

Описан предполагаемый механизм термического разложения основного и среднего ацетатов висмута на воздухе и в инертной атмосфере. Методом термического анализа установлена стадийность реакции и ее конечные продукты. Промежуточные продукты охарактеризованы РФА, определены условия их получения.

1. Harwig H. A., Gerards A. G. Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of bismuth sesquioxide// J. Solid State Chem. 1987. Т.26. с.256-274.

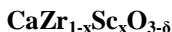
2. Волоснина Л.М., Исмаатов Х.Р. Гидрометаллургический способ получения оксида висмута // Цветные металлы. 1983. №10. с.32-34.

3. Писаревский А.П., Мартыненко Л.И., Дзюбенко Н.Г. Карбоксилаты, алкоксиды и β -дикетонаты висмута и сурьмы// Журн. коорд. химия. 1994. Т.20. №5. с.324-349.

4. Kallal K., Coin C., Dunach E. Bismuth(III) carboxylates as catalyst in the oxidative cleavage of epoxides and α -hydroxy ketones// New. J. Chem. 1997. Т.21. №4. с.495-502.

5. Nakai K. Inhibition of iron corrosion in sulfuric acid of elevated temperatures by bismuth compounds// Corrosion. 1997. Т.53. №9. с.679-687.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА ОКСИДОВ



*Дягилев М.В., Ананьев М.В.⁽¹⁾, Поротникова Н.М.⁽¹⁾, Плаксин С.В.⁽¹⁾,
Курумчин Э.Х.⁽¹⁾*

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

⁽¹⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 22

Смешанные оксиды со структурой перовскита на основе цирконата кальция являются перспективными протон-проводящими электролитами для использования в топливных ячейках, водородных сенсорах и других электрохимических устройствах.

Кристаллическая структура недопированного цирконата кальция описана в [1]. В литературе работ по анализу структуры допированного цирконата кальция значительно меньше. Тем не менее, замещенный CaZrO_3 представляет большой интерес, так как допирование ионов Zr^{4+} трехвалентными катионами, к которым относится Sc^{3+} , приводит к образованию дефектов в подрешетке кислорода [2, 3]. Существование подобных дефектов обуславливает высокую ионную проводимость в оксидах и практический интерес к данным соединениям.

В данной работе оксиды $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.00, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) синтезировали по керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовали оксид циркония, карбонат кальция и оксид скандия, квалификация реактивов "ос. ч.". Исходные компоненты с учётом потерь при прокаливании перемешивали и перетирали в ступке из диоксида циркония с этиловым спиртом. Предварительный синтез материала проводили ступенчато в воздушной атмосфере при температурах 700°C , 900°C и 1100°C с изотермическими выдержками в течение 3, 5 и 7 часов, соответственно. После предварительного синтеза полученный порошок перетирали и прессовали в форме таблеток без связующего вещества, а затем проводили окончательный отжиг в вакуумной печи при температуре 1600°C с выдержкой 3 часа. После окончательного синтеза проводили окислительный отжиг на воздухе при температуре 1200°C в течение 10 часов.

Определение фазового состава образцов и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучении при комнатной температуре на воздухе. Уточнение параметров структуры исследуемых оксидов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда [4] в программе Rietica.

Согласно полученным данным, граница растворимости скандия для твердых растворов на основе цирконата кальция $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ соответствует $x = 0.07-0.08$. В образцах с содержанием скандия $x = 0.10, 0.15, 0.20$ присутствует вторая фаза CaSc_2O_4 , впервые описанная в [5], доля которой увеличивается с ростом x .

Для твердых растворов $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.01, 0.05$) рассчитаны структурные параметры в пространственной группе $Pcmm$ на основе элементарной ячейки недопированного цирконата кальция, $\text{CaZrO}_{3-\delta}$.

1. Koopmans H.J.A., Van de Velde G.M.H., Gellings P.J. // Acta Cryst. 1983. C39. P. 1323-1325.
2. Davies R.A., Islam M.S., Gale J.D. // Solid State Ionics. 1999. 126. P. 323-335.
3. Tsidilkovski V.I. // Solid State Ionics. 2003. 162-163. P. 47-53.
4. Rietveld H.M. // J. of Applied Crystallography. 1969. 2. P. 65-71.
5. Mueller-Buschbaum H., von Schnering H.G. // Naturwissenschaften. 1964. 51. P. 508-509.