

УДК 546.65.77.548.4.73

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$

К. А. Чебышев, Д. В. Коротина, Л. В. Пасечник, Л. И. Арданова*

*Факультет химии и геологии, Государственный университет Миннесоты, г. Манкато, штат Миннесота, США

Методом рентгенофазового анализа изучено замещение неодима на иттербий в соединении $Nd_5Mo_3O_{16}$. Показано, что твердый раствор $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ с кубической флюоритоподобной структурой образуется в области до $x = 0,7$. По перегибу параметра a кубической фазы и методом «исчезающей фазы» установлен предел замещения неодима на иттербий, который составляет около 3 ат. %. Зависимость удельной электропроводности от состава не линейна и имеет минимум при $x = 0,05$.

Ключевые слова: молибдаты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, твердые растворы, пределы замещения, электропроводность.

Введение. Ионный транспорт в твердых телах является интересным функциональным свойством целой группы веществ с различным составом и структурой – твердых электролитов или супериоников. На сегодняшний день нет общей теории, полностью описывающей ионную проводимость в твердых электролитах. Можно выделить лишь общие сходные характеристики кристаллической решетки всех супериоников, такие, как наличие полостей, каналов и вакансий в структуре. Размер и поляризуемость входящих в структуру ионов также имеют большое влияние на транспортные свойства. Изучение этого влияния является актуальным вопросом в исследовании супериоников.

Несмотря на то, что наиболее часто используемый твердый электролит – модифицированный диоксид циркония – известен более ста лет, его практическое использование ограничено. Причиной этого являются высокие температуры синтеза и спекания (~ 1500 °С), а также рабочие температуры (~ 1000 °С), что требует применения дорогих конструкционных материалов и уменьшает срок их эксплуатации.

В то же время, молибдаты редкоземельных элементов состава $Ln_5Mo_3O_{16}$ со структурой флюорита обладают высокой проводимостью при более низких температурах со значительной долей кислородной составляющей, которая достигает 90 % при 700 °С для $Nd_5Mo_3O_{16}$. По данным [1, 2] анионная составляющая в нем достигает 90 % при 700 °С, однако она уступает электропроводности других молибдатов, например $La_2Mo_2O_9$. Попытки увеличения проводимости путем гетеровалентного замещения высокозарядных катионов на низкозарядные с образованием кислородных вакансий, как это происходит в случае с ZrO_2 или $La_2Mo_2O_9$, в данном случае вряд ли будут успешными. Это обусловлено тем, что в структуре $Nd_5Mo_3O_{16}$ молибден имеет различные степени окисления (Mo^{5+} и Mo^{6+}) [3, 4], вследствие чего при гетеровалентном замещении может происходить компенсация заряда не за счет удаления кислорода и образования вакансий, а вследствие перераспределения количества разнозарядных ионов молибдена.

Однако не исключен и другой путь повышения проводимости за счет повышения подвижности ионов кислорода. Среди молибдатов состава $Ln_5Mo_3O_{16}$ наиболее устойчивым является $Nd_5Mo_3O_{16}$. Его можно получить твердофазной реакцией на воздухе и он сохраняется до 1100 °С [5]. Молибдаты других редкоземельных элементов не синтезируются в этих условиях. Их можно получить только в восстановительной атмосфере. Они окисляются даже при хранении на воздухе, самопроизвольно изменяя свой состав [4]. По-видимому, соотношение размеров структурных единиц в случае неодима наиболее благоприятное для образования флюоритоподобной структуры $Ln_5Mo_3O_{16}$ и неблагоприятное для других РЗЭ. Можно предположить, что, введя в структуру $Nd_5Mo_3O_{16}$ вместо неодима частично другие редкоземельные элементы в таком количестве, чтобы флюоритоподобная структура еще сохранилась, но стала менее стабильной, можно добиться большей проводимости за счет возможного увеличения подвижности ионов кислорода. Поэтому нами было выбрано замещение неодима на иттербий, который существенно меньше неодима, что должно привести к увеличению электропроводности.

Экспериментальная часть. Молибдаты состава $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$, получали твердофазным методом из смесей оксидов Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , и MoO_3 квалификации, соответственно, НдО-2, ИтО-1 и «ч.д.а» при $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 4; 5$. Исходная масса смеси составляла 1 г. Предварительно реактивы прокаливали 1 ч при 1000 °С (Nd_2O_3 и Yb_2O_3) и 4 ч при 500 °С (MoO_3) в течи. После взвешивания шихту с добавлением спирта гомогенизировали в агатовой ступке в течение 30 минут и прокаливали на воздухе при 500, 800 и 1050 °С в течение 10, 20 и 40 ч с промежуточной гомогенизацией. Прокаливание при 500 и 800 °С проводилось для предотвращения возгонки MoO_3 . Методом рентгенофазового ана-

лиза (РФА) установлено, что постоянство фазового состава в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ достигается после прокаливания при 1050°C в течение 40 ч.

Для получения керамики после прокаливания при 800°C из порошка с добавкой 5 % раствора поливинилового спирта прессовали таблетки диаметром 8 мм. Заготовки сушили при $75\text{--}120^\circ\text{C}$ и для удаления поливинилового спирта прокаливали 1 ч при температуре 300°C и 3 ч при 500°C . Спекание керамики проводили при 1050°C в течение 40 ч. Относительная плотность полученной таким путем керамики составляла 88,9–90,1 %. На таблетки наносили электроды путем вжигания серебросодержащей пасты при температуре 850°C . Электрическую проводимость измеряли на приборе LCR DE-5000 при частоте 1 кГц в диапазоне температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$ с шагом 10° при скорости нагревания $2^\circ/\text{мин}$. Из полученных зависимостей рассчитывали энергию активации для прямолинейных участков.

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре с электронным управлением ДРОН-3 на CuK_α -излучении и обработкой результатов с применением программы Match и базы данных PDF-2 (ICCD). Для фазового анализа использовали массив данных, полученный из порошковых рентгенограмм, снятых в интервале углов от 25° до 60° (2θ) со скоростью $2^\circ/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА, кубические флюоритоподобные твердые растворы $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ существуют в области составов с $x = 0 \div 0,7$ (рис. 1). Тем не менее, однофазными являются только образцы до $x = 0,15$. На рентгенограмме образца состава с $x = 0,3$ обнаруживаются следы линий моноклинной фазы со структурой Yb_2MoO_6 . Их интенсивность существенно возрастает в образцах составов с $x = 0,5$ и $0,7$, а область с $x = 1 \div 5$ соответствует области существования моноклинной фазы.

На рис. 2 представлена зависимость параметра a элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы от содержания иттербия. Уменьшение параметров элементарных ячеек при увеличении содержания иттербия свидетельствует о вхождении иттербия в структуру $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ вместо неодима. Также по перегибу на зависимости параметра a кубической флюоритоподобной фазы определен предел растворимости, который составляет $x \approx 0,17$, что соответствует около 3 ат. %.

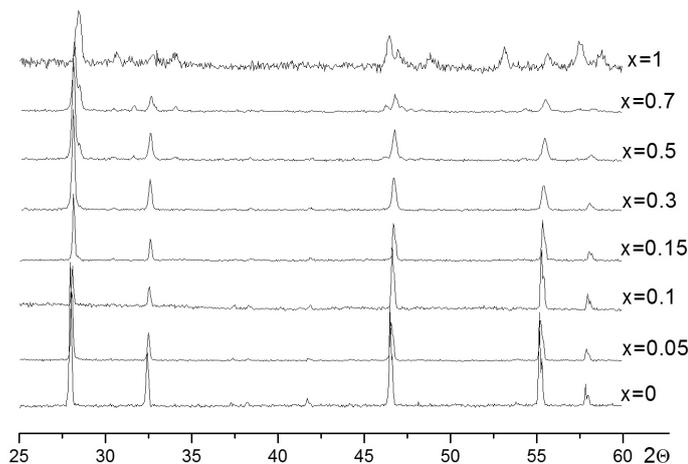


Рис. 1. Рентгенограммы образцов системы $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

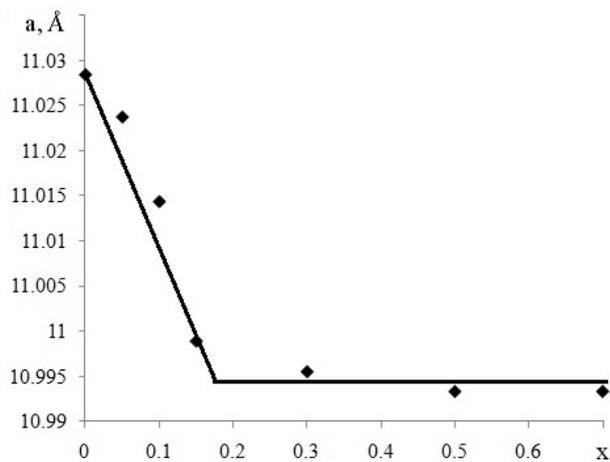


Рис. 2. Зависимость параметра a элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ от состава

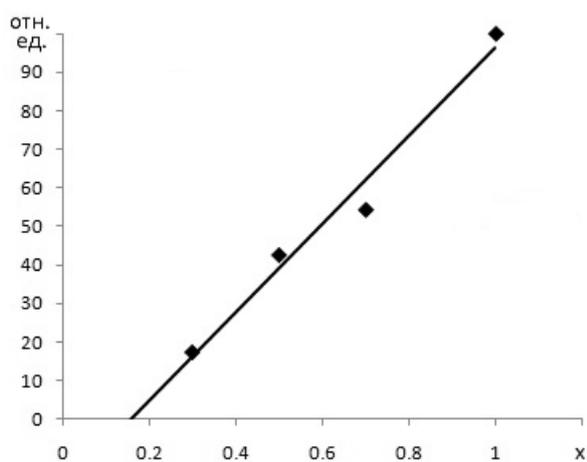


Рис. 3. Зависимость интенсивности рефлекса 040 фазы Yb_2MoO_6 от содержания иттербия в $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Уточнение предела замещения неодима иттербием в $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ было проведено также методом «исчезающей фазы» по относительной интенсивности рефлекса 040 моноклинной фазы со структурой Yb_2MoO_6 (рис. 3). Предел замещения составил $x = 0,16$, что согласуется с результатом, полученным из зависимости параметра ячеек от состава.

Температурні залежності провідності образців системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ досліджували в однофазній області існування кубічної фази. Характер залежності провідності від температури підкоряється рівнянню Аррениуса і спрямовується в координатах $\lg \sigma - 1/T$ (рис. 4).

Ісходя з виду температурної залежності $\lg \sigma - 1/T$ образців системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ в однофазній області можна виділити два лінійних участка. Перший в температурному діапазоні 300–400 °С, відповідає примісній провідності, і вторий – в інтервалі 400–700 °С відповідає власній провідності образців.

Значення провідності для складу $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$, а також енергія активації власної і примісної провідності представлені в таблиці.

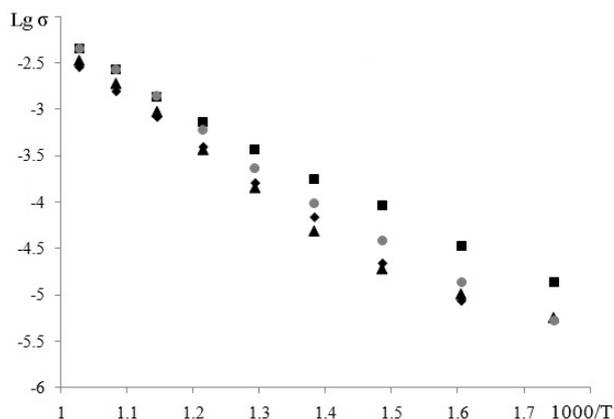


Рис. 4. Температурна залежність логарифма провідності образців системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ від складу (▲ – $x = 0$; ◆ – $x = 0,05$; ■ – $x = 0,1$; ● – $x = 0,15$)

Таблиця

Провідність і енергія активації кераміки системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$

T, °C	Провідність і енергія активації для різних складів.							
	x = 0		x = 0,05		x = 0,10		x = 0,15	
	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ
300	0,537	0,46	0,0157	0,91	0,102	0,61	0,568	0,58
350	0,851		0,0440		0,1598		1,27	
400	2,17		0,186		0,479		2,89	
450	6,82	0,91	0,460	1,26	1,71	1,3	7,99	0,95
500	15,9		1,19		5,42		20,8	
550	39,1		2,77		15,3		50,5	
600	82,0		9,44		36,6		113	
650	155		19,8		84,2		254	
700	283		41,1		164		404	

Величина провідності має мінімум, який в більшості випадків відповідає $x = 0,05$. С подальшим введенням іттербія величина провідності зростає.

Максимальна провідність спостерігається для образців $x = 0,15$, що відповідає пределу заміщення Nd на Yb. Енергія активації власної провідності знаходиться в області, характерній для іонних провідників (0,9–1,3 эВ).

Висновки. Из анализа экспериментальных данных следует, что образование однофазных твердых растворов $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ с кубической флюоритоподобной структурой происходит в области составов x от 0 до 0,15. Методом исчезающей фазы установлен предел замещения неодима иттербием в $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$, который составляет 3,2 ат. %. Наибольшая провідність спостерігається для образців з максимальним вмістом іттербія в однофазній області. Отриманий результат може бути корисним при пошуку нових твердих електролітів в подібних сполученнях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $Nd_5Mo_3O_{16}$ and $Pr_5Mo_3O_{16}$ / V. Voronkova, I. Leonidov, E. Kharitonova et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 615. – P. 395–400.
- Synthesis, structure and properties of the $Nd_5Mo_3O_{16}$ fluorite-like compound / H. Sorokina, O. Alekseeva, H. Bolotina et al. // Acta Cryst. – 2011. – Vol. A67. – P. 713–714.
- Hubert P.-H. Structure du molybdate de neodyme $Nd_5Mo_3O_{16}$ / P.-H. Hubert, P. Michel, A. Thozet // Compt Rend. Acad. Sc. Paris. – 1973. – Vol. 276. – P. 1779–1781.
- Tsai M. Oxide Ion Conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16-x}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$; $x \sim 0,5$) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // Chem. Mater. – 1989. – Vol. 1 (2). – P. 253–259.
- Мохосоев М. Молибдаты неодима / М. Мохосоев, Е. Гетьман // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1969. – Т. 5. – С. 908–913.

Поступила в редакцию 27.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Методом рентгенофазового аналізу вивчено заміщення неодиму на ітербій у сполучі $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Показано, що твердий розчин $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ з кубічною флюоритоподібною структурою утворюється в області до $x = 0,7$. За перегином параметра a кубічної фази та методом «зникаючої фази» встановлена межа заміщення неодиму на ітербій, який складає біля 3 ат. %. Залежність питомої електропровідності від складу не лінійна і має мінімум при $x = 0,05$.

Ключові слова: молібдати рідкісноземельних елементів, рентгенофазовий аналіз, тверді розчини, межі заміщення, електропровідність.

SUMMARY

The substitution neodymium for ytterbium in compounds $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ was investigated by X-ray diffraction. Solid solution $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ with cubic fluorite-related structure is formed in the composition range up to $x = 0,7$. The substitution limit was determined by inflection of parameter a of cubic phase and by disappearing-phase method. It is near 3 at. %. The dependence of specific conductivity on composition is non-linear and has the minimum on $x = 0,05$.

Keywords: molybdates of rare earth elements, X-ray powder diffraction, solid solution, limits of substitution, conductivity.