

Синтез и аттестация низкосимметричных молибдатов висмута $\text{Bi}_{13-x}\text{A}_x\text{Mo}_5\text{V}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ (A-Ba, Mn; B-Fe, W, V, Co)

Аришина К.В.¹

Научный руководитель: Буянова Е.С.², к.х.н., доцент

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет

¹arishina.ksenya@mail.ru; ²elena.buyanova@urfu.ru

Настоящая работа посвящена исследованию кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, содержащих в своей структуре уникальные для твёрдых оксидов колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси *y*, и окруженные кислород-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°C в устойчивую моноклинную модификацию и проявляет себя как перспективный одномерный кислород-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок [1,2]. Матричное соединение и твёрдые растворы на его основе обладают малой пористостью и относительной легкостью выращивания кристаллов.

Целью направленного допирования молибдата висмута является увеличение его общей электропроводности и удаление критического для материала фазового перехода из триклинной полиморфной модификации в моноклинную. Замещение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ в большинстве случаев возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. В процессе исследования синтезированы составы: $\text{Bi}_{12.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.3$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.1$); $\text{Bi}_{12.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{4.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.1$); $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 1$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{4.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$); $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{W}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{4.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$); $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.3$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$); $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y \leq 0.2$, $\Delta y = 0.05$); $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{4.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии отжига (550°C с закалкой и 880°C), фазовый состав контролировали методом РФА. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута. Установлены области гомогенности твердых растворов и области существования полиморфных модификаций. Проведена аттестация структуры полученных сложных оксидов при помощи ИК-спектроскопии. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния. Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX-анализ) показал равномерное распределение допанта. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Отмечены особенности температурных зависимостей электропроводности для различных составов. Выявлены наиболее перспективные по величине электропроводности образцы. Исследована каталитическая активность избранных образцов в реакциях селективного окисления непредельных УВ по двойным и тройным связям.

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

Литература

1. Buttrey D. J., Vogt T., Yarp G. P. A., et al. *Mater. Res. Bull.* **32**, 947-962 (1997).
2. Galy J., Enjalbert R., Rozier P., et al. *Solid State Sci.* **5**, 165-174 (2003).