

Система Ag – Fe – Mo – O: Синтез, структура, свойства

Л.В. Балсанова

Бурятский государственный университет
имени Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ

Рентгенографически изучена система Ag – Fe – Mo – O. Установлено образование новых двойных оксомолибдатов следующих составов α -AgFe₂(MoO₄)₃, AgFe₄(MoO₄)₅, Ag₃Fe₂Mo₅O₁₆. Получены монокристаллы и методом рентгеноструктурного анализа определено кристаллическое строение α -AgFe₂(MoO₄)₃ (P $\bar{1}$, a = 6,9253(4), b = 6,9168(5), c = 10,9001(11) Å, α = 81,57(1), β = 83,56(1), γ = 81,45(1)°), AgFe₄(MoO₄)₅ (P $\bar{1}$, a = 6,928(3), b = 7,010(6), c = 17,819(6) Å, α = 87,66(1), β = 87,35(1), γ = 79,27(1)°) и Ag_{0.64}Cu₃(MoO₄)₃ (P $\bar{1}$, a = 6.8092(9), b = 8.7761(12), c = 10.060(2) Å, α = 105.852(14), β = 103.747(14), γ = 101.740(11)°), изучены их термические, электрические и магнитные свойства.

Ключевые слова: молибдаты, кристаллическая структура, синтез, ионная проводимость

Изучение синтеза, структуры и свойств твердых неорганических соединений является перспективным направлением науки, так как многие из них обладают новыми и интересными свойствами, например высокотемпературной сверхпроводимостью или ферромагнетизмом. Интерес к этой быстро развивающейся области неорганической химии отчасти объясняется перспективами практического применения новых веществ с необычными свойствами. Многие интересные явления возникают вследствие не стехиометрии и подвижности атомов.

Ранее при изучении системы Na – Fe – Mo – O в восстановительной атмосфере [1, С. 616], [2, С. 192] было получено 5 сложных молибдатов NaFe₄(MoO₄)₅, α -NaFe₂(MoO₄)₃, β -NaFe₂(MoO₄)₃, Na₃Fe₂(MoO₄)₃, Na₃Fe₂Mo₅O₁₆ кристаллизующихся в различных типах структур.

Исследование системы Ag – Fe – Mo – O в широком диапазоне концентраций, построение их диаграмм состояний и характеристика образующихся в них соединений – цель настоящей работы. Отметим, что величины радиусов Na⁺ и Ag⁺ достаточно близки между собой (0,95 и 1,13 Å соответственно).

Методами РФА и высокотемпературной рентгенографии была изучена система Ag – Fe – Mo – O в широком температурном интервале и в различных концентрационных соотношениях. Установлено, что в системе образуется три соединения составов AgFe₄(MoO₄)₅, α -AgFe₂(MoO₄)₃, Ag₃Fe₂Mo₅O₁₆, для первых двух получены

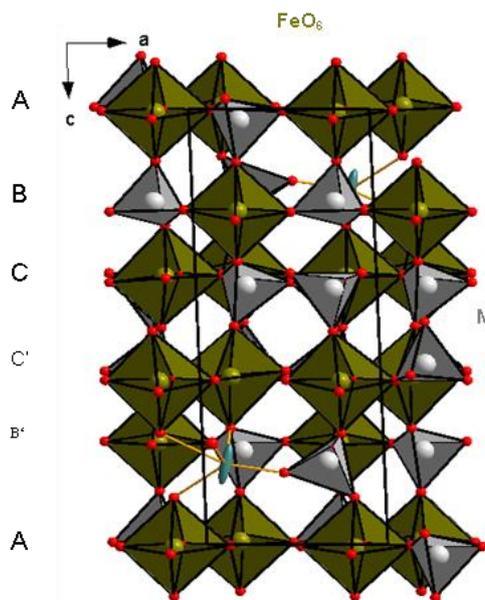
монокристаллы и решена их кристаллическая структура [3, С.1137], [4, С. 69], [5, С. 99].

В качестве исходных веществ использовали нитрат серебра, оксиды железа и молибдена. Молибдат серебра синтезировали из смесей стехиометрических количеств AgNO_3 и MoO_3 при 350 – 450 °С (50 ч.) на воздухе. Далее синтез образцов осуществляли путем высокотемпературного спекания стехиометрических смесей исходных компонентов, спрессованных в форме пластин, которые помещались либо непосредственно в кварцевую ампулу объемом 8-10 см³, (P 103 mbar), либо в корундовый тигель, размещенный в кварцевой ампуле. После вакуумирования ампулы запаивали. Нагрев ампул проводили до заданной температуры в печи, затем образцы выдерживали в течение 20-50 ч, после продукт реакции медленно охлаждали до комнатной температуры. Монокристаллы для рентгеноструктурных исследований получали кристаллизацией из расплава в условиях спонтанного зародышеобразования.

Полученные образцы изучены методами рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD-6000) с уточнением структуры методом Ритвельда. Магнитные свойства изучены в температурном режиме от 4.5 до 300 К (SQUID, MPMS, Quantum Design). Электрофизические свойства проведены на установке E7-8. Распределение элементов на поверхности, размер и форму зерен определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200 3D,) и с использованием атомно-силового микроскопа (NT-NTD Ntegra).

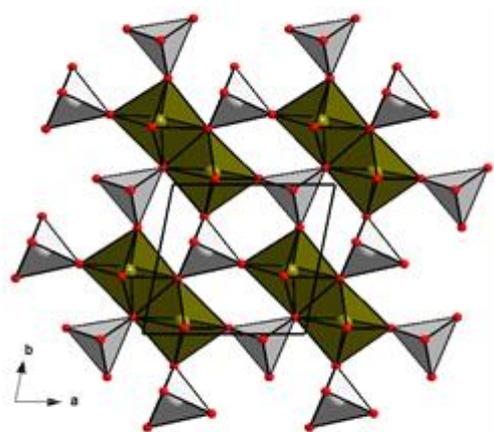
Структура $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ (P $\bar{1}$, a = 6,928(3), b = 7,010(6), c = 17,819(6) Å, $\alpha = 87,66(1)$, $\beta = 87,35(1)$, $\gamma = 79,27(1)^\circ$) каркасного типа, где к каждому FeO_6 -октаэдру присоединены по общим вершинам шесть MoO_4 -тетраэдров. Ионы серебра, имеющие значительно деформированную кислородную координацию, располагаются в крупных пустотах тетраэдро-октаэдрического каркаса (рис. 1.). Общий мотив структуры $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ наиболее близок строению $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ [1].

Второе соединение, полученное в данной системе α - $\text{AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (P $\bar{1}$, a = 6,9253(4), b = 6,9168(5), c = 10,9001(11) Å, $\alpha = 81,57(1)$, $\beta = 83,56(1)$, $\gamma = 81,45(1)^\circ$) также изоструктурно изоформульному аналогу α - $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [2] и детально описано в [3] (рис.2.).

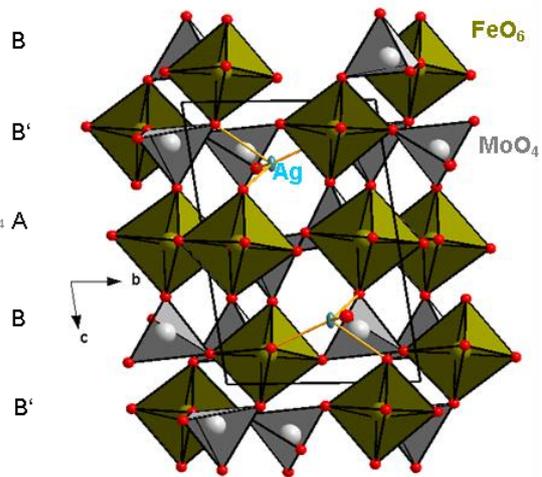


Ag: highly anisotropic thermal displacement

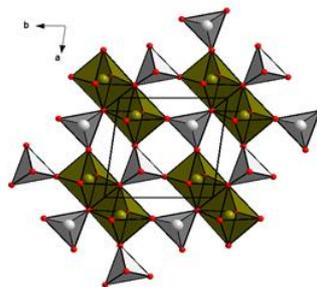
Constituting layer type C



all up (C': all down)



Constituting layer type A



Constituting layer type B

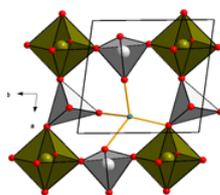


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Рис. 2. Кристаллическая структура $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

По данным рентгенографии соединения $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ и $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ не обладают заметными областями гомогенности.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости рассчитана по закону Кюри – Вайса, $\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0$, $\Theta = -10\text{K}$. Магнитный момент на единицу формулы был вычислен из константы Кюри C , в основном благодаря вкладам ионов Fe в состоянии ${}^6\text{S}_{5/2}$ (теоретическое значение иона Fe^{3+} $5,92 \mu_B$). Таким образом, маленькими вкладами ионов Mo можно пренебречь.

Существенная аномалия в температурной зависимости магнитной восприимчивости наблюдается при 250 K, измеренная на образцах $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$. Антиферромагнитный порядок выводится из отчетливого максимума в $\chi(T)$ при $T = 12\text{ K}$ для $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, при 21,5 K для $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и при 8,6 K для $\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$. Для сравнения приведем данные для натриевого аналога $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ аномалия наблюдается при 120 K, антиферромагнитный порядок при 10 K.

Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исследуемых образцов получены карты и профили распределения химического состава в анализируемых объектах (рис. 3, 4). Показано, что соединения однофазные, что хорошо согласуется с данными РФА. Согласно результатам исследований АСМ вещества, беспористые, равномерные, состоящие из одной фазы с упорядоченной фрактальной структурой в виде стержневых образований, расположенных слоями, ширина слоя находится в пределах $\sim 10\text{-}25\text{ nm}$. (рис. 5).

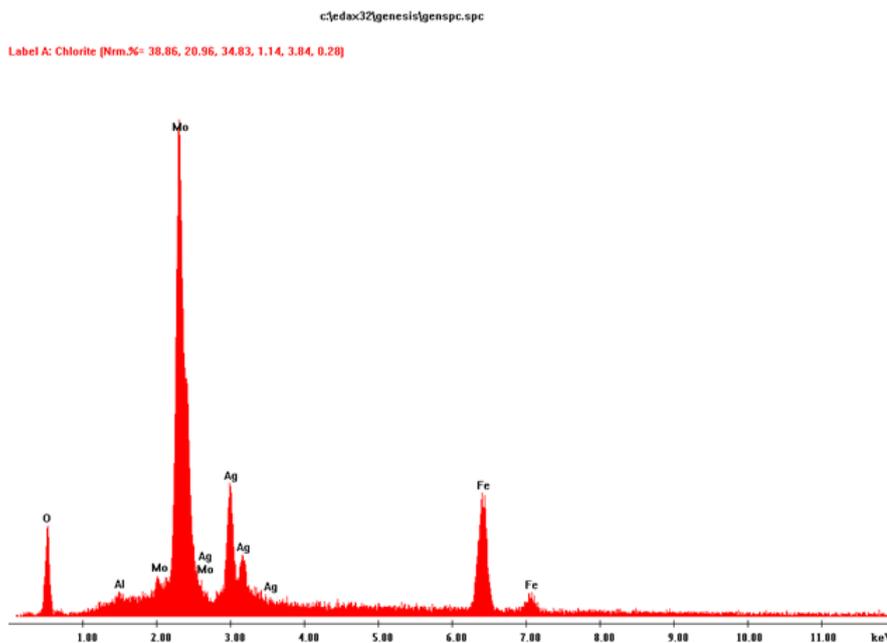


Рис. 3. Спектр EDS AgFe₄(MoO₄)₅

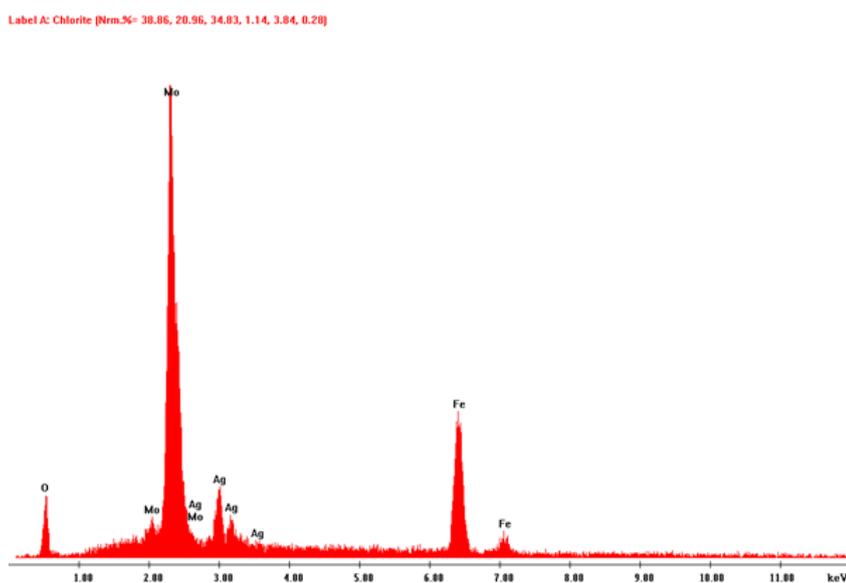


Рис. 4. Спектр EDS AgFe₂(MoO₄)₃

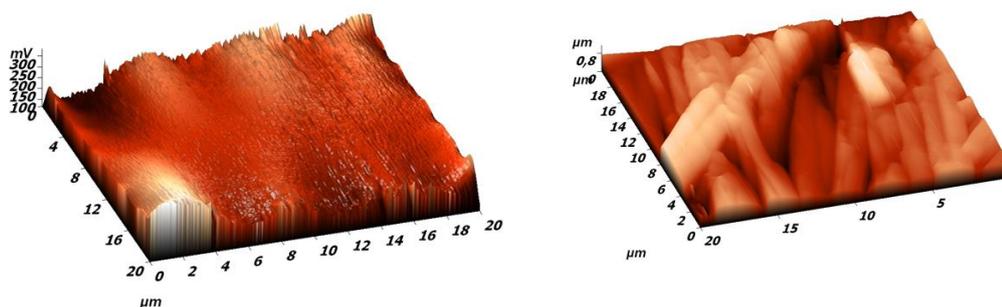


Рис. 5. Топография поверхности $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

При изучении температурной зависимости удельного сопротивления в интервале 25–650°C, показано, что с увеличением температуры сопротивление уменьшается ($\rho_{25}=33\text{кОм}\cdot\text{см}$, $\rho_{600}=10,3\text{кОм}\cdot\text{см}$), что позволяет их отнести к классу твердых электролитов.

Таким образом, в результате исследований выявлена взаимосвязь между составом, условиями получения, структурой и физико-химическими свойствами сложнооксидных соединений на основе молибдена.

Список литературы

1. Muessig E., Bramnik K.G., Ehrenberg H. // Acta Crystallogr. B. 2003. V. 59. P. 611–616.
2. Bramnik K.G., Muessig E., Ehrenberg H. // Solid State Chem. 2003. V. 176. P. 192–197.
3. Balsanova L., Mikhailova D., Senyshyn A., Trots D., Fuess H., Lottermoser W., Ehrenberg H. Structure and properties of $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ // J. Solid State Science. 2009. V.11. P. 1137–1143.
4. Балсанова Л.В. Синтез кристаллов серебросодержащих оксидных фаз на основе молибдена, изучение их структуры и свойств // Вестник ВСГУТУ. 2015. № 5. С. 69–75.
5. Балсанова Л.В. Рентгенографическое исследование систем Ag – Fe (Cu) – Mo – O // Вестник ИРГТУ. 2016. № 1 (108). С. 99 – 106.

Об авторах:

БАЛСАНОВА Лариса Владимировна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической и органической химии ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова», e-mail: l.balsanova@gmail.com

**THE Ag–Fe–Mo–O SYSTEM:
SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES**

L.V. Balsanova

Buryat State University, Russia, Ulan-Ude

The Ag – Fe – Mo – O system was studied by XRD method. It was established the formation of new double oksomolybdates α -AgFe₂(MoO₄)₃, AgFe₄(MoO₄)₅, Ag₃Fe₂Mo₅O₁₆. The crystals were obtained and crystal structure of this compound was determined by X-ray structure analysis α -AgFe₂(MoO₄)₃ (P $\bar{1}$, a = 6,9253(4), b = 6,9168(5), c = 10,9001(11) Å, α = 81,57(1), β = 83,56(1), γ = 81,45(1)°), AgFe₄(MoO₄)₅ (P $\bar{1}$, a = 6,928(3), b = 7,010(6), c = 17,819(6) Å, α = 87,66(1), β = 87,35(1), γ = 79,27(1)°) and Ag_{0.64}Cu₃(MoO₄)₃ (P $\bar{1}$, a = 6.8092(9), b = 8.7761(12), c = 10.060(2) Å, α = 105.852(14), β = 103.747(14), γ = 101.740(11)°), their thermal, electric and magnetic properties were studied.

Keywords: molybdates, crystal structure, synthesis, ionic conductivity