.

В первой главе систематизирована информация о фазовых равновесиях в изучаемых системах, кристаллических структурах и свойствах соединений на основе манганита (кобальтита) лантана с перовскитоподобной структурой и ниобатов висмута со структурой флюорита. Отмечено, что до сих пор остается много открытых вопросов, касающихся особенностей структуры, границ областей гомогенности твердых растворов на основе ниобатов висмута, параметров электропереноса в них. Показано, что, несмотря на имеющиеся сведения по замещению висмутом манганитов лантана, поведение и характеристики подобных соединений в высокотемпературной области исследованы недостаточно. Рассмотрены вопросы химической совместимости электродных и электролитных материалов.

Во второй главе дана характеристика исходных соединений, описаны методы получения висмутсодержащих манганитов (кобальтитов) лантана и ниобатов висмута, экспериментальные методики исследования.

Синтез замещенных манганитов (кобальтитов) лантана вели тремя методами: 1) твердофазным; 2) цитратно-нитратным; 3) с использованием механохимической активации (планетарная мельница АГО-2 в режиме с центробежным фактором $g=60$ и максимальным временем воздействия 23 минуты). Ниобаты висмута синтезировали твердофазным методом.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометров Equinox (Inel, France), ДРОН – 3 ($Cu_{K\alpha}$ - излучение), D8 Advance (Bruker, Германия, $Cu_{K\alpha}$ – излучение, β – фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC 1) в интервале углов $2\theta=10-72^\circ$, либо $2\theta=5-90^\circ$ со скоростью 2 градуса в минуту. **Высокотемпературные рентгенографические исследования** выполнены в интервале 30-1200 °С со скоростью 0.5 °С/с и временем выдерживания в точке 328 с (высокотемпературная камера НТК 1200 (Anton Paar)). Для уточнения структуры образцов использовали полнопрофильный анализ по методу Ритвелда (съемка с накоплением в точке 1649 с).

Кислородная нестехиометрия замещенных манганитов лантана на воздухе при комнатной температуре определена методом окислительно-восстановительного титрования (автоматический потенциометрический титратор АТП – 2 («АКВИЛОН»)). **Элементный состав порошков** охарактеризован методами атомно-абсорбционной (ААС, SOLAAR M6, США), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП, iCAP 6500, США), и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX – анализ, приставка JEOL JED 2300).

Для оценки **размера частиц порошков** использовали лазерную дифракцию (анализатор дисперсности SALD – 7101 Shimadzu). **Микроскопические исследования** реализованы в варианте **сканирующей электронной микроскопии** на микроскопах JEOL JSM 6390LA (JEOL, Япония), Inspect S50 (FEI, США), и **просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения** (JEOL 2010, 200 кВ, в Университете имени Королевы Марии, Лондон, Великобритания). **Дифференциальный термический анализ** проведен в температурном интервале 25-1000 °С (термоанализатор STA 409 PC Luxx Netzsch, оснащенный масс-спектрометром). **Дилатометрический анализ** выполнен в интервале температур 25-1000 °С при скорости нагрева 2 градуса в минуту (дилатометр DIL 402 C Netzsch с вакуум-плотной печью). Для определения **объемной плотности** керамических брикетов образцы взвешивали гидростатически, определяя массу брикета, погруженного в дистиллированную воду.

Общую электропроводность образцов измеряли с использованием двухконтактной ячейки с платиновыми электродами методом импедансной спектроскопии (импедансметры Z-350M и Z-3000 фирмы «Elins», Россия) и на постоянном токе (мультиметр Agilent 34401A) в режиме охлаждения (800-300 °С).

Третья глава содержит описание и обсуждение результатов по следующим основным разделам: перовскитоподобные соединения на основе манганита (кобальтита) лантана; соединения на основе ниобатов висмута с флюоритоподобной структурой; химическая совместимость и проводящие характеристики материалов на основе ниобатов висмута и манганитов лантана при совместном использовании.

Перовскитоподобные соединения на основе манганита (кобальтита) лантана

Впервые систематически изучены процессы фазообразования и установлены общие закономерности синтеза твердых растворов с общими формулами

$La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}M_yO_{3+\delta}$ (M=Fe, Ni) и $La_{1-x}Bi_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$. Механизм протекания твердофазных реакций для всех составов в рамках одной серии аналогичен друг другу. При получении висмут-замещенных манганитов лантана твердофазным методом формирование фазы, изоструктурной $La_{0,93}MnO_3$ начинается после первой стадии синтеза при 600 °С, однофазные соединения образуются при 1200 °С. Висмутосодержащий кобальтит лантана в данном случае не образуется. Пример изменения фазового состава систем с температурой представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение фазового состава систем в зависимости от температуры

T, °C	Фазовый состав системы $La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_{3+\delta}$	Фазовый состав системы $La_{0,8}Bi_{0,2}CoO_{3-\delta}$
600	La_2O_3 , $La(OH)_3$, $La_{0,93}MnO_3$, $Bi_8La_{10}O_{27}$, Mn_3O_4 , Bi_2O_3 , Mn_2O_3	$LaCoO_3$, Co_3O_4 , Bi_2O_3 , La_2CoO_4 , La_2O_3 , $La(OH)_3$
800	$La(OH)_3$, $Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5}$, $La_{0,93}MnO_3$, La_2O_3 , Mn_3O_4	$LaCoO_3$, La_2O_3 , $La(OH)_3$, Co_3O_4 , Bi_2O_3 , $Bi_8La_{10}O_{27}$, $(Bi_{16,32}Co_{6,96})Co_{1,94}O_{40}$, $Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5}$
1000	$La_{0,93}MnO_3$, $La(OH)_3$, $Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5}$	$LaCoO_3$, La_2O_3 , $La(OH)_3$, $La_{1,08}Bi_{0,92}O_{3,03}$, $Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5}$, CoO
1200 $La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_{3+\delta}$ 1270 $La_{0,8}Bi_{0,2}CoO_{3-\delta}$	$La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_{3+\delta}$	$LaCoO_3$, CoO , $Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5}$

При использовании цитратно-нитратного метода процессы фазообразования протекают аналогично, однако для получения конечного продукта требуется меньшее количество стадий. Метод механохимической активации при выбранных условиях обработки и отжига (1200 °С) не подходит для получения висмутосодержащих твердых растворов на основе манганита или кобальтита лантана.

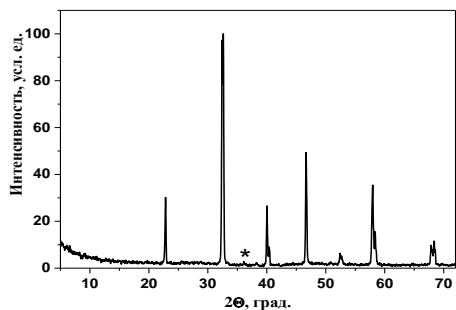


Рисунок 1 – Дифрактограмма $La_{0,8}Bi_{0,2}MnO_{3+\delta}$, полученного с помощью механоактивации, после отжига при 1200 °С (* обозначена фаза Mn_2O_3)

После окончания механохимического синтеза фаза на основе $LaMnO_3$ является основной, а в качестве примесей остаются твердые растворы на основе исходных оксидов или исходные оксиды (рис. 1). При механохимической обработке смеси номинального состава $La_{0,8}Bi_{0,2}CoO_{3-\delta}$ формирования искомой фазы не происходит вообще, а идет образование разнообразных твердых растворов на базе исходных соединений, что аналогично варианту твердофазного синтеза, за исключением твердых растворов на основе оксида висмута $Bi_{0,7}La_{0,3}O_{1,5}$.

Структура твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($M=\text{Fe}, \text{Ni}$) является ромбоэдрической (пр. гр. $R-3c$) и/или ромбической (пр. гр. $Pnma$). Как правило, при двойном допировании и высоком содержании металлов-донантов наблюдается совместное присутствие обеих структурных модификаций (рис. 2).

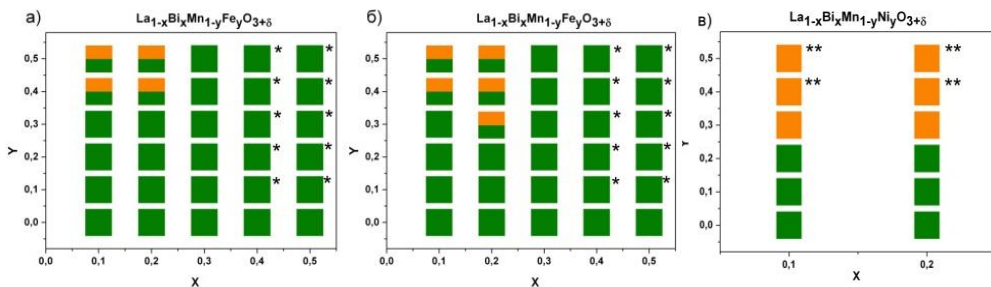


Рисунок 2 – Области гомогенности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$, полученных: а) твердофазным; б) цитратно-нитратным методом; в) $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ (твердофазный метод). * – Примесная фаза неизвестного состава, ** – примесь NiO

Область гомогенности твердых растворов в среднем ограничена по подрешетке лантана значением $x=0.3$, по подрешетке марганца – $y=0.3$. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки согласуются с изменениями размеров замещающих друг друга ионов [1]. При введении висмута, железа происходит несущественный рост параметров и объема элементарной ячейки, введение никеля приводит к ее сжатию, что указывает на возможную смену степени окисления ионов Ni^{2+} , имеющих больший радиус, до Ni^{3+} с меньшим радиусом (пример на рис. 3). Методами высокотемпературной рентгенографии, ТГ/ДСК, дилатометрии показано, что фазовых переходов для образцов, обладающих ромбоэдрической структурой (рис. 4-6) при комнатной температуре, во всем исследуемом интервале температур (30-1000 °C) не происходит.

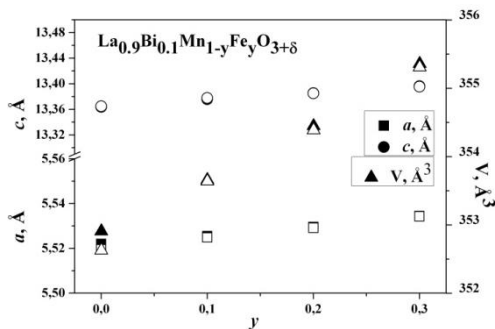


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$

Составы с ромбической структурой испытывают полиморфный переход в ромбоэдрическую модификацию при температуре выше 210 °C. В интервале температур 210-370 °C можно выделить область сосуществования двух модификаций. На зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры в области существования одного структурного типа для всех твердых растворов наблюдаются два линейных участка с температурой перехода вблизи 650 °C (рис. 4), при этом фазовый состав остается постоянным.

Температурный ход зависимостей в режимах нагрева и охлаждения совпадает, свидетельствуя о полностью обратимых изменениях. Подобное поведение по аналогии с [2] объяснено уменьшением избыточной кислородной нестехиометрии манганитов за счет выделения кислорода, т.е. химическим расширением решетки кристалла.

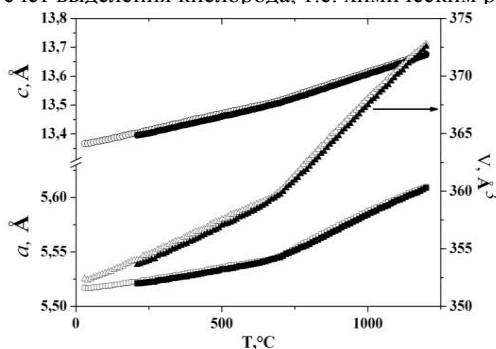


Рисунок 4 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3+\delta}$ (открытые символы – нагрев, закрытые – охлаждение)

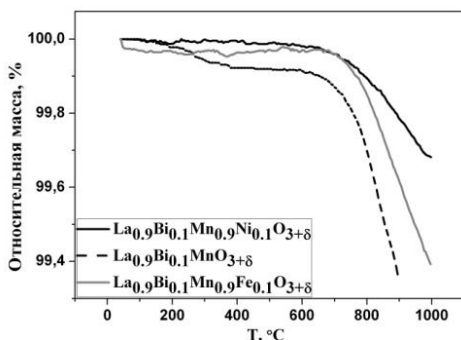


Рисунок 5 – Дериватограммы образцов составов $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$, $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$, $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3+\delta}$

Потеря кислорода исследованными образцами при температуре выше 650-700 °C зафиксирована методом ТГ (рис. 5) и составляет для матричного соединения и железосодержащих составов около 0.6%. Исходя из аналогичного хода зависимостей убыли массы, линейного размера и параметров элементарной ячейки с температурой, сближения параметров элементарной ячейки $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ и $\text{La}_{0,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ в области выше 650 °C, можно предположить стабилизацию валентного состояния марганца (+3) при замене части его атомов в соответствующих позициях кристаллической структуры на ион железа (+3) аналогичного размера и стабильной валентности [3].

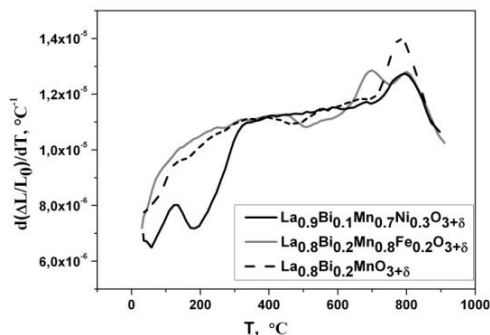


Рисунок 6 – КТР замещенных манганитов лантана

Кроме того, очевидно отсутствие заметного влияния на нестехиометрию образцов по сравнению с замещенным только висмутом манганитом лантана. Для никель-содержащих образцов потеря массы меньше и составляет 0.25-0.3% при 900 °C. Так как никель в исходных оксидах имеет меньшую степень окисления (+2), то для сохранения электронейтральности структуры при замещении возможно повышение степени окисления марганца до +4, а ионов никеля до +3, что, в свою очередь, приведет к уменьшению кислородной сверхстехиометрии образцов.

Такое предположение согласуется с результатами исследования замещенного только медью манганита лантана [4]. Исследование фазового состава образца номинального состава $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ при различных температурах показало, что в области температур, близких к $1000\text{ }^\circ\text{C}$, фаза $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$ отсутствует, следовательно, может происходить образование твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, существующего в ограниченном температурном интервале.

В дальнейших исследованиях составы на основе кобальтита лантана не использовали. Результаты окислительно-восстановительного титрования с потенциометрической индикацией КТТ твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}(\text{Ni})_y\text{O}_{3+\delta}$ при комнатной температуре подтвердили результаты ТГ анализа о наличии избыточной кислородной нестехиометрии образцов. Для составов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$ с ромбоэдрической структурой при комнатной температуре величина δ постоянна и равна $+0.15$, что объясняется постоянной степенью окисления ионов Bi^{3+} и Fe^{3+} в этих условиях. С учетом индекса кислородной нестехиометрии средняя степень окисления марганца составила $+3.3$, и, следовательно, содержание Mn^{4+} равно 30% , что согласуется с результатами работы [5]. Для составов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ также зафиксировано постоянство индекса кислородной нестехиометрии для всех образцов в пределах одного структурного типа. Для твердых растворов с ромбоэдрической структурой величина $\delta=+0.10$, а для составов с ромбической структурой – $\delta=+0.03$. Таким образом, содержание ионов Mn^{4+} в никель-замещенных образцах с ромбоэдрической структурой при комнатной температуре меньше, чем в железосодержащих манганитах лантана и составляет 20% . Для составов с ромбической структурой эта величина приближается к 6% .

Значения КТР для всех исследуемых твердых растворов, кристаллизующихся в ромбоэдрической структуре, близки между собой и составляют $\sim 12 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (рис. 6). Наблюдаемые в этом случае изменения на зависимости КТР от температуры в области $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствуют о прохождении фазового перехода у образца из ромбической в ромбоэдрическую структуру. Максимумы на температурной зависимости КТР в области $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6) отвечают перегибам на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и, вероятно, обусловлены изменением кислородной нестехиометрии образцов.

Для уточнения кристаллической структуры и подтверждения пространственной группы соединений выполнены исследования с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения для образцов состава $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ с ромбоэдрической структурой (рис. 7). Зафиксировано наличие двух типов кристаллитов с разными пространственными группами. Первый тип может быть проиндексирован в двух возможных пространственных группах: $R\text{-}3c$ и $R3c$ (hkl : $-h+k+l=3n$; $h\text{-}hl$: $h+l=3n$, $l=2n$; hhl : $l=3n$; $00l$: $l=6n$), рис. 7 *a-c*. Для второго типа кристаллитов в плоскости скольжения c вдоль направления $[001]$ данные условия не выполняются ($h\text{-}hl$: $l \neq 2n$ и $00l$: $l=3n$), что отвечает одной из следующих возможных пространственных групп: $R3$, $R\text{-}3$, $R32$, $R3m$, $R\text{-}3m$ (рис. 7 *a, b, e*). По аналогии с [6], образование двух типов кристаллитов, скорее всего, обусловлено катионным разупорядочением и отклонением октаэдрической цепочки от идеальной кубической модели перовскита при повышении температуры, или

увеличении содержания допанта в образцах, что приводит к изменению пространственной группы кристалла.

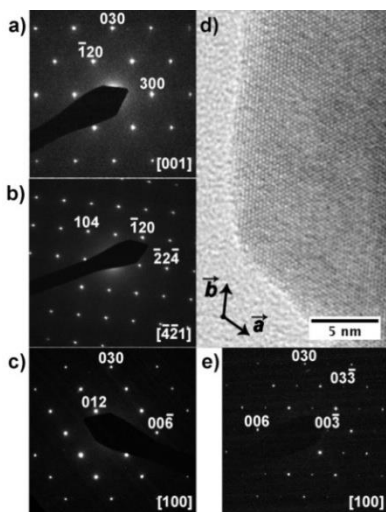


Рисунок 7 – Дифракционные картины (а-с, е) и изображение высокого разрешения (d) кристаллитов порошка $\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$

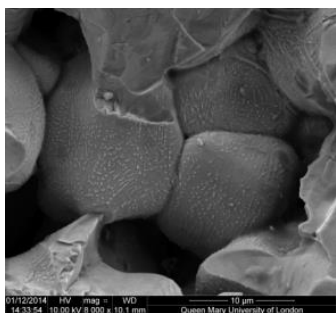


Рисунок 8 – Изображение скола брикета $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$

при введении никеля ее величина меняется менее существенно. Менее выраженное падение проводимости при введении никеля связано с большей вероятностью смены степени окисления ионов никеля по сравнению с ионами железа, следовательно, меньшим падением электронной составляющей проводимости. Таким образом, с ростом содержания и висмута, и переходных металлов проводимость манганитов лантана падает, оставаясь в пределах $0.25\text{-}6 \text{ Ом}^{-1}\times\text{см}^{-1}$, что позволяет предлагать их для использования в качестве материала электродов электрохимических ячеек.

Сравнительный анализ размера зерен порошков, формируемых при различных условиях синтеза, показал, что при твердофазном синтезе формируются частицы большего размера (15-25 мкм), чем при использовании цитратно-нитратного метода (3-7 мкм). При спекании порошков формируется пористая керамика с зернами различных форм и размеров с гомогенным составом во всем объеме образца (рис. 8). Плотность спекания, определенная методом гидростатического взвешивания, составляет 75%.

Влияние характера и степени замещения на проводимость замещенных манганитов лантана анализировали, используя измерения на постоянном токе. Для образцов, полученных разными методами (рис. 9), не наблюдается значительных различий величины электропроводности, которая уменьшается с ростом концентрации висмута. Возможное объяснение такому понижению – особая роль неподделенной $6s^2$ электронной пары Bi^{3+} , которая может производить локальное искажение или даже приводить к гибридизации между $6s$ -орбиталями висмута и $2p$ -орбиталями кислорода. Это блокирует перемещение электронов в кристаллах, например, через связи Mn-O-Mn , и, соответственно, приводит к уменьшению величины электронного транспорта [7]. Проводимость составов с двойным замещением также меньше, чем для незамещенного манганита лантана (рис. 9).

Понижение проводимости сопровождается изменением наклона зависимостей. При введении железа эффективная энергия активации возрастает,

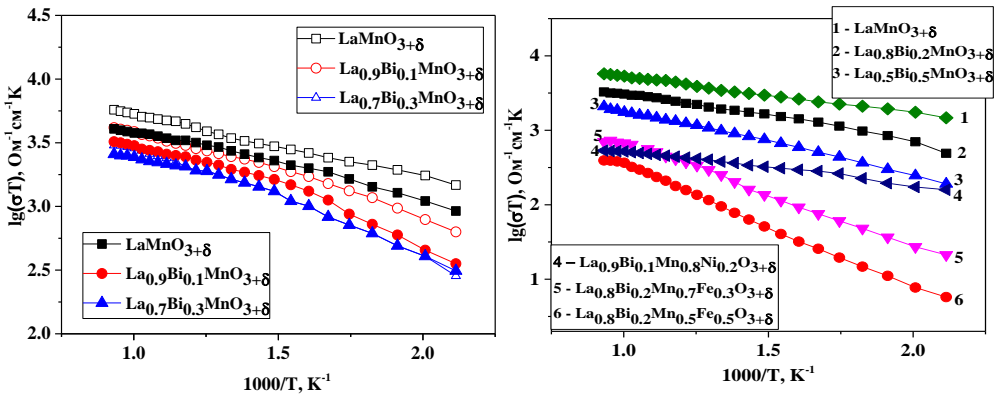


Рисунок 9 – Температурные зависимости электропроводности: слева – $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, полученного цитратно-нитратным (пустые символы) и твердофазным методом (заполненные символы); справа – сравнение различных составов

Соединения на основе ниобатов висмута с флюоритоподобной структурой

Ниобаты висмута системы $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ в области богатой оксидом висмута с соотношением $\text{Bi}:\text{Nb}$ от 2:1 до 4:1, идентифицируют как флюоритоподобные. Bi_3NbO_7 ($x=0.25$) в зависимости от температуры синтеза кристаллизуется либо в несоразмерную фазу II типа (псевдокубическая структура), либо в соразмерную фазу III типа (тетрагональная структура). В качестве объектов исследования выбраны ниобаты висмута с соотношением $\text{Bi}:\text{Nb}=3:1$ и $3.5:1$, и вариантами замещения ионами иттрия в сочетании с ионами вольфрама, циркония, железа с общими формулами $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ($M=\text{Fe}, \text{Zr}, \text{W}$) и $\text{Bi}_{7-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$ ($M=\text{Fe}, \text{Zr}$). При допировании ниобата висмута Bi_3NbO_7 выбранными катионами (за исключением циркония) образуется небольшая по протяженности область твердых растворов, причем она существенно уже, чем для подобных составов на основе $\text{Bi}_7\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$. Границы областей гомогенности твердых растворов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Области гомогенности $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{7-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$

Состав	y
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7+\delta}$	$y \leq 0.2$
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$	$y < 0.1$
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{7-\delta}$	$y \leq 0.3$
$\text{Bi}_{2.95(2.9)}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7+\delta}$	$y < 0.2$
$\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{7-\delta}$	$y \leq 0.3$
$\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$	$y < 0.1$
$\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5-\delta}$	$y \leq 0.2$
$\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{15.5-\delta}$	$y \leq 0.2$
$\text{Bi}_{6.95(6.9)}\text{Y}_{0.05(0.1)}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{15.5-\delta}$	$y \leq 0.2$
$\text{Bi}_{6.95(6.9)}\text{Y}_{0.05(0.1)}\text{Nb}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_{15.5-\delta}$	$y \leq 0.3$

Примеры дифрактограмм для различных образцов, содержащих примеси и имеющих различные структурные модификации, представлены на рис. 10. Для $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ при концентрации допантов $x, y \leq 0.1$ и конечной температуре отжига 940°C образуется тетрагональная модификация твердого раствора, а при двойном допировании иттрием и вольфрамом – в смеси с кубической модификацией твердого раствора на основе оксида висмута.

Уменьшение температуры до 850°C для составов $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{7+\delta}$ привело к образованию псевдокубической

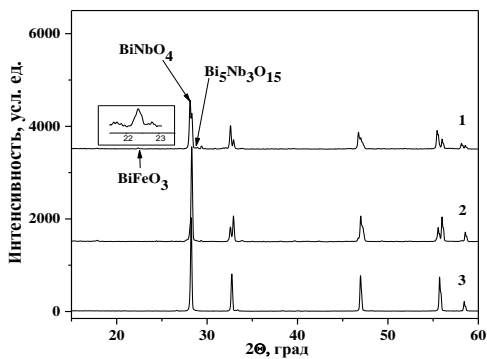


Рисунок 10 – Дифрактограммы твердых растворов: 1 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$, 2 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$ – тетрагональная; 3 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$ – кубическая

Таблица 3 – Параметры элементарной ячейки твердых растворов

Состав	Параметры элементарной ячейки		
	940 °С		850 °С
	$a \pm 0.003$, Å	$c \pm 0.002$, Å	$a \pm 0.003$, Å
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{7+\delta}$	3.842	5.510	-
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	5.465	-	-
$\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	5.463	-	5.457
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$	3.845	5.491	5.477
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$			5.461
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$			5.465
$\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$			5.462
$\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$			5.463

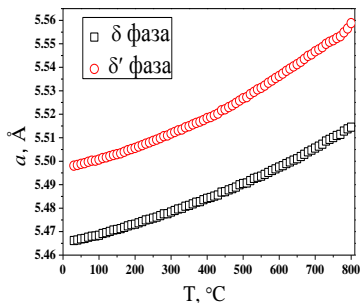


Рисунок 11 – Температурные зависимости параметров элементарных ячеек сосуществующих δ и δ' фаз

модификации Bi_3NbO_7 . Твердые растворы $\text{Bi}_{6.95(6.9)}\text{Y}_{0.05(0.1)}\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Zr}$) и $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$ в пределах области гомогенности также кристаллизуются в псевдокубической структуре.

Параметры элементарных ячеек на примере некоторых составов приведены в таблице 3. Для большинства систем с ростом концентрации допанта образуются две псевдокубические фазы (обозначенные как δ - и δ' - фаза) с близкими параметрами элементарной ячейки и различным содержанием допантов, что подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями.

Согласно результатам высокотемпературного РФА, КТР сосуществующих фаз близки, а единственным отличием является область 700-800 °С, в которой для δ' - фазы наблюдается аномалия параметров элементарной ячейки, связанная с началом ее распада (рис. 11).

Размер частиц порошков ниобатов висмута, определенный методом лазерной дифракции, составляет 10-20 мкм, плотность спекания брикетов – 85-90%.

Общая электропроводность ниобатов висмута исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 800 – 300 °С в режиме охлаждения. Форма импедансных диаграмм для всех составов имеет простой и аналогичный вид из одной или двух полуокружностей.

Форма зависимости меняется с температурой. Типичные годографы импеданса однофазных образцов при 450 °С приведены на рис. 12.

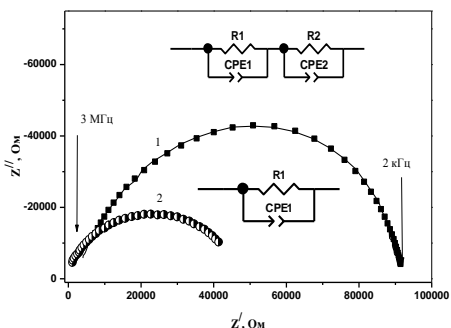


Рисунок 12 – Импедансные диаграммы: 1 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$, 2 – $\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{7-\delta}$

можно выделить зернограничную составляющую, разделения общей проводимости на объемную и зернограничную компоненты в целом не проводили.

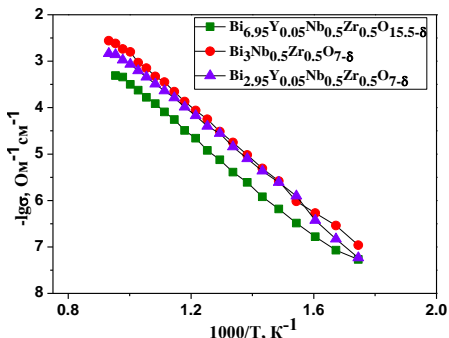


Рисунок 13 – Температурные зависимости электропроводности ниобатов висмута разного состава при одинаковой концентрации допанта

Таблица 4 – Электрофизические характеристики ниобатов висмута

Состав	$E_{\text{акт}}$, эВ		σ , $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 600 °С
	$T > 450$ °С	$T < 450$ °С	
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{7+\delta}$	0.98		2.3×10^{-5}
$\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_{7+\delta}$	1.19		8.5×10^{-6}
$\text{Bi}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	1.13		4.7×10^{-6}
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$	0.89		9.8×10^{-5}
$\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$	1.21	0.91	3.4×10^{-5}
$\text{Bi}_{2.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$	0.98	0.94	2.9×10^{-5}
$\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{15.5-\delta}$	1.12	1.05	3.5×10^{-6}

Зависимости при 450 °С описываются эквивалентными схемами, состоящими из последовательно соединенных сопротивлений R_1 или R_1+R_2 , к которым параллельно присоединены элементы CPE1 или CPE1+CPE2. Исходя из величин CPE1-T и CPE2-T, равных 10^{-12} и 10^{-10} Ф, соответственно, высокочастотный полукруг годографа отвечает объемной проводимости образца, а низкочастотный – описывает блокирующий эффект границ зерен [8]. Общую проводимость поликристаллического образца рассчитывали, исходя из значения R_1 или суммы R_1+R_2 . Из-за узкого температурного интервала, в котором

Температурные зависимости общей электропроводности исследованных составов в основном имеют прямолинейный вид, типичный для Bi_3NbO_7 с кубической структурой (пример на рис. 13). Смена наклона вблизи 450 °С для ряда составов может обусловлена уменьшением вклада электронной проводимости или температурной зависимостью распределения кислорода по позициям 8с и 32f кристаллической структуры. Электрофизические характеристики некоторых составов приведены в таблице 4.

Для всех серий замещенных ниобатов висмута введение иттрия в подрешетку висмута и двойное замещение в целом не приводит к повышению проводящих свойств материала, а смена

типа допанта в подрешетке ниобия не оказывает существенного влияния на величину общей электропроводности (все значения находятся в пределах одного порядка). При соотношении $\text{Bi:Nb}=3:1$ общая проводимость твердых растворов при одинаковой концентрации допантов немного выше.

Среди всех однофазных составов максимальные величины проводимости наблюдаются у образцов с допантами железом и цирконием, что связано с образованием дополнительных кислородных вакансий при замене атома с большей степенью окисления на атом с меньшей степенью окисления. Наибольшей проводимостью в сериях обладают образцы с высокой концентрацией δ' - фазы, являющейся твердым раствором на основе высокопроводящей δ - модификации оксида висмута.

Химическая совместимость и проводящие характеристики материалов на основе ниобатов висмута и манганитов лантана при совместном использовании

Для выявления возможного взаимодействия материалов электролита и электродов проведены термические отжиги их смесей. Для этого порошки электродных материалов были перемешаны с материалами электролитов в соотношении 1:1 и прокалены при температуре 300-800 °С с шагом 50-100 °С и выдержкой при каждой температуре от 8 до 24 часов. Результаты исследования представлены в таблице 5. Допированный стронцием или висмутом манганит лантана химически инертен по отношению к материалам электролитов до 700-800 °С.

Таблица 5 – Продукты химического взаимодействия

Система	T, °С	Продукты взаимодействия
$\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{MnO}_{3+\delta}$ $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	800	MnWO_4 , La_3NbO_7 , LaNbO_4
$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3+\delta}$ $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	600	$\text{Bi}_{24}(\text{Bi}_{1.04}\text{Fe}_{0.84})\text{O}_{40}$
$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3+\delta}$ $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7+\delta}$	800	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$
$\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3+\delta}$ $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$	800	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{15.5-\delta}$	700	$\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.36}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{15.5-\delta}$	700	$\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.36}$

Для оценки электрохимического поведения ячеек с участием ниобатов висмута и замещенных манганитов лантана методом импедансной спектроскопии исследована электропроводность композитных составов, представляющих собой смесь материала электрода и электролита в соотношении 1:1, и ячеек, составленных из ниобатов висмута как электролитов и манганитов лантана (или композитного состава) как электродов.

Импедансные диаграммы композитных составов (рис. 14) имеют вид относительно симметричного, либо искаженного полукруга. Эквивалентные схемы (рис. 14), описывающие данные диаграммы, аналогичны таковым для ниобатов висмута. Величины

CPE1-T и CPE2-T имеют значения в интервале от 10^{-11} до 10^{-9} Ф и могут быть отнесены к сопротивлению границ зерен и совместному существованию двух фаз. Проводимость композитных составов ниже, чем для замещенных манганитов лантана, зависимость

проводимости от температуры в координатах Аррениуса имеет линейный вид, а ее энергия активации меняется от ~ 0.05 эВ до $0.27-0.37$ эВ. Однако она выше, чем для ниобатов висмута (рис. 15), и разница между значениями увеличивается с понижением температуры.

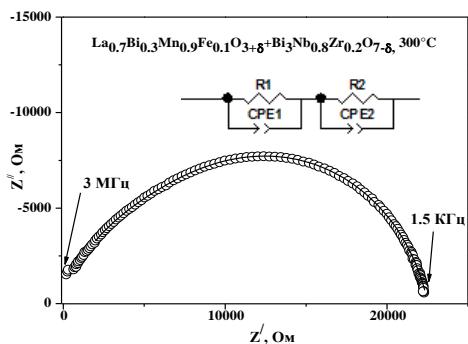


Рисунок 14 – Импедансная диаграмма при 300 °С для композитного состава на основе смеси $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ (в соотношении 1:1)

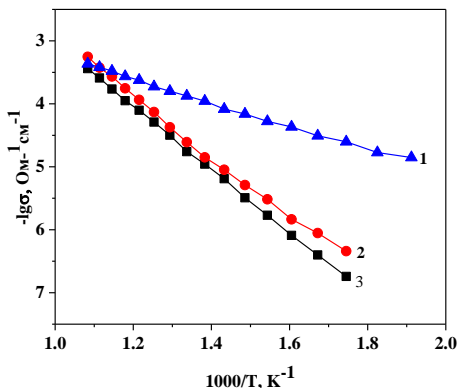


Рисунок 15 – Температурные зависимости общей электропроводности:

- 1 – $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3+\delta} + \text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$;
 2 – $\text{Bi}_{6.95}\text{Y}_{0.05}\text{Nb}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{15.5-\delta}$; 3 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$

Зависимость проводимости от температуры линейна, а величина наклона температурной зависимости уменьшается. Для изучения проводимости систем с ниобатами висмута как электролитами и замещенных манганитов лантана или композитов в качестве электродов были использованы два варианта ячеек: электродное покрытие наносилось на брикет ниобата висмута в виде суспензии композита (манганита), и отжигалось при 800 °С (тип I); электрод использовали в виде брикета, отожженного при 1200 °С (тип II). Годографы, полученные для ячеек с манганитами, по форме идентичны годографам, полученным с платиновыми электродами, и описываются теми же эквивалентными схемами. Для ячеек с нанесенными в виде суспензии электродами (тип I) наблюдается уменьшение радиуса полуокружностей и сдвиг годографа в высокочастотную область по сравнению с ячейками с платиновыми электродами. Для ячейки типа II происходит увеличение радиуса полуокружности, связанное с увеличением вклада контактного сопротивления в общее сопротивление ячейки.

Общая сравнительная характеристика проводимости ячеек с разными типами электродов и проводимости индивидуального композита приведена на рис. 16. Все графики имеют близкий наклон с температурным коэффициентом, в пределах $0.95-1.1$ эВ, кроме зависимости для композита с наклоном 0.49 эВ, что обусловлено существенным вкладом электронной составляющей в общую проводимость композитов. В целом общей тенденцией является увеличение общей проводимости ячеек с электродами из замещенных манганитов лантана или композитных составов по сравнению с ячейками с платиновыми электродами, причем нанесение электродов в виде суспензии с последующим отжигом чаще дает выигрыш по величине проводимости ячейки.

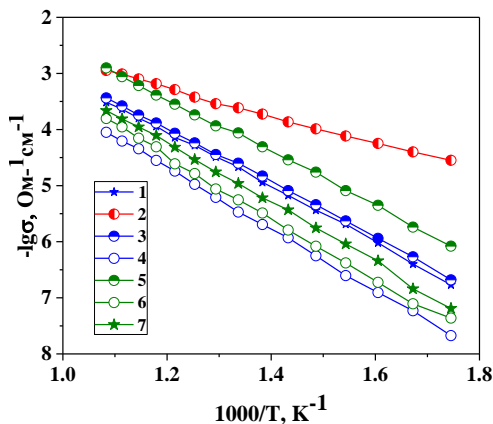


Рисунок 16 – Температурные зависимости электропроводности ячеек:
 1 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$ (тип I);
 2 – композит $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{3+\delta}$ + $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{7-\delta}$;
 3 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$ + $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{7-\delta}$ (тип II);
 4 – $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{7-\delta}$ и Pt;
 5 – $\text{Bi}_7\text{Nb}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{15,5-\delta}$ и $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$ + $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{7-\delta}$ (тип II);
 6 – $\text{Bi}_7\text{Nb}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{15,5-\delta}$ и Pt;
 7 – $\text{Bi}_7\text{Nb}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{15,5-\delta}$ и $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ + $\text{Bi}_7\text{Nb}_{1,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{15,5-\delta}$ (тип I)

Таким образом, результаты, полученные для электрохимических ячеек с участием ниобатов висмута и замещенных манганитов лантана, находятся в русле общей тенденции улучшения работы подобных ячеек для других исследованных в литературе составов, возможно, в первую очередь за счет более эффективного транспорта ионов кислорода. Для дальнейшего исследования следует рекомендовать электрохимические ячейки, составленные из замещенных железом или цирконием однофазных ниобатов висмута и композитных электродов, составленных из замещенного висмутом манганита лантана с концентрацией висмута $x=0.1-0.3$ и замещенного цирконием ниобата висмута как показавших более высокие результаты.

Выводы

1. Установлены последовательность фазообразования и общие принципы синтеза твердых растворов общего состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($M=\text{Fe}, \text{Ni}$) и $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ при использовании различных методов синтеза: твердофазного, цитратно-нитратного, с использованием механоактивации. Определены условия образования однофазных продуктов для серий $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}(\text{Ni})_y\text{O}_{3+\delta}$, показана невозможность замещения висмутом кобальтита лантана.

2. Получены серии твердых растворов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($M=\text{Fe}, \text{Ni}$), определен их фазовый и элементный состав, области существования, которые в среднем ограничены концентрациями допантов $(x,y)\leq 0.3$. Формирование твердых растворов с ромбоэдрической (пр. гр. $R-3c$) и ромбической структурой (пр. гр. $Pnma$) происходит в зависимости от состава соединения. В области температур 210-370 °C наблюдается сосуществование обоих структурных типов.

3. Получены серии твердых растворов на основе ниобатов висмута с общими формулами $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ ($M=\text{Fe}, \text{Zr}, \text{W}$) и $\text{Bi}_{7-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15,5-\delta}$ ($M=\text{Zr}, \text{Fe}$), обладающие кубической структурой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с ограниченной областью гомогенности при концентрации допантов в среднем с $y\leq 0.2$. За пределами области гомогенности с ростом концентрации допанта образуются две псевдокубические фазы с близкими параметрами элементарной ячейки и различным содержанием допантов.

4. Для образцов висмут-замещенных манганитов лантана с ромбоэдрической структурой показано наличие химического расширения элементарной ячейки при

$T > 650$ °С. В области температур 210-370 °С совместно присутствуют ромбическая и ромбоэдрическая модификации соединений. Величина избыточной кислородной стехиометрии замещенных манганитов лантана при комнатной температуре составляет $\delta = 0.15$ для $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3+\delta}$, $\delta = 0.1$ для $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ (ромбоэдрическая структура); $\delta = 0.03$ для $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ (ромбическая структура). Две псевдокубические (δ и δ') модификации замещенных ниобатов висмута показывают идентичное поведение при изменении температуры, коэффициенты термического расширения обеих фаз близки. В области 700-800 °С для δ' - фазы начинается ее распад.

5. Определена пористость, коэффициент термического расширения спеченных керамических образцов замещенных манганитов лантана и ниобатов висмута, исследован состав, морфология поверхности и объема брикетов. Спеченная керамика манганитов является пористой с зёрнами различных форм и размеров, гомогенным составом во всем объеме образца, $\text{KTP} = 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что совпадает с КТР электролитов с пористостью порядка 90% на основе ниобатов висмута.

6. Измерена общая электропроводность керамических образцов твердых растворов $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{7-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{15.5-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3+\delta}$ в зависимости от температуры и состава методом импедансной спектроскопии или на постоянном токе. Выявлены характер и особенности импедансных спектров, построены температурные и концентрационные зависимости электропроводности исследуемых материалов.

7. Оценка химической совместимости порошков манганитов лантана и ниобатов висмута путем последовательных отжигов показала, что данные материалы не взаимодействуют между собой до 700 °С.

8. Установлена взаимосвязь состава и структурных особенностей с электропроводящими характеристиками материалов. При соотношении $\text{Bi}:\text{Nb}=3:1$ общая проводимость замещенных ниобатов при одинаковой концентрации допантов выше, а максимальные величины проводимости наблюдаются у образцов с допантами железом и цирконием. Проводимость замещенных манганитов лантана снижается при росте содержания допанта. Проводимость ячейек, составленных из исследуемых материалов и нанесением электрода в виде покрытия, несколько выше, чем для ячейек с ниобатами висмута и платиновыми электродами. Для дальнейшего исследования следует рекомендовать электрохимические ячейки, составленные из замещенных железом или цирконием однофазных ниобатов висмута и композитных электродов из замещенного висмутом манганита лантана и замещенного цирконием ниобата висмута как показавших более высокие результаты.

Цитируемая литература:

1. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.
2. Miyoshi, Sh. In situ XRD study on oxygen-excess LaMnO_3 / Sh. Miyoshi, A. Kaimai, H. Matsumoto [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 175. – P. 383-386.
3. Tong, W. Probability of double exchange between Mn and Fe in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ / W. Tong, B. Zhang, Sh. Tan [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – V. 70. – P. 014422.
4. Petrov, A. N. Crystal and defect structure of the mixed oxides $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3\pm y}$ ($0 \leq z \leq 0.4$) / A. N. Petrov, A. Yu. Zuev, I. L. Tikchonova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 129. – № 1-4. – P. 179-188.

5. Hervieu, M. Defect structure of $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ / M. Hervieu, R. Mahesh, N. Rangavittal [et al.] // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1995. – V. 32. – P. 79-94.

6. Corker, D. L. A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / D. L. Corker, A.M. Glazer, R.W. Whatmore [et al.] // J. Phys: Condens Matter. – 1998. – V. 10. – P. 6251-6269.

7. Li, R. Influence of Bi^{3+} doping on electronic transport properties of $\text{La}_{0.5-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites / R. Li, Z. Qu, J. Fang // Physica B. – 2011. – V. 406 – P.1312-1316.

8. Irvine, J. T. S. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy / J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West // Advance Materials. – 1990. –V. 2. –№ 3. – P. 132-138.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих основных публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Каймиева, О. С. Структурные и транспортные характеристики замещенных ниобатов висмута / О. С. Каймиева, О. А.Тарасова, А. Н. Шатохина [и др.] // Электрохимия. – 2013. –Т. 49. – № 7. – С. 732-737. (0.37 п. л. / 0.06 п. л.)

2. Буянова, Е. С. Получение, строение и проводимость замещенного ниобата висмута $\text{Bi}_7\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$ / Е. С. Буянова, С. А. Петрова, З. А. Михайловская [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1009-1017. (0.56 п. л. / 0.13 п. л.)

3. Kaymieva, O. S. Crystal structure and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ / O. S. Kaymieva, M. V. Morozova, E. S. Buyanova [et al.] // ECS Transactions. – 2015. – V. 68. – № 1. – P. 977-985. (0.56 п. л. / 0.1 п. л.)

4. Каймиева, О. С. Получение, структура и характеристики твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M=Fe, Ni, Cu) / О. С. Каймиева, В. В. Данилова, М. В. Морозова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – №2. – С. 135-139. (0.31 п. л. / 0.05 п. л.)

5. Буянова, Е. С. Структура и свойства твердых растворов на основе ниобата висмута Bi_3NbO_7 / Е. С. Буянова, О. С. Каймиева, А. Н. Шатохина [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 4. – С. 491-497. (0.44 п. л. / 0.08 п. л.)

Другие публикации:

6. Каймиева, О. С. Синтез и исследование структуры $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – Т. 2. – № 1. – С. 60-65.

7. Буянова, Е. С. Кристаллическая структура и проводимость висмут-содержащих сложных оксидов / Е. С. Буянова, Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова [и др.] // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – Т. 2. – № 4. – С. 316-325.

8. Каймиева, О. С. Синтез, структура и свойства твердых растворов на основе ниобата висмута Bi_3NbO_7 / О. С. Каймиева, А. Н. Шатохина, Е. С. Буянова [и др.] // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012». – Сборник тезисов докладов. – Екатеринбург, 2012. – С. 86.

9. Каймиева, О. С. Синтез, структура и электропроводность $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{3-x}\text{Y}_x\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ / О. С. Каймиева, А. Н. Шатохина, Е. С. Буянова [и др.] // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы химической науки и образования». – Сборник материалов. – Чебоксары, 2012. – С. 92-93.

10. Тарасова, О. А. Структурные и транспортные характеристики замещенных ниобатов висмута / О. А. Тарасова, О. С. Каймиева, А. Н. Шатохина [и др.] // 11 Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». – Труды совещания. – Черноголовка, 2012. – С. 301.

11. Каймиева, О. С. Получение и свойства $\text{La}_{1-x}\text{A}_x[\text{Co}(\text{Mn})]_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ (A=Sr, Bi; B=Fe) / О. С. Каймиева, Ю. А. Барыкина, А. А. Першина [и др.] // VIII Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» – Материалы докладов – Сыктывкар, 2013 – С. 30-31.

12. Каймиева, О. С. Синтез, структура и свойства твердых растворов на основе ниобата висмута $\text{Bi}_7\text{Nb}_2\text{O}_{15.5}$ / О. С. Каймиева, Ю. В. Емельянова, А. Н. Шатохина [и др.] // 12 Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» – Труды совещания – Черноголовка, 2014 – С. 157.

13. Каймиева, О. С. Получение и физико-химические свойства электродных материалов на основе перовскитоподобных сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x[\text{Co}(\text{Mn})]_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$, где A = Sr, Bi; B= Fe / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Ю. А. Барыкина [и др.] // II Всероссийская школа-семинар для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» – Труды семинара – Екатеринбург, 2012 – С. 112-118.

14. Morozova, M. V. Synthesis and Properties of Bi- substituted Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{BO}_{3-\delta}$ (B = Co, Mn, Fe) / M. V. Morozova, Z. A. Mikhailovskaya, O. S. Kaymieva [et al.] // 19th International Conference on Solid State Ionics – Program of the conference, Kyoto, Japan – Japan, 2013 – P. Thu – E – 022.

15. Каймиева, О. С. Синтез и исследование структуры $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова // Конференция «Химия в федеральных университетах» – Материалы конференции – Екатеринбург, 2013 – С. 77-79.

16. Каймиева, О. С. Получение и свойства $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова // 6-ой международный симпозиум «Химия и химическое образование» – Труды симпозиума – Владивосток, 2014 – С. 89-90.

17. Каймиева, О. С. Синтез и физико-химические характеристики $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ / О. С. Каймиева, А. А. Чистякова // 52-ая Международная научная студенческая конференция «МНСК-2014» – Материалы конференции – Новосибирск, 2014 – С. 125.

18. Каймиева, О. С. Синтез, структура и физико-химические свойства $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова // IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: исследования, инновации, технологии» – Тезисы докладов – Омск, 2014 – С. 316-317.

19. Каймиева, О. С. Получение и физико-химические характеристики висмутсодержащих манганитов лантана / О. С. Каймиева, А. А. Чистякова, М. В. Морозова [и др.] // 10 Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» – Тезисы докладов – Черноголовка, 2014 – С. 72.

20. Каймиева, О. С. Исследование твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова // 9-ый семинар СО РАН УРО РАН «Термодинамика и материаловедение» – Тезисы докладов – Новосибирск, 2014 – С. 157.

21. Kaymieva, O. S. Bismuth doped lanthanum manganite: synthesis and properties / O. S. Kaymieva, M. V. Morozova, E. S. Buyanova [et al.] // 11th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport – Meeting Abstracts, Gdańsk-Sobieszewo, Poland, 2014 – Poland, 2014 – P. 79.

22. Каймиева, О. С. Синтез висмут- и никельсодержащих манганитов лантана / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова [и др.] // Международной научной конференции

«Полифункциональные химические материалы и технологии» – Материалы конференции – Томск, 2015 – С. 101-102.

23. Каймиева, О. С. Перовскитоподобные висмутсодержащие соединения $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ / О. С. Каймиева, М. В. Морозова, Е. С. Буянова // Всероссийская научная конференция с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» – Материалы конференции – Улан-Удэ, 2015 – С. 69-70.

24. Kaimieva, O. Crystal Structure and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ / O. Kaimieva, M. Morozova, E. Buyanova [et al.] // ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV – Meeting Abstracts, Glasgow, Scotland, 2015 – Scotland, 2015 – Abstract 76.

25. Каймиева, О. С. Исследование перовскитоподобных висмутсодержащих твердых растворов на основе манганита лантана / О. С. Каймиева, В. В. Данилова, М. В. Морозова [и др.] // II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» – Тезисы докладов – Новосибирск, 2015 – С. 153.