

NIOBIANY ZIEM RZADKICH – WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIA

RARE EARTH NIOBATES – PROPERTIES AND APPLICATIONS

Piotr Winiarz

Politechnika Gdańska
ul. Gabriela Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
e-mail: pwiniarz@mif.pg.gda.pl

Abstract: Rare earth niobates are a very interesting group of materials. These compounds have different properties which could be changed in a wide range by appropriate doping. X-Ray diffraction examinations for some compounds of RE_3NbO_7 group were shown. All peaks agree with diffraction patterns. Phases from other elements are not reported. These materials were divided into three space groups depending on ionic radius of RE^{3+} . The most important from applicational point of view is defected-fluorite type structure which is reached for the smallest RE^{3+} cations. Surface morphology made by Scanning Electron Microscopy was shown. The microstructure of examined materials varies grain size what is connected with ionic radius RE^{3+} . Electrical measurements made in dry argon atmosphere show that the highest values of ionic conductivity were reached for two last lanthanides rare earth niobates Yb_3NbO_7 , Lu_3NbO_7 and for Y_3NbO_7 . Contained optical properties measurements show that Spark Plasma Sintering enables to obtain Lu_3NbO_7 which is transparent for visible light.

Keywords: rare earth niobates, doping, ionic conductors, protonic conductors.

Wprowadzenie

Niobiany ziem rzadkich stanowią dużą grupę materiałów o bardzo ciekawych właściwościach z punktu widzenia zastosowań. Niestety w obrębie tej tematyki nie ma jeszcze zbyt wielu doniesień naukowych. Takie materiały wykazują godne uwagi właściwości dielektryczne, magnetyczne, fotokatalityczne oraz właściwości przewodzenia jonowego lub elektrycznego. Związki te mają skład chemiczny RE_3NbO_7 gdzie RE to metal ziemi rzadkiej, czyli lantanowiec wraz ze skandem i itrem. Wiedza na temat właściwości fizykochemicznych tych związków jest stale rozwijana i prowadzone są badania w tym obszarze. W zależności od promienia jonowego RE, związki te krystalizują w 3 strukturach – weberytu, pirochloru lub zdefektowanego fluorytu. Wiadomo, że w większości związki te przewodzą jonowo, a sam mechanizm przewodzenia jest znany. Niektóre niobiany ziem rzadkich przewodzą protonowo (np. niobian lantanu [3]) najprawdopodobniej za pośrednictwem tzw. mechanizmu Grotthusa. Warunkiem istnienia takiego przewodnictwa protonowego są grupy OH^- występujące w strukturze krystalicznej materiału. Mechanizm przewodnictwa protonowego jest obecny wówczas, gdy przez materiał porusza się proton związany na przykład z jonem tlenu, czyli nośnikiem nie jest sam proton, lecz grupa O-H. Sam transport odbywa się w dwóch etapach. Pierwszym z nich jest obrót wiązania O-H co jest nazywane dyfuzją rotacyjną protonu.

Drugim etapem jest przeskok od jednego atomu tlenu do drugiego po tym jak proton dokona obrotu do odpowiedniej pozycji między tymi atomami. Dzięki temu wiadomo, że proton „przeskakuje” pomiędzy atomami, więc jest to mechanizm hoppingowy.

Ze względu na stale wzrastający popyt na energię elektryczną, badacze i naukowcy z całego świata starają się znaleźć jak najbardziej optymalne rozwiązanie tego problemu. Możliwym substytutem obecnych technologii, (np. baterii alkalicznych, które również dostarczają prąd) mogą być ogniwa paliwowe, w których wykorzystywane są niobiany ziem rzadkich [5]. Niobiany ziem rzadkich ponadto znajdują zastosowanie w wysoko rozdzielczych wyświetlaczach z emisją polową, jako biologiczne znaczniki fluorescencji, ekrany wzmacniające promieniowanie X w detektorach elektronicznych, a także w urządzeniach wykorzystujących luminescencję oraz transmisję optyczną. Niestety niedomieszkowane związki z grupy niobianów ziem rzadkich wykazują powolny zanik luminescencji, co ogranicza ich zastosowanie gdzie szybki odczyt sygnału jest konieczny. W związku z tym więcej uwagi poświęca się domieszkowanym związkom tego typu. Domieszkowanie tych materiałów pozwala na zwiększenie przewodności jonowej do poziomu około 1 S/cm w temperaturach powyżej 730°C, co jest wysoką i obiecującą wartością. Niestety te wartości są obecnie osiągnięte w fazie δ - Bi_2O_3 struktury zdefektowanego fluorytu i dla konkretnych zakresów temperatur, ponieważ ta faza jest stabilna tylko

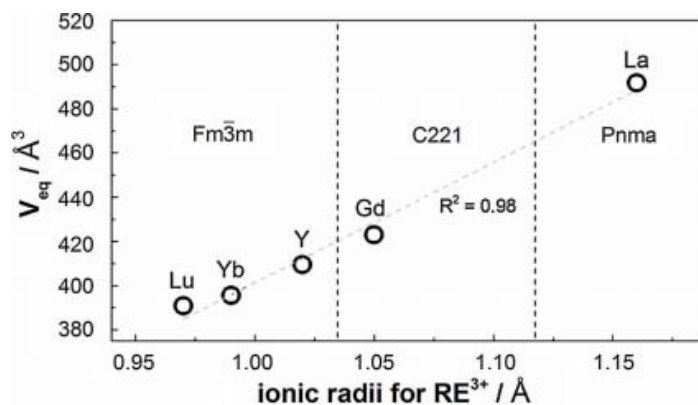
w wąskim zakresie temperaturowym, co utrudnia osiągnięcie wysokich wartości przewodności poza tym zakresem. Otrzymanie wysokich wartości przewodności jest możliwe dzięki występowaniu samoistnych wakancji tlenowych, których uporządkowanie można zaobserwować transmisyjną mikroskopią elektronową. Ponadto jest to możliwe ze względu na odpowiednie domieszkowanie. Przykładem może być podwójne podstawienie w Bi_2O_3 przez trójskładnikowy układ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [2].

Obniżenie temperatury pracy ogniwa paliwowego dzięki niższej energii aktywacji protonów związanej z ich wysoką ruchliwością, umożliwi zastosowanie niobianów ziem rzadkich w ogniwach protonowych. Nie tylko sama metoda syntezy, ale dobór odpowiednich parametrów syntezy (takich jak temperatura i czas spiekania), pozwalają na otrzymanie pożądaných właściwości fizykochemicznych tak, aby dostosować je do potrzeb. Aby zwiększyć przewodność jonową, w podsięć niobu można wprowadzić domieszki tytanu, cyrkonu lub antymonu. Materiał taki miałby szansę zmienić i zrewolucjonizować obecny stan wiedzy i techniki na rynku energetycznym i nie tylko.

Opis zagadnienia

Istnieje wiele metod syntezy niobianów ziem rzadkich. Standardową i najczęściej stosowaną metodą jest metoda syntezy w fazie stałej. Polega ona w pierwszym etapie na przygotowaniu proszków tlenków metali o wysokiej czystości. Następnie w odpowiednich ilościach proszki te są ze sobą mieszane w młynku lub młynie kulowym korzystając z odpowiedniego medium, np. izopropanol, etanol. Korzystając z prasy hydraulicznej należy sprasować otrzymany proszek dostosowując odpowiednie ciśnienie, otrzymując pastylki o pożądanym kształcie. Ostatecznie pastylki wygrzewane są w piecach w wysokich temperaturach. Innymi metodami mogą być metoda syntezy w stopionej soli, lub metody chemiczne. Wybór metody zależy od pożądaných właściwości fizykochemicznych, struktur lub możliwości laboratoryjnych [7].

Niobiany ziem rzadkich w zależności od metalu ziemi rzadkiej, mogą krystalizować w trzech różnych grupach przestrzennych. Dla przykładu, jako pierwszy strukturę La_3NbO_7 opisał Rosell w 1979 roku. Zależność struktury od jonu metalu ziemi rzadkiej przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zależność promienia jonowego metalu ziemi rzadkiej, od grupy przestrzennej [2].

Struktura zdefektowanego fluorytu występuje dla mniejszych jonów RE tj. od dysprozu do lutetu, podczas gdy struktura rombowa występuje dla większych jonów tj. od lantanu do gadolinu [4]. Wówczas stałe sieci przy zmianie struktury są zdefiniowane w następujący sposób:

$$a_{rombowej} \sim 2a_{fluorytu}$$

oraz

$$b_{rombowej} \sim c_{rombowej} \sim \sqrt{2}a_{fluorytu}$$

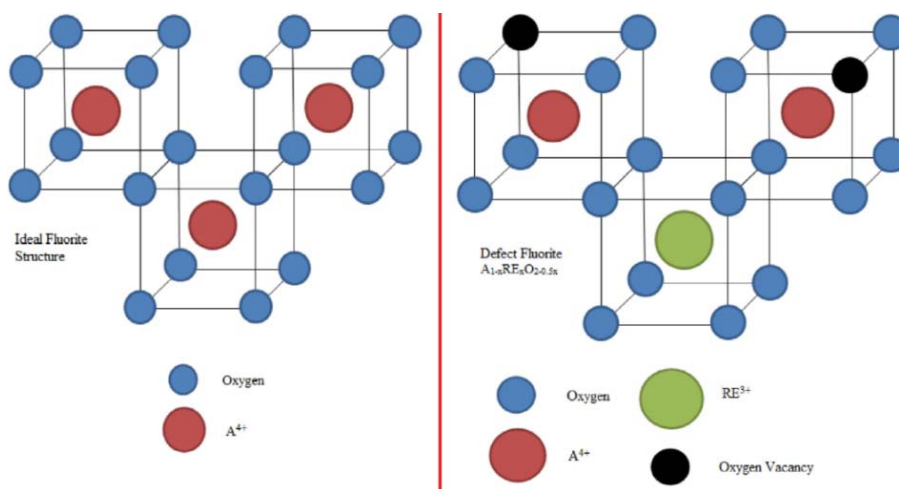
Struktura fluorytu posiada budowę M_4O_8 . Gdy cztery czterowartościowe jony metalu zostają zastąpione przez trzy trójwartościowe metale ziemi rzadkiej i jeden pięciowartościowy jon metalu, tworzy się jedna wakancja tlenowa przypadająca na komórkę zdefektowanego fluorytu [3]. Obrazowo jest to przedstawione na rys. 2.

W celu dokładniejszego zbadania struktury, wykonano pomiary metodą rentgenografii strukturalnej. Dyfraktogramy niobianów ziem rzadkich oraz dyfraktogram wzorcowy niobianu itru przedstawiono na rys. 3.

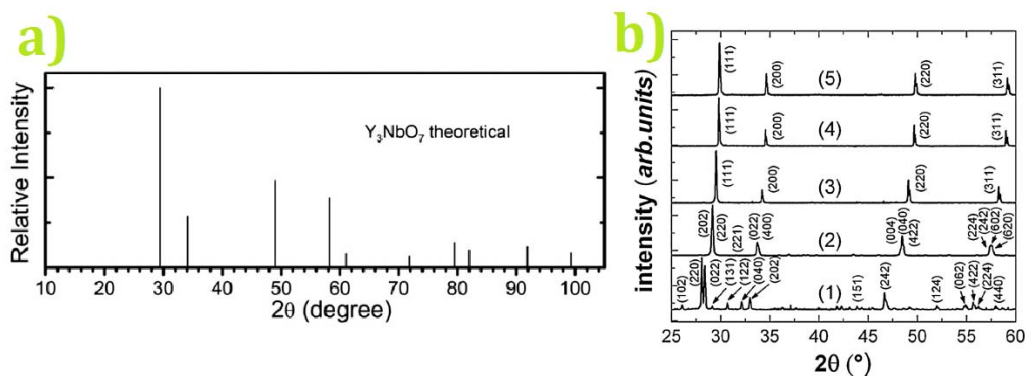
Główne refleksy i ich położenia z dyfraktogramu 3b) odpowiadają dyfraktogramowi wzorcowemu a). Wraz ze wzrostem liczby atomowej (w tym wypadku od 1 do 5 na rys. 3b) wszystkie refleksy przesuwają się w stronę wyższych kątów, co oznacza, że stała sieci maleje. Na podstawie tych wyników obliczono stałe sieci dla poszczególnych związków. W przypadku Y_3NbO_7 Jest ona równa $a=5,25\text{Å}$, więc objętość $V=144,7\text{Å}^3$ (dla porównania dla La_3NbO_7 $V=660,2\text{Å}^3$ oraz dla Gd_3NbO_7 $V=603,2\text{Å}^3$). Wynika z tego, że dla metali ziem rzadkich najmniejszą objętość komórki elementarnej ma Y_3NbO_7 . Dla lantanowców objętość komórki elementarnej maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej oraz rośnie wraz ze wzrostem promienia jonowego

metalů RE. W celu porównania morfologii powierzchni niobianów ziem rzadkich, wykonano zdjęcia

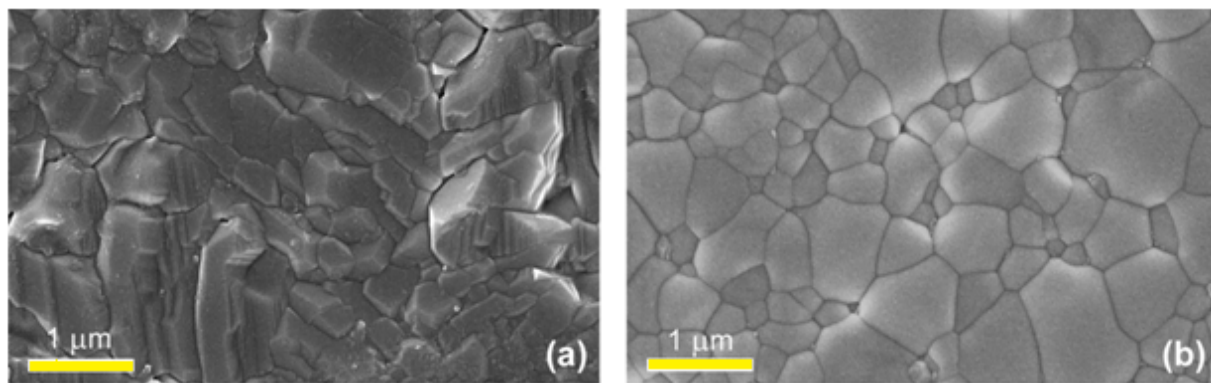
mikroskopem elektronowym. Zdjęcia przedstawiono na rys. 4.



Rys. 2. Porównanie struktury fluorytu i zdefektowanego fluorytu [6].



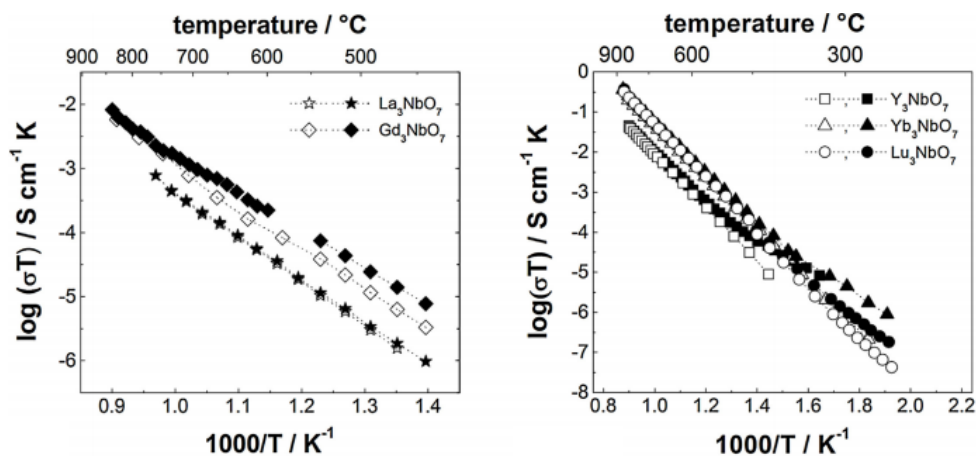
Rys. 3. a) Dyfraktogram wzorcowy niobianu itru; b) dyfraktogramy niobianów ziem rzadkich. Kolejno od (1) do (5): La_3NbO_7 , (2) Gd_3NbO_7 , (3) Y_3NbO_7 , (4) Yb_3NbO_7 , (5) Lu_3NbO_7 [2].



Rys. 4 a) Zdjęcie powierzchni La_3NbO_7 oraz b) Gd_3NbO_7 wygrzewanych w $1500^\circ C$ przez 12 godzin [2].

Ze zdjęć (rys. 4) wynika, że struktura La_3NbO_7 jest bardziej „postrzępiona”. Krawędzie krystalitów są ostre. Powierzchnia na rys. 4b) jest bardziej jednorodna. Krystality są większe i bardziej zaokrąglone. Aby potwierdzić możliwość zastosowania materiałów z grupy

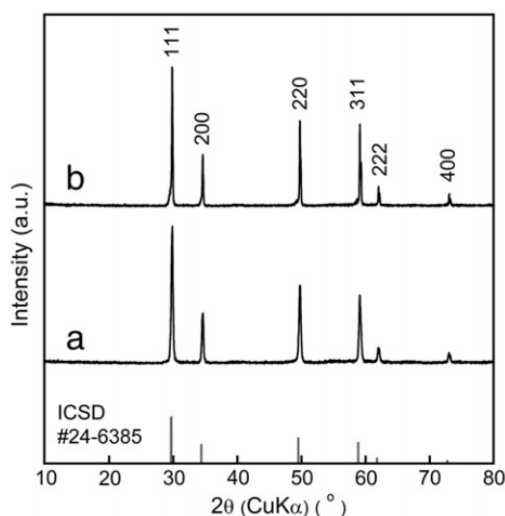
RE_3NbO_7 w ogniwach paliwowych, wykonano pomiary elektryczne. Zależność całkowitej przewodności w suchym i mokrym argonie (odpowiednio otwarte i zamalowane symbole) od zależności od odwrotności temperatury przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Zależność całkowitej przewodności od odwrotności temperatury dla kilku niobianów ziem rzadkich [2].

Spośród niobianów lantanowców najwyższą przewodność wykazuje Lu_3NbO_7 , a najniższą La_3NbO_7 w zakresie temperatur około 450°C do 1300°C . Oznacza to wzrost przewodności wraz ze wzrostem liczby atomowej i zmniejszeniem promienia jonowego. Niobian itru wykazuje porównywalną przewodność z niobianem lutetu, dlatego Y_3NbO_7 jest interesującym związkiem z punktu widzenia zastosowań elektrycznych. Z pomiarów elektrycznych wyznaczyć można mechanizm przewodnictwa obliczając entalpię migracyjną i ruchliwość nośników. Wszystkie wyniki zespołu Chesnuda i in. wskazują na to, że dominujące jest przewodnictwo tlenowe. Wynika to z wartości przewodności osiągniętych w atmosferze suchego argonu. Związki La_3NbO_7 , Gd_3NbO_7 , Y_3NbO_7 oraz Lu_3NbO_7 zachowują się jakby były czystymi przewodnikami jonowymi tlenu ze sta-

bilnym poziomem przewodnictwa w szerokim zakresie (10^{-20} atm. do 1 atm.) ciśnienia parcjalego tlenu. Ciekawymi właściwościami cechuje się odpowiednio zsyntezowany Lu_3NbO_7 dzięki spiekaniu wspomaganemu plazmą. Początkowe etapy syntezy są standardowe, różni się jedynie końcowy etap przygotowania. Proszek nie jest prasowany pod ciśnieniem, a spiekany do temperatury 873K w ciągu 180 sekund, następnie do 1273 K w ciągu 240 sekund. Ta temperatura jest podtrzymywana przez 300 sekund, a następnie jest zwiększana aż do 1723 K z prędkością grzania 0,17 K/s. Ta temperatura jest podtrzymywana przez 45 minut. Ostatecznie próbkę wypolerowano obustronnie, tak aby jej grubość była równa 1,1 mm [1]. Dyfraktogram Lu_3NbO_7 otrzymany przez zespół An przedstawiono na rys. 6.

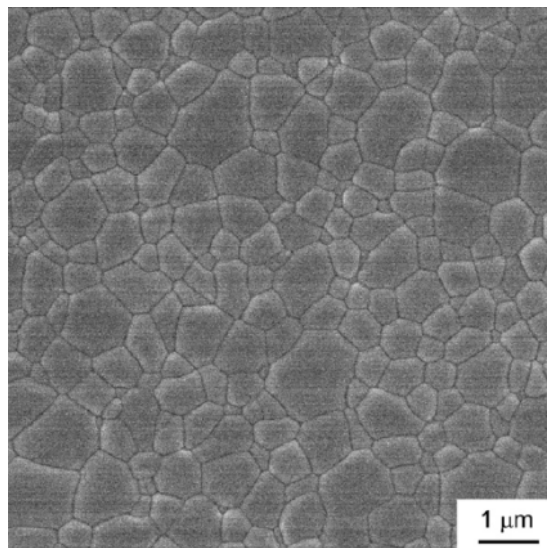


Rys. 6. a) Dyfraktogram proszku Lu_3NbO_7 i b) Lu_3NbO_7 wygrzewany w 1723K [1].

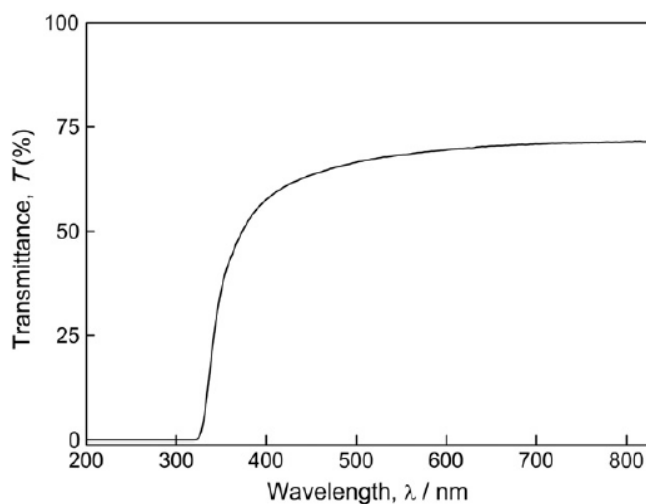
Położenia refleksów głównych są takie same jak na rys. 3b. Morfologię powierzchni tego związku przedstawiono na rys. 7.

Średni rozmiar ziaren wynosił 0,77 μm . Powierzchnia bardziej przypomina powierzchnię Gd_3NbO_7 niż La_3NbO_7 uzyskaną przez zespół Chesnaud'a. Może to

świadczyc o tym, że struktura staje się bardziej zbita, gęsta i pozlepiana wraz ze zmniejszeniem promienia jonów RE. Wykonano również pomiary właściwości optycznych. Widmo transmisyjne Lu_3NbO_7 przedstawiono na rys. 8.



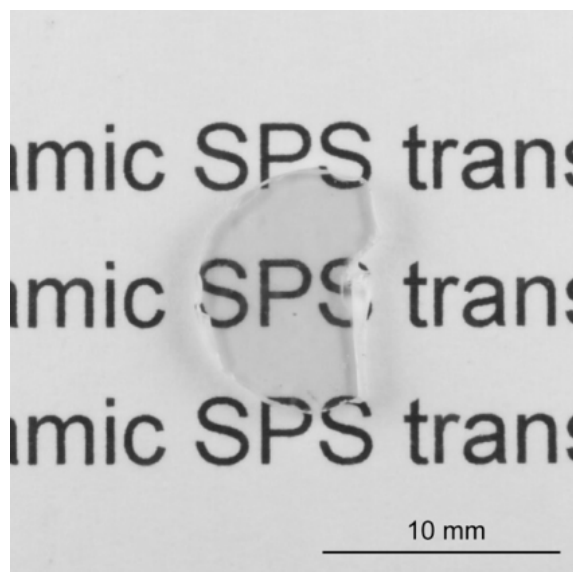
Rys. 7. Zdjęcie z mikroskopu elektronowego powierzchni Lu_3NbO_7 [1].



Rys. 8. Widmo transmisyjne Lu_3NbO_7 [1].

Próg absorpcji wynosi około 324 nm, a obliczona przerwa wzbroniona wynosiła 3,8 eV. Transmitancja w zakresie 400 nm do 700 nm jest na poziomie około 60% do 70%. Wartości te wskazują na to, że materiał może być przezroczysty dla całego zakresu widzialnego. Potwierdza to zdjęcie zrobione przez autorów przedstawione na rys. 9, ponieważ jest widoczny tekst znajdujący się pod pastylką (próbką materiału).

Próg absorpcji wynosi około 324 nm, a obliczona przerwa wzbroniona wynosiła 3,8 eV. Transmitancja w zakresie 400 nm do 700 nm jest na poziomie około 60% do 70%. Wartości te wskazują na to, że materiał może być przezroczysty dla całego zakresu widzialnego. Potwierdza to zdjęcie zrobione przez autorów przedstawione na rys. 9, ponieważ jest widoczny tekst znajdujący się pod pastylką (próbką materiału).



Rys. 9. Zdjęcie przezroczystego Lu_3NbO_7 , spiekanego w 1723K wspomaganym plazmą [1].

Podsumowanie

Materiały z grupy RE_3NbO_7 czyli niobiany ziem rzadkich, w ostatnich latach zyskały na popularności w świecie naukowym ze względu na możliwość ich szerokiego zastosowania w wielu dziedzinach. Ich właściwości elektryczne, magnetyczne oraz optyczne umożliwiają użycie ich np. jako wyświetlaczy z emisją polową w elektronice, jako znaczniki fluorescencji w biologii oraz jako ekrany wzmacniające promieniowanie X. Najciekawszą strukturą jeśli chodzi o zastosowania jest struktura zdefektowanego fluorytu osiągnięta dla najmniejszych niobianów lantanowców. Pomiar elektryczne pokazały, że przewodność całkowita dla Yb_3NbO_7 , Lu_3NbO_7 oraz dla Y_3NbO_7 w atmosferze

suchego argonu osiągnęła wartość rzędu $1 \text{ S/cm}\cdot\text{K}$ co jest dobrym wynikiem. Dzięki temu największym potencjałem zastosowania są ogniwa paliwowe, co również potwierdza większość publikacji na temat niobianów ziem rzadkich. Spiekanie wspomaganie plazmą umożliwia otrzymanie Lu_3NbO_7 , który jest przezroczysty w zakresie widzialnym, co również daje możliwość konkretnego wykorzystania. Szerokie spektrum zastosowań stawia naukowcom nowe wyzwania ciągłego ulepszania tych materiałów w celu poprawiania ich konkretnych właściwości i późniejszego ich potencjalnego użycia. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną, najbardziej pożądanym zastosowaniem niobianów ziem rzadkich mogą być ogniwa paliwowe.

Literatura

1. An, L., Ito, A., Goto, T., Fabrication of transparent Lu_3NbO_7 by spark plasma sintering, *Materials Letters*, 2011, 65, pp. 3167-3169.
2. Chesnaud, A., Braida, M.-D., Estrade, S., Peiro, F., Tarancon, A., Morata, A., Dezenneau, G., High-temperature anion and proton conduction in RE_3NbO_7 (RE = La, Gd, Y, Yb, Lu) compounds, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35, pp. 3051-3061.
3. Hinatsu, Y., Doi, Y., High-temperature X-ray diffraction measurements of fluorite-related rare earth antimonates Ln_3SbO_7 (Ln=Nd, Tb) and their magnetic properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 217, pp. 16-21.
4. Kahn-Harari, A., Mazerolles, L., Michel, D., Robert, F., Structural Description of La_3NbO_7 , *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 116, pp.103-106.
5. Małys, M., Hołdyski, M., Kroka, F., Wróbel, W., Dygas, J.R., Pirovano, C., Vannier, R.-N., Capoen, E., Abrahams, I., Investigation of transport numbers in yttrium doped bismuth niobates, *Journal of Power Sources*, 2009, 194, pp. 16-19.
6. Navrotsky, A., Lee, W., Mielewczyk-Gryń, A., Ushakov, S., Anderko, A., Wu, H., Riman, R., Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides, *J. Chem. Thermodynamics*, 2015, 88, pp. 126-141.
7. Siqueira, K., Soares, J., Granada, E., Bittar, E., de Paula, A., Moreira, R., Dias, A., Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of Ln_3NbO_7 (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) ceramics obtained by molten-salt synthesis, *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 209, pp. 63-68.