

УДК 544.6.018

ТВЁРДЫЕ КАЛИЙПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В СИСТЕМАХ $K_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Mg, Zn$)

Е. И. Бурмакин, Г. Ш. Шехтман, Б. Д. Антонов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Россия

E-mail: burmakin@ihte.uran.ru
Поступила в редакцию 04.03.13 г.

Синтезированы и исследованы новые калийпроводящие твёрдые электролиты в системах $K_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Mg, Zn$). Введение катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} приводит к резкому возрастанию электропроводности K_3PO_4 за счет образования вакансий в калиевой подрешетке и стабилизации высокотемпературной кубической модификации ортофосфата. Максимальная проводимость наблюдается в области $x \approx 0.15-0.25$ и составляет $(6-8) \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 400°C , более $10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C . Обсуждаются факторы, влияющие на транспортные свойства исследованных электролитов.

Ключевые слова: твердые электролиты, калий-катионная проводимость, ортофосфат калия, добавка Mg^{2+} (Zn^{2+}).

New potassium solid electrolytes in the systems $K_{3-2x}M_xPO_4$ ($M = Mg, Zn$) were synthesized and studied. The introduction of Mg^{2+} and Zn^{2+} cations leads to sharp increasing of K_3PO_4 conductivity due to potassium vacancies formation and stabilization of high temperature cubic modification of orthophosphate. Maximum conductivity is observed at $x \approx 0.15-0.25$ and is equal to $(6-8) \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 400°C , higher than $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700°C . The factors influencing on the transport properties of investigated electrolytes are discussed.

Key words: solid electrolytes, potassium cationic conductivity, potassium orthophosphate, dopant Mg^{2+} (Zn^{2+}).

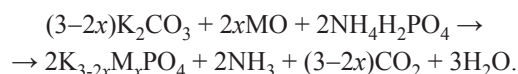
ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые 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, твердых калийпроводящих проводников известно относительно немного [1, 3], поэтому задача поиска новых калиевых супериоников остается актуальной.

Ранее нами была установлена довольно высокая ионная проводимость ортофосфата калия K_3PO_4 [4] и показано, что она может быть увеличена путем замещения катионов калия или фосфора катионами большего заряда [5, 6], приводящего к образованию вакансий в калиевой подрешетке. В частности, весьма высокая проводимость ($\sim 0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C) была получена в системах $K_{3-2x}M^II_xPO_4$, где в качестве гетеровалентных добавок использовались катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} [5]. В продолжение этой работы нами проведены исследования аналогичных систем на основе K_3PO_4 с добавками катионов магния и цинка, результаты которых излагаются в настоящей статье.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами при синтезе исследуемых материалов служили K_2CO_3 («х.ч.»), $NH_4H_2PO_4$ («ч.д.а.») и MgO («ч.д.а.») или ZnO («х.ч.»). Карбонат калия предварительно сушили при 300°C , а оксиды магния и цинка прокаливали при 1000°C . Требуемые количества исходных компонентов взвешивали на аналитических весах FX-40CJ с точностью $\pm 0.0001 \text{ г}$, смешивали путём совместного перетирания в фарфоровой ступке и спекали в алундовых тиглях при 300°C в течение 4–6 ч. Затем реакционные смеси гомогенизировали и спекали при 900°C в течение 6–8 ч. Изменение массы смесей после этого практически соответствовало рассчитанному по реакции:



Затем полученные вещества вновь перетирали и спекали при $1000-1100^\circ\text{C}$ в течение 10–12 ч. Спечённые массы измельчали и из порошка прессовали образцы, которые затем спекали при $1100-1200^\circ\text{C}$ в засыпке из порошка того же состава

для предотвращения потерь оксидных соединений калия вследствие летучести последних при высоких температурах. Открытая пористость спечённых образцов, определённая по намоканию в керосине, не превышала 5%. Один из образцов, прошедших все стадии термообработки, измельчали, и полученный порошок использовали для термического анализа (дериватограф Q 1500D) и рентгенофазового анализа. Последний проводили с помощью установки RIGAKU Dmax-2200 в интервале углов 15–70 град. При угловой скорости сканирования 1 град/мин. в медном K_α -излучении ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Полученные результаты использовались для автоматизированного поиска по базе данных PDF-2.

Спечённым образцам придавали правильную геометрическую форму и на противоположные торцы наносили термохимическим методом серебряные электроды. Электросопротивление и ёмкость образцов измеряли с помощью моста переменного тока Р 5083 в интервале частот 10^2 – 10^5 Гц и строили годографы в координатах реактивная–активная составляющие импеданса. В исследованном интервале температур (300–750°C) годографы представляют собой практически одну низкочастотную ветвь, обусловленную дисперсией электродного импеданса. Электросопротивление образцов за вычетом активной составляющей импеданса электродов определяли экстраполяцией низкочастотной ветви годографа импеданса на ось активных сопротивлений, полученные значения использовали для расчёта общей электропроводности исследуемых материалов. Электронная составляющая проводимости измерялась на постоянном токе (20–50 мА) с блокирующими золотыми электродами и во всех случаях не превышала долей процента общей электропроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ортофосфат калия существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной орторомбической (γ) и высокотемпературной кубической (β) [7–9] с температурой фазового перехода $540 \pm 10^\circ\text{C}$. Как было показано ранее [5, 6], введе-

ние добавок, приводящих к образованию катионных вакансий, в большинстве случаев приводит к стабилизации высокотемпературной β -формы.

Такая же картина наблюдается и в исследованных системах с добавками Mg^{2+} и Zn^{2+} : в составах, начиная с $x = 0.15$, фиксируется присутствие только твердых растворов со структурой $\beta\text{-K}_3\text{PO}_4$. Стабилизация β -модификации подтверждается и результатами термического анализа: на кривых ДТА исчезает тепловой эффект, отвечающий $\gamma \leftrightarrow \beta$ переходу (рис. 1). В обеих системах однофазные области β -твёрдых растворов очень широки: при комнатной температуре они доходят до $x \approx 0.35$ – 0.40 , а при высоких температурах могут быть еще шире за счёт увеличения растворимости добавок.

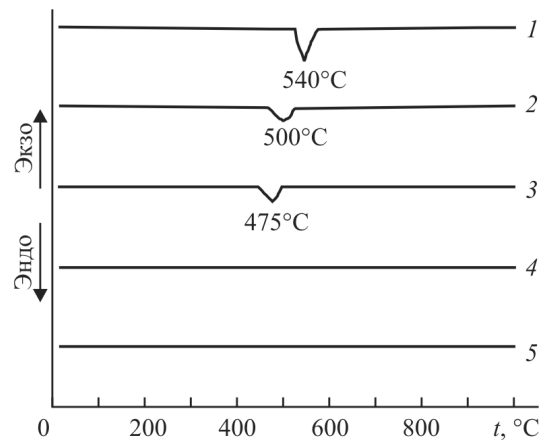


Рис. 1. Кривые ДТА твёрдых электролитов системы $\text{K}_{3-2x}\text{Zn}_x\text{PO}_4$, $x = 0$ (1); 0.025 (2); 0.05 (3); 0.15 (4); 0.40 (5)

Как видно из рис. 2, электропроводность ортофосфата калия резко возрастает при введении добавок магния и цинка, что в первую очередь обусловлено образованием калиевых вакансий по схеме $2\text{K}^+ \leftrightarrow \text{M}^{2+} + \text{V}'_{\text{K}}$. При низких температурах играет роль и стабилизация кубической структуры $\beta\text{-K}_3\text{PO}_4$, которая обладает лучшими транспортными свойствами, чем низкотемпературная γ -форма. Максимальная электропроводность отвечает области составов с $x \approx 0.15$ – 0.25 и имеет значения $(6\text{--}8) \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 400°C , более $10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C . Эти значения позволяют отнести твёрдые электролиты $\text{K}_{3-2x}\text{Mg}(\text{Zn})_x\text{PO}_4$ к числу лучших поликристаллических калиевых проводников, известных в настоящее время.

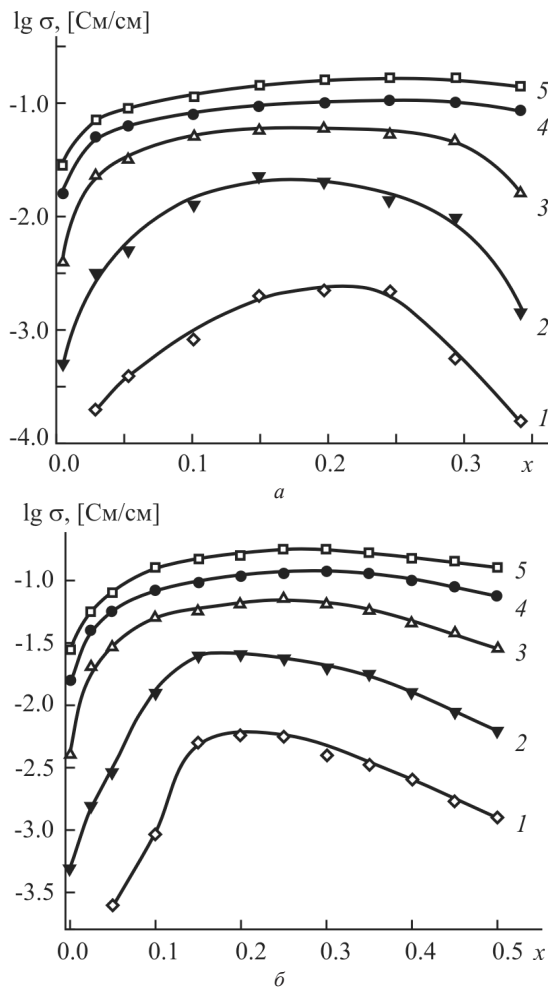


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности твёрдых электролитов $K_{3-2x}M_xPO_4$. $M = Mg$ (а), Zn (б); 1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700°C

Температурные зависимости проводимости для ряда составов цинкосодержащих электролитов приведены на рис. 3, такой же характер этих зависимостей наблюдается и в системе с магнием. Как видно из рисунка, составы с малым содержанием M^{2+} , содержащие твёрдый раствор со структурой γ - K_3PO_4 , показывают заметное возрастание проводимости вблизи 500°C, связанное с $\gamma \rightarrow \beta$ переходом. При более высоких содержаниях добавки характер зависимостей $\lg \sigma - 1/T$ меняется, и они содержат два линейных участка (низко- и высокотемпературный), разделённые переходной областью с переменной энергией активации. Такое же поведение наблюдалось в других системах на основе ортофосфата калия [5, 6], и в принципе довольно часто встречается в твёрдых электролитах [1]. Обычно наличие переходной области на температурных зависимостях проводимости объясняется постепенным разупорядочением

подвижных ионов по доступным для них позициям в кристаллической решетке с ростом температуры, что, по всей видимости, имеет место и в нашем случае.

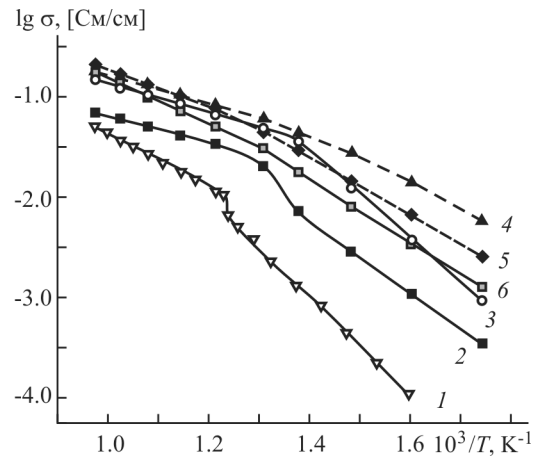


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов $K_{3-2x}Zn_xPO_4$. $x = 0$ (1); 0.025 (2); 0.10 (3); 0.20 (4); 0.40 (5); 0.5 (6)

Структурная формула высокотемпературной β -модификации K_3PO_4 может быть записана в виде $K[K_2PO_4]$, где элементы в скобках составляют каркас структуры типа антифлюорита, а перенос тока осуществляет оставшаяся 1/3 катионов K^+ , располагающаяся в междоузлиях этого каркаса. Образование дополнительных вакансий в этих позициях и определяет рост проводимости ортофосфата калия при введении катионов магния и цинка. Однако этот рост в низкотемпературной области продолжается лишь до $x \approx 0.20-0.25$, далее электропроводность в пределах однофазной области начинает снижаться [10].

Причинами снижения электропроводности могут быть два фактора: 1) неблагоприятные изменения размеров каналов миграции, поскольку размеры катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} значительно меньше размера замещаемого ими катиона калия (ионные радиусы 0.086; 0.088 и 0.152 нм соответственно [11]) и 2) снижение подвижности носителей тока вследствие процессов комплексообразования [12, 13], неизбежных при столь высоких концентрациях допантов. Поведение энергии активации проводимости (рис. 4), которая после обычного первоначального снижения начинает закономерно возрастать в пределах однофазных областей, в принципе согласуется с этими факторами.

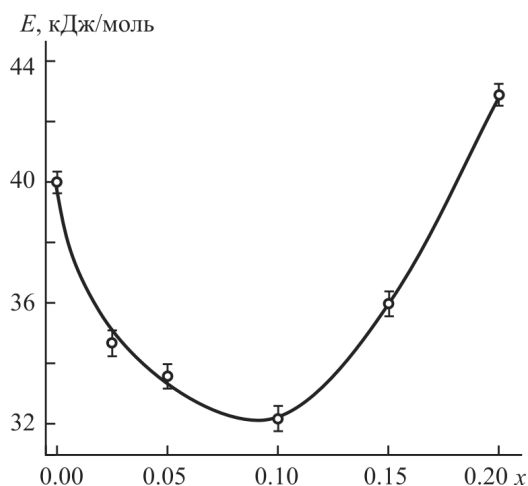


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии активации проводимости (высокотемпературная область) твердых электролитов $K_{3-2x}Mg_xPO_4$

Разумеется, оба эти фактора могут оказывать одновременное и сопоставимое влияние на свойства твердых электролитов. Однако анализ всей совокупности полученных данных позволяет заключить, что более важную роль в нашем случае играют процессы комплексообразования. Об этом, в частности, говорит тот факт (см. рис. 2), что с повышением температуры снижение электропроводности начинается при более высоких значениях « x ». Известно [12, 13], что процесс комплексообразования носит обратимый характер, и с повышением температуры на доминирующие в низкотемпературной области процессы ассоциации начинают накладываться процессы диссоциации комплексов, ведущие к уменьшению их концентрации. В результате эффективная концентрация комплексов возрастает медленнее, а при достаточно высоких температурах этот рост может сменяться снижением. Такие процессы и могут приводить к смещению максимума концентрационных зависимостей электропроводности, объяснить которое, принимая во внимание только размерный фактор, не представляется возможным.

Комплексы, образующиеся в твердых электролитах, могут иметь самый различный состав: от простейших ассоциатов типа [примесный ион – вакансия] до гораздо более сложных, включающих как вакансии, так и несколько типов атомов решетки в различных соотношениях. При этом возможно одновременное присутствие нескольких типов дефектных ассоциатов (комплексов, кластеров (см., например, [14, 15])). Для установления состава образующихся ассоциатов необходимо проведение нейтронографических исследований на аппаратуре высокой разрешающей способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М. : Наука, 1992.
2. Бурмакин Е. И., Нечаев Г. В., Плаксин С. В. // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 26.
3. Иванов-Шич А. К., Мури И. В. Ионика твердого тела. СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000.
4. Мосин Д. Н., Маркс Е. А., Бурмакин Е. И., Молчанова Н. Г., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 1005.
5. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 238.
6. Бурмакин Е. И., Мосин Д. Н., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 1392.
7. Kolsi A.-W. // Rev. Chim. miner. 1976. Vol. 13. P. 416.
8. Jungowska W., Znameirowska T. // J. Solid State Chem. 1991. Vol. 95. P. 265.
9. Воронин В. И., Поносов Ю. С., Бергер И. Ф. и др. // Неорганич. материалы. 2006. Т. 42. С. 1001.
10. Бурмакин Е. И., Мосин Д. Н., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 1392.
11. Shannon R. D. // Acta Cryst. 1976. Vol. A32. P. 751.
12. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М. : Химия, 1978.
13. Физика электролитов / под ред. Дж. Хладика. М. : Мир, 1978.
14. Bruce P. G., Abrahams I., West A.R. // Solid State Ionics. 1990. Vol. 40/41. P. 293.
15. Abrahams I., Bruce P. G. // Acta Cryst. 1991. Vol. B47. P. 696.