

04

Характеристики Li^+ -ионной проводимости кристаллов $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}, \text{Sc}$) в суперионном состоянии

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2017 г.)

Исследованы методом импеданной спектроскопии характеристики Li^+ -ионной проводимости σ_{dc} структурных γ -модификаций соединений $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}, \text{Sc}$), находящихся в суперионном состоянии. Тип структурного каркаса $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$ влияет на величину σ_{dc} и значения энthalпии активации σ_{dc} в этих соединениях. Энthalпия активации ионного переноса в $\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\Delta H_{\sigma} = 0.31 \pm 0.03 \text{ eV}$) меньше, чем в $\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\Delta H_{\sigma} = 0.36 \pm 0.03 \text{ eV}$). Величина проводимости $\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\sigma_{dc} = 0.02 \text{ S/cm}$ при 573 К) по сравнению с $\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ больше в 2 раза. С понижением температуры происходит структурная трансформация $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ от суперионной γ -формы (пространственная группа $Pcan$) через промежуточную метастабильную β -форму (пространственная группа $P2_1/n$) в „диэлектрическую“ α -форму (пространственная группа $P2_1/n$). При охлаждении при суперионном переходе T_{SIC} у обоих фосфатов σ_{dc} падает в $\sim 10^2$ раз. В $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ происходит постепенное уменьшение σ_{dc} в интервале температур $T_{\text{SIC}} = 430\text{--}540 \text{ K}$, в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет место скачок σ_{dc} при $T_{\text{SIC}} = 540 \pm 25 \text{ K}$. Обсуждаются возможные кристаллохимические причины различия величин σ_{dc} и ΔH_{σ} , термодинамики и кинетики суперионного перехода для $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45783.278

1. Введение

Двойные фосфаты $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ и Sc^{3+}) являются суперионными проводниками [1,2], в которых высокая ионная проводимость обусловлена катионами Li^+ . Благодаря этому свойству, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ рассматривается [3,4] в качестве перспективного компонента катодного композиционного материала для полностью твердотельных литий-ионных батарей. Основу структурной архитектуры кристаллов $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ составляет трехмерный „жесткий“ каркас $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$, в каналах которого располагаются подвижные катионы Li^+ . Кристаллическое состояние с высокой ионной проводимостью ($\sigma_{dc} = 5 \cdot 10^{-3}\text{--}5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ при 600 К [5]) для этих соединений реализуется в ходе суперионного перехода, связанного с полиморфными фазовыми переходами, приводящими к структурной разупорядоченности литиевой подсистемы.

Температурные исследования атомного строения соединений $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ [2,6–12] свидетельствуют о существовании трех (α, β, γ) полиморфных модификаций (табл. 1). Структурные α - и γ -формы являются термодинамически устойчивыми, β -форма — метастабильная. Пространственная симметрия γ -формы относится к пространственной группе $Pcan$ (в обозначениях Шенфлиса D_{2h}^5), α - и β -формы $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ имеют моноклинную пространственную группу $P2_1/n$ (C_{2h}^{14}). Все полиморфные формы $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ являются структурно близкими, а пространственная группа C_{2h}^{14} является подгруппой D_{2h}^5 . По данным работ [2,6,7,9,10], в моноклинных формах α -

и $\beta\text{-Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдается полная упорядоченность в расположении катионов Li^+ , $\alpha\text{-}\beta$ -переход протекает с сохранением симметрии структуры и связан с изменением локального движения катионов Li^+ при термоактивации. При $\beta\text{-}\gamma$ -переходе на фоне продолжающихся изменений в характере локального движения катионов Li^+ происходит повышение симметрии структуры $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ от моноклинной к ромбической (пространственная группа $Pcan$) [8,10,11]. Ромбическая форма $\gamma\text{-Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ по сравнению с низкотемпературными моноклинными формами характеризуется небольшими подвижками атомов в каркасе $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$ и сильным разупорядочением литиевой подрешетки. В результате катионы Li^+ становятся подвижными, отвечая за появление быстрого ионного переноса в структурах этих двойных фосфатов.

Исследования ионного транспорта в соединениях $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ выполнялись на керамических образцах [1,2,5,13–17] или монокристаллах небольших размеров [18,19]. Наблюдается большой разброс в экспериментальных данных, особенно в значениях энthalпии активации проводимости для суперионных γ -модификаций (ΔH_{σ}), в температурах суперионного (T_{SIC}) и полиморфных ($T_{\alpha\text{-}\beta}$, $T_{\beta\text{-}\gamma}$) переходов. Так, по данным работы [5], суперионный переход в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ связан с полиморфным $\beta\text{-}\gamma$ -переходом, по данным работы [20], он обусловлен $\alpha\text{-}\beta$ -переходом, и наряду с γ -формой суперионной является также β -модификация. В изоструктурных $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ (на монокристаллах) обнаружена [19] сильно отличающаяся картина проявления суперионного

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (a, b, c, γ) и формульный объем (V/Z) в разных структурных формах $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ (рентгенография [2,6-9,11] и нейтронография [10,12])

Модификация	T, K	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	γ, deg	$V/Z, \text{Å}^3$	Лит. ссылка
$\alpha\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	293	$P2_1/n$	8.562	12.005	8.612	90.51	221.3	[6]
			8.568	8.613	14.690	125.16	221.5	[2]
$\beta\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	513	$P2_1/n$	8.588	12.112	8.638	90.19	224.6	[7]
$\gamma\text{-Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	573	$Pcan$	8.592	12.129	8.637		225.0	[8]
$\alpha\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	293	$P2_1/n$	8.853	12.273	8.802	90.00		[9]
			8.848	12.270	8.801	90.02	239.1	[10]
			8.8483	12.2737	8.7959	90.015		[12]
$\beta\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	473	$P2_1/n$	8.858	12.327	8.816	90.00	240.7	[7]
$\gamma\text{-Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	573	$Pcan$	8.828	12.399	8.823			[11]
			8.829	12.397	8.821		241.4	[10]
			8.8270	12.3998	8.8352			[12]

перехода. В $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ переход в суперионное состояние сопровождается постепенным изменением σ_{dc} в широком интервале температур (480–590 К), а в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ — скачком σ_{dc} при 525 ± 5 К.

Целью работы является исследование процессов переноса электрического заряда в суперионном состоянии двойных фосфатов $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ ($R = \text{Fe}, \text{Sc}$).

2. Эксперимент

Выбор технологической формы $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$. Исследования ионного переноса в кристаллических материалах, как правило, проводят на монокристаллических образцах или высокоплотных керамиках. В работе [21] были получены небольшие монокристаллы $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ объемом $\sim 0.04 \text{ cm}^3$ методом раствор-расплавной кристаллизации и более крупные монокристаллы $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ объемом $\sim 0.5 \text{ cm}^3$ методами Чохральского и Киропулоса из расплава. Однако проведению надежных температурных исследований электропроводности монокристаллов $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ в суперионном состоянии препятствуют [22], во-первых, растрескивание монокристаллических образцов при полиморфных переходах из-за значительных изменений объема элементарной ячейки, и во-вторых, наличие в выращенных (*as grown*) монокристаллах больших механических напряжений при снижении температуры от кристаллизационной до комнатной.

Для монокристаллов $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$, выращенных в различных ростовых условиях, наблюдались значительные расхождения в значениях температуры и теплоты полиморфных переходов [19]. В работе [23] сильный разброс величин теплофизических характеристик кристаллов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, близких по структуре к исследуемым $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$, связывают с их исходными термодинамически неравновесными „энергетическими“ состояниями,

которые зависят от выбранного метода получения и термических условий роста кристаллов. Это в полной мере относится и к двойным фосфатам $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$.

В кристаллах, характеризующихся полиморфными переходами и полученными направленной кристаллизацией из расплава с естественным охлаждением, могут „закаливаться“ различные неравновесные структурные состояния. В таких структурных состояниях образец представляет собой смесь кристаллических областей, находящихся в равновесных состояниях при разных температурах, частично сохранившихся из-за заторможенности фазовых превращений вследствие диффузионных затруднений.

Для изучения суперионного состояния соединений $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ нами была выбрана керамическая форма, поскольку кристаллический порошок, синтезированный при длительных высокотемпературных (1200–1500 К) отжигах находится в равновесном структурном состоянии, а также благодаря улучшенным (по сравнению с монокристаллами) механофизическим свойствам керамики в температурных исследованиях.

Приготовление керамических образцов. Электрофизические исследования проводили на аттестованных (в структурном и термическом отношении) керамических образцах $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ [5,21]. Соединения $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ получены методом твердофазной реакции при 1200 К в течение 8–10 h в воздушной атмосфере в Институте кристаллографии РАН. Порошкограмма $\alpha\text{-Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре приведены в работе [21]. По данным дифференциально-термического анализа [21], при охлаждении в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ фиксируется один экзотермический эффект при 529 К, в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ — два экзотермических эффекта при 530 и 508 К.

Образцы для электрофизических измерений приготавливали по традиционной керамической технологии (давление прессования $5 \cdot 10^8$ Па). Толщина образцов

$h = 1-2$ mm. Относительная плотность керамических образцов превышала 90% от рентгенографической плотности ρ_X . Рассчитанные из структурных данных [6,9] значения $\rho_X = 3.12$ и 2.76 g/cm³ для $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ и $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ соответственно, средний размер зерна в керамике ~ 3 μ m [21].

Измерения электропроводности. Статическую электропроводность σ_{dc} керамик $Li_3R_2(PO_4)_3$ определяли методом импедансной спектроскопии в диапазонах частот $5-5 \cdot 10^5$ Hz и сопротивлений $1-10^7$ Ω (прибор Tesla BM-507) в вакууме ($\sim 10^{-1}$ Pa). Вкладом электронной проводимости в электропроводность кристаллов $Li_3R_2(PO_4)_3$ можно пренебречь [5,22].

Керамические образцы $Li_3R_2(PO_4)_3$ предварительно отжигали при $750-780$ K в течение $1-2$ h (перевод фосфатов в суперионное состояние), затем проводили измерения импеданса в режиме охлаждения по фиксированным температурным точкам, время стабилизации температурной точки 0.5 h. В качестве электродов использовали серебряную пасту. Площадь контактных поверхностей $S = 33-36$ mm². Описание экспериментальной установки приведено в работе [24].

Объемное сопротивление R_b керамических образцов определяли экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Электропроводность рассчитывали по формуле $\sigma_{dc} = h/(R_b S)$. Энтальпию активации ионной проводимости ΔH_σ находили из уравнения Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta H_\sigma / kT),$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель электропроводности. По данным работы [25], влиянием межкристаллитных границ на проводимость керамических образцов при $T > T_{SIC}$ можно пренебречь, поэтому кондуктометрические данные характеризуют внутрикристаллитную проводимость керамик γ - $Li_3R_2(PO_4)_3$.

3. Результаты

$Li_3Fe_2(PO_4)_3$. Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для керамики $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ показана на рис. 1, на котором для сравнения также приведены σ_{dc} , полученные разными исследователями на керамических образцах [1,15,16]. Кондуктометрические данные для γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ в суперионном состоянии (при $542-748$ K) соответствуют уравнению Френкеля–Аррениуса:

$$\sigma_{dc} T = 1.8 \cdot 10^4 \exp(-0.36/kT),$$

где численные значения множителя σ_0 и энтальпии ΔH_σ представлены в размерности SK/cm и eV соответственно. При 573 K (300° C) для керамического образца $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ $\sigma_{dc} = 2.1 \cdot 10^{-2}$ S/cm, что находится в хорошем согласии с литературными данными (табл. 2). Ионная проводимость γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ достигает максимального значения $\sigma_{dc} = 8.4 \cdot 10^{-2}$ S/cm при 748 K.

Таблица 2. Проводимость σ_{dc} при 573 K и энтальпия активации ΔH_σ ионного транспорта для керамических образцов γ - $Li_3R_2(PO_4)_3$ в суперионном состоянии

Кристалл	σ_{dc} , S/cm	ΔH_σ , eV	Лит. ссылака
$Li_3Fe_2(PO_4)_3$	$2.1 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.36	наши данные
	$2.8 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.28	[1,5]
	$1.9 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.67	[2]
	$2.5 \cdot 10^{-2}$ (600 K)	0.48	[16]
	$1.6 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.42	[15]
	$1.8 \cdot 10^{-2a}$ (600 K)	0.59 ^{a)}	[19]
$Li_3Sc_2(PO_4)_3$	$1.1 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.31	наши данные
	$1.2 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.47 ^{b)}	[13]
	$8 \cdot 10^{-3}$ (573 K)	0.37	[5]
	$7 \cdot 10^{-3}$ (573 K)	0.37	[14]
	$7 \cdot 10^{-3b}$ (573 K)	0.69 ^{b)}	[14]
	$1.7 \cdot 10^{-2}$ (573 K)	0.41	[17]
	$3 \cdot 10^{-2a}$ (600 K)	0.38 ^{a)}	[19]

Примечание. ^{a)} Монокристалл, измерения $\sigma_{dc} \parallel c$. ^{b)} Расчет из графика. ^{b)} ⁶Li-изотоп.

Энтальпия активации проводимости в γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ($\Delta H_\sigma = 0.36$ eV) близка к нижней границе интервала приводимых в литературе значений ΔH_σ для керамических и монокристаллических образцов этого соединения (табл. 2).

В режиме охлаждения непосредственно перед суперионным переходом проводимость γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ при 542 K $\sigma_{dc} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ S/cm. В дальнейшем она непрерывно уменьшается в интервале температур от 540 до 430 K, общее снижение σ_{dc} составляет $\sim 10^2$ раз. Ионная

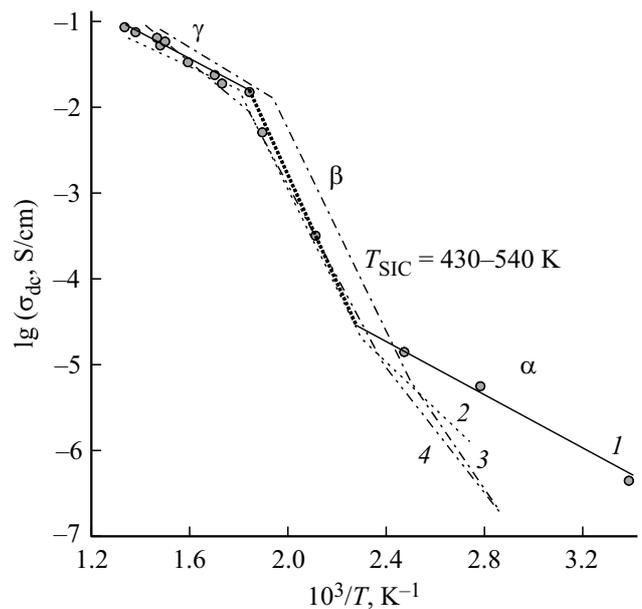


Рис. 1. Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллов $Li_3Fe_2(PO_4)_3$: 1 — настоящая работа, 2 — [1], 3 — [15] и 4 — [16].

проводимость α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ с уменьшением температуры продолжает падать, достигая $\sigma_{dc} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ при 295 К.

Таким образом, в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ суперионный переход, характеризующий при охлаждении упорядочение Li подрешетки, происходит непрерывно в интервале температур $T_{\text{SIC}} = 430\text{--}540 \text{ K}$ (протяженность перехода 110 К). Полученный нами интервал температур суперионного перехода хорошо согласуется с приведенным в работах [1,5,16] для керамических образцов интервалом $T_{\text{SIC}} = 420\text{--}555 \text{ K}$. Температурный интервал $T_{\text{SIC}} = 430\text{--}540 \text{ K}$ включает термические эффекты $T_{\gamma-\beta}^{\text{DTA}} = 530 \text{ K}$ [5], 538 К [2,16] и $T_{\beta-\alpha}^{\text{DTA}} = 508 \text{ K}$ [5], 512 К [16], 514 К [2], обнаруженные методом дифференциально-термического анализа. Кондуктометрическое поведение кристаллов $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при суперионном переходе подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии (температурной зависимостью квадрупольного расщепления, относительно α -Fe) [15,26]. По данным работ [15,26], при охлаждении упорядочение катионов лития в структуре $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ начинается при γ - β -переходе (520 К) и протекает непрерывно до β - α -перехода (430 К), постепенная перестройка кристаллической структуры происходит в интервале температур 430–520 К.

$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, а также σ_{dc} , полученные на керамических образцах в исследованиях [5,13,14,17], показаны на рис. 2. Кондуктометрические данные для γ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ в суперионном состоянии (при 567–780 К) соответствуют уравнению:

$$\sigma_{dc}T = 3.4 \cdot 10^3 \exp(-0.31/kT).$$

Проводимость при 573 К в керамическом образце $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ составляет $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ [в ~ 2 раза меньше σ_{dc} у $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$], что находится в хорошем согласии с литературными данными (табл. 2). Ионная проводимость достигает максимального значения $\sigma_{dc} = 4.0 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ при 780 К. Энтальпия активации проводимости γ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ $\Delta H_\sigma = 0.31 \text{ eV}$ близка к нижней границе интервала приводимых в табл. 2 значений ΔH_σ для керамических и монокристаллических образцов этого соединения (табл. 2).

Проводимость γ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ $\sigma_{dc} = 9.7 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ при 567 К, непосредственно перед суперионным переходом. Зависимость $\sigma_{dc}(T)$ для $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ испытывает скачок σ_{dc} в 10^2 раз при $T_{\text{SIC}} = 540 \pm 25 \text{ K}$ (в этом интервале температур не удалось получить стабилизированные значения σ_{dc} в рамках использованной методики измерений). В α - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ионная проводимость достигает $\sigma_{dc} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ при 398 К, что на $\sim 100 \text{ K}$ раньше, чем в α - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Полученное значение $T_{\text{SIC}} = 540 \pm 25 \text{ K}$ согласуется с кондуктометрическими данными ($T_{\text{SIC}} = 520 \pm 5 \text{ K}$) для керамических образцов [13] и монокристаллов [19], термическим эффектом $T_{\gamma-\beta}^{\text{DTA}} = 533 \pm 8 \text{ K}$ [25] и полиморфным переходом

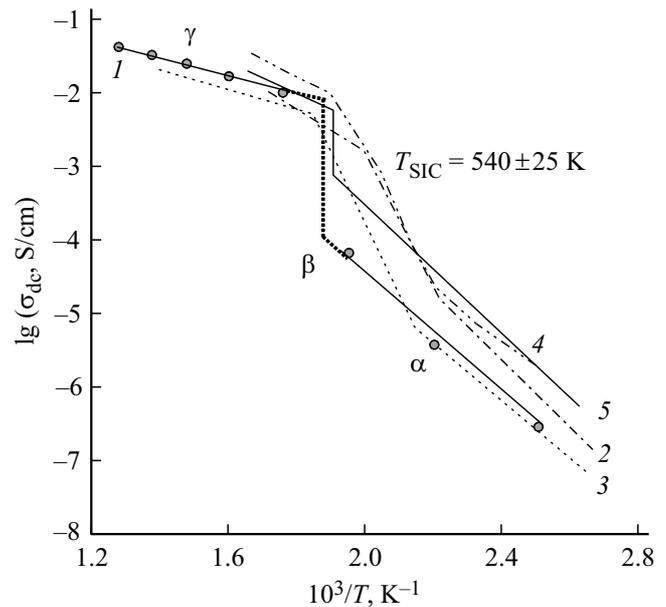


Рис. 2. Температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ кристаллов $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: 1 — настоящая работа, 2 — [5], 3 — [14], 4 — [17] и 5 — [13].

$T_{\gamma-\beta}^{\text{XRD}} = 520 \text{ K}$ (на монокристалле), обнаруженным при температурном рентгеноструктурном анализе [9]. Наблюдаемый скачок σ_{dc} также согласуется с данными ^7Li ЯМР [27], согласно которым при охлаждении в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ практически полное упорядочение катионов лития происходит при $T_{\gamma-\beta} \approx 530 \text{ K}$.

4. Обсуждение результатов

Механизм суперионной проводимости γ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$. Как уже упоминалось, в основе атомного строения γ -модификаций $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$, обладающих высокой Li^+ -ионной проводимостью, лежит смешанный кристаллический каркас $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_\infty^{3-}$. Каркас образуют соединенные по кислородным вершинам фосфор-кислородные тетраэдры $[\text{PO}_4]$ и железо(скандий)-кислородные октаэдры $[\text{RO}_6]$. Тетраэдры $[\text{PO}_4]$ чередуются с октаэдрами $[\text{RO}_6]$, напрямую не соединяясь друг с другом. Ионы Li^+ , компенсирующие отрицательный заряд каркаса, расположены в кристаллографических позициях во внутренних пустотах каркаса. „Каркасные“ катионы R^{3+} обеспечивают стабильность структуры кристаллов при разупорядочении катионов Li^+ .

Методом прецизионной высокотемпературной нейтронографии [10] в ромбической γ -фазе $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ зафиксированы три набора литиевых 8-кратных позиций Li1, Li2 и Li3 с заселенностью 70, 50 и 30% соответственно. Заселенности позиций лития, уточненные по данным рассеяния нейтронов, позволяют точнее (по сравнению с рентгеновскими данными [8,11]) локализовать легкие атомы Li на фоне тяжелых атомов Fe, Sc, P, O благодаря

близким для этих атомов значениям амплитуд когерентного рассеяния. В результате в элементарной ячейке 12 ионов Li^+ распределены по 24 не полностью заселенным позициям, что дает возможность катионам Li^+ быстро передвигаться внутри кристаллического каркаса по вакансионному механизму, обеспечивая суперионную проводимость соединений $Li_3R_2(PO_4)_3$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в суперионном состоянии γ - $Li_3R_2(PO_4)_3$ тип катиона R^{3+} в кристаллическом каркасе $[R_2P_3O_{12}]_{\infty}^{3-}$ ($R = Fe, Sc$) влияет на величины энthalпии активации Li^+ -ионного транспорта и σ_{dc} . Поскольку „каркасные“ катионы Fe^{3+} и Sc^{3+} различаются существенно по величине ионного радиуса (0.55 и 0.74 Å в системе „эффективных“ радиусов [28]), то наблюдается сильное различие объемов образующихся изоструктурных фаз. Большой объем элементарной ячейки γ - $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ ($V = 965.75 \text{ \AA}^3$ при 573 К) по сравнению с γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ($V = 900.08 \text{ \AA}^3$) приводит к меньшим стерическим затруднениям при перемещениях ионов Li^+ в кристаллической решетке и соответственно к меньшему значению ΔH_{σ} (понижаются потенциальные барьеры для ионного переноса). Присутствие высокополяризуемых катионов Fe^{3+} (электронная поляризуемость $\alpha_e = 2.2 \text{ \AA}^3$ [29]) по сравнению с катионами Sc^{3+} ($\alpha_e = 1.1 \text{ \AA}^3$ [29]) в жестком каркасе $[R_2P_3O_{12}]_{\infty}^{3-}$ способствует увеличению σ_{dc} γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$.

В работах [30,31] предложена модель суперионной проводимости в γ - $Li_3R_2(PO_4)_3$, в основе которой лежит коррелированное прыжковое движение пар $Li^+ - Li^+$. Согласно этой модели, характеристическое время „оседлой“ жизни иона Li^+ в кристаллографических позициях много больше времени прыжка между позициями. Наименьшее внутривидовое расстояние $Li^+ - Li^+$ равно приблизительно сумме радиусов двух ионов Li^+ и составляет 2 Å [32]. Прыжковые частоты ν_h ионов Li^+ в γ -фазах $Li_3R_2(PO_4)_3$ измерены в работах [17,18]. Оказалось, что частота перескоков $\nu_h = 1.5 \cdot 10^9 \text{ Hz}$ при 573 К [17] для γ - $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ на ~ 2 порядка превышает $\nu_h = 5.4 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ для γ - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ [18]. Подвижность носителей заряда в литиевой подрешетке γ -фазы $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ значительно выше, чем в γ -фазе $Li_3Fe_2(PO_4)_3$.

Суперионный переход в кристаллах $Li_3R_2(PO_4)_3$. Тип каркаса $[R_2P_3O_{12}]_{\infty}^{3-}$ определяет разную термодинамику и кинетику процессов разупорядочения (при нагревании) или упорядочения (при охлаждении) литиевой подрешетки соединений $Li_3R_2(PO_4)_3$ при суперионном переходе. Суперионные переходы в $Li_3R_2(PO_4)_3$ связаны с протекающими в них полиморфными превращениями и определяются скоростями этих превращений. Согласно термодинамическим данным [19], теплота суперионного перехода $\Delta H_{\gamma-\beta}^{DSC} = 3 - 4.5 \text{ kJ/mol}$ в $Li_2Sc_3(PO_4)_3$ больше в ~ 4 раза, чем в $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ($\Delta H_{\gamma-\beta}^{DSC} = 0.7 - 1.3 \text{ kJ/mol}$). Тогда рассчитанное изменение энтропии $\Delta S_{\gamma-\beta} = \Delta H_{\gamma-\beta} / T_{\gamma-\beta}$ при полиморфном γ - β -переходе

составляет $\Delta S_{\gamma-\beta} = 5.5 - 8.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ в $Li_2Sc_3(PO_4)_3$ и $\Delta S_{\gamma-\beta} = 1.3 - 2.4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ в $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. Полученный результат указывает на то, что после γ - β -перехода степень упорядочения литиевой подрешетки в β - $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ значительно выше, чем в β - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$.

Кинетика суперионного перехода типа „порядок–беспорядок“ в $Li_3R_2(PO_4)_3$ определяется, главным образом, диффузионными процессами разупорядочения литиевой подрешетки. При охлаждении скорость процесса упорядочения в Li^+ -подрешетке $Li_3R_2(PO_4)_3$, контролируемая диффузией катионов Li^+ (для завершения полного упорядочения Li^+ требуется определенное время), определяет кинетику суперионного перехода и термических эффектов. Как было показано выше, подвижность лития в γ -фазе $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ значительно больше, чем в γ -фазе $Li_3Fe_2(PO_4)_3$. Из-за быстрой диффузии ионов Li^+ в исследуемом образце $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ β -фаза не проявляется на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ вследствие наложения β - α -перехода на переход γ - β . По этой причине переход β - α не проявляется также и на термических кривых. Однако существование разных полиморфных модификаций в образцах $Li_3R_2(PO_4)_3$ в значительной степени определяется условиями их синтеза, термообработки и предыстории. Так, например, для некоторых монокристаллов $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ β -фаза была обнаружена [7] даже при 600 К в области существования γ -фазы (при $T > T_{\beta-\gamma} = 530 - 540 \text{ K}$).

Кристаллы $Li_3R_2(PO_4)_3$, термодинамически устойчивые в суперионном состоянии (γ -фаза) и диэлектрическом состоянии (α -фаза), имеют разную склонность к сохранению в метастабильном состоянии (β -фаза) при охлаждении. При охлаждении скорость суперионного перехода в двойных фосфатах $Li_3R_2(PO_4)_3$ ($R = Sc, Fe$) зависит от скорости процесса упорядочения катионов Li^+ в β -фазе. Это обуславливает разную кинетику суперионного перехода в соединениях $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ и $Li_3Sc_2(PO_4)_3$. Полученные нами результаты, а также данные работ [19–22] свидетельствуют, что суперионный переход и термические эффекты в $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ значительно более медленные и сильно „размыты“ по температуре по сравнению с аналогичными эффектами в $Li_3Sc_2(PO_4)_3$. В $Li_3Sc_2(PO_4)_3$ при охлаждении процесс упорядочения Li подрешетки происходит в области γ - β -перехода (на монокристаллах обнаружены скачки проводимости [5,19]), а в $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ — в широком интервале температур (100–150 К), захватывающем области γ - β - и β - α -переходов (на монокристаллах не обнаружены скачки проводимости [19]).

Что препятствует процессу упорядочения в литиевой подрешетке β - $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ при охлаждении? На скорость процесса упорядочения в Li -подрешетке $Li_3R_2(PO_4)_3$ ($R = Fe, Sc$) могут оказывать влияние энергетический, геометрический (размерный) и поляризационный факторы. Энергетический фактор, по-видимому, не сильно влияет, поскольку тепловая энергия катионов Li^+ в β - $Li_3R_2(PO_4)_3$ практически одинакова (все фазовые переходы происходят при примерно одинаковых

температурах). Напротив, геометрический (параметры решетки, объем элементарной ячейки, приходящийся на один ион Li^+ , размеры окна проводимости канала) и поляризационный (в первую очередь каркасных катионов) факторы кристаллической решетки $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ сильно различаются. Геометрические размеры каркаса задаются величиной ионного радиуса „каркасного“ катиона R^{3+} . Для „больших“ и низкополяризуемых катионов Sc^{3+} наблюдается скачок σ_{dc} при суперионном переходе, в то время как для „маленьких“ и высокополяризуемых катионов Fe^{3+} суперионный переход носит размытый характер. Температурная граница полного Li-упорядочения в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ соответствует γ - β -переходу, а в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ определяется β - α -переходом.

В идеальном случае полиморфные переходы при постоянном давлении должны протекать при постоянной температуре, как это наблюдается в случае суперионного перехода в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Суперионный переход в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ не является полиморфным в чистом виде, и его можно характеризовать как „размытый“ фазовый переход. Суперионные переходы могут „размываться“ по температуре из-за динамической неоднородности системы проводящих ионов Li^+ (распределение ионов Li^+ по энергиям), различия в заселенностях структурных положений ионов Li^+ в суперионной фазе. Можно предположить, что в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ имеется более широкое [по сравнению с $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$] распределение частот прыжков ионов Li^+ в суперионной фазе, что проявляется в кинетике суперионного перехода. Быстрая кинетика суперионного перехода в $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и, напротив, его медленная кинетика в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ требуют дополнительного изучения временных зависимостей проводимости.

5. Заключение

Главной причиной противоречивых данных по температурам полиморфных переходов (термический анализ) и температуре суперионного перехода (кондуктометрия) в соединениях $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ является кристаллохимическая и „энергетическая близость“ их полиморфных (α , β , γ) форм. Такое состояние структуры называют „кристаллохимически нестабильным“ [33]. К невозможности значений температур полиморфных переходов и суперионного перехода в фосфатах $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ может привести сосуществование нескольких структурных модификаций в некотором интервале температур в области полиморфных превращений (многофазных состояний) у образцов с разной термической предысторией. О неравновесном сосуществовании нескольких структурных форм в одном образце $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ свидетельствуют эксперименты по рентгеновской дифрактометрии от его различных участков [23]. Поэтому даже небольшие изменения в параметрах состояния могут повлечь за собой полиморфные превращения „кристал-

лохимически нестабильных“ $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$. Из этих параметров для них детально изучена только температура. Неустойчивость структуры требует контроля за чистотой реактивов, термическими условиями получения, разной формой объектов исследования (монокристаллы, порошки) и другими факторами.

Принципиальным является вопрос об устойчивости кристаллической структуры фосфатов γ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ (в первую очередь, она определяется стабильностью жесткого каркаса $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$), в которых ионы Li^+ находятся в разупорядоченном состоянии. Определяющую роль в стабильности каркаса $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$ играют, по-видимому, „каркасные“ катионы R^{3+} ($\text{R}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$).

Процессы структурного разупорядочения в подрешетке катионов Li^+ являются причиной появления у соединений $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Sc}$) полиморфных модификаций с суперионной проводимостью. Суперионная проводимость ($\sigma_{dc} = 0.01$ – 0.02 S/cm при 573 K) ромбических модификаций γ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Sc}$) обусловлена их общей структурной особенностью — статистическим заполнением катионами Li^+ кристаллографических позиций в 3D-сетке из пересекающихся каналов в каркасе $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$. Структурные фазовые переходы в двойных фосфатах $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$, затрагивающие Li^+ подрешетку, являются низкоэнергетичными (1–5 kJ/mol), характеризуются небольшими смещениями атомов в кристаллическом каркасе, но при этом сопровождаются большим изменением (на 2 порядка) Li^+ -ионной проводимости.

В суперионном состоянии γ - $\text{Li}_3\text{R}_2(\text{PO}_4)_3$ тип катионов R^{3+} ($\text{R} = \text{Fe}, \text{Sc}$) в стабилизирующем кристаллическом каркасе $[\text{R}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]_{\infty}^{3-}$ влияет на величину энthalпии активации Li^+ -ионного транспорта (на потенциальные барьеры для прыжков носителей заряда) и на величину Li^+ -ионной проводимости. К меньшей энthalпии активации Li^+ -ионного транспорта в γ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ приводит больший объем элементарной ячейки в γ - $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ по сравнению с γ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. К большей Li^+ -ионной проводимости γ - $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ приводит более высокая поляризующая способность катионов Fe^{3+} по сравнению с катионами Sc^{3+} .

В $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при понижении температуры происходит скачок $\sigma_{dc}(T)$, связанный с процессом упорядочения катионов Li^+ по литиевым позициям и потерей ими подвижности. Высокая степень упорядочения катионов в литиевой подрешетке достигается в точке полиморфного γ - β -перехода (быстрая кинетика суперионного перехода).

Напротив, в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при понижении температуры происходит постепенное уменьшение $\sigma_{dc}(T)$. Упорядочение катионов в литиевой подрешетке начинается при γ - β -, а заканчивается при β - α -переходе (медленная кинетика суперионного перехода). В исследуемых образцах $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ остаточная довольно высокая подвижность ионов Li^+ после γ - β -перехода препятствует их упорядочению и растягивает суперионный переход от γ - β - до β - α -полиморфного превращения.

В $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ β -фаза сохраняется в широком температурном интервале (110 К).

Наличие полиморфных переходов мешает практическому применению кристаллов $Li_3R_2(PO_4)_3$, поскольку они сопровождаются резким изменением объема, вследствие чего происходит разрушение кристалла.

Соединения $Li_3R_2(PO_4)_3$ для исследования предоставлены Олегом Константиновичем Мельниковым (Институт кристаллографии РАН), памяти которого посвящается эта работа.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] F. D'Yvoire, M. Pintard-Screpel, E. Bretey, M. de la Rochere. Solid State Ionics **9–10**, 851 (1983).
- [3] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masduelie, S. Okada, J.B. Goodenough. J. Electrochem. Soc. **144**, 1609 (1997).
- [4] J. Cabana, J. Shirakawa, M. Nakayama, M. Wakihara, C.P. Grey. J. Mater. Chem. **21**, 10012 (2001).
- [5] A.B. Выков, А.Р. Чиркин, Л.Н. Демьянец, С.Н. Доронин, Е.А. Генкина, А.К. Иванов-Шиц, И.Р. Кондратюк, В.А. Максимов, О.К. Мельников, Л.Н. Мурадян, В.И. Симонов, В.А. Тимофеева. Solid State Ionics **38**, 31 (1990).
- [6] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Е.А. Генкина, В.И. Симонов. Докл. АН СССР **288**, 634 (1986).
- [7] И.П. Кондратюк, Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян. Докл. АН СССР **292**, 1376 (1987).
- [8] И.А. Верин, Л.А. Генкина, Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, М.И. Сирота. Кристаллография **30**, 677 (1985).
- [9] Е.А. Генкина, Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов. Кристаллография **31**, 595 (1986).
- [10] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, А.Б. Быков, В.А. Тимофеева, В.И. Симонов. Кристаллография **36**, 1431 (1991).
- [11] Б.А. Максимов, Л.А. Мурадян, Е.А. Генкина, И.А. Верин. Кристаллография **31**, 592 (1986).
- [12] T. Suzuki, K. Yoshida, K. Uematsu, T. Kodama, K. Toda, Z.G. Ye, M. Ohashi. Solid State Ionics **113–115**, 89 (1998).
- [13] J.M. Winand, J. Depireux. Europhys. Lett. **8**, 447 (1989).
- [14] S.E. Sigaryov. Solid State Commun. **75**, 1005 (1990).
- [15] S.E. Sigaryov, V.G. Terziev. Phys. Rev. B **48**, 16252 (1993).
- [16] A.K. Ivanov-Schitz, A.V. Nistuk, N.G. Chaban. Solid State Ionics **139**, 153 (2001).
- [17] A.F. Orliukas, T. Salkus, A. Kezionis, A. Dindune, Z. Kanepė, J. Ronis, O. Bohnke, V. Venckute, M. Lelis. Ferroelectrics **418**, 34 (2011).
- [18] A. Orliukas, R. Vaitkus, A. Kezionis, S. Aukselis. Solid State Ionics **40–41**, 158 (1990).
- [19] А.К. Иванов-Шиц. ФТТ **39**, 83 (1997).
- [20] С.Е. Сигарев. Кристаллография **37**, 1055 (1992).
- [21] А.Б. Быков, Л.Н. Демьянец, С.Н. Доронин, А.К. Иванов-Шиц, О.К. Мельников, В.А. Тимофеева, Б.К. Севастьянов, А.П. Чиркин. Кристаллография **32**, 1515 (1987).
- [22] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбУ, СПб. (2000). 616 с.
- [23] И.Г. Гусаковская, С.И. Пирумова. Ж. неорг. хим. **39**, 1281 (1994).
- [24] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [25] А.К. Иванов-Шиц. В сб.: Электродика твердотельных систем / Под ред. М.В. Перфильева. Изд-во УрО АН СССР. Свердловск (1991). С. 70.
- [26] I.S. Lyubutin, O.K. Melnikov, S.E. Sigaryov, V.G. Terziev. Solid State Ionics **31**, 197 (1988).
- [27] A.A. Vashman, I.S. Pronin, S.E. Sigaryev. Solid State Ionics **58**, 201 (1992).
- [28] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [29] C.K. Jorgensen. Top. Curr. Chem. **56**, 1 (1975).
- [30] S.E. Sigaryov. Mater. Sci. Eng. B **13**, 113 (1992).
- [31] S.E. Sigaryov. Mater. Sci. Eng. B **13**, 121 (1992).
- [32] S.E. Sigaryov, E.A. Genkina, B.A. Maximov. Solid State Ionics **37**, 261 (1990).
- [33] Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев. Особенности кристаллохимии редкоземельных соединений. Наука, М. (1984). 230 с.