

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 536.4

Посвящается памяти Н.В. Белова

КИСЛОРОДПРОВОДЯЩЕЕ СОЕДИНЕНИЕ $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, СО СТРУКТУРОЙ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: voronk@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 24.02.2011 г.

Твердофазным синтезом получены поликристаллические образцы соединения $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и выращены его монокристаллы. $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ нестабилен в области температур 700–900°C и частично разлагается при этих температурах с образованием $\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, но при дальнейшем нагреве в области температур 1000–1050°C соединение $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ рекомбинирует. При комнатной температуре $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ изоструктурно известному кислородному проводнику $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и имеет подобные $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ полиморфизм и физические свойства. У соединения обнаружен обратимый фазовый переход первого рода в кубическую фазу в области температур 520–540°C. Электропроводность $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ близка к проводимости $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и при 700°C составляет 3.5×10^{-2} См/см. Электропроводность $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в низкотемпературной фазе описывается законом Аррениуса, а в высокотемпературной – уравнением Фогеля–Таммана–Фулчера.

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LM) с высокой кислородной проводимостью 6×10^{-2} См/см при 800°C имеет научный и практический интерес как кислородный проводник [1] и может быть использовано в сенсорах кислорода, в газоразделительных мембранах, в топливных элементах. Соединение LM существует при комнатной температуре в моноклинной фазе α , переходящей в кубическую фазу β при температуре 580°C. Кислородная проводимость при этом возрастает почти на 2 порядка [1].

До недавнего времени считалось, что в системах Re_2O_3 – MoO_3 среди молибдатов лантаноидов с составом $\text{Re}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ существует единственное соединение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [2]. Однако в [3] впервые было сообщено о соединении $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (PM) со структурой LM и параметром элементарной ячейки 7.09 Å. Авторы [4] использовали это соединение в качестве окрашивающего пигмента. О каких-либо физико-химических свойствах соединения PM не сообщалось.

Целью настоящей работы является синтез и исследование физических свойств соединения $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы состава PM приготовлены твердофазным синтезом из оксидов Pr_6O_{11} и MoO_3 квалификации “ос. ч.”. Pr_6O_{11} предварительно отжигался в течение часа при

температуре 1000°C с целью удаления воды и оксида углерода. В процессе получения образцов были опробованы различные условия их обжига, при этом результаты контролировали при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Оптимальным оказался предварительный обжиг смеси реактивов при 600°C в течение 6 ч и последующий трехкратный обжиг образцов при температурах 1000–1050°C в течение 48 ч с промежуточным их растиранием и прессованием в виде таблеток. Нагрев и охлаждение образцов проводили со скоростью 5 град/мин.

Спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве в системе Pr_2O_3 – MoO_3 получены монокристаллы $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ хорошего оптического качества с размерами порядка 1 мм³ (рис. 1). Монокристаллы были плохо огранены, что не позволи-



Рис. 1. Фотография монокристаллов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

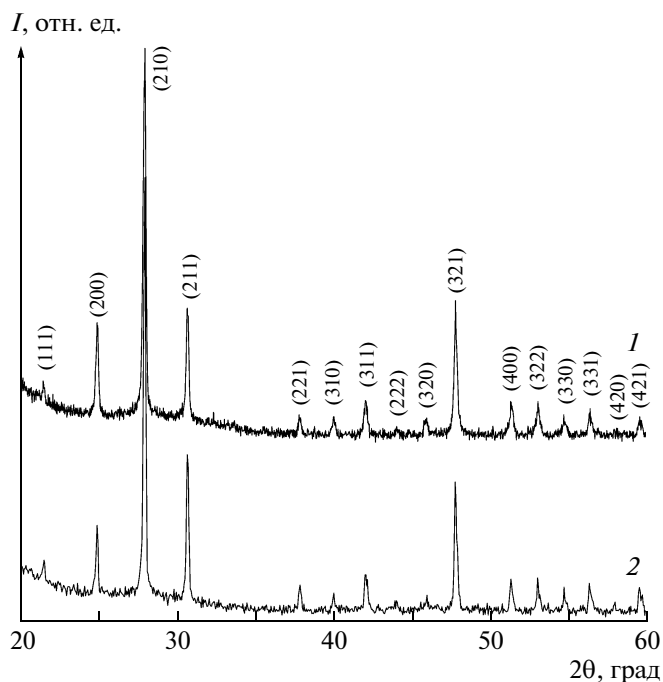


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы измельченных монокристаллов (1) и поликристаллических образцов (2) $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

ло описать их морфологию. Кристаллы и керамика РМ имели зеленую окраску.

РФА проведен с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение) в области $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с интервалом 0.05° и экспозицией 1 с. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на оборудовании NETZSCH STA 449C (Pt тигли, $30\text{--}1240^\circ\text{C}$) в воздушной атмосфере при скорости нагрева и охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности измерены в интервале температур $30\text{--}700^\circ\text{C}$ с помощью моста TESLA BM 431E на частоте 1 МГц с использованием платиновых электродов. Плотность кристаллов была измерена гидростатическим методом в толуоле. Высокотемпературную микроскопию кристаллов в поляризованном свете проводили с использованием микроскопа МИН-8 с высокотемпературной приставкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РФА показал, что моно- и поликристаллические образцы РМ изоструктурны LM [5] (рис. 2) и имеют параметр псевдокубической элементарной ячейки $a = 7.104 \text{ \AA}$, несколько меньший по сравнению с $a = 7.155 \text{ \AA}$ для LM [5], что может быть объяснено большим ионным радиусом La^{3+} по сравнению с ионным радиусом Pr^{3+} [6]. Экспери-

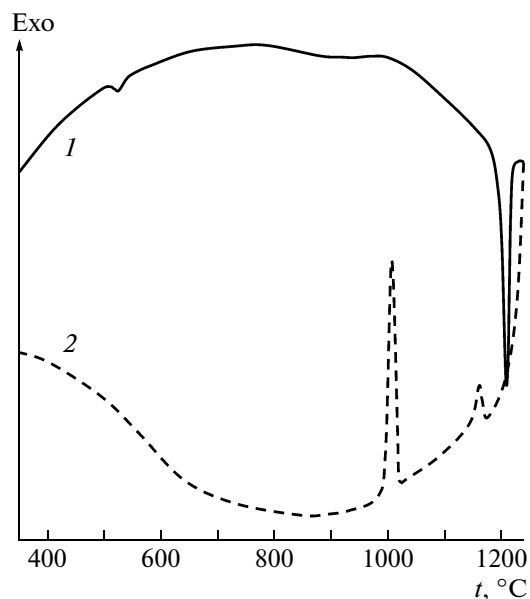


Рис. 3. Кривые ДСК поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ при его нагреве (1) и охлаждении (2).

ментальная плотность кристаллов РМ составила $5.67 \pm 0.05 \text{ г/см}^3$, расчетная — 5.72 г/см^3 .

Однофазный образец, полученный по описанной выше методике, исследовался с помощью калориметрии. На кривых ДСК (рис. 3) при нагреве наблюдались три эндотермических эффекта при температурах 1197 , $700\text{--}1000$ и $520\text{--}540^\circ\text{C}$.

По данным ДСК, при температуре 1197°C происходит плавление РМ, о чем свидетельствуют интенсивный эндотермический пик при этой температуре и расплавленный вид образца после нагрева. Следует отметить, что плавление происходит инконгруэнтно, поскольку нет соответствия между пиками плавления и кристаллизации на кривых ДСК при нагреве и охлаждении (рис. 3).

Оказалось, что эндотермическая широкая аномалия при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ (рис. 3) связана с распадом образца при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$ и его последующей рекомбинацией выше 900°C . Это подтверждается данными РФА (рис. 4, кривая 1), согласно которым при длительной выдержке образца при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$ помимо основной фазы РМ наблюдается фаза, рефлексы которой совпадают с основными линиями $\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [7]. Данные ДСК для этого разложившегося и охлажденного до комнатной температуры и вновь нагретого до 900°C образца представлены на рис. 5, кривая 1. Характер кривой ДСК изменился по сравнению с исходным образцом (рис. 3). Появились заметная экзотермическая аномалия в области $700\text{--}800^\circ\text{C}$ и интенсивный эндотермический пик вблизи 890°C (рис. 5, кривая 1). Можно предполагать, что первая аномалия

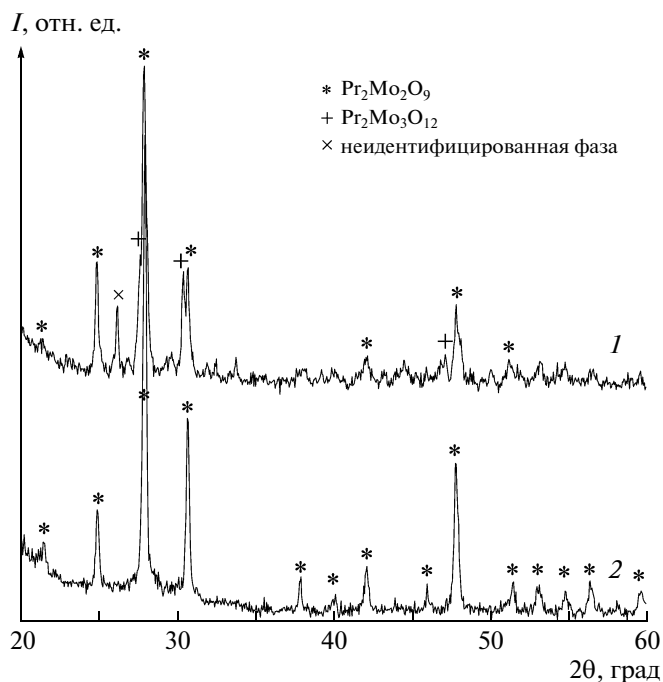


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы поликристаллических образцов $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: разложившегося при 900°C (1) и рекомбинированного при 1050°C (2). Отмечены основные линии наблюдаемых фаз.

может быть связана с дальнейшим образованием фазы $\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, а вторая – с ее растворением в керамике РМ.

Многочисленные нагревы и охлаждения поликристаллических образцов в интервале температур $30\text{--}900^\circ\text{C}$ приводили к их растрескиванию и разрушению вследствие процесса разложения, описанного выше.

При последующем нагреве разложившегося образца до более высоких температур $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ происходит рекомбинация РМ, о чем свидетельствует кривая ДСК (рис. 5, кривая 2), которая приобретает вид, соответствующий первому нагреву синтезированного однофазного образца (рис. 3, кривая 1), а также данные РФА (рис. 4, кривая 2).

Таким образом, соединение РМ отличается от ЛМ некоторой нестабильностью. Однофазные поликристаллические образцы РМ можно получить при температуре обжига $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением со скоростью $5\text{--}10$ град/мин. Вследствие существования области нестабильности исследование свойств моно- и поликристаллических образцов возможно только до 700°C .

Исследование монокристаллов РМ в поляризованном свете показало, что они анизотропны подобно монокристаллам ЛМ, изученным в [8]. Таким образом, их симметрия при комнатной

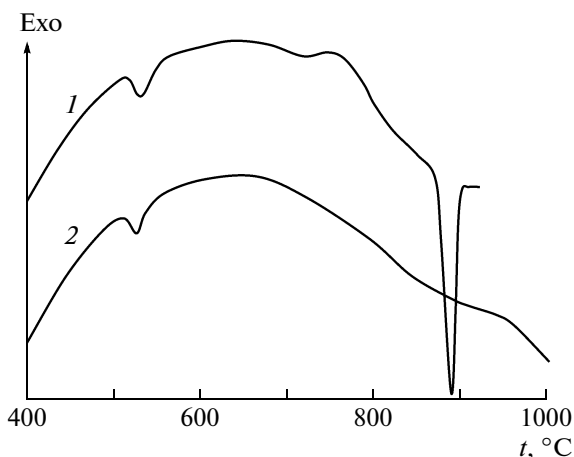


Рис. 5. Кривые ДСК поликристаллического $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: при нагреве разложившегося (1) и рекомбинированного (2) образца.

температуре оказалась ниже кубической, и можно предполагать, что она моноклинная, как и низкотемпературная фаза ЛМ [9]. С помощью высокотемпературной микроскопии при нагреве и охлаждении кристаллов выявлен обратимый переход между анизотропной (предположительно моноклинной) и высокотемпературной изотропной (кубической) фазами. Этот переход сопровождался аномалией ДСК при температуре порядка $520\text{--}540^\circ\text{C}$ (рис. 3, 5), что позволило отнести его к переходам первого рода.

Электрофизические исследования поликристаллических образцов РМ показали, что температурные зависимости их диэлектрической про-

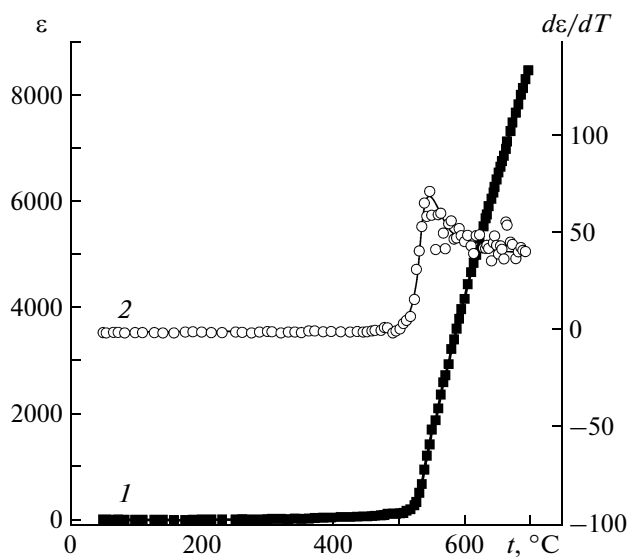


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и ее первой производной (2) поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

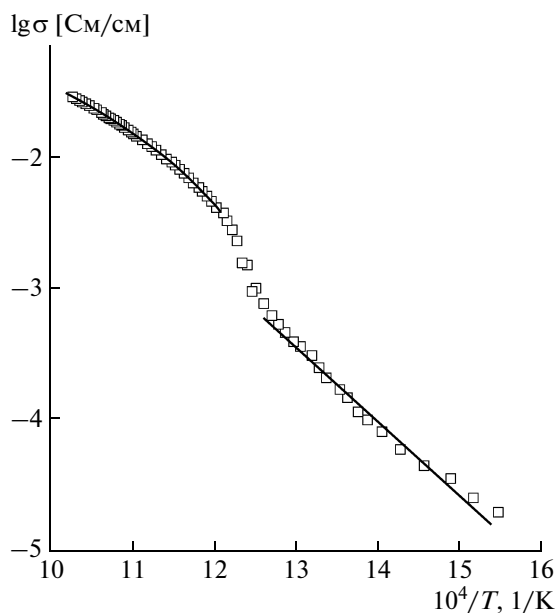


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности поликристаллического образца $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Символами представлены экспериментальные данные, линиями – подгоночные кривые, демонстрирующие соответствие поведения электропроводности законам Аррениуса (низкотемпературная фаза) и Фогеля–Таммана–Фулчера (высокотемпературная фаза).

нищаемости (рис. 6) и проводимости (рис. 7) подобны зависимостям, наблюдающимся для LM [8]. Фазовый переход в кубическую фазу у РМ сопровождается аномалией диэлектрической проницаемости и пиком ее первой производной, а также скачкообразным увеличением электропроводности на полпорядка величины, что меньше, чем наблюдалось для LM [1].

Как и в случае LM, электропроводность низкотемпературной фазы РМ подчиняется закону Аррениуса с энергией активации $E_a = 1.13 \pm 0.04$ эВ. В высокотемпературной фазе электропроводность может быть аппроксимирована уравнением Фогеля–Таммана–Фулчера [10, 11]:

$$\sigma = \sigma_0/T^{1/2} \exp[-B/k(T - T_0)]$$

с параметрами $\sigma_0 = 18 \pm 1$ См/см $\text{K}^{1/2}$, $B = 0.093 \pm 0.003$ эВ, $T_0 = 617 \pm 4$ К. Проводимость РМ при 700°C составила 3.5×10^{-2} См/см, что близко к проводимости LM. Учитывая сходство структуры и свойств LM и РМ, можно предполагать, что высокая электропроводность РМ обусловлена главным образом движением анионов кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены поликристаллические образцы и впервые методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве выращены монокристаллы соединения РМ.

В отличие от LM соединение РМ нестабильно в области температур $700\text{--}900^\circ\text{C}$ и разрушается при длительной выдержке в указанном температурном интервале с образованием соединения $\text{Pr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, однако при последующей выдержке состава в области температур $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ РМ синтезируется вновь. Наиболее оптимальным методом получения поликристаллических образцов представляется их твердофазный синтез при температуре порядка $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ с последующим медленным охлаждением.

Результаты исследований показали, что РМ при комнатной температуре изоструктурно известному кислородному проводнику $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и имеет подобные ему полиморфизм и физические свойства. У соединения обнаружен обратимый фазовый переход первого рода в области температур $520\text{--}540^\circ\text{C}$. Электропроводность РМ близка к проводимости LM и при 700°C составила $3.5 \cdot 10^{-2}$ См/см.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al.* // Nature. 2000. V. 404. P. 856.
2. *Роде Е.Я., Лысанова Г.В., Гохман Л.З.* // Неорг. материалы. 1971. Т. 7. С. 2101.
3. *Yamazaki T., Shimazaki T., Hashizume T., Terayama K.* // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 29.
4. *Giable George, Sandhya Kumari L., Vishnu V.S. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 487.
5. *Fournier J.-P., Fournier J., Kohlmuller R.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. P. 4277.
6. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
7. *Дробышев Л.А., Пономарев В.И., Фролкина И.Т., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 461.
8. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Krasilnikova A.E., Kononkova N.N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 195210.
9. *Goutenoire F., Isnard O., Retoux R., Lacorre P.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2575.
10. *Georges S., Goutenoire F., Bohnke O. et al.* // J. New Mater. Electrochem. Systems. 2004. V. 7. P. 51.
11. *Tealdi C., Chiodelli G., Malavasi L., Flor G.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 3553.