

УДК 544.6.018.462

## КАЛИЙ-КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СМЕШАННЫХ ГАЛЛАТ-ФЕРРИТНЫХ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Е. И. Бурмакин ✉, Г. В. Нечаев, Г. Ш. Шехтман

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

✉ E-mail: burmakin@ihteuran.ru, shekhtman@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 10.03.2014 г.

Синтезированы и исследованы новые калийпроводящие твёрдые электролиты в смешанных галлат-ферритных системах  $K_{0.85}Pb_{0.75}(Ga_{1-x}Fe_x)O_2$  и  $K_{1.85}(Ga_{1-x}Fe_x)_{1.925}V_{0.75}O_4$ . В обеих системах наблюдается постепенное возрастание проводимости с увеличением концентрации ионов  $Fe^{3+}$ ; никаких аномалий, имевших место в исследованных ранее алюмоферритных системах, не наблюдается. Электропроводность в промежуточной области составов имеет весьма высокие значения (более  $10^{-2}$  См·см $^{-1}$  при 50°C,  $\sim 10^{-1}$  См·см $^{-1}$  при 70°C), что позволяет оптимизировать состав твёрдых электролитов в отношении характеристик проводимости/стабильность.

*Ключевые слова:* твёрдые электролиты, калий-катионная проводимость, моногаллат калия, моноферрит калия, добавки  $Pb^{2+}$  и  $V^{5+}$ .

## POTASSIUM ION CONDUCTIVITY IN MIXED GALLATE-FERRITE SOLID ELECTROLYTES

E. J. Burmakin ✉, G V. Nechaev, G. Sh. Shekhtman

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB of RAS,  
Russia, 620990, Akademicheskaya st., 20, Yekaterinburg*

✉ E-mail: burmakin@ihteuran.ru, shekhtman@ihte.uran.ru

Received 10.03.2014

New potassium solid electrolytes in the mixed gallate-ferrite systems  $K_{0.85}Pb_{0.75}(Ga_{1-x}Fe_x)O_2$  and  $K_{1.85}(Ga_{1-x}Fe_x)_{1.925}V_{0.75}O_4$  were synthesized and studied. In the both systems the monotonic increasing of conductivity with increasing of  $Fe^{3+}$  concentration takes place, anomalies as in the early investigated aluminate-ferrite systems does not fixed. Conductivities at the intermediate ranges of «x» have rather high values ( $> 10^{-2}$  Cm·sm $^{-1}$  at 50°C,  $> 1$  Cm·sm $^{-1}$  at 70°C), this allows to optimize the composition of solid electrolytes at the relation of conductivity/stability properties.

*Key words:* solid electrolytes, potassium ion conductivity, potassium monogallate, potassium monoferrite,  $Pb^{2+}$  and  $V^{5+}$  additives.

### ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые электролиты с высокой проводимостью по ионам 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 в качестве загустителей карбонатного расплава  $Li_2CO_3 - K_2CO_3$ . Сейчас для этих целей используется практически не обладающий проводимостью  $LiAlO_2$  [3] и замена его на калийпроводящий твёрдый электролит должна приводить к снижению внутреннего сопротивления. Воз-

можны применения калиевых твёрдых электролитов и в других перспективных устройствах преобразования энергии и информации [4]. Одними из наиболее высокопроводящих твёрдых калиевых проводников, известных в настоящее время, являются твёрдые электролиты на основе соединений типа  $KMO_2$  ( $M = Al, Fe, Ga$ ) [1, 4]. При этом ферритные электролиты имеют более высокую электропроводность, тогда как алюминатные и галлатные более устойчивы в восстановительных средах. Проведённые нами недавно исследования ряда смешанных ферроалюминатных систем показали [5, 6], что в таких сложных системах можно существенно повысить устойчивость калий-ферритных электролитов к восстановлению за счёт частичного замещения ионов железа ионами алюминия при незначительном снижении проводимости.

В настоящей работе аналогичные исследования проведены для двух галлат-ферритных систем

с различными типами дефектообразующих кристаллохимических замещений:  $K_{0.85}Pb_{0.75}(Ga_{1-x}Fe_x)O_2$  (I) и  $K_{1.85}(Ga_{1-x}Fe_x)_{1.925}V_{0.75}O_4$  (II). Роль модифицирующих добавок  $Pb^{2+}$  и  $V^{5+}$  состоит в образовании калиевых вакансий, увеличивающих проводимость моногаллата и моноферрита. Отметим, что как было показано ранее, прогнозирование транспортных характеристик подобного рода сложных систем методом интерполяции между конечными членами ( $x = 0$  и  $x = 1$ ) ненадёжно, так как в них могут иметь место существенные отклонения от аддитивности как в отрицательную [6], так и в положительную [7] сторону. Из этого следует, что достоверную информацию об электрических свойствах таких твёрдых электролитов можно получить только из прямых измерений.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами для синтеза исследуемых материалов служили  $K_2CO_3$  («х. ч.»),  $Fe_2O_3$  («х. ч.») или  $Ga_2O_3$  («ч. д. а.») и  $PbO$  («ч. д. а.») или  $V_2O_5$  («ос. ч.»). Перед использованием оксид галлия прокаливали при  $1000^\circ C$ , остальные реактивы сушили при  $300^\circ C$ . Требуемые количества исходных компонентов взвешивали на аналитических весах FX – 40CJ с точностью  $\pm 10^{-4}$  г, смешивали путём совместного перетирания в фарфоровой ступке и спекали в алундовых тиглях. Ванадийсодержащие смеси вначале выдерживали при  $700^\circ C$  в течение  $\sim 4$  ч для предварительного связывания  $V_2O_5$ , затем после промежуточного перетирания температуру поднимали до  $900^\circ C$ . Свинецсодержащие реакционные массы сразу спекали при  $900^\circ C$ , время выдержки при этой температуре смесей, как с ванадием, так и со свинцом составляло 6–8 ч. Изменение массы реакционных смесей после низкотемпературных стадий синтеза практически соответствовало расчётному. Далее реакционные массы гомогенизировали и выдерживали в течение 20–24 ч при  $1000$ – $1100^\circ C$  с промежуточным перетиранием через 10–12 ч. В ходе высокотемпературной стадии синтеза завершалось фазообразование. После этого полученные вещества измельчали и из порошка прессовали образцы размером  $\sim 4 \times 4 \times 30$  мм, которые спекали при  $1200$ – $1300^\circ C$  в засыпке из порошка того же состава для предотвращения потери оксидных соединений калия вследствие их летучести при высоких температурах. Открытая пористость спечённых образцов, определённая по намоканию в керосине, составляла 5–7%.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Rigaku Dmax – 2200 в медном  $K_\alpha$ -излучении. Полученные результаты использовались для автоматизированного поиска по базе данных PDF 2.

Термический анализ проводился на дериватографе Q 1500D при скорости нагрева 10 град/мин. Электросопротивление спечённых образцов измеряли с серебряными электродами в интервале температур  $350$ – $750^\circ C$  с помощью моста переменного тока Р 5083 в диапазоне частот  $10^2$ – $10^5$  Гц. Сопротивление определяли путём анализа частотной дисперсии импеданса. Ошибка определения электросопротивления не превышала 3%. Электронная составляющая проводимости, измеренная с платиновыми электродами на постоянном токе при напряжении  $\sim 50$  мВ, во всех случаях не превышала долей процента общей электропроводности.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [1, 8], что моноферрит калия существует в двух полиморфных модификациях с температурой фазового  $\beta \rightarrow \gamma$  перехода  $\sim 70^\circ C$ . Переход в высокотемпературную ГЦК форму приводит к разупорядочению калиевой подрешётки, что сопровождается существенным возрастанием электропроводности. При этом имеет место явление «предперехода», когда проводимость начинает возрастать уже при приближении к температуре фазового перехода, фиксируемой на кривой ДТА. Аналогичные явления «предперехода» известны для целого ряда твёрдых электролитов, например для сульфата калия [9] или литиевых солей типа  $Li_2MeCl_4$  [10].

Моногаллат калия в исследованном интервале температур имеет орторомбическую структуру [11], очень близкую к структуре низкотемпературной  $\beta$ -формы  $KFeO_2$ . Обычными рентгеновскими методами эти структуры практически неразличимы, незначительные отличия в них фиксируются только более чувствительным методом нейтронографии. Фазовый переход в  $KGaO_2$ , по данным термического анализа [12], происходит при  $87^\circ C$ . Точная структура этой модификации неизвестна, но, как следует из данных по электропроводности системы  $KGaO_2 - TiO_2$  [12], где наблюдается стабилизация этой формы (тепловой эффект исчезает), весьма близка структуре  $\gamma$ - $KFeO_2$ . Обе эти структуры основаны на трёхмерной сети тетраэдров  $[M^{III}O_4]$ , в пустотах которой размещены катионы калия.

По данным рентгенофазового анализа (см. в качестве примера рис. 1), при обычных температурах все образцы исследованных систем имеют структуры типа  $\beta$ - $KFeO_2$ . По данным термического анализа (рис. 2) видно, что в присутствии ионов галлия температура фазового перехода, свойственного моноферриту калия, несколько снижается, а в составах с низкими значениями «х» этот переход перестает фиксироваться.

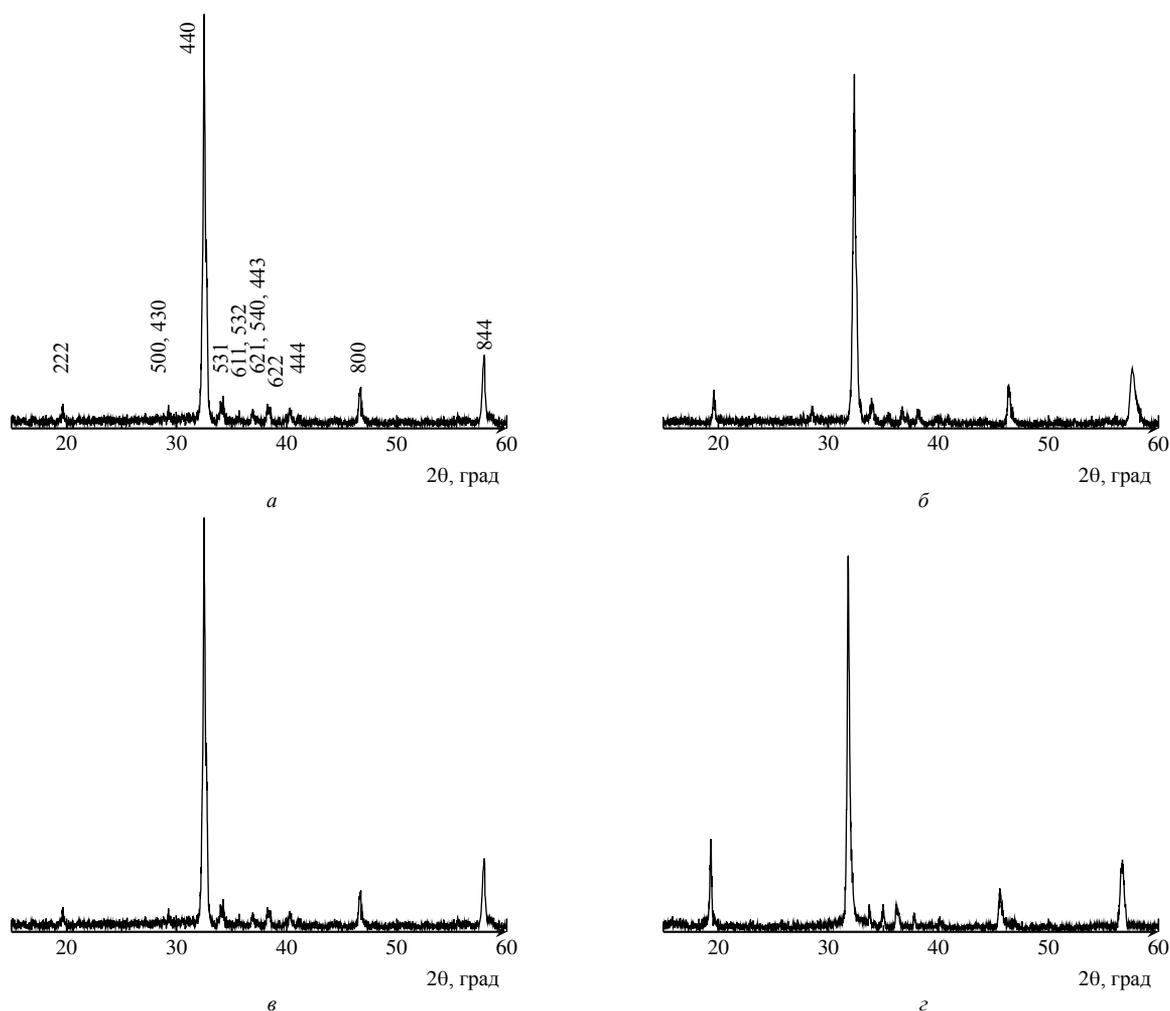


Рис. 1. Дифрактограммы образцов составов  $\beta\text{KFeO}_2$  (а);  $\text{K}_{0.85}\text{Pb}_{0.75}(\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_2$  (б);  $\text{K}_{0.85}\text{Pb}_{0.75}(\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_2$  (в);  $\text{K}_{1.85}(\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{1.925}\text{V}_{0.75}\text{O}_4$  (г)

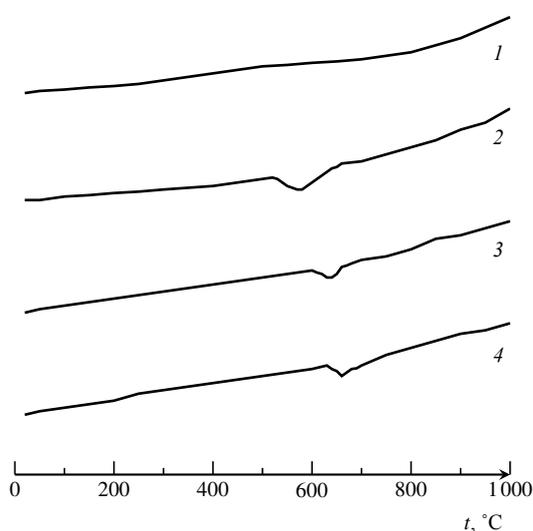


Рис. 2. Кривые ДТА твёрдых электролитов системы I  $x = 0.4$  (1); 0.6 (2); 0.8 (3); 0.9 (4)

На рис. 3 приведены изотермы удельной электропроводности в исследованных системах. Видно, что в обеих исследованных системах, независимо от типа гетеровалентного замещения (в подрешётке калия, либо в подрешётке трёхвалентного элемента), наблюдается монотонное возрастание проводимости с увеличением отношения Fe/Ga в структуре. Никаких аномалий, имевших место в упомянутых выше ферроалюминатных системах, не наблюдается. Значения проводимости в системах I и II близки и являются весьма высокими для столь крупного катиона, как  $\text{K}^+$ .

Как видно из рис. 4, температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах для большинства исследованных составов линейны. Исключением являются электролиты с большим содержанием  $\text{KFeO}_2$ , где в высокотемпературной области наблюдается резкое возрастание проводимости, связанное с фазовым переходом. Энергия

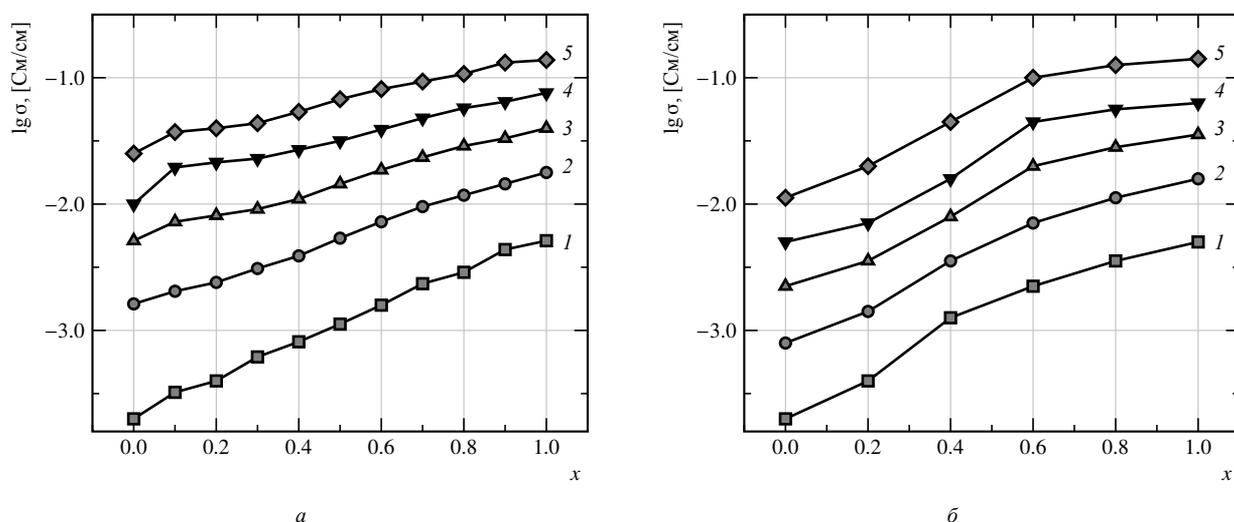


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности твёрдых электролитов в системах I (а) и II (б) при температуре, °C: 1 – 300, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700°C

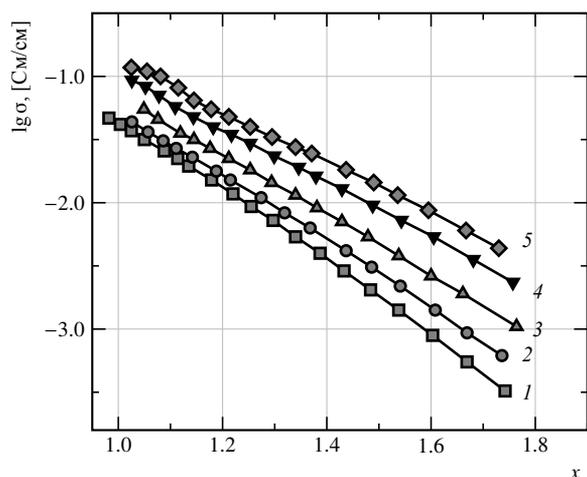


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов системы  $K_{0.85}Pb_{0.75}(Ga_{1-x}Fe_x)O_2$ :  $x = 0.1$  (1); 0.3 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 0.9 (5)

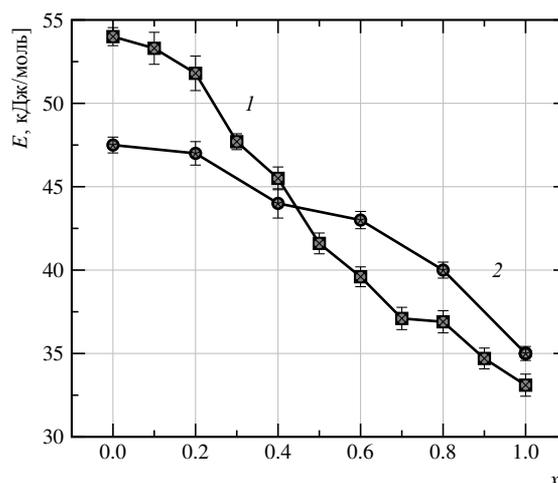


Рис. 5. Концентрационные зависимости энергии активации электропроводности в системах  $K_{0.85}Pb_{0.75}(Ga_{1-x}Fe_x)O_2$  (1) и  $K_{1.85}(Ga_{1-x}Fe_x)_{1.925}V_{0.75}O_4$  (2)

активации проводимости (рис. 5) в обеих системах закономерно снижается с увеличением доли имеющего лучшие транспортные свойства моноферрита калия.

Полученные результаты показывают, что использование галлат-ферритных систем позволяет оптимизировать свойства калиевых твёрдых электролитов в отношении характеристик электропроводность/стабильность. Так, при  $x = 0.6$  (доля галлия 0.4) электропроводность лишь немного уступает чисто ферритным электролитам (см. рис. 3) и составляет более  $10^{-2}$  См·см $^{-1}$  при 50°C; при этом устойчивость к восстановлению должна, согласно термодинамике, существенно возрастать. Преимуществом

исследованных в данной работе материалов перед аналогичными алюмоферритными является их лучшая спекаемость: если плотность алюмоферритных электролитов составляет ~ 85% от теоретической, то у галлатферритных она достигает ~ 95%. Это может быть важным в практическом отношении, в частности при использовании таких материалов в различных типах сенсоров.

В научном отношении обращает на себя внимание отсутствие заметно выраженных признаков комплексообразования в галлатферритных системах, как в исследованных в настоящей работе, так и в других, данные для которых ещё не опубликованы. В целом ряде алюмоферритных си-

стем, как отмечалось выше, комплексобразование было явно выражено и, в частности, в системе  $K_{1.85}(Fe_{1-x}Al_x)_{1.925}P_{0.75}O_4$  (аналогичной системе II из настоящей работы) приводило к резкому снижению электропроводности [6]. Более высокая склонность к комплексобразованию в алюмоферритных системах может быть связана со значительной раз-

ницей в размерах структурообразующих катионов  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  (0.53 и 0.63 нм соответственно [13]), тогда как ион  $Ga^{3+}$  (0.61 нм) очень близок по размеру к катиону железа.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «Состав вещества» (Екатеринбург) за оказание аналитической поддержки исследования.

#### 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. P. 2727.
3. Александров К. А., Баталов Н. Н., Козлова З. Р., Суриков В. Т. // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7, № 1. С. 21.
4. Иванов-Шниц А. К., Мурин И. В. Ионика твёрдого тела. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000.
5. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш., Антонов Б. Д. // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 48–483.
6. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш., Нечаев Г. В. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 1079–1083.
7. Бурмакин Е. И., Нечаев Г. В., Плаксин С. В. // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 26–30.

8. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш., Жидовинова С. В. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 2228–2230.
9. Natarajan M., Secco E. A. // Canad. J. Chem. 1975. Vol. 53. P. 1542–1547.
10. Lutz H., Schmidt W., Haueseler H. // Z. anorg. allg. Chem. 1979. Bd. 453. S. 121–126.
11. Vielhaber E., Hoppe E. // Z. anorg. allg. Chem. 1969. Bd 369. S. 14–32.
12. Бурмакин Е. И., Венедиктова М. Э., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 747–751.
13. Shannon R. D. // Acta Cryst. 1976. Vol. A32. P. 751–767.

#### REFERENCES

1. Burmakin E. I. *Tverdye elektrolity s provodimost'ju po kationam shhelochnykh metallov* [Solid electrolytes with conductivity cations alkali metal] Moscow, Nauka Publ., 1992, 264 p. (in Russian).
2. Crosbi G. H. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, vol.129, pp.2727.
3. Aleksandrov K. A., Batalov N. N., Kozlova Z. R., Surikov V. T. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [ *Electrochemical Energetics* ], 2007, vol.7, pp. 21. (in Russian).
4. Ivanov-Shic A. K., Murin I. V. *Ionika tverdogo tela* [ *Solid state ionics* ]. S.-Peterburg, SPbGU Publ., 2000, 616 p. (in Russian).
5. Burmakin E. I., Shehtman G. Sh., Antonov B. D. *Elektrokhimiya* [ *Russian Journal of Electrochemistry* ], 2011, vol. 47, pp. 480–483. (in Russian).
6. Burmakin E. I., Shehtman G. Sh., Nechaev G. V. *Russian J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, pp. 1079–1083.

7. Burmakin E. I., Nechaev G. V., Plaksin S. V. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [ *Electrochemical Energetics* ], 2011, vol. 11, pp. 26–30. (in Russian).
8. Burmakin E. I., Shehtman G. Sh., Zhidovinova S. V. *Zhurnal neorganicheskoi khimii* [ *Russian J. Inorganic Chemistry* ], 1985, vol. 30, pp. 2228–2230 (in Russian).
9. Natarajan M, Secco E. A. *Canad. J. Chem.*, 1975, vol. 53, pp. 1542–1547.
10. Lutz H., Schmidt W., Haueseler H. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1979, bd. 453, pp. 121–126.
11. Vielhaber E., Hoppe E. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1969, bd. 369, pp. 14–32.
12. Burmakin E. I., Venediktova M. Je., Shehtman G. Sh. *Elektrokhimiya*, [ *Russian J. Electrochem.* ], 1985, vol. 21, pp. 747–751. (in Russian).
13. Shannon R. D. *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, pp. 751–767.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бурмакин Евгений Ираклиевич – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–30–68, e-mail: burmakin@ihte.uran.ru.

Шехтман Георгий Шаевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–35–37, e-mail: shehtman@ihte.uran.ru.

Нечаев Григорий Викторович – науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–31–81, e-mail: N\_gregory@mail.ru