

# Рубидий-катионная проводимость в твердых растворах $\text{Rb}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ )

© Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: burmakin@ihte.uran.ru, shekhtman@ihte.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2014 г.)

Синтезированы и исследованы новые керамические материалы с высокой рубидий-катионной проводимостью в системах  $\text{Rb}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ). Введение катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  приводит к резкому возрастанию электропроводности ортофосфата рубидия за счет образования катионных вакансий и стабилизации высокотемпературной кубической модификации  $\text{Rb}_3\text{PO}_4$ . Максимальная проводимость наблюдается в области составов с  $x = 0.15-0.30$  и имеет значения  $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $700^\circ\text{C}$ ,  $(2.0-2.5) \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $400^\circ\text{C}$ . Обсуждаются факторы, влияющие на транспортные свойства исследованных материалов.

## 1. Введение

В отличие от литиевых и натриевых супериоников твердых электролитов с высокой проводимостью по крупным щелочным катионам рубидия и цезия известно весьма немного [1,2]. Среди наиболее высокопроводящих кристаллических рубидиевых проводников можно отметить твердые растворы на основе моноферрита рубидия  $\text{RbFeO}_2$  (см., например, [3,4]), но эти материалы обладают практически чисто ионной проводимостью лишь при температурах ниже  $\sim 400^\circ\text{C}$ , тогда как в области высоких температур существенный вклад в электроперенос вносит электронная составляющая. В работе [5] нами было показано, что довольно высокую рубидий-катионную проводимость ( $\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  при  $500^\circ\text{C}$ ) имеет ортофосфат рубидия  $\text{Rb}_3\text{PO}_4$ ; было установлено [6], что его проводимость может быть существенно увеличена за счет образования дополнительных вакансий в подрешетке рубидия в системах  $\text{Rb}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_4$  ( $Z = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). В настоящей работе мы синтезировали и исследовали другой тип твердых растворов на основе ортофосфата рубидия — с замещением катионов  $\text{Rb}^+$  двухзарядными катионами в системах  $\text{Rb}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$ , где в качестве допантов вводились катионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

## 2. Методика эксперимента

Исходными веществами для синтеза исследуемых материалов служили  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (хч),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (чда) и один из следующих реактивов:  $\text{ZnO}$  (хч) или  $\text{CdO}$  (чда). Оксиды цинка и кадмия, а также карбонат рубидия перед использованием сушились при  $300-400^\circ\text{C}$  в течение 4–6 h. Требуемые количества просушенных исходных компонентов взвешивались на аналитических весах FX-40CJ с точностью  $\pm 0.0001 \text{ g}$ , смешивались путем совместного перетирания в фарфоровой ступке и спекались в алундовых тиглях. Температура первой стадии спекания составляла  $200^\circ\text{C}$ , продолжитель-

ность — 4 h. После этого температура медленно повышалась до  $500^\circ\text{C}$ , и тигли выдерживались еще 4 h. Затем реакционные массы охлаждались, перетирались и спекались при  $900^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 8 \text{ h}$ . На этой стадии завершалось выделение летучих продуктов взаимодействия и стабилизировалась масса реакционных смесей. Полученные вещества после повторного перетирания выдерживались в течение 20–24 h при  $1000^\circ\text{C}$  для завершения фазообразования. После этого они измельчались, часть полученного порошка прессовалась в образцы размером  $\sim 4 \times 4 \times 30 \text{ mm}$ , помещалась в тигли, засыпалась порошком того же состава и спекалась при  $1100-1200^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 4 \text{ h}$ . Применение засыпки позволяло снизить потери оксидных соединений рубидия вследствие летучести последних при высокой температуре.

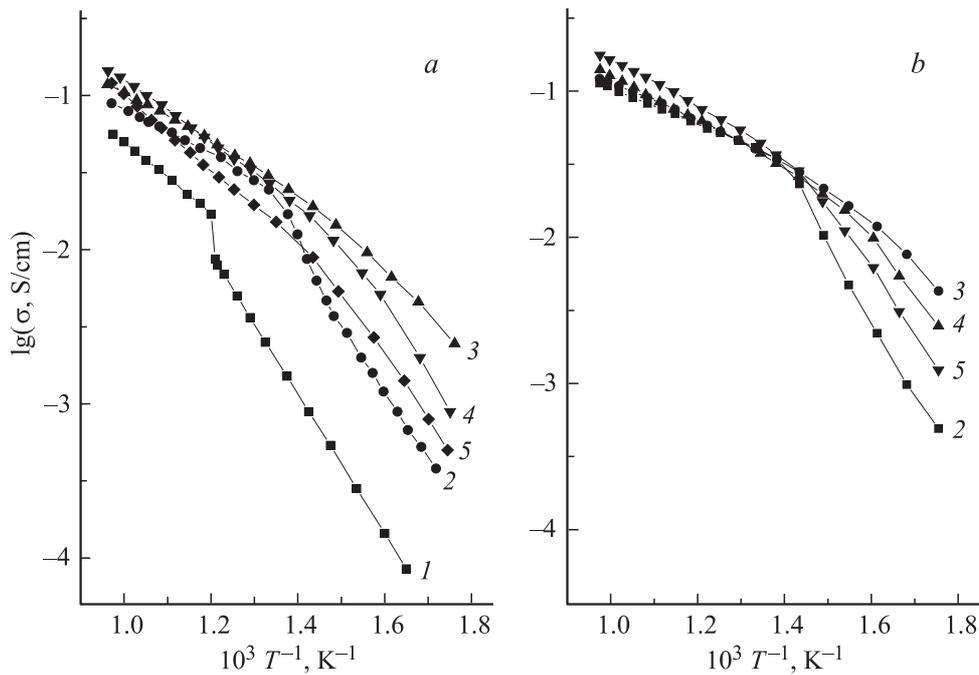
Электросопротивление спеченных образцов измерялось с серебряными электродами в интервале температур  $300-750^\circ\text{C}$  с помощью моста переменного тока Р 5083 в диапазоне частот  $10^2-10^5 \text{ Hz}$ . Сопротивление образцов определялось путем анализа частотной дисперсии импеданса.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Rigaku Dmax-2200 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Полученные результаты использовались для автоматизированного поиска по базе данных PDF 2.

Электронная составляющая проводимости, измеренная с блокирующими золотыми электродами на постоянном токе при напряжении 20–40 mV, во всех случаях не превышала долей процента от общей электропроводности.

## 3. Результаты и их обсуждение

Ортофосфат рубидия существует в двух полиморфных модификациях с температурой перехода  $550^\circ\text{C}$  [5,7]. Структуры обеих модификаций основаны на трехмерной сети изолированных тетраэдров  $[\text{PO}_4]$ , коор-



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельной электропроводности твердых электролитов в системах  $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ .  $M = Zn$  (a) и  $Cd$  (b).  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.10, 3 — 0.20, 4 — 0.30, 5 — 0.40.

динированных ионами рубидия. Низкотемпературная  $\gamma$ -модификация имеет орторомбическую структуру [8], аналогичную  $\gamma$ -формам ортофосфатов калия и цезия [9]; пространственная группа  $Pnma$ . Высокотемпературная кубическая  $\beta$ -форма, судя по подобию рентгенограмм, изоструктурна  $\beta$ -модификациям ортофосфатов калия и цезия. Для последнего методом нейтронографии высокого разрешения [10,11] было установлено наличие в  $\beta$ -фазе ориентационного разупорядочения тетраэдров  $[PO_4]$ , проявляющегося в их вращательном движении, способствующем транспорту щелочных катионов (за счет „проталкивания“ их на соседние вакантные позиции). Это явление известно для ряда фаз, основанных на изолированных тетраэдрах  $[ZO_4]$ . Наиболее известным примером является сульфат лития  $Li_2SO_4$ , детально исследованный Лунденом [12–14]. Имеются данные [15] и о наличии такого механизма в  $\beta$ - $K_3PO_4$ .

Фазовый переход в  $Rb_3PO_4$  сопровождается резким снижением энергии активации проводимости с  $\sim 80$  до  $40$  kJ/mol, что указывает на существенное облегчение ионного переноса.

Результаты исследования фазового состава синтезированных материалов приведены в таблице.

Как видно, при определенных концентрациях добавок в рассматриваемых системах наблюдается стабилизация структуры высокотемпературной формы ортофосфата рубидия при комнатной температуре. Об этом же свидетельствует и исчезновение на кривых дифференциального термического анализа теплового эффекта, отвечающего фазовому переходу в  $Rb_3PO_4$  [5]. Это отличает системы  $Rb_{3-2x}M_xPO_4$  от ранее исследованных систем

Фазовый состав образцов систем  $Rb_{3-2x}M_xPO_4$  ( $M = Zn, Cd$ ),  $t = 20^\circ C$

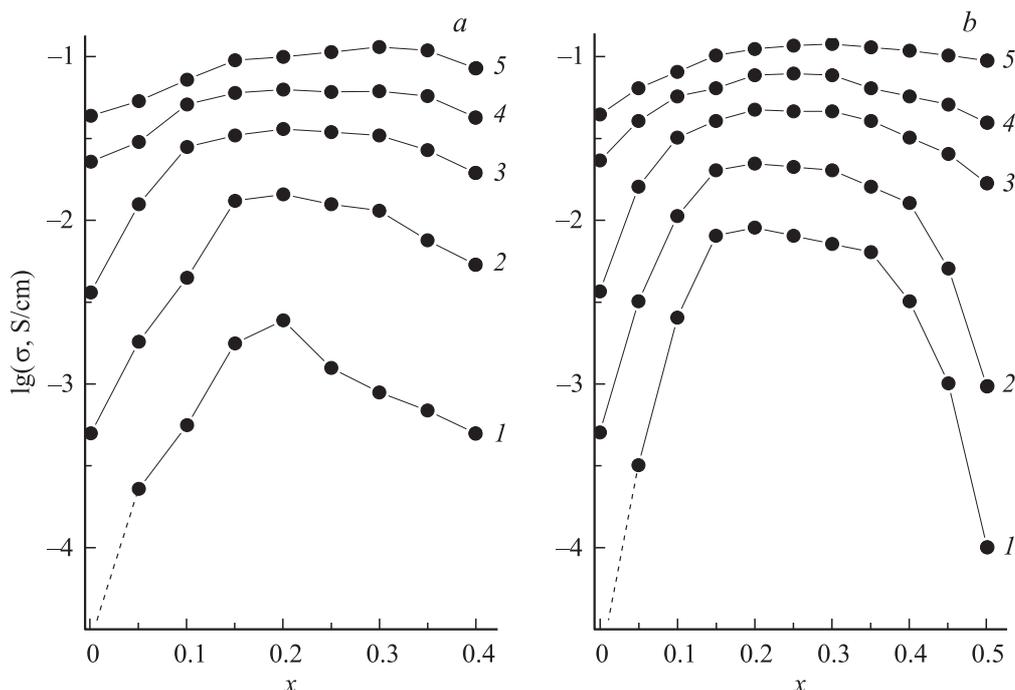
| $M$ | $x$              |                  |                  |         |             |             |             |
|-----|------------------|------------------|------------------|---------|-------------|-------------|-------------|
|     | 0.05             | 0.10             | 0.15             | 0.20    | 0.25        | 0.30        | 0.40        |
| Zn  | $\gamma + \beta$ | $\beta + \gamma$ | $\beta$          | $\beta$ | $\beta + X$ | $\beta + X$ | $\beta + X$ |
| Cd  | $\gamma + \beta$ | $\gamma + \beta$ | $\beta + \gamma$ | $\beta$ | $\beta$     | $\beta$     | $\beta + Y$ |

Примечание.  $X, Y$  — фазы неустановленного состава.

с замещением фосфора шестизарядными элементами [6], где такой стабилизации не наблюдалось.

Температурные зависимости электропроводности (рис. 1) при малых добавках  $M^{2+}$  сохраняют аномалии, связанные с фазовым переходом; для однофазных составов со структурой  $\beta$ - $Rb_3PO_4$  зависимости  $\lg \sigma - 1/T$  становятся близкими к линейным. Некоторое отклонение от линейности в области низких температур может быть связано с процессами комплексообразования, часто имеющими место в сложных по составу твердых электролитах [16,17]. С повышением температуры ассоциаты диссоциируют, и зависимость проводимости от температуры становится линейной.

Как видно из изотерм удельной электропроводности (рис. 2), замещение катионов  $Rb^{2+}$  двухзарядными катионами приводит к резкому возрастанию проводимости. Это возрастание связано как с образованием рубидиевых вакансий, так и с появлением, а затем и с полной стабилизацией (см. таблицу) фазы  $\beta$ - $Rb_3PO_4$ , имеющей лучшие транспортные свойства, чем низкотемпературная



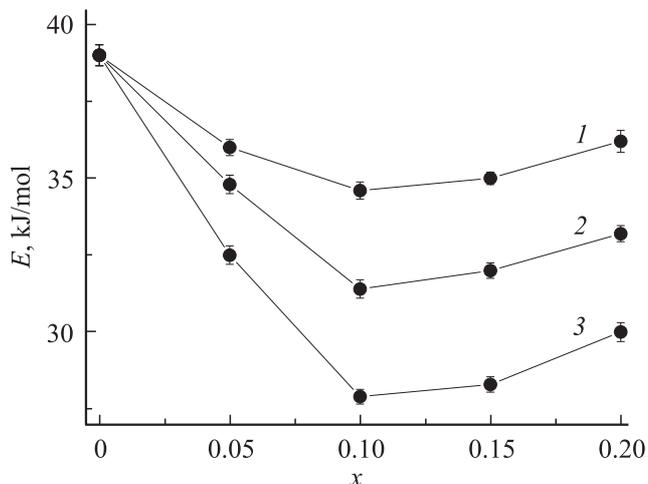
**Рис. 2.** Изотермы удельной электропроводности твердых электролитов в системах  $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ .  $M = Zn$  (a) и  $Cd$  (b).  $T$ , °C: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700.

$\gamma$ -модификация. Максимальные значения проводимости наблюдаются в однофазных областях  $\beta$ -твердых растворов и составляют  $(2.0-2.5) \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$  при  $400^\circ C$ ,  $\sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$  при  $700^\circ C$ . Такие значения ставят исследованные в данной работе материалы в ряд лучших поликристаллических рубидий-катионных проводников, известных в настоящее время.

В работах [15,18] для твердых электролитов на основе ортофосфата калия, аналогичных по структуре рассматриваемым здесь, было сделано заключение, что наряду с обычным перескоковым механизмом заметный вклад в ионный перенос вносит механизм „зубчатого колеса“ („paddle wheel“), обусловленный вращательным разупорядочением тетраэдров  $[PO_4]$ , упоминавшимся выше. Двух систем, исследованных в настоящей работе, недостаточно, чтобы сделать заключение о влиянии этого механизма на ионный перенос в системах с замещением катионов  $Rb^+$  катионами большего заряда. Можно полагать, что по сравнению с аналогичными калиевыми электролитами „проталкивание“ более крупных и тяжелых по сравнению с ионами  $K^+$  катионов рубидия на соседние позиции при вращении тетраэдров  $[PO_4]$  должно быть затруднено. В определенной степени это подтверждают данные по энергии активации проводимости (рис. 3): в электролитах, содержащих более крупные катионы  $Cd^{2+}$ , энергия активации несколько ниже, по всей вероятности за счет их большего размера, ведущего к увеличению размеров каналов миграции и облегчающего обычный трансляционный перенос. Перенос по механизму „paddle wheel“ при этом должен затруднять-

ся, поскольку атомная масса кадмия, который занимает рубидиевые позиции и должен „проталкиваться“ вместе с ними, намного больше, чем цинка (112 и 65 атомных единиц массы (a.m.u.) соответственно).

Предварительные данные, полученные для системы с еще более крупными и тяжелыми ионами  $Pb^{2+}$  ( $m = 207$  a.m.u.), подтверждают эту тенденцию (рис. 3). Однако, учитывая тот факт, что значительное увеличение размера допирующих катионов (ионные радиусы



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости энергии активации электропроводности твердых электролитов в системах  $Rb_{3-2x}M_xPO_4$  (высокотемпературная область).  $M = Zn$  (1),  $Cd$  (2),  $Pb$  (3).

$Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  равны 0.088, 0.109 и 0.133 nm соответственно [19]) приводит лишь к небольшому снижению энергии активации, можно полагать, что мы имеем дело с противоположным влиянием двух факторов. Первый фактор — размерный — облегчает ионный перенос по обычному перескоковому механизму за счет увеличения размеров каналов миграции в ряду допантов  $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Pb$ , второй связан с увеличением атомной массы в том же ряду, затрудняющим вращение тетраэдров  $[PO_4]$  и перенос по механизму „paddle wheel“.

На то, что этот механизм также имеет место в ионных проводниках на основе  $Rb_3PO_4$ , кроме структурных данных указывают и результаты работы [6], где в системах  $Rb_{3-x}P_{1-x}Z_xO_4$  с замещением в непосредственно вращающихся тетраэдрах  $[PO_4]$  катионов  $P^{5+}$  шестизарядными катионами различного размера и массы наблюдалось монотонное возрастание энергии активации с увеличением атомной массы допантов в ряду  $S \rightarrow Cr \rightarrow Mo \rightarrow W$  от 37 до 50 kJ/mol, несмотря на одновременное увеличение их размеров (что, как отмечалось выше, должно благоприятствовать ионной проводимости по обычному перескоковому механизму).

#### 4. Заключение

Синтезированы и исследованы новые поликристаллические материалы с рубидий-катионной проводимостью в системах  $Rb_{3-2x}M_xPO_4$  ( $M = Zn, Cd$ ). В обеих системах получены области твердых растворов со структурой высокотемпературной кубической  $\beta$ -модификации ортофосфата рубидия. Результаты исследований в совокупности с полученными ранее данными позволяют сделать заключение о сосуществовании в супериониках на основе  $Rb_3PO_4$  двух механизмов проводимости: обычного перескокового и механизма „зубчатого колеса“ („paddle wheel“), обусловленного ориентационным разупорядочением тетраэдров  $[PO_4]$ . Значения электропроводности (более  $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$  при  $400^\circ C$ ,  $\sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$  при  $700^\circ C$ ) синтезированных материалов являются одними из самых высоких среди известных из литературы для твердых рубидиевых проводников.

#### Список литературы

- [1] Е.И. Бурмакин. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. Наука, М. (1992). 264 с.
- [2] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбУ, СПб. (2000). 616 с.
- [3] Е.И. Бурмакин, Е.И. Волегова, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **46**, 1413 (2010).
- [4] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. ФТТ **54**, 476 (2012).
- [5] Д.Н. Мосин, Е.А. Маркс, Е.И. Бурмакин, Н.Г. Молчанова, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **37**, 1005 (2001).
- [6] Н.Б. Смирнов, Г.Ш. Шехтман, Е.И. Бурмакин, Б.Д. Антонов. Электрохимия **37**, 1135 (2001).
- [7] R. Noppe, H.M. Seifert. Z. Naturforsch. **28 B**, 507 (1973).
- [8] В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Н.В. Проскурнина, Д.В. Шептяков, Б.Н. Гощицкий, Е.И. Бурмакин, С.С. Строев, Г.Ш. Шехтман. Неорган. материалы **44**, 740 (2008).
- [9] В.И. Воронин, Ю.С. Поносов, И.Ф. Бергер, Н.В. Проскурнина, В.Г. Зубков, А.П. Тютюнник, С.Н. Бушмелёва, А.М. Балагуров, Д.В. Шептяков, Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. Неорган. материалы **42**, 1001 (2006).
- [10] L.Z. Akhtyamova, V.I. Voronin, G.Sh. Shekhtman, E.I. Burmakin, S.S. Stroeov. Materials of XII Int. Conf. on selected problems of modern physics. Dubna (2003). P. 47.
- [11] V.I. Voronin, N.V. Proskurnina, G.Sh. Shekhtman, E.I. Burmakin, S.S. Stroeov. IX European Powder Diffraction Conf. „Materials structure in chemistry, biology, physics and technology“. (EPDIC-IX). Abstracts, Prague (2004). P. 192.
- [12] A. Lunden. Materials for solid state batteries. World Sci. Publ., Singapore (1986). P. 149.
- [13] A. Lunden. Solid State Commun. **65**, 1237 (1988).
- [14] A. Lunden. Solid State Ionics **28–30**, 163 (1988).
- [15] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. ФТТ **56**, 1176 (2014).
- [16] Физика электролитов / Под ред. Дж. Хладика. Мир, М. (1978). 555 с.
- [17] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 312 с.
- [18] Е.И. Burmakin, G.Sh. Shekhtman. Solid State Ionics **265**, 46 (2014).
- [19] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).