

Особенности кристаллической структуры полиморфных модификаций $KFeO_2$ и их связь с ионной проводимостью

© В.И. Воронин¹, В.А. Блатов², Г.Ш. Шехтман³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Самарский государственный университет,
Самара, Россия

³ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Voronin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 октября 2012 г.)

Методом высокотемпературной нейтронографии порошка исследована кристаллическая структура феррита калия $KFeO_2$ в широком интервале температур. На основании полученных структурных данных с применением пакета программ TOPOS определены размеры каналов миграции катионов калия в низко- и высокотемпературной модификациях $KFeO_2$. В низкотемпературной форме каналы неэквивалентны, следствием чего является сильная анизотропия калий-катионной проводимости. При фазовом переходе происходит увеличение и выравнивание размеров каналов миграции, что является одной из основных причин скачка электропроводности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00663-а), государственного контракта № 14.518.11.7020 и Программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Нейтронные исследования структуры вещества и фундаментальных свойств материи“ (проект № 12-T-2-1006 УрО РАН).

1. Введение

Интенсивный поиск новых твердых электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов в последние десятилетия был связан главным образом с исследованием литий- и натрийпроводящих материалов. Объясняется это возможностью разработки на их основе высокоэнергоемких химических источников тока с анодом из соответствующего щелочного металла или сплава на его основе. Калийпроводящим твердым электролитам уделялось значительно меньше внимания. Однако твердые электролиты с проводимостью по катионам калия также представляют интерес для использования в различных электрохимических устройствах [1]. Так, например, показано [2], что калий-серные источники тока имеют более высокую ЭДС и более низкую рабочую температуру по сравнению с натрий-серными и, таким образом, могут составить конкуренцию последним.

Одними из наиболее перспективных калийпроводящих твердых электролитов являются твердые растворы на основе соединений KMO_2 ($M = Al, Fe, Ga$) [1,3]. Хотя при комнатной температуре ионная проводимость данных соединений невысока ($\sigma \sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), при высоких температурах ($\sim 700 - 1000 \text{ K}$) их проводимость увеличивается на несколько порядков, достигая величин $\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. При комнатной температуре эти соединения имеют орторомбическую структуру, а с повышением температуры алюминат и феррит калия переходят в кубическую модификацию. Данные о существовании аналогичной высокотемпературной формы у $KGaO_2$ в литературе отсутствуют.

В [4,5] впервые методом нейтронографии исследована кристаллическая структура твердого электролита $KAlO_2$ в широком температурном интервале от комнатной до $T = 1023 \text{ K}$. Показано, что в структуре имеется одна из геометрических особенностей, способствующих высокой катионной проводимости, — сквозные каналы, в которых расположены проводящие катионы. На основе полученных данных проанализированы размеры каналов миграции катионов калия с помощью комплекса программ TOPOS [6], который был модифицирован специально для исследования путей миграции ионов в твердых электролитах [7]. Результаты показали, что с повышением температуры наблюдается отчетливая корреляция между быстрым ростом величины проводимости и увеличением сечения каналов проводимости; таким образом, подтверждено, что одним из основных факторов, определяющих транспортные свойства алюмината калия, является соотношение размеров подвижных катионов K^+ и каналов их миграции. Поэтому цель настоящей работы состоит в исследовании проводимости и кристаллической структуры $KFeO_2$ в широком температурном интервале методом высокотемпературной нейтронографии и определении размеров каналов миграции катионов калия методом тайлингов [5].

2. Методика эксперимента

Методики синтеза образцов $KFeO_2$ и измерения электропроводности описаны ранее [8]. Нейтрондифракционные исследования были выполнены с исполь-

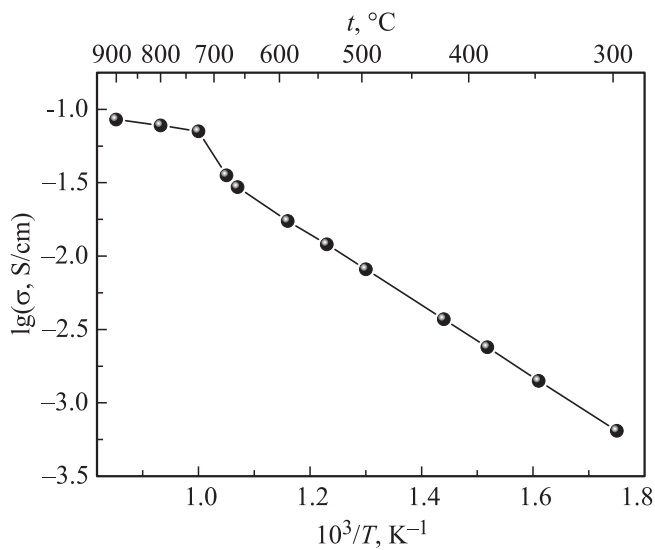


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости $KFeO_2$.

зованием нейтронного дифрактометра высокого разрешения HRPT (SINQ Spallation source of Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland). Анализ дифракционных данных проводился с помощью программы Fullprof [9]. Для расчета размеров каналов миграции катионов калия

нами использован метод тайлингов, в котором для определения путей миграции строят сетку, дуальную атомной сетке. Узлы дуальной сетки совпадают с центрами пустот (тайлов) атомного каркаса, а ребра — с центральными линиями каналов, соединяющих пустоты. Каждая линия канала пересекает одно из колец, образованных атомами каркаса. Это кольцо является общей гранью двух тайлов, соответствующих смежным пустотам. Алгоритм разбиения всего пространства кристалла на тайлы предложен нами ранее [10] и реализован в комплексе программ TOPOS [6]. Для топологически подобных каркасов тайлинги и дуальные сетки также подобны, что позволяет легко проводить их сравнение в рядах структурно схожих соединений.

3. Результаты эксперимента

Электропроводность феррита калия $KFeO_2$ носит смешанный ионно-электронный характер [11], поэтому мы разделили вклады различной природы и выделили катионную составляющую. На рис. 1 приведена температурная зависимость калий-катионной проводимости $KFeO_2$. При комнатной температуре ионная проводимость составляет $\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. При повышении температуры она быстро возрастает, достигая величины $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при $\sim 900 \text{ K}$, при этом энергия активи-

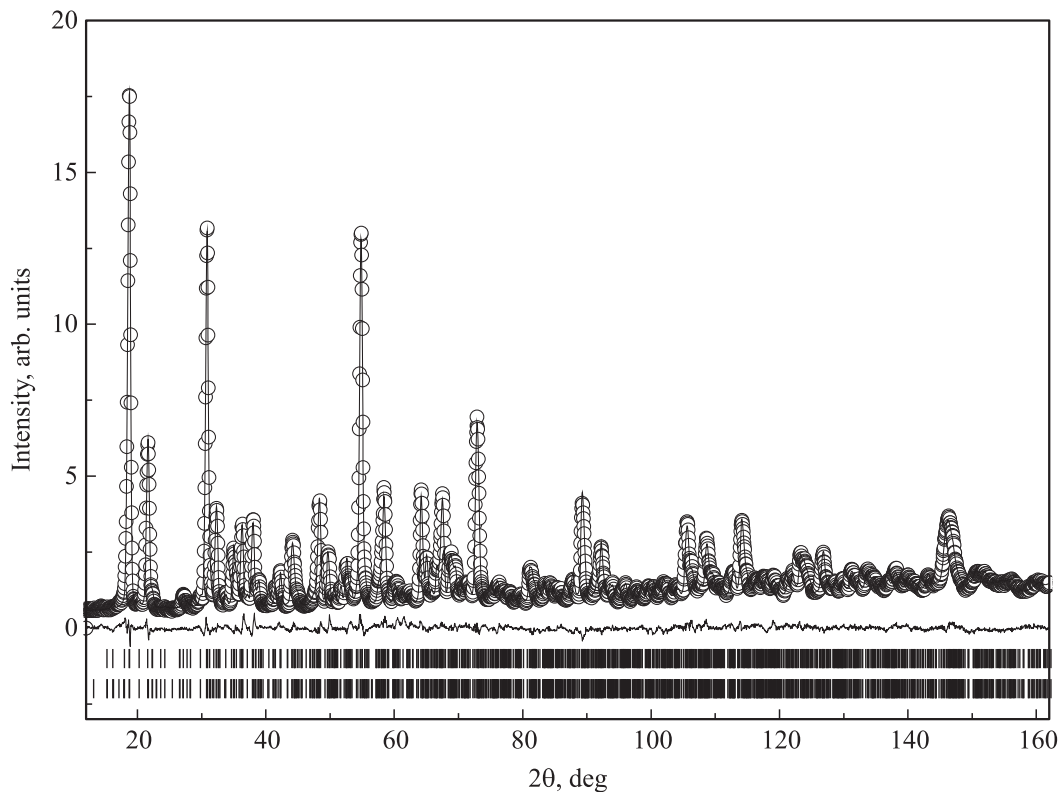


Рис. 2. Нейтронограмма $KFeO_2$ при комнатной температуре. Точки — эксперимент, огибающая линия — расчет, нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом. Штрихи — положения рефлексов, верхние соответствуют кристаллической структуре, нижние — магнитной структуре.

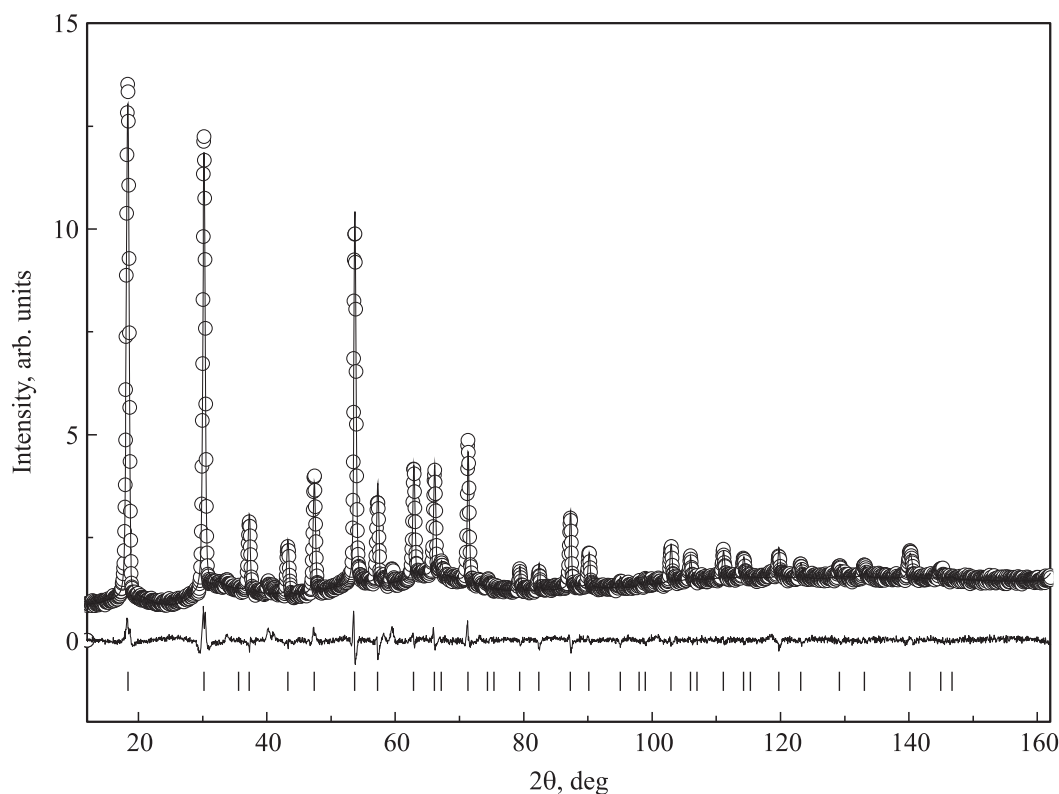


Рис. 3. Нейтронограмма KFeO_2 при 1023 К. Точки — эксперимент, огибающая линия — расчет, нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом. Штрихи — положения рефлексов.

вазии составляет $52.60 \pm 0.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры калий-катионная проводимость скачкообразно увеличивается в 2 раза, энергия активации при этом снижается до $21.50 \pm 0.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Нейтронограмма KFeO_2 при комнатной температуре приведена на рис. 2. Ее индентификация подтвердило орторомбическую решетку KFeO_2 [12] и его изострук-

турность KAlO_2 [13], поэтому при уточнении кристаллографических структурных параметров феррита калия мы использовали известную модель структуры алюмината. Оказалось, что на нейтронограмме присутствует дополнительное рассеяние, связанное с наличием магнитного момента на атомах железа. Используя модель антиферромагнитной структуры KFeO_2 [14], мы проана-

Таблица 1. Структурные и магнитные параметры для KFeO_2 при различных температурах

T , К	Пространственная группа	a , Å	b , Å	c , Å	Z	V , Å ³	μ , μ_B
300	$Pbca$	5.6014(2)	11.2600(3)	15.9443(4)	8	1005.64(3)	3.83(1)
323		5.6029(2)	11.2609(3)	15.9492(3)	8	1006.30(3)	3.78(2)
423		5.6123(2)	11.2768(4)	15.9681(4)	8	1010.61(4)	3.68(2)
523		5.6243(3)	11.3022(4)	15.9896(4)	8	1016.42(5)	3.50(2)
623	$Fd\bar{3}m$	5.6369(4)	11.3306(5)	16.0136(5)	8	1022.80(6)	3.28(2)
723		5.64997(5)	11.3591(7)	16.0405(7)	8	1029.46(7)	2.99(2)
773		5.6561(5)	11.3727(4)	16.0548(7)	8	1032.74(6)	2.80(2)
823		5.6636(6)	11.3888(8)	16.0711(8)	8	1036.62(8)	2.58(2)
873		5.6698(5)	11.3993(8)	16.0885(8)	8	1039.84(8)	2.27(2)
923		5.67779(7)	11.4154(8)	16.1074(8)	8	1043.99(9)	1.86(3)
973		5.6884(9)	11.4326(9)	16.1313(9)	8	1049.08(10)	0.98(5)
1023			8.0932(5)		4	530.10(5)	0
1073			8.1030(5)		4	532.03(5)	0
1123			8.1134(5)		4	534.08(5)	0
1173			8.1237(6)		4	536.12(6)	0

лизировали нейтронограммы в двухфазной (кристаллической и магнитной) решетке (рис. 2). Видна хорошая сходимость между расчетом и экспериментом. При повышении температуры до 973 К на нейтронограммах наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов при малых θ (уменьшается до нуля магнитный вклад), хотя общий вид дифрактограмм качественно не меняется: все рефлексы сохраняются. Расчеты показали, что при этом увеличиваются параметры и объем решетки, также растут величины тепловых факторов атомов, что является характерным при нагреве. Однако при температуре эксперимента выше 973 К на картине рассеяния нейтронов наблюдаются качественные изменения: исчезает часть рефлексов и возникают диффузные гало, характерные для аморфного материала или жидкости, как и в $KAlO_2$ [5]. Индексирование показало, что указанные изменения вызваны структурным фазовым переходом из орторомбической в кубическую фазу. На рис. 3 приведены экспериментальная и расчетная нейтронограммы $KFeO_2$ в кубической фазе при $T = 1023$ К. Кубическая фаза сохраняется до максимальной температуры наблюдения (1173 К). Уточненные структурные и магнитные параметры представлены в табл. 1.

4. Обсуждение результатов

В работах [4,5] рассмотрены геометрические особенности строения низко- и высокотемпературной фазы $KAlO_2$, способствующие высокой проводимости по катионам калия. Как показано выше, соединение $KFeO_2$ является изоструктурным $KAlO_2$. Тетраэдры FeO_4 с жесткой связью связаны между собой через вершинные атомы кислорода в прочный каркас, в котором имеются полости, занятые ионами калия. Рассмотрение геометрических особенностей структуры $KFeO_2$ показало, что

Таблица 2. Радиусы каналов I–V миграции катионов калия (Å) в орторомбической и кубической фазах $KFeO_2$ (разделены чертой) при различных температурах

T, K	I	II	III	IV	V
300	2.365	2.585	2.112	2.192	2.587
323	2.362	2.583	2.119	2.191	2.583
423	2.359	2.588	2.126	2.200	2.573
523	2.378	2.578	2.143	2.205	2.584
623	2.364	2.584	2.135	2.211	2.617
723	2.353	2.606	2.168	2.218	2.623
773	2.380	2.602	2.177	2.232	2.624
823	2.380	2.612	2.214	2.232	2.642
873	2.358	2.619	2.199	2.226	2.630
973	2.392	2.621	2.244	2.235	2.648
1023	2.861	2.861	2.861	2.861	2.861
1073	2.866	2.866	2.866	2.866	2.866
1123	2.873	2.873	2.873	2.873	2.873
1173	2.880	2.880	2.880	2.880	2.880

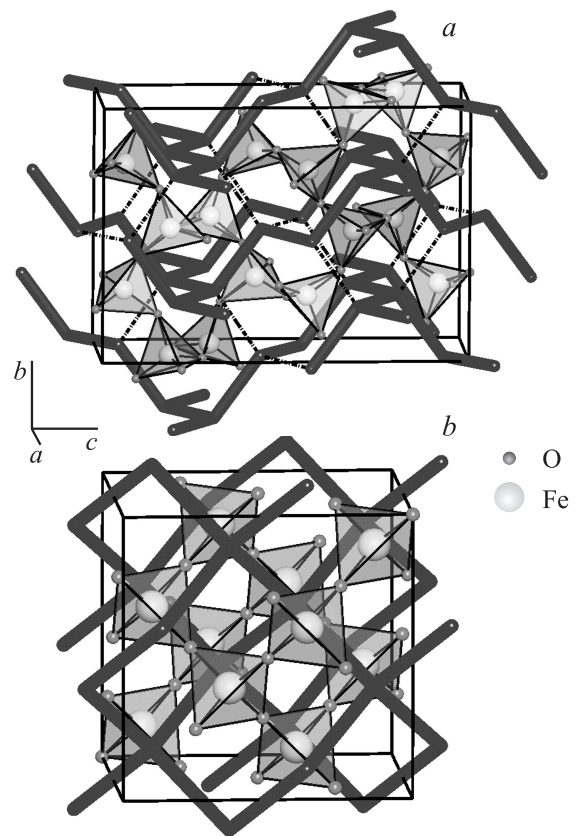


Рис. 4. *a*) Двумерные системы каналов (010) в орторомбической фазе $KFeO_2$, штрихпунктирными линиями показаны элементарные каналы III и IV. *b*) Трехмерная система каналов в кубической фазе $KFeO_2$.

в ней, как и в $KAlO_2$, существуют сквозные каналы, наличие которых является одним из необходимых факторов для возникновения высокой ионной проводимости. Также анализ с помощью программы TOPOS подтвердил, что топологическая структура системы каналов в полиморфных модификациях $KFeO_2$ аналогична таковой в $KAlO_2$ [4,5]. Глобальная топология системы каналов в обеих фазах $KFeO_2$ соответствует алмазной сетке; в орторомбической модификации сетка каналов геометрически искажена.

В низкотемпературной орторомбической фазе феррита калия имеется пять неэквивалентных элементарных каналов I–V (т.е. каналов, соединяющих соседние пустоты), через которые может осуществляться электромиграция катионов калия (рис. 4, *a*). Вычисленные размеры каналов приведены в табл. 2. Как видно, наиболее узкими являются каналы III и IV. В соответствии с геометрическим критерием, принятым в [4,5], миграция катионов K^+ в этих каналах затруднена, так как их радиус не превышает 2.30 Å. Как следствие, ниже температуры фазового перехода ионы калия способны перемещаться по каналам I, II и V, которые образуют двумерную систему (010) (рис. 4, *a*). Таким образом, как и в $KAlO_2$, проводимость в ромбической фазе $KFeO_2$

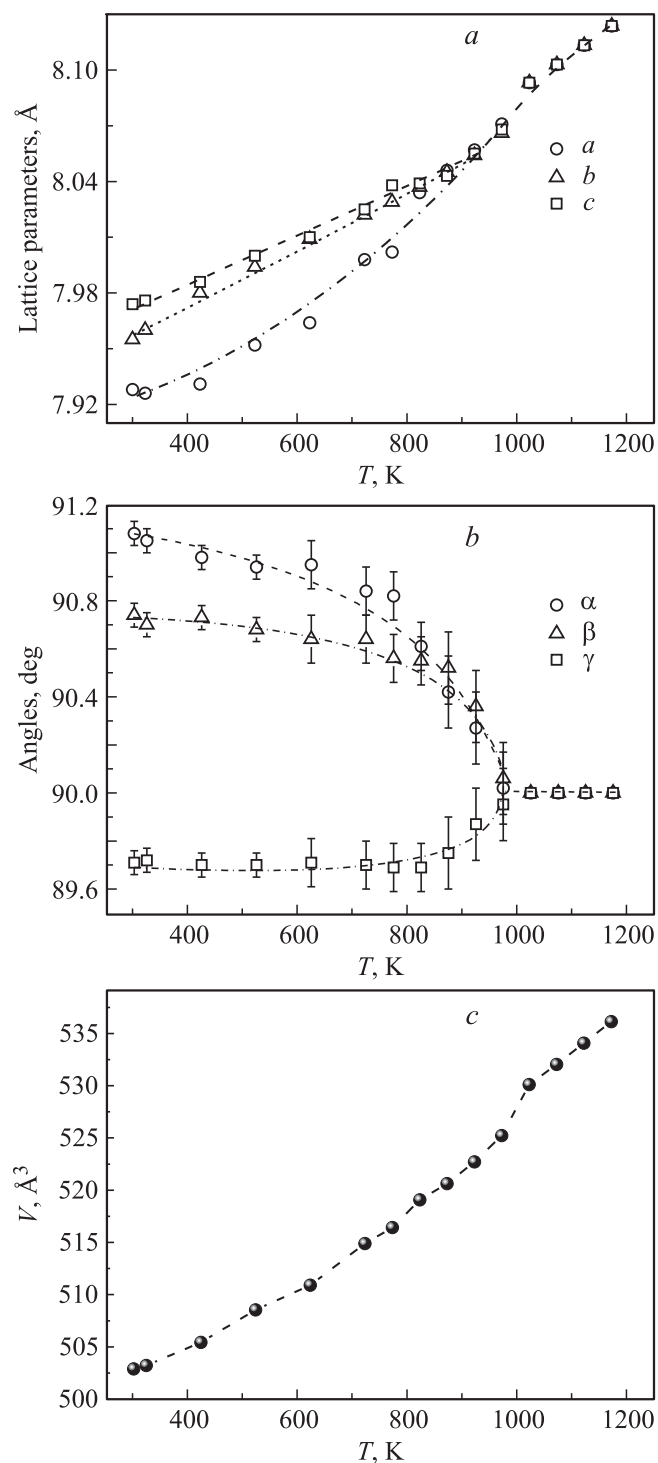


Рис. 5. Температурные зависимости линейных (а), угловых (б) параметров и объема (с) триклинной ячейки KFeO_2 .

должна быть существенно анизотропной. С ростом температуры сечения каналов увеличиваются (табл. 2), что приводит к росту проводимости (рис. 1).

Для выявления механизма структурного перехода и дополнительных факторов, влияющих на величину проводимости, рассмотрим температурные изменения в

решетке KFeO_2 . Для большей наглядности в структуре выделяется триклинная ячейка, как было показано для KAlO_2 [5]. На рис. 5 представлены температурные зависимости линейных и угловых параметров, а также объема такой ячейки для KFeO_2 . Анизотропия в расширении решетки связана с внутривещечной перестройкой, а именно с разворотом изначально разориентированных тетраэдров FeO_4 (рис. 4, а) и выстраиванием их вдоль пространственной диагонали куба при фазовом переходе (рис. 4, б). При этом максимальная скорость разворота наблюдается в температурной области перехода в кубическую фазу (рис. 5). Следует отметить, что при этом объем ячейки меняется монотонно, не испытывая больших скачков даже при фазовом переходе, тогда как проводимость и энергия активации увеличиваются скачком при температуре фазового перехода (рис. 1). Такое скачкообразное увеличение может быть напрямую связано с анизотропным ростом сечения каналов проводимости (табл. 2). При переходе в кубическую фазу сечения всех пяти каналов изменяются скачкообразно, и их размеры выравниваются. При этом радиусы каналов III и IV становятся больше критической для миграции катионов калия величины 2.30 \AA , в результате чего проводимость становится трехмерной.

Однако в рассматриваемой структуре при нагреве проявляются также дополнительные факторы, влияющие на величину проводимости. Известно, что динамическая разупорядоченность структур способствует росту проводимости. Исходя из полученных нами результатов уже при комнатной температуре наилучшее согласие расчета и эксперимента наблюдается при учете анизотропии колебаний атомов кислорода, причем в соответствии с расчетом амплитуды колебаний значительно увеличиваются с повышением температуры. Это согласуется с литературными данными для KFeO_2 [15] и данными для изоструктурного соединения KAlO_2 [5]. В то же время с ростом температуры уменьшается длина связи Fe–O в тетраэдрах FeO_4 (рис. 6), что физически не обосновано. Этот неожиданный факт может быть понят при обзоре имеющихся моделей высокотемпературной кубической фазы для подобных соединений и β -кristобалита. В литературе рассматриваются три модели состояния атомов решетки, приводящие к одинаковому согласию экспериментальных данных с расчетными: 1) модель с введением анизотропии колебаний атомов; 2) так называемая split-site-модель; 3) модель жесткой единой моды (rigid unit mode, RUM). Как отмечено выше, учет анизотропии приводит к уменьшению длин связей Fe–O в тетраэдрах FeO_4 с ростом температуры (рис. 6). Однако с учетом амплитуды колебаний атомов кислорода в направлении, перпендикулярном связям Fe–O, длина связи Fe–O остается практически постоянной во всем температурном интервале (пунктирная линия на рис. 6). Расщепление позиций атомов кислорода в split-site-модели также почти не изменяет расстояние Fe–O. Эти результаты дают основание считать тетраэдры FeO_4 жесткими образованиями и предположить возник-

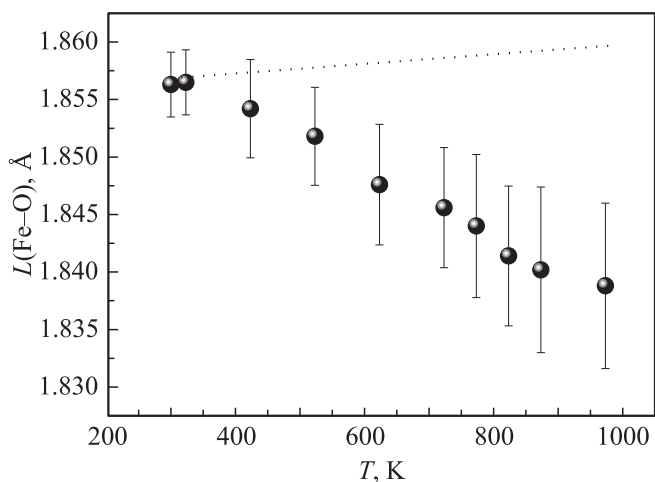


Рис. 6. Зависимость среднего расстояния Fe–O в $KFeO_2$ от температуры. Пунктирная прямая — расчет с учетом амплитуды среднеквадратичных смещений атомов кислорода.

новение их динамической разупорядоченности с ростом температуры, что соответствует модели RUM. Отметим, что модель RUM была первоначально предложена для решения многих проблем, связанных с фазовым переходом в кварце [16], и недавно распространена на любые каркасные силикаты [17,18]. RUM — это нормальные колебательные моды, которые возникают при колебаниях структурных полиэдров, таких как тетраэдры SiO_4 , AlO_4 и FeO_4 , без искажения. Подтверждением такого рода колебаний в каркасных структурах являются эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов на порошковых образцах SiO_2 , в которых было найдено значительное возрастание низкочастотных мод при структурном переходе из α -фазы в β -фазу при повышении температуры. Наличие низкочастотных возбуждений является типичным признаком структурной разупорядоченности. Эта модель согласуется с нашими экспериментальными результатами (постоянством длины связи Fe–O) и выводом о структурной разупорядоченности $KFeO_2$ с повышением температуры. Подтверждением данного вывода являются результаты изучения длины связи Si–O в широком температурном ряду посредством анализа общего рассеяния нейтронов (брэгговского и диффузного) [19]. Они показали, что с учетом полного рассеяния нейтронов длина связи Si–O не меняется, тогда как обработка с использованием метода Ритвельда приводит к сокращению этой связи. Вывод авторов [19] о том, что благодаря сильной связи Si–O в тетраэдрах SiO_4 правильнее рассматривать колебания SiO_4 как целого, чем учитывать анизотропные термические колебания атомов кислорода, согласуется с нашими выводами для $KFeO_2$. Следовательно, вторым фактором, увеличивающим проводимость с температурой в $KFeO_2$, являются колебания тетраэдров FeO_4 .

Наконец, еще одним фактором, увеличивающим значение проводимости $KFeO_2$ при структурном переходе,

является „плавление“ подрешетки калия, обнаруженное в $KAlO_2$ [15]. Действительно, как отмечено выше (рис. 3), при этом на нейтронограмме возникает сильное диффузное гало, характерное для жидкости (наряду с острыми дифракционными пиками ГЦК-структуры). При этом амплитуда колебаний атомов калия становится равной ~ 0.5 Å, или $\sim 15\%$ от межатомного расстояния K–K (3.6 Å), что, согласно критерию Линдемана [20,21], указывает на плавление подрешетки калия. Таким образом, с повышением температуры растет объем пустот, в которых располагаются ионы калия, что отражается в значительном увеличении амплитуды их колебаний и, следовательно, в уменьшении прочности связывания катионов калия в решетке. Такое ослабление связи приводит к увеличению подвижности катионов калия, т. е. к увеличению проводимости. При этом можно предположить наличие корреляции между движением катионов калия и колебаниями тетраэдров FeO_4 , аналогичной корреляции между проводимостью и вращением подобного рода тетраэдров в высокотемпературных фазах Li_2SO_4 и Na_3PO_4 , — так называемый механизм „пароходного колеса“ (paddle-wheel mechanism) [22,23].

5. Заключение

В работе исследована проводимость $KFeO_2$, а также методом дифракции нейтронов изучена его кристаллическая структура в широкой температурной области. С использованием программы TOPOS найдены каналы проводимости и рассчитаны их размеры во всем температурном интервале. Показано, что в орторомбической фазе $KFeO_2$ радиусы каналов существенно различаются, что свидетельствует об анизотропии проводимости. Найдена отчетливая корреляция между размером каналов и величиной проводимости, в явном виде проявляющаяся в совпадении скачков проводимости и размера каналов при температуре фазового перехода, хотя объем ячейки при этом изменяется монотонно. Таким образом, скачок проводимости при фазовом переходе в $KFeO_2$ вызван не общим расширением решетки, а в первую очередь внутрирешеточной перестройкой структуры, связанной с разворотом тетраэдров. Эта перестройка сопровождается выравниванием размеров каналов, доступных для миграции катионов калия, и ослаблением связи последних с каркасом, что приводит к увеличению подвижности ионов K^+ . Возможно также, что при фазовом переходе возникают колебания тетраэдров, коррелированные с движением катионов калия, что является дополнительным вкладом в механизм возникновения суперионного транспорта.

Список литературы

- [1] Е.И. Бурмакин. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. Наука, М. (1992). 262 с.
- [2] G.H. Crosbi. J. Electrochem. Soc. **129**, 2707 (1982).

- [3] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мулин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб. (2000). Т. 1. 616 с.
- [4] В.И. Воронин, М.Г. Суркова, Г.Ш. Шехтман, Н.А. Анурова, В.А. Блатов. Неорган. материалы **46**, 1360 (2010).
- [5] V.I. Voronin, G.Sh. Shekhtman, V.A. Blatov. Acta Cryst. B **68**, 356 (2012).
- [6] V.A. Blatov IUCr CompComm Newsletter 7, 4 (2006).
- [7] V.A. Blatov, G.D. Ilyushin, O.A. Blatova, N.A. Anurova, A.K. Ivanov-Schits, L.N. Dem'yanets. Acta Cryst. B **62**, 1010 (2006).
- [8] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман, С.В. Жидовинова. ЖНХ **30**, 2228 (1985).
- [9] J. Rodriguez-Carvajal. Physica. B **192**, 155 (1993).
- [10] N.A. Anurova, V.A. Blatov. Acta Cryst. B **65**, 426 (2009).
- [11] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман, Г.К. Степанов. Электрохимия **19**, 915 (1983).
- [12] E. Vielhaber, R. Hoppe. Z. Anorg. Allgem. Chem. **369**, 14 (1969).
- [13] C.W.F.T. Pistorius, G.F. de Vries. Z. Anorg. Allgem. Chem. **395**, 119 (1973).
- [14] Z. Tomkowicz, A. Szytula. J. Phys. Chem. **38**, 1117 (1977).
- [15] N.Z. Ali, J. Nuss, D. Sheptyakov, M. Jansen. J. Solid State Chem. **183**, 752 (2010).
- [16] M. Vallade, B. Berge, G.J. Dolino. J. de Phys. **2**, 1481 (1992).
- [17] M.T. Dove, A.P. Giddy, V. Heine. Ferroelectrics **136**, 33 (1992).
- [18] M.T. Dove, A.P. Giddy, V. Heine. Trans. Am. Cryst. Assoc. **27**, 65 (1993).
- [19] M.G. Tucker, M.T. Dove, D.A. Keen. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 425 (2000).
- [20] F.A. Lindemann. Z. Phys. **11**, 609 (1910).
- [21] J.-P. Hansen, L. Verlet. Phys. Rev. **184**, 151 (1969).
- [22] A. Lunden. Solid State Commun. **85**, 1237 (1988).
- [23] P. Zetterström, R.L. McGreevy, A. Mellergård, J. Eriksen. Appl. Phys. A **74**, 995 (2002).