

Ионная проводимость двойных молибдатов натрия—скандия и цезия—циркония

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: sorokin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 сентября 2008 г.)

Методом импедансной спектроскопии ($1-10^6$ Hz) исследованы электрофизические свойства соединений $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ в интервале температур $100-650^\circ\text{C}$. Двойные молибдаты в виде мелкокристаллического порошка получены методом твердофазного синтеза на воздухе при $450-600^\circ\text{C}$ в течение $20-50$ h. На температурной зависимости ионной проводимости керамических образцов обнаружены аномалии при $605 \pm 5^\circ\text{C}$ для $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ и $425 \pm 15^\circ\text{C}$ для $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, связанные с фазовыми переходами, которые подтверждаются данными термического анализа. Выше суперионных переходов значения ионной проводимости достигают 0.084 S/cm (650°C) для $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ и 0.002 S/cm (462°C) для $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$.

PACS: 64.70.kp, 66.30.hd

1. Введение

Под данным структурного анализа, электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии [1,2] для сложных молибдатов с участием щелочных элементов характерна структурная разупорядоченность катионов (за исключением Mo^{6+}), что указывает на возможность ионного транспорта в этих соединениях. В [3–7] у некоторых двойных молибдатов натрия (лития, калия) и ряда двух- и трехвалентных металлов (Cd, Zn, Cu, Co, Ni, Mg, Fe, Ga, Sc, In) обнаружена значительная ионная электропроводность, которая обусловлена щелочными катионами. В этих работах также отмечена широкая распространенность у двойных молибдатов полиморфных превращений, которые приводят к кристаллическому состоянию с высокой ионной проводимостью.

В настоящей работе изучены процессы переноса электрического заряда в двойных молибдатах натрия—скандия и цезия—циркония.

2. Эксперимент

Двойной молибдат $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ в виде мелкокристаллического порошка получен методом твердофазной реакции на воздухе при 550°C в течение 20 h взятых в стехиометрических отношениях оксидов Na_2CO_3 , MoO_3 и Sc_2O_3 по методике, предложенной в [8]. Характеризация соединения $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ выполнена рентгенографическим методом (дифрактометр ДРОН-2, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рентгенофазовый анализ показал, что в продуктах твердофазной реакции отсутствуют рефлексы исходных оксидов и доминирующей фазой является двойной молибдат натрия и скандия в соотношении 3:1. Двойной молибдат $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ синтезирован в Институте неорганической химии СО РАН [9] твердофазной реакцией из Cs_2MoO_4 и $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ на воздухе при $450-600^\circ\text{C}$ в течение 50 h. Дифференциально-терми-

ческий анализ проводился на воздухе при $20-1000^\circ\text{C}$ (дериватограф Rigaku).

Для электрофизических измерений спрессованы при давлении $5 \cdot 10^{18}$ Pa два образца молибдата натрия—скандия диаметром 5 mm и толщиной 6 и 8 mm и образец молибдата цезия—циркония диаметром 7 mm и толщиной 2 mm. Спрессованные таблетки отжигали при $400-500^\circ\text{C}$ в течение 10 h на воздухе. Относительная плотность керамических образцов составила более 80% от рентгенографической.

Электрофизические свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии (приборы Tesla BM-507 и Solartron 1174, диапазон частот $1-10^6$ Hz, диапазон сопротивлений $1-10^7$ Ω). Измерения выполнены на воздухе в интервале температур $100-650^\circ\text{C}$, в качестве электродов использовали серебряную пасту. Описание экспериментальной установки приведено в [10]. Электропроводность (σ) керамики, отражающая в целом все процессы переноса электрического заряда внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах, находилась экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Оценка электронной проводимости по поляризационному методу [11] показала, что ее вкладом в общую σ можно пренебречь и процессы электропереноса имеют ионную природу. Энергию активации ионной проводимости E_a находили из уравнения Аррениуса—Френкеля

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности.

3. Результаты и обсуждение

Для двух образцов $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ кондуктометрические данные хорошо согласуются между собой, поэтому обработаны совместно. Температурные зависимости

Na⁺-ионная проводимость двойных молибдатов

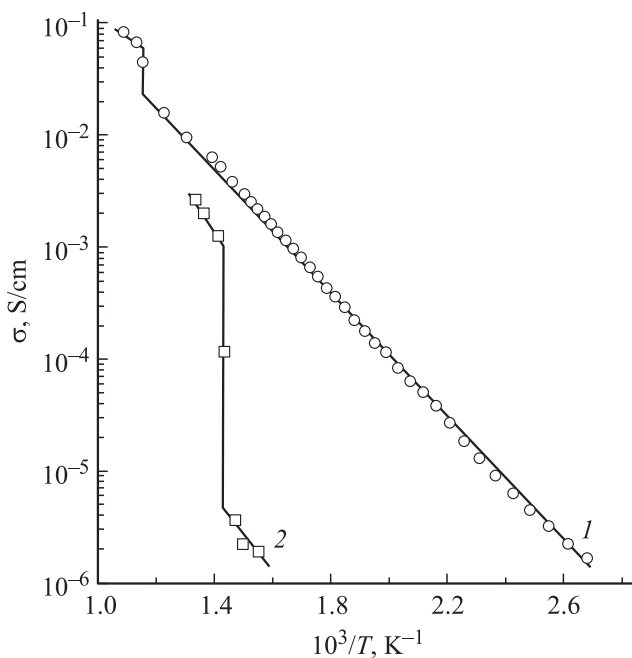
Состав	Проводимость σ , S/cm	Энергия активации E_a , eV	Литературная ссылка
Na ₃ Sc(MoO ₄) ₃	$6 \cdot 10^{-4}$ (300°C)	0.62	Наст. раб.
Na ₅ Sc(MoO ₄) ₃	$6 \cdot 10^{-6}$ (300°C)	0.72	[4]
Na ₂ In ₂ Mo ₅ O ₁₆	$2 \cdot 10^{-7}$ (275°C)	0.79	[5]
Na ₂ Mg(MoO ₄) ₂	$< 10^{-6}$ (400°C)	—	[3]
Na ₂ Zn(MoO ₄) ₂	$9 \cdot 10^{-5}$ (400°C)	—	[3]
Na _{2.2} Zn _{0.9} (MoO ₄) ₂	$7 \cdot 10^{-7}$ (300°C)	0.85	[4]
Na ₂ Zn ₂ (MoO ₄) ₃	$\sim 10^{-4}$ (400°C)	—	[3]
Na ₂ Cu(MoO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-4}$ (400°C)	—	[3]
Na ₂ Cu ₂ (MoO ₄) ₃	$\sim 10^{-4}$ (400°C)	—	[3]
Na _{2.2} Cd _{0.9} (MoO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-5}$ (300°C)	0.66	[4]

ионной электропроводности соединений Na₃Sc(MoO₄)₃ и Cs₂Zr(MoO₄)₃ показаны на рисунке. В случае Na₃Sc(MoO₄)₃ зависимость $\sigma(T)$ испытывает скачок проводимости при $606 \pm 8^\circ\text{C}$, который указывает на смену механизма ионного переноса. Кривая ДТА в режиме нагревания имеет два эндотермических эффекта при 605 ± 5 и $740 \pm 5^\circ\text{C}$, отвечающих полиморфному превращению и плавлению соответственно. Изменение направления температурной развертки позволяет зафиксировать температурный гистерезис первого типа $\sim 10^\circ\text{C}$. Этот факт свидетельствует о том, что обнаруженный фазовый переход в Na₃Sc(MoO₄)₃ является переходом первого рода. Отметим, что для соединения Na₃In(MoO₄)₃, изоструктурного изученному Na₃Sc(MoO₄)₃, также наблюдалось подобное поведение тепловых свойств [8]: фазовый переход при $590 \pm 10^\circ\text{C}$

и плавление при $680 \pm 10^\circ\text{C}$. Для Cs₂Zr(MoO₄)₃ зависимость $\sigma(T)$ испытывает скачок проводимости примерно на два порядка при $400 \pm 4^\circ\text{C}$. Кривая ДТА имеет эндотермический пик при $425 \pm 15^\circ\text{C}$ (температурный гистерезис $\sim 30^\circ\text{C}$).

Ниже фазового перехода (100–600°C) для натрий-скандиевого молибдата энергия активации электропроводности равна 0.62 eV, значение σ при 300°C составляет $6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Полученная величина электропроводности Na₃Sc(MoO₄)₃ превышает характеристики изученных ранее натрийпроводящих молибдатов, приведенные в таблице. Выше фазового перехода (600–650°C) энергия E_a составляет ~ 0.4 eV, величина σ достигает 0.084 S/cm при 650°C. Для соединения Cs₂Zr(MoO₄)₃ ионная проводимость после полиморфного перехода достигает $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm (462°C).

Таким образом, соединения Na₃Sc(MoO₄)₃ и Cs₂Zr(MoO₄)₃ испытывают полиморфные превращения, которые сопровождаются скачком ионной проводимости и подтверждаются наличием эндотермических пиков на термограммах. Для атомного строения двойных молибдатов характерно статистическое заполнение атомами щелочных металлов кристаллографических позиций в каналах (как в случае Na₅Sc(MoO₄)₄ [12]) либо между слоями (Cs₂Hf(MoO₄)₃ [13]), при этом часть из них имеет слабые связи с соседями. Это позволяет предположить, что в изученных двойных молибдатах высокой подвижностью обладают именно одновалентные катионы Na⁺ или Cs⁺. К сожалению, структурные данные по высокотемпературным модификациям Na₃Sc(MoO₄)₃ и Cs₂Zr(MoO₄)₃ отсутствуют. Известно только, что рентгенограмма высокотемпературной модификации α -Na₃Sc(MoO₄)₃, полученной в виде порошка закалкой с 620°C, индицируется в ромбической сингонии [8], а атомное строение кристаллов Cs₂Hf(MoO₄)₃, изоструктурных Cs₂Zr(MoO₄)₃, определено при комнатной температуре [13]. Поэтому невозможно сделать определенные заключения о механизмах ионного транспорта в высокотемпературных модификациях двойных молибдатов.



Температурные зависимости ионной проводимости Na₃Sc(MoO₄)₃ (1) и Cs₂Zr(MoO₄)₃ (2).

Достигнутый уровень проводимости $10^{-3} - 10^{-1}$ S/cm в ионных проводниках $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ соответствует электропроводности натриевых проводников типа NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) [14], но для последних указанная величина ионной проводимости достигается при более низкой температуре (300°C). В нестехиометрических фазах $\text{Na}_{2.2+x}\text{Zn}_{0.9-3x}\text{Sc}_{1.67x}(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Na}_{2.2}\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) [4] обнаружен эффект увеличения σ от 10^{-6} до 10^{-5} S/cm (300°C) при замещении атомов Zn и Sc или Cd. В дальнейшем можно попытаться понизить температуру реализации высокой проводимости в натрий-скандиевом и цезий-циркониевом молибдатах с помощью катионных замещений.

Автор выражает благодарность Р.Ф. Клевцовой за предоставленное соединение $\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, а также Л.Н. Демьянец, А.К. Иванову-Шиц, О.К. Мельникову за помощь в проведении исследований.

Список литературы

- [1] М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.Л. Бутуханов. Двойные молибдаты и вольфраматы. Наука, Новосибирск (1981). 135 с.
- [2] М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. Наука, М. (1990). 256 с.
- [3] А.И. Коростелова, В.И. Коваленко, Е.А. Укше. Неорганические материалы **17**, 748 (1981).
- [4] J. Grins, M. Nygren. Solid State Ionics **9-10**, 859 (1983).
- [5] J.P. Morales, L. Herman, E. Wang, M.T. Tsai, J.G. Lee, M. Greenblatt. Solid State Ionics **38**, 275 (1990).
- [6] А.К. Иванов-Шиц, А.В. Нистюк, Н.Г. Чабан. Неорганические материалы **35**, 891 (1999).
- [7] А.А. Ильина, И.А. Стенина, А.Г. Вересов, А.Б. Ярославцев. ЖНХ **52**, 525 (2007).
- [8] Ю.А. Великодный, В.К. Трунов. Неорганические материалы **10**, 1290 (1974).
- [9] Е.С. Золотова, Н.В. Подберезкая, П.В. Клевцов. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук **3**, 93 (1976).
- [10] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [11] S. Wagner, Z. Elektrochem. **60**, 4 (1956).
- [12] Р.Ф. Клевцова, П.В. Козеева, П.В. Клевцов. Кристаллография **20**, 925 (1975).
- [13] Р.Ф. Клевцова, А.А. Антонова, Л.А. Глинская. Кристаллография **25**, 161 (1980).
- [14] J.V. Goodenough, H.Y. Hong, J.A. Kafalas. Mater. Res. Bull. **11**, 203 (1976).