

На правах рукописи

Смирнова Ольга Александровна

**ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СМЕШАННЫХ АНТИМОНАТОВ И ТИТАНАТОВ С
КАТИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ**

Специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Ростов-на-Дону
2005

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Ростовского государственного университета и в департаменте керамики и стекла университета г. Авейру (Португалия)

Научный руководитель: кандидат химических наук,
доцент Налбандян В.Б.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Мальцев В.Т.;
кандидат химических наук,
доцент Судоргин Н.Г.

Ведущая организация: Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 24 ноября 2005 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета К 212.208.05 в Ростовском государственном университете (РГУ) по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, аудитория 217 химического факультета

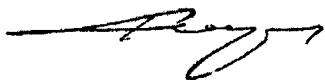
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГУ по адресу: ул. Пушкинская, 148

Отзывы в двух экземплярах просим направлять по адресу:
344090, г. Ростов-на-Дону, ГСП-71, ул. Зорге, 7, химический факультет РГУ.

Автореферат разослан «23» октября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,

д.х.н, профессор



Кузнецов В.В.

2006-4
22372

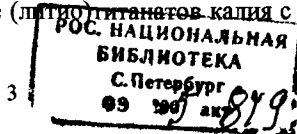
2216896

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В настоящее время ионика твердого тела является одним из лидирующих направлений научного материаловедения. Материалы с подвижными катионами находят применение в конструировании химических источников тока, газоанализаторов и ион-селективных электродов. Особенную важность приобретают прорывы в области фундаментальной химии, которые дают начало моделированию материалов на основе семейств новых соединений. Настоящее исследование посвящено изучению фазовых соотношений в тройных оксидных системах $K_2O - Li_2O - TiO_2$ и $A_2O - MO - Sb_2O_5$ ($A = Na, K$; $M = Mg, Ni, Co, Cu, Zn$), в первую очередь в тех областях, где могли быть обнаружены новые фазы со структурами, основанными на бруситоподобных слоях. Фазы данного структурного семейства обладают повышенной подвижностью катионов вдоль слоев и интересны как для прикладных задач, так и с точки зрения фундаментальной химии. В частности, на их примере могут быть изучены некоторые закономерности состав - структура - свойство.

Главной целью работы был поиск новых тройных оксидов со структурами, основанными на бруситоподобных слоях в системах $K_2O - Li_2O - TiO_2$ и $A_2O - MO - Sb_2O_5$ ($A = Na, K$; $M = Mg, Ni, Co, Cu, Zn$). Далее планировали изучение кристаллической структуры, электрических и других свойств новых соединений, а также тех ранее известных, для которых электрические свойства не были изучены.

Научная новизна. В ходе работы было установлено существование 13 новых безводных фаз и для 4 из них получены гидратные формы. Методом Ритвельда уточнены структуры 5 новых тройных оксидов. Изучена ионная проводимость новых слоистых смешанных антимонатов в сравнении с ранее известными титанатами того же семейства, включая измерения в зависимости от влажности атмосферы. Кроме того, изучена ионная проводимость ранее известных (литий)титанатов и дититаната калия, легированного ниобием. На примере (литий)титанатов калия с различными



структурами проанализирована зависимость ионной проводимости керамики от ширины и связности каналов миграции. При изучении свойств нового никелоантимоната натрия обнаружен фазовый переход, не имеющий аналогов в литературе, а также методом ЯМР найдено различие в локальном окружении атомов натрия в структуре низкотемпературной модификации.

Практическое значение. Полученные фазы могут оказаться полезными в качестве предшественников для получения катодных материалов литий-ионных аккумуляторов, а также для датчиков CO_2 и H_2O . Кроме того, полученные результаты существенно дополняют имеющийся фактологический материал в данной области, а выявленные закономерности могут быть использованы для направленного поиска новых материалов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на международной конференции «Химия твердого тела - 2000» (Чехия, Прага, 2000), на II и III Национальных кристаллохимических конференциях (Черноголовка, 2000 и 2003), на XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2001), на 6-м семинаре «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2002), на VI конференции «Электрокерамика» (Испания, Кастеллон, 2003) и на «Весенней конференции проектов EPSRC-ILL» (Франция, Гренобль, 2005).

Публикации. По материалам работы опубликовано 12 печатных работ, из них 4 статьи в международных и зарубежных журналах и 8 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 5 разделов, включая введение, обзор литературы, методики эксперимента, экспериментальные результаты и их обсуждение. Отдельным пунктом вынесена постановка задач работы. Материал изложен на 102 страницах, в 26 рисунках и 26 таблицах.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 97-03-33807 и 00-03-32469, гранта INTAS YSF-00-125 и гранта FCT SFRH/BD/6594/2001.

Работой частично руководили профессор университета г. Авейру (Португалия) Ф.М В. Маркеш и приглашенный исследователь к.х.н. В.В. Хартон.

Содержание работы

Введение посвящено краткому описанию состояния исследований в области ионики твердого тела на сегодняшний день, включая исследования, выполненные на кафедре общей и неорганической химии Ростовского госуниверситета.

Первая глава представляет собой обзор литературы.

В *первом параграфе* приведена классификация проводников вообще, а затем твердых электролитов по типу и знаку носителей заряда. Далее, рассматривается классификация твердых электролитов в соответствии со структурными аспектами и формулируются условия возможности ионного транспорта в структуре.

Во *втором параграфе* обсуждаются факторы, влияющие на ионную проводимость.

Третий параграф описывает известные соединения в тройной системе $K_2O - Li_2O - TiO_2$. Фазовые равновесия в ней не исследованы, но в литературе имеются данные по двойным системам $Li_2O - TiO_2$, $K_2O - TiO_2$ и четырем тройным оксидам: KLi_3TiO_4 и трем фазам, названным Н (тетрагональная фаза со структурой типа голландита), L (С-центрированная ромбическая фаза со структурой, родственной лепидокрокиту) и F (F-центрированная ромбическая фаза). Соединения типов L и Н, полученные твердофазным синтезом, имеют структуры, благоприятные для ионного транспорта, но их электрические свойства ранее не изучались.

Четвертый параграф описывает известные соединения в тройных системах $A_2O - MO - Sb_2O_5$ ($A = Na, K$; $M = Mg, Co, Ni, Cu$). Показано, что, хотя оксид сурьмы (5+) термически неустойчив, высшая степень

окисления стабилизируется вплоть до очень высоких температур в соединениях с основными компонентами – антимонатах одно- и двухвалентных металлов. В системах $A_2O-Sb_2O_5$ ($A = Na, K$) известны фазы со структурами типа ильменита $ASbO_3$ и фазы A_3SbO_4 . Кроме того, в областях, богатых сурьмой, образуются фазы со структурой типа пирохлора, содержащие часть сурьмы в степени окисления +3

Пятый параграф посвящен обзору натрий и калий-содержащих фаз с бруситоподобными слоями. Вначале описывается структурное семейство в целом, используемая номенклатура (литера как обозначение окружения щелочного катиона, цифра как число слоев в гексагональной элементарной ячейке, штрих как обозначение моноклинного искажения) и затем более подробно – структурные типы, которые образуются при твердофазном синтезе. Далее приводятся составы, структурные типы и параметры решеток известных натрий- и калийсодержащих фаз. Стехиометрические $NaMO_2$ ($M = Sc-Ni, Y, In$) имеют структуры с октаэдрической координацией щелочного катиона, а сильно дефицитные по натрию в ряде случаев имеют призматическую координацию щелочного катиона. Дефицит натрия в этих структурах компенсируется путем гетеровалентных замещений $M(3+)$ на катионы с более высокой степенью окисления: $Sn(4+)$, $Ti(4+)$, $Mn(4+)$ и т.п. При этом в роли $M(3+)$ также могут выступать гетеровалентные сочетания катионов, примером чего служат твердые электролиты $Na_x(Li_{x/3}Ti_{1-x/3})O_2$. Особый случай – бронзы, т.е. фазы, содержащие переходный металл в смешанной степени окисления и имеющие высокую электронную проводимость, например, Na_xCoO_2 . Есть данные об образовании антимонатов с октаэдрической координацией щелочного катиона в системах $Na_2O-Fe_2O_3-Sb_2O_5$ и $Na_2O-MgO-Sb_2O_5$, полученные на кафедре общей и неорганической химии РГУ.

Отдельным пунктом (под номером два) вынесены задачи работы, которые уже обсуждались выше.

Третья глава посвящена описанию методик эксперимента. Все образцы получены твердофазным синтезом из оксида титана (рутил), сурьмяной

кислоты, карбонатов натрия, калия, (основных) карбонатов никеля, кобальта, магния, меди и цинка квалификации не ниже «ч.д.а.». В некоторых случаях использовали $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), Fe_2O_3 (Merck), TiO_2 (Merck) и Sb_2O_5 (Aldrich). Синтез антимоноватов проходил в две стадии – сначала получали LSb_2O_6 ($\text{L} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$), а затем тройной оксид. Первый обжиг проводили при температуре около 1023 К, а последующие при температурах от 1173 К до 1543 К, в зависимости от системы. Для фиксации фазовых равновесий тигель охлаждали на массивной стальной плите, один из образцов был закален в жидком азоте. Керамику получали как горячим прессованием, так и свободным спеканием и охлаждали со скоростью 5 К/мин.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 в медном K_α излучении, для определения параметров ячеек вводили внутренний эталон. Рентгенограммы для полнопрофильного структурного анализа снимали также в медном излучении на дифрактометрах Rigaku D/Max В и Philips X'Pert MPD с графитовым монохроматором на дифрагированном луче, с шагом 0.02 при экспозиции в точке от 4 до 8 с. Параметры ячеек уточняли методом наименьших квадратов с помощью программ Chekcel и Celref; полнопрофильное структурное уточнение выполнено с помощью пакетов Fullprof и GSAS, в основе которых лежит метод Ритвельда.

Полную проводимость измеряли с помощью мостов переменного тока P5021 (0.08 - 200 КГц), TESLA BM 484 (1.592 КГц) и Hewlett Packard 4284A LCR (0.02 – 1000 кГц) с индиевыми либо платиновыми электродами. Электронную составляющую оценивали на постоянном токе с индиевыми электродами. Термическое расширение исследовали с помощью корундового дилатометра Linseis; термогравиметрический и дифференциальный термический анализ выполняли с помощью прибора SETARAM TG-DTA LabSys.

Четвертая глава содержит результаты работы.

Первый параграф посвящен системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$.

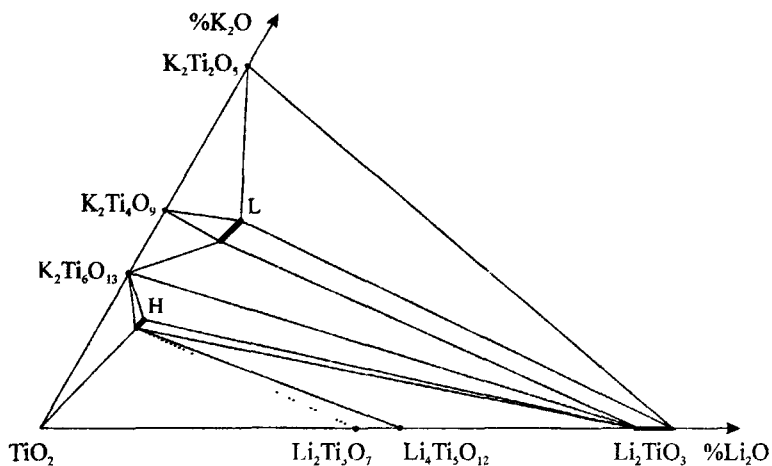


Рисунок 1 Субсолидусные фазовые равновесия в низкощелочной области системы K_2O - Li_2O - TiO_2 при 1173 – 1223 К. Пунктирная линия обозначает сечение, наблюдаемое при 1323 К вместо сечения H - $Li_4Ti_5O_{12}$.

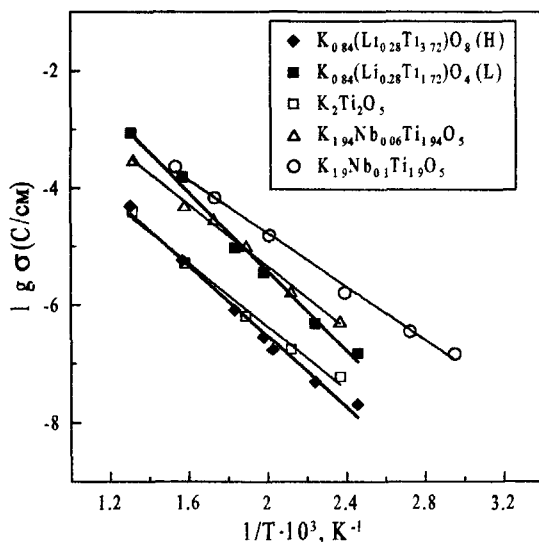


Рисунок 2. Температурные зависимости проводимости керамических материалов на основе смешанных титанатов и дититаната калия

Произведена триангуляция области $K_2Ti_2O_5-Li_2TiO_3-TiO_2$ при 1223 К (рис. 1). Вопреки аналогии с системой $Na_x(Li_{x/3}Ti_{1-x/3})O_2$, фазы с бруситоподобными слоями в изученной системе не образуются. Впервые была исследована ионная проводимость соединений $K_{0.84}Li_{0.28}Ti_{1.72}O_4$, $K_{0.84}Li_{0.28}Ti_{1.72}O_8$ и $K_2Ti_2O_5$, а также твердых растворов на основе дититаната калия $K_{2-x}Nb_xTi_{2-x}O_5$ ($x = 0.06$ и 0.1) (рис. 2). При нескольких температурах поляризационными измерениями было подтверждено, что рассматриваемые фазы являются твердыми электролитами.

Второй параграф рассматривает фазовые соотношения, структуру и свойства смешанных антимонатов калия в системах $K_2O - LO - Sb_2O_5$ ($L = Mg, Co, Ni$). Приготовленные составы соответствуют общей формуле $K_xL_{(1+x)/3}Sb_{(2-x)/3}O_2$. Поскольку тетрагональная фаза со структурой голландита (H) была описана ранее в литературе с областью гомогенности $x = 0.17-0.25$, целью настоящих исследований было изучение фазового состава в областях с $x = 0.5-1.0$. В указанных интервалах состава в системах с $L = Mg, Ni, Co$ было выявлено образование нескольких новых фаз (таблица 1).

Таблица 1. Составы и параметры ячеек смешанных антимонатов калия

Состав	Структ тип	Безводные		Гидратированные	
		a, Å	c, Å	a, Å	c, Å
$K_{0.59}(Mg_{0.53}Sb_{0.47})O_2^*$	P3	-	-	3.080(4)	21.00(4)
$K_{0.5}(Ni_{0.5}Sb_{0.5})O_2^*$	P3	3.05303(5)	18.9928(7)	3.0601(3)	21.026(2)
$K_{0.56}(Ni_{0.52}Sb_{0.48})O_2$	P2	3.05477(2)	12.6271(2)	3.0620(1)	14.093(1)
$K_{0.5}(Co_{0.5}Sb_{0.5})O_2$	P3	-	-	3.08(1)	20.60(6)
$K_{0.86}(Co_{0.62}Sb_{0.38})O_2$	P2	3.05(1)	12.81(3)	-	-

При контакте с атмосферным воздухом порошковые профили полученных антимонатов менялись, на рентгенограммах появлялись линии изоструктурных фаз с тем же параметром ячейки a и большим параметром

* Впервые эти фазы были обнаружены в неоднородных образцах при участии Л. И. Медведевой

с. Количество новой фазы со временем росло, и в конечном счете линии первоначальной фазы исчезали полностью.

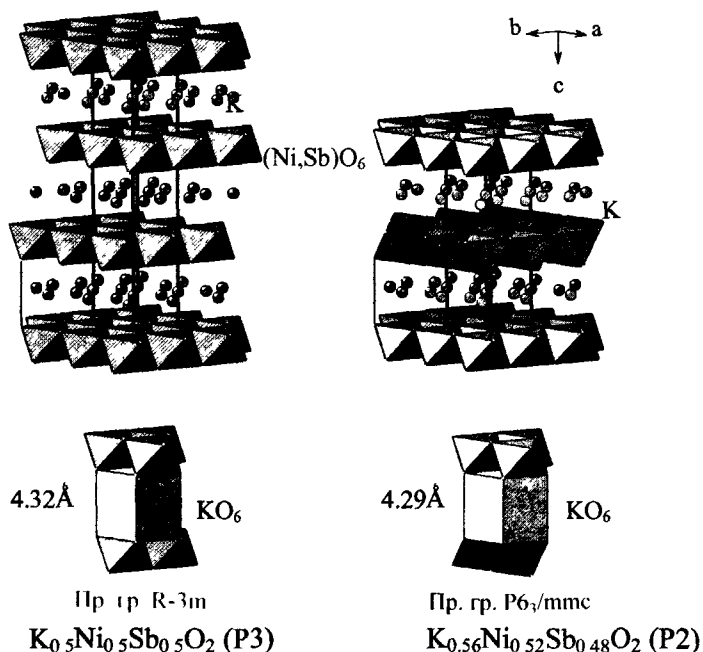


Рисунок 3. Полиэдрическое представление структур никелоантимонатов калия

Фазы с большим параметром c , т.е. с большим межслоевым расстоянием, были идентифицированы как гидраты $\text{K}_x\text{L}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, образующиеся в результате взаимодействия с атмосферной влагой. Рентгенография высушенных порошков при комнатной температуре оказалась возможна только в герметичной системе (в вакууме). Она показала, что гидратация полностью обратима. По результатам термогравиметрии количества воды на формульную единицу составляют, соответственно, 0.88 и 0.78 молекул для $\text{K}_{0.56}\text{Ni}_{0.53}\text{Sb}_{0.47}\text{O}_2$ и $\text{K}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_2$.

Уточнены структуры фаз $\text{K}_{0.5}(\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_2$ (P3) и $\text{K}_{0.56}(\text{Ni}_{0.52}\text{Sb}_{0.48})\text{O}_2$ (P2). Так же как и для известного $\text{K}_{0.72}(\text{In}_{0.72}\text{Sn}_{0.28})\text{O}_2$ (P2), результаты показали

большую заселенность призм, имеющих общие грани с тетраэдрическими пустотами, вследствие отталкивания К-(L,M).

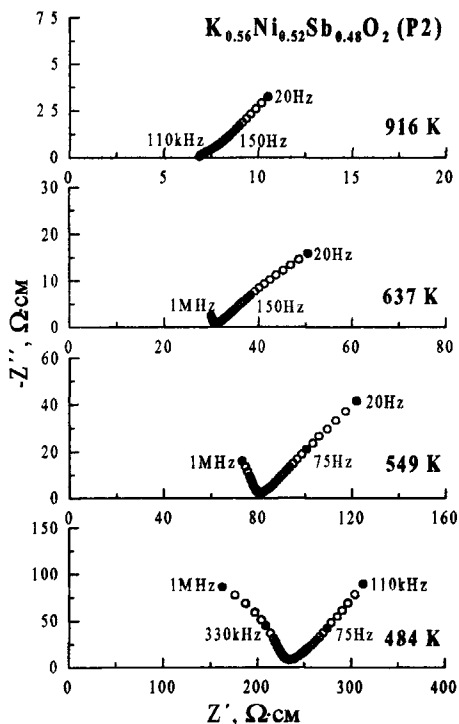


Рисунок 4. Типичные спектры импеданса для калий-проводящей керамики.

Импедансные спектры, полученные измерениями на керамических образцах $K_{0.56}Ni_{0.52}Sb_{0.48}O_2$ (P2), $K_{0.59}Mg_{0.53}Sb_{0.47}O_2$ (P3) оказались типичными для твердых электролитов (рис.4). Рис. 5 демонстрирует температурные зависимости проводимости изученных смешанных антимоанатов в сравнении с некоторыми смешанными станнатами, описанными в литературе. Полная проводимость керамики $K_{0.56}Ni_{0.52}Sb_{0.48}O_2$ не зависит от давления водяного пара при 573 K (рис. 6). Однако при более низких температурах были отмечены существенное увеличение значений σ на изотермах типа насыщения при увеличении

pH_2O . Очевидно, подобное увеличение проводимости объясняется протонным транспортом, как и в случаях других гидратных систем.

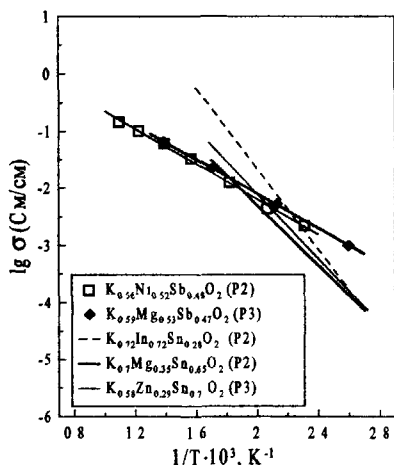


Рисунок 5. Температурные зависимости проводимости

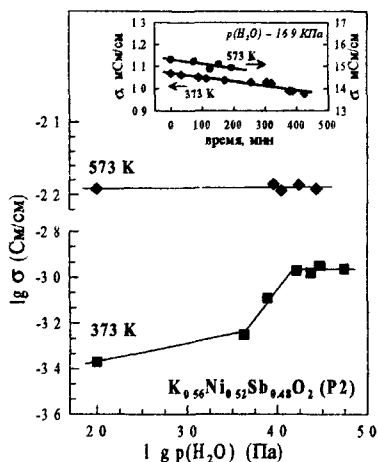


Рисунок 6. Проводимость во влажных атмосферах

Третий параграф посвящен натрий-содержащим антимоновым системам.

Таблица 2. Составы, структурные типы и параметры ячеек новых тригональных и гексагональных фаз

Состав	Тип	x	a, Å	c, Å
$\text{Na}_x\text{Ni}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$	O3	0.8	3.0496(1)	16.4060(4)
	O3S*	1.0	5.300(4)	16.0206(11)
	P2**	0.74	3.0123(2)	11.2264(7)
$\text{Na}_x\text{Co}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$	O3	0.8	3.085(1)	16.14(1)
	O3S*	1.0	5.357(1)	16.06(1)
$\text{Na}_x\text{Zn}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$	O3***	0.91	3.09(1)	16.09(1)
	O3S	1.0	5.3617(1)	16.0751(1)

* Пробные образцы были приготовлены ранее Волочаевым В.А. и Шукаевым И.Л., но точный фазовый состав не определен

** Высокотемпературная модификация, полученная закалкой образца в жидком азоте

*** Изучение системы было продолжено Петренко А.А.

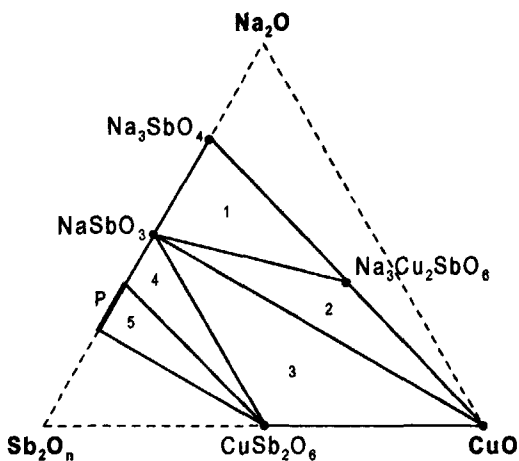
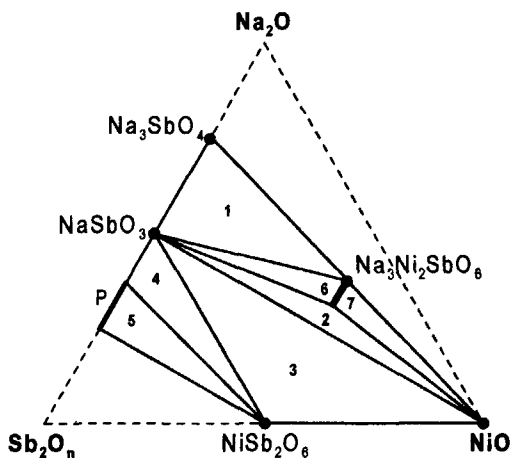
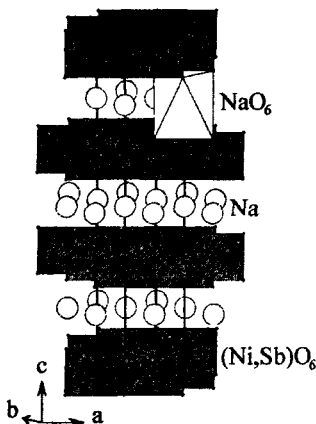


Рисунок 7 Фазовые соотношения в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{LO} - \text{Sb}_2\text{O}_n$ ($\text{L} = \text{Ni}, \text{Cu}$) соответственно при 1273 К и 1123-1173 К.

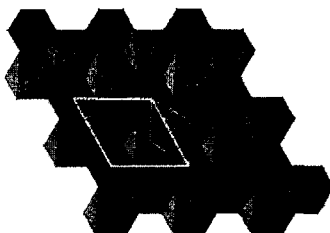
Фазовый состав образцов в пронумерованных треугольниках соответствует: 1 - $\text{NaSbO}_3 + \text{Na}_3\text{SbO}_4 + \text{Na}_3\text{L}_2\text{SbO}_6$, 2 - $\text{NaSbO}_3 + \text{LO} + \text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ ($\text{Na}_{0.7}\text{Ni}_{0.57}\text{Sb}_{0.43}\text{O}_2$), 3 - $\text{NaSbO}_3 + \text{LSb}_2\text{O}_6 + \text{LO}$, 4 - $\text{NaSbO}_3 + \text{LSb}_2\text{O}_6 + \text{P}$, 5 - $\text{P} + \text{LSb}_2\text{O}_6$, 6 - $\text{NaSbO}_3 + \text{Na}_x\text{Ni}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$ ($x = 0.7+1.0$), 7 - $\text{NiO} + \text{Na}_x\text{Ni}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$ ($x = 0.7+1.0$). P - фаза переменного состава со структурой типа пирохлора.

Области исследуемых составов во всех случаях были ограничены четырехугольниками NaSb_3O_7 - Na_3SbO_4 - LO - LSb_2O_6 . Наиболее подробно изучены системы с $L = \text{Ni}$ и Cu (рис. 7).



O3 (11r гр R-3m)

Рисунок 8. Полиэдрическое представление структуры O3 и модель упорядочения в бруситоподобном слое, характерном для структуры O3S.



O3S (11r гр P3₁12)

Всего было выделено 8 тройных оксидов, 4 нестехиометрических и 4 стехиометрических. Составы, структурные типы и параметры решеток полученных фаз содержат таблицы 2 и 3. В никель-, кобальт- и цинксодержащих системах при $x=1$ наблюдается сверхструктурное упорядочение атомов сурьмы и двухвалентного металла в бруситоподобном слое, которое приводит к увеличению параметра a в $\sqrt{3}$ раз и утроению объема ячейки (рис. 8). Но сверхструктурные отражения на рентгенограммах порошков $\text{Na}_3\text{L}_2\text{SbO}_6$ ($L = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$) слабые, уширенные и сопровождаются аномальным наклоном фона, что указывает на неполное упорядочение (вероятнее всего, ошибки упаковки) и препятствует профильному анализу сверхструктур. В противоположность этому, при $L = \text{Cu}$ получена полностью упорядоченная фаза с сильным моноклинным искажением. Основные результаты уточнения ее структуры приведены в табл. 3 и на рис. 9. Две специфические особенности отличают эту структуру от типа O3:

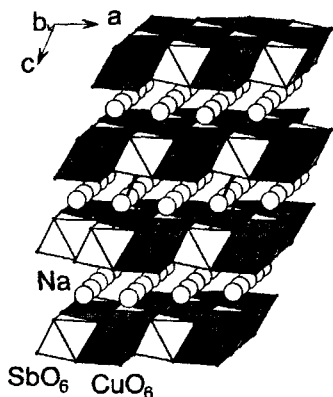


Рисунок 9. Структура $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$.

упорядочение сурьмы и меди, приводящее к удвоению параметра b , и сильное искажение медных полиэдров вследствие эффекта Яна-Теллера, приводящее к моноклинному искажению ячейки. Катионы сурьмы имеют почти неискаженную октаэдрическую координацию, а Cu^{2+} находится в сильно растянутых бипирамидах (табл. 3, рис. 9).

При уменьшении x в формуле $\text{Na}_x\text{L}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$, т.е. при замещении

сурьмой катионов $L = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$, сверхструктурные отражения исчезают

и получают фазы типа ОЗ без дальнего порядка в размещении L и Sb (табл. 2). При $L = \text{Cu}$ такой фазы не образуется (см. рис. 7) из-за рассмотренных выше различий в координационных предпочтениях меди (2+) и сурьмы (5+).

Таблица 3. Данные профильного структурного анализа $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ (пространственная группа C2/m , $Z=2$)

Параметры решетки	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$
	5.6759(1)	8.8659(1)	5.8379(1)	113.289(1)
Параметры уточнения	R_p	R_{wp}	R_{Bragg}	χ^2
	2.36%	3.28%	3.91%	4.72
Важнейшие расстояния, \AA	$\text{Na1} - \text{O}$	$\text{Na2} - \text{O}$	$\text{Sb} - \text{O}$	$\text{Cu} - \text{O}$
	$2.324(2) \times 4$	$2.301(3) \times 2$	$2.013(2) \times 4$	$2.000(2) \times 2$
	$2.728(5) \times 2$	$2.335(3) \times 2$ $2.418(3) \times 2$	$2.110(5) \times 2$	$2.021(2) \times 2$ $2.494(3) \times 2$

Разупорядоченная структура $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ типа ОЗ (рис. 8) уточнена при комнатной температуре в рамках пространственной группы R-3m с $R_p = 6.57\%$, $R_{wp} = 8.43\%$, $\chi^2 = 2.92$. Натрий обнаружен исключительно в октаэдрах, что неудивительно, поскольку тетраэдрические пустоты

значительно меньше по размеру. Найденные межатомные расстояния: $\text{Na-O} = 2.405(2) \text{ \AA}$ и $(\text{Ni,Sb})\text{-O} = 2.074(2) \text{ \AA}$, - согласуются с суммами ионных радиусов.

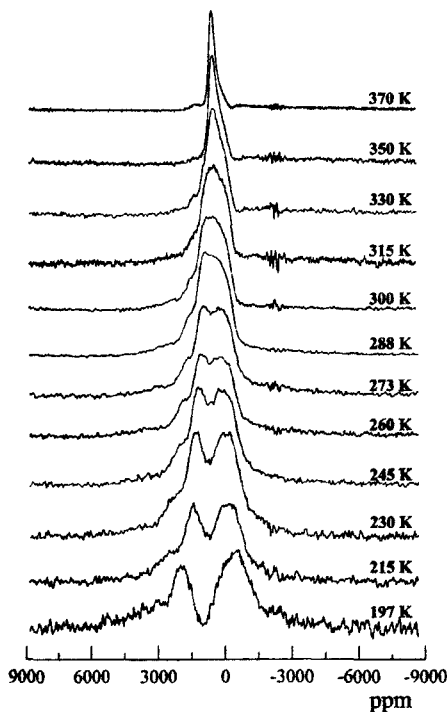


Рисунок 10. Статические спектры ЯМР ^{23}Na

наблюдается та же фаза типа ОЗ, причем оба параметра, особенно c , существенно уменьшены. Это позволяет также исключить гипотезу о перемещении части натрия из октаэдров в тетраэдры. Поэтому сделан вывод о существовании двух типов позиций натрия внутри октаэдра, например, с кратностями 3 (в центре октаэдра) и 18 (в стороне от центра).

Наиболее вероятной причиной таких смещений является асимметрия второй координационной сферы из-за присутствия натриевых вакансий. В диссертации обсуждаются различные варианты локальных конфигураций.

Исследование локального окружения и динамики натрия методом спектроскопии ЯМР ^{23}Na ($I=3/2$) выявило наличие двух типов атомов натрия ниже 300 К (рис. 10). Как показали дополнительные ЯМР-измерения при вращении под магическим углом, механизм уширения пиков в ЯМР-спектре натрия в структуре $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ является анизотропия химического сдвига. Предположение о фазовом переходе ниже комнатной температуры опровергается данными низкотемпературной рентгенографии: при 197 К

Моделирование полученных спектров ЯМР позволяет получить значения изотропного химического сдвига (δ_{iso}), анизотропии ($\Delta\delta$), и асимметрии (η) в соответствии с известной моделью:

$$\begin{aligned}\delta_{iso} &= (1/3)(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}), \\ \Delta\delta &= \delta_{33} - (1/2)(\delta_{11} + \delta_{22}), \\ \eta &= (\delta_{22} - \delta_{11})/(2/3)\Delta\delta,\end{aligned}\tag{1}$$

где δ_{11} , δ_{22} и δ_{33} – диагональные элементы тензора химического сдвига. Из результатов моделирования (рис. 11) в соответствии с уравнением $\Delta\delta T = \Delta\delta_0 \cdot \exp(E_{act}/RT)$ вычисленная энергия активации равна около 1.0 кДж/моль для обоих пиков, что, по всей видимости, характеризует тепловые колебания атома натрия в пределах одной октаэдрической позиции. E_{act} , рассчитанная по тому же уравнению при температурах 330–370 К, составила около 22 кДж/моль. Более высокие значения энергии активации, характерные для ионной проводимости керамических образцов (см. ниже), вероятно, связаны с кооперативным механизмом переноса.

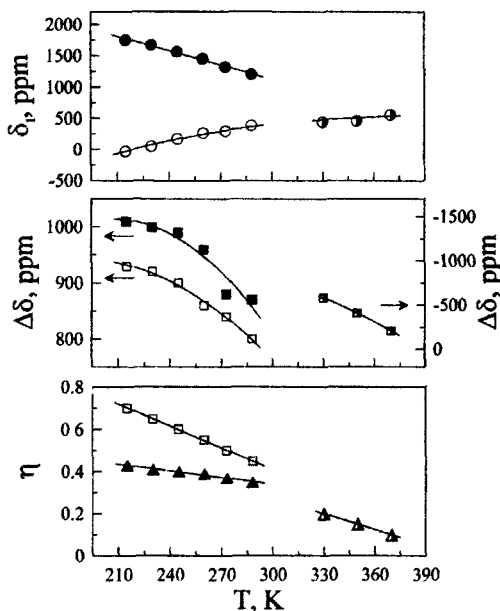


Рисунок 11. Температурные зависимости параметров модели (1)

Изучение термического расширения керамики $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ выявило скачкообразное и полностью обратимое увеличение длины при температуре около 1273 К, указывающее на фазовый переход в менее плотную структуру. Закалка образца $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ в жидком азоте после отжига при температуре 1523 К позволила зафиксировать высокотемпературную модификацию тройного оксида $\text{Na}_x\text{Ni}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$ ($x \approx 0.75$) Р2-типа и уточнить ее структуру, аналогичную показанной на рис. 3. Распределение натрия по призмам двух сортов оказалось таким же, как для изоструктурной натрий-кобальтовой бронзы схожего состава, структурное уточнение которой по нейтронографическим данным есть в литературе. Атомные координаты, тепловые параметры, а также межатомные расстояния и углы приведены и обсуждаются в основном тексте диссертации. В литературе подробно обсуждаются условия относительной стабильности типов ОЗ и Р2, но обратимый переход между этими типами обнаружен в данной работе впервые. Рассуждая о механизме фазового перехода важно отметить, что, в отличие от переходов между Р2 и О2 или О3 и Р3, фазовый переход между Р2 и О3 не может осуществляться посредством скольжения бруситоподобных слоев.

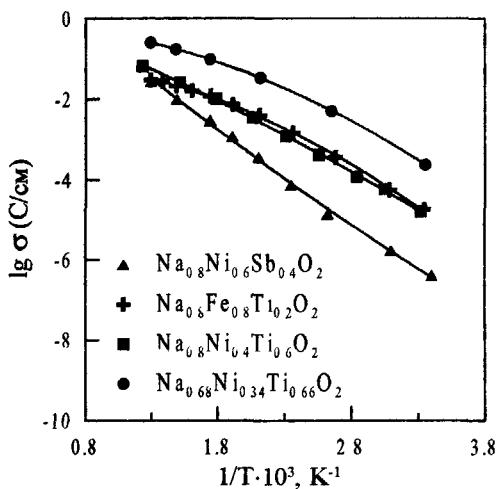


Рисунок 12. Результаты измерений электропроводности керамических материалов со структурой типа ОЗ методом импедансной спектроскопии

Таким образом, он должен включать вращение фрагментов слоев и/или разрыв множества связей Ni-O и Sb-O.

Температурные зависимости проводимости нового никелоантимоната натрия в сравнении с ранее известными (но приготовленными в данной работе) титанатами того же структурного семейства приведены на рис. 12. Так же, как и в случае антимонатов калия, годографы импеданса оказались типичными для твердых электролитов. Электронная проводимость не превышала долей процента. Детальное исследование электронной проводимости слоистых фаз данного семейства представляло отдельную задачу, его результаты опубликованы не полностью и не включены в данную диссертацию.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов. Здесь автор рассматривает полученные результаты в свете ранее известных закономерностей состав-структура-свойство и формулирует новые. Прежде всего, рассматриваются закономерности состав-структура. Показано, что образование структурных типов с призматическим и октаэдрическим окружением по кислороду диктуется соотношением размера щелочного катиона и параметра решетки a . Для крупных катионов отталкивание А-А гораздо более существенно, чем отталкивание О-О даже при малой заселенности позиций щелочного катиона. Потому фазы с бруситоподобными слоями с большим содержанием калия не найдены, а полученные катиондефицитные фазы с $x = 0.5-0.56$ имеют только структуры Р-типа. Смешанные антимонаты натрия характеризуются большим параметром a , чем титанаты, отталкивание Na-Na в них менее существенно, а потому при относительно низких температурах в этих системах стабильны лишь фазы О-типа. Новый никелоантимонат натрия Р2 типа стабилен лишь выше 1273 К и очень быстро переходит в низкотемпературную О3 фазу, в то время как в титан-содержащих системах около этой температуры стабильны фазы О- и Р-типа с различными составами. Показано, что моноклинное искажение наблюдается и в ряде других сверхструктур от О3, родственных $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, но в случае медьсодержащих фаз искажение особенно велико из-за эффекта Яна-Теллера. Следующими являются закономерности состав-свойство и структура-свойство. Так как главной целью данной работы был поиск и характеристика новых катионных проводников,

рассмотрение ограничивается таким свойством, как катионная проводимость. Наряду с подтверждением ранее известных закономерностей отмечено, что геометрические характеристики структуры являются более важными, чем ионности связей А-О. Так, новый никелоантимонат натрия с одной стороны, имеет меньший размер «бутылочного горлышка», чем изоструктурный титанат, с другой стороны, ионность связей А-О в нем выше, как следствие высокой электроотрицательности сурьмы. Эти факторы противоположно влияют на проводимость, и, поскольку титанат является лучшим проводником, чем антимонат, следует сделать вывод, что геометрия структуры более значима. На основе данных по проводимости (литию) титанатов калия с различными структурами установлены закономерности связность каналов миграции – катионная проводимость поликристаллических материалов. Выявлено, что в случае квазиодномерного проводника наличие менее благоприятного канала миграции во втором направлении существенно облегчает ионный транспорт в поликристалле по сравнению с проводниками, обладающими туннельной структурой.

Выводы

1. Рентгенофазовым анализом 7 систем из оксидов натрия или калия, сурьмы (5+) и двухвалентных металлов установлено образование 13 тройных оксидов с бруситоподобными слоями и проведено полнопрофильное уточнение пяти структур.
2. Стехиометрические соединения $\text{Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$ - это сверхструктуры типа ОЗ ($\alpha\text{-NaFeO}_2$) с упорядочением двухвалентного катиона М и сурьмы, причем фаза с медью имеет сильное моноклинное искажение из-за эффекта Яна-Теллера, а соединения с $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ – тригональные. При частичном замещении кобальта, никеля или цинка сурьмой образуются разупорядоченные фазы типа ОЗ с вычитанием до 20% натрия.
3. В калийсодержащих системах обнаружены только катиондефицитные фазы двух типов (Р2 и Р3) без дальнего порядка. Нестабильность комплектных по калию фаз и призматическая, а не октаэдрическая, координация калия объяснены сильным отталкиванием К-К на расстоянии короткой трансляции (около 3 Å). Фазы типа Р2 и Р3 на воздухе быстро поглощают воду с возрастанием межслоевого расстояния примерно на 11%.

4 Впервые обнаружен обратимый фазовый переход между структурами типа ОЗ и Р2 на примере нестехиометрического никелоантимоната натрия. Сохранить высокотемпературную фазу удастся только при закалке в жидкий азот из-за высокой скорости превращения при 1270 К.

5. У катиондефицитных фаз обнаружена значительная ионная проводимость, причем у калийсодержащих соединений она находится на уровне лучших известных калий-катионных проводников. Сравнение с ранее изученными титанатами и станнатами показывает, что в однотипных структурах, при тех же подвижных ионах и одинаковом отклонении от стехиометрии коррелирует с величиной короткой трансляции бруситоподобных слоев: ее укорочение ведет к росту межслоевого расстояния, размера проходов и ионной проводимости.

6. В системе из оксидов калия, лития и титана, в отличие от многих аналогичных систем, не обнаружено фаз с бруситовыми слоями. Ионная проводимость керамики существующих там фаз типа голландита и лепидокрокита, а также дититаната калия (стехиометрического и легированного ниобием) значительно ниже, чем у гексагональных антимонатов и коррелирует с рассчитанными радиусами проходов между позициями калия и наличием второго, менее благоприятного, направления переноса.

7 Методом ЯМР в нестехиометрическом никелоантимонате натрия типа ОЗ ниже 300 К обнаружено два сорта катионов натрия с соотношением 2:1. Это объяснено смещениями из центров октаэдров в результате асимметрии второй координационной сферы из-за присутствия вакансий. При нагревании позиции усредняются, но энергия активации этого процесса примерно вдвое меньше энергии активации проводимости керамики, что объясняется кооперативным характером макроскопического переноса.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. O.A. Smirnova, V.B. Nalbandyan, V.V. Politaev, L.I. Medvedeva, V.A. Volotchaev, I.L. Shukaev, B.S. Medvedev and A.A. Petrenko / Crystal chemistry and cation transport properties of mixed sodium or potassium antimonates // Solid State Chemistry 2000. Book of abstracts. Prague, 2000. P.228.
2. В.Б. Налбандян, И.Л. Шукаев, В.В. Политев, В.А. Волочаев, Л.И. Медведева, Б.С. Медведев, О.А. Смирнова / Кристаллохимия и катионтранспортные свойства смешанных антимонатов, титанатов, ниобатов и танталатов натрия и калия // II Национальная

кристаллохимическая конференция. Тезисы докладов. Черногловка, 2000. С.183

3. О.А. Смирнова, В.Б. Налбандян, В.В. Политаев, В.А. Волочаев, И.Л. Шукаев, Л.И. Медведева, Б.С. Медведев, А.А. Петренко / Кристаллохимия и катионтранспортные свойства смешанных антимоанатов калия (натрия) // Тезисы докладов XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Нальчик, 2001. Т. 2. С.102-104.
4. В.В. Политаев, О.А. Смирнова, В.Б. Налбандян, Б.С. Медведев / Синтез и катионная проводимость слоистых ферроантимоанатов и никелоантимоанатов натрия // 6-й Международный семинар «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черногловка, 2002. С. 73
5. O.A. Smirnova, V.V. Kharton, F.M.B. Marques / Influence of the atmospheric moisture on the conductivity of layered sodium cation conductors $\text{Na}_x(\text{M}_y\text{L}_{1-y})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{Ti}^{4+}, \text{Sb}^{5+}$) // In: Abstracts "Electroceramica", CD. Castellon 2003.
6. O.A. Smirnova, V.B. Nalbandyan, M.Y. Avdeev, L.I. Medvedeva, B.S. Medvedev, V.V. Kharton, F.M.B. Marques / Phase formation, crystal structure and electrical properties of new mixed potassium antimonates $\text{K}_x\text{M}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) // In: Abstracts "Electroceramica", CD. Castellon 2003.
7. O.A. Smirnova, R.O. Fuentes, F. Figueiredo, V.V. Kharton, F.M.B. Marques / Stability and thermal expansion of Na^+ -conducting ceramics // J. Electroceramics. 2003. V. 11. P.179-189.
8. В.В. Политаев, О.А. Смирнова, В.Б. Налбандян, А.А. Петренко / Новые сверхструктуры, производные от $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и делафоссита // III Национальная кристаллохимическая конференция. Тезисы докладов. Черногловка. 2003. С. 133-134.
9. O.A. Smirnova, V.V. Kharton, F.M.B. Marques / Synthesis and characterization of sodium cation-conducting $\text{Na}_x(\text{M}_y\text{L}_{1-y})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{L} = \text{Ti}^{4+}, \text{Sb}^{5+}$) // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vid. 2004. T. 43. P.679.
10. O.A. Smirnova, V.B. Nalbandyan, M. Avdeev, L.I. Medvedeva, B.S. Medvedev, V.V. Kharton and F.M.B. Marques / Crystal structure, conductivity and reversible water uptake of new layered potassium antimonates $\text{K}_x\text{M}_{(1+x)/3}\text{Sb}_{(2-x)/3}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P.172-179.
11. O.A. Smirnova, A.A. Petrenko, V.B. Nalbandyan, M. Avdeev / Subsolidus phase relations in $\text{Na}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{Sb}_2\text{O}_n$ system and crystal structure of new

sodium copper antimonate $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ // J. Solid State Chem. 2005. V.178. P.1165-1170.

12. O. A. Smirnova, J. Rocha, M. Avdeev, V.B. Nalbandyan, V.V. Kharton, F.M.B. Marques / Crystal structure, local sodium environments and ion dynamics in $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ mixed antimonate // In: Abstracts "Spring 2005 Conference on EPSRC-ILL Millennium Projects", Grenoble 2005.

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Формат 60x84/16. Объем 1,0 уч.-изд.-л.

Заказ № 701. Тираж 100 экз.

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г Ростов-на-Дону, ул Суворова, 19, тел 247-34-88

№ 20456

РНБ Русский фонд

2006-4
22372