

УДК 546.654:546.77

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

 $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$ (M – Nb, Ta)© 2002 г. З. С. Хадашева*, Н. У. Венсковский*, М. Г. Сафроненко*, А. В. Мосунов**,
Е. Д. Политова**, С. Ю. Стефанович**

*Российский университет дружбы народов, Москва

**Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 18.02.2002 г.

Синтезированы твердые растворы $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$ (M – Nb, Ta, $0 \leq x \leq 0.2$), образованные в результате гетеровалентных замещений молибдена в новом ионно-кислородном проводнике $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Исследованы физико-химические и электрофизические свойства композиций. Методом генерации второй гармоники установлено их нецентросимметричное кристаллическое строение и выявлен фазовый переход между двумя различными состояниями, отвечающими низко- и высокотемпературной фазам $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Для M – Nb, Ta температура фазового перехода в состояние с высокой ионной проводимостью понижается с ростом x в $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$. Показано возрастание проводимости керамических образцов $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$ по сравнению с исходным молибдатом лантана при 800°C в случае содержания в них 5 мас. % ниобия.

ВВЕДЕНИЕ

Анионные проводники, обладающие высокой проводимостью по кислороду, являются объектами интенсивных исследований. Они имеют широкие перспективы применения в качестве кислородселективных мембранных материалов в твердофазных топливных элементах, кислородных насосах, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и т.д. [1–3].

До настоящего времени высокая ионно-кислородная подвижность наблюдалась у представителей лишь небольшого числа структурных семейств, среди которых наиболее известны флюорит, перовскит и их производные. В этих оксидах движение кислорода происходит по вакансиям, и проводимость прямо зависит от концентрации вакансий. Поскольку высокая проводимость по ионам кислорода обычно реализуется выше 700–800°C, актуальной задачей является снижение рабочей температуры. Достигнуть этой цели можно либо усовершенствованием уже существующих материалов, либо поиском новых ионных проводников.

Недавно обнаружена высокая ионная проводимость у молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [4, 5]. $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ имеет две модификации: низкотемпературную α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и кубическую высокотемпературную β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ с параметром элементарной ячейки $a = 7.155 \text{ \AA}$ [6]. Согласно [4], структура высокотемпературной модификации β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является производной от структуры β - SnWO_4 [7] и характеризуется наличием молибден-кислородных тетраэдров. Строение β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ отвечает пр. гр. $P2_13$. Структурное превращение α – β имеет

место вблизи 580°C. Детальное строение молибдата лантана в низкотемпературной фазе не известно, но предположительно отвечает моноклинной или триклинной сингонии.

Переход из α -формы в кубическую β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -форму сопровождается скачкообразным увеличением проводимости на ~2 порядка. При 800°C ионно-кислородная проводимость по порядку величины соответствует проводимости стабилизированного оксида циркония – наиболее широко используемого кислородного электролита [5].

В [8] показано, что в β -молибдате лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ некоторые из анионных позиций заселены на 50% и менее. При этом некоторые расстояния между этими позициями меньше, чем минимально возможное расстояние между атомами кислорода (~2.5 Å). Следовательно, одна из двух близких позиций пуста, что позволяет ионам кислорода легко перемещаться между позициями. Такие перемещения и определяют структурный механизм ионно-кислородной проводимости в молибдате лантана.

Получение молибдатов лантана описано в [9–12]. Результаты исследований и их интерпретация часто противоречивы. В системе La_2O_3 – MoO_3 надежно установлено существование соединений с соотношением $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3 = 1 : 1$; $1 : 2$; $1 : 3$; $1 : 4$; $1 : 6$; $2 : 1$; $3 : 1$; $9 : 4$. Образование молибдатов протекает в несколько стадий: сначала образуются $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ (550°C), затем $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ (600–650°C) и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ (650–1000°C). При 1200°C в системе обнаружено соединение состава $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$. Однофазные соединения мо-

Таблица 1. Элементный состав керамики $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$, определенный методом микрорентгеноспектрального анализа

Образец, размер анализируемой площади	La	Mo	Nb	Ta
$x = 0$				
Участок на сросшихся зернах	1.96	2.02		
Светлое зерно 1×1 мкм (примесная фаза)	1.035	1.42		
$x = 0$				
Участок площадью 600×450 мкм	2.087	1.96		
Темное зерно 7×7 мкм	1.838	2.08		
Заряженный кристалл (примесная фаза La_2MoO_6)	2.909	1.53		
M – Nb, $x = 0.15$				
Темное зерно 3×3 мкм	1.94	1.73	0.35	
Темное зерно 6×6 мкм	2.07	1.74	0.23	
Светлое зерно 3×3 мкм	1.83	1.93	0.16	
M – Ta, $x = 0.15$				
Темное зерно 10×7 мкм	1.96	2.01		0.021
Белое зерно 15×15 мкм	1.88	1.56		0.52
Светлое зерно 4×4 мкм	1.97	1.84		0.15

либдатов лантана указанных составов получали из смесей со стехиометрическим соотношением исходных оксидов.

В смеси состава 1 : 2 взаимодействие простых оксидов La_2O_3 и MoO_3 начинается при 440–490°C. При 500–550°C в качестве продуктов реакции присутствует $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и La_2O_3 . При повышении температуры до 600°C начинается взаимодействие $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с La_2O_3 с образованием $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, которое полностью заканчивается при 650°C. Дальнейшее повышение температуры до 1000°C не приводит к каким-либо изменениям в структуре $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [13].

Целью данной работы является синтез, исследование диэлектрических и проводящих свойств керамики молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и композиций на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$ (M – Nb, Ta; $0 \leq x \leq 0.2$) получали твердофазным синтезом стехиометрических смесей оксидов. В качестве исходных веществ использовали оксиды: La_2O_3 (с содержанием основного вещества не менее 99.9%), MoO_3 (“ч.д.а.”), Nb_2O_5 (“ос.ч.”), Ta_2O_5 (“ос.ч.”). Для удаления влаги исходные вещества предварительно прокаливали при 500°C. Во избежание потерь триоксида молибдена отжиг начинали при 450°C и вели в несколько стадий при промежуточном перетирании. Конечная температура термообработки керамики достигала 900°C.

Полученные фазы идентифицировали методами РФА (ДРОН-3М, CuK_α -излучение) и электронной микроскопии (JEOL-35CF).

Структурные фазовые переходы, диэлектрические и транспортные свойства керамики изучали методами генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения и диэлектрической спектроскопии на переменном токе в интервале температур 20–900°C на частотах 1кГц–1МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА исследованных соединений совпадают с литературными данными. Образцы, синтезированные в режиме $t_1 = 450^\circ\text{C}$ (20 ч), $t_2 = 650^\circ\text{C}$ (18 ч), $t_3 = 900^\circ\text{C}$ (11 ч), практически однофазны. В молибдатах, полученных в другом режиме ($t_1 = 500^\circ\text{C}$), обнаружено небольшое количество примесной фазы La_2MoO_6 , что связано с потерей оксида молибдена MoO_3 . Данные РФА согласуются с изучением состава отдельных зерен методом локального микрорентгеноспектрального анализа. Элементный состав керамики $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$ приведен в табл. 1.

Результаты измерений методом диэлектрической спектроскопии подтверждают литературные данные о структурном фазовом переходе. Фазовый переход (при 560°C) сопровождается резким повышением проводимости. Температуры аномалий диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (рис. 1) совпадают с температурой происходящих в них фазовых переходов. Для керамики чистого молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ проводимость при 800°C на ча-

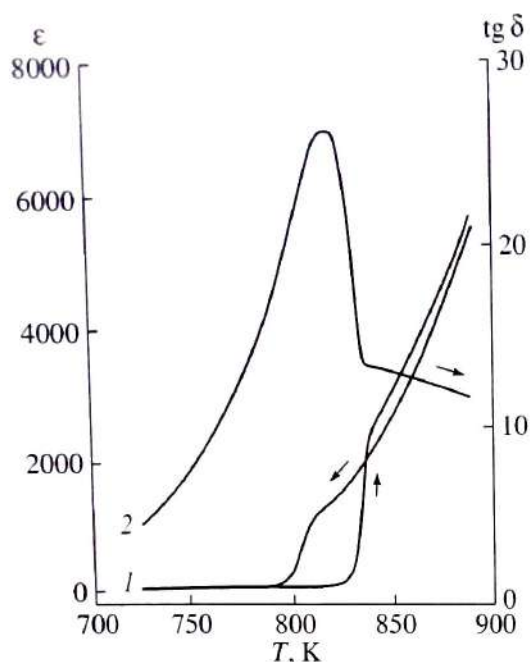


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, измеренные на частоте 1 МГц.

стоте измерительного поля $f = 1$ кГц достигает 7×10^{-2} См/см, что превышает данные работ [4, 5] (6×10^{-2} См/см), но ниже данных [8] (8×10^{-2} См/см). Причем, нужно отметить, что для недостаточно плотного образца $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ с примесью La_2MoO_6 и значение проводимости на порядок ниже (8×10^{-3} См/см). Проводимость Nb- и Ta-замещенных композиций в большинстве случаев того же порядка, что и у чистого молибдата лантана. Лишь у образца $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9(\text{Nb})$ (5 мас. % Nb) проводимость выше температуры фазового перехода, измеренная на частоте 1 кГц, больше, чем у $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (табл. 2).

В отличие от данных [8], где во всех модифицированных молибдатах на температурных зависимостях электропроводности не наблюдалось аномалий, связанных со структурными фазовыми переходами, на рис. 2 такие аномалии отчетливо видны. Это указывает на наличие фазового перехода в твердых растворах примерно при той же или несколько более низкой температуре, что и в стехиометрическом молибдате лантана. Вид аномалий диэлектрической проницаемости в твердых растворах соответствует виду фазовых переходов I рода, о чем свидетельствует гистерезис температуры перехода в режимах нагревания и охлаждения (рис. 3).

Наличие сигнала ГВГ лазерного излучения (рис. 4) свидетельствует о нецентросимметричном строении молибдата лантана и исследованных твердых растворов на его основе. При повышении

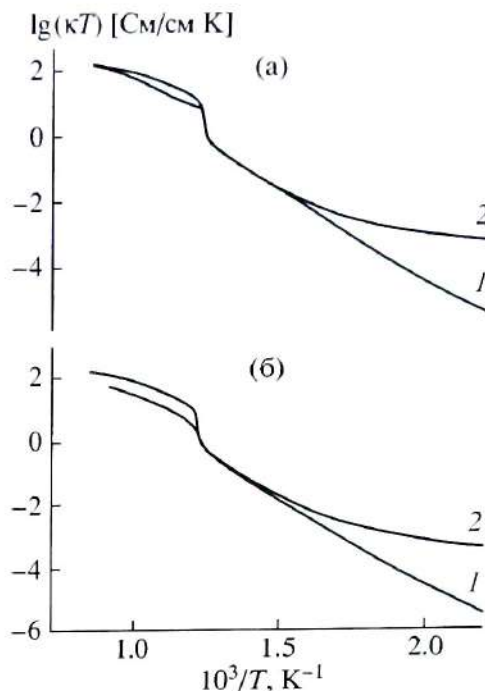


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности керамики $\text{La}_2(\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})_2\text{O}_9$ (а) и $\text{La}_2(\text{Mo}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})_2\text{O}_9$ (б), измеренные на частотах 1 кГц (1) и 1 МГц (2).

температуры фазовому переходу $\alpha\text{-}\beta$ вблизи 560°C отвечает резкое снижение интенсивности сигнала ГВГ $Q = I_{2\omega}/I_{\omega}$ (SiO_2), что соответствует повышению симметрии кристаллической структуры $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Наличие температурного гистерезиса подтверждает, что фазовый переход первого рода. Результаты исследований керамики методом ГВГ впервые позволяют сделать заключение о структуре низкотемпературной α -модификации $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Она относится к более низкой сингонии по сравнению с высокотемпературной β -модификацией, является нецентросимметричной и полярной.

Таблица 2. Проводимость керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (M – Nb, Ta) при температуре 20 и 800°C на частоте $f = 1$ кГц

M	C_M , мас. %	κ , См/см	
		20°C	800°C
–	–	5×10^{-10}	7×10^{-2}
Nb	5	8×10^{-11}	8.7×10^{-2}
	10	8×10^{-11}	5.6×10^{-2}
Ta	5	4×10^{-11}	4.6×10^{-2}
	10	5×10^{-11}	4.0×10^{-2}
	15	8×10^{-11}	3.3×10^{-2}

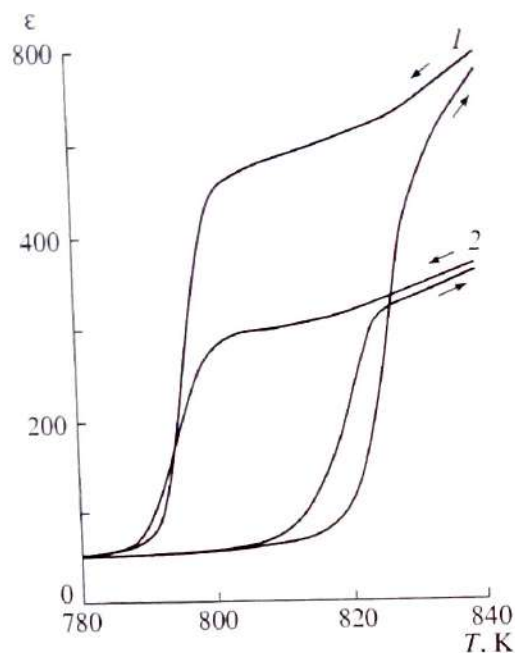


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{La}_2(\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_2\text{O}_9$ (1) и $\text{La}_2(\text{Mo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})_2\text{O}_9$ (2), измеренные на частоте 1 МГц.

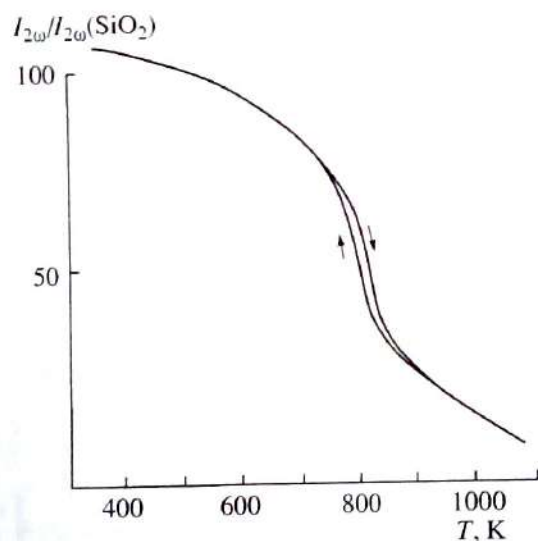


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности сигнала ГВГ лазерного излучения керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Важно заметить, что в высокотемпературной кубической фазе $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ интенсивность ГВГ быстро уменьшается с ростом температуры. Это означает, что нецентросимметричное расположение ответственных за эффект ГВГ связей металл-кислород становится с температурой более изотропным. Другими словами, ионы кислорода, упорядоченно расположенные при низких температурах в нецентросимметричных кристаллогра-

фических позициях, с ростом температуры распределяются более равномерно по большому числу позиций, включая и центросимметричные, не дающие вклада в оптическую нелинейность. Таким образом, рост ионно-кислородной проводимости $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ с температурой в кубической фазе можно сопоставить с более равномерным распределением ионов кислорода по большому числу позиций в полном соответствии со структурной моделью $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в [8].

В присутствии добавок ниобия и тантала отмечено усиление ГВГ. В стехиометрическом молибдате лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ интенсивность ГВГ при 20°C составляет $Q = 100$, в образцах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9(\text{Nb})$ (5 мас. % Nb) она достигает $Q = 170$, а в образцах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9(\text{Ta})$ (5 мас. % Ta) $Q = 140$. При более высокой степени замещения молибдена нелинейно-оптическая активность твердых растворов уменьшается. В образцах, содержащих 10 мас. % ниобия и тантала, Q соответственно принимает значения, равные 100 и 75. С учетом гетеровалентного характера проведенных катионных замещений следует ожидать образования в полученных твердых растворах кислородного дефицита, что приводит к концентрации оставшихся ионов кислорода в основных, существенно нецентросимметричных позициях с соответствующим возрастанием оптической нелинейности. При дальнейшем замещении молибдена ниобием и танталом, как и при повышении температуры, нелинейная активность твердых растворов уменьшается в результате быстро нарастающего разупорядочения кислородной подрешетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждено наличие структурного фазового перехода и установлена высокая ионная проводимость молибдатов лантана $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$, где M – Nb, Ta. Впервые получены данные о полярном кристаллическом строении низкотемпературной модификации. Показано, что при введении 5 мас. % ниобия в $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ наблюдается повышение электропроводности, отвечающее оптимальному разупорядочению в подрешетке мобильных ионов кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steel B.C.H. Oxygen Ion Conductors // High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications / Ed. Takahashi T. Singapore: World Scientific, 1989. P. 402–446.
2. Boivin J.S., Mairesse G. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 10. P. 2870–2888.
3. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Ч. 2. С. 54–57.

4. *Lacorre Ph.* The LPS Concept, a New Way to Look at Anionic Conductor // *Solid State Sci.* 2000. V. 2. № 4. P. 755–758.
5. *Lacorre Ph., Goutenoire F., Bohnke O. et al.* Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *Nature*. 2000. V. 404. № 4. P. 856–858.
6. *Fournier J.P., Fournier J., Kohimuller R.* Etude des systemes $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ et des phases $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970. № 12. P. 4277–4283.
7. *Jeischko W., Sleight A.W.* Synthesis, Properties and Crystal Structure of $\beta\text{-SnWO}_4$ // *Acta Crystallogr.* 1972. V. 28. № 11. P. 3174–3178.
8. *Goutenoire F., Isnard O., Suard E. et al.* Structural and Transport Characteristics of the LAMOX Family of Fast Oxide-Ion Conductors, Based on Lanthanum Molybdenum Oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 1. P. 119–124.
9. *Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
10. *Алексеев Ф.М., Гетьман Е.И., Коцеев Г.Г., Мохосоев В.М.* Синтез и структура некоторых молибдатов РЗЭ // *Журн. неорганической химии.* 1969. Т. 14. № 11. С. 2954–2958.
11. *Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Под ред. Торопова Н.А. и др. Л.: Наука, 1970. Т. 2. С. 257–262.*
12. *Мохосоев В.М., Алексеев Ф.М.* О некоторых результатах исследований в области химии молибдена и вольфрама // *Журн. неорганической химии.* 1984. Т. 29. № 2. С. 499–509.
13. *Гетьман Е.И., Мохосоев В.М.* Исследование системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1968. Т. 4. № 9. С. 1554–1557.