

СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОСИММЕТРИЧНОГО МОЛИБДАТА ВИСМУТА

Аришина К.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С.

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

Работа посвящена исследованию структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Матричное соединение кристаллизуется в триклинной симметрии (Т), переходя при 310 °С в устойчивую моноклинную (М) модификацию. Перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колоннок. Замещение возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута.

В настоящей работе получены соединения состава: $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x\leq 1$, $\Delta x=0.1$); $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y\leq 0.35$, $\Delta y=0.05$); $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y\leq 0.35$, $\Delta y=0.05$); $\text{Bi}_{12.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y\leq 0.3$, $\Delta y=0.1$); $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($x\leq 0.3$, $\Delta x=0.1$); $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{W}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ($y\leq 0.7$, $\Delta y=0.1$). Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в две стадии (550 °С-закалка, 880 °С), фазовый состав контролировали методом РФА. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута. Область гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$ ограничена $x\leq 0.7$ (до $x=0.2$ существует Т-модификация, а с увеличением концентрации допанта - М), $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ однофазны при $x\leq 0.35$ (Т-модификация при $x\leq 0.2$), $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ однофазны при $y\leq 0.3$ (М), $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ при $x\leq 0.3$ (М). Твердые растворы состава $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{W}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ кристаллизуются в М-модификации до концентрации допанта $y\leq 0.5$. Триклинная модификация отвечает пр. гр. P-1, моноклинная модификация - пр. гр. P2/c. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методами растровой электронной микроскопии и лазерного светорассеяния, установлено, что размер частиц порошков лежит в пределах 0.1-20 мкм. Исследована каталитическая активность избранных образцов в реакциях селективного окисления непредельных углеводородов по двойным связям. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ LiMgPO_4

Барыкина Ю.А.^(1,2), Евдокимова А.В.⁽¹⁾

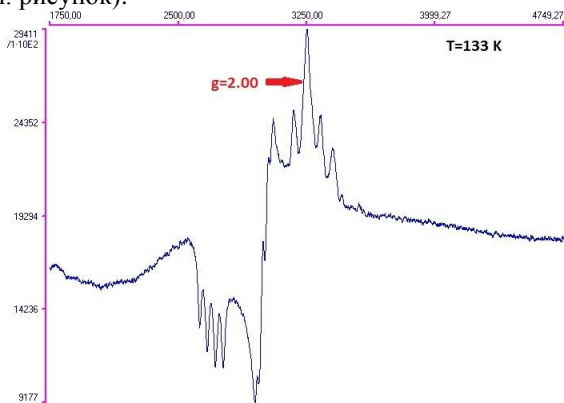
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

LiMgPO_4 является хорошей оптической матрицей, обладающей прозрачностью в широком диапазоне длин волн и высокой термической и химической стабильностью. Обычно в качестве ионов-активаторов используются Sm, Eu и другие РЗ элементы, которые замещают щелочной элемент. Известно, что материалы для дозиметрии характеризуются широкой щелью. При этом в литературе нет данных по поводу оптической щели LiMgPO_4 . Наши исследования выявили противоречие между данными, полученными оптическими и расчетными методами. Высказано предположение о том, что наблюдаемое расхождение объясняется присутствием дефектов, уровни которых локализованы в щели. Для воздействия на вид и количество дефектов проведены отжиги LiMgPO_4 на воздухе и в атмосферах кислорода, и аргона. Из спектров диффузного рассеяния образцов, полученных в различных атмосферах, определены величины щели. С помощью электронного парамагнитного резонанса в LiMgPO_4 обнаружены парамагнитные центры, не характерные для идеального фосфата (см. рисунок).



Спектр ЭПР LiMgPO_4