

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КИСЛОРОДПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\Delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$)

З. С. Хадашева¹, О. М. Кузнецова², Ф.И. Мачигова³

¹Чеченский государственный университет, Россия, Грозный

²Российский университет дружбы народов, Россия, Москва

³Грозненский государственный нефтяной университет
имени академика М.Д.Миллионщикова, Россия, Грозный

Поступила в редакцию 16.10.2017 г.

Аннотация. В настоящее время очень актуальной задачей является получение материалов с заданными свойствами, перспективными для использования в электронике, электротехнике, при создании новых технических устройств и др. Огромный интерес для исследователей представляют кислород-ионные проводники, которые могут быть использованы в твердофазных топливных элементах, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, кислородных насосах и т.д. С этой точки зрения перспективными являются керамические материалы на основе молибдата лантана состава $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, обладающие высокими значениями проводимости по кислороду.

Нами изучено и представлено влияние допирования кислородпроводящей керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ четырехвалентными катионами циркония, титана и олова. Твердые растворы на основе молибдата лантана $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ синтезированы твердофазным методом. Условия получения керамики выбирались исходя из результатов дифференциально-термического анализа смеси исходных оксидов. Выявлено, что образование твердых растворов $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$) протекает стадийно в области температур порядка 400 - 680°C.

Методами рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что небольшие количества допирующих катионов не приводят к изменению структуры синтезированных соединений. Образцы, допированные 5% -15 ат.% циркония, титана и 5 ат.% олова представляют собой однофазные твердые растворы состава $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$. Идентичность полос поглощения твердых растворов, по данным ИК-спектроскопического анализа, указывает на изоструктурность однофазных образцов.

Методом диэлектрической спектроскопии на переменном токе выявлено наличие фазового перехода первого рода во всех образцах. Фазовый переход, наблюдающийся при температурах порядка 560 - 580°C, сопровождается резким повышением проводимости. Установлено, что все замещенные молибдаты проявляют высокую электропроводность, значения которой сопоставимы с проводимостью стабилизированного оксида циркония ZrO_2/CaO . Во всех полученных образцах величина проводимости достигает значений порядка $10^{-1} - 10^{-2}$ См/см ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) при температуре 800°C. Показано, что проводимость имеет преимущественно кислород-ионный характер и возникает за счет передвижения ионов кислорода по вакансиям.

Ключевые слова: кислородпроводящая керамика, ионные проводники, молибдаты лантана, твердые растворы, физико-химический анализ.

Экологическая безопасность и эффективность производства стоят во главе современных процессов получения электрической энергии. Большое внимание уделяется синтезу новых материалов, удовлетворяющих данные требования и обладающих необходимыми заданными свойствами [1-5]. С этой точки зрения перспек-

тивными являются керамические материалы на основе молибдата лантана состава $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, обладающие высокими значениями проводимости по кислороду. Молибдат лантана этого состава имеет две модификации: низкотемпературную α - и высокотемпературную β -модификации. Фазовый переход между этими модификациями имеет место при температуре порядка 580°C [6-8].

Структура высокотемпературной модификации β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ является производной от структуры β - SnWO_4 [9] и характеризуется наличием молибден-кислородных тетраэдров. Строение β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ отвечает пространственной группе $P213$. Высокая кислород-ионная проводимость в β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ возникает за счет передвижения ионов кислорода по вакансиям.

Известно, что высокий ионный транспорт возникает в таких структурных семействах как флюориты, перовскиты и их производные.

В работах [10-13] показано, что модифицирование ионопроводящей керамики $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-y}$ катионами переходных металлов обеспечивает высокие значения смешанно-проводящих характеристик образцов. Это определяет перспективность полученных керамик для создания кислородселективных мембран в новых технологиях конверсии метана и для разработки электродов твердооксидных топливных элементов.

В работах [14-20] проведены систематические исследования особенностей фазообразования, структуры и транспортных свойств кислород-ионного проводника $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и материалов на его основе. Установлена взаимосвязь ионопроводящих и транспортных свойств с особенностями параметров структуры, характером связей и зарядовых состояний вводимых металлов.

Цель нашей работы – это синтез и исследование характеристик новых кислородпроводящих керамических материалов на основе молибдата лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе изучено влияние допирования кислород-ионного проводника $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ четырехвалентными катионами циркония, титана и олова.

Получены твердые растворы на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, в которых часть катионов подрешетки молибдена замещена катионами Zr, Ti, Sn. Керамические образцы $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$) получены из смесей исходных оксидов методом твердофазного синтеза согласно реакции:



Условия отжига выбирали исходя из данных дифференциально-термического анализа исходных смесей. Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе марки «МOM Q-1500» (Венгрия) в интервале температур 25-1500°C.

С помощью рентгенофазового анализа по методу порошка на дифрактометре Дрон-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения определяли идентичность полученных фаз.

ИК-спектроскопический анализ проводился на приборе «SPECORD M-82» (ГДР) в области частот 400-1200 cm^{-1} .

Диэлектрические и транспортные свойства керамики изучали на мостах переменного тока P5083 и E7-12 в интервале температур 20-900°C на частотах 1кГц - 1МГц и на постоянном токе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате дифференциально-термического анализа выявлено, что замещение молибдена катионами циркония, титана, олова в количестве от 5 до 20 ат. % не оказывает существенного влияния на характер взаимодействий в смесях исходных компонентов.

Согласно результатам ДТА/ДТГ анализов во всех образцах начальная температура взаимодействия исходных оксидов равна 380 – 400°C. На графиках ДТА видны ярко выраженные экзотермические эффекты с максимумами при температурах порядка 420-470°C и 550-600°C, что свидетельствует о том, что образование твердых растворов $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$) протекает стадийно в области температур порядка 400-680°C. На рисунке 1 представлены типичные кривые дифференциально-термического анализа стехиометрических смесей исходных оксидов.

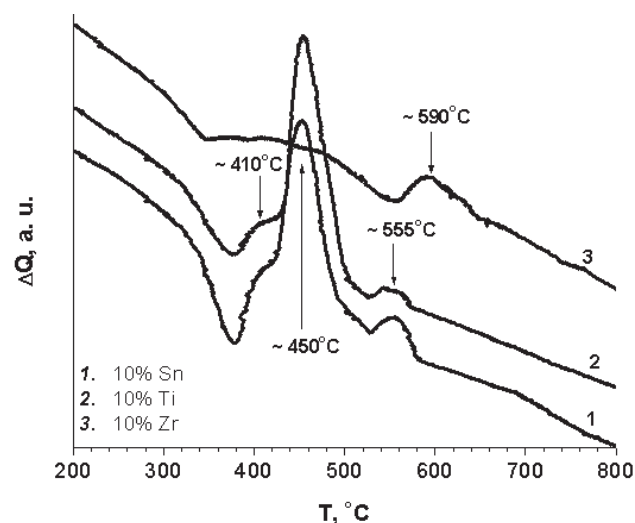


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа дифференциально-термического анализа смесей исходных оксидов $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{9-\delta}$ (1), $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{9-\delta}$ (2) и $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{9-\delta}$ (3).

По данным РФА введение небольшого количества допирующих катионов не приводит к изменению структуры. Образцы, допированные 5% -15 ат.% циркония, титана и 5 ат.% олова представляют собой однофазные твердые растворы состава $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$. Однако, при замещении молибдена 10% олова на дифрактограмме проявляются рефлексы $2\theta \approx 26.8$; 27.5 ; 34 с интенсивностью 8, 14 и 7 соответственно, нехарактерные для исходного молибдата (рис.2).

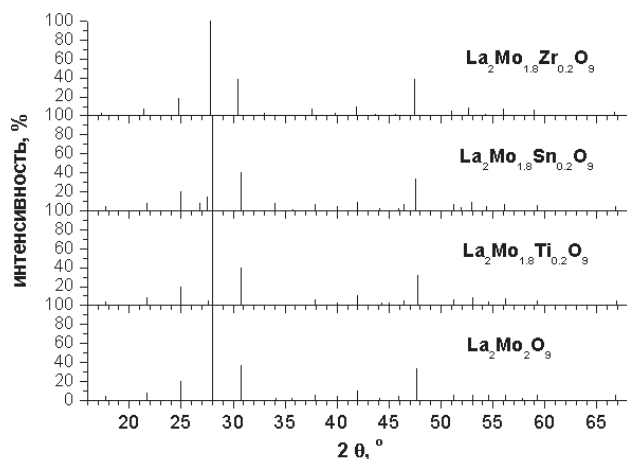


Рис. 2. Штрихрентгенограммы образцов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{9.8}$, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{9.8}$ и $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{9.8}$.

На рисунке 3 представлены ИК-спектры допированных молибдатов лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Полосы поглощения всех однофазных образцов имеют идентичный вид, что подтверждает выводы об изоструктурности синтезированных соединений. Полосы поглощения, проявляющиеся в области 880 – 850 см^{-1} относятся к колебаниям MoO_4 и MoO_5 , а в области 810 – 760 см^{-1} — октаэдров MoO_6 .

Диэлектрические и транспортные свойства керамики изучали методом диэлектрической спектроскопии на переменном токе. Измерения проводились на частотах 80 Гц – 1 МГц в температурном интервале 20 – 900°C в режиме нагрев-охлаждение. По данным диэлектрических измерений во всех образцах существует фазовый переход при температурах порядка 560 – 580°C , сопровождающийся резким повышением проводимости. Температурный гистерезис в режиме нагрев-охлаждение указывает на фазовый переход первого рода (рис.4).

Все замещенные молибдаты проявляют высокую электропроводность, достигающую значений 10^{-1} – $10^{-2}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при температуре 800°C . Максимальное значение проводимости ($1,25 \times 10^{-1}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) наблюдается при введении 5% олова на

позиции молибдена в $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, что связано с оптимальным разупорядочением в подрешетке мобильных ионов кислорода.

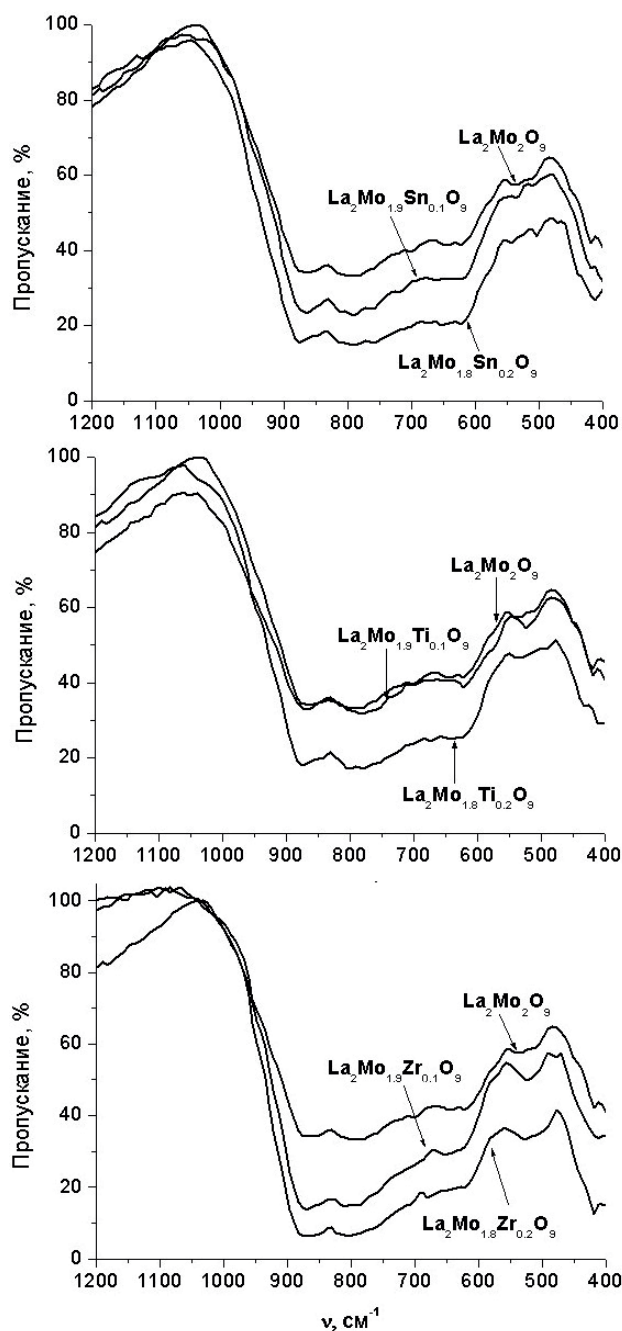


Рис. 3. ИК-спектры замещенных молибдатов.

Нужно отметить, что проводимость допированных молибдатов, как и в случае $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, имеет преимущественно кислород-ионный характер. Это подтверждено данными измерений электропроводности образцов на постоянном токе. На рисунке 5 (на примере керамики $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{9.8}$) представлена типичная картина температурной зависимости электропроводности σ , измеренная на постоянном токе. Значения σ , измеренные на

постоянном токе более чем на два порядка ниже общей проводимости образца ($2.6 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $6.8 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ соответственно при температуре 800°C).

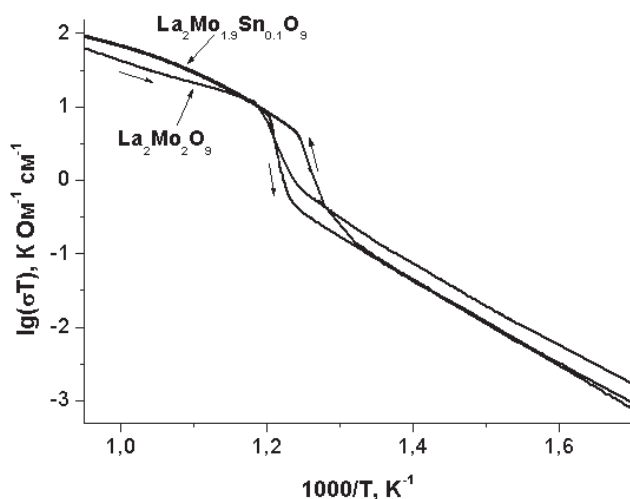


Рис. 4. Электропроводности керамики $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2(\text{Mo}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})_2\text{O}_{9.5}$ в режиме нагрев-охлаждение.

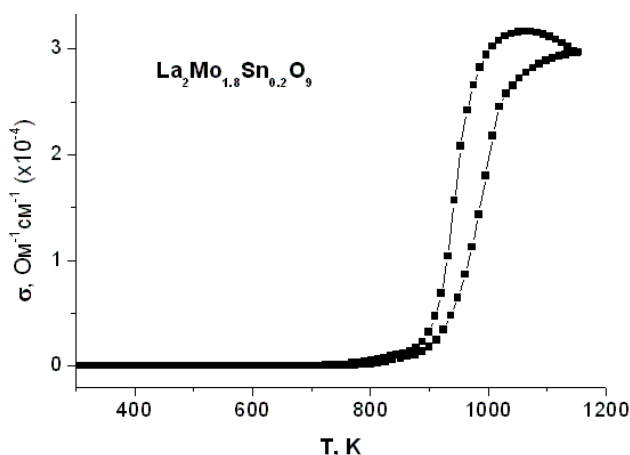


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности σ керамики $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{9.5}$, измеренная на постоянном токе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами получена и исследована кислород-проводящая керамика состава $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9.5}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$ $0 \leq x \leq 0.2$, $\Delta x = 0.05$), по строению и свойствам аналогичная керамике нового ионного проводника по кислороду $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Темкин О.Н. // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 10. С. 42-50.
- Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Москва, Мир, 1988, ч.1, 558 с.
- Voskresenskaya E.N., Roguleva V.G., Anshits A.G. // Catalysis reviews. Science and engineering. 1995. Vol. 37. № 1, pp. 101-143.
- Аншиц А.Г., Воскресенская Е.Н. // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 9. С. 38-43.
- Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Санкт-Петербург, Университет, 2000. ч.1, 615 с.
- Steel B. C. H., Ed. Takahashi T. High conductivity solid ionic conductors: recent trends and applications. Singapore, World Scientific, 1989, p. 446.
- Lacorre Ph. // Solid State Sciences. 2000. Vol. 2. № 3, pp. 755-758.
- Boivin J.S., Mairesse G. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. № 10, pp. 2870-2888.
- Ieischko W., Sleight Synthesis A.W. // Acta Crystallogr. 1972. Vol. 28. № 11, pp. 3174-3178.
- Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Aleksandrovskii V.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Avetisov A.K., Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H. // Physica status solidi. 2005. Vol.2. №1, pp. 196-199.
- Политова Е.Д., Логинов Б.А., Калева Г.М., Мосунов А.В., Прутченко С.Г. // Неорганические материалы. 2006. Т.42. № 7. С.888-896.
- Иванов С.А., Калева Г.М., Мосунов А.В., Политова Е.Д., Эрикссон С. // Кристаллография. 2008. Т.53. №1. С.69-75.
- Kaleva G.M., Mosunov A.V., Politova E.D. // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53, pp. 764-769.
- Хадашева З.С. дисс. канд. хим. Наук. Москва, 2007, 140 с.
- Khadashева Z.S., Venskovskii N.U., Safronenko M.G., Mosunov A.V., Politova E.D., Stefanovich S.Yu. // Inorganic materials. 2002. Vol. 38. № 11, pp.1168-1171.
- Хадашева З.С., Венковский Н.У., Сафроненко М.Г., Политова Е.Д., Стефанович С.Ю. // Известия РАН. Серия физическая. 2003. Т.67. №7. С. 972-974.
- Хадашева З.С. Автореф. дисс. канд. хим. Наук. Москва, 2007, 22с.
- Goodenough J.B., Manthiram A., Paranthaman P. and Zhen Y.S. // Solid State Ionics. 1992. Vol.52, pp. 105-109.
- Хадашева З.С., Венковский Н.У., Сафроненко М.Г. Мосунов А.В., Политова Е.Д., Стефанович С.Ю. // «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах», сборник трудов международного симпозиума, Сочи, 2003, с. 349-352.
- I. R. Evans, Howard J.A.K., Evans J.S.O. // Chem. Mater. 2005. Vol.17, pp. 4074-4077.

Чеченский государственный университет
Хадашева З.С., к.х.н., доцент кафедры химических дисциплин
Тел.: +7 928 886-63-51
E-mail: khadash@mail.ru

Chechen State University
Khadasheva Z. S., PhD., associate professor
Department of chemical disciplines
Ph.: +7 928 886-63-51
E-mail: khadash@mail.ru

Российский университет дружбы народов
Кузнецова О.М., к.б.н., доцент кафедры биохимии
Тел.: +7 926 321-30-66
E-mail: medrudn@gmail.com

Peoples' Friendship University of Russia
Kuznetsova O. M., PhD., associate professor
Department of biochemistry
Ph.: +7 926 321-30-66
E-mail: medrudn@gmail.com

Грозненский государственный нефтяной университет имени академика М.Д.Миллионщикова
Мачигова Ф.И., к.х.н., заведующий испытательной аналитической лаборатории «Спектр»
Тел.: +7 963 585-25-07
E-mail: machigova@mail.ru

Grozny State Oil Technical University named after academician M.D. Millionshchikov
Machigova F. I., PhD., Head of Test Analytical Laboratory «Spectrum»
Ph.: +7 963 585-25-07
E-mail: machigova@mail.ru

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF OXYGEN CONDUCTING CERAMICS $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\Delta}$ (M= Zr, Ti, Sn)

Khadasheva Z.S.¹, Kuznetsova O.M.², Machigova F.I.³

¹Chechen State University, Grozny

²Peoples' Friendship University of Russia (RUDN), Moscow

³Grozny State Oil Technical University named after academician M.D. Millionshchikov, Grozny

Abstract. At present the pressing need is to obtain materials with preset characteristics, which may be used in electronics & electrical engineering, when creating new technical devices, etc. Researchers are very interested in oxygen-ion conductors, which can be used in solid-state fuel cells, analyzers of exhaust gases in internal combustion engines, oxygen pumps, etc. In this regard ceramic materials based on lanthanum molybdate of the composition $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, which have high values of oxygen conductivity, are promising.

We have studied the effect of doping of oxygen-conducting ceramics $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ with tetravalent cations of zirconium, titanium and tin. Solid solutions based on lanthanum molybdate $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ are synthesized by the solid-phase method. The conditions for obtaining ceramics were chosen on the basis of the results of a differential-thermal analysis of a mixture of initial oxides. It was found out that the formation of solid solutions of $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ (M = Zr, Ti, Sn) develops in stages at temperatures of approx. 400 - 680 °C.

With X-ray phase analysis it was discovered that small amounts of doping cations do not lead to a change in the structure of synthesized compounds. Samples doped with 5% -15 at.% of zirconium, titanium and 5 at.% of tin are single-phase solid solutions of the composition $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$. The identity of the absorption bands of solid solutions, according to IR spectroscopic analysis, indicates the isostructural nature of single-phase samples.

The method of dielectric spectroscopy with alternating current revealed the presence of a first-order phase transition in all samples. The phase transition observed at temperatures of approx. 560 - 580°C is accompanied by a sharp increase in the conductivity. It was found out that all the substituted molybdates

exhibit a high electrical conductivity, the values of which are comparable to the conductivity of stabilized zirconium oxide ZrO_2/CaO . In all obtained samples the conductivity reaches values of approx. 10^{-1} – 10^{-2} S/cm at the temperature of 800°C. It is shown that conductivity has predominantly oxygen-ionic character and arises due to the movement of oxygen ions in vacancies.

Key words: oxygen-conducting ceramics, ionic conductors, lanthanum molybdates, solid solutions, physico-chemical analysis.

REFERENCES

1. Temkin O.N. Sorosovskij Obrazovatel'nyj Zhurnal, 1996, No 10, pp. 42-50.
2. Vest A. Himija tverdogo tela. Teorija i prilozhenija. Moskva, Mir, 1988, ch.1, 558 p.
3. Voskresenskaya E.N., Roguleva V.G., Anshits A.G. Catalysis reviews. Science and engineering, 1995, Vol. 37, No 1, pp. 101-143.
4. Anshic A.G., Voskresenskaja E.N. Sorosovskij Obrazovatel'nyj Zhurnal, 1999, No 9, pp. 38-43.
5. Ivanov-Shic A.K., Murin I.V. Ionika tverdogo tela. Sankt-Peterburg, Universitet, 2000, ch.1, 615 pp.
6. Steel B. C. H., Ed. Takahashi T. High conductivity solid ionic conductors: recent trends and applications, Singapore, World Scientific, 1989, pp. 446.
7. Lacorre Ph. Solid State Sciences, 2000, vol. 2, No 3, pp. 755-758.
8. Boivin J.S., Mairesse G. Chem. Mater, 1998, vol. 10, No 10, pp. 2870-2888.
9. Ieischko W., Sleight Synthesis A.W. Acta Crystallogr, 1972, vol. 28, No, pp. 3174-3178.
10. Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Aleksandrovsckii V.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Avetisov A.K., Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H. Physica status solidi, 2005, vol. 2, №1, pp. 196-199.
11. Politova E.D., Loginov B.A., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Prutchenko S.G. Neorganicheskie materialy, 2006, vol.42, No 7, pp.888-896.
12. Ivanov S.A., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Politova E.D., Jeriksson S. *Kristallografija*, 2008, vol.53, No 1, pp.69-75.
13. Kaleva G.M., Mosunov A.V., Politova E.D. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, pp. 764–769.
14. Hadasheva Z.S. diss. kand. him. Nauk, Moskva, 2007, 140 s.
15. Khadasheva Z.S., Venskovskii N.U., Safronenko M.G., Mosunov A.V., Politova E.D., Stefanovich S.Yu. *Inorganic materials*, 2002, vol. 38, No 11, pp.1168-1171.
16. Hadasheva Z.S., Venskovskij N.U., Safronenko M.G., Politova E.D., Stefanovich S.Ju. *Izvestija RAN. Serija fizicheskaja*, 2003, vol.67, No 7, pp. 972-974.
17. Hadasheva Z.S. Avtoref. diss. kand. him. Nauk, Moskva, 2007, 22s.
18. Goodenough J.B., Manthiram A., Paranthaman P. and Zhen Y.S. Solid State Ionics, 1992, vol.52, pp. 105-109.
19. Hadasheva Z.S., Venskovskij N.U., Safronenko M.G. Mosunov A.V., Politova E.D., Stefanovich S.Ju. «Fazovye prevrashhenija v tverdyh rastvorah i splavah», sbornik trudov mezhdunarodogo simpoziuma, Sochi, 2003, pp. 349-352.
20. I. R. Evans, Howard J.A.K., Evans J.S.O. Chem. Mater, 2005, vol.17, pp. 4074–4077.