

Сравнение свойств молибдат-фосфатов натрия-РЗЭ и калия-РЗЭ $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ ($M^I=Na, K$; $M^{III}=Gd, Dy, Y$)

Пухкая В.В.¹, Рюмин М.А.², Комиссарова Л.Н.²
студентка; к.х.н.; в.н.с., профессор

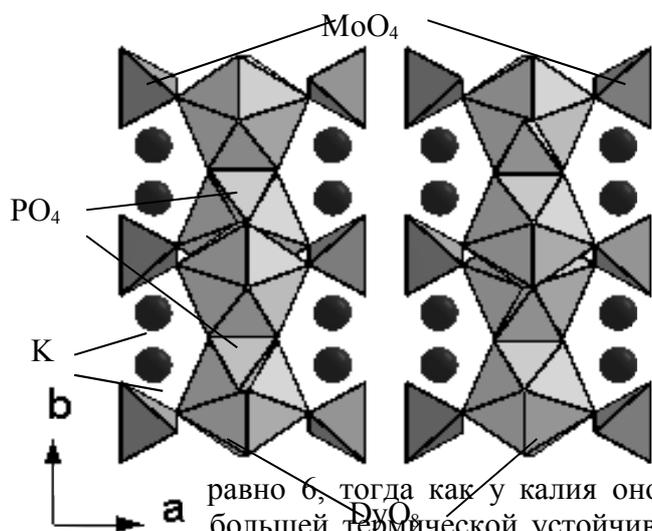
Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

¹Факультет Наук о Материалах

²Химический Факультет

E-mail: lechkaa@mail.ru

Сегодня весьма перспективны сложные фосфаты редкоземельных элементов. К настоящему моменту известны фосфаты $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$, где $M^I=Na-Rb$, $M^{III}=Nd-Lu$. При усложнении состава простых ортофосфатов РЗЭ($M^{III}PO_4$), в случае двойных фосфатов и молибдат-фосфатов, происходит смена типа структуры с каркасного на слоистый. Основными структурными компонентами являются тетраэдры PO_4 и MoO_4 , а также $M^{III}O_8$ -полиэдрами. Щелочной элемент располагается в межслоевом пространстве (рис.). Все полученные соединения кристаллизуются в ромбической сингонии и изоструктурны, кроме $\beta-Na_2Gd(MoO_4)(PO_4)$, структура которого не охарактеризована. Сложный молибдат-фосфат натрия-гадолиния диморфен. Фазовый переход наблюдается при 700°C. Высокотемпературная модификация аналогична вышеуказанным молибдат-фосфатам.



Нами было установлено, что замена натрия на щелочной элемент с большим ионным радиусом влечет за собой увеличение расстояния между слоями полиэдров $M^{III}O_8$ и изменение ряда свойств, в частности, термической устойчивости и ионной проводимости.

Действительно, в структурах натриевых производных параметр a , характеризующий межслоевое расстояние, меньше, чем в структурах аналогичных соединений калия. Кроме того, координационное число натрия равно 6, тогда как у калия оно равно 8. Это может быть одной из причин большей термической устойчивости калиевых производных, по сравнению с натриевыми соединениями: температура плавления $K_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ выше 1000°C, а $Na_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ не превышает 870°C. Существенно различается и ионная проводимость. Ее значение для натрийсодержащих молибдат-фосфатов позволяет отнести их к полупроводникам. Калийсодержащие молибдат-фосфаты по величине ионной проводимости близки к диэлектрикам.

С целью выявления соотношения натрия и калия в $M^I_2Gd(MoO_4)(PO_4)$, при котором происходит смена структурного типа, была построена субсолидусная часть фазовой диаграммы $Na_2Gd(MoO_4)(PO_4) - K_2Gd(MoO_4)(PO_4)$ в интервале температур 600-900°C. Установлено, что в системе существуют области твердых растворов на основе калиевого и натриевого производных и двухфазные области. Твердые растворы на основе калиевого производного при 600°C имеют широкую область гомогенности, до 50 мол.% $K_2Gd(MoO_4)(PO_4)$. Она намного больше по сравнению с твердыми растворами на основе

соединения натрия (~ 2.5 мол.% $\text{K}_2\text{Gd}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$). Определен состав эвтектики (~5 мол.% $\text{K}_2\text{Gd}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$).