

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ MeMoO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$) СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

© Д. В. Астапова, Е. А. Котенева, Н. Н. Пестерева, А. Я. Нейман, 2013
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента
России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия, dastapova@ua.ru

Молибдаты MeMoO_4 изоструктурны классическому шеелиту CaWO_4 . Исторически сложилось так, что в 70-е гг. проводились достаточно интенсивные исследования транспортных свойств и реакционной диффузии при синтезе MeMoO_4 в связи с их перспективами для изготовления лазерных кристаллов с низким порогом накачки. Было показано, что MeMoO_4 обладают существенным вкладом ионного переноса, величина которого, как и значение общей проводимости, чрезвычайно чувствительны к керамической структуре данных объектов. Дальнейшие исследования природы ионных носителей не проводились. Но из комплекса косвенных данных пришли к выводу, что основным ионным носителем являются ионы кислорода. Измерения коэффициента самодиффузии методом радиоактивных индикаторов проведенные в БелГУ и УрГУ и привели к удивительному результату: проводимость (коэффициент диффузии) Mo оказался как минимум на порядок выше коэффициента самодиффузии Me. Неожиданность этого результата вытекает из оценки соотношения энергии и характера связи в структурах данных объектов, которые по классификации Полинга – Эванса являются фазами гетеродесмического солеподобного строения – огромное различие в энергии и ионности связей $\text{Me}^{2+}\text{-O}$ по сравнению со связью $\text{Mo}^{6+}\text{-O}$: $E_{\text{Mo-O}} \gg E_{\text{Me-O}}$ при этом связь Mo-O в 3 раза более ковалентна, чем связь Me-O.

Таблица 1

Энергия и степень ионности связи в MeMoO_4 и CaWO_4

Связь	К.Ч.	$R_{\text{ион}}, \text{\AA}$	$E_{\text{связи}}, \text{кДж/моль}$	$i, \%$	$c, \%$
$\text{Ca}^{2+}\text{-O}$	8	1,12	130	78	22
$\text{Sr}^{2+}\text{-O}$	8	1,26	130	78	22
$\text{Ba}^{2+}\text{-O}$	8	1,42	130	78	22
$\text{W}^{6+}\text{-O}$	4	0,42	610	35	65
$\text{Mo}^{6+}\text{-O}$	4	0,41	540	62	38

В последующие годы гораздо больше внимания было уделено изучению транспортных свойств базового структурного объекта – CaWO_4 , в котором гетеродесмичность строения выражена еще более резко (табл. 1). Наиболее примечательным результатом, полученным в 2009 г., оказалось обнаружение бианионного характера ионной проводимости в CaWO_4 .

$$\sum t_i = t_{\text{WO}_4^{2-}} + t_{\text{O}^{2-}} = 1 \quad (1)$$

Базируясь на сказанном перед настоящей работой была поставлена следующая задача – используя доступные методы, изучить величину и характер общей и ионной проводимости в MeMoO_4 и провести сопоставление обнаруженных закономерностей с характеристиками электро- и массоперноса в CaWO_4 .

1. Зависимость проводимости MeMoO_4 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}$) от температуры

Результаты показаны на рис. 1, 2.

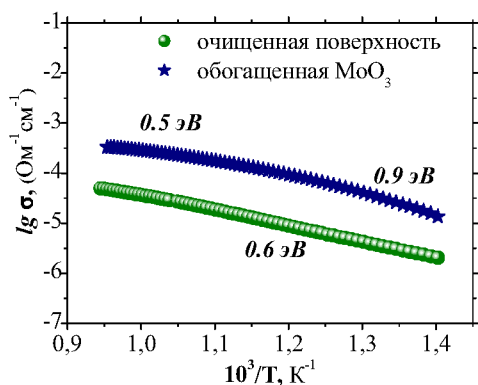


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости для CaMoO_4

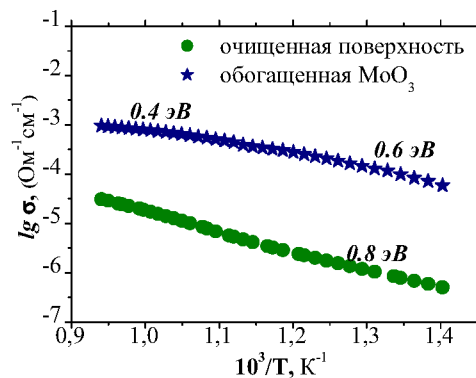


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости для SrMoO_4

Следует отметить, что в ходе повторных высокотемпературных измерений было обнаружено, что проводимость керамики CaMoO_4 и SrMoO_4 значительно уменьшается. Поскольку ранее было известно, что керамика MeMoO_4 является микрогетерогенной, поверхность зерен спонтанно обогащается по содержанию MoO_3 (методом РФА не фиксируется, т. к. изменение состава невелико). Этот феномен был интерпретирован как образование поверхностной неавтономной фазы MeMo-s . Согласно современным представлениям, именно особенности поведения вещества в неавтономном состоянии определяют основные функциональные свойства наноматериалов.

Здесь уместно напомнить основные отличительные черты неавтономных (терминология Пригожина и Дэхей) или поверхностных (по Ленгмюру, Шилову и Алесковскому) фаз:

- неавтономные фазы (НА) отсутствуют на равновесных диаграммах состояния;
- НА-фазы устойчивы исключительно в контакте со всеми компонентами их образующими, удаление контакта с одним из них приводит к распаду НА;
- как правило, НА устойчивы лишь в определенном интервале T и a_{O_2} ;
- НА-фазы не имеют границы раздела с подложкой, на которой они образовались, в силу чего они термодинамически устойчивее объемных фаз (не затрачивается энергия на образование границы раздела).

Изученная ранее фаза MeMo-s имеет двустороннюю поверхностную активность и подвижность по отношению к обоим компонентам, благодаря чему MeMo-s легко распространяется по поверхности зерен MoO_3 и MeMoO_4 (самопроизвольное диспергирования по механизму твердофазного растекания).

MeMo-s фазы, благодаря своей неупорядоченности обладают проводимостью гораздо более высокой, чем «чистая» поверхность MeMoO_4 .

Для подтверждения данного предположения провели экспериментальные опыты по удалению избыточного MoO_3 , образующего НА-фазу. Эксперимент проводили в атмосферном тигле ($T = 1000^\circ\text{C}$, 48 ч.), в котором MeMoO_4 был окружен MeCO_3 , но не имел с ним прямого контакта. Показано, что проводимость очищенного MeMoO_4 упала в 1,5 раза, а величина E_a изменилась не значительно. Результаты измерения проводимости с очищенной поверхности изображены на рис. 1, 2.

2. Изучение природы ионного переноса MeMoO_4 по методу Тубандта

Данный метод реализован в 2 дисковых ячейках. До и после эксперимента брикеты взвешивались вместе с электродами.

Типичная зависимость изменения массы представлена на рис. 3 и 4. Наиболее примечательный и воспроизводимый результат заключается в уменьшении массы анодной и увеличении массы катодной секции. Указанная закономерность радикально отличается от результатов по Тубандту с $\text{Me}(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{WO}_4$. Уменьшение массы анодной секции в MeMoO_4 , в противоположность к MeWO_4 указывает на то, что один из ионных носителей заряда и массы имеет «+» знак.

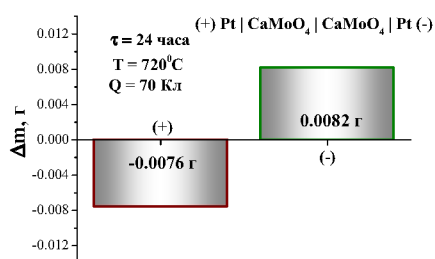


Рис. 3. Изменение масс брикетов для CaMoO_4

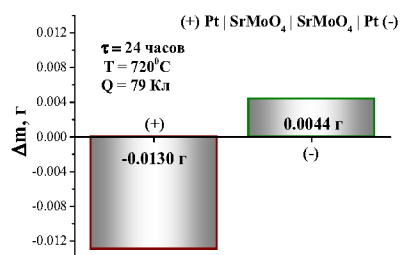


Рис. 4. Изменение масс брикетов для SrMoO_4

Поскольку ранее отметили, что подвижность Me^{2+} значительно меньше, чем подвижность $\{\text{Mo-O}\}$ -составляющей, полученные результаты указывают на то, что основным носителем заряда являются $\{\text{Mo-O}\}^{z+}$ -комплексы, имеющие положительный заряд. На сегодняшний день одним из вариантов являются ионы молибденила MoO_2^{2+} . Данная гипотеза согласуется с меньшей энергией и большей ионностью связи $\{\text{Mo-O}\}$, по сравнению с характеристиками связей в тетраэдрах $\{\text{WO}_4\}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.