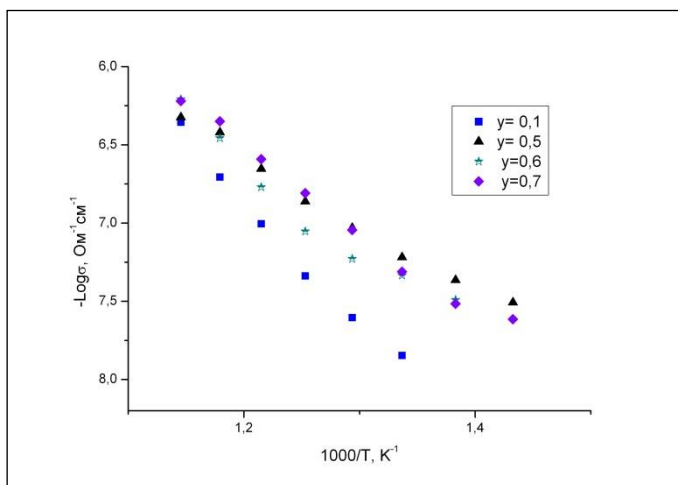




Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{9\pm\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60026 и гранта Президента РФ МК-7979.2016.3.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

Пьянкова Д.В., Михайловская З.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Молибдаты висмута и твердые растворы на их основе, имеющие высокие проводящие, каталитические и оптические характеристики, и обладающие оригинальной структурой, представляют собой объекты, интересные как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Одними из таких объектов являются составы на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Для серии $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12\pm\delta}$ замещение кальцием не было изучено в достаточно широком интервале концентраций допанта, несмотря на подходящие кристаллографические характеристики кальция ($r(\text{Ca}^{2+})=1.12\text{\AA}$, КЧ=8) для введения в подрешетку висмута ($r(\text{Bi}^{3+})=1.17\text{\AA}$, КЧ=8). В серии на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ интерес представляет замещение той или иной подрешетки ионами кальция или кобальта соответственно.

Целью настоящей работы является изучение влияния условий синтеза (температура, скорость охлаждения) на кристаллическую структуру твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ ($x=0.1, 0.5$), $\text{Bi}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{9\pm\delta}$ ($y=0.2, 0.3$) и $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12\pm\delta}$ ($x=0.1-1$), нахождение взаимосвязи между структурой и свойствами.

В качестве исходных реагентов для синтеза были выбраны оксиды и карбонаты металлов: Bi_2O_3 (ос.ч.), MoO_3 (ос.ч.), Co_3O_4 (ос.ч.), CaCO_3 (ч.д.а). Синтез был проведен по стандартной керамической технологии в температурном интервале от 773 К до 873 К с шагом 50 К в три стадии. Между стадиями проводили помол порошков в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Отжиг порошков проходил в виде спрессованных брикетов. Часть образцов была получена с помощью закаливания с конечной температуры синтеза на комнатную температуру, часть - медленным охлаждением в печи. Аттестация полученных образцов проведена методом РФА, расчет кристаллографических параметров осуществлен с использованием программ Match, Celref (таблица 1). Было выяснено, что процедура закаливания не приводит к изменению структуры соединений. Образцы состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12\pm\delta}$ с содержанием кальция в пределах от 0.1 до 0.6 имеют моноклинную структуру (Пр.гр. P/C). Для состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_3\text{O}_{12\pm\delta}$ выполнено исследование спеченных брикетов методом сканирующей электронной микроскопии. Найдено, что образец представляет собой плотно спеченную гомогенную керамику состава, соответствующего заданной формуле.

Объемная плотность спеченных образцов определена методом гидростатического взвешивания и составляет больше 90% от теоретического значения.

Параметры элементарной ячейки $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12\pm\delta}$

x	$a \pm 0.002 \text{ \AA}$	$b \pm 0.002 \text{ \AA}$	$c \pm 0.002 \text{ \AA}$	$\beta \pm 0.02^\circ$	$V \pm 0.3, \text{ \AA}^3$
0.1	7.717	11.521	11.973	115.35	962.0
0.2	7.714	11.511	11.975	115.31	961.3
0.3	7.715	11.510	11.974	115.39	960.5
0.4	7.713	11.510	11.974	115.37	960.4
0.5	7.712	11.506	11.974	115.40	959.9
0.6	7.714	11.504	11.972	115.40	959.8

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60026 и гранта Президента РФ МК-7979.2016.3.