

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 Zn^{2+} и Cd^{2+} приводит к резкому возрастанию электропроводности ортофосфата рубидия за счет образования катионных вакансий и стабилизации высокотемпературной кубической модификации Rb_3PO_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°C , $(2.0-2.5) \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 400°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 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°C) имеет ортофосфат рубидия Rb_3PO_4 ; было установлено [6], что его проводимость может быть существенно увеличена за счет образования дополнительных вакансий в подрешетке рубидия в системах $\text{Rb}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{Z}_x^{\text{VI}}\text{O}_4$ ($Z = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). В настоящей работе мы синтезировали и исследовали другой тип твердых растворов на основе ортофосфата рубидия — с замещением катионов Rb^+ двухзарядными катионами в системах $\text{Rb}_{3-2x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{PO}_4$, где в качестве допантов вводились катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} .

2. Методика эксперимента

Исходными веществами для синтеза исследуемых материалов служили Rb_2CO_3 (хч), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чда) и один из следующих реактивов: ZnO (хч) или 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°C , продолжитель-

ность — 4 h. После этого температура медленно повышалась до 500°C , и тигли выдерживались еще 4 h. Затем реакционные массы охлаждались, перетирались и спекались при 900°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°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 Hz . Сопротивление образцов определялось путем анализа частотной дисперсии импеданса.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Rigaku Dmax-2200 в CuK_α -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°C [5,7]. Структуры обеих модификаций основаны на трехмерной сети изолированных тетраэдров $[\text{PO}_4]$, коор-

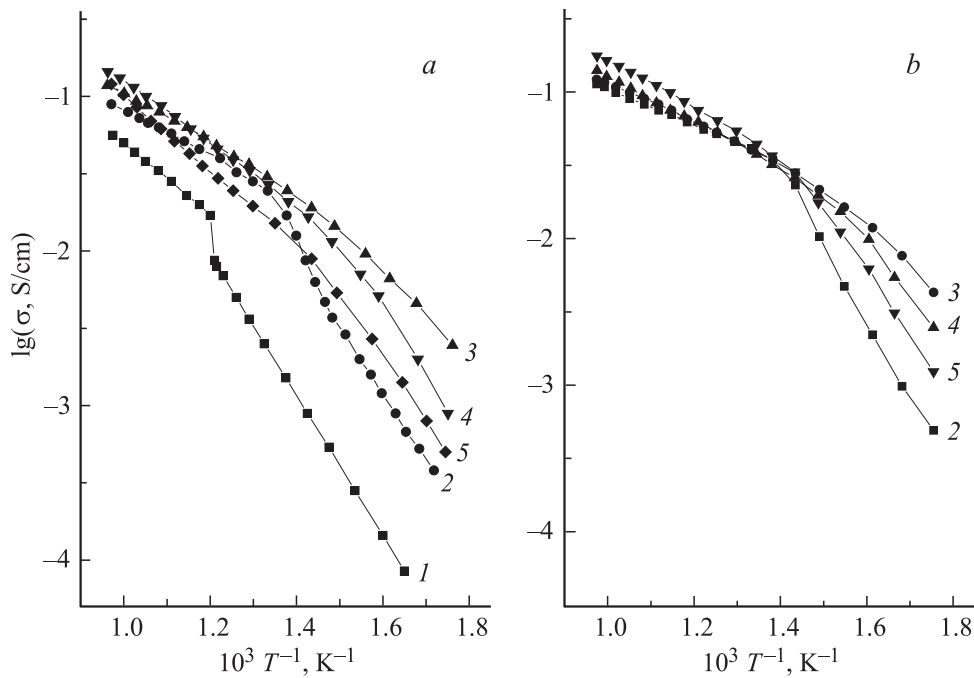


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности твердых электролитов в системах $Rb_{3-2x}M_xPO_4$. $M = Zn$ (a) и Cd (b). x : 1 — 0, 2 — 0.10, 3 — 0.20, 4 — 0.30, 5 — 0.40.

динированных ионами рубидия. Низкотемпературная γ -модификация имеет орторомбическую структуру [8], аналогичную γ -формам ортофосфатов калия и цезия [9]; пространственная группа $Pnma$. Высокотемпературная кубическая β -форма, судя по подобию рентгенограмм, изоструктурна β -модификациям ортофосфатов калия и цезия. Для последнего методом нейтронографии высокого разрешения [10,11] было установлено наличие в β -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 β - K_3PO_4 .

Фазовый переход в Rb_3PO_4 сопровождается резким снижением энергии активации проводимости с ~ 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	$\gamma + \beta$	$\beta + \gamma$	β	β	$\beta + X$	$\beta + X$	$\beta + X$
Cd	$\gamma + \beta$	$\gamma + \beta$	$\beta + \gamma$	β	β	β	$\beta + Y$

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 β - 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 β - Rb_3PO_4 , имеющей лучшие транспортные свойства, чем низкотемпературная

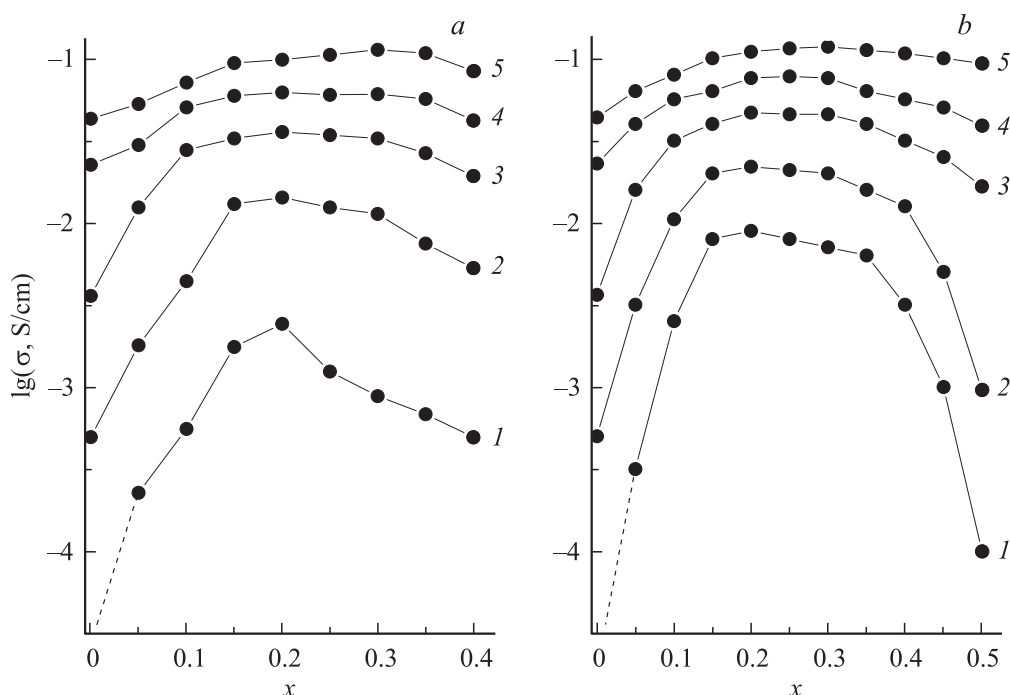


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности твердых электролитов в системах $Rb_{3-2x}M_xPO_4$. $M = Zn$ (a) и Cd (b). T , °C: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700.

γ -модификация. Максимальные значения проводимости наблюдаются в однофазных областях β -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

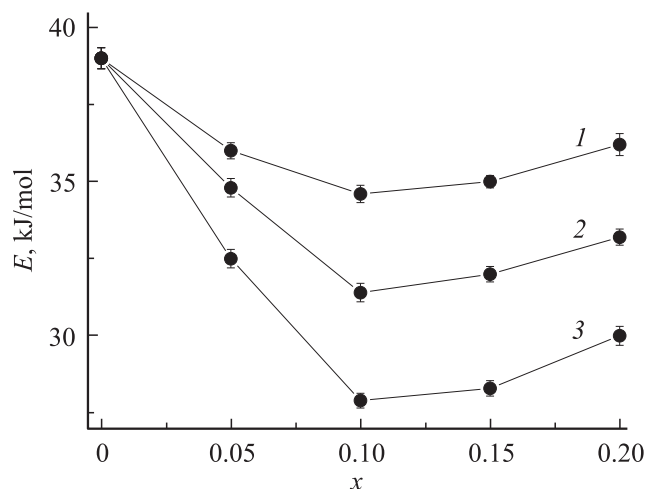


Рис. 3. Концентрационные зависимости энергии активации электропроводности твердых электролитов в системах $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ (высокотемпературная область). $M = Zn$ (1), Cd (2), Pb (3).

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 β -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. Мулин. 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).