

04

# Na<sup>+</sup>-ионная проводимость двойного фосфата Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в области β–γ-перехода

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2013 г.)

Методом импедансной спектроскопии (1–10<sup>6</sup> Hz) исследована Na<sup>+</sup>-проводимость  $\sigma$  двойного фосфата Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в области β–γ-перехода. Поликристаллический образец Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> получен методами твердофазного синтеза и керамической технологии. Найдено, что в Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> при β–γ-переходе скачок  $\sigma$  составляет ~ 1.5 раз при 470 ± 2 К в режиме нагревания и ~ 2.5 раз при 430 ± 4 К в режиме охлаждения (температурный гистерезис скачка  $\sigma$  равен 40 К). Для двойного фосфата натрия-скандия γ-Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в суперионном состоянии величина  $\sigma$  достигает 0.07 S/cm при 700 К, энтальпия активации ионного транспорта составляет 0.42 ± 0.02 eV.

## 1. Введение

Кристаллическая структура двойного фосфата натрия-скандия Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> впервые изучена в [1], позже у него обнаружена высокая ионная проводимость ( $\sigma \sim 0.2$  S/cm [2]; 0.05 S/cm [3] при 573 К), обусловленная катионами Na<sup>+</sup>. В последующие годы ионный транспорт, структура и фазовые переходы в Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> неоднократно исследовались [4–18].

Для атомного строения Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> характерно статистическое заполнение ионами Na<sup>+</sup> кристаллографических позиций в каналах трехмерного кристаллического каркаса {[Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>}<sub>∞</sub>. Катионы натрия имеют слабые связи с ионами, образующими жесткий каркас, и обладают высокой подвижностью. В Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> кристаллическое состояние с высокой ионной проводимостью реализуется в результате структурных переходов, приводящих к позиционной разупорядоченности подрешетки однозарядных катионов.

Известны три (α, β и γ) структурные формы Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. При α–β-переходе [4,5,9,11,12] структура соединения меняется с моноклинной на тригональную (ромбоэдрическую), последняя относится к типу NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>, пр.гр. R $\bar{3}c$  [19]). При β–γ-переходе [9,11,12] тригональная структура Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> не меняется. Рентгенографически γ-фаза отличается от β-фазы отсутствием очень слабых сверхструктурных отражений. В γ-фазе двойной фосфат натрия-скандия находится в суперионном состоянии и имеет высокую ионную проводимость.

Крупные монокристаллы Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, пригодные для электрофизических исследований, не были получены, поэтому все исследования процессов ионного транспорта выполнены на керамических образцах. Однако в проведенных электрофизических исследованиях двойного фосфата натрия-скандия содержатся противоречивые данные о величине энтальпии активации переноса ионов Na<sup>+</sup>, температурам и типу α–β- и β–γ-

переходов, структурным механизмам перераспределения ионов Na<sup>+</sup> по кристаллографическим позициям в ходе фазовых переходов. Основной причиной расхождения данных являются разные термодинамически неравновесные состояния, в которых синтезируется натрий-скандиевый фосфат. В зависимости от условий синтеза и термической предыстории [13,14,17] при комнатной температуре может быть получена как моноклинная, так и ромбоэдрическая форма Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, а также их смесь в разном процентном соотношении.

В настоящей работе изучались процессы переноса электрического заряда в двойном фосфате Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> вблизи β–γ-перехода, переводящего это соединение в суперионное состояние.

## 2. Эксперимент

Натриевый фосфат Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в виде мелкокристаллического порошка был предоставлен нам Калининым; он был получен на химическом факультете МГУ по методике [1]. Для электрофизических измерений приготавливались образцы толщиной ~ 2 мм и диаметром 7 мм по керамической технологии. Спрессованные под давлением 5 · 10<sup>8</sup> Па таблетки подвергались отжигу при ~ 500 °С в течение 1–2 ч. Относительная плотность керамики превышала 90% от рентгенографической.

Электрофизические измерения выполнены методом импедансной спектроскопии в диапазонах частот 5–5 · 10<sup>5</sup> Hz и сопротивлений 1–10<sup>7</sup> Ω (прибор Tesla BM-507) на воздухе в интервале температур 298–700 К. В качестве необратимых электродов использовали серебряную пасту. Описание экспериментальной установки приведено в [20].

Электропроводность  $\sigma$  керамики, отражающая в целом все ионные процессы переноса электрического заряда внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах, определялась экстраполяцией годографа

Кристаллохимические характеристики структурных форм Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Структурная модификация	T, К	Пространственная группа	Параметры ячейки				Литературная ссылка
			a, Å	b, Å	c, Å	γ, deg	
α	293	Cc	15.378	9.07	9.083	123.5	[17]
	293	–	15.407	8.929	9.100	123.6	[5]
	293	C2/c	15.461	8.913	9.016	124.8	[2]
	293	Cc	16.045	8.922	9.066	126.92	[11]
	293	Bb	16.100	9.109	8.928	127.15	[1]
β	193	R $\bar{3}c$	8.914		22.293		[17]
	293		8.941		22.227		[7]
	333		8.927		22.34		[4]
	338		8.931		22.326		[12]
	373		8.927		22.367		[11]
	373		8.945		22.338		[7]
γ	473	R $\bar{3}c$	8.945		22.479		[7]
	473		8.951		22.582		[6]
	498		8.927		22.549		[11]
	623		8.929		22.709		[12]

импеданса на ось активных сопротивлений. Энтальпия активации ионной проводимости ΔH находилась из уравнения Аррениуса–Френкеля

$$\sigma T = A \exp(-\Delta H/kT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности.

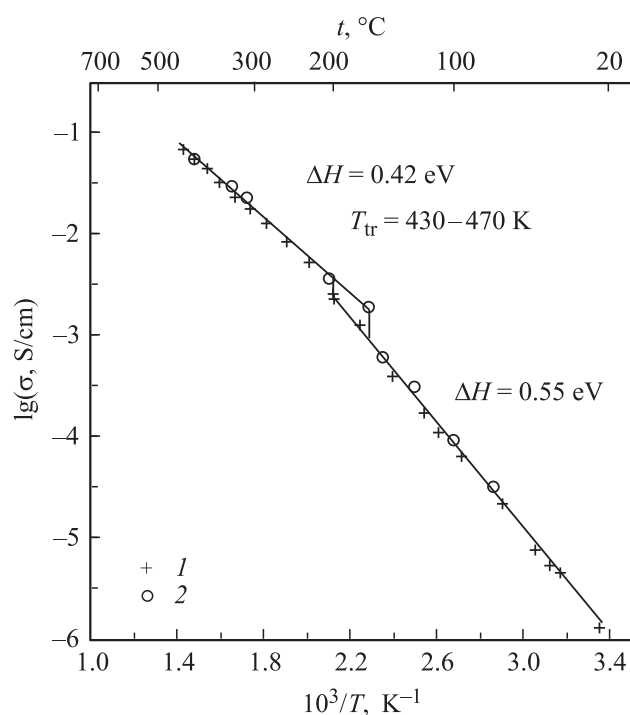
### 3. Результаты и обсуждение

Температурная зависимость ионной проводимости для керамических образцов Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в цикле нагрев–охлаждение показана на рисунке. При нагреве зависимость σ(T) испытывает скачок σ в ~1.5 раза при 470 ± 2 К. Изменение направления температурной развертки позволяет зафиксировать температурный гистерезис скачка σ, который составляет ~40 К. При охлаждении скачок σ в ~2.5 раза наблюдается при 430 ± 4 К.

Аномалии (скачки σ) на температурной зависимости электропроводности коррелируют с данными дифференциально-сканирующей калориметрии [12], указывающими на существование термического эффекта при 442 К с энтальпией перехода 1 кJ/mol и гистерезисом 35–40 К.

Для Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> предложена следующая схема структурных превращений [8,9,11,12,14,16]: α-фаза → β-фаза → γ-фаза → расплав, где температуры фазовых превращений составляют T<sub>α-β</sub> = 323–333 К, T<sub>β-γ</sub> = 423–443 К. Кристаллохимические характеристики структурных форм Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> приведены в таблице. Низкотемпературная модификация α-Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> относится к моноклинной сингонии, в то время как β- и γ-формы — к тригональной сингонии (ромбоэдрическая

симметрия). Высокотемпературный переход является переходом в суперионное состояние: T<sub>tr</sub> = T<sub>β-γ</sub>. Появление скачков σ на температурной зависимости электропроводности в цикле нагрев–охлаждение свидетельствует о том, что суперионный переход в Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> является переходом первого рода. Результаты структурных исследований [9,11] (скачкообразное увеличение параметра решетки в точке перехода T<sub>β-γ</sub>) и калориметрических



Температурная зависимость ионной проводимости Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

исследований [12,16] (существование теплоты перехода) подтверждают этот вывод.

Вне интервала 430–470 К кондуктометрические данные в режимах нагрева и охлаждения хорошо согласуются. В суперионном состоянии ( $T > T_{tr}$ ) величина  $\sigma$  достигает 0.07 S/cm при 700 К. Температурная зависимость ионной проводимости удовлетворяет уравнению

$$\sigma T = 4.79 \cdot 10^4 \exp(-0.42/kT), \quad 430 < T < 700 \text{ К},$$

где величина энthalпии активации электропереноса приведена в eV. Наши данные по проводимости ( $\sigma = 1.7 \cdot 10^{-2}$  S/cm при 573 К) для высокотемпературной модификации  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  хорошо согласуются с исследованиями [3,8,10,11]:  $\sigma = (1-5) \cdot 10^{-2}$  S/cm. В то же время полученная нами величина энthalпии активации  $\Delta H = 0.42$  eV для  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  ниже  $\delta H = 0.56$  eV [3] или значительно превышает  $\Delta H = 0.14-0.15$  eV [8,10,11].

При  $T < T_{tr}$  кондуктометрические данные для натрий-скандиевого фосфата описываются уравнением

$$\sigma T = 1.02 \cdot 10^6 \exp(-0.55/kT), \quad 298 < T < 470 \text{ К}.$$

Значение  $\sigma$  при 298 К невелико и составляет  $1.3 \cdot 10^{-6}$  S/cm. Ниже суперионного перехода ( $T < T_{tr}$ ) в нашем исследовании не наблюдался дополнительный фазовый переход, отвечающий  $\alpha$ - $\beta$ -превращению. Этот факт свидетельствует о том, что двойной фосфат натрия-скандия, по-видимому, сохраняет тригональную модификацию в низкотемпературной области. Нахождение  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  в ромбоэдрической форме при комнатной температуре обнаружено в структурных исследованиях [6,7,14,15,17] (см. таблицу).

Кристаллический каркас  $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_\infty$  во всех структурных формах  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  образуют фрагменты, состоящие из двух скандий-кислородных октаэдров  $[\text{ScO}_6]$  и двух фосфор-кислородных тетраэдров  $[\text{PO}_4]$ , соединенных вершинами. Вследствие разной упаковки этих фрагментов  $2[\text{ScO}_6]-2[\text{PO}_4]$  каркас  $\{[\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_\infty$  обладает различной симметрией: „паркетная“ упаковка фрагментов (см. более подробно [21]) приводит к моноклинной или ромбической симметрии каркаса, а „штабельная“ — к ромбоэдрической. Структура  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций имеет строение типа NASICON (пр.гр.  $R\bar{3}c$ ). В  $\beta$ -форме обнаружена соразмерная модуляция кристаллической структуры, связанная с Na-подрешеткой, которая пропадает при переходе в  $\gamma$ -форму. Структурные переходы затрагивают главным образом подрешетку катионов натрия, приводя к ее сильному разупорядочению в высокотемпературной модификации.

#### 4. Заключение

Таким образом,  $\beta$ - $\gamma$ -переход в двойном фосфате  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  является переходом первого рода и сопровождается небольшим (в 1.5–2.5 раза) скачком ионной

проводимости. В суперионном состоянии двойных фосфатов  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  (наши данные),  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [22] и  $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  с  $R = \text{Sc}, \text{Fe}$  [23] параметры ионного транспорта близки:  $\sigma = (1-3) \cdot 10^{-2}$  S/cm при 573 К и  $\Delta H = 0.3-0.4$  eV. Это связано с общей структурной особенностью  $\gamma$ - $\text{Na}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  (тригональная сингония, пр.гр.  $R\bar{3}c$ ) и  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$  (ромбическая сингония, пр.гр.  $P63m$ ) при  $R = \text{Sc}, \text{Fe}$ : для них характерно статистическое заполнение однозарядными катионами кристаллографических позиций в каналах близких по строению трехмерных кристаллических каркасов  $\{[\text{R}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_\infty$ .

#### Список литературы

- [1] В.А. Ефремов, В.Б. Калинин. Кристаллография **23**, 703 (1978).
- [2] H.Y. Hong. Fast ion transport in solids / Eds P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. North-Holland, Amsterdam (1979). P. 431.
- [3] С.Ю. Стефанович, В.Б. Калинин. ФТТ **23**, 3509 (1981).
- [4] Б.И. Лазорьяк, В.Б. Калинин, С.Ю. Стефанович, В.А. Ефремов. ДАН СССР **250**, 861 (1980).
- [5] C.J. Delbecq, S.A. Marshall, S. Susman. Solid State Ionics **1**, 145 (1980).
- [6] D. Tran Qui, J.J. Capponi, M. Condrand, J.C. Joubert. Solid State Ionics **5**, 305 (1981).
- [7] J.P. Boilot, G. Collin, R. Comes. Solid State Ionics **5**, 307 (1981).
- [8] L. Boehm, C.J. Delbecq, E. Hutchinson, S. Susman. Solid State Ionics **5**, 311 (1981).
- [9] В.Б. Калинин, Б.И. Лазорьяк, С.Ю. Стефанович. Кристаллография **28**, 264 (1983).
- [10] Л.О. Атовмян, Н.Г. Букун, В.И. Коваленко, А.И. Коростелева, В.В. Ткачев, Е.А. Укше. Электрохимия **19**, 933 (1983).
- [11] S. Susman, C.J. Delbecq, T.O. Brun, E. Prince. Solid State Ionics **9-10**, 839 (1983).
- [12] В.Б. Ткачев, В.И. Пономарев, Л.О. Атовмян. ЖСХ **25**, 128 (1984).
- [13] J.P. Boilot, Ph. Colomban, G. Collin. Solid State Ionics **18-19**, 974 (1986).
- [14] G. Collin, R. Comes, J.P. Boilot, Ph. Colomban. Solid State Ionics **28-30**, 437 (1988).
- [15] I. Sotofte, D. Fu. Solid State Ionics **26**, 307 (1988).
- [16] И.Г. Гусаковская, С.И. Пирумова. ЖНХ **39**, 1281 (1994).
- [17] Г.В. Шилов, Л.О. Атовмян, В.И. Коваленко. Кристаллография **50**, 122 (2005).
- [18] А.С. Ногай, Young Huh, К.Н. Югай. ФТТ **47**, 1042 (2005).
- [19] H.Y. Hong. Mater. Res. Bull. **11**, 173 (1976).
- [20] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [21] И.А. Верин, Е.А. Генкина, Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, М.И. Сирота. Кристаллография **30**, 677 (1985).
- [22] F. d'Yvoire, M. Pintard-Screpel, E. Bretey. Compt. Rend. Acad. Sci. C **290**, 185 (1980).
- [23] Е.А. Генкина, Л.Н. Демьянец, А.К. Иванов-Шиц, Б.А. Максимов, О.К. Мельников, В.И. Симонов. Письма в ЖЭТФ **38**, 257 (1983).