

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_4\text{M}_2\text{O}_9$ (M - Nb, Ta)

Байнов С.В., Подкорытов А.Л.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Развитие современной техники требует постоянного поиска материалов, обладающих комплексом разнообразных свойств. Среди таких объектов выделяется обширный класс сложнооксидных соединений на основе пентаоксида ниобия и тантала. Интерес к данным системам обусловлен возможностью их применения во многих областях техники, где тугоплавкость, механическая и химическая стойкость сочетаются с электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами.

В последнее время повышенный интерес вызывают соединения типа $\text{Me}_4\text{M}_2\text{O}_9$ (Me – Sr, Ba; M – Nb, Ta), обладающие рядом особенностей кристаллического строения и физико-химических свойств [1]. Целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий, режимов синтеза и свойств стронций- и барийсодержащих твердых растворов состава $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_4\text{M}_2\text{O}_9$ (M – Nb, Ta) со структурой перовскита.

В структуре данных фаз выбраны характерные кластеры и рассчитаны координаты атомов в них. Методом X_α – дискретного варьирования [2] проведены расчеты электронной структуры и выявлено:

- смещение электронной плотности от атомов ниобия к кислороду;
- связь в октаэдрах $[\text{NbO}_6]^{7-}$ осуществляется за счет 2s орбиталей кислорода и 4d орбиталей ниобия;
- эффективные заряды атомов ниобия и кислорода равны соответственно 3.44 и -1.77.

Осуществлен твердофазный синтез твердых растворов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_4\text{M}_2\text{O}_9$. Рентгенографически аттестованы все образцы. Однофазными получены образцы $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ составов $0 \leq x \leq 0,6$; $0,9 \leq x \leq 1,0$.

Изучены температурные зависимости общей электропроводности. Показано, что изовалентное замещение стронция на барий не изменяет существенно концентрацию носителей, и поэтому значительного изменения электропроводности не наблюдается. Смешанный характер проводимости, относительная простота получения данных фаз, химическая устойчивость и надежная однофазность не исключает возможности их апобации в качестве электродноактивных материалов.

1. Пантюхина М.И. Сложнооксидные фазы и механизмы их формирования в системах $\text{MeO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{SrO} - \text{MeO} (\text{TiO}_2) - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (Me – Zr, Cd, Ca, Ni). Дис... канд. хим. наук. Екатеринбург, 1996. 190 с.

2. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 260 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$

Фролов Е.И., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.

Самарский государственный технический университет

Изучение многокомпонентных систем из солей щелочных металлов представляет интерес для использования в химической и металлургической промышленности, где применяются солевые смеси в качестве расплавленных электролитов и теплоносителей.

Четырехкомпонентная система $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ исследована с целью поиска эвтектического состава, обладающего минимальной температурой плавления, а также для описания фазовых равновесий. Система исследована методом дифференциального термического анализа (ДТА) в интервале температур 400...900 °С. Скорость охлаждения образцов составляла 12...15 °С/мин, масса навесок - 0,3 г.

Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [1], двухкомпонентные системы, являющиеся граничными элементами четырехкомпонентной системы, исследованы ранее [2]. Трехкомпонентные системы исследованы авторами.

Планирование эксперимента в четырехкомпонентной системе $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [3]. Для экспериментального изучения методом ДТА в системе выбран и исследован политермический разрез AB , расположенный в политермическом сечении abc , находящийся в объеме кристаллизации бромида лития. Из диаграммы состояния политермического разреза AB определено соотношение концентраций компонентов LiVO_3 : Li_2SO_4 в четверной эвтектике. Последовательным изучением политермического разреза, являющимся направлением на проекцию четверной эвтектики и невариантного разреза определены состав и температура плавления четверной эвтектики. Методом количественного ДТА измерена удельная энтальпия плавления четырехкомпонентного эвтектического состава.

Тетраэдр системы $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ представлен четырьмя объемами кристаллизации: фторида, бромида, метаванадата и сульфата лития.

По ионному составу и температуре плавления четверной эвтектики данная смесь может быть использована в качестве расплавленного электролита для химического источника тока.