

Калий-катионная проводимость в твердых растворах $K_{3-2x}Pb_xPO_4$

© 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 26 декабря 2013 г.)

Синтезированы и исследованы новые материалы с высокой проводимостью по катионам калия в системе $K_{3-2x}Pb_xPO_4$. Введение катионов Pb^{2+} приводит к существенному возрастанию электропроводности K_3PO_4 за счет образования калиевых вакансий и стабилизации высокотемпературной кубической модификации ортофосфата. Максимальная проводимость при низких температурах наблюдается в области составов с $x = 0.15-0.20$ и составляет от $\sim 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ при $400^\circ C$ до $\sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ при $700^\circ C$. Обсуждаются факторы, влияющие на транспортные свойства исследованных материалов.

1. Введение

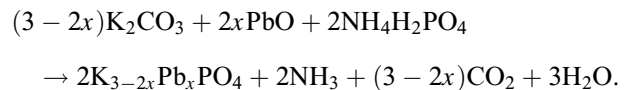
Твердые электролиты с проводимостью по катионам калия представляют интерес для использования в различных системах преобразования энергии и информации [1,2]. Однако в отличие от литиевых и натриевых твердых электролитов о калиевых проводниках с высокой ионной проводимостью известно немного [1,3], поэтому задача поиска новых калиевых супериоников остается актуальной.

Ранее нами была установлена довольно высокая проводимость ортофосфата калия K_3PO_4 , составляющая $\sim 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ при $450^\circ C$ [4], и показано, что она может быть увеличена путем замещения катионов калия или фосфора катионами большего заряда [5–7], приводящего к образованию вакансий в калиевой подрешетке. Так, весьма высокая проводимость ($\sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ при $700^\circ C$) была получена в системах $K_{3-2x}M_x^{II}PO_4$, где в качестве гетеровалентных добавок использовались двухзарядные катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} [5]. В продолжение этой работы нами проведены исследования твердых растворов на основе ортофосфата калия с добавками катионов Pb^{2+} в системе $K_{3-2x}Pb_xPO_4$, результаты которых излагаются далее.

2. Методика эксперимента

Исходными веществами при синтезе исследуемых материалов служили K_2CO_3 (хч), PbO (чда) и $NH_4H_2PO_4$ (чда). Карбонат калия и оксид свинца предварительно сушились при $300^\circ C$. Требуемые количества исходных компонентов взвешивались на аналитических весах FX-40CJ с точностью $\pm 0.0001 g$, смешивались путем совместного перетирания в яшмовой ступке и выдерживались при $300^\circ C$ до прекращения выделения аммиака (4–6 h). Затем реакционные смеси гомогенизировались и спекались при $900^\circ C$ в течение 6–8 h для удаления летучих продуктов взаимодействия. Изменение массы реакционных смесей после этого практически соответ-

ствовало рассчитанному по реакции



Затем полученные вещества вновь перетирались и спекались при $1000-1100^\circ C$ в течение 10–12 h для завершения фазообразования. Спеченные массы измельчались, и из порошка в стальной пресс-форме при давлении $\sim 300 MPa$ прессовались образцы в виде брусков размером $\sim 4 \times 4 \times 30 mm$, которые затем спекались при $1100-1200^\circ C$ в засыпке из порошка того же состава (для предотвращения потерь оксидных соединений калия вследствие летучести последних при высоких температурах). Открытая пористость спеченных образцов, определенная по намоканию в керосине, не превышала 5%.

Один из образцов, прошедших все стадии термобработки, измельчался, и полученный порошок использовался для термического анализа (дериватограф Q 1500D) и рентгенофазового анализа. Последний проводился с помощью установки RIGAKU Dmax-2200 в интервале углов $10-70^\circ$ на CuK_α -излучении. Полученные результаты использовались для автоматизированного поиска по базе данных PDF-2.

Спеченным образцам придавали правильную геометрическую форму и на противоположные торцы термомеханическим методом из серебряносодержащей пасты наносили серебряные электроды. Электросопротивление и емкость образцов измерялись с помощью моста переменного тока Р 5083 при температурах $300-750^\circ C$ в интервале частот $10^2-10^5 Hz$. Сопротивление образцов определялось путем анализа годографов импеданса в комплексной плоскости. Полученные значения использовались для расчета общей электропроводности. Электронная проводимость, измеренная на постоянном токе с блокирующими золотыми электродами, во всех случаях не превышала долей процента от общей электропроводности.

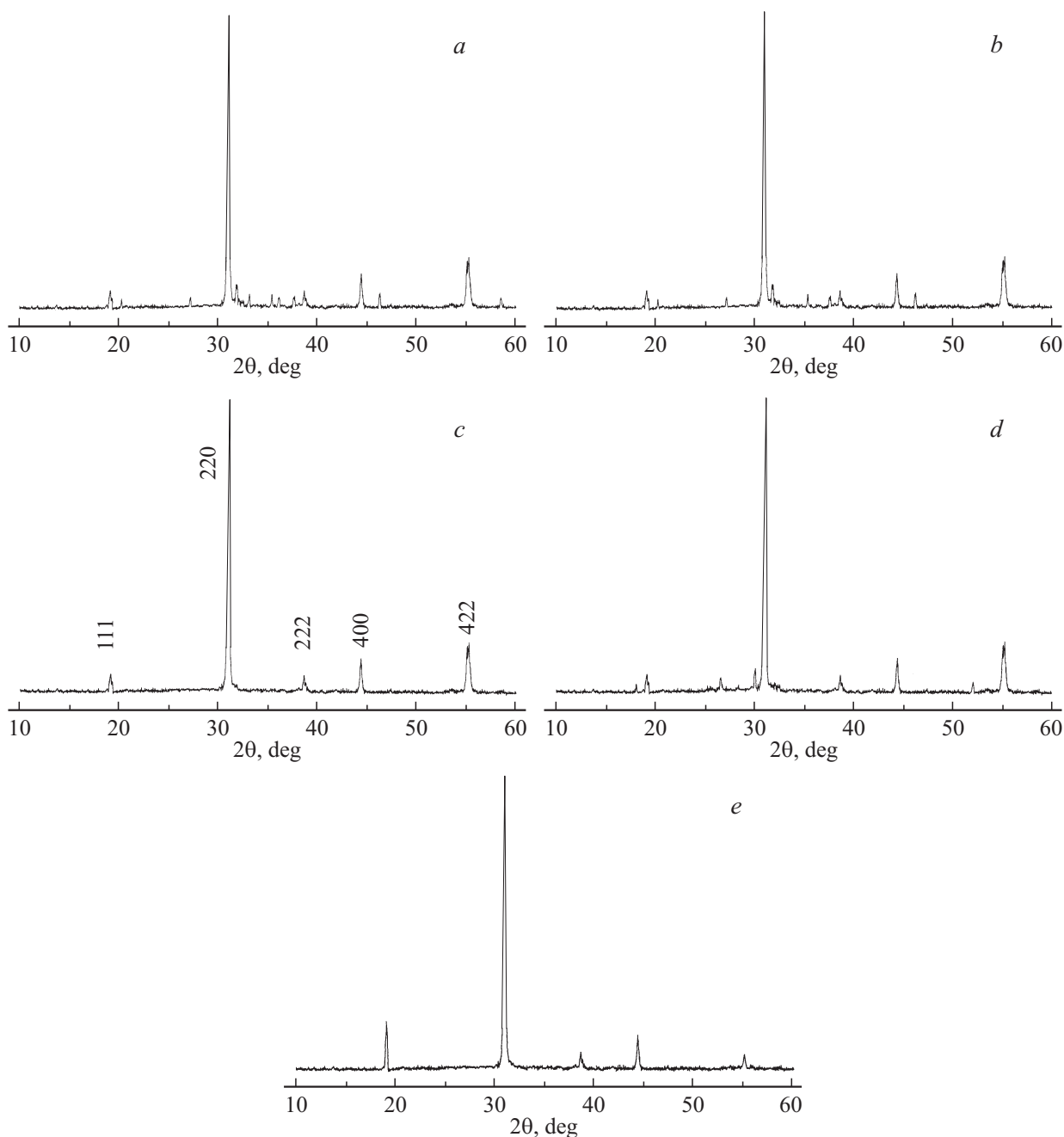


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $K_{3-2x}Pb_xPO_4$. $x = 0$ (a), 0.025 (b), 0.10 (c), 0.30 при 25°C (d) и 0.30 при 630°C (e).

3. Результаты и их обсуждение

Ортофосфат калия существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной орторомбической (γ) и высокотемпературной кубической (β) с температурой фазового перехода $540 \pm 10^\circ\text{C}$ [4,8–10]. Как было показано ранее [5–7], введение гетеровалентных добавок, приводящих к образованию калиевых вакансий, в большинстве случаев сопровождается стабилизацией высокотемпературной β -формы.

Аналогичная картина наблюдается в системе, исследованной в настоящей работе: начиная с $x = 0.10$ на

дифрактограммах фиксируется только фаза со структурой β - K_3PO_4 (рис. 1). На температурных зависимостях проводимости (рис. 2) при этом исчезает перелом вблизи 500°C , отвечающий $\gamma \leftrightarrow \beta$ -переходу. Однофазная область β -твердых растворов довольно широкая и при комнатной температуре доходит до $x \approx 0.20$, а при высоких температурах становится еще шире за счет увеличения растворимости добавки (рис. 1, d, e).

Как видно из рис. 3, электропроводность ортофосфата калия резко возрастает при введении добавок Pb^{2+} , что в первую очередь обусловлено образованием калиевых вакансий по схеме $2K^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + V_K$. В низкотемпера-

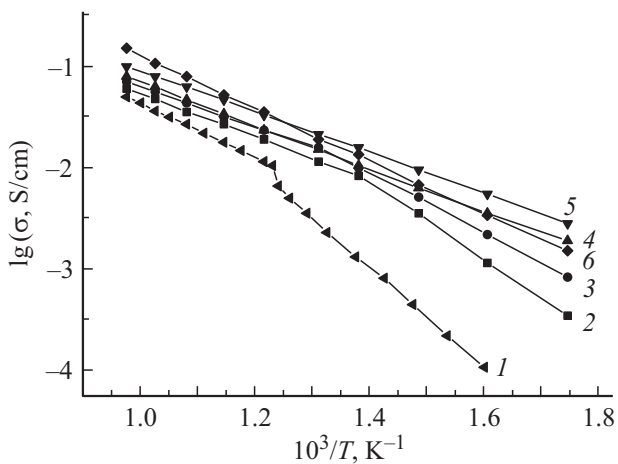


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности образцов системы $K_{3-2x}Pb_xPO_4$. x : 1 — 0, 2 — 0.025, 3 — 0.05, 4 — 0.10, 5 — 0.15, 6 — 0.25.

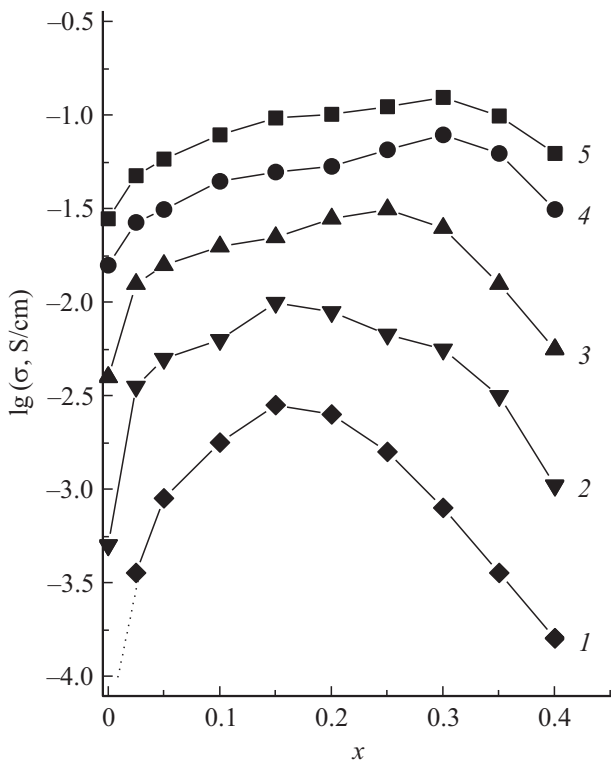


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности образцов системы $K_{3-2x}Pb_xPO_4$. T , °C: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700.

турной области играет роль и стабилизация кубической структуры β - K_3PO_4 , обладающей лучшими транспортными свойствами, чем низкотемпературная орторомбическая γ -форма. Максимальная электропроводность при низких температурах отвечает области составов с $x \approx 0.15-0.20$ и составляет $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ при $400^\circ C$; с повышением температуры максимум проводимости смещается к $x \approx 0.3$ ($\sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ при $700^\circ C$). Такие

значения электропроводности являются весьма высокими для столь крупного катиона, как K^+ .

Структурная формула высокотемпературной модификации ортофосфата калия может быть записана [8,9] в виде $K'[K_2''PO_4]$, где элементы в скобках составляют каркас структуры типа антифлюорита, а за перенос тока в основном отвечают ионы K' , относительно слабо связанные с ионами кислорода. Образование дополнительных вакансий в этих позициях может являться основным фактором, определяющим рост проводимости K_3PO_4 при введении ионов Pb^{2+} . В низкотемпературной области рост проводимости продолжается вплоть до границ однофазной области, при обычных температурах доходящей, как отмечалось выше, до $x \approx 0.20$. Смещение максимума с ростом температуры связано, скорее всего, с повышением растворимости добавки.

Принципиальной особенностью системы $K_{3-2x}Pb_xPO_4$ является поведение энергии активации электропроводности (рис. 4). В ранее исследованных системах $K_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Ca, Sr, Ba$) [5] энергия активации (E_a) при введении добавок, генерирующих катионные вакансии, снижалась (это характерно и для большинства других твердых электролитов [1,3]). В рассматриваемой же системе участка снижения E_a не наблюдается; напротив, фиксируется ее закономерный рост с увеличением концентрации добавки.

Для объяснения причин этого явления следует обратиться к возможным особенностям структуры высокотемпературной формы K_3PO_4 . Для ряда подобных фаз, основанных на изолированных тетраэдрах $[ZO_4]$, давно известно явление ориентационного разупорядочения этих тетраэдров при высоких температурах, фактически проявляющееся в их вращении [1]. Наиболее известным примером является Li_2SO_4 , детально исследованный Лунденом [11,12]. Им было показано, что вращение тетраэдров $[SO_4]$ увеличивает подвижность ионов лития по механизму „зубчатого колеса“ („paddle-wheel“), проталкивая их при вращении на соседние позиции, снижая

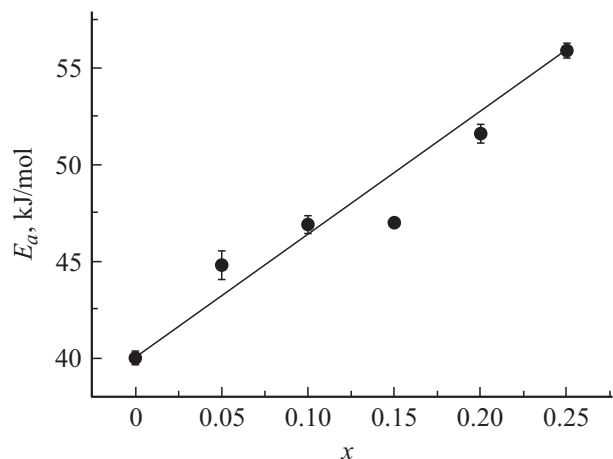


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии активации электропроводности в системе $K_{3-2x}Pb_xPO_4$.

тем самым энергетический барьер переноса. Обычный перескоковый механизм проводимости при этом также сохраняется, так что механизм „paddle-wheel“ является не единственным, а дополнительным механизмом, ускоряющим суммарный ионный перенос и снижающим его энергию активации.

Позднее нами [13,14] методом высокотемпературной нейтронографии было показано наличие аналогичного ориентационного разупорядочения в высокотемпературной модификации ортофосфата цезия Cs_3PO_4 , являющегося структурным аналогом K_3PO_4 . Есть все основания полагать, что подобный механизм имеет место как в самом ортофосфате калия, так и в твердых растворах на его основе. Тогда в случае твердых растворов $K_{3-2x}M_x^{II}PO_4$ тетраэдры $[PO_4]$ при вращении должны проталкивать на соседние позиции не только катионы K^+ , но и катионы M^{2+} (доля последних в ионном переносе составляет $\sim 10\%$ [15]). Скорость вращения тетраэдров при этом должна зависеть от массы катионов M , что и наблюдается на практике: в работе [5] наиболее высокая энергия активации наблюдается при введении в K_3PO_4 катиона Ba^{2+} , самого тяжелого из исследованных. Так, для состава $K_{2.8}Sr_{0.1}PO_4$ энергия активации составляет ~ 32 кДж/моль, а для аналогичного состава с барием ~ 37 кДж/моль (атомные массы 88 и 137 соответственно). Свинец является самым тяжелым в этом ряду (атомная масса 207), в соответствии с чем энергия активации для состава $K_{2.8}Pb_{0.1}PO_4$ равна ~ 47 кДж/моль.

В результате в системе $K_{3-2x}Pb_xPO_4$ отрицательное влияние введения тяжелых ионов Pb^{2+} на подвижность носителей тока превалирует над положительным влиянием увеличения количества вакантных позиций, и на концентрационной зависимости E_a (рис. 4) отсутствует начальный участок снижения при малых значениях x .

Отметим, что подтверждением наличия механизма „зубчатого колеса“ в ионных проводниках на основе ортофосфата калия служат данные работы [6], в которой были исследованы системы $K_{3-x}P_{1-x}R_x^{VI}O_4$ ($R = S, Cr, Mo, W$). В этих системах наблюдалось закономерное возрастание энергии активации ионного переноса в ряду $S \rightarrow W$, т.е. по мере увеличения атомной массы катиона R^{6+} .

4. Заключение

Проведенные исследования ионного транспорта в калийпроводящих твердых растворах $K_{3-2x}Pb_xPO_4$ в совокупности с ранее полученными данными по подобным системам позволяют полагать, что на калиевую проводимость в материалах со структурой β - K_3PO_4 наряду с обычным перескоковым механизмом существенное влияние оказывает механизм „зубчатого колеса“ („paddle-wheel“), появляющийся за счет ориентационного разупорядочения фосфор-кислородных тетраэдров.

Изученные материалы имеют высокую калий-катионную проводимость, составляющую в оптимальной области составов от $\sim 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ при $400^\circ C$ до $\sim 10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ при $700^\circ C$.

Список литературы

- [1] Е.И. Бурмакин. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. Наука, М. (1992). 264 с.
- [2] Е.И. Бурмакин, Г.В. Нечаев, С.В. Плаксин. Электрохим. энергетика **11**, 26 (2011).
- [3] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во СПбГУ, СПб. (2000). 616 с.
- [4] Д.Н. Мосин, Е.А. Маркс, Е.И. Бурмакин, Н.Г. Молчанова, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **37**, 1005 (2001).
- [5] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **40**, 221 (2004).
- [6] Е.И. Бурмакин, Д.Н. Мосин, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **37**, 1392 (2001).
- [7] Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман. Электрохимия **40**, 942 (2004).
- [8] R. Hoppe, H.M. Seifert. Z. Naturforsch. **28B**, 507 (1973).
- [9] W. Jungowska, T. Znameirowska. J. Solid State Chem. **95**, 265 (1991).
- [10] В.И. Воронин, Ю.С. Поносов, И.Ф. Бергер, Н.В. Проскурнина, В.Г. Зубков, А.П. Тютюник, С.П. Бушмелева, А.М. Балагуров, Д.В. Шептяков, Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман, Э.Г. Вовкотруб. Неорганические материалы **42**, 1001 (2006).
- [11] A. Lunden. Materials for Solid State Batteries. World Sci. Publ., Singapore (1986). P. 149.
- [12] A. Lunden. Solid State Commun. **65**, 1237 (1988).
- [13] L.Z. Akhtyamova, V.I. Voronin, G.Sh. Shekhtman, E.I. Burmakin, S.S. Stroev. Mater. of XII Int. Conf. on Selected Problems of Modern Physics. Dubna (2003). P. 47.
- [14] V.I. Voronin, N.V. Proskurnina, G.Sh. Shekhtman, E.I. Burmakin, S.S. Stroev. IX European Powder Diffraction Conf. „Materials structure in chemistry, biology, physics and technology“ EPDIC-IX. Abstracts. Prague (2004). P. 192.
- [15] С.С. Строев. Твердые электролиты на основе ортофосфата цезия. Автореф. канд. дис. Екатеринбург, 2006. 25 с.