

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА КАЛЬЦИЯ

Бинарные оксиды с общей формулой ABO_4 , катионы А и В в которых могут быть многовалентными, могут иметь несколько общих типов структуры. Некоторые ABO_4 оксиды, например, молибдаты, вольфраматы и периодаты кристаллизуются в структуре шеелита [1]. Такие материалы обладают важными свойствами и имеют потенциальные технологические возможности в различных областях, включая фотолюминесценцию, применение в микроволновой печи, оптические волокна [2], сцинтилляторные материалы [3], датчики влажности, катализаторы, электроды и электролиты [4]. Возможность замещения в структуре $CaWO_4$ катионов Ca^{2+} и W^{6+} как на изовалентные, так и гетеровалентные катионы, представляет широкую область для исследования данных соединений. Настоящая работа посвящена получению и изучению свойств сложных оксидов на основе вольфрамата кальция, допированных ниобием и лантаном.

Образцы состава $Ca_{1-x}La_xWO_{4+\delta}$ ($x = 0.0 - 0.2$), $CaW_{1-y}Nb_yO_{4-\delta}$ ($y = 0.0 - 0.3$) были синтезированы твердофазным методом с промежуточными перетираниями. В качестве исходных компонентов были использованы следующие соединения: WO_3 , $CaCO_3$, Nb_2O_5 , La_2O_3 . Синтез проводили в интервале температур $500 - 700$ °С для $Ca_{1-x}La_xWO_{4+\delta}$ и $500 - 900$ °С для $CaW_{1-y}Nb_yO_{4-\delta}$ с шагом 50 °С. Контроль фазового состава осуществляли методом РФА. Было установлено, что структура основной фазы во всех соединениях формируется на основе вольфрамата кальция $CaWO_4$, кристаллизующегося в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I41/a$), однако твердый раствор имеется только для образцов с $x = 0.0 - 0.05$, $y = 0.0 - 0.05$. В образцах $Ca_{1-x}La_xWO_{4+\delta}$ с последующим замещением в малой степени дополнительно были обнаружены следующие фазы: $La_{22}W_9O_{60}$, La_2WO_6 , $La_{0.14}WO_3$, $La_2(WO_4)_3$. В других образцах была обнаружена вторая фаза $Ca_2Nb_2O_7$ моноклинной сингонии (пр. гр. $P21$), концентрация которой пропорционально увеличивалась со степенью замещения вольфрама в В – подрешетке. Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов, которые изменяются незначительно в пределах погрешности определения, что

подтверждает вывод об отсутствии твердых растворов в пределах $x = 0.1 - 0.2$ и $y = 0.1 - 0.3$.

Методом импедансной спектроскопии была исследована общая электропроводность образцов, предварительно спеченных в виде брикетов, в диапазоне температур $700 - 300$ °С. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами с использованием автоматизированного импедансметра Z – 3000 фирмы “Elins”. Годографы импеданса имели вид четверти круга или меньше. В связи с этим было параллельно измерено значения сопротивления на омметре LCR – 819 фирмы “GW instek”. По полученным результатам рассчитывали значения и строили температурные зависимости электропроводности. Электропроводность всех образцов при увеличении концентрации допанта почти не изменяется (примеры значений см. в таблице 1).

Таблица 1 – Температурная зависимость общей электропроводности образцов состава $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+\delta}$ и $\text{CaW}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{4-\delta}$.

Образец номинального состава	700 °C	650 °C	600 °C
CaWO_4	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
$\text{CaW}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
$\text{CaW}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{4-\delta}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{WO}_{4+\delta}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{WO}_{4+\delta}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Li, H. The relationship between the thermal expansions and structures of ABO_4 oxides / H. Li, S. Zhou, S. Zhang. *J. Solid State Chem.*, 2007, V. 180, №2, P. 589–595.
- 2 Ahmed, N. Characterisation of tungstate and molybdate crystals ABO_4 (A=Ca, Sr, Zn, Cd; B=W, Mo) for luminescence lifetime cryothermometry / N. Ahmed, H. Kraus, H. J. Kim, et al. // *Materialia.*, 2018, V. 4, P. 287 – 296.
- 3 Spassky, D. Luminescence and energy transfer mechanisms in CaWO_4 single crystals / D. Spassky, V. Mikhailin, M. Nazarov, et al. // *J. Lumin.*, 2012, V. 132, №10, P. 2753–2762.
- 4 Thangadurai, V. Metathetic room temperature preparation and characterization of scheelite – type ABO_4 (A = Ca, Sr, Ba, Pb; B = Mo, W) powders / V. Thangadurai, C. Knittlmayer, W Weppner. // *Mater. Sci. Eng.:B*, 2004, V. 106, №3, P. 228–233.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00921).