

Электропроводящие характеристики висмут-замещенных молибдатов кальция

Пьянкова Д.В.¹

Научный руководитель: Михайловская З.А.², к.х.н., н.с.

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет

¹dianapyankova@gmail.com; ²zozoikina@mail.ru

Молибдат кальция – высокотемпературный кислород-ионный проводник. Введение в подрешетку кальция большего по заряду катиона способствует образованию катионных вакансий, что позволяет получать материалы с лучшими электропроводящими характеристиками по сравнению с матрицей.

Объектами данного исследования стали соединения молибдата кальция, допированные висмутом. Введение трехзарядных катионов висмута в подрешетку кальция проводилось в стехиометричном количестве $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ и в дефицитном на 20% $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_{0.8x}\text{MoO}_4$ ($x=0.05, 0.1$). Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии.

Методом РФА было определено, что все образцы являются однофазными, кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр. $I4_1/a$ (88)). Висмут-дефицитные соединения имеют большие параметры кристаллической решетки, чем соответствующие стехиометричные соединения, несмотря на то, что висмут обладает большим кристаллографическим радиусом ($r(\text{Bi}^{3+})=1.17 \text{ \AA}$) по сравнению с кальцием $r(\text{Ca}^{2+})=1.0 \text{ \AA}$ (табл.1). Возможно, это связано с разупорядочением в подрешетке кислорода или искажением металл-кислородных полиэдров вследствие появления дополнительных катионных вакансий.

Висмут-дефицитные образцы проявляют большую электропроводность по сравнению со стехиометрическими, что может быть связано с большей подвижностью кислорода при увеличении объема элементарной ячейки (данная зависимость иллюстрирована на рис.1 для составов $\text{Ca}_{0.925}\text{Bi}_{0.04}\text{MoO}_4$, $\text{Ca}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{MoO}_4$, $\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$, $\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$).

Соединение	a $\pm 0.01, \text{ \AA}$	$c \pm 0.01$ $, \text{ \AA}$	$V \pm 0.1$ $, \text{ \AA}^3$
$\text{Ca}_{0.925}\text{Bi}_{0.04}\text{MoO}_4$	5.28	11.5	323.1
$\text{Ca}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{MoO}_4$	5.22	11.4	312.7
$\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$	5.28	11.5	323.8
$\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$	5.23	11.4	313.7

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки.

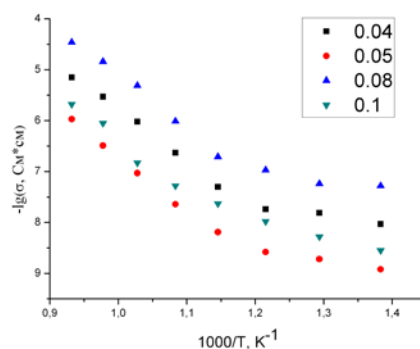


Рисунок 1 – Зависимость электропроводности от температуры.

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