

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АНТИМОНАТ-МОЛИБДАТОВ СЕРЕБРА

Ю.А. Лупицкая, Д.А. Калганов, Л.Ю. Коваленко,
Ф.А. Ярошенко, Ю.В. Антонова

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: lupitskaya@gmail.com

Методом твердофазной реакции синтезированы соединения на основе антимоната серебра, образующиеся при частичном замещении ионов пятивалентной сурьмы ионами шестивалентного молибдена. В широком температурном интервале от 300 до 1023 К изучены особенности процессов фазообразования смесей с различным мольным соотношением исходных компонентов системы, содержащей нитрат серебра, оксиды трехвалентной сурьмы и шестивалентного молибдена. С помощью данных термогравиметрического анализа установлены оптимальные температуры синтеза порошков. Методом качественного рентгенофазового анализа определены составы продуктов реакции твердофазного взаимодействия при различных изотермических выдержках. Для температуры 1023 К выявлена гомогенная область образования твердого раствора антимонат-молибдатов серебра со структурой типа дефектного пирохлора в концентрационном интервале $0,0 \leq x \leq 2,0$. В рамках пространственной группы $Fd-3m$ полнопрофильным анализом (методом Ритвельда) проведено уточнение кристаллической структуры (координаты заселенности ионов по кристаллографическим позициям, параметры элементарной ячейки) и установлена взаимосвязь состава полученных пирохлорных фаз со структурной разупорядоченностью. Методом диэлектрической спектроскопии в частотном диапазоне от 10 Гц до 2 МГц исследованы электропроводящие свойства антимонат-молибдатов серебра. Для керамических образцов, спеченных при 1373 К, определены относительная плотность и средний размер частиц.

Ключевые слова: фазообразование; антимонат серебра; твердые растворы; структура типа дефектного пирохлора; ионная проводимость; керамические материалы.

Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется поиску новых катион- и анионпроводящих материалов [1–7], которые могли бы конкурировать с существующими на сегодняшний день традиционными твердыми электролитами. С этой точки зрения интерес представляют оксидные соединения, имеющие каркасное строение [4–7]. Такие материалы находят широкое практическое применение в качестве электролитов в различных электрохимических устройствах: топливных элементах, электролизерах водяного пара, сенсорах [3, 7].

Среди известных ионных проводников со структурой типа пирохлора следует выделить класс оксидов семейства $A_2B_2O_7$, характеризующихся примесной разупорядоченностью кристаллической решетки и высокими значениями электропроводности. Типичными представителями таких оксидных систем являются антимоматы одновалентных металлов MSb_3O_7 ($M^+ = Na, K, Ag$), получить которые можно путем твердофазного синтеза [3, 5]. Однако при нагревании соединения оказываются термически неустойчивыми – в системе протекают сложные окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся изменением валентного состояния оксидов сурьмы, при этом образуются фазы различного состава и симметрии.

В [5–7], известно, что стабилизировать ажурный каркас (16с- и 48f- позиции) антимомагов, изоморфных пирохлору, и при этом получить фазы с максимальным содержанием дефектов в катионной подрешетке (16d- и 8b- позиции) можно путем гетеровалентного замещения ионов $Sb(V)$ на $Mo(VI)$ или $Sb(V)$ на $W(VI)$ в 16с-позициях структуры соответственно. Ввиду близких значений ионных радиусов катионов [3, 7] следует ожидать, что в широком концентрационном интервале образуются твердые растворы $Ag_{2-x}Sb_{2-x}M_xO_6$ ($M - Mo, W$), обладающие высокими значениями ионной проводимости.

В связи с этим целью работы явилось изучение особенностей процессов фазообразования в системе $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ при нагревании, определение гомогенной области устойчивости антимонат-молибдатов серебра, изоморфных пирохлору, уточнение их кристаллической структуры по порошковым данным методом Ритвельда и исследование электропроводности синтезированных соединений в широком частотном и температурном интервалах.

Объекты и методы

Для синтеза антимонат-молибдатов серебра $\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($0,0 \leq x \leq 2,0$) использовали предварительно просушенные оксиды Sb_2O_3 , MoO_3 квалификации «х.ч.» и азотнокислое серебро AgNO_3 квалификации «ч.д.а.». Приготовленные смеси в соответствии с заданными навесками исходных реагентов смешивали и тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта в течение длительного времени [6, 7].

Полученную спиртосодержащую шихту прессовали под давлением 50 МПа в виде цилиндрических образцов диаметром 8 мм и толщиной 1–3 мм [7] и прокаливали в муфельной печи при различных температурах в соответствии с данными термогравиметрического анализа [6, 7].

Контроль фазового состава образцов после каждой изотермической выдержки осуществляли с помощью рентгеновского аппарата ДРОН-3 (монохроматическое излучение) при комнатной температуре. Анализ рентгеновских дифрактограмм и уточнение кристаллической структуры соединений, характеризующихся пространственной группой $Fd-3m$, проводили методом Ритвельда [7].

Керамические образцы, изготовленные в виде таблеток, для исследований электропроводности получали путем прессования порошков с последующим спеканием при 1373 К в течение 6 ч. Определение электрических параметров полученных соединений проводили с помощью импедансметра Z-1500J (Elins, Russia) в интервале частот от 10 Гц до 2 МГц.

Анализ микроструктуры образцов и микрозондовый элементный анализ осуществляли с напылением на образцы тонкого проводящего слоя платины с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6510A.

Результаты и обсуждение

Согласно [7], из данных термогравиметрического анализа следует, что процесс образования антимонат-молибдатов серебра характеризуется многоступенчатым изменением массы в исследуемом интервале температур 300–1023 К, что соответствует протеканию окислительно-восстановительных процессов в системе $\text{AgNO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ при твердофазном синтезе.

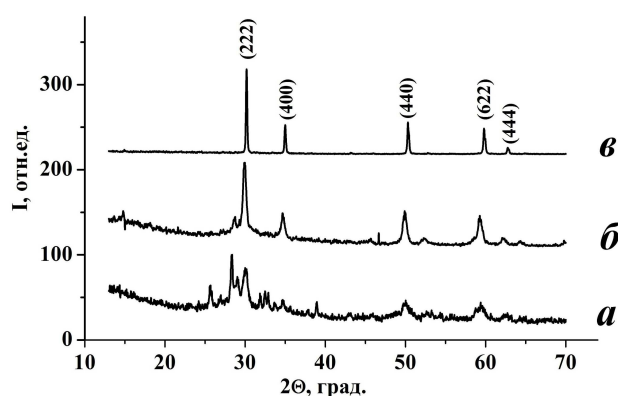


Рис. 1. Рентгенограммы соединений $\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($0,0 \leq x \leq 2,0$), полученных в результате термообработки при 633 (а), 843 (б), 1023 К (в)

Анализ рентгеновских дифрактограмм позволил выявить сложный характер взаимодействия компонентов в исследуемых реакционных смесях. Так, рентгенограммы образцов (рис. 1), термообработанных при 633 К, содержат максимумы (рис. 1, а), принадлежащие оксидам Sb_2O_3 (сенармонтит), MoO_3 и фазам кубической сингонии (Ag_2MoO_4 и $\text{Sb}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}$), которые устойчивы

вплоть до 843 К, и только при дальнейшем повышении температуры полностью реагируют с образованием сложных оксидов пространственной группы $Fd\bar{3}m$ (Sb_6O_{13} и $AgSbO_3$) (рис. 1, б). Увеличение температуры в интервале от 969 до 1023 К приводит к образованию однофазных продуктов состава $Ag_{2-x}Sb_{2-x}Mo_xO_6$ с кубическим типом симметрии кристаллической решетки, на что указывает строго определенная последовательность ярко выраженных дифракционных максимумов (рис. 1, в), удовлетворительно описывающихся квадратичной формой кристаллов для пр. гр. $Fd\bar{3}m$ [5].

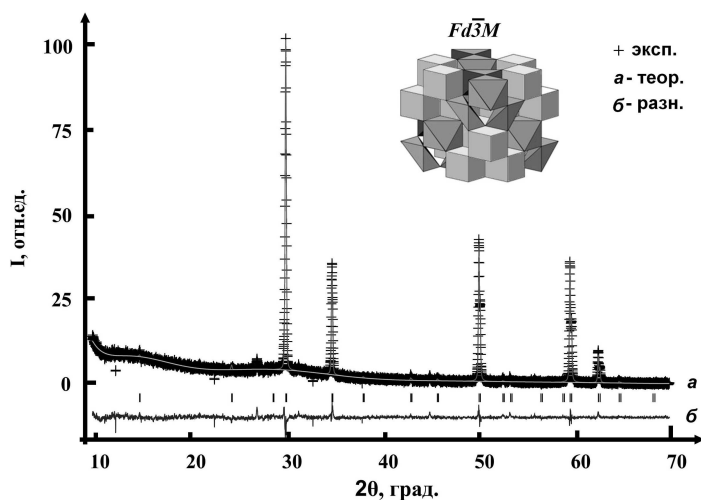


Рис. 2. Экспериментальная (+), теоретическая (а) и разностная (б) дифрактограммы образца состава $Ag_{1,10}Sb_{1,10}Mo_{0,90}O_6$

Таким образом, данные термогравиметрического и качественного рентгенофазового анализа позволили заключить, что гетеровалентное замещение ионов $Sb(V)$ на $Mo(VI)$ в антимолате $AgSbO_3$ путем твердофазного синтеза приводит к образованию широкой концентрационной области, в которой образуется твердый раствор состава $Ag_{2-x}Sb_{2-x}Mo_xO_6$ ($0,0 \leq x \leq 2,0$) со структурой типа дефектного пироклора.

По результатам рентгендифракционного анализа для фаз, кристаллизующихся в рамках пр. гр. $Fd\bar{3}m$, выявлен характер распределения ионов по кристаллографическим позициям структуры типа пироклора [7]. На рис. 2 наблюдается хорошее совпадение экспериментальной и расчетной рентгенограмм для соединения $Ag_{1,10}Sb_{1,10}Mo_{0,90}O_6$. В табл. приведены основные параметры уточнения кристаллической структуры антимолат-молибдатов серебра [7].

Результаты уточнения кристаллической структуры антимолат-молибдатов серебра [7]

Состав фазы	$a, \text{Å}$	$V_a, \text{Å}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$	χ^2
$Ag_2Sb_2O_6$	10,249	1076,575	8,7	9,1	1,56
$Ag_{1,85}Sb_{1,85}Mo_{0,15}O_6$	10,247	1075,945	10,3	10,5	1,58
$Ag_{1,70}Sb_{1,70}Mo_{0,30}O_6$	10,243	1074,686	10,1	11,0	1,63
$Ag_{1,55}Sb_{1,55}Mo_{0,45}O_6$	10,243	1074,686	9,8	10,4	1,65
$Ag_{1,40}Sb_{1,40}Mo_{0,60}O_6$	10,241	1074,056	9,7	10,4	1,77
$Ag_{1,25}Sb_{1,25}Mo_{0,75}O_6$	10,239	1073,427	8,9	9,0	1,59
$Ag_{1,10}Sb_{1,10}Mo_{0,90}O_6$	10,237	1072,798	8,7	9,0	1,57

В [3, 5, 7] отмечалось, что повысить устойчивость трехмерного каркаса, образованного из сочлененных вершинами $[BO_3]^{n-6}$ – октаэдров ($B(n)$ – элементы V, VI групп), в соединениях антимолат-вольфраматов одновалентных металлов при обязательном условии отсутствия регулярных дефектов в 16с- и 48f-позициях каркаса [5] можно путем введения ионов калия в катионную подрешетку (8b-позиции) структуры типа пироклора. При этом 16d-позиции остаются полностью или частично разупорядоченными [3], что позволяет ионам с небольшим ионным радиусом (Li^+ , Na^+) мигрировать по системе каналов (16d- и 8b-позиции) в направлении $\langle 111 \rangle$.

Следует полагать, что и в соединениях $Ag_{2-x}Sb_{2-x}Mo_xO_6$ механизм ионного транспорта сохраняется [7], однако ионы серебра не только участвуют в переносе электрического заряда, но и ста-

билизируют каркас структуры, статистически располагаясь в 16d-позициях, при этом 8b-позиции остаются вакантными.

Максимальные значения проводимости наблюдались у образцов состава $\text{Ag}_{1,55}\text{Sb}_{1,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_6$ и во всем исследуемом частотном диапазоне превышали в два раза аналогичные значения для недопированного состава AgSbO_3 (рис. 3, а, б). Как видно из рис. 3, зависимость электропроводности керамических образцов с ростом частоты существенно не изменяется вплоть до некоторого значения, начиная с которого экспоненциально возрастает, что, по-видимому, соответствует межзеренному вкладу в общую проводимость. Полная проводимость образцов с ростом температуры увеличивается, а граничная частота смещается в область высоких частот. Возрастание проводимости во всем исследуемом температурном интервале при низких частотах обусловлено увеличением концентрации основных носителей заряда.

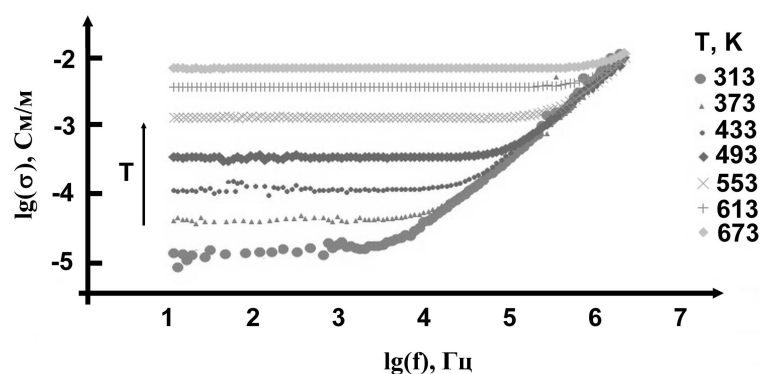


Рис. 3. Зависимость электропроводности образцов состава $\text{Ag}_{1,55}\text{Sb}_{1,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_6$ от частоты и температуры

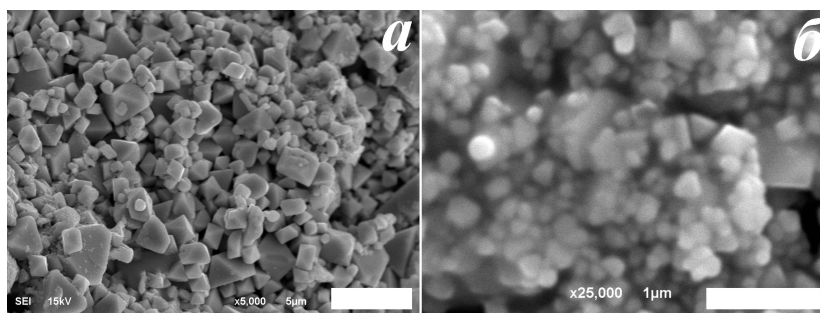


Рис. 4. Микрофотографии скола (а) и поверхности (б) образца $\text{Ag}_{1,10}\text{Sb}_{1,10}\text{Mo}_{0,90}\text{O}_6$, спеченного при 1373 К

На микрофотографиях скола (рис. 4, а) и поверхности (рис. 4, б) образцов, спеченных при 1373 К, наблюдаются агломерации частиц с размером 0,2–0,5 мкм. Микроструктура образца представлена частично расплавленными сросшимися многогранниками (рис. 4). Плотность исследуемых керамических образцов составила 88 %.

Заключение

Таким образом, в системе $\text{AgNO}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ изучены особенности образования антимонат-молибдатов серебра при твердофазном синтезе. Для температуры 1023 К выявлена гомогенная область образования твердого раствора антимонат-молибдатов серебра $\text{Ag}_{2-x}\text{Sb}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($0,0 \leq x \leq 2,0$) со структурой типа дефектного пирохлора. На основании данных рентгенодифракционного анализа предложена модель распределения ионов по кристаллографическим позициям в рамках пр. гр. $Fd\text{-}3m$ и установлена взаимосвязь состава полученных пирохлорных фаз со структурной разупорядоченностью и их ионпроводящими свойствами. Для керамических образцов, спеченных при 1373 К, определены относительная плотность и средний размер частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00269.

Литература

1. Стенина, И.А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Неорганич. материалы. – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 241–251.

2. Nikodemski, S. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics / S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 253. – P. 201–210.

3. Лулицкая, Ю.А. Ионная проводимость антимоноатов-вольфрамов калия с частичным замещением K^+ на Na^+ или Li^+ / Ю.А. Лулицкая, В.А. Бурмистров // *Неорган. материалы*. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 998–1002.

4. Синтез и ионная проводимость двойных молибдатов серебра-магния и серебра-кобальта / А.А. Ильина, И.А. Стенина, Г.В. Лысанова и др. // *Журн. неорган. химии*. – 2006. – Т. 51, № 6. – С. 960–965.

5. Бурмистров, В.А. Образование ионопроводящих фаз со структурой дефектного пирохлора в системе $K_2O-Sb_2O_3-WO_3$ / В.А. Бурмистров, Д.А. Захарьевич // *Неорган. материалы*. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 77–80.

6. Лулицкая, Ю.А. Структура и ионная проводимость твердых растворов в системе $K_2CO_3-AgNO_3-Sb_2O_3-MeO_3$ ($Me = W, Mo$) / Ю.А. Лулицкая, В.А. Бурмистров, Д.А. Калганов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2015. – № 6. – С. 83–88.

7. Лулицкая, Ю.А. Образование соединений в системе $Ag_2O-Sb_2O_3-MoO_3$ при нагревании / Ю.А. Лулицкая, Д.А. Калганов, М.В. Ключева // *Неорган. материалы*. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 252–256.

Поступила в редакцию 12 апреля 2019 г.

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2019, vol. 11, no. 2, pp. 65–70*

DOI: 10.14529/mmph190209

PHASE FORMATION, STRUCTURE AND ION CONDUCTIVITY OF SILVER ANTIMONATE-MOLIBDATS

Yu.A. Lupitskaya, D.A. Kalganov, L.Yu. Kovalenko, F.A. Yaroshenko, Yu.V. Antonova
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation
E-mail: lupitskaya@gmail.com

Silver antimonate-based compounds, formed at partial substitution of ions of quinquevalent antimony with ions of hexavalent molybdenum, have been synthesized using the method of solid-phase reaction. Specificities of phase formation processes of mixtures with various mole ratios of the initial components of a system containing silver nitrate and oxides of trivalent antimony and hexavalent molybdenum have been studied in a wide temperature range from 300 to 1023 K. Using the thermogravimetric analysis data, optimal temperatures for synthesis of powders have been determined. Using the method of qualitative X-ray phase analysis together with the method of high-temperature X-ray diffraction, compositions of reaction products of solid-phase interaction at open air heating have been determined. For the temperature of 1023 K, a homogenous area of formation of a solid solution of silver antimonate-molibdates with the structure of a defective pyrochlore-type within $0,0 \leq x \leq 2,0$ concentration interval has been determined. In the frameworks of $Fd-3m$ spatial group, a full-profile analysis (the Rietveld method) has been carried out to specify the crystal structure (coordinates of population of ions by crystallographic positions, elementary cell parameters), and interrelation in compositions of the obtained pyrochlore phases with their structural disorder and ion-conducting properties has been determined. Ceramic properties (relative density and average size of particles) of the samples sintered at the temperature of 1373 K have been studied.

Keywords: phase formation; silver antimonate; solid solutions; defective pyrochlore-type structure; ion-conducting properties; ceramic properties.

References

1. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Low- and intermediate-temperature proton-conducting electrolytes. *Inorganic Materials*, 2017, Vol. 53, no. 3, pp. 253–262. DOI: 10.1134/S0020168517030104
2. Nikodemski S., Tong J., O'Hayre R. Solid-state reactive sintering mechanism for proton conducting ceramics. *Solid State Ionics*, 2013, Vol. 253, pp. 201–210. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.09.025
3. Lupitskaya Y.A., Burmistrov V.A. Ionic conductivity of potassium antimonate tungstates with partial Na⁺ or Li⁺ substitution for K⁺. *Inorganic Materials*, 2013, Vol. 49, no. 9, pp. 930–934. DOI: 10.1134/s0020168513090082
4. П'ина А.А., Stenina I.A., Lysanova G.V., Yaroslavtsev A.B., Veresov A.G. Silver magnesium molybdate and silver cobalt molybdate: Synthesis and ionic conductivity. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, Vol. 51, no. 6, pp. 890–894. DOI: 10.1134/s0036023606060076
5. Burmistrov V.A., Zakhar'evich D.A. Ion-conducting defect pyrochlore phases in the K₂O–Sb₂O₃–WO₃ system. *Inorganic Materials*, 2003, Vol. 39, no. 1, p. 68–71.
6. Lupitskaya Yu.A., Burmistrov V.A., Kalganov D.A. Structure and Ionic Conductivity of Solid Solutions in the System K₂CO₃–AgNO₃–Sb₂O₃–MeO₃ (Me = W, Mo). *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, Vol. 9, no. 3, pp. 624–629. DOI: 10.1134/S1027451015030283
7. Lupitskaya Y.A., Kalganov D.A., Klyueva M.V. Formation of Compounds in the Ag₂O–Sb₂O₃–MoO₃ System on Heating. *Inorganic Materials*, 2018, Vol. 54, no. 3, pp. 240–244. DOI: 10.1134/s0020168518030081

Received April 12, 2019