

05,10,11

Ионно-электронный перенос в твердых растворах $\text{Rb}_{2-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_4$

© Е.И. Лохно, Е.И. Бурмакин, И.В. Корзун, Г.Ш. Шехтман

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Volegova-ihte@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 июля 2011 г.)

Синтезированы твердые растворы на основе моноферрита рубидия RbFeO_2 , имеющие состав $\text{Rb}_{2-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_4$, исследованы их кристаллическая структура, а также температурные и концентрационные зависимости общей и электронной составляющей проводимости. Установлено, что введение ионов P^{5+} резко снижает электронную проводимость, преобладающую в чистом моноферрите рубидия, одновременно увеличивая ионную электропроводность. Последняя с ростом концентрации фосфора становится доминирующей. Максимальная рубидий-катионная проводимость в исследованных материалах составляет $\sim 3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ при 300°C , $\sim 3 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ при 700°C . Результаты сопоставляются с полученными ранее данными для аналогичных твердых растворов на основе моногаллата и моноалюмината рубидия.

Работа выполнена в рамках Научного конкурсного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН, грант № 10-32-НП-100.

1. Введение

Быстрый ионный транспорт крупных щелочных катионов в твердых телах исследован недостаточно. В отличие от литий- и натрий-проводящих твердых электролитов, материалов с проводимостью по катионам рубидия известно очень мало [1,2].

Одними из наиболее высокопроводящих твердых рубидиевых проводников являются синтезированные нами ранее твердые растворы на основе моноферрита рубидия $\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (или $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) [3,4]. Основу структур такого типа составляет трехмерная сеть тетраэдров $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4]$ (где $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$), в пустотах которой размещены катионы щелочных металлов, ответственные за ионную проводимость. Высокая проводимость (более 10^{-2} S/cm при 300°C) в них достигалась посредством частичного замещения катионов M^{3+} четырехзарядными катионами кремния, титана или германия. Недавно на примерах моногаллата и моноалюмината рубидия было показано, что электропроводность фаз $\text{Rb}_2\text{M}_2\text{O}_4$ может быть существенно увеличена и путем частичного замещения катионов M^{3+} пятизарядными катионами [5,6]. В настоящей работе аналогичное исследование выполнено для моноферрита рубидия, допированного фосфором.

2. Методика эксперимента

Образцы исследуемых материалов были получены твердофазным синтезом, методика которого неоднократно была описана нами ранее (см., например, [6]). Открытая пористость спеченных таблеток не превышала 10%.

Электросопротивление образцов определялось путем анализа частотной дисперсии импеданса. Измерение последнего проводилось с помощью моста переменного тока $P 5093$ в диапазоне частот 10^2 – 10^5 Hz с серебряными электродами в интервале температур 300 – 750°C . Общая

электропроводность рассчитывалась по формуле

$$\sigma = L/SR,$$

где R — сопротивление образца, L — его длина, а S — площадь поперечного сечения. Электронная проводимость определялась на постоянном токе с блокирующими платиновыми электродами при напряжении 100 – 200 mV . Ионная электропроводность находилась как разность между общей проводимостью и электронной составляющей. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился на дериватографе Q-1500D в интервале температур от комнатной до 1000°C на воздухе, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter[®] производства фирмы NETZSCH (Германия) в атмосфере аргона. В обоих случаях кривые ДТА (ДСК) снимались при нагреве, скорость которого составляла 10 deg/min .

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Rigaku Dmax-2200 в CuK_α -излучении. Полученные результаты использовались для автоматизированного поиска по базе данных JCPDS.

3. Результаты и их обсуждение

Чистый моноферрит рубидия имеет кристаллическую структуру, очень близкую структуре $\beta\text{-K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ [7], обладающей неплохими транспортными свойствами. Эта структура может быть интерпретирована как орторомбическая [7,8] или простая кубическая [3] с параметром $a = 1.625 \pm 0.020 \text{ nm}$. Основу структур такого типа составляет трехмерная сеть тетраэдров $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4]$, в пустотах которой размещены катионы щелочных металлов, ответственные за ионную проводимость.

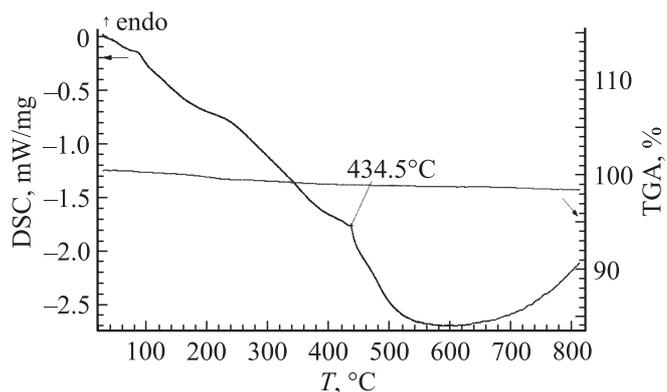


Рис. 1. Кривые ДСК и ТГА моноферрита рубидия. Endo — эндотермический процесс, стрелка рядом показывает направление этого процесса. Изменение массы на кривой ТГА 98.27%.

Сведения о фазовых переходах в моноферрите рубидия в литературе отсутствуют. При исследовании термического поведения $RbFeO_2$ на воздухе на кривой нагрева ДТА наблюдался пик, отвечающий эндотермическому тепловому эффекту при $\sim 430^\circ\text{C}$. Следует отметить, что моноферрит рубидия весьма гигроскопичен и прочно удерживает поглощенную из атмосферы влагу. На кривых термогравиметрического анализа (ТГА), полученных при дериватографическом анализе, фиксируется уменьшение массы образца вплоть до $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Таким образом, не было полной ясности, с чем связан отмеченный выше пик на кривой ДТА: с фазовым переходом или с разложением кристаллогидрата. На рис. 1 представлены кривые ДСК и ТГА, полученные при исследовании образца $Rb_2Fe_2O_4$ на термоанализаторе в атмосфере сухого аргона. Как видно, масса пробы в процессе нагрева практически не меняется, а на кривой ДСК четко виден эндотермический тепловой эффект при $\sim 435^\circ\text{C}$. Таким образом, есть все основания полагать, что моноферрит рубидия при указанной температуре претерпевает структурный фазовый переход. При повторной съемке пик воспроизводится при той же температуре, следовательно, фазовый переход является обратимым. Судя по небольшой величине теплового эффекта и очень незначительным изменениям на дифрактограмме, можно полагать, что этот переход не носит реконструктивного характера (не затрагивает жесткий каркас структуры) и сводится к перераспределению ионов Rb^+ по позициям в катионной подрешетке. Небольшой эндотермический эффект на кривой ДСК при $\sim 100^\circ\text{C}$ связан, по-видимому, с удалением воды, поглощенной образцом в ходе подготовительных операций.

Введение добавок ионов P^{5+} приводит к образованию твердых растворов, имеющих структуру, очень близкую структуре высокотемпературной γ -модификации моноалюмината калия [7,9] (или моноферрита калия: эти фазы изоструктурны). Структура $\gamma\text{-K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ близка к структуре β -модификации, но в отличие от последней принадлежит к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (гра-

нецентрированный куб), характеризуется разупорядочением калиевой подрешетки [9] и является базисной для целого ряда высокопроводящих твердых катионных электролитов [1]. Однофазная область твердых растворов со структурой типа $\gamma\text{-K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ сохраняется до $x = 0.15$. При больших значениях x на рентгенограммах появляются линии второй фазы, интенсивность которых растет с увеличением содержания фосфора. Дифрактограммы $Rb_2Fe_2O_4$ и одного из исследованных составов приведены на рис. 2. Тепловых эффектов на кривых ДТА для фосфорсодержащих твердых растворов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в них фазовых переходов.

В отсутствие модифицирующих добавок моноферрит рубидия является смешанным электронно-ионным проводником с преобладанием электронной составляющей. Электронная проводимость с подобных фаз связана с неизбежным присутствием в них наряду с Fe^{3+} некоторого количества ионов Fe^{2+} (возможно и Fe^{4+}) и осуществляется по полярному механизму за счет переходов $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$. При введении добавок фосфора общая электропроводность снижается, как это видно из рис. 3. Такое поведение связано с резким снижением электронной составляющей, обусловленным как сниже-

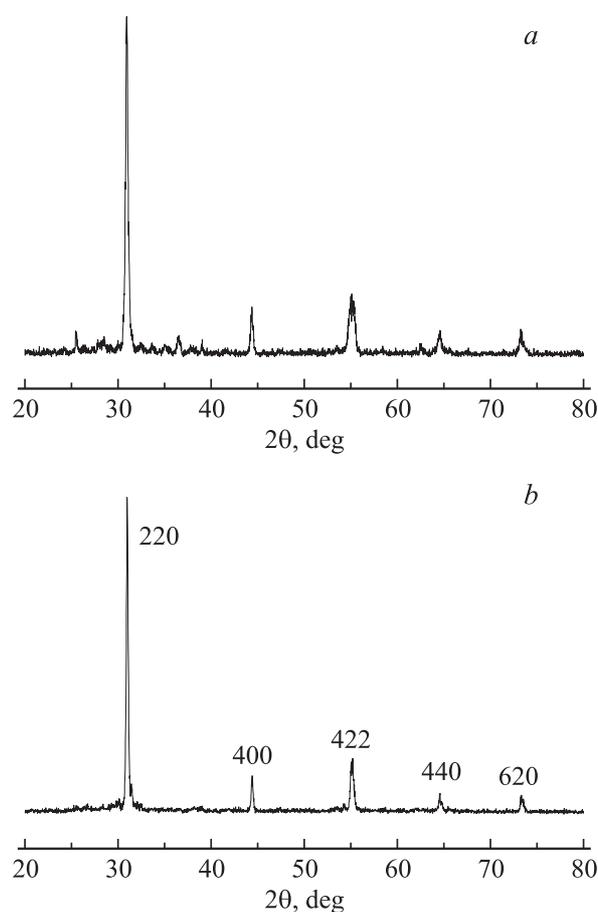


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы $Rb_{2-2x}Fe_{2-x}P_xO_4$: a — 0, b — 0.1.

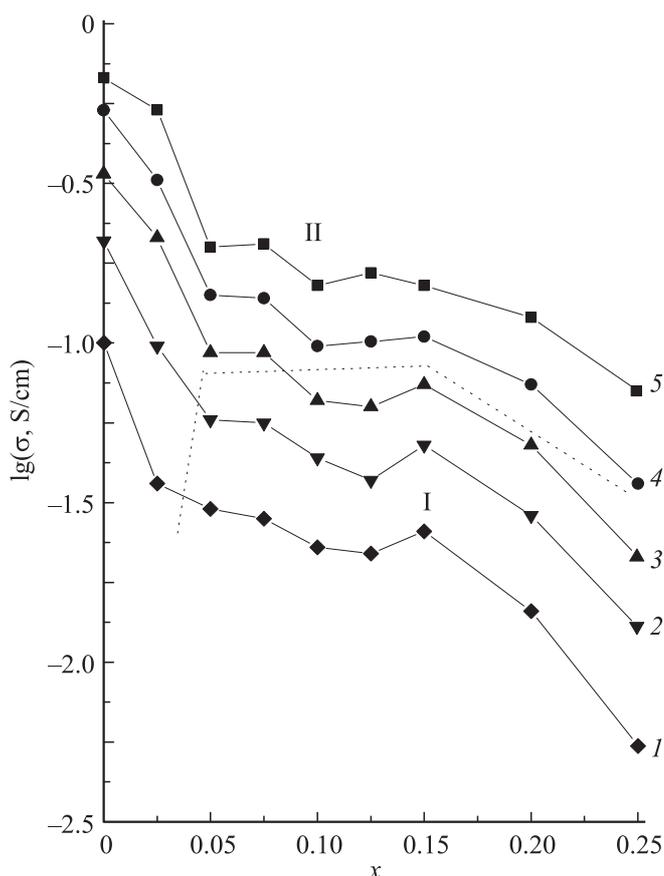
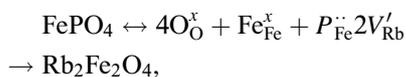


Рис. 3. Изотермы общей электропроводности образцов системы $\text{Rb}_{2-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_4$. T , °C: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700. Пунктирная линия — ориентировочная граница электролитической области. Внутри области I $\sigma_{\text{ion}} > 90\%\sigma_{\text{tot}}$, в области II $\sigma_{\text{ion}} < 90\%\sigma_{\text{tot}}$.

нием концентрации железа в жесткой решетке, так и затруднениями электронных переходов при встраивании на позиции железа катионов фосфора (второй фактор, по всей видимости, играет главную роль). Ионная составляющая проводимости при этом возрастает (рис. 4) вследствие образования вакансий в рубидиевой подрешетке согласно квазихимической реакции



где O_{O}^x , Fe_{Fe}^x — атомы кислорода и железа в собственных позициях (x — нейтральный эффективный заряд), $\text{P}_{\text{Fe}}^{2+}$ — атом фосфора в позиции железа с зарядом +2 ($\cdot\cdot$ — положительный эффективный заряд, количество надстрочных индексов соответствует величине заряда), V'_{Rb} — отрицательно заряженная вакансия в подрешетке рубидия.

Максимум ионной проводимости достигается при $x = 0.025$, далее она постепенно снижается в пределах однофазной области, причиной чего может быть образование комплексов (кластеров), неизбежное при

наличии в решетке заряженных дефектов, особенно в фазах сложного состава, подобных исследованным. Образование подобных ассоциатов может приводить как к снижению концентрации реально принимающих участие в электропереносе ионов, так и к уменьшению их подвижности. Энергия активации электронной проводимости существенно выше, чем ионной, поэтому доля рубидий-катионной составляющей в общей электропроводности с понижением температуры возрастет. На рис. 3 пунктирной линией показаны ориентировочные границы электролитической области, внутри которой ионная проводимость составляет более 90% от общей.

Температурные зависимости ионной проводимости (рис. 5) линейны в аррениусовских координатах, что подтверждает отсутствие фазовых переходов в данном интервале температур.

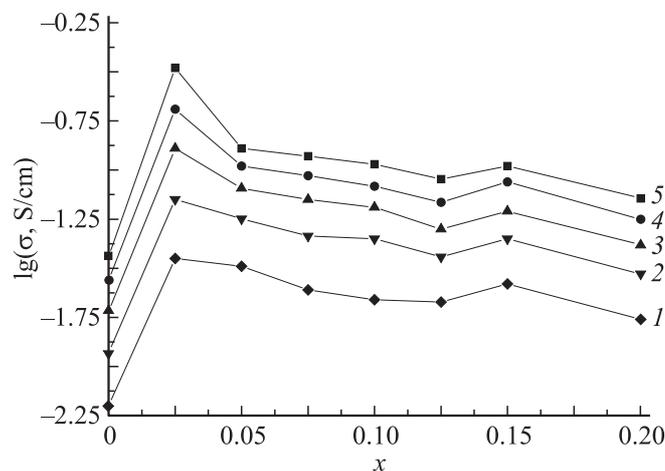


Рис. 4. Изотермы ионной проводимости образцов системы $\text{Rb}_{2-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_4$. T , °C: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700.

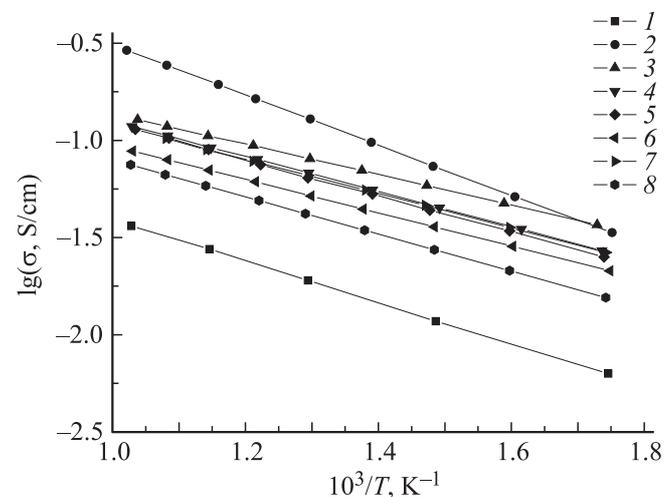


Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости образцов $\text{Rb}_{2-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_4$. x : 1 — 0; 2 — 0.025; 3 — 0.05; 4 — 0.075; 5 — 0.10; 6 — 0.125; 7 — 0.15; 8 — 0.20.

4. Заключение

Полученные для оптимальных составов значения ионной проводимости ($3.6 \cdot 10^{-2}$ S/cm при 300°C , $3.3 \cdot 10^{-1}$ S/cm при 700°C) очень высоки для столь крупного катиона, как Rb^+ и являются одними из лучших среди известных к настоящему времени поликристаллических рубидиевых проводников. Ниже $\sim 400^\circ\text{C}$ синтезированные твердые растворы являются практически чисто рубидий-катионными проводниками. При температурах от 600°C и выше ионная и электронная составляющие имеют соизмеримые значения, и исследованные материалы могут представлять интерес как мембраны с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью.

В целом проведенные нами исследования подтверждают уникальные свойства фаз типа $A_2M_2^{III}O_4$ ($A = K, Rb, Cs$) [1,2] в отношении синтеза на их основе материалов с высокой проводимостью по крупным щелочным катионам.

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] Е.И. Бурмакин, В.В. Смольников, Г.Ш. Шехтман, Е.С. Королькова. Электрохимия **28**, 947 (1992).
- [4] В.В. Смольников, Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **32**, 891 (1996).
- [5] Г.Ш. Шехтман, Е.И. Волегова, Е.И. Бурмакин. Материалы VII Междунар. конф. „Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики“. Изд-во Саратовского государственного университета (2008). С. 244.
- [6] Г.Ш. Шехтман, Е.И. Волегова, Е.И. Бурмакин. Электрохимия **45**, 495 (2009).
- [7] Е.И. Бурмакин, В.И. Воронин, Л.З. Ахтямова, И.Ф. Бергер, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **40**, 707 (2004).
- [8] J. Nuss, N.Z. Ali, N. Jansen. Acta Cryst. B **63**, 719 (2007).
- [9] Е.И. Бурмакин, В.И. Воронин, Л.З. Ахтямова, И.Ф. Бергер, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **41**, 878 (2005).