

Рубидий-катионная проводимость твердых растворов $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$

© Г.Ш. Шехтман, Е.И. Бурмакин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: shekhtman@ihte.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2016 г.)

Синтезированы и исследованы новые керамические материалы на основе Rb_3PO_4 с высокой проводимостью по катионам рубидия в системе $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$. Введение катионов Pb^{2+} приводит к резкому возрастанию электропроводности ортофосфата рубидия за счет образования катионных вакансий, а при температурах 350–550 °С и за счет стабилизации высокотемпературной кубической модификации Rb_3PO_4 . В области высоких температур полученные электролиты обладают очень высокой ионной проводимостью, превышающей $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ при 700 °С, что выше значений, полученных ранее в аналогичных системах с добавками ионов цинка и кадмия. Обсуждаются факторы, влияющие на транспортные свойства исследованных материалов.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44599.402

1. Введение

Исследования супериоников, проводящих по катионам щелочных металлов, распространяются главным образом на соединения лития и натрия [1–4]. Твердых электролитов с проводимостью по крупным катионам калия и особенно рубидия и цезия известно намного меньше. В работе [5] нами было показано, что перспективными базисными соединениями для синтеза таких электролитов являются ортофосфаты калия, рубидия и цезия. Из рубидиевых твердых электролитов в то время был изучен лишь один тип систем с замещением катионов фосфора на шестизарядные катионы $Rb_{3-x}P_{1-x}Z_xO_4$ ($Z = S, Cr, Mo, W$), в которых была достигнута весьма высокая рубидий-катионная проводимость [6].

Недавно [7] нами были исследованы системы другого типа на основе ортофосфата рубидия: с замещением катионов Rb^+ на двухзарядные катионы цинка и кадмия $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Zn, Cd$), где в области повышенных температур также была получена очень высокая ионная проводимость ($\sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ при 700 °С, $(2.0–2.5) \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ при 400 °С). Ниже будет показано, что транспортные свойства в подобных системах зависят как от размера, так и от массы допирующего катиона M^{2+} . В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено влияние на ионный перенос в ортофосфате рубидия добавок двухзарядных катионов свинца, который как по размеру, так и по массе значительно превышает катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} .

2. Методика эксперимента

Исходными веществами при синтезе исследованных соединений служили Rb_2CO_3 („х.ч.“), $NH_4H_2PO_4$ („ч.д.а.“) и PbO („ч.д.а.“). Оксид свинца и карбонат рубидия перед использованием сушили при ~ 300 °С в течение 4–6 ч. Требуемые количества просушенных

исходных компонентов взвешивали на аналитических весах FX–40CJ (Япония) с точностью ± 0.0001 г., смешивали путем совместного перетирания в фарфоровой ступке и спекали в алундовых тиглях. Температура первой стадии спекания составляла ~ 200 °С, продолжительность — 4 ч. После этого температуру медленно повышали до 500 °С и выдерживали тигли еще 4 ч. Затем реакционные массы охлаждали, перетирали и спекали при 800–900 °С в течение ~ 20 h с промежуточной гомогенизацией через 8–10 h для стабилизации массы и завершения фазообразования. После этого их измельчали, часть полученного порошка прессовали в таблетки размером $\sim 4 \times 4 \times 30$ mm, помещали в тигли, засыпали порошком того же состава и спекали при 900–1000 °С в течение ~ 4 h. Применение засыпки служило для снижения потерь оксидных соединений рубидия вследствие летучести последних при высокой температуре.

Электросопротивление спеченных образцов измеряли с серебряными электродами в интервале температур 300–750 °С с помощью моста переменного тока P 5083 в диапазоне частот $10^2 – 10^5$ Hz. Сопротивление образцов определяли путем анализа частотной дисперсии импеданса.

Рентгенофазовый анализ (как при комнатной, так и при повышенной температуре) проводили на установке Rigaku DMAX–2200 (Япония) в медном K_α -излучении. Полученные результаты использовались для автоматизированного поиска по базе данных PDF 2.

Дифференциальный термический анализ выполняли на дериватографе Q-1500 D как при нагреве, так и при охлаждении. Скорость нагрева составляла 5–10 deg/min, скорость охлаждения равнялась скорости естественного охлаждения печи прибора.

Электронную составляющую проводимости измеряли с блокирующими золотыми электродами на постоянном токе при напряжении 20–40 mV.

Поскольку карбонат рубидия и спеченные образцы сильно гигроскопичны, измельчение реакционных смесей проводили в сухом боксе, а хранение образцов

осуществляли в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция в качестве осушителя.

3. Результаты и их обсуждение

Ортофосфаты калия, рубидия и цезия существуют в двух полиморфных модификациях. Как низкотемпературные γ -формы, так и высокотемпературные β -модификации всех трех соединений изоструктурны [8–10]. Температура фазового перехода для Rb_3PO_4 составляет $550 \pm 10^\circ C$ [5,11]. Структуры обеих модификаций основаны на трехмерной сети изолированных друг от друга тетраэдров $[PO_4]$, координированных щелочными катионами. Низкотемпературные упорядоченные γ -модификации принадлежат к орторомбической сингонии (пространственная группа $Pmna$ [9,10]). В отличие от них высокотемпературные β -формы имеют кубическую структуру (пространственная группа $F-43m$) и характеризуются ориентационным разупорядочением тетраэдров $[PO_4]$, что было доказано как прецизионными нейтронографическими исследованиями [12–14], так и анализом данных по проводимости для широкого круга систем (см., например, [15]). Это ориентационное разупорядочение, по сути, означает вращательное движение тетраэдров $[PO_4]$, приводящее к появлению дополнительного механизма ионного переноса за счет проталкивания при вращении тетраэдров щелочных катионов на соседние вакантные позиции. Это явление, называемое механизмом „гребного колеса“, в английской транскрипции „paddle wheel“, известно для целого ряда фаз, основанных на изолированных тетраэдрах $[ZO_4]$. Наиболее известным примером является сульфат лития Li_2SO_4 , детально исследованный Лунденом [16–18]. Среди фосфатных систем наличие такого механизма показано нами [15] для твердых растворов на основе K_3PO_4 . Данные, полученные нами в [7], также указывают на вероятность присутствия его в твердых растворах $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Zn, Cd$). Необходимо отметить, что „paddle wheel“ механизм является не единственным, а именно дополнительным механизмом ионного транспорта; обычный трансляционный (перескоковый) механизм в подобных фазах, естественно, также имеет место.

Электронная составляющая проводимости, измеренная для образцов с $x = 0.15$ и 0.40 при температурах $400–700^\circ C$, не превышала долей процента общей электропроводности, что дает основание считать исследованные материалы чисто ионными проводниками. Рубидий-катионный характер проводимости подтвержден выборочными измерениями чисел переноса модифицированным методом Тубандта.

По данным дифференциального термического и терморентгенографического анализа для исследованной области системы $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$ была построена ориентировочная фазовая диаграмма (рис. 1). Как видно, в отличие от систем с цинком и кадмием, где твердые растворы со структурой β - Rb_3PO_4 были стабильными при комнатной температуре [7], в системе $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$

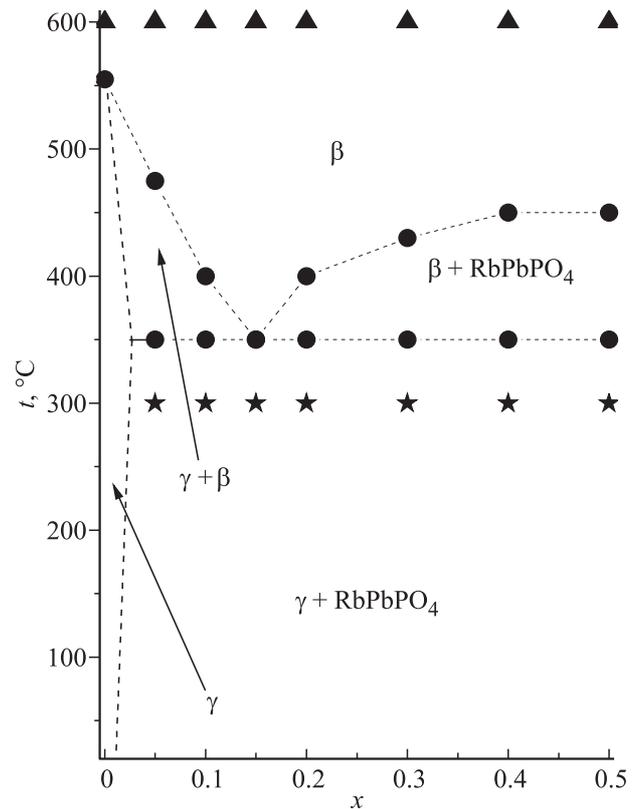


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы, построенный для исследованной области системы $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$. Точки — данные дифференциального термического анализа, треугольники и звездочки — данные высокотемпературного рентгена; γ — твердые растворы со структурой γ - Rb_3PO_4 , β — твердые растворы со структурой β - Rb_3PO_4 .

β -твердые растворы ниже $\sim 350^\circ C$ претерпевают эвтектидный распад. При более низких температурах образцы представляют собой смесь γ - Rb_3PO_4 и недавно исследованного соединения $RbPbPO_4$ [19]. Эти данные полностью коррелируют с результатами измерений электропроводности.

При высоких температурах, в однофазной области β -твердых растворов, зависимости $\lg \sigma - 1/T$ линейны (рис. 2, a, b). Охлаждение чистого Rb_3PO_4 ниже $550^\circ C$ сопровождается скачкообразным снижением электропроводности и возрастанием энергии активации проводимости (рис. 2, a, кривая 1) вследствие $\beta \rightarrow \gamma$ перехода. В образцах с $x = 0.05$ и 0.10 $\beta \rightarrow \gamma$ переход происходит в интервале температур и начинается соответственно при $\sim 470^\circ C$ (рис. 2, a, кривая 2) и при $\sim 400^\circ C$ (рис. 2, a, кривая 3). Зависимости $\lg \sigma - 1/T$ для этих образцов в области фазового перехода искривляются, и проводимость снижается вследствие появления γ -фазы, которая обладает худшими по сравнению с β -твердыми растворами транспортными свойствами [6,7]. При охлаждении образцов с $x = 0.05–0.15$ до температур ниже $350^\circ C$ проводимость резко уменьшается (рис. 2, a, кривые 2–4) вследствие распада β -твердых растворов. Наиболее резкое снижение электропроводности (\sim на два

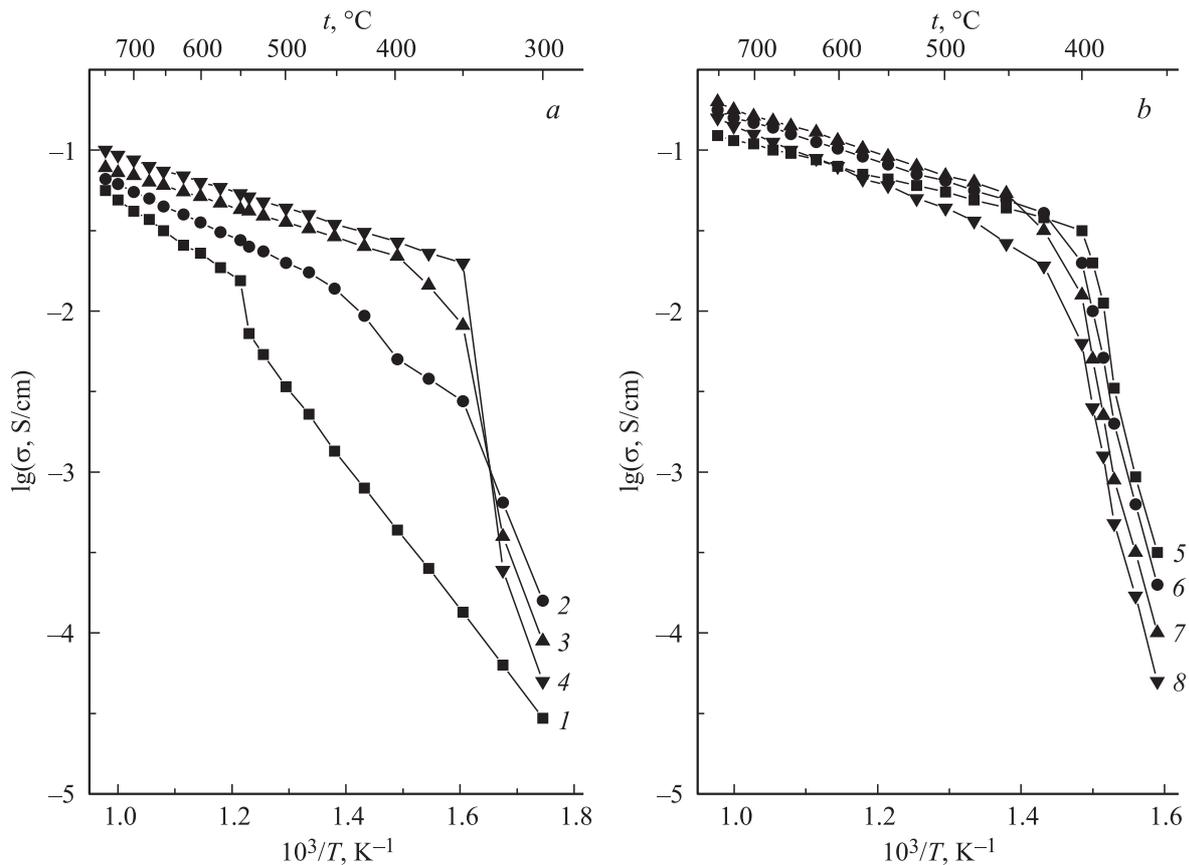


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности образцов системы $\text{Rb}_{3-2x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$; $x = 0(1)$, $0.05(2)$, $0.10(3)$, $0.15(4)$, $0.20(5)$, $0.30(6)$, $0.40(7)$, $0.50(8)$.

порядка) наблюдается для образца с $x = 0.15$ (рис. 2, *a*, кривая 4), состав которого отвечает эвтектиoidной точке. Проводимость образцов с $x = 0.2-0.5$ при охлаждении до $400-450^\circ\text{C}$ также снижается (рис. 2, *b*), причем снижение это значительно более резкое, чем в случае $\beta \rightarrow \gamma$ перехода в образцах с $x = 0.05$ и 0.10 (рис. 2, *a*, кривые соответственно 2 и 3). Это говорит о том, что соединение RbPbPO_4 , присутствующее наряду с $\beta\text{-Rb}_3\text{PO}_4$ в образцах с $x = 0.2-0.5$ при $350-450^\circ\text{C}$, имеет значительно более низкую по сравнению с γ -твердыми растворами проводимость.

Изотермы удельной электропроводности (рис. 3) показывают, что введение в ортофосфат рубидия добавок Pb^{2+} приводит к резкому возрастанию проводимости твердых электролитов. Это связано с образованием вакансий в подрешетке рубидия, а при температурах $350-550^\circ\text{C}$ с присутствием фазы со структурой $\beta\text{-Rb}_3\text{PO}_4$, которая более благоприятна для ионного переноса, чем низкотемпературная γ -форма. Максимальная проводимость в высокотемпературной области достигает очень высоких значений ($> 10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 700°C), что превышает значения, полученные в работе [7] для аналогичных электролитов с добавками ионов цинка и кадмия.

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость энергии активации проводимости в рассматриваемой

системе, которая имеет такой же характер, что и в системах, содержащих Zn^{2+} и Cd^{2+} . Возрастание энергии активации при значительных содержаниях добавок может быть связано с явлениями комплексообразования, в той или иной степени неизбежно имеющими место при высоких содержаниях наведенных дефектов [20,21].

Как видно из рис. 5, в системах $\text{Rb}_{3-2x}\text{M}_x\text{PO}_4$ наблюдается закономерное снижение энергии активации с увеличением размера допирующего катиона (и соответственно с увеличением его атомной массы). Из этого можно заключить, что для твердых электролитов на основе ортофосфата рубидия основным механизмом ионного транспорта является обычный трансляционный (перескоковый) механизм, для которого благоприятно увеличение размеров каналов миграции в ряду допантов $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ (ионные радиусы 0.088 ; 0.109 и 0.133nm соответственно [22]).

Механизм „гребного колеса“, однако, также здесь присутствует, о чем однозначно говорят результаты работы [6], где в системах $\text{Rb}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_4$ энергия активации проводимости закономерно возрастает с увеличением массы допанта Z в ряду $\text{S} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$. Этот факт может быть связан только с замедлением вращения $[\text{PO}_4]$ -тетраэдров, затрудняющим ионный перенос по „paddle wheel“-механизму. Другие факторы,

влияющие на подвижность ионных носителей тока в подобных структурах, либо практически не меняются (концентрация носителей, прочность связи), либо, напротив, облегчают миграцию (размер каналов миграции, поляризуемость противоионов).

Можно полагать, что в исследованной свинецсодержащей системе влияние „paddle wheel“-механизма проявляется в наименьшей степени среди трех исследованных

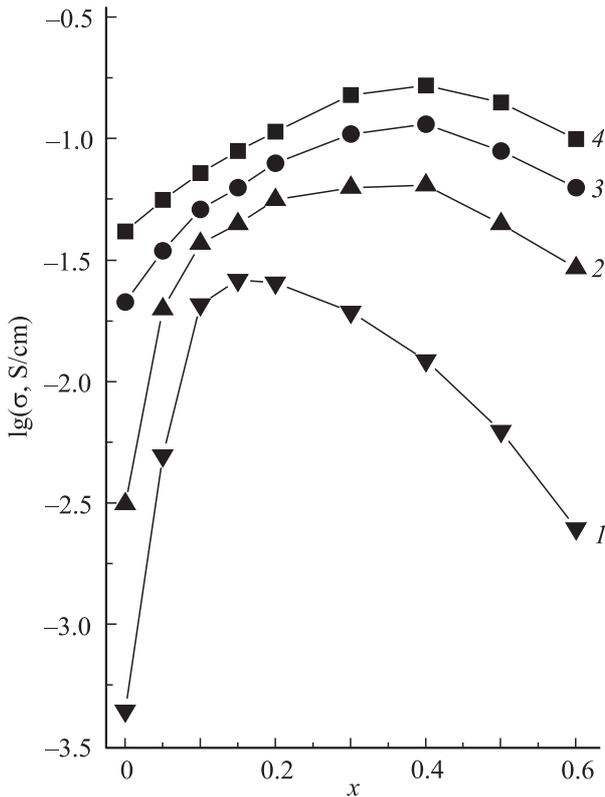


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности твердых электролитов системы $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$. 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700°C.

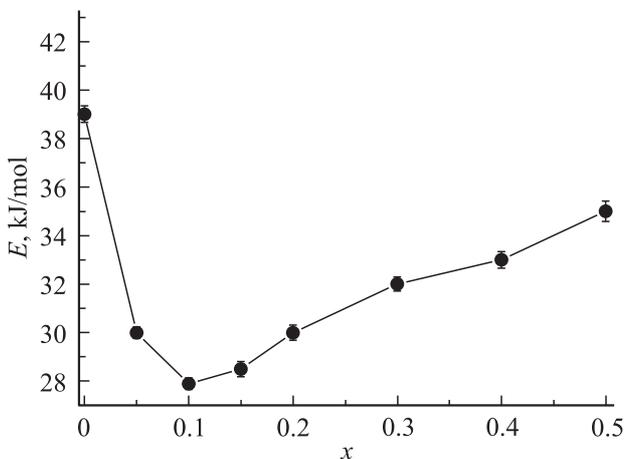


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии активации проводимости твердых электролитов системы $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$ (высокотемпературная область).

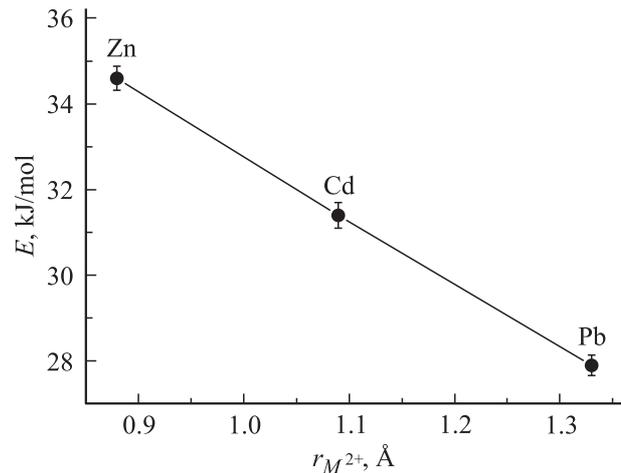


Рис. 5. Зависимость энергии активации проводимости твердых электролитов $Rb_{2.8}M_{0.1}PO_4$ ($M = Zn, Cd, Pb$) от радиуса катиона M^{2+} .

систем $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Zn, Cd, Pb$) и играет заметную роль лишь в области малых концентраций добавки. При высоких концентрациях ионов Pb^{2+} вследствие их большой атомной массы (207 а.е.м. против 65 и 112 для цинка и кадмия), замедляющей вращение тетраэдров $[PO_4]$ при проталкивании ими ионов Rb^+ и Pb^{2+} на соседние катионные позиции, доминирует трансляционный механизм проводимости. Говорить о том, что влияние „paddle wheel“-механизма на ионный перенос в рассматриваемой системе практически отсутствует, было бы, на наш взгляд, неверно, поскольку в таком случае влияние размерного фактора на проводимость должно быть более существенным. Здесь же, как видно из рис. 5, замещение ионов Cd^{2+} на значительно более крупные ионы Pb^{2+} приводит к снижению энергии активации проводимости всего на ~ 3 kJ/mol. Исходя из этого, можно полагать, что в системах $Rb_{3-2x}M_xPO_4$ действуют два механизма ионного транспорта, один из которых — трансляционный — облегчается в ряду допантов $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Pb$ вследствие увеличения размеров каналов миграции (что, безусловно, важно для столь крупных катионов, как Rb^+); другой же — „paddle wheel“ — затрудняется из-за возрастания в этом ряду атомной массы допанта, замедляющего вращение структурообразующих тетраэдров.

4. Заключение

В практическом отношении твердые электролиты системы $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$ в области температур выше $\sim 400^\circ C$ имеют наиболее высокие электрические характеристики по сравнению с другими рубидий-фосфатными электролитами и более устойчивы к восстановлению, чем высокопроводящие твердые электролиты на основе $RbFeO_2$ [23,24] (в последних к тому же присутствует определенная доля электронной проводимости). Это делает твердые электролиты системы $Rb_{3-2x}Pb_xPO_4$ перспективными для использования в различных электрохи-

мических и электрофизических устройствах, например, в сенсорах концентрации рубидия в различных средах.

Проведенные исследования (частично) выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“.

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 СПбГУ, СПб. (2000). Т. 1. 616 с.
- [3] M. Avdeev, V.B. Nalbandyan, I.L. Shukaev. In: Solid State Electrochemistry: Fundamentals, Methodology and Applications / Ed. V.V. Kharton. Wiley-VHC, Weinheim (2009). P. 227–278.
- [4] A.R. West. In: Solid State Electrochemistry / Ed. P.G. Bruce. University Press, Cambridge (1995). P. 7–43.
- [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] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. ФТТ **57**, 978 (2015).
- [8] R. Hoppe, H.M. Seifert. Z. Naturforsch **28 B**, 507 (1973).
- [9] В.И. Воронин, И.Ф. Бергер, Н.В. Проскурнина, Д.В. Шептяков, Б.Н. Гошицкий, Е.И. Бурмакин, С.С. Строев, Г.Ш. Шехтман. Неорган. материалы **44**, 740 (2008).
- [10] В.И. Воронин, Ю.С. Поносов, И.Ф. Бергер, Н.В. Проскурнина, В.Г. Зубков, А.П. Тютюнник, С.Н. Бушмелева, А.М. Балагуров, Д.В. Шептяков, Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. Неорган. материалы **42**, 1001 (2006).
- [11] E.Radomska, Z.Szuszkewicz. Thermal Analysis Calorimetry **103**, 761 (2011).
- [12] L.Z. Akhtyamova, V.I. Voronin, G.Sh. Shekhtman, E.I. Burmakin, S.S. Stroev. Materials of XII Int. Conf. Selected Problems of Modern Physics. Dubna (2003). P. 47.
- [13] V.I. Voronin, N.V. Proskurnina, G.Sh. Shekhtman, E.I. Burmakin, S.S. Stroev. IX Eur. Powder Diffraction Conf. EPDIC-IX. „Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology“. Abstracts. Prague (2004). P. 192.
- [14] L.Z. Akhtyamova, V.I. Voronin, G.Sh. Shekhtman, E.I. Burmakin, S.S. Stroev. 3d Eur. Conf. Neutron Scattering. Abstracts. Montpellier, France (2003). P. 114.
- [15] E.I. Burmakin, G.Sh. Shekhtman. Solid State Ionics. **265**, 48 (2014).
- [16] A. Lunden. Materials for Solid State Batteries. World Sci. Publ., Singapore (1986). P. 149.
- [17] A. Lunden. Solid State Commun. **65**, 1237 (1988).
- [18] A. Lunden. Solid State Ionics **28–30**, 163 (1988).
- [19] Sh. Hyang, Q. Jing, J. Han, Sh. Pan, H. Wu, Z. Yang. Eur. J. Inorg. Chem. **9**, 1490 (2015).
- [20] Физика электролитов. Под ред. Дж. Хладик. Мир, М. (1978). 555 с.
- [21] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 312 с.
- [22] R.D. Shannon. Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- [23] Е.И. Бурмакин, Е.И. Волегова, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **46**, 1413 (2010).
- [24] Е.И. Лахно, Е.И. Бурмакин, И.В. Корзун, Г.Ш. Шехтман. ФТТ **54**, 476 (2012).