

УДК 536.4

## СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , ЛЕГИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2011 г. Д. С. Колесникова, Е. П. Харитонова, В. И. Воронкова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: voronk@polly.phys.msu.ru*

Поступила в редакцию 06.10.2010 г.

Исследованы особенности синтеза, полиморфизм и электропроводность кислородпроводящих соединений  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$ , где  $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ . Керамические образцы были получены методом твердофазного синтеза в области температур 960–1100°C. Была отмечена зависимость областей существования твердых растворов от температуры обжига образца. Фазовый переход из моноклинной ( $\alpha$ ) в кубическую ( $\beta$ ) фазу по калориметрическим и электрофизическим исследованиям в образцах, легированных калием и рубидием, исчезал при  $x = 0.02$  и  $0.04$  соответственно. В этих случаях наблюдался единственный переход в области 450°C из кубической фазы  $\beta_{ms}$  в высокотемпературную кубическую фазу  $\beta$ . При легировании натрием и цезием фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  не подавлялся.

### ВВЕДЕНИЕ

Кислородные проводники — это материалы со многими практическими приложениями, такими как кислородные сенсоры, мембраны для разделения кислорода и других газов и твердые электролиты для топливных элементов. Число структурных типов, обладающих кислородной проводимостью, ограничено. В течение последних десяти лет привлекает внимание новое семейство кислородных проводников LAMOX, основанное на легированном примесями молибдате лантана  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LM), обладающем высокой проводимостью (0.06 См/см при 800°C) [1]. Соединение LM существует при комнатной температуре в низкотемпературной моноклинной  $\alpha$ -фазе, переходящей в кубическую  $\beta$ -фазу при температуре 580°C, кислородная проводимость при этом возрастает почти на 2 порядка. Для стабилизации кубической фазы, обладающей более высокой проводимостью, чем низкотемпературная моноклинная фаза, используются примеси  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  и другие, которые подавляют фазовый переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$  [1], что сопровождается появлением в области 450°C фазового перехода между кубической низкотемпературной фазой  $\beta_{ms}$  со статическим беспорядком атомов кислорода в структуре и кубической высокотемпературной фазой  $\beta$  с динамическим беспорядком атомов кислорода [2].

Замещение трехвалентного лантана одновалентными катионами щелочных элементов может представлять интерес, поскольку оно приводит к появлению дополнительных кислородных вакансий и, как следствие, к увеличению про-

димости. Однако анализ литературных данных показал, что по вопросу фазообразования и полиморфизма при таких замещениях в настоящее время нет ясности. Имеется несколько работ [3–10], в которых лантан замещался калием, поскольку ионные радиусы лантана и калия близки, и только в [5] сообщалось о легировании LM натрием и рубидием. Предел вхождения примеси в представленных работах оказался различным и для калия составил 5–7.5%. По данным [5], зольгель-методом получены образцы, содержащие до 5% натрия или рубидия, тогда как в [9] при получении керамики твердофазным синтезом область существования твердых растворов с натрием оказалась менее 4%. Введение калия и рубидия подавляло фазовый переход в LM, а натрий не оказывал на него никакого влияния [5]. Селми и др. [9] обнаружили в определенной области температур распад твердых растворов, содержащих калий, и последующую их рекомбинацию при повышении температуры.

Целью настоящей работы является изучение особенностей синтеза и полиморфизма соединений LM, легированных натрием, калием, рубидием и цезием, и исследование их проводящих свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы состава  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$  ( $x = 0-0.4$ ), где  $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , были синтезированы методом твердофазного синтеза из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и углекислых солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  чистоты “ос. ч.”. Оксид лантана предварительно прокаливался при температуре

Результаты рентгеновского фазового анализа образцов в системах  $La_{2-x}Me_xMo_2O_{9-y}$  ( $Me = Na, K, Rb, Cs$ ) в зависимости от температуры обжига  $T_{обж}$

$x$	$T_{обж}, ^\circ C$	$La_{2-x}Me_xMo_2O_{9-y}$			
		$Me = Na$	$Me = K$	$Me = Rb$	$Me = Cs$
0.01	960	LM	LM	LM	LM
0.02	960	LM	LM	LM	LM
0.04	960	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM	LM	LM + CsLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	1060	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM	LM	LM
	1100	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM	LM	LM
0.08	960	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + KLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + RbLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + CsLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	1060	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + KLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + RbLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + CsLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	1100	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM	LM	LM
0.12	960	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + KLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + RbLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + CsLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	1060	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + KLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + RbLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM + CsLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	1100	LM + NaLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	LM	LM	LM + CsLaMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

порядка 1000°C в течение часа для удаления воды и оксида углерода. Образцы в виде спрессованных таблеток обжигались сначала при 600°C в течение 6 ч, затем проводился трехкратный обжиг при 960°C в течение 8 ч с промежуточным растиранием и прессованием образцов. Нагрев до температуры обжига и охлаждение образцов до комнатной температуры проводили со скоростью 5 град/мин. Для ряда образцов (таблица) проводились дополнительные стадии обжига керамики при более высоких температурах 1060 и 1100°C. Фазовый состав полученных образцов исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 (CuK<sub>α</sub>-излучение) в области  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  с интервалом 0.05° и экспозицией 1 с. Дифференциальная сканирующая калориметрия образцов (ДСК) проводилась на оборудовании NETZSCH DSC 204F1 и STA 449C в воздушной атмосфере в интервале температур 30–600°C при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин с использованием алюминиевых тиглей. Для получения равновесного состояния и устранения случайных артефактов при калориметрических измерениях образцы, как правило, проходили цикл нагрев–охлаждение трижды. Проводимость образцов измерялась в диапазоне температур 25–800°C на частоте 1 МГц при помощи моста Tesla VM 431E с использованием платиновых электродов. Скорость изменения температуры при этом составила 10 град/мин.

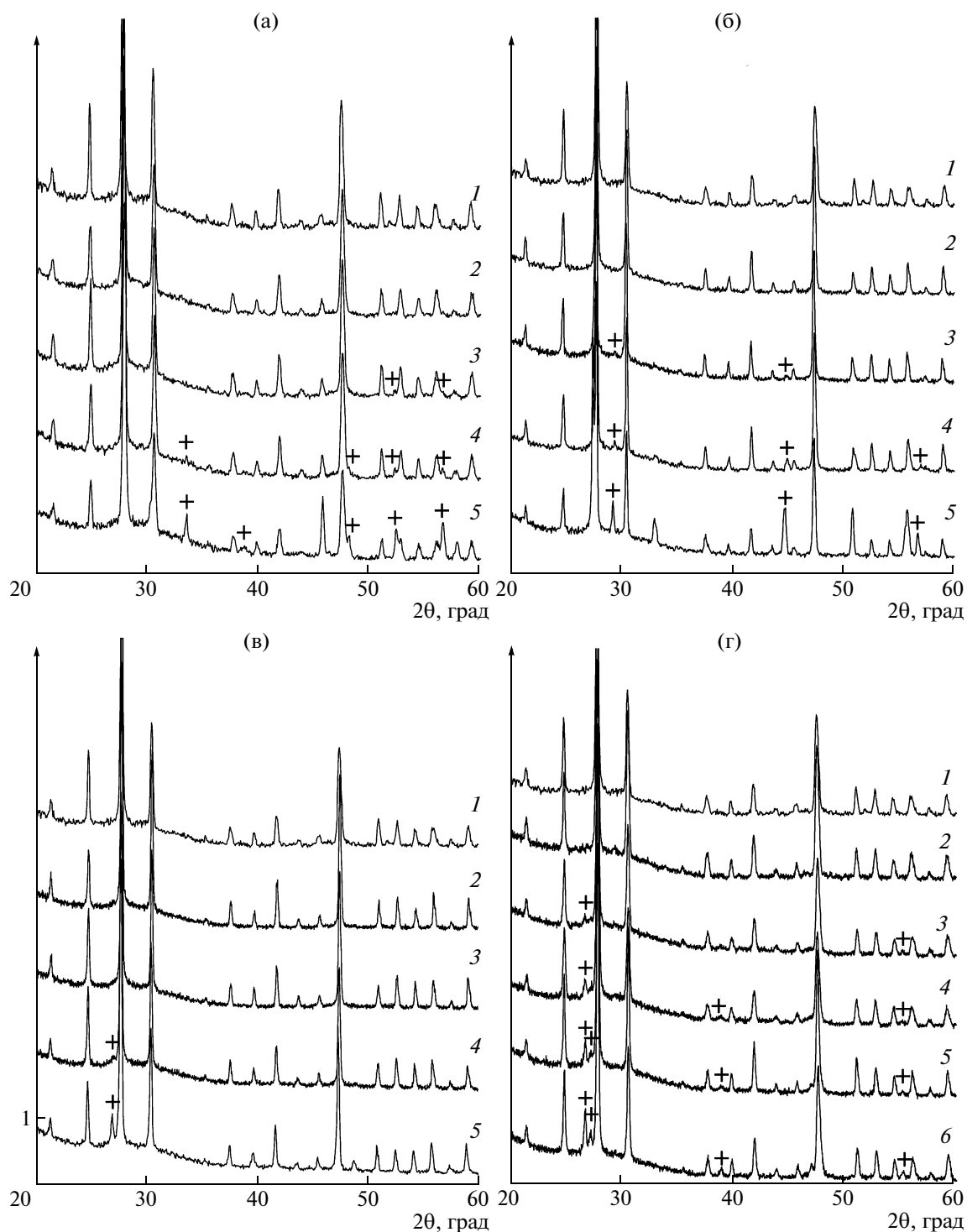
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) для серий образцов с различным содержанием натрия, калия, рубидия и цезия, полученных при температуре 960°C, которая, как правило, является температурой синтеза

соединений со структурой LM [1]. Анализ дифрактограмм показал, что при определенном содержании примеси в каждой серии появлялись линии дополнительной фазы  $MeLaMo_2O_8$  ( $Me = Na, K, Rb, Cs$ ). Подобные линии наблюдались также для LM, легированного калием, в [9] при температуре синтеза 960°C. В случае синтеза при 960°C для образцов с натрием и цезием граница существования твердого раствора составила  $x = 0.02$ , тогда как при содержании в образцах калия и рубидия она достигала  $x = 0.04$ .

РФА образцов, полученных обжигом при более высоких температурах 1060 и 1100°C, показал, что с увеличением температуры обжига область существования твердых растворов расширяется. При температуре обжига 1100°C граница твердых растворов в образцах, содержащих калий и рубидий, достигала  $x = 0.12$ , а в образцах, содержащих цезий  $x = 0.08$ . На рис. 2 в качестве примера влияния температуры обжига на фазообразование показаны дифрактограммы образцов с содержанием рубидия  $x = 0.12$ , приготовленных при температурах 960 и 1100°C. При нагреве до 1100°C линии фазы RbLaMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub> исчезают, и керамика становится однофазной со структурой LM. Анализ фазообразования во всех изученных системах представлен в таблице. Эти данные свидетельствуют о зависимости образования структуры LM от величины ионного радиуса щелочного элемента. Так, в случае относительно малого катиона Na или крупного катиона Cs кристаллическая решетка LM не является удобной для вхождения по сравнению со средними катионами K и Rb.

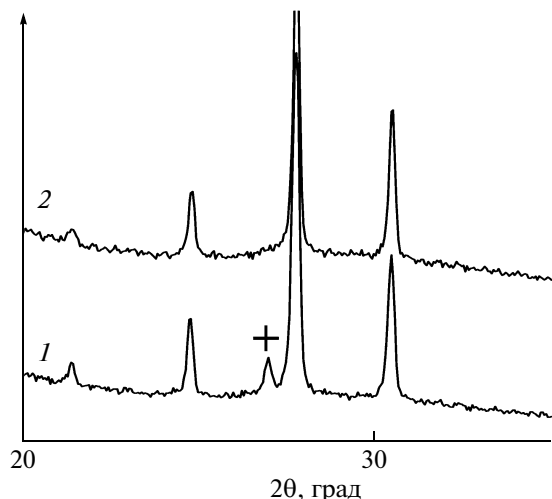
Калориметрические исследования (рис. 3) показали, что при малом содержании калия и рубидия ( $x = 0.04$  и  $0.02$  соответственно), основной переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$  полностью подавляется, но возника-



**Рис. 1.** Порошковые рентгеновские дифрактограммы измельченных поликристаллических образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_9-y$ : а –  $\text{Me} = \text{Na}$ ,  $x = 0$  (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.08 (4), 0.3 (5); б –  $\text{Me} = \text{K}$ ,  $x = 0$  (1), 0.06 (2), 0.08 (3), 0.12 (4), 0.4 (5); в –  $\text{Me} = \text{Rb}$ ,  $x = 0$  (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.08 (4), 0.12 (5); г –  $\text{Me} = \text{Cs}$ ,  $x = 0$  (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.1 (6). Крестами обозначены линии дополнительной фазы ( $\text{MeLaMo}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

ет аномалия в области  $450\text{--}480^\circ\text{C}$ , связанная с переходом из кубической низкотемпературной фазы  $\beta_{ms}$  в высокотемпературную кубическую фа-

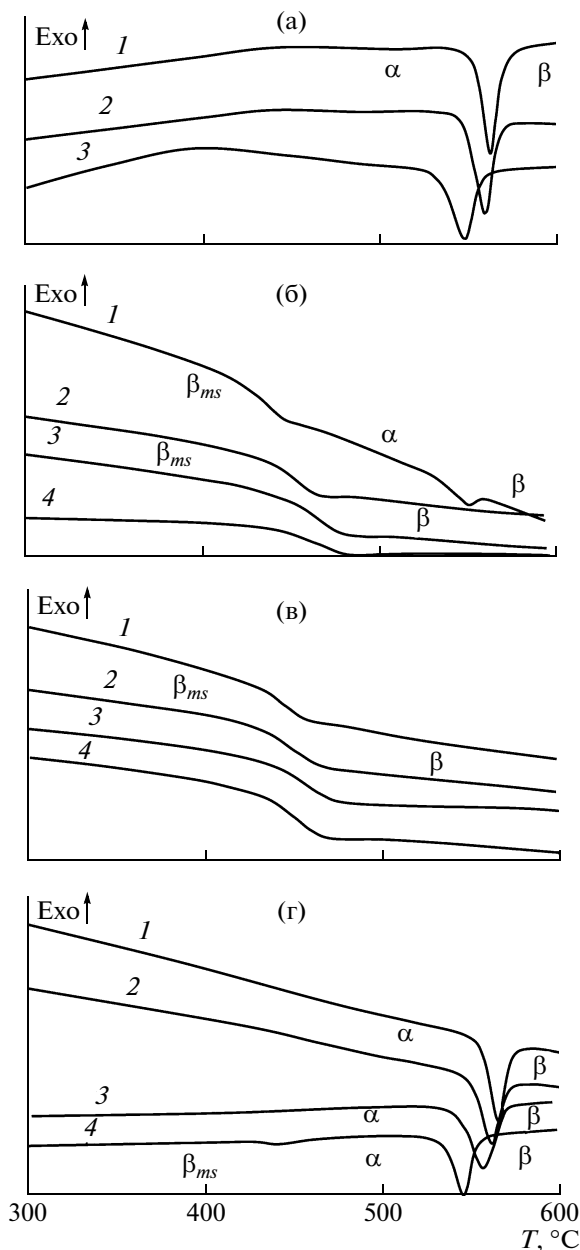
зу  $\beta$ , что наблюдалось, например, при легировании LM ванадием, висмутом и европием [10–12]. В случае легирования натрием и цезием фазовый



**Рис. 2.** Порошковые рентгеновские дифрактограммы измельченных поликристаллических образцов  $\text{La}_{1.88}\text{Rb}_{0.12}\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$ , синтезированных при температурах обжига  $960^\circ\text{C}$  (1) и  $1100^\circ\text{C}$  (2). Крестом обозначена линия дополнительной фазы  $\text{RbLaMo}_2\text{O}_8$ .

переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$  не подавлялся вплоть до максимального содержания в образцах примеси. Следует отметить, что при максимальном содержании Cs ( $x = 0.08$ ) на кривой ДСК при нагреве наблюдался не только основной переход  $\alpha \rightarrow \beta$ , но и переход  $\beta_{ms} \rightarrow \alpha$  (рис. 3г), что ранее наблюдалось при легировании LM небольшим количеством висмута и ванадия [10, 11]. Появление последнего перехода свидетельствует о том, что введение Cs, по-видимому, приводит лишь к частичной стабилизации фазы  $\beta_{ms}$ . Для полного подавления перехода  $\alpha \leftrightarrow \beta$  необходимо более высокое содержание примеси Cs, превышающее границу существования твердого раствора. Таким образом, величина ионного радиуса сказывается на возможности подавления основного фазового перехода  $\alpha \leftrightarrow \beta$  в LM, легированном щелочными элементами.

На рис. 4 представлены температурные зависимости проводимости образцов состава  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), которые подтверждают результаты калориметрических измерений. Фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  наблюдается для образцов с Na и Cs и отсутствует для образцов с калием и рубидием (рис. 4). Замещение лантана примесями приводит к незначительному возрастанию проводимости в высокотемпературной фазе  $\beta$ , что может быть связано с наличием дополнительных вакансий по кислороду при гетероаллотропном замещении лантана щелочными элементами. В низкотемпературной области при замещении лантана калием и рубидием проводимость возрастает почти на порядок по сравнению

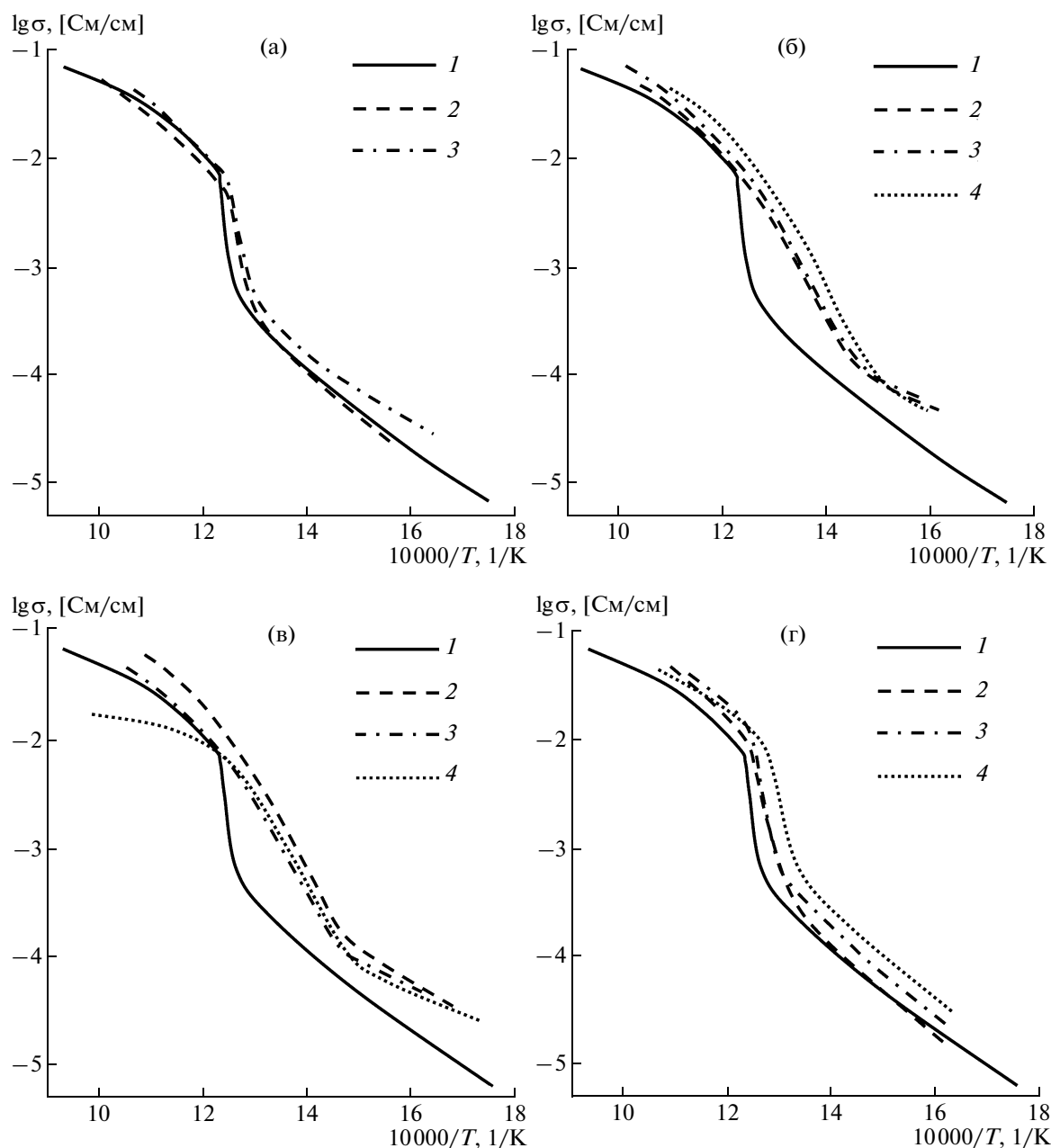


**Рис. 3.** Кривые ДСК образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$  в режиме нагрева: а –  $\text{Me} = \text{Na}$ ,  $x = 0$  (1), 0.01 (2), 0.02 (3); б –  $\text{Me} = \text{K}$ ,  $x = 0.02$  (1), 0.04 (2), 0.08 (3), 0.12 (4); в –  $\text{Me} = \text{Rb}$ ,  $x = 0.02$  (1), 0.04 (2), 0.08 (3), 0.12 (4); г –  $\text{Me} = \text{Cs}$ ,  $x = 0.01$  (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.08 (4). Обозначены области существования фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\beta_{ms}$ .

с беспримесным LM, что связано со стабилизацией фазы  $\beta_{ms}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поликристаллические образцы состава  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$ , где  $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , были получены методом твердофазного синтеза. При температуре синтеза  $960^\circ\text{C}$  наблюдались узкие



**Рис. 4.** Температурные зависимости электропроводности образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-y}$  в режиме нагрева: а –  $\text{Me} = \text{Na}$ ,  $x = 0$  (1), 0.01 (2), 0.02 (3); б –  $\text{Me} = \text{K}$ ,  $x = 0$  (1), 0.04 (2), 0.08 (3), 0.12 (4); в –  $\text{Me} = \text{Rb}$ ,  $x = 0$  (1), 0.04 (2), 0.08 (3), 0.12 (4); г –  $\text{Me} = \text{Cs}$ ,  $x = 0$  (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.08 (4).

области существования твердых растворов до  $x = 0.04$  в образцах, легированных калием и рубидием, и до  $x = 0.02$  при замещении лантана натрием и цезием. Повышение температуры синтеза до  $1100^\circ\text{C}$  приводило к расширению области существования твердых растворов с калием и рубидием до  $x = 0.12$  и цезием до  $x = 0.08$ .

Калориметрические исследования показали, что в образцах, легированных калием и рубидием, фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  подавляется даже при малой концентрации примеси ( $x = 0.04$  и  $0.02$  соот-

ветственно), тогда как для твердых растворов с натрием и цезием этот фазовый переход присутствует и при максимальном содержании примеси. Результаты калориметрических исследований были подтверждены измерениями проводимости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al. // Nature. 2000. V. 404. P. 856.*

2. *Selmi A., Corbel G., Kojikian S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 1813.
3. *Goutenoire F., Isnard O., Suard E. et al.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 119.
4. *Fang O.F., Wang X.P., Zhang G.G., Yi Z.G.* // J. Alloys Comp. 2003. V. 355. P. 177.
5. *Tealdi C., Chiodelli G., Malavasi L., Flor G.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 3553.
6. *Tealdi C., Malavasi L., Ritter C. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 603.
7. *Marrero-López D., Pérez-Coll D., Ruiz-Morales J.C. et al.* // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 5219.
8. *Wang X.P., Cheng Z.J., Fang Q.F.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 761.
9. *Selmi A., Galven C., Corbel G., Lacorre P.* // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 93.
10. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Krasilnikova A.E.* // Crystallography Reports. 2010. V. 55. P. 276.
11. *Voronkova V., Kharitonova E., Krasilnikova A.* // Phys. Status Solidi. A. 2009. V. 206. P. 2564.
12. *Corbel G., Chevereau E., Kodjikian S., Lacorre P.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 6395.