

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.873.273

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОБРАЗЦОВ $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$

© 2020 г. М. М. Асадов^{а, *}, Н. А. Ахмедова^а, С. Р. Мамедова^а, Д. Б. Тагиев^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, 1143 Азербайджан

*e-mail: mirasadov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.12.2019 г.

После доработки 27.01.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Синтезированы образцы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ и исследованы методами ДТА, РФА и термодинамического анализа. Построены политермические разрезы и изотермическое сечение фазовой диаграммы указанной системы. Показано, что политермические сечения $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ неквазибинарные, а $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{VO}_3)_3-\text{YbVO}_3$ квазибинарные. Изотермическое сечение системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ при 25°C характеризуется 15 устойчивыми конодами, делящими систему на 14 треугольников сосуществующих фаз. Синтезированы и изучены физико-химические свойства соединений $6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$ и $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$. Исследованы температурные зависимости проводимости поликристаллических образцов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ на постоянном токе. Определены энергии активации проводимости полупроводниковых образцов. Установлено, что с введением Yb_2O_3 ($x = 0-0.02$) проводимость образцов $(1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ уменьшается, а энергия активации увеличивается от 0.87 до 0.94 эВ.

Ключевые слова: литий-боратные оксиды, оксид иттербия, политермические разрезы, изотермическое сечение, проводимость поликристаллических образцов

DOI: 10.31857/S0044457X20070016

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные многокомпонентные материалы применяются в различных областях, в частности, для изготовления диэлектрических и полупроводниковых материалов, лазеров, солнечных (электрических) накопителей, оптических детекторов и волноводов. Многокомпонентные оксиды, содержащие подвижные ионы лития, находят применение, например, в твердотельных батареях с высокой плотностью заряда [1–5]. С другой стороны, боратные оксиды являются лучшими стеклообразователями [6]. Они имеют высокую химическую стойкость, низкую температуру плавления, высокую прозрачность и термостойкость, хорошо растворяют редкоземельные ионы [7–10]. Результаты изучения процесса стеклообразования в $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ приведены в [7]. Материалы, содержащие Li_2O в качестве модификатора и V_2O_5 в качестве стеклообразователя, проявляют ионную проводимость. С повышением концентрации Li_2O проводимость этих материалов возрастает. При использовании более одного стеклообразователя проводимость увеличивается благодаря полищелочному эффекту [11, 12]. Однако при использовании двух разных мо-

дификаторов проводимость уменьшается из-за полищелочного эффекта [13, 14]. Например, проводимость образцов $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ возрастает с увеличением концентрации модификатора [15].

Введение оксида редкоземельного элемента (РЗЭ) в стеклообразный материал в некоторых случаях улучшает оптические свойства материала. При этом повышаются показатель преломления, оптическая ширина запрещенной зоны и лазерное усиление [16]. С другой стороны, данные по проводимости оксидных материалов, включающих оксиды РЗЭ, указывают на то, что с увеличением концентрации РЗЭ электропроводность образцов уменьшается [17, 18]. В некоторых случаях, наоборот, с добавлением РЗЭ, например Dy_2O_3 , повышается проводимость и снижается температура стеклования стекол $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3$ [19].

Тройные литий-боратные оксиды, например триборат лития (LiB_3O_5), известны как эффективные нелинейные материалы с широким диапазоном прозрачности в ультрафиолетовой области спектра для преобразования лазерного излучения [20]. Анализ изменений в спектре поглощения γ -облученных чистых и легированных Yb и Co образцов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в диапазоне от 200 до 3200 нм

указывает на то, что термолюминесцентные свойства легированных образцов усиливаются [21].

В обзоре [22], посвященном нелинейно-оптическому материалу на основе V_2O_3 (ВВО), систематизированы данные о фазовом равновесии в системе $Li_2O_3-V_2O_3$, структуре (кристаллографических параметрах боратов висмута), полиморфизме, росте монокристаллов и характеристиках ВВО. Рассмотрены основные свойства и области применения ВВО. Показано, что нелинейно-оптический кристалл ВВО имеет множество преимуществ, таких как высокий нелинейный оптический коэффициент, широкий диапазон прозрачности (покрытие видимого и ближнего ИК-диапазона), высокий порог лазерного повреждения, химическая стабильность, негигроскопичность и высокие механические свойства, которые позволяют легко обрабатывать ВВО.

Известны также результаты исследования фазовых взаимодействий компонентов в некоторых квазитройных оксидных системах с участием V_2O_3 [23–29] и $YbVO_3$ [27]. Практический интерес имеет исследование свойств литий-боратных оксидов, легированных Yb_2O_3 . Оксиды аналогичных составов являются нелинейно-оптическими материалами и используются, например, для изготовления твердых электролитов и кислородных датчиков.

Изотермическое сечение системы $Li_2O-V_2O_3-Yb_2O_3$, приведенное в [30], является ошибочным. Указано, что в системе $Li_2O-V_2O_3$ образуются две промежуточные фазы состава $Li_2O : V_2O_3 = 1 : 1$ и $1 : 2$, а в $Yb_2O_3-V_2O_3$ – одно соединение состава $Yb_2O_3 \cdot V_2O_3$. Эти данные [30] не согласуются с приведенными в литературе [8, 20, 31, 32].

Согласно результатам анализа, в системе $Li_2O-V_2O_3$ образуются не две, как указано в [30], а девять промежуточных фаз [8, 20, 31, 32] следующего состава: $Li_2O-V_2O_3 = 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 1 : 2, 2 : 5, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5$ [25, 26]. Из них соединения $1 : 1$ ($LiVO_2$) и $1 : 2$ ($Li_2V_4O_7$) плавятся конгруэнтно при 849 и 917°C соответственно. Литий-бораты состава $3 : 1, 3 : 2, 2 : 5, 1 : 3, 1 : 4$ и $1 : 5$ плавятся инконгруэнтно при 715, 700, 864, 834, 615 и 475°C соответственно. Соединение состава $Li_2O-V_2O_3 = 2 : 1$ существует в диапазоне температур 600–645°C. В системе $Li_2O-V_2O_3$ имеются две эвтектические точки с координатами 53 и 74 мас. % V_2O_3 , 650 и 832°C соответственно. Соединение $Li_4V_{10}O_{17}$ [25, 26] существует в диапазоне 820–864°C.

В работе [33] сообщается об определении кристаллической структуры $Li_6V_4O_9$ и $Li_3V_{11}O_{18}$. Оба бората лития кристаллизуются с моноклинной симметрией, и различие между ними заключается в координации бора. Структура $Li_6V_4O_9$ состоит

из треугольных структурных единиц VO_3 , в то время как структура $Li_3V_{11}O_{18}$ представляет собой трехмерный каркас, построенный из треугольных блоков VO_3 и тетраэдров VO_4 , связанных с вершинами каркаса. Учитывая приведенные выше данные, известная из литературы фазовая диаграмма $Li_2O-V_2O_3$ требует уточнения.

В граничной системе $Yb_2O_3-V_2O_3$ образуется не одно, как указано в [30], а два соединения: $Yb_2O_3 \cdot V_2O_3$ и $Yb_2O_3 \cdot 2V_2O_3$ [8, 27]. $Yb_2O_3 \cdot V_2O_3$ плавится конгруэнтно при 1590°C, а $Yb_2O_3 \cdot 2V_2O_3$ отвечает инконгруэнтный характер плавления. При комнатной температуре $Yb_2O_3 \cdot V_2O_3$ имеет следующие параметры решетки: $a = 6.46, c = 8.74 \text{ \AA}, Z = 6$. При температуре $\geq 1041^\circ\text{C}$ $Yb_2O_3 \cdot V_2O_3$ имеет кристаллическую структуру ватерита ($V-YbVO_3$) со следующими параметрами решетки: $a = 3.732, c = 8.740 \text{ \AA}$. $YbVO_3$ имеет также полиморфное превращение при 850°C (низкотемпературная фаза $L-YbVO_3$).

Физико-химический анализ преимущественно стеклообразных образцов системы $Li_2O-V_2O_3-Yb_2O_3$ проведен в работах [34–36]. Показано, что в этой системе образуются два соединения: $Li_6Yb(VO_3)_3$ и $Li_3Yb_2(VO_3)_3$, однако до сих пор нет данных о получении и изучении поликристаллических образцов этой системы и ее полной фазовой диаграммы.

Упомянутые работы по литий-боратным оксидам, содержащим оксиды РЗЭ, носят выборочный характер. Эти работы не соответствуют современным требованиям и не дают представления о полной фазовой диаграмме указанных оксидных систем. Сведения о фазовой диаграмме многокомпонентных систем позволяют выявить условия и области образования новых соединений, распада фаз, а также модифицировать способы получения материалов. Изучение физико-химических свойств многокомпонентных оксидов важно для понимания их строения, оценки прикладного значения и возможности получения на их основе материалов с заданными свойствами.

Цель настоящей работы – построение политермических разрезов и изотермического сечения фазовой диаграммы системы $Li_2O-V_2O_3-Yb_2O_3$, получение поликристаллов, уточнение характеристик соединений $6Li_2O \cdot Yb_2O_3 \cdot 3V_2O_3$ и $3Li_2O \cdot 2Yb_2O_3 \cdot 3V_2O_3$, а также изучение электрических свойств синтезированных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для получения образцов системы $Li_2O-V_2O_3-Yb_2O_3$ использовали Li_2CO_3 (х. ч.), H_3BO_3 (ос. ч. 12–13) и Yb_2O_3 (99.99%). Образцы заданных составов системы

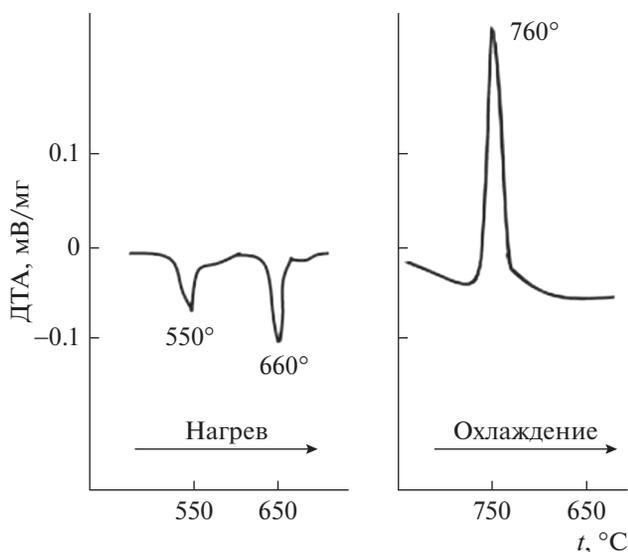


Рис. 1. Термограмма отожженных образцов состава $0.8\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 - 0.2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ синтезировали в платиновых тиглях. Для каждого заданного состава соответствующие количества исходных химических веществ взвешивали, а затем смешивали друг с другом. Полученную смесь переносили в тигель, который помещали в электропечь. Температуру печи постепенно повышали до 980°C , при которой смесь расплавлялась, затем расплав перемешивали и выдерживали при указанной температуре в течение 1 ч. Далее расплав охлаждали до 300°C , в результате получали объемные образцы, которые сразу же переносили в предварительно нагретую электропечь и отжигали при $500-570^\circ\text{C}$ в течение 10 сут. Этого времени было достаточно для гомогенизации образцов и снятия термических напряжений. Таким образом были получены поликристаллические образцы.

Индивидуальность и состав синтезированных фаз поликристаллических образцов контролировали с помощью рентгенофазового (РФА; дифрактометр ДРОН-2, CuK_α -излучение) и дифференциального термического анализа (ДТА; установка Jupiter STA 449 Netzsch). Скорость нагревания и охлаждения образцов массой 20 мг составляла 5 град/мин. Для физических измерений поликристаллические образцы разрезали до требуемых размеров и располагали между двумя серебряными электродами-держателями. Electrodes (контакты) образцов проверяли на омичность. Измерения электрических свойств образцов проводили по импедансной методике измерения проводимости высокоомных материалов [37, 38]. Проводимость измеряли с точностью до 5%.

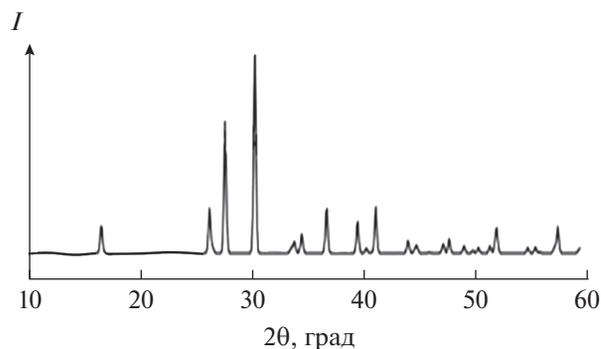


Рис. 2. Рентгенограмма отожженного образца $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА синтезированного поликристаллического образца соединения $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{VO}_3)_3 (6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3)$ показал, что оно имеет моноклинную сингонию с параметрами решетки $a = 7.115 (2)$, $b = 6.578 (2)$, $c = 16.324 (5) \text{ \AA}$, $\beta = 103.40^\circ$, пр. гр. $P21/n$, которые согласуются с данными [34]. Образец состава $\text{Li}_3\text{Yb}_2(\text{VO}_3)_3 (3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3)$ также кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a = 8.6417 (3)$, $b = 13.8425 (3)$, $c = 5.7034 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.40^\circ$, пр. гр. $P21/n$, также соответствующими данным [35, 36].

Результаты ДТА и РФА отожженных образцов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ на основе $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 1 и 2. На кривой нагревания образца $0.8\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 - 0.2\text{Yb}_2\text{O}_3$ эндотермические эффекты при 550 и 660°C соответствуют температурам стеклообразования и кристаллизации. На кривой охлаждения ДТА экзотермический эффект при 760°C отвечает температуре плавления образца. Рентгенограмма образца $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ согласуется с таковой для низкотемпературной модификации LiVO_2 (рис. 2).

Был проведен термодинамический анализ вероятности протекания реакций между индивидуальными оксидными фазами в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$. Стандартные энергии образования Гиббса $\Delta_f G_{298}^0$ и энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ оксидных соединений, существующих в граничных разрезах $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$, брали из справочников [39–42]. Справочные значения термодинамических функций ($\Delta_f G_{298}^0$ и $\Delta_f H_{298}^0$) для одних и тех же составов двойных оксидов в кристаллическом и стеклообразном состоянии близки между собой. В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ способом сравнительного расчета [43, 44] оценены термодинамические функции образования соединений $6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 (C_1)$ и $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 (C_2)$ (табл. 1).

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции исходных оксидов, двойного оксида $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ [39–42] и вычисленных нами квазитройных соединений, образованных в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
	кДж/моль		Дж/(моль К)
Li_2O	598	562	38
V_2O_3	1273	1194	54
Yb_2O_3	1815	1727	133
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	1023	953	51
$6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$	9746	9126	554
$3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$	9767	9170	574

С учетом $\Delta_f G_{298}^0$ для бинарных и тройных соединений (C_1 и C_2) вычислено изменение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta_f G_r^0$) вероятных реакций между боратами лития и соединениями C_1 и C_2 в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$. Прописная в частности, на концентрационном треугольнике $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ рассмотрена взаимная реакция:

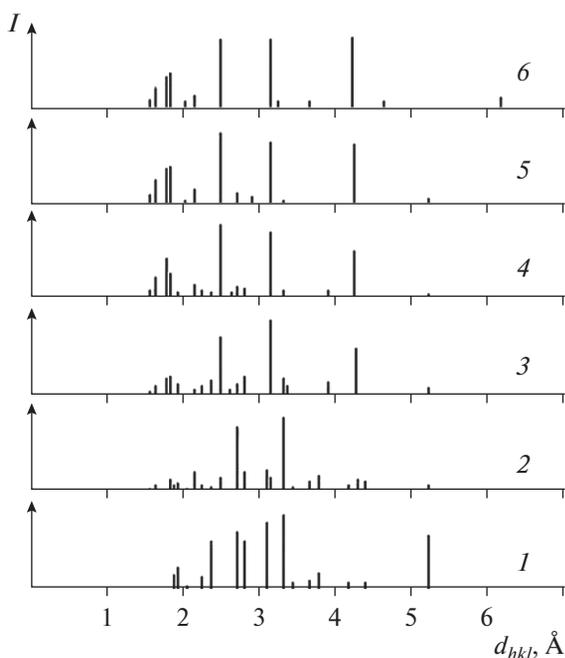


Рис. 3. Штрих-диаграммы рентгенограмм отожженных образцов разреза $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$: 1 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$; 2 – 5, 3 – 15, 4 – 25, 5 – 45 мол. % Yb_2O_3 ; 6 – $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

Вероятность образования устойчивого равновесия фаз по разрезу $C_1-2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ($\Delta_f G_r^0$ (298 K) = -2316 кДж/моль) выше, чем по разрезу $C_2-\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ($\Delta_f G_r^0$ (298 K) = -1727 кДж/моль). Зависимость $\Delta_f G_r^0 = f(T)$ при 25–450°C определена с учетом функции $C_p = f(T)$ для соответствующих оксидов [39–42]. Вероятность устойчивого равновесия в интервале температур 25–450°C сохраняется по разрезу $C_1-2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, что подтверждается данными РФА (рис. 3).

Разрез $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. является неквазибинарным из-за инконгруэнтного характера плавления $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$. Данные РФА образцов указывают на то, что этот разрез стабильный в субсолидусной области. Промежуточных фаз и заметных областей растворимости на основе компонентов не обнаружено. На дифрактограммах образцов, содержащих 5–15 мол. % Yb_2O_3 , присутствуют линии, отвечающие $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$ и интенсивным рефлексам $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ (три линии). С повышением концентрации Yb_2O_3 в образцах (5–45 мол. % Yb_2O_3) наблюдаются все линии $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ (рис. 3).

Разрез $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. По данным РФА и ДТА, $T-x$ -фазовая диаграмма этого разреза характеризуется эвтектическим равновесием, и система является квазибинарной (рис. 4). Координаты эвтектики: ~17 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и 765°C. На основе $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$ образуются твердые растворы (α), протяженность которых составляет ~10 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ при ~800°C. Температура полиморфного перехода фазы со структурой ватерита V-YbVO в низкотемпературную модификацию L-YbVO_3 при 577°C в сплавах $\alpha + \text{L-YbVO}_3$ снижается до 463°C. С понижением температуры до 463°C область твердых растворов сужается до ~5 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Рентгеновские рефлексы на дифрактограммах образцов соответствуют рефлексам твердых растворов на основе $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$ и L-YbVO_3 .

Разрез $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. По данным ДТА и РФА, этот политермический разрез характеризуется сложной $T-x$ -фазовой диаграммой (рис. 5). Разрез $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ неквазибинарный, и его ликвидус состоит из трех кривых первичной кристаллизации фаз $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$ и V-YbVO (модификация со структурой ватерита с температурой фазового перехода 1041°C). В интервале составов от ~30 до 95 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ протекает монотектическая реакция при 930°C. Полиморфный переход фазы со структурой ватерита V-YbVO в низкотемпературную модификацию L-YbVO_3 происходит при 577°C. На кривых ДТА трехфазных образцов $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3 + C_2 + \text{L-YbVO}_3$ (30–100 мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$) термический эф-

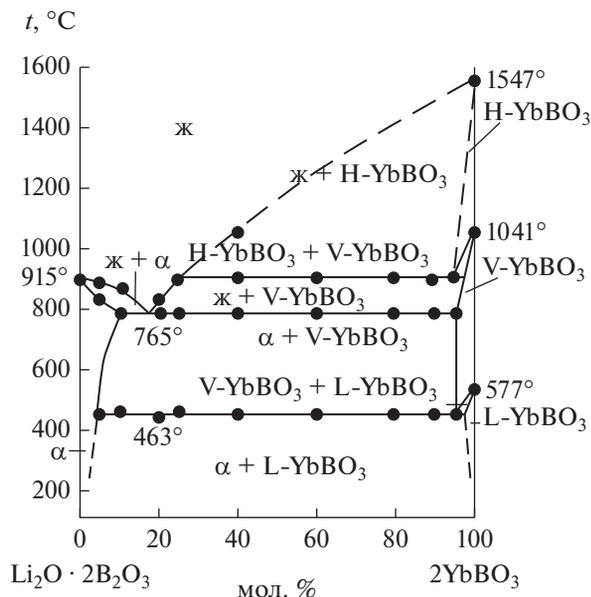


Рис. 4. T - x -фазовая диаграмма разреза $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

фект, связанный с фазовым переходом L-YbBO_3 , не обнаруживается.

Разрез $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ – YbBO_3 . На рис. 6 приведена T - x -фазовая диаграмма квазибинарного разреза $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ – YbBO_3 . На основе исходного соединения $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$, плавящегося конгруэнтно при 750°C , растворимость не обнаружена. При взаимодействии $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ (C_1) с YbBO_3 образуется соединение $\text{Li}_3\text{Yb}_2(\text{BO}_3)_3$ (C_2), которое плавится инконгруэнтно при 723°C .

С учетом данных ДТА, РФА и термодинамического анализа построено изотермическое сечение системы Li_2O – B_2O_3 – Yb_2O_3 в субсолидусной области. Для характеристики системы Li_2O – B_2O_3 использовали составы 3 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 1 : 2, 2 : 5, 1 : 3. При 25°C фазовые равновесия в системе Li_2O – B_2O_3 – Yb_2O_3 характеризуются 15 конодами, которые делят систему Li_2O – B_2O_3 – Yb_2O_3 на 14 треугольников сосуществующих фаз (рис. 7).

Температурные зависимости проводимости (σ_{dc}) образцов Li_2O – B_2O_3 – Yb_2O_3 исследовали на постоянном токе. Для образцов системы Li_2O – B_2O_3 с увеличением концентрации B_2O_3 проводимость уменьшается. При 25°C проводимость соединения $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ составляет $\sim 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, тогда как для $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ее значение уменьшается до $\sim 6 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Проводимость образцов системы Li_2O – B_2O_3 – Yb_2O_3 экспоненциально растет с увеличением температуры, что свидетельствует о полупровод-

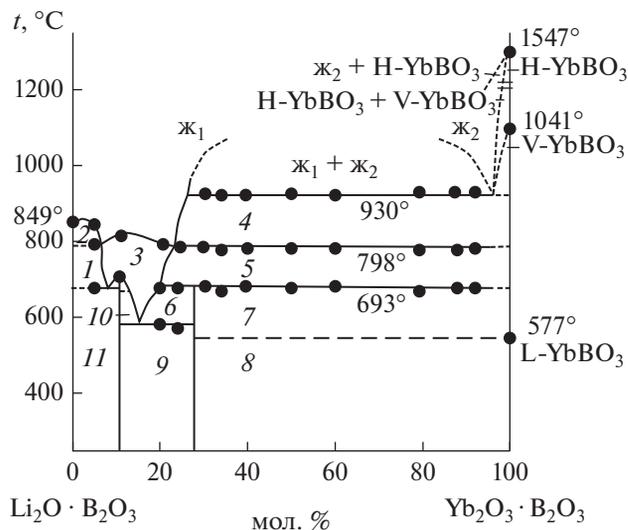


Рис. 5. Политермический разрез $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. 1 – $\text{ж}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{ж}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{ж}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 4 – $\text{ж}_1 + \text{V-YbBO}_3$; 5 – $\text{ж}_1 + \text{V-YbBO}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 6 – $\text{ж}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_2$; 7 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_2 + \text{V-YbBO}_3$; 8 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_2 + \text{L-YbBO}_3$; 9 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_2 + \text{C}_1$; 10 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_2 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 11 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

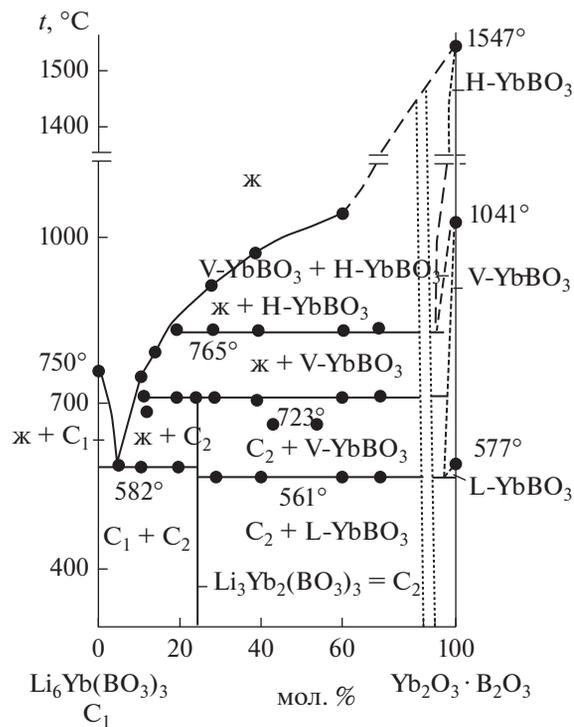


Рис. 6. Фазовая диаграмма разреза $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ – YbBO_3 .

никовом характере проводимости (рис. 8–10). Функция $\sigma_{\text{dc}} = f(T)$ соответствует соотношению:

$$\sigma_{\text{dc}} = \sigma_0 \exp(-E_t/kT), \quad (2)$$

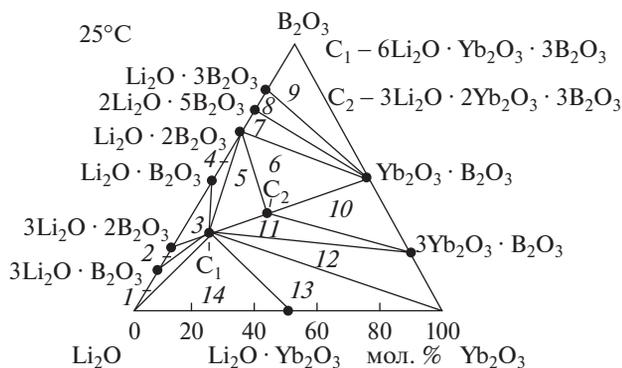


Рис. 7. Изотермическое сечение системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ при 25°C . 1 – $\text{Li}_2\text{O} + 3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_1$; 2 – $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_1 + 3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 3 – $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 4 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 5 – $\text{C}_2 + \text{C}_1 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 6 – $\text{S}_2 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{L-YbBO}_3$; 7 – $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{L-YbBO}_3$; 8 – $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{L-YbBO}_3$; 9 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{L-YbBO}_3$; 10 – $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_2 + \text{L-YbBO}_3$; 11 – $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_2 + \text{C}_1$; 12 – $3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}_1 + \text{Yb}_2\text{O}_3$; 13 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{C}_1 + \text{Yb}_2\text{O}_3$; 14 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{C}_1 + \text{Li}_2\text{O}$.

где σ_0 – постоянная для данного образца, k – постоянная Больцмана, E_a – энергия активации проводимости. Для изученных полупроводниковых образцов значение σ_0 лежит в пределах 10^3 – $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Зависимость $\sigma_{dc}(10^3/T)$ позволила определить энергию активации проводимости образцов, значения которой приведены в табл. 2. Установлено, что в образцах $(1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с введением Yb_2O_3 ($x = 0-0.02$) проводимость уменьшается, а энергия активации увеличивается от 0.87 до 0.94 эВ (рис. 9, табл. 2).

Зависимость проводимости соединений LiYbO_2 и $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ от температуры носит экспоненциальный характер (рис. 10). При высоких температурах ($\sim 620-650 \text{ K}$) экспоненциальные участки сменялись резким скачком проводимости, что свидетельствует, по-видимому, об ионной проводимости в этих соединениях.

Таблица 2. Энергия активации поликристаллических образцов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$

Соединение	Энергия активации проводимости, эВ
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	0.94
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	0.83
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$	0.56
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	0.94
LiYbO_2	0.80
$\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$	0.31

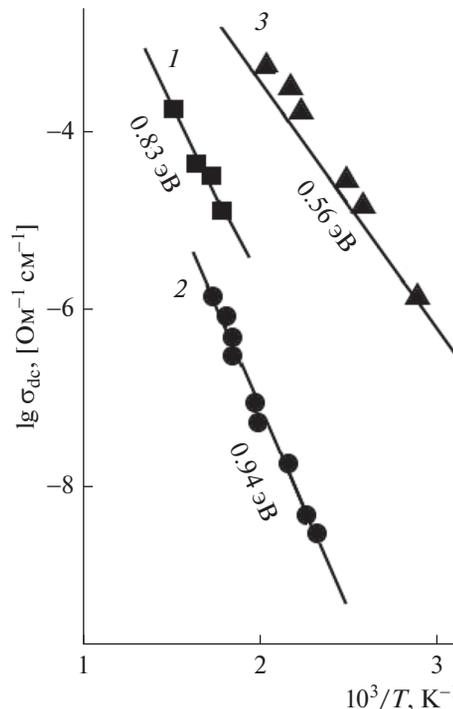


Рис. 8. Зависимости проводимости поликристаллических образцов от температуры в координатах Аррениуса: 1 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные ДТА и РФА, а также термодинамический анализ позволили получить взаимодополняющее описание фазовых равновесий системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$. Построенные фазовые диаграммы политермических разрезов ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3-\text{YbBO}_3$) и изотермическое сечение $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ представляют новую информацию для контролируемого синтеза оксидных материалов и соединений $6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Соединения $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Li}_3\text{Yb}_2(\text{BO}_3)_3$ плавятся соответственно конгруэнтно при 750°C и инконгруэнтно при 723°C . $T-x$ -диаграмма разреза $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3-\text{YbBO}_3$ характеризуется перитектической реакцией при 723°C с образованием соединения $\text{Li}_3\text{Yb}_2(\text{BO}_3)_3$.

Проводимость на постоянном токе изученных поликристаллических образцов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ растет с увеличением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. В образцах $(1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с введением Yb_2O_3 ($x = 0-0.02$) проводимость уменьшается, а энергия активации увеличивается от 0.87 до 0.94 эВ. В соединениях LiYbO_2 и $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ при высоких температурах

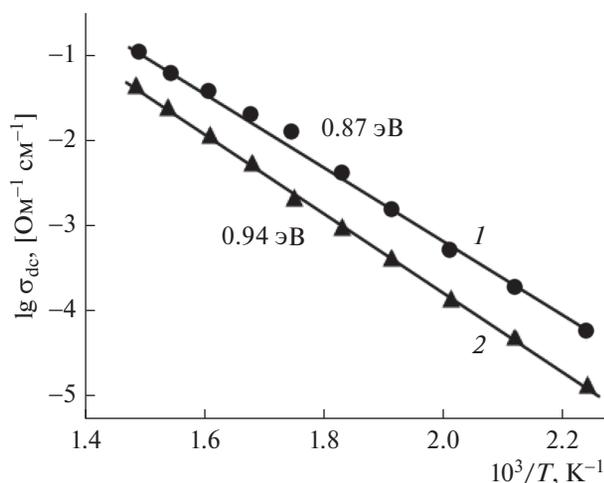


Рис. 9. Зависимость проводимости поликристаллических образцов от температуры в координатах Аррениуса: 1 – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, 2 – $0.98\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 - 0.02\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

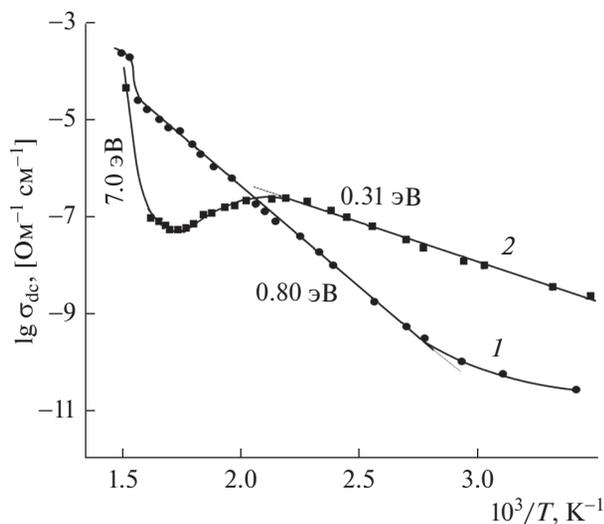


Рис. 10. Зависимость проводимости соединений от температуры в координатах Аррениуса: 1 – LiYbO_2 , 2 – $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$.

(~620–650 К) экспоненциальные зависимости сменяются скачком проводимости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке SOCAR (проект № 12LR–AMEA. 2018), Фонда развития науки при Президенте Республики Азербайджан (гранты № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13 и EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/05/1-M-07).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 829. <https://doi.org/10.1134/S003602361907012X>
2. Pye L.D., Fréchette V.D., Kreidl N.J. (Eds.). Borate glasses: Structure, Properties and Application. N.Y.: Plenum Press, 1978. 637 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3357-9>
3. Berkemeier F., Shoar Abouzari M., Schmitz G. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 113110. <https://doi.org/10.1063/1.2713138>
4. Korthauer R. (Ed.). Lithium-Ion Batteries. Basics and Applications. Springer-Verlag, Germany, 2018. 415 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9>
5. Knauth P. // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 911. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.022>
6. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / Пер. с нем. Виноградовой Г.З. и др. М.: Мир, 1986. 558 с.
7. Asadov M.M., Mammadov A.N., Tagiev D.B. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2015. V. 1765. P. 115. <https://doi.org/10.1557/opl.2015.816>
8. Maltsev V.T., Kutolin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1979. V. 24. № 1. P. 12. [Мальцев В.Т., Кутолин С.А. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 1. С. 12.]
9. Zargarova M.I., Akhmedova N.A., Kuli-zade E.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. V. 40. P. 1389. [Заргарова М.И., Ахмедова Н.А., Кули-заде Э.С. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 8. С. 1389.]
10. Sycheva G.A., Polyakova I.G. // Glass Phys. Chem. 2015. V. 41. № 6. P. 590. <https://doi.org/10.1134/S1087659615060152>
11. Rodrigues A.C.M., Keding R., Russel C. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 273. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00143-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00143-5)
12. Christian J.C., Mauger A., Zaghbi A.V.K. // Lithium Batteries. Sci. Technol. Springer Int. Publ., 2016. 619 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19108-9>
13. Rao N.S., Bale S., Purnima M. et al. // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. № 12–13. P. 1785. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.02.023>
14. Abbas L., Bih L., Nadiri A. et al. // J. Mol. Struct. 2008. V. 876. № 1–3. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.06.018>
15. Veeranna Gowda V.C., Anavekar R.V. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1393. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.002>
16. Ramteke D.D., Swart H.C., Gedam R.S. // J. Rare Earths. 2017. V. 35. № 5. P. 480. <https://doi.org/10.1016/j.jr.2017.07.002>
17. Ali A.A., Shaaban M.H. // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 2148. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.09.016>
18. Rao L.S., Reddy M.S., Reddy M.R. et al. // J. Alloys. Compd. 2008. V. 464. № 1. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.016>
19. Barde R.V., Nemade K.R., Waghuley S.A. // J. Asian Ceram. Soc. 2015. V. 3. № 1. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.jasc.2014.11.006>

20. *Chen C., Wu Y., Jiang A. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1989. V. 6. № 4. P. 616.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.000616>
21. *Podgorsk D., Kaczmarek S.M., Drozdowski W. et al.* // Acta Physica Polonica A. 2005. V. 107. № 3. P. 507.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.107.507>
22. *Egorysheva A.V., Skorikov V.M.* // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 13. P. 1461. [*Егорышева А.В., Скориков В.М.* // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 13. С. 1461.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168509130020>
23. *Kargin Yu.F., Ivicheva S.N., Shvorneva L.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 8. P. 1297. [*Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Шворнева Л.И.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1391.]
<https://doi.org/10.1134/S003602360808024X>
24. *Egorysheva A.V., Volodin V.D., Milenov T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 11. P. 1810. [*Егорышева А.В., Володин В.Д., Миленов Т.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 55. № 11. С. 1921.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023610110185>
25. *Kargin M.F., Egorysheva A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 12. P. 2038. [*Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2038.]
26. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1 / Отв. ред. Галахов Ф.Я. Л.: Наука, 1985. 284 с.
27. *Asadov M.M., Akhmedova N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1617. [*Асадов М.М., Ахмедова Н.А.* // Журн. неорган. химии. 2018. V. 63. № 12. С. 1602.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120021>
28. *Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 11. P. 1811. [*Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1891.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023609110187>
29. *Kargin Y.F., Egorysheva A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 47. № 12. P. 1874. [*Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 522.]
30. *Gamidova Sh.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 1. P. 141. [*Гамидова Ш.А.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 1. С. 142.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023609010240>
31. *Sastry B.S.R., Hummel F.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1959. V. 42. P. 218.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13496.x>
32. *Bazarova Zh.G., Nepomnyashchikh A.I., Kozlov A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 12. P. 1971. [*Базарова Ж.Г., Непомнящих А.И., Козлов А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 12. С. 2088.]
<https://doi.org/10.1134/S003602360712025X>
33. *Rousse G., Baptiste B., Lelong G.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 6034.
<https://doi.org/10.1021/ic500331u>
34. *Abdullaev G.K., Mamedov K.S.* // Sov. Phys. Crystall. 1977. V. 22. P. 389. [*Абдуллаев Г.К., Мамедов Х.С.* // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 2. С. 389.]
35. *Akhmedova N.A., Guseinova S.A., Mustafaev N.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1992. V. 37. № 6. P. 1378. [*Ахмедова Н.А., Гусейнова Ш.А., Мустафаев Н.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 6. С. 1378.]
36. *Zargarova M.I., Ahmedova N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 5. P. 818. [*Заргарова М.И., Ахмедова Н.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 5. С. 818.]
37. *Macdonald J.R., Johnson W.B.* // Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications / Eds. Barsoukov E., Macdonald J.R. John Wiley & Sons, 2005. P. 1–26.
38. *Мустафаева С.Н.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74.
39. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ АН СССР, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 535 с.
40. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. База данных. <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>
41. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* // Металлургическая термохимия. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
42. *Barin I., Platzki G.* // Thermochem. Data Pure Substances. Third ed. N.Y.: Weinheim. VCH, 1995. 1900 p.
43. *Asadov M.M., Akhmedova N.A.* // Int. J. Thermophys. 2014. V. 35. P. 1749.
<https://doi.org/10.1007/s10765-014-1673-6>
44. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Aliev O.M. et al.* // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 385. P. 175.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.385.175>