

11,10

Корреляция свойств ионная проводимость–структура для твердого электролита RbGaO₂

© Н.В. Проскурнина¹, В.И. Воронин¹, И.Ф. Бергер², Г.Ш. Шехтман³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Proskurnina@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2016 г.)

В окончательной редакции 4 мая 2016 г.)

Методом высокотемпературной нейтронографии исследована кристаллическая структура галлата рубидия RbGaO₂ в интервале температур 300–853 К. Методом компьютерного моделирования с использованием программы TOPOS определены каналы, доступные для движения катионов рубидия в низко- и высокотемпературной формах RbGaO₂. Установлена корреляция между радиусом сечения каналов миграции и рубидий-катионной проводимостью.

Работа выполнена с использованием УНУ „НМК ИФМ“ в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Поток“, № 01201463334).

1. Введение

На данный момент известно много твердых электролитов с высокой проводимостью за счет различных ионов, в частности катионов щелочных металлов [1,2]. Наибольший интерес вызывают твердые электролиты с проводимостью по катионам лития и натрия. Гораздо меньше внимания уделяется материалам, проводимость которых осуществляется за счет большиеразмерных катионов щелочных металлов (калия, рубидия, цезия). В частности, в литературе очень мало данных о материалах, проводящих по катионам рубидия, хотя такие материалы представляют значительный практический и научный интерес. В частности, рубидий-ионные твердые электролиты могут быть использованы для определения активности рубидия в паровых и расплавленных фазах, а также в качестве мембран, разделяющих катодные и анодные пространства при электролизе солей рубидия. Имеются также данные о том, что такие электролиты могут быть использованы при непрерывной очистке расплавленного натрия для удаления примесей рубидия в охлаждающих контурах атомных реакторов [3].

Как правило, физический механизм, обеспечивающий высокую проводимость твердых электролитов с общей формулой AMO₂ (A = K, Rb, Cs; M = Al, Fe, Ga), связан с большой подвижностью катионов щелочных металлов A⁺ в решетке, образованной другим сортом ионов или их комплексом. Это обусловлено строением кристаллической решетки рассматриваемых твердых электролитов: она является производной от β-кristобалита и представляет собой жесткий каркас из тетраэдров MO₄, связанных между собой вершинными атомами кислорода. В каркасе имеются пустоты, в которых располагаются катионы щелочного металла. Система пустот фор-

мирует в структуре пять сквозных каналов, по которым возможно движение катионов A⁺, что и обуславливает ионную проводимость. Кроме того, при повышении температуры возможно возникновение корреляции движения иона с колебаниями координационных полиэдров жесткой решетки, в результате чего значительно увеличивается подвижность носителей тока. Структурный переход обычно сопровождается разупорядочением одной из подрешеток твердого электролита — частичным или полным. В последнем случае иногда говорят о ее „плавлении“, т.е. ионы одного сорта приобретают подвижность как в жидкости, тогда как ионы (или их комплексы) другого сорта остаются локализованными, обеспечивая жесткость кристалла как целого.

Подобный механизм возникновения высокой проводимости был подтвержден при изучении изоструктурных соединений KMO₂ (M = Al, Fe) [4–7] методом высокотемпературной нейтронной дифракции. Кроме того, анализ экспериментальных данных с использованием компьютерного моделирования в программе TOPOS [5,8] показал отчетливую корреляцию между катионной проводимостью и ростом сечения каналов миграции.

В настоящей работе мы продолжили исследование твердых электролитов общего состава AMO₂ только с проводимостью по катионам рубидия, для которых нет структурных данных. Методом нейтронной дифракции были выполнены высокотемпературные исследования кристаллической структуры RbGaO₂. В сочетании с методом компьютерного моделирования на основе экспериментальных данных была получена информация о количестве, геометрии и размерах каналов миграции катионов рубидия, разупорядочении подрешетки рубидия и проанализирована их связь с катионной проводимостью.

2. Методика эксперимента

Синтез соединения RbGaO₂ и измерения электропроводности проводились по методике, описанной в [9]. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре Rigaku DMAX-2200 в CuK_α-излучении. Нейтронографические исследования проводились с использованием мультидетекторного нейтронного дифрактометра Д7а, расположенного на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный, Свердловская область), в интервале углов 10–120° с шагом 0.1° (длина волны $\lambda = 0.1529$ nm, угловое разрешение $\Delta d/d = 0.3\%$).

Уточнение структурных параметров (координат, чисел заполнения атомов, размеров элементарной ячейки) было выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда [10] с использованием программы Fullprof [11].

Для расчета размеров каналов миграции катионов рубидия и построения карты проводимости нами использован метод натурального тайлинга, основанный на топологическом подходе [12,13]. Данный метод направлен на изучение структурных единиц, содержащих полости в неорганических каркасах. Натуральный тайлинг — это тайлинг, в котором тайлы описывают наименьшие (имеется в виду „топологический“ размер, т.е. количество и размер граней тайла должны быть наименьшими) полости в каркасе, которыми может быть заполнено все кристаллическое пространство. Грани тайлов задают полный набор „окон“, которые соответствуют каналам между пустотами. Для определения путей миграции строят сетку, дуальную атомной сетке [14]. Узлы дуальной сетки совпадают с центрами пустот (тайлов) атомного каркаса, а различные способы соединения этих узлов показывают все возможные пути миграции катионов и молекул из полости в полость, т.е. по каналам. Каждая линия канала пересекает одно из колец („окон“), образованных атомами каркаса. Это кольцо является общей гранью двух тайлов, соответствующих смежным пустотам. Таким образом, натуральный тайлинг содержит все „топологические“ пустоты сетки, т.е. ограниченные „окнами“ (кольцами из связанных атомов каркаса) объемы пространства независимо от их размера и геометрии. Алгоритм разбиения всего пространства кристалла на тайлы предложен авторами [5,12–15] и реализован в рамках комплекса TOPOS, позволяющего строить тайлинги для сколь угодно сложных сеток [8,16]. Для топологически подобных каркасов тайлинги и дуальные сетки также подобны, что позволяет легко проводить их сравнение в рядах структурно схожих соединений.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость рубидий-катионной проводимости RbGaO₂, вполне согласующаяся с данными работы [17]. Полученная зависимость $\lg \sigma - 1/T$ аппроксимируется двумя прямыми с

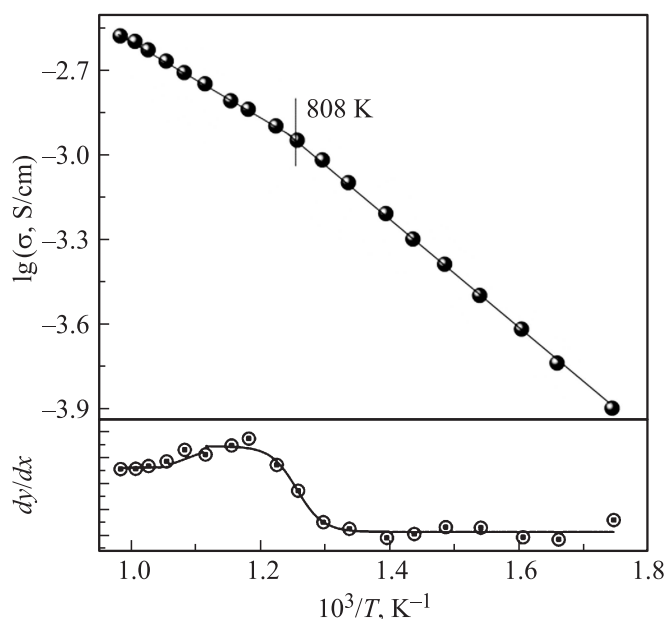


Рис. 1. Температурная зависимость рубидий-катионной проводимости RbGaO₂. $y = \lg \sigma$, $x = 10^3/T$.

различным наклоном. Предполагается, что точка излома 808 K отвечает температуре фазового перехода в исследуемом соединении. По наклону усредненных прямых до и после точки изгиба мы оценили величины энергии активации. Так, энергия активации проводимости RbGaO₂ при переходе в высокотемпературную форму уменьшилась с 38.4 ± 0.15 до 32.8 ± 0.15 kJ · mol⁻¹. Для более точного определения экстремумов мы продифференцировали кривую зависимости логарифма проводимости по обратной температуре $d(\lg \sigma)/d(1/T)$ (нижний фрагмент на рис. 1). Производная соответствует энергии активации катионов рубидия. Видно, что в области низких температур она постоянна и, вероятно, определяется тепловым активационным процессом. Далее она уменьшается достаточно резко в определенном температурном интервале и затем вновь выходит на постоянное значение.

Нейтронограмма RbGaO₂ при комнатной температуре приведена на рис. 2. Ее индентификация подтвердило орторомбическую решетку RbGaO₂ с параметрами решетки $a = 5.6349(1)$ Å, $b = 11.3157(2)$ Å, $c = 16.1240(1)$ Å и его изоструктурность KAlO₂ [5], поэтому при уточнении кристаллографических структурных параметров галлата рубидия мы использовали известную модель структуры алюмината калия. Разностная линия на рис. 2 свидетельствует о хорошей сходимости экспериментальных данных нейтронограммы с расчетными данными в используемой модели кристаллической решетки.

При температуре выше точки фазового перехода на картине рассеяния нейтронов наблюдаются качественные изменения: исчезает часть рефлексов и возникает дополнительное диффузное рассеяние (рис. 3).

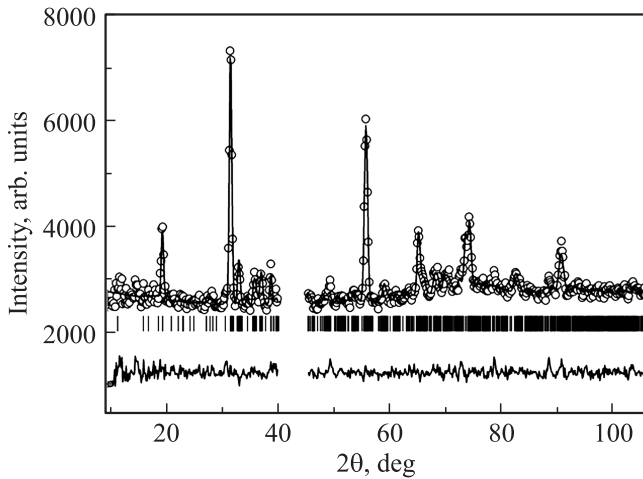


Рис. 2. Нейтронограмма RbGaO₂ при комнатной температуре. Точки — данные эксперимента, верхняя огибающая линия — теоретический спектр, нижняя сплошная линия — разница между экспериментальными данными и теоретической кривой, штрихи — набор *hkl* ядерных рефлексов. Интервал 38–45° — пики от высокотемпературной печи — из расчета удален.

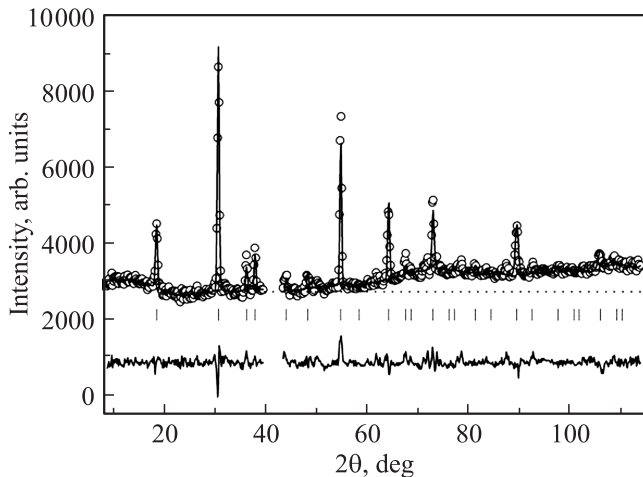


Рис. 3. Нейтронограмма RbGaO₂ при $T = 853$ К. Обозначения те же, что на рис. 2. Интервал 38–45° из расчета удален.

Такие изменения наблюдались и на нейтронограммах изоструктурных соединений KAlO₂ и KFeO₂ [5,7] при фазовом переходе в высокотемпературную кубическую структуру, т.е. в RbGaO₂ возникла разупорядоченная кубическая структура с параметром решетки $a_{\text{cub}} = 8.0961(3)$ Å. При этом объем элементарной ячейки кубической модификации в 2 раза меньше объема элементарной ячейки орторомбической модификации.

На рис. 4,а показано изменение приведенных параметров квазикаубической решетки $a_{\text{cub}} = a_{\text{ortho}}\sqrt{2}$, $b_{\text{cub}} = b_{\text{ortho}}/\sqrt{2}$, $c_{\text{cub}} = c_{\text{ortho}}/2$. При этом величины параметров мало отличаются друг от друга в низкотемпературной области, а при переходе в кубическую фазу они становятся строго одинаковыми. На рис. 4, b

представлена температурная зависимость приведенного объема квазикаубической ячейки. При общем увеличении объема и параметров наблюдается сильная анизотропия в расширении решетки в орторомбической фазе. Так, рост параметра b_{ortho} примерно прямо пропорционален увеличению температуры, тогда как c_{ortho} увеличивается с меньшей скоростью, которая с ростом температуры чуть уменьшается. Напротив, скорость роста a_{ortho} выше других и возрастает с температурой. Такие изменения приводят к выравниванию значений параметров решетки при достижении температуры фазового перехода. Анализ подтвердили результаты работы [7], в которой показано, что с увеличением температуры образующие каркас тетраэдры (в нашем случае GaO₄) поворачиваются в решетке, стремясь выстроиться вдоль пространственной диагонали куба. Максимальная скорость разворота наблюдается в области структурного перехода.

В то же время приведенный объем ячейки увеличивается с температурой монотонно (рис. 4, b), не испытывая аномалий при изменении симметрии решетки, т.е. уменьшение энергии активации при фазовом переходе не связано напрямую с увеличением объема ячейки, а вызвано внутривещной перестройкой.

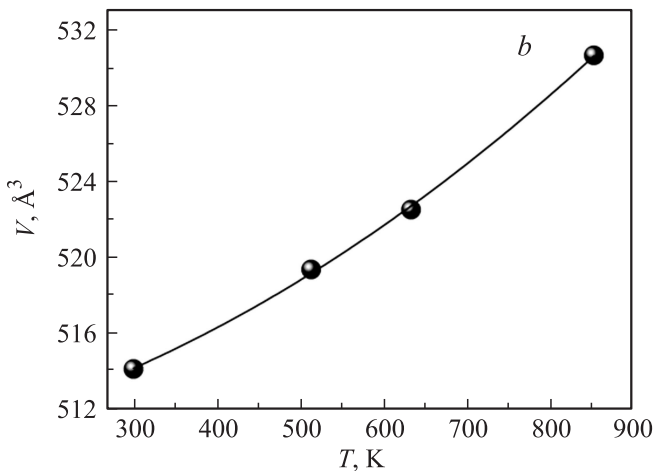
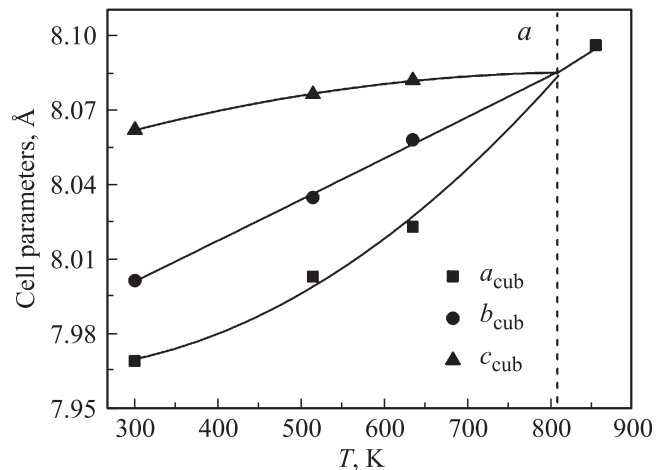


Рис. 4. Температурные зависимости приведенных параметров решетки (a) и объема элементарной ячейки (b) RbGaO₂. $a_{\text{cub}} = a_{\text{ortho}}\sqrt{2}$, $b_{\text{cub}} = b_{\text{ortho}}/\sqrt{2}$, $c_{\text{cub}} = c_{\text{ortho}}/\sqrt{2}$.

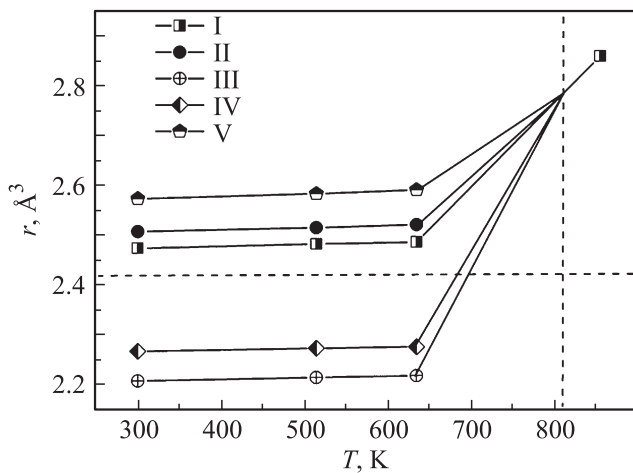


Рис. 5. Температурная зависимость радиуса каналов проводимости для RbGaO₂.

кажена. Как и в ранее исследованных изоструктурных соединениях KMO₂ (M = Al, Fe), было выявлено пять неэквивалентных элементарных каналов проводимости. Температурная зависимость размеров каналов представлена на рис. 5. Известно, что подвижный катион может свободно пройти через элементарный канал, если сумма его радиуса r_A и усредненного радиуса атомов кислорода r_O (в случае оксидных соединений), формирующих канал, не превышает радиуса сечения канала r_c: $\gamma(r_A + r_O) \leq r_c$. Здесь γ коэффициент деформации, учитывающий поляризацию подвижных катионов и анионов каркаса при прохождении носителей тока через канал. Для оксидных твердых электролитов с подвижными катионами Rb⁺ было принято значение $\gamma = 0.85$, что соответствует 15% деформации катионов и анионов [15]. Подставляя значения радиусов атомов рубидия r_{Rb} = 1.49 Å и кислорода r_O = 1.36 Å [18],

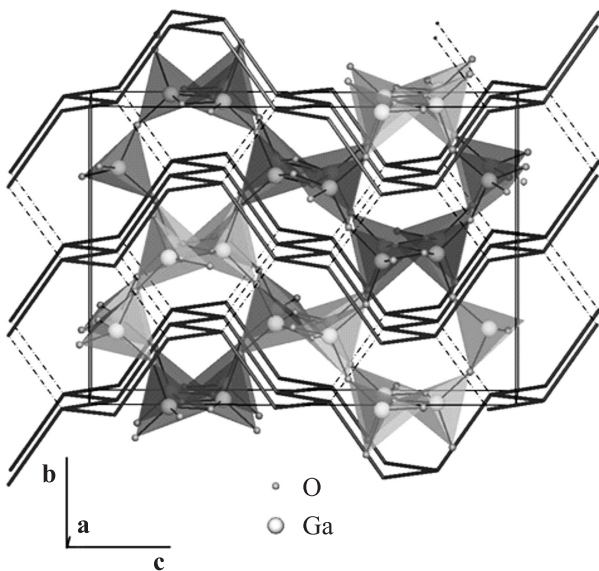


Рис. 6. Двумерная система каналов (010) в орторомбической фазе RbGaO₂. Штрихпунктирные линии — элементарные каналы III и IV.

Рассмотрим возможные механизмы увеличения проводимости и уменьшения энергии активации с ростом температуры. Как отмечено выше, в структуре RbGaO₂ присутствует важный элемент для существования катионной проводимости — сквозная сетка пустот, в которых располагаются ионы рубидия. Построение каналов миграции и расчет их сечений были выполнены на основе данных, полученных из нейтронографических экспериментов методом тайлингов в программе TOPOS. Анализ результатов подтвердил, что топологическая структура системы каналов в полиморфных модификациях RbGaO₂ аналогична таковой в KAlO₂ [5]. Глобальная топология системы каналов в обеих фазах RbGaO₂ соответствует алмазной сетке; в орторомбической модификации сетка каналов геометрически ис-

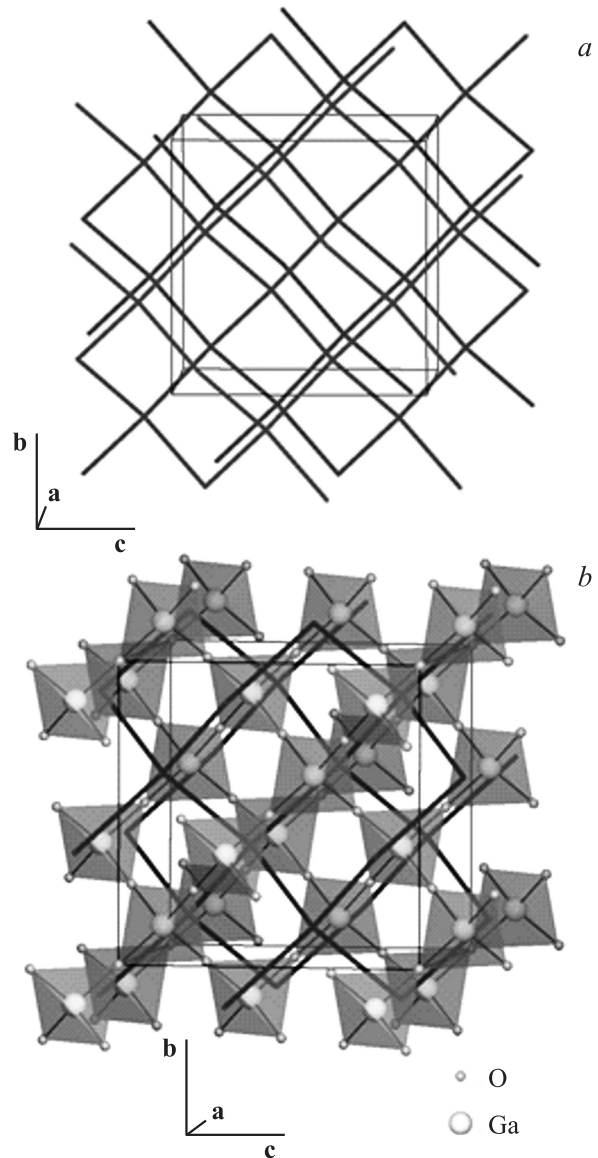


Рис. 7. Трехмерная система каналов (a) и кристаллическая структура (b) высокотемпературной фазы RbGaO₂.

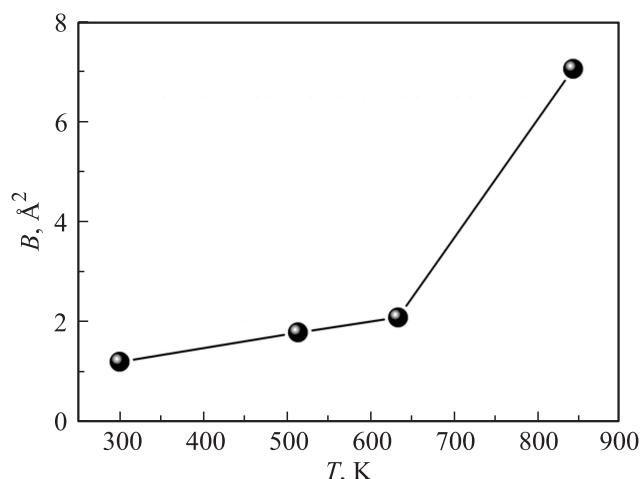


Рис. 8. Температурная зависимость теплового фактора для RbGaO_2 .

получаем, что каналы, доступные для проводимости в RbGaO_2 , должны иметь радиус $r_c \geq 2.42 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 5, можно выделить два типа каналов, значительно различающиеся по величине сечения. Это узкие каналы III и IV ($r_c < 2.42 \text{ \AA}$), движение по которым ионов Rb^+ затруднено. Как следствие, ниже температуры фазового перехода ионы калия могут перемещаться только по трем каналам I, II и V ($r_c > 2.42 \text{ \AA}$), образующим двумерную систему (010) (рис. 6).

С ростом температуры до 633 К сечения каналов увеличиваются, что согласуется с увеличением проводимости. При этом радиусы каналов III и IV остаются меньше критического значения 2.42 \AA , и миграция по ним затруднена. После фазового перехода в кубическую структуру происходит скачкообразное увеличение и выравнивание размеров каналов миграции, при этом все пять каналов становятся эквивалентными и имеют размер, превышающий критическое значение, т.е. проводимость становится возможной по всем каналам — трехмерной (рис. 7).

Еще одним фактором, меняющим внутривещеточное состояние атомов, является возникающее с температурой разупорядочение. Оно проявляется в эксперименте, во-первых, в возникающем на нейтронограмме дополнительном диффузном рассеянии нейтронов и, во-вторых, в значительном росте амплитуды некоррелированных смещений атомов из узлов решетки, что отражается в увеличении фактора Дебая–Валлера (рис. 8).

Эти процессы также влияют на характер проводимости, как отмечено во Введении. В температурной области структурного перехода наблюдается уменьшение энергии активации (рис. 1), что коррелирует с быстрым расширением каналов проводимости (рис. 5). Но такое увеличение пространства для размещения катионов рубидия приводит к их разупорядочению и большей амплитуде колебаний. Таким образом, произошло совпадение нескольких структурных факторов, способствующих высокой проводимости материалов.

4. Заключение

Полученные в настоящей работе данные подтверждают существование тесной корреляции между геометрией каналов миграции и транспортными характеристиками. В низкотемпературной фазе RbGaO_2 найдены пять сквозных каналов, но лишь три из них доступны для движения катионов рубидия. С повышением температуры проводимость и сечения каналов увеличиваются. При температуре фазового перехода проводимость становится изотропной, сечения всех каналов проводимости выравниваются, скачкообразно увеличиваясь, что приводит к увеличению подвижности катионов Rb^+ . Дополнительными факторами увеличения ионной проводимости могут быть структурное разупорядочение и коррелированные с движением катионов рубидия тепловые колебания тетраэдров GaO_4 как целого.

В целом закономерности изменения ионной проводимости RbGaO_2 при изменении температуры во многом аналогичны закономерностям, установленным ранее для калийпроводящих соединений KMO_2 ($M = \text{Al}, \text{Fe}$), что объясняется близостью их кристаллических структур.

Список литературы

- [1] Е.И. Бурмакин Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. Наука, М. (1992). 263 с.
- [2] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб. (2000). Т. 1. 616 с.
- [3] Г.Ш. Шехтман, Е.И. Волегова, Е.И. Бурмакин, Б.Д. Антонов. Неорган. материалы **46**, 604 (2010).
- [4] Е.И. Бурмакин, В.И. Воронин, Л.З. Ахтямова, И.Ф. Бергер, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **40**, 707 (2004).
- [5] V.I. Voronin, G.Sh. Shekhtman, V.A. Blatov. Acta Cryst. B **68**, 356 (2012).
- [6] В.И. Воронин, М.Г. Суркова, Г.Ш. Шехтман, Н.А. Анурова, В.А. Блатов. Неорган. материалы **46**, 1360 (2010).
- [7] В.И. Воронин, В.А. Блатов, Г.Ш. Шехтман. ФТТ **55**, 968 (2013).
- [8] V.A. Blatov. IUCr CompComm Newsletter 7, 4 (2006).
- [9] Е.И. Бурмакин, В.В. Смольников, Г.Ш. Шехтман, Е.С. Коровёнова. Электрохимия **26**, 1528 (1990).
- [10] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [11] J. Rodrigues-Carvajal. Physica B **192**, 155 (1993).
- [12] O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. Acta Cryst. A **59**, 22 (2003).
- [13] V.A. Blatov, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, D.M. Proserpio. Acta Cryst. A **63**, 418 (2007).
- [14] O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe. J. Solid State Chem. **178**, 2480 (2005).
- [15] N.A. Anurova, V.A. Blatov. Acta Cryst. B **65**, 426 (2009).
- [16] V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio. Cryst. Growth Design **14**, 3576 (2014); <http://topospro.com/>
- [17] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **24**, 383 (1988).
- [18] Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1979). Т. 2. 359 с.