

УДК 541.133-165

**ТВЁРДЫЕ КАЛИЙПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ
В СМЕШАННОЙ АЛЮМОФЕРРИТНОЙ СИСТЕМЕ $K_{0,90}Ba_{0,05}Al_{1-x}Fe_xO_2$**

Е. И. Бурмакин, Г. В. Нечаев, С. В. Плаксин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: burmakin@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 19.01.11 г.

Синтезированы и исследованы новые калийпроводящие твёрдые электролиты в смешанной алюмоферритной системе $K_{0,90}Ba_{0,05}Al_{1-x}Fe_xO_2$. Обнаружен эффект возрастания электропроводности при одновременном присутствии в образцах катионов алюминия и железа. Максимальная проводимость в системе достигает весьма высоких значений: $\sim 6 \cdot 10^{-2}$ См·см⁻¹ при 400°C, $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ См·см⁻¹ при 700°C. Обсуждается возможная природа полученных зависимостей.

Ключевые слова: калийпроводящие твёрдые электролиты, моноалюминат калия, моноферрит калия, электропроводность.

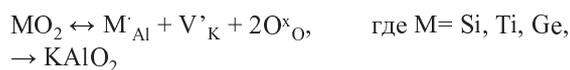
New potassium-conducting solid electrolytes in the mixed alumoferrite system $K_{0,90}Ba_{0,05}Al_{1-x}Fe_xO_2$ were synthesized and studied. The effect of increasing conductivity with simultaneous presence of aluminium and ferrum cations has been established. The maximum conductivity in the system reaches very high values: $\sim 6 \cdot 10^{-2}$ S·cm⁻¹ at 400°C, $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ S·cm⁻¹ at 700°C. Possible nature of obtained results is discussed.

Key words: potassium conductors, potassium monoaluminate, potassium monoferrite, conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые электролиты с высокой проводимостью по катионам калия представляют интерес для использования в целом ряде высокотемпературных электрохимических устройств [1]. Так, калий-серные аккумуляторы могут составить конкуренцию натрий-серным, поскольку имеют более высокую ЭДС и более низкую рабочую температуру при практически равных значениях теоретической удельной энергии [2]. Электролиты на основе моноалюмината калия могут представлять интерес для высокотемпературных топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом как загустители карбонатного расплава $Li_2CO_3-K_2CO_3$. Сейчас для этих целей используется практически не обладающий проводимостью моноалюминат лития [3], и замена его на калийпроводящий твёрдый электролит должна приводить к снижению внутреннего сопротивления. Возможны применения калиевых твёрдых электролитов и в других перспективных устройствах преобразования энергии и информации [1].

Одними из лучших твёрдых калиевых электролитов, известных в настоящее время, являются твёрдые растворы на основе моноалюмината, моногаллата и моноферрита калия [1, 4]. Высокая проводимость в них достигается за счет замещения катионов Al^{3+} (Ga^{3+} , Fe^{3+}) четырех- и пятизарядными катионами [1, 5], либо замещения катионов K^+ двухзарядными катионами [6, 7]. Во всех этих случаях в катионной подрешётке образуются дополнительные калиевые вакансии, например по схеме:



обеспечивающие повышение проводимости электролитов. При этом до последнего времени во всех исследованных системах присутствовал только один тип структурообразующих трёхзарядных катионов.

Недавно на примере системы $Ga_2O_3-Fe_2O_3-TiO_2-K_2O$ [8] нами было показано, что такие более сложные системы также имеют высокую калийкатионную проводимость и позволяют оптимизировать эксплуатационные характеристики твёрдых электролитов (электролиты на основе $KFeO_2$ обладают наиболее высокой электропроводностью, но менее устойчивы к восстановлению по сравнению с галлатными и алюминатными электролитами). В продолжение этих исследований в настоящей работе изучены смешанные алюмоферритные твёрдые электролиты с добавками катионов Ba^{2+} , отвечающие общей формуле $K_{0,90}Ba_{0,05}Al_{1-x}Fe_xO_2$, где $0 \leq x \leq 1$. Содержание гетеровалентной добавки было выбрано на основании исследований соответствующих алюминатной и ферритной систем [6, 7].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами для синтеза электролитов служили: K_2CO_3 (чда.), Al_2O_3 (чда.), Fe_2O_3 (осч) и $BaCO_3$ (хч). Перед взятием навесок исходные компоненты подвергали сушке: оксид алюминия прокаливали при 1000°C в течение 6 ч, остальные вещества сушили при 400°C в течение 6–8 ч. Требуемые количества реактивов взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 10^{-4}$ г и

смешивали путем совместного перетиравания в фарфоровой ступке. Полученные смеси подвергали термообработке.

Синтез проводили в две стадии. В ходе первой стадии, целью которой было удаление CO_2 , реакционные смеси выдерживали при 800°C в течение 8–10 ч. Контроль за протеканием реакции осуществляли весовым методом, а также методом РФА. По окончании первой стадии синтеза изменение массы составляло 85–90% от расчётного. Во время второй стадии (температура – 960°C , время выдержки – 10–12 ч) завершился процесс фазообразования.

Полученные таким образом вещества измельчали в сухом боксе, затем просеивали через сито с диаметром ячеек 0.05 мм. Полученные порошки подвергали мокрому размолу в изопропиловом спирте в течение 30 мин, после чего остатки диспергента удаляли сушкой при 200°C . Из просушенного порошка прессовали образцы в виде штабиков размером $4 \times 4 \times 30$ мм, которые затем спекали при $1250\text{--}1260^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Поскольку оксидные соединения калия при высоких температурах летучи, спекание образцов проводили в засыпке из порошка того же состава. Открытая пористость образцов, определенная по намоканию в керосине, составляла 5–7%.

Методика измерения электросопротивления образцов была аналогична применявшейся в [6]. Погрешность определения электропроводности составляла 3–5%. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке RIGAKU Dmax-2200 в медном K_α -излучении с последующим применением полученных результатов для автоматического поиска по базе данных JCPDS. Термический анализ проводился на дериватографе Q-1500D в интервале температур от комнатной до 1000°C . Скорость нагрева составляла 10 град/мин, в качестве внутреннего стандарта применялся оксид алюминия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было установлено нами ранее [1], KAlO_2 и KFeO_2 существуют в двух полиморфных модификациях с температурами фазовых переходов 540 и 700°C соответственно. Высокотемпературные γ -формы имеют ГЦК структуру, производную от структуры β -кристобалита, и характеризуются разупорядочением калиевой подрешетки [9,10]. Для низкотемпературных β -форм такое разупорядочение не характерно. Структуры как β -, так и γ -модификаций основаны на трёхмерной сети тетраэдров $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4]$, в пустотах которой размещены катионы щелочных металлов.

Как показал рентгенофазовый анализ (рис. 1), в отличие от простых систем $\text{K}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{Al}(\text{Fe})\text{O}_2$, где введение добавки Ba^{2+} приводило лишь к снижению температур фазового перехода, в смешанной алюмоферритной системе при малых значениях «x», вплоть до комнатной температуры фиксируются твёрдые растворы со структурой $\gamma\text{-KAlO}_2$ ($\gamma\text{-KFeO}_2$). Об отсутствии фазовых переходов свидетельствуют и данные термического анализа: на кривых ДТА в интервале $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ тепловые эффекты отсутствуют.

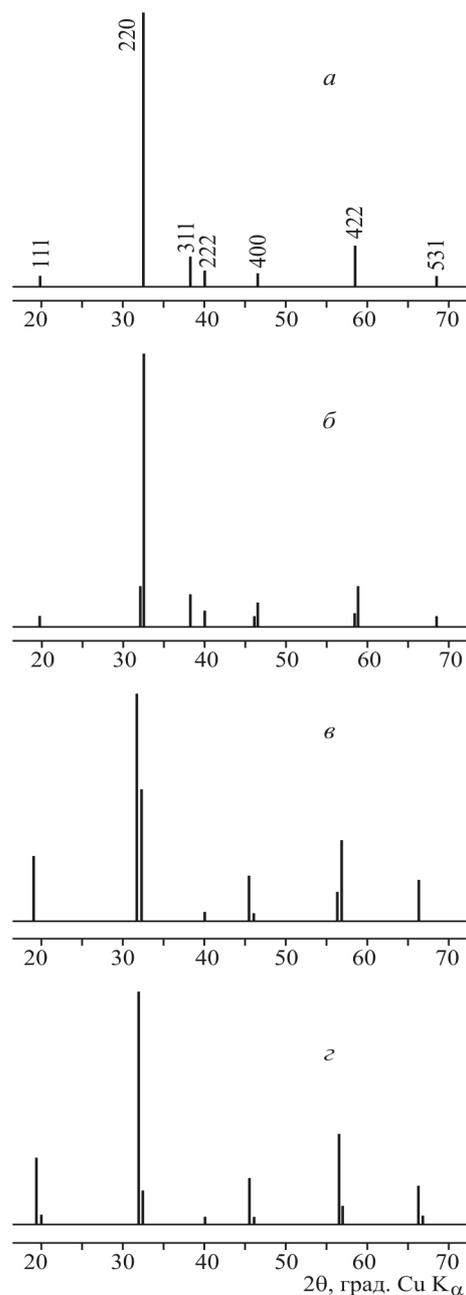


Рис. 1. Дифрактограммы твёрдых электролитов $\text{K}_{0.90}\text{Ba}_{0.05}\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$: $x = 0.1$ (а); 0.3 (б); 0.7 (в); 0.9 (з)

С увеличением в образцах содержания железа фазовая картина меняется (рис. 1, б–г): наблюдается раздвоение дифракционных максимумов, что позволяет говорить о сосуществовании в этих твёрдых электролитах двух твердых растворов на основе $KAlO_2$ и $KFeO_2$. Строго говоря, признаки неоднородности, состоящие в уширении линий в больших углах, фиксируются и при $x = 0.1$, так что есть основания считать, что все исследованные составы являются двухфазными.

Как видно из рис. 2, температурные зависимости электропроводности в исследованном интервале температур (350–750°C) практически линейны. Это подтверждает отсутствие в исследованной системе $\gamma \rightarrow \beta$ переходов, о чем говорилось выше. Самым интересным результатом работы являются концентрационные зависимости проводимости (рис. 3). В отличие от исследованных ранее галлат-ферритных систем [8], где наблюдалась достаточно чёткая тенденция возрастания проводимости при переходе от менее проводящего твердого раствора на основе $KGaO_2$ к более проводящему твёрдому раствору на основе $KFeO_2$, в данной системе изменение проводимости с ростом «х» носит отчетливо выраженный экстремальный характер. Промежуточные составы с $0 < x < 1$ имеют более высокие значения электропроводности, чем базисные твердые электролиты $K_{0.90}Ba_{0.05}Al(Fe)O_2$. Максимальная проводимость отвечает составу $K_{0.90}Ba_{0.05}Al_{0.1}Fe_{0.9}O_2$ и составляет $\sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 400°C и $\sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 700°C. Такие значения являются очень высокими для столь крупного катиона, как K^+ , и ставят синтезированные в настоящей работе твёрдые электролиты в ряд лучших твёрдых калий-катионных проводников, известных на сегодняшний день. Энергия активации проводимости показывает тенденцию к снижению с возрастанием «х» и в области оптимальных составов ($x = 0.7\text{--}0.9$) имеет значения 23–23.5 кДж/моль. Выборочные измерения электронной проводимости показали, что ее вклад не превышает долей процента и исследованные составы являются практически чисто калий-катионными проводниками.

Поскольку максимальная проводимость исследованных твёрдых электролитов наблюдается в двухфазной области, то единственным приемлемым объяснением такого поведения системы является, на наш взгляд, композитный эффект [11], известный для целого ряда катионных проводников и состоящий в увеличении проводимости твёрдого электролита в смеси со второй фазой за счет образования на поверхности последней тонких слоев электролита с повышенной степенью разупорядочения. Первыми и до сих пор наиболее

многочисленными композитами являются литий-проводящие фазы, содержащие в качестве второго компонента мелкодисперсный оксид алюминия (см., например, [12–14]). Позднее появилось много работ и по композитным твёрдым электролитам, проводящим по другим катионам и анионам; в качестве носителя электролита стали использоваться, кроме Al_2O_3 , и многие другие соединения [11].

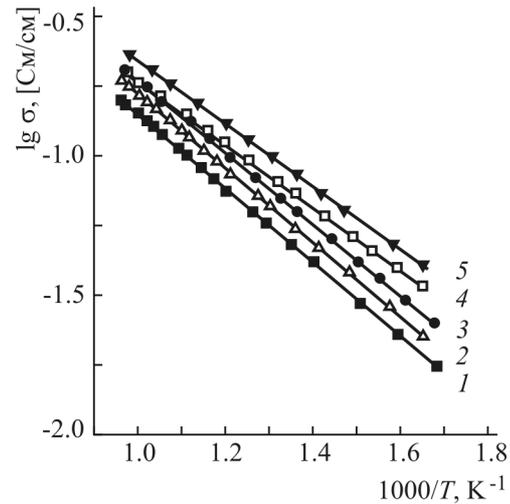


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности в системе $K_{0.90}Ba_{0.05}Al_{1-x}Fe_xO_2$: $x = 0.1$ (1); 0.3 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 0.9 (5)

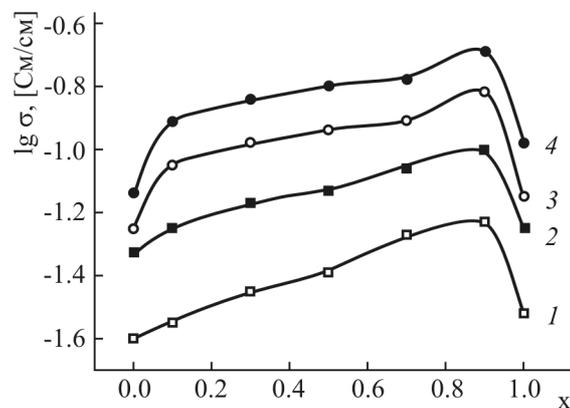


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности в системе $K_{0.90}Ba_{0.05}Al_{1-x}Fe_xO_2$. 1 – 400, 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700°C

Следует отметить, что наши результаты в плане «спонтанного» проявления композитного эффекта не являются уникальными. Известен ряд работ, где аналогичное явление наблюдалось без использования специально приготовленного мелкодисперсного компонента. Наиболее подробно в этом отношении изучены системы на основе низкотемпературной β -модификации сульфата лития [15–17]. Особенность наших результатов состоит в том, что обе присутствующие в образцах фазы

являются проводящими и определить, какая из них играет роль матрицы-носителя, а какая обеспечивает высокую проводимость на основании имеющихся пока данных не представляется возможным. Но совершенно ясно, что ионный перенос идёт как по поверхностной высокоразупорядоченной фазе (дает основной вклад в проводимость), так и по объёму второй матричной фазы. В этом состоит оригинальность полученных результатов, поскольку другие подобные высокопроводящие системы нам неизвестны.

В практическом отношении полученные результаты представляют несомненный интерес, поскольку показывают, что добавлением к высокопроводящим калий-ферритным твёрдым электролитам менее проводящих алюминатных можно не только повысить устойчивость их к восстановлению (что однозначно вытекает из термодинамики), но и существенно увеличить проводимость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин Е. И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М. : Наука, 1992.
2. Crosbi G. H. // J. Electrochem. Soc. 1982. Vol.129, № 12. P. 2707–2711.
3. Александров К. А., Баталов Н. Н., Козлова З. Р., Суриков В. Т. // Электрохим. энергетика. 2007. Т.7, № 1. С. 21–26.
4. Иванов-Шуц А. К., Мурин И. В. Ионика твёрдого тела. СПб. : Изд-во С.-Петерб. гос. ун-та, 2000.
5. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2005. Т.41. С.1501–1505.
6. Бурмакин Е. И., Нечаев Г. В., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2007. Т.43. С.125–128.
7. Бурмакин Е. И., Нечаев Г. В., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2008. Т.44. С.1486–1492.
8. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2010. Т.46. С.805–809.
9. Бурмакин Е. И., Воронин В. И., Ахтямова Л. З., Бергер И. Ф., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2004. Т.40. С.707–710.
10. Бурмакин Е. И., Воронин В. И., Шехтман Г. Ш. // V семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» : тез. докл. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. С. 162.
11. Уваров Н. Ф. Композиционные твёрдые электролиты. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008.
12. Liang C. C. // J. Electrochem. Soc. 1973. Vol.120. P.1289–1292.
13. Shukla A. K., Manoharan R., Goodenough J. B. // Solid State Ionics. 1988. Vol. 26. P. 5–9.
14. Uvarov N. F., Shrivastava O. P., Hairidinov E. F. // Solid State Ionics. 1989. Vol.36. P.39–42.
15. Tilak A. V. H., Umar M., Shahi K. // Solid State Ionics. 1987. Vol.24. P.121–127.
16. Dissanayake M. A., Mellander B.-E. // Solid State Ionics. 1986. Vol.21. P.279–285.
17. Dissanayake M. A., Careem M. A. // Solid State Ionics. 1988. Vol.28/30. P.1093–1097.