

Высший Химический Колледж РАН
Институт Общей и Неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

*Исследование катионной подвижности в материалах со
структурой НАСИКОН, $A_{1-x}Zr_{2-x}Nb_x(PO_4)_3$ ($A = Li, H$)*

Пинус Илья Юрьевич

Научные руководители:
Проф., д.х.н. А. Б. Ярославцев
И. А. Стенина

Москва

2003

Содержание

1.	Введение.....	3
2.	Литературный обзор.....	4
3.	Экспериментальная часть.....	10
4.	Результаты и их обсуждение.....	11
5.	Выводы.....	20
6.	Литература.....	21

1. Введение

Одной из основных задач химии твердого тела является исследование подвижности атомов и ионов внутри кристаллических и аморфных тел, а также на их поверхности. Подвижность такого рода определяет скорость и саму возможность протекания огромного числа твердофазных, каталитических, ионообменных и ряда других химических процессов, происходящих при участии твердых тел. Так, открытие цеолитов, материалов с высокой протонной подвижностью и кислотностью протонсодержащих группировок, предопределило прорыв в процессах крекинга нефти. Поэтому все большее внимание привлекают материалы с высокой ионной проводимостью, которые называют суперионными проводниками или твердыми электролитами. Среди таковых можно отметить фосфаты поливалентных элементов со структурой НАСИКОН ($AM_2(PO_4)_3$, где $A = Li, Na, K$; $M = Zr, Th, Fe, Sc$ и др.), которые отличаются высокой катионной подвижностью при сравнительно низких температурах и должны обладать высокой гидролитической устойчивостью.

Известно, что при нормальных условиях проводимость в обычных твердых телах низка и возрастает лишь при сильном увеличении температуры. Однако электропроводность «хороших» суперионных проводников даже при комнатной температуре сопоставима с проводимостью расплавов и жидких растворов. Особо высокая проводимость чаще всего достигается в соединениях с большим количеством дефектов кристаллической решетки. Одним из основных методов увеличения катионной подвижности в неорганических соединениях является гетеровалентное допирование. Поэтому представляет интерес исследование возможности гетеровалентного замещения ионов циркония (IV) в $LiZr_2(PO_4)_3$ на ионы ниобия (V), имеющие близкий ионный радиус и заряд отличающийся на единицу.

Целью данной работы являлся синтез и исследование катионной подвижности в $LiZr_2(PO_4)_3$ и $NbZr_2(PO_4)_3$ и продуктах их гетеровалентного легирования.

2. Литературный обзор

2.1. Теория дефектов

Реальный кристалл никогда не представляет собой идеальной решетки с четким чередованием в узлах катионов и анионов. Любое отклонение кристалла от идеального принято называть дефектом. Концентрация дефектов и их роль в формировании свойств кристалла в целом иногда столь велика, что реальную кристаллическую решетку оказывается целесообразным рассматривать как среду, в которой локализованы дефекты, или как дефектную структуру [1, 2].

При этом можно выделить дефекты различных типов. Линейные дефекты или дислокации, а также планарные двумерные дефекты (межфазные или внутренние поверхности раздела) формируются в процессе роста кристалла и во многом определяют его механические свойства [3]. Однако для химических и электрофизических свойств наиболее важную роль играют точечные дефекты [4]. Они бывают двух видов: вакансии (отсутствие атома в узле кристаллической решетки) и междоузлия – атомы или ионы, занимающие некоторые промежуточные положения, расположенные между другими атомами или ионами в решетке. Совместное образование вакансии и иона в междоузлии называют дефектом по Френкелю [5]. Другая модель дефектообразования была предложена Шоттки. Для атомных кристаллов это перенос одного атома из объема на поверхность. При этом площадь и свойства поверхности меняются пренебрежимо мало, а единственным результатом фактически является возникновение вакансии внутри кристалла. Для бинарного ионного кристалла под дефектами Шоттки подразумевается одновременное образование вакансий в анионной и катионной подрешетках. Катионная вакансия несет эффективный отрицательный заряд относительно решетки, а анионная – положительный [2].

Обычно дефекты образуются по одному из следующих механизмов [6]:

1. Равновесное дефектообразование за счет термической разупорядоченности собственных атомов, которое протекает в соответствии с термодинамическими законами. Их формирование – одна из причин повышения проводимости неметаллических веществ при повышении температуры.
2. Образование неравновесных дефектов при быстром охлаждении (закалке) веществ. Подобные дефекты обычно характеризуются невысокой подвижностью и не приводят к значительному увеличению ионной проводимости.
3. Образование внедренных (примесных) дефектов при химической обработке соединений. Обычно используется легирование ионных кристаллов

соединениями элементов другой валентности. При этом во многих случаях оказывается возможным регулировать концентрацию вакансий или междоузлий в кристалле. Так, например, если к фториду стронция SrF_2 добавить LaF_3 , то ионы La^{3+} разместятся в катионных узлах вместо ионов стронция, а избыточный заряд кристалла компенсируется внедрением дополнительных ионов фтора в междоузлия. Такой процесс может быть представлен в виде квазихимической реакции:



где надстрочные символы « \bullet » и « \prime » обозначают соответственно положительный и отрицательный заряд атома относительно решетки, а i – междоузлия.

4. Образование дефектов на поверхности частиц из-за некомпенсированности химических связей.

Поскольку собственные точечные дефекты возникают вследствие термических перескоков ионов, равновесная концентрация (c) этих дефектов определяется температурой кристалла и очень быстро увеличивается с повышением температуры [7]:

$$c = c_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

где E_a – энергия активации образования дефектов.

2.2. Ионная проводимость

Совокупность собственных и примесных дефектов обеспечивает ионам возможность передвигаться по всему кристаллу. В общем случае величина ионной проводимости (σ) определяется следующим уравнением [1]:

$$\sigma = \sum n_i q_i u_i \quad (3)$$

где n_i – число носителей заряда сорта i , q_i и u_i – их заряд и подвижность, которая, в свою очередь, может быть определена как:

$$\mu = (a^2 q / kT) \nu_0 e^{-E_a/kT} \quad (4)$$

где a – расстояние между соседними плоскостями переноса иона, ν_0 – частота перескоков. Уравнение (3) может быть переписано в виде:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

Данная его форма называется уравнением Френкеля.

При низких температурах свободно передвигающихся ионов мало и двигаются они очень медленно, поскольку перескоки совершаются довольно редко, так что фактически ионная проводимость оказывается очень небольшой. С ростом

температуры увеличивается как число ионов в междоузлиях, так и частота перескоков. Благодаря этому при нагревании ионная проводимость кристалла должна постепенно возрастать. [3]

В общем случае график зависимости проводимости кристалла, содержащего гетеровалентные примеси, от температуры представлен на рис.1.

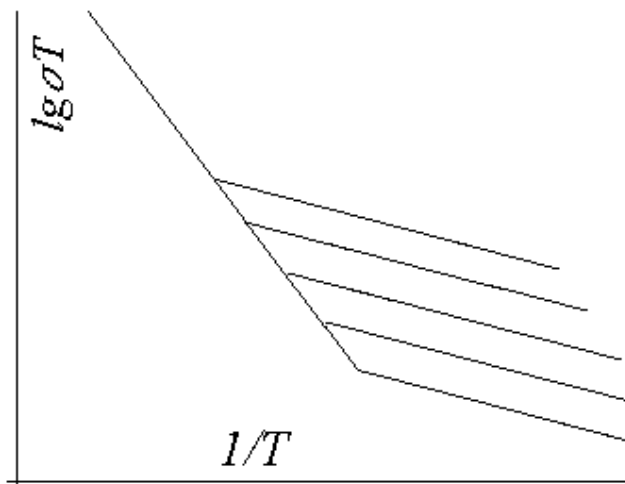


Рис.1. Зависимость ионной проводимости кристалла, содержащего гетеровалентные примеси, от температуры при различных концентрациях примеси.

Низкотемпературная ионная проводимость кристаллов обусловлена наличием в них примесных дефектов. Однако с увеличением температуры концентрация собственных дефектов постепенно растет, и высокотемпературный участок обусловлен уже их переносом.

2.3. Соединения со структурой НАСИКОН

Высокая ионная проводимость в фазах переменного состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ была обнаружена Хонгом [8,9] в 1976 году. Твердый электролит состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ и величиной проводимостью $\sigma=10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 573 К получил название НАСИКОН (NASICON – Na Super Ionic Conductor).

Каркасная кристаллическая структура НАСИКОН (группа симметрии R-3c, $a = 8.804 \text{ \AA}$, $c = 22.758 \text{ \AA}$), составленная из тетраэдров VO_4 , соединенных по вершинам с AO_6 -октаэдрами. Основу структуры составляет трехмерная вязь – каркас смешанного типа из дискретных AO_6 – октаэдров и одиночных VO_4 -тетраэдров [10]. В объединении полиэдров разного сорта в единый структурный мотив участвуют все атомы кислорода, т.е. каждый октаэдр соединен с шестью тетраэдрами, а каждый тетраэдр – с четырьмя октаэдрами. Ионы M^+ занимают 2 набора положений: ионы M(1) лежат в искаженных $[\text{MO}_6]$ -октаэдрах, а M(2) – в пустотах каркаса, образованных 10 атомами кислорода (рис.2).

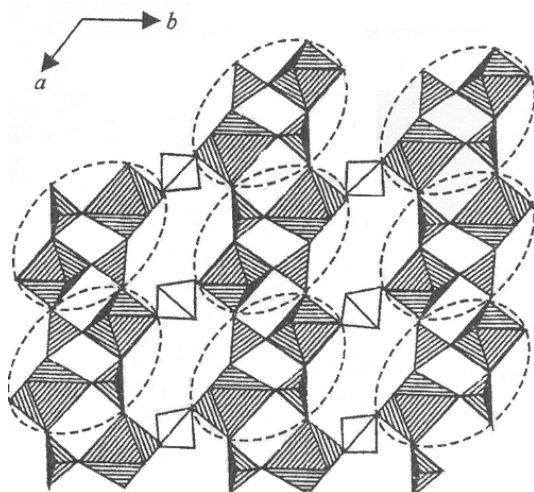


Рис.2. Структура НАСИКОН,
 $M_xA_2(BO_4)_3$.

Нестехиометрические твердые растворы НАСИКОН могут быть получены температурной обработкой смеси Na_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$, ZrO_2 и SiO_2 : исходные компоненты нагревают до температуры 440 К для удаления газообразных продуктов (NH_3 и H_2O), при 1170 К происходит разложение карбоната. Образование фазы $LiZr_2(PO_4)_3$ начинается при температурах синтеза выше 1270 К, и поскольку взаимодействие между частицами реагирующих фаз протекает по диффузионному механизму, увеличению содержания продукта в реакционной смеси способствует многократное повторение отжига реакционной смеси с дополнительным перетиранием и прессованием [11].

Также для синтеза порошка НАСИКОН используют золь-гель метод [12]. На первом этапе P_2O_5 и $SiCl_4$ растворяется в дистиллированной воде с образованием растворов фосфорной кислоты (H_3PO_4) и коллоидного раствора SiO_2 . Затем растворы натриевой и циркониевой солей лимонной кислоты смешиваются с полученными водными растворами в соотношениях, соответствующих составу $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$. В процессе дальнейшего нагрева происходит удаление воды и полимеризация осадка с образованием аморфного геля. НАСИКОН может быть синтезирован из прекурсоров в процессе дальнейшей температурной обработки: его формирование протекает при $T \approx 1173-1373$ К в зависимости от метода получения прекурсоров.

В зависимости от условий и метода синтеза $LiZr_2(PO_4)_3$ может быть получен в разных модификациях. Высокотемпературная фаза, полученная при 1470 К, имеет структуру НАСИКОН. По данным [13] при 310 К в ней происходит фазовый переход первого рода из моноклинной (Сс пространственная группа) в ромбоэдрическую ($R \bar{3}c$) модификацию. При 573 К ионная проводимость ромбоэдрической фазы составляет около $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [13].

Низкотемпературная модификация, полученная при 1170 К, представляет собой структуру типа $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При 570 К происходит фазовый переход второго рода из моноклинной модификации (пространственная группа $P2_1/n$) в ортогональную (предположительно, пространственная группа $Pcan$) [13].

Позднее методом нейтронографии было обнаружено, что при комнатной температуре $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ существует в виде триклинной модификации, в которой при 330 К происходит фазовый переход второго рода в высокосимметричную ромбоэдрическую модификацию [14, 15].

Для увеличения ионной проводимости литий-циркониевого фосфата различными авторами было проведено замещение части ионов циркония на другие катионы – Sc^{3+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , а также фосфора на кремний, а лития на магний. Значения проводимости для некоторых из полученных соединений приведены в таблице 1 [16].

Таблица 1.

Величины проводимости некоторых литиевых фосфатов

Электролит	Проводимость при 293 К, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
$\text{Li}_{1.6}\text{Zr}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$	$2.8 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_{1.4}\text{Zr}_{1.6}\text{In}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Sc}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$	$4.07 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{1.4}\text{Zr}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{1.6}\text{Zr}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}(\text{PO}_4)_3$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{1.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Li}_{1.4}\text{Zr}_{1.6}\text{Y}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	$7 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{1.4}\text{Zr}_{1.6}\text{La}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$	$5 \cdot 10^{-4}$
$\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.1}\text{Nb}_{0.9}(\text{PO}_4)_3$	$1.97 \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}_{1.3}\text{In}_{0.3}\text{Hf}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$4 \cdot 10^{-4}$

Все рассмотренные способы легирования приводят к существенному возрастанию ионной проводимости образцов (особенно при низких температурах): введение около 10 ат.% допирующего элемента значительно увеличивает σ (на несколько порядков величины). Дальнейшее повышение концентрации слабо сказывается на электрофизических характеристиках. Необходимо отметить, что для твердых растворов $\text{Li}_{1-x}(\text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+})_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ понижается число катионов лития, принимающих участие в транспортных процессах, тем не менее проводимость возрастает [16].

В литературе имеется сравнительно мало сведений по исследованию водородных форм соединений со структурой НАСИКОН, $\text{NM}_2(\text{PO}_4)_3$. Соединение

состава $\text{HZr}(\text{PO}_4)_3$ может быть получено путем термического разложения $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при 710 К. При высокой скорости нагрева образуется гексагональная фаза $\text{HZr}(\text{PO}_4)_3$ ($a = 8.80 \text{ \AA}$, $c = 23.23 \text{ \AA}$), в то время как при низкой – триклинная. Обработкой водяным паром эти соединения могут быть переведены в $\text{H}_3\text{OZr}_2(\text{PO}_4)_2$ ($a = 8.760 \text{ \AA}$, $c = 23.774 \text{ \AA}$). Последняя теряет гидратную воду при температурах ниже 470 К, образуя низкотемпературную фазу $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Дальнейшее нагревание приводит к потере дополнительной $\frac{1}{2}$ молекулы воды после 930 К и образованию ZrP_2O_7 и ZrO_2 [17]. Другим способом получения $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ является нагревание $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ с азотной кислотой.

На основании всего выше сказанного представляется интересным получение водородных форм $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$, соединений со структурой НАСИКОН, и исследование катионной подвижности в них.

3. Экспериментальная часть

Соединения состава $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x=0, 0.02; 0.1; 0.2$) получали твердофазным методом. Для этого смесь Li_2CO_3 , $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 , Nb_2O_5 смешивали в стехиометрических количествах, растирали в агатовой ступке и отжигали при 1070 К в течение 5 часов. Затем полученные вещества снова перетирали и прессовали в таблетки для улучшения взаимодействия частиц. После чего образцы были отожжены при 1470 К в течение 24 часов под «шубой» с 20% избытком карбоната лития. Наличие последнего необходимо для предотвращения испарения лития, приводящего к формированию примеси пирофосфата циркония. Выбор ниобия для замещения циркония обусловлен близостью радиусов этих катионов и стабильностью основной степени окисления. Водородные формы получали обработкой $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ азотной кислотой при 370К в течение 30 дней.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений осуществляли с использованием камеры Гинье FR-552 на излучении CuK_α . Полученные рентгенограммы оцифровывали с помощью сканера Hewlett-Packard ScanJet 5470с и специально разработанной программы. Микрофотографии исследуемых веществ получали с использованием растрового электронного микроскопа JSM-U3, распределение элементов исследовалось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с использованием структурно-аналитического комплекса на базе данного микроскопа и системы WinEDS фирмы GETAC. Термогравиметрические анализы были выполнены на аппаратуре TGD-700 (ULVAC SINCURIKO), скорость нагрева 10 К/мин. Измерение проводимости производилось на измерителе импеданса ИПУ-62 с диапазоном частот от 10 Гц до 2МГц. Для измерения проводимости образцы прессовались ($2 \cdot 10^8$ Па) в прямоугольные таблетки размера 10 x 5 x 7 мм. Проводимость измеряли в интервале температур от 298 К до 650 К с приблизительным шагом в 15 К. Съёмку спектров ЯМР ^1H , ^7Li и ^{31}P проводили с использованием спектрометра “Bruker MSL-300” с Фурье преобразованием и вращением под магическим углом (скорость вращения 3 кГц) при частотах 121.5, 116.6 и 130 МГц соответственно. Величины химического сдвига определяли относительно ТМС, 0.1 М раствора LiCl и 85% раствора H_3PO_4 . Время спин-решеточной релаксации (T_1) определяли по стандартной методике (“Pulse program for progressive saturation T_1 ”) (90° импульс). Расчет T_1 проводили в соответствии с уравнением:

$$I = I_0 [1 - \exp(-t/T_1)] , \quad (6)$$

где I – интенсивность линии, а t - время задержки.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Соединения состава $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$

Полученные образцы представляют собой однородную кристаллическую массу. Согласно данным электронной микроскопии распределение ниобия в них равномерное, а соотношение Nb/P соответствует исходной загрузке (рис. 3). Размер кристаллов полученных соединений составляет для различных образцов 5-30 мкм и заметно понижается в процессе ионного обмена.

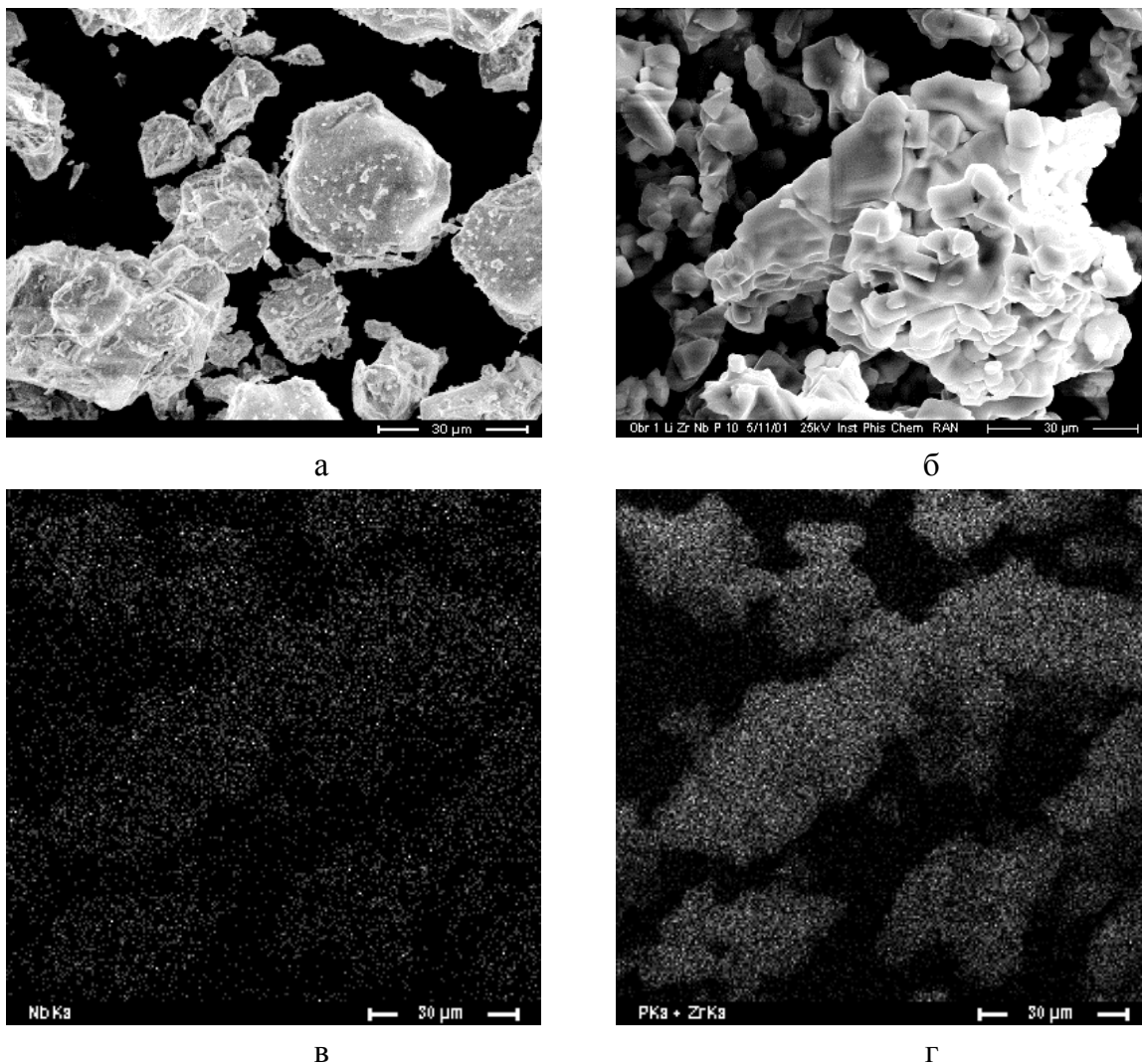


Рис. 3. Электронные микрофотографии $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (б).

Распределение Nb (в), P и Zr (г) в $\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$.

Согласно данным рентгенофазового анализа $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуется в триклинной сингонии. Однако уже для этого образца присутствуют отдельные слабые рефлексы, присущие ромбоэдрической фазе, содержание которой в нем составляет около 10 % (рис. 4). Введение гетеровалентных добавок приводит к постепенному переходу триклинной фазы в ромбоэдрическую. Для образцов, с

содержанием ниобия $\geq 5\%$ присутствует только ромбоэдрическая фаза. Эти данные хорошо согласуются с полученными в [18].

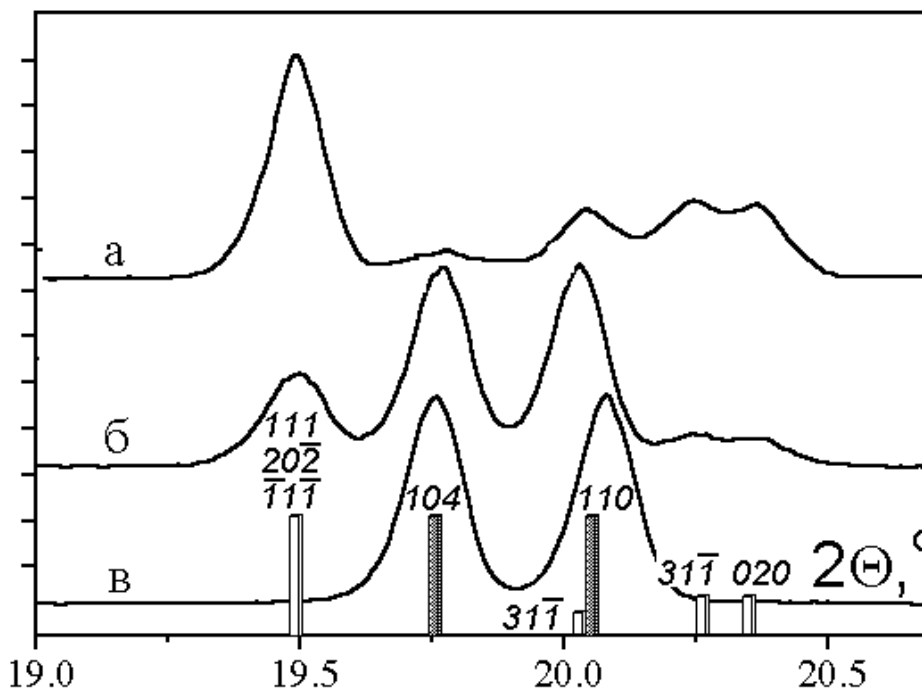


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{19.8}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ (б), $\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (в). Полыми и заштрихованными столбиками указана интенсивности линий триклинной и ромбоэдрической фаз

Спектры ЯМР ^{31}P исследуемых соединений при комнатной температуре представлены на рисунке 5.

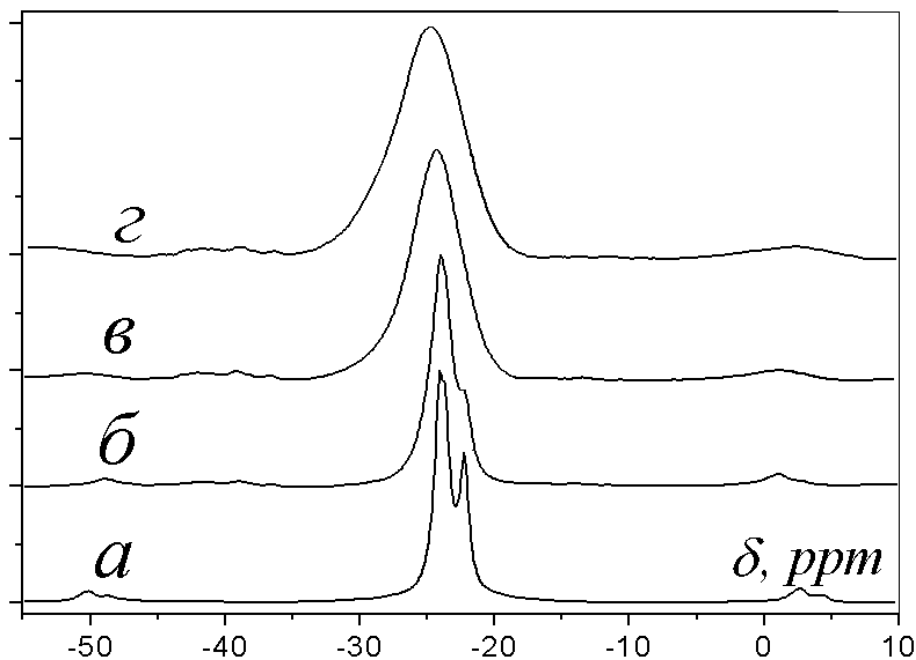


Рис. 5. ЯМР-спектры на ядрах ^{31}P $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ (б), $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ (в), $\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (г).

В спектре ЯМР ^{31}P $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ присутствует лишь одна линия с химическим сдвигом -24.1 м.д. (рис. 5 в), что соответствует эквивалентным атомам фосфора в высокотемпературной фазе [19]. Спектры $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ представлены слабо разрешенным триплетом линий с химическими сдвигами -24.1 , -23.7 и -22.2 м.д. (рис.5 а,б). Они соответствуют неэквивалентным атомам фосфора в триклинной фазе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [15]. Сходная картина для моноклинной модификации этого соединения и его гафниевого аналога наблюдалась в [12,19]. При этом дублет (-24.1 , -23.7 м.д.) перекрывается с линией высокотемпературной ромбоэдрической модификации (рис.5 а,б). Соотношение интенсивности линии спектров ЯМР ^{31}P было использовано для анализа фазового состава образцов. Так, в $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ содержание низкотемпературной триклинной фазы при комнатной температуре составляет 75 и 12 % (табл.2). Полученные данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

Таблица 2.

Параметры спектров ЯМР ^{31}P and ^7Li синтезированных соединений.

Состав	ЯМР ^{31}P			ЯМР ^7Li			
	δ , м.д.	трикл. фаза, %.	P-(O-Zr) ₃ (O-Nb), %	δ , м.д.	C_q , kHz	η	T_1 , s
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 298 К	$-24.1, -23.7, -22.2$	75 ± 5	-	-0.87	109.7	0.16	0.683
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 320 К	$-24.1, -23.7, -22.2$	46 ± 3	-	-0.87	112.8	0.02	0.186
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 360 К	-24.1	-	-	-0.87	112.2	0	0.0192
$\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$, 298 К	$24.1, -23.7, -22.2, (-28.3)$	12 ± 3	1.9 ± 0.4	-0.94	108.9	0	0.0618
$\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, 298 К	$-24.2, (-28.4)$	-	12 ± 3	-1.20	106.3	0	0.0156
$\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$, 298 К	$-24.6, (-28.3)$	-	21 ± 4	-1.45	97.4	0	0.0141

Нагревание двухфазных образцов приводит к постепенному изменению соотношения интенсивности линий спектра ЯМР ^{31}P . Рассчитанное на основании этих данных изменение фазового состава для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах приведено на рисунке 6. Таким образом, в исследуемых соединениях реализуется так называемый размытый фазовый переход.

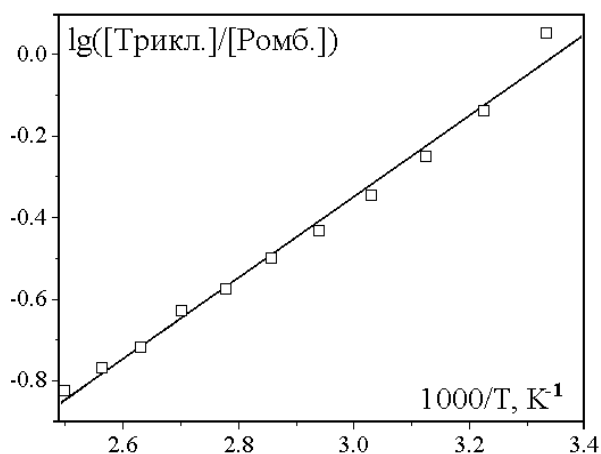


Рис. 6. Изменение фазового состава $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах

Спектры образцов состава $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ оказываются асимметричными (рис. 5). Они разлагаются на две гауссовых компоненты с максимумами при -24.2 и -28.3 м.д., в соответствии с вхождением в их состав двух широких линий, соответствующих различному окружению фосфат-анионов $[\text{P}(\text{O}-\text{Zr})_4]$ и $[\text{P}(\text{O}-\text{Zr})_3(\text{O}-\text{Nb})]$. Сходная картина наблюдалась в работе [20] для продуктов гетеровалентного замещения ионов циркония на ионы индия, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$. Интенсивность последней близка к теоретически рассчитанному количеству атомов фосфора с окружением $[\text{P}(\text{O}-\text{Zr})_3(\text{O}-\text{Nb})]$ (таблица 2).

MAS-спектры ЯМР ^7Li исследуемых соединений представлены одной синглетной линией величина химического сдвига которой практически линейно меняется с изменением содержания лития (таблица 2). Величина константы квадрупольного взаимодействия (C_q) сравнительно мало меняется в процессе фазового перехода (табл.2). В то же время параметр асимметрии η уменьшается от 0.16 при 290 до 0.02 при 320 К. Для ромбоэдрической фазы он равен нулю. Времена спин-решеточной релаксации на ядрах ^7Li при комнатной температуре существенно понижаются при легировании $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ионами ниобия (таблица 2) Релаксация в исследуемых соединениях происходит по квадрупольному механизму. Время корреляции (τ_c) рассчитывали по уравнению [22]:

$$1/T_1 = \{3\pi^2(2I+3)/[10I^2(2I-1)]\}(e^2qQ/h)^2(1+\eta^2/3)[\tau_c/(1+\tau_c^2\omega_I^2) + 2\tau_c/(1+4\tau_c^2\omega_I^2)] \quad (7)$$

где I – спин, Q - квадрупольный момент ядра лития, ω - частота съемки спектра. Параметры Q и η определялись из спектров ЯМР.

Для $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ зависимость логарифма частоты перескока ($\nu_c = 1/\tau_c$) от температуры представлена прямой линией (рис. 7) с энергией активации 10 ± 1 кДж/моль. В то же время для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ подобную зависимость можно описать

двумя прямыми линиями (рис.7 а). Высокотемпературная часть характеризуется энергией активации сходной с таковыми для образцов $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ (11 ± 2 кДж/моль), а низкотемпературная - существенно большим наклоном ($E_a = 65 \pm 10$ кДж/моль). Переход между ними протекает вблизи 333 К. Температура перехода и энергия активации подвижности лития в низкотемпературной фазе хорошо согласуется с данными [13].

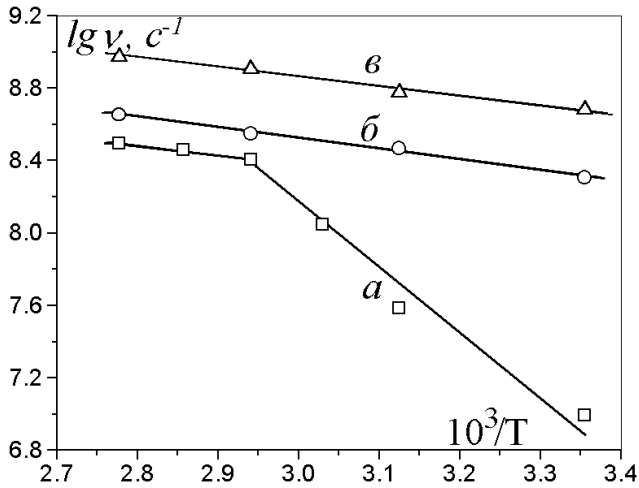


Рис. 7. Зависимость логарифма частоты перескока от температуры

Зависимости ионной проводимости исследуемых соединений от температуры приведены на рисунке 8.

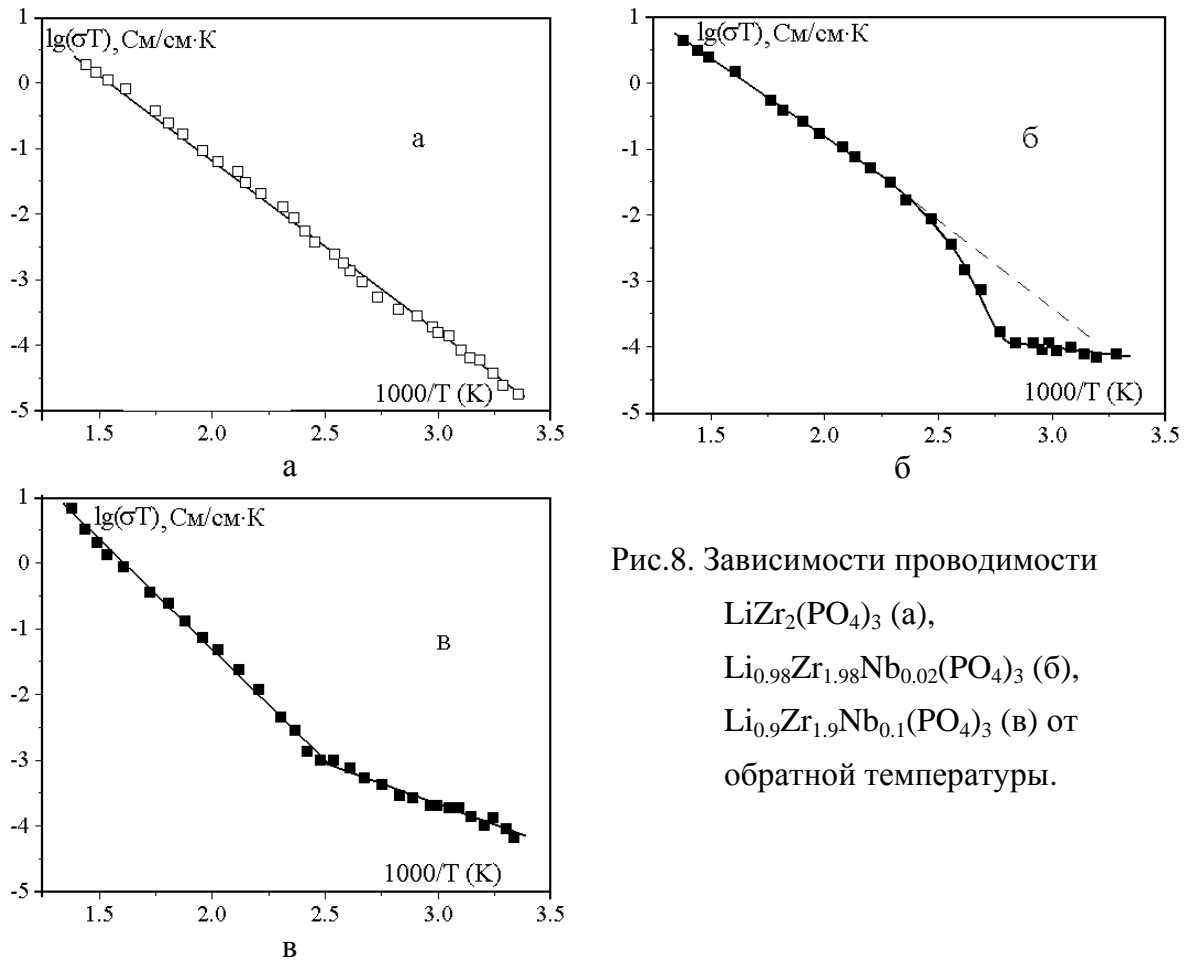


Рис.8. Зависимости проводимости $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ (б), $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ (в) от обратной температуры.

Для индивидуального $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ она представлена прямой линией с энергией активации 51 ± 2 кДж/моль. Легирование $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ниобием приводит к резкому росту проводимости на начальных этапах замещения (рис. 8 а,б). Причем для этих образцов данная зависимость может быть аппроксимирована уже двумя прямыми. В области низких температур проводимость определяется ионным переносом по внедренным вакансиям. Энергия активации проводимости при этом составляет 15 ± 2 кДж/моль и определяется энергией активации переноса вакансий (E_V). С повышением температуры существенно возрастает вклад собственной разупорядоченности по механизму Френкеля. На этом этапе энергию активации можно представить в виде суммы энергии активации переноса дефектов и половины энтальпии катионной разупорядоченности по Френкелю ($E_\sigma = E_V + \frac{1}{2}E_F$). При этом в некотором интервале температур (330-400К) проводимость системы оказывается ниже той, которая может быть получена экстраполяцией второго участка на этот диапазон температур. Наиболее отчетливо это проявляется для образцов состава $\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 8 б).

4.2. Соединения состава $\text{H}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

По данным рентгенофазового анализа в водородных формах исследуемых соединений ($\text{H}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) симметрия кристаллов понижается до триклинной.

Спектры ЯМР ^{31}P для водородных форм являются существенно более сложными. Как и для литиевых форм повышение содержания ниобия приводит к существенному уширению спектра и ухудшению его разрешения (рис.9 а). В спектрах образцов с низким содержанием ниобия можно выделить четыре основных линии с соотношением интенсивностей 2:2:1:1 и величинами химического сдвига – 29.7, -27.9, -26.7 и -25.1 м.д. (рис.9 а). Это соответствует дальнейшему понижению симметрии структуры по отношению к литиевому аналогу. Кроме того, в спектре проявляется слабый сигнал с интегральной интенсивностью 3-5% от общего спектра с химическим сдвигом -24.0 м.д. Не исключено, что его появление связано с остаточным содержанием литиевого аналога (рис.9 б).

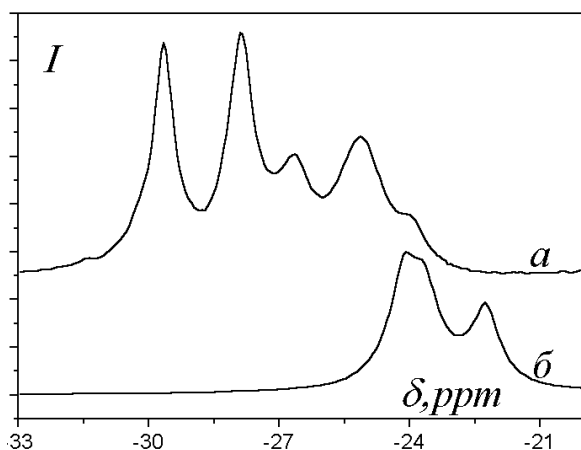


Рис.9. ЯМР спектры ^{31}P $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а); $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (б)

Водородные формы исследуемых соединений характеризуются высокой термостабильностью. По данным термогравиметрического анализа потеря воды в этих соединениях протекает в три стадии. В ходе первой из них (ниже 520 К) удаляются слабосвязанные молекулы воды. В интервале 570-770 К происходит удаление воды, образующей прочные водородные связи с кислыми протонами. И лишь выше 900 К происходит потеря протонов PO_4H групп, сопровождающаяся согласно [23] образованием соединения состава $\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{23}$. Столь высокая температура протекания двух последних стадий вероятно обусловлена тем, что все атомы кислорода аниона участвуют в образовании двух прочных связей P-O-Zr [14,19]. В соответствии с этим отщепление химически связанного кислорода в виде воды оказывается затрудненным, а сам протон, обладая крайне высокой кислотностью, образует прочные связи с молекулами воды. Согласно [17] в матрице соединения происходит формирование ионов H_3O^+ .

При комнатной температуре обмен между протонами различных форм протекает сравнительно медленно. Поэтому в спектрах ЯМР ^1H четко проявляются три линии, соответствующие наличию трех различным образом связанных протонов с химическим сдвигом 0.7, 5.7 и 11.2 м.д. (рис.10). Их отнесение проводилось на основании анализа их интегральных интенсивностей для различных образцов и продуктов их обезвоживания. Две последних являются наиболее интенсивными и отвечают негидратированным протонам PO_4H и ионам оксония. Первая, наиболее вероятно, соответствует слабосвязанной воде, сорбированной на поверхности вещества. Соотношение интенсивностей отдельных компонентов для различных спектров заметно различаются.

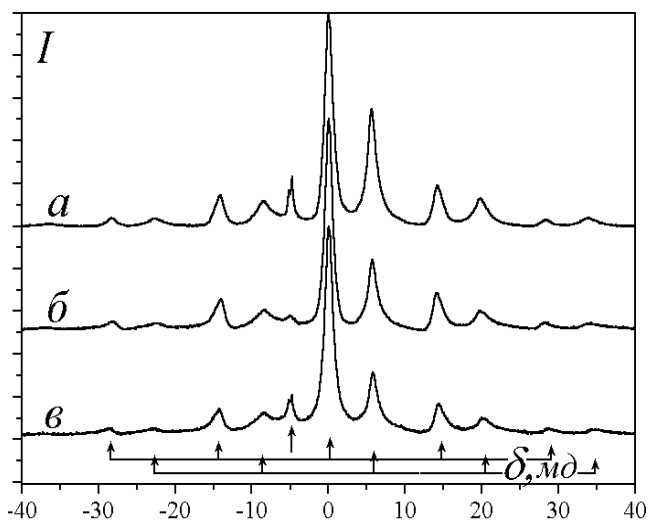


Рис.10. Спектры ЯМР ^1H
 $\text{H}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$ (а),
 $\text{H}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ (б),
 $\text{H}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ (в)

Времена спин-решеточной релаксации для всех линий всех исследуемых образцов существенным образом зависят от температуры. При этом для линий с химическим сдвигом 5.7 и 11.2 м.д. они понижаются, а для 0.7 м.д. растут при нагревании (табл. 3). Причиной этого является то, что лишь для последних частота корреляции превышает круговую частоту спектрометра. Можно отметить, что величины ν_c для линии с химическим сдвигом 0.7 м.д. более, чем на порядок превосходят соответствующие значения для других компонентов спектра, а энергия активации для них составляет 10-12 кДж/моль и почти втрое ниже, чем для остальных компонентов. Это косвенно подтверждает их отнесение к молекулам воды, сорбированным на поверхности частиц.

Таблица 3.

Частоты корреляции линий спектра ЯМР ^1H для ниобийсодержащих фаз.

Соединение/ хим.сдвиг линии, м.д.	0.7		5.7		11.2	
	300	380	300	380	300	380
$\text{H}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$	$6.7 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^7$	$9.1 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^8$
$\text{H}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	$7.1 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^7$	$4.2 \cdot 10^7$	$5.9 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^8$
$\text{H}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	$1.7 \cdot 10^9$	$2.3 \cdot 10^9$	$4.8 \cdot 10^7$	$1.8 \cdot 10^8$	$7.7 \cdot 10^7$	$2.7 \cdot 10^8$

Зависимости проводимости от обратной температуры для соединений $\text{H}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно аппроксимировать двумя прямыми линиями (рис. 11). В низкотемпературной области ($T < 400$ К) энергия активации составляет 7 ± 2 кДж/моль, а в высокотемпературной области ($T > 400$ К) она составляет 83 ± 2 кДж/моль.

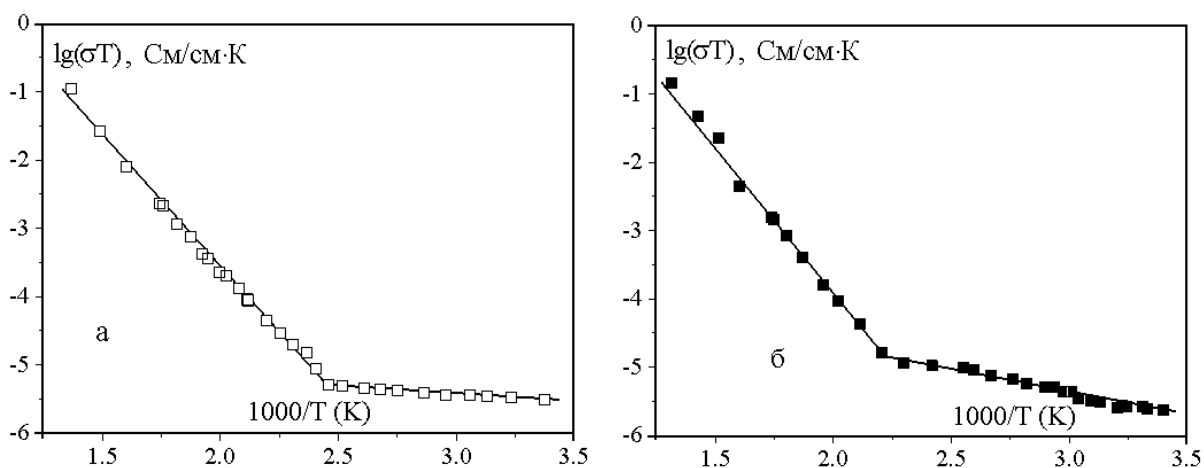


Рис.11. Зависимости проводимости от обратной температуры для $\text{H}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{H}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ (б)

Полученные результаты в сочетании с высокой термостабильностью водородных форм соединений со структурой НАСИКОН позволяют отнести их к перспективным твердым протонпроводящим электролитам при температурах выше 500 К, при которых соединений с высокой протонной проводимостью в настоящее время не обнаружено. К сожалению, выше 700 К серебряные электроды в данной системе оказываются нестабильными. Поэтому в дальнейшем мы планируем проведение исследований с более инертными платиновыми электродами.

5. Выводы

1. Синтезированы соединения составов $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{H}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0; 0.02; 0.1; 0.2$).
2. Показано, что катионная подвижность в исследованных соединениях стимулируется гетеровалентным легированием, что приводит к значительному увеличению проводимости.
3. Проявление высокой катионной подвижности в исследуемых соединениях сопряжено с протеканием фазового перехода. Низко- и высокотемпературная фазы сосуществуют в широком интервале температур.
4. Показано, что образцы состава $\text{H}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обладают высокой термостабильностью и проводимостью.

6. Литература

1. Лидьярд А. / Ионная проводимость кристаллов // М.: ИЛ. Москва. 1962. 222 с.
2. Ярославцев А.Б. /Свойства твердых тел глазами химика // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1995. 254 с.
3. Гуревич Ю.А. / Твердые электролиты // М.: Наука. 1986. 176 с.
4. Chadwick A.V., J.Corish. // New Trends in Materials Chemistry. 1997. p.285.
5. West A.R. / Basic Solid State Chemistry // J. Wiley & Sons. Chichester. 1988. 415 p.
6. А.Б. Ярославцев, В.Ю. Котов // Известия АН. Сер. хим. 2002. №4. С. 515.
7. Третьяков Ю.Д. / Твердофазные реакции // М.: Химия. 1978. 387с.
8. Hong H.J.// Mat. Res. Bull. 1976. Vol. 11. N 2. P. 173
9. Goodenough J.B., Hong H.Y.-P., Kafalas J.A.// Mat. Res. Bull. 1976. Vol. 11. N 2. P. 203.
10. Сизова Р.Г., Воронков А.А, Шумяцкая Н.Г. // Докл. АН СССР. 1972 Т. 205. №1. С. 90.
11. Nicholas V.A., Heyns A.M., Kingon A.I., Clark J.B. // J. Mat. Sci. 1986. Vol. 21. N 6. P. 1967.
12. Choy J.-H, Han Y.-S, Kim Y.-H, Sun K.-S.// J. Appl. Phys. Japan. 1993. V. 32. N 3A. p. 1154.
13. Sudreau F., Petit D., Boilot J.P.// J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 78.
14. Catti M., Stramare S, Ibberson R. // Solid State Ionics. 1999. V.123. P.173.
15. Iglesias J.I., Pecharroman C. // Solid State Ionics. 1998. V.112. P.309.
16. Иванов-Шиц А.К, Мурин И.В. / Ионика твердого тела // Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петербург. Ун-та. 2000. 615 с.
17. Ph. Colomaban. / Proton conductors: Solids, Membranes and Gels - Materials and Devices // Cambridge Univers. Press. 1992. 579p.
18. М.А. Subramanian, B.D. Roberts, A. Clearfield. // Mat. Res. Bull. 1984.V.19. P. 1471.
19. Catti M, Stramare S. // Solid State Ionics. 2000. V. 136-137. P.489.
20. М.А. Paris, J. Sanz. // Phys. Rev. 2000. V. B 62. P.810.
21. Losilla E.R., Aranda M.A.G., Bruque S., Sanz J., Paris M.A., Campo J., West A.R. // Chem. Mater. 2000. V.12. P.2134.
22. Бузник В.М. / Ядерный резонанс в ионных кристаллах // Н.: Наука. 1981. 225с.
23. А. Ono. // J. Mat. Sci. Lett. 1985. P. 936.