УДК 546.33.34.546.65
doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-16-18

Физико-химические основы получения сложных молибдатов, вольфраматов и боратов, перспективных для электроники

Ж. Г. Базарова[1, 2], Ю. Л. Тушинова[1, 2], Б. Г. Базаров[1, 2], В. Г. Гроссман[1] О. Д. Чимитова[1], А. К. Субанаков[1], С. Г. Доржиева[1]
[1]Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
[2]Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Аннотация Построены субсолидусные фазовые диаграммы молибдатных, вольфраматных и боратных систем, получены выявленные в них новые соединения. Подобраны оптимальные условия синтеза в поли- и монокристаллическом виде. Определено строение представителей разных групп. Изучена микроморфология, определены кристаллографические, термические и спектроскопические свойства синтезированных соединений.
Ключевые слова: молибдат, вольфрамат, борат, синтез, структура, диэлектрические свойства.

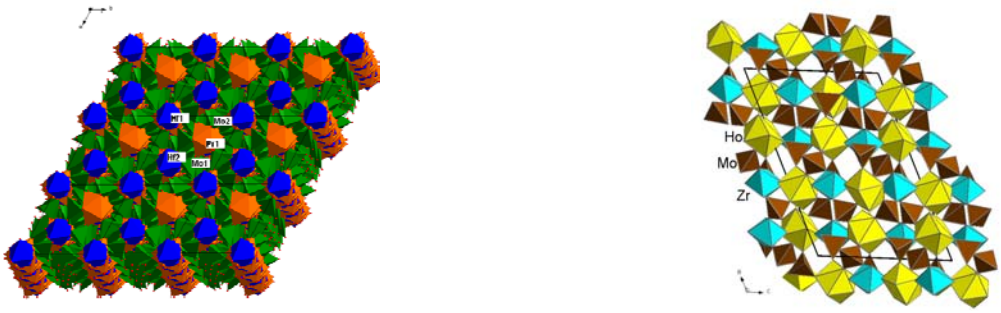
Physical and Chemical Bases of Obtaining Complex Molybdates, Tungstates and Borates, Promising for Electronics

Zh. G. Bazarova[1, 2], Yu. L. Tushinova[1, 2], B. G. Bazarov[1, 2], V. G. Grossman[1], O. D. Chimitova[1], A. K. Subanakov[1], S. G. Dorzhieva[1]
[1]Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, Sakhyanova Str., 6, Ulan-Ude 670047, Russia
[2]Chemical Faculty, Buryat State University, Smolin Str., 24a, Ulan-Ude 670000, Russia

Abstract The subsolidus phase diagrams of molybdate, tungstate and borate systems have been built, new compounds have been identified. The optimal conditions of the synthesis in poly- and monocrystalline forms have been selected. The structure of the representatives of different groups have been determined. The micromorphology has been studied , crystallographic, thermal and spectroscopic properties of the obtained compounds have been defined.
Keywords: molybdate, tungstate, borate, synthesis, structure, dielectric properties.

Поиск и разработка новых функциональных материалов, обладающих ценными свойствами, является одной из актуальных задач современного материаловедения. Важное место среди функциональных материалов занимают сложнооксидные соединения молибдена, вольфрама, бора и др. Они кристаллизуются в различных структурных типах и образуют обширные семейства структурных аналогов, включающих в свои составы одно-двух-(трех)-четырехзарядные катионы в различных кристаллографических позициях.

Исследованы строение и некоторые физические свойства молибдатов с РЗЭ, принадлежащих к обширному и перспективному в плане практического применения семейству соединений. Объекты исследования получены по керамической технологии, общий вид структур представлен на рис. 1 и 2.

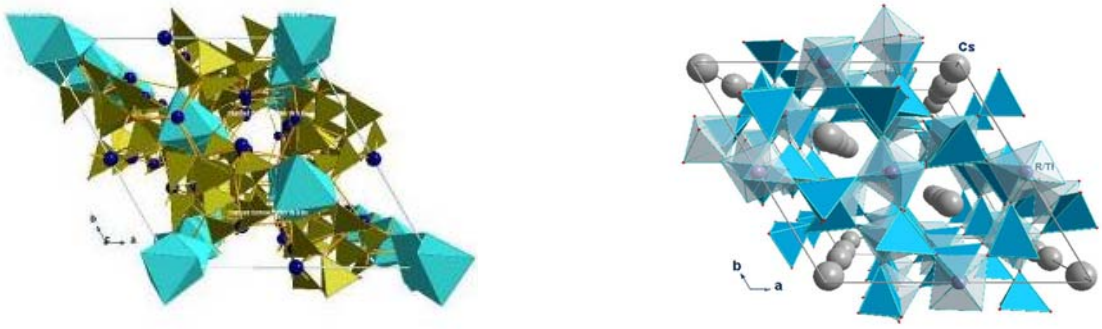


а б

Рис. 1. Проекции кристаллических структур $Pr_2Hf_3(MoO_4)_9$ (а) на плоскость 001 и $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$ (б) на плоскость (010)

Синтезированы новые нецентросимметричные бораты состава $Rb_3LnB_6O_{12}$ (*Ln* = лантаниды). Разработаны оптимальные условия синтеза и установлена однофазность полученных образцов. – Структура бората $Rb_3LnB_6O_{12}$ уточнена по монокристальным данным $K_3YB_6O_{12}$ (тригональная сингония, пространственная группа *R*32) и построена из связанных общими кислородными вершинами LnO_6 - октаэдров и B_5O_{10} групп. Каналы структуры заняты катионами Rb. В структуре B_5O_{10} группы перекрывается Ln_3O_{12} цепочками (рис. 2а).

Получены молибдаты состава $MeRTi_{0.5(}MoO_4)_3$ (*Me* = Cs, Rb; *R* = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, In), образующие изоструктурный ряд. Установлено, что соединения $MeRTi_{0.5(}MoO_4)_3$ (*Me* = Cs, Rb; R = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, In) кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой R $\bar{3}$. Объем элементарной ячейки возрастает с увеличением ионного радиуса R трехвалентного элемента.. С помощью программы Diamond визуализированы их кристаллические структуры, представляющие собой трехмерный смешанный каркас, состоящий из MoO_4 – тетраэдров и $(R,Ti)O_6$ – октаэдров соединяющихся через общие кислородные вершины, и MeO_{12} – полиэдров (рис. 2б).



а б

Рис. 2. Проекции кристаллических структур $Rb_3LnB_6O_{12}$ (а) и $MeRTi_{0.5}(MoO_4)_3$ (б) вдоль оси *c*

Синтезированные многокомпонентные молибдаты и бораты обладают каркасными трехмерными структурами с наличием больших полостей, в которых размещаются катионы Me, что обуславливает условия для ионного транспорта. Подобные структурные типы определяют высокую эффективность их влияния на функциональные свойства получаемых материалов, прежде всего электрофизические, флуоресцентные, люминесцентные и др. Полученные диэлектрические параметры, измеренные на постоянном и переменном токе в режимах нагревания и охлаждения позволяют отнести новые соединения $MeRTi_{0.5}(MoO_4)_3$ (*Me* = Cs, Rb; *R* = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, In) к материалам, перспективным в качестве суперионных проводников с проводимостью 10^{-2} См/см с суперионным фазовым переходом в области 450-550°C. Высокотемпературный сегнетоэластический фазовый переход с пьезоэффектом по данным диэлектрических измерений и синхротронной дифракции наблюдался у соединения $CsCrTi_{0.5}(MoO_4)_3$.

Структурные данные $Rb_3LnB_6O_{12}$ (*Ln* = лантаниды) указывают на отсутствие центра симметрии в структуре, что предполагает их практическое использование в нелинейно-оптических материалах.

Полученные спектроскопические и диэлектрические данные позволяют предложить Ln-Zr-содержащие молибдаты, как перспективные люминесцентные материалы (светодиоды) и твердые электролиты с проводимостью 10^{-3}- 10^{-5} См/см.

Двойные щелочно-редкоземельные молибдаты $RbLn(MoO_4)_2$ (*Ln*- лантаниды) находят применение в качестве лазерных сред благодаря наличию кристаллографических позиций, допускающих эффективное вхождение катионов Ln^{3+}. Нами изучены строение, микроморфология и спектроскопические свойства представителя этого ряда $RbSm(MoO_4)_2$, полученного по керамической технологии. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbcn,* Z = 8) с параметрами элементарной ячейки: *a*=5.0984(2) Å, *b*=18.9742(6) Å, *c*=8.0449(3) Å. Рентгенограмма и общий вид структуры представлены на рисунках 3, 4. Установлено, что структура образована слоями из тетраэдров MoO_4, связанных общими вершинами с квадратными антипризмами SmO_8. Катионы рубидия располагаются в полостях между слоями и координированы шестью атомами кислорода.

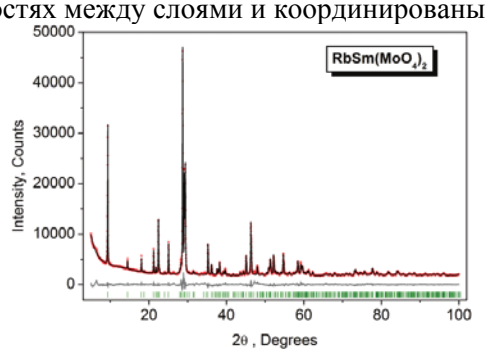


Рис. 3. Экспериментальная, вычисленная, разностная и штрихрентгенограмма β-$RbSm(MoO_4)_2$

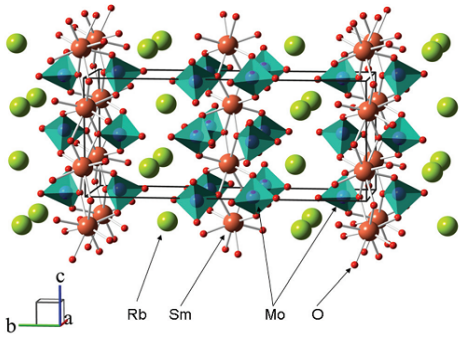


Рис. 4. Кристаллическая структура β-$RbSm(MoO_4)_2$.

Acknowledgment: This study is partly supported by SB RAS under Projects 28.13 and 24.31, and by the PSB RAS Project № 3.9.5b, and RFBR Projects 11-08-00681a and 11-03-00867a.

Сведения об авторах

Базарова Жибзема Гармаевна, д.х.н., проф., г.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru

Тушинова Юнна Лудановна, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: yutushi@mail.ru

Базаров Баир Гармаевич, д.ф.-м.н., в.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: bazbg@rambler.ru

Гроссман Виктория Георгиевна, к.х.н., м.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru

Чимитова Ольга Доржицыреновна, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: chimitova_od@mail.ru

Субанаков Алексей Карпович, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: subanakov@binm.bscnet.ru

Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна, к.х.н., н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, ул. Сахьяновой, 8, 670047, тел. 8(3012)433362, e-mail: sdorzh@binm.bscnet.ru

УДК 691.32
doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-18-21

Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами

Л. А. Урханова, С. Л. Буянтуев, С. А. Лхасаранов, А. Ю. Кузнецова[1]
[1]Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в, e-mail: urkhanova@mail.ru

Аннотация

В статье представлены результаты исследований по модифицированию цементного камня и бетона фуллеренсодержащей добавкой, полученной в качестве сопутствующего продукта при плазменной газификации угля. Определены физико-механические свойства и эксплуатационные свойства бетонов при введении фуллеренсодержащей добавки. Введение фуллеренсодержащей добавки повышает физико-механические и эксплуатационные свойства бетонов за счет ускорения процессов гидратации портландцемента и улучшения микроструктуры цементного камня.

Ключевые слова: портландцемент, электронно-микроскопический анализ, модифицированный бетон, фуллеренсодержащая добавка, температура гидратации, микроструктура, физико-механические свойства

Cement and Concrete Modification with Carbon Nanomaterials

L. A. Urkhanova, S. L. Buyantuev, S. A. Lkhasaranov, A. Yu. Kuznetsova[1]
[1]East Siberia State University of Technology and Management,
670013, Russia, Ulan-Ude, Kluchevskaya Str. 40v, e-mail: urkhanova @mail.ru

Abstract

The article presents the results of the modification of the cement stone and concrete fullerene additive produced as a by-product in the plasma gasification of coal. Physical-mechanical and performance properties of the concrete with fullerene additive have been determined. The introduction of fullerene additive improves the physical and mechanical properties of concrete and its exploitation through accelerating the processes of hydration and improving the microstructure of cement stone.

Keywords: Portland cement, electron microscopic analysis, modified concrete, fullerene additive, temperature of hydration, microstructure, physico-mechanical properties

В качестве модификаторов цементных композитов перспективными считаются углеродные наноструктуры: нанотрубки, фуллерены, астралены, наноалмазы и др. Использование в составе композиции углеродных наноматериалов, приводит к повышению прочностных показателей конечного продукта [1-4], что связано с их комплексным физико-химическим воздействием на стадии образования и твердения цементного вяжущего. Стоит отметить, что дозировки углеродных наноматериалов составляют 10^{-5} – 10^{-2}% от массы вяжущего вещества, и несмотря на их высокую стоимость, не вносят значительного вклада в изменение структуры материальных затрат на производство бетона.