

На правах рукописи

Стенина Ирина Александровна

**ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В КИСЛЫХ И ДВОЙНЫХ
ФОСФАТАХ И МОЛИБДАТАХ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.21 –химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2013

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук**

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, профессор
Гудилин Евгений Алексеевич
МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический
факультет

доктор химических наук, профессор
Скундин Александр Мордухаевич
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

доктор химических наук, профессор
Добровольский Юрий Анатольевич
Институт проблем химической физики
РАН

Ведущая организация: Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН

**Защита диссертации состоится «29» октября 2013 г. В 11 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1,
Москва, Ленинский проспект, д. 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте
www.igic.ras.ru и на сайте ВАК.**

Автореферат разослан «12» сентября 2013 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент**

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ионика твердого тела, получившая широкое признание в последнее время, представляет собой область знания, охватывающую целый спектр наук, таких как физика и химия твердого тела, материаловедение, неорганическая и электрохимия, энергетика и электроника. Практическое применение твердых электролитов, в первую очередь, связано с потребностями в материалах с протонной и литиевой проводимостью, широко востребованных в интенсивно развивающейся альтернативной энергетике (топливные элементы, литийионные аккумуляторы), сенсорике и в ряде других направлений современной индустрии. Вместе с тем катионная подвижность определяет и ряд других важных свойств твердых тел, примером которых являются ионообменные свойства.

С точки зрения практики наибольший интерес представляют материалы, характеризующиеся высокой прочностью, термической и химической стабильностью, включая низкую растворимость и гидrolитическую устойчивость. Этим требованиям удовлетворяют соли многоосновных кислот, включающие одно и полизарядные катионы. Их дополнительным преимуществом является то, что высокая поляризующая способность полизарядных катионов приводит к существенному понижению отрицательного заряда на анионе и определяет его более слабое взаимодействие с однозарядными ионами, что может заметно облегчить их перенос. Одним из наиболее распространенных и стабильных в водных растворах типов неорганических материалов являются кислые и двойные фосфаты поливалентных элементов. Эти соединения могут формировать различные типы кристаллических решеток, наибольший интерес среди которых представляют слоистые материалы типа $A_xM(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (A – протон или другой однозарядный катион, $M=Ti, Zr, Sn, Ta$) и материалы с трехмерным каркасом типа НАСИКОН¹ $A_xM_2(PO_4)_3$ (M представляет собой трех, четырех или пятизарядный катион или их сочетание). Их строение сравнительно просто, и протекающие в них процессы можно описать на микроуровне. К этому ряду веществ можно отнести и двойные молибдаты состава $A_2M_2(MoO_4)_3$ ($A = Ag, K; M = Mg, Co$).

В то же время далеко не все простые соединения имеют удовлетворительные с точки зрения требований практики свойства. В ряде случаев целенаправленно изменить их позволяет модификация. Среди

¹ Название этого класса соединений происходит от аббревиатуры англоязычного названия структуры $Na_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(SiO_4)_x$ – **Na Superionic Conductor**, получившей его благодаря высокой проводимости по ионам натрия.

основных подходов к модификации можно отметить переход к наноразмерным материалам, формирование композитов и гетеровалентное легирование. Идеология этих методов разработана достаточно хорошо, однако существуют проблемы, связанные с ее применением для конкретных материалов.

Величина ионной подвижности часто связана с протеканием фазовых переходов типа порядок-беспорядок. В одних случаях только после перехода в высокотемпературную модификацию наблюдается достаточно интенсивный ионный транспорт в материале. В других – повышение ионной подвижности приводит к усреднению позиций части ионов в кристаллической решетке, что при достижении некоторого критического порога приводит к протеканию фазового перехода. Поэтому весьма важной оказывается возможность стабилизации высокопроводящей (высокотемпературной) модификации в широком интервале температур.

Слоистые кислые фосфаты состава $H_xM(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Zr, Ti, Sn, Ta$) в настоящий момент уже достаточно хорошо изучены с помощью ряда стандартных методов исследования ионной подвижности, среди которых, в первую очередь, можно отметить импедансную спектроскопию и ЯМР [1, 2]. Однако проводимость такого рода соединений достаточно сильно зависит от влажности атмосферы, степени дисперсности образца и т.п. В связи с этим представляется весьма привлекательной разработка альтернативных методов исследования ионной подвижности, в качестве объектов для которых были выбраны кислые фосфаты поливалентных элементов.

В связи с этим **целью** настоящей работы является получение материалов с высокой ионной проводимостью и разработка новых подходов к исследованию протекающих в них диффузионных процессов. В качестве основных объектов исследования были выбраны кислые и двойные фосфаты и молибдаты поливалентных элементов состава $A_{1\pm x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ ($A = Li, H; M = In, Fe, Sc, Y, Nb, Ta$), $A_{3-2x}M_{2-x}Nb_x(PO_4)_3$ ($A = Li, H; M = In, Fe$); $A_{2+3x}M_2(Mo_{1-x}V_xO_4)_3$, $A_{2-x}M_{2-x}Sc_x(MoO_4)_3$ ($A = Ag, K; M = Mg, Co$), $Ag_{4+x}Mg_2Y_xZr_{1-x}(MoO_4)_6$, $Ag_{4-x}Mg_{2-x}Al_xZr(MoO_4)_6$ и $H_xM(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Zr, Hf, Sn, Ta$), $H_2Zr(PO_3S)_2 \cdot 1.5H_2O$. Для достижения данной цели следовало решить следующие **основные задачи**:

1. Изучить процессы формирования дефектов в ходе гетеровалентного легирования исследуемых соединений и на основе этого получить новые материалы с высокой ионной проводимостью. При этом с практической точки зрения наиболее привлекательным представляется получение протонпроводящих электролитов с высокой проводимостью при температурах выше 450 К.

2. Проследить влияние концентрации дефектов в ходе гетеровалентного легирования двойных фосфатов и молибдатов на протекание фазовых переходов в них.

3. Рассмотреть термодинамику ионного обмена для различного рода объектов и выявить влияние различных факторов на термодинамику и механизм ионообменных процессов.

4. Развить новые подходы для определения коэффициентов диффузии в двойных фосфатах на основе изучения кинетики ионообменных процессов и выяснить влияние условий их проведения на процессы неравновесного дефектообразования в исследуемых системах.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- На основе систематического исследования катионной подвижности ряда сложных фосфатов состава $Li_{1-x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ ($M = In, Fe, Sc, Y, Nb, Ta$) и $Li_{3-2x}Nb_xM_{2-x}(PO_4)_3$ ($M = In, Fe$) со структурой НАСИКОН выявлены основные определяющие ее факторы. Показано, что гетеровалентное легирование увеличивает катионную подвижность при низких температурах. Разработан новый подход к контролируемому формированию дефектной структуры в сложных фосфатах, не предусматривающий введения в их состав посторонних ионов.

- На примере двойных фосфатов и молибдатов описано влияние концентрации дефектов на протекание фазовых переходов. Показана возможность протекания фазовых переходов через сосуществование двух модификаций в некотором интервале температур.

- Проведено систематическое исследование термодинамики и кинетики обмена протона на катионы щелочных и щелочноземельных металлов на кислых фосфатах циркония, гафния, олова и тантала, тиофосфате циркония, а также кислых фосфатах циркония со структурой НАСИКОН. Показано, что переход в наноразмерный диапазон для ионообменных частиц приводит к изменению механизма обмена.

- Предложена классификация ионообменных материалов, базирующаяся на природе ионообменного процесса.

- Развита новая методика, позволяющая описывать кинетику ионного обмена с учетом вкладов процессов дефектообразования. Установлено, что скорость протекания обменных процессов определяется не только природой ионита и участвующих в обмене ионов, но и составом контактирующего раствора (включая величину pH и природу присутствующих в нем ионов, не участвующих в обмене). Показано также, что формирование неравновесных фаз на поверхности частиц ионита может привести к колебательным изменениям скорости ионообменных процессов.

Практическая значимость работы определяется тем, что в ее ходе:

- Исследовано влияние гетеровалентного легирования на катионную подвижность в двойных фосфатах и молибдатах с различными подвижными катионами (Li^+ , Ag^+ , K^+). Установлено, что замещение образующих каркас решетки ионов (циркония, молибдена, магния и др.) позволяет достичь увеличения ионной проводимости.
- В системах на основе фосфатов лития-ниобия-индия и лития-ниобия-железа обнаружены составы с высокой проводимостью по ионам лития. Синтезированы двойные молибдаты с высокой подвижностью ионов калия.
- Предложен новый подход к получению твердых электролитов с протонной проводимостью на основе процессов ионного обмена. На основе данного подхода получены твердые электролиты (в том числе продукты гетеровалентного замещения) состава $\text{H}_{1\pm x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Y}$) и $\text{H}_{3-2x}\text{M}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Fe}$) с высокой протонной проводимостью в интервале температур от 570 до 770 К.
- Развита новая методика описания процессов дефектообразования в ряде ионообменных материалов и твердых электролитов на основе данных по кинетике ионного обмена.

На защиту выносятся:

1. Полученные автором сведения о процессах ионного переноса в ряде неорганических систем и новых методах получения материалов с высокой ионной проводимостью.
2. Данные о фазовых переходах в двойных фосфатах и молибдатах поливалентных элементов и влиянии гетеровалентного легирования на температуру их протекания.
3. Новая классификация ионообменных материалов, подходы к описанию кинетики ионообменных процессов H^+/M^{n+} на ряде кислых фосфатов поливалентных элементов и сведения о влиянии процессов дефектообразования, состава контактирующего раствора, образования неравновесных фаз на кинетику ионного обмена.

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при участии сотрудников лаборатории химии фосфатов ИОНХ РАН.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях и семинарах: XVI и XVII Менделеевских

съездах по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998 и Казань, 2003), XVI, XVII и XX Всероссийских симпозиумах молодых ученых по химической кинетике (1998, 1999 и 2002), 9-ой, 10-ой, 11-ой, 13-ой Международных конференциях по твердофазным протонным проводникам (SSPC-9, Bled, Slovenia, 1998; SSPC-10, Montpellier, France, 2000; SSPC-11, Guildford, UK, 2002, St.-Andrews, UK, 2006), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2000» (Москва), Всероссийской конференции «Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твердых электролитах» (Екатеринбург, 2000), Международной конференции «Мембранные и сорбционные процессы» (Сочи, 2000), Всероссийской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2001, Екатеринбург, 2004, 2007), Международной конференции по неорганическим материалам (Constance, Germany, 2002), Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» (Черноголовка, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010), 14 Международной конференции по ионике твердого тела (Monterey, USA, 2003), 7-м международном семинаре «Высокотемпературные сверхпроводники и разработка новых неорганических материалов» (Москва, 2004), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2004, 2008), Всероссийской конференции «Мембраны» (Москва, 2004, 2007, 2010), IV, V, VI, VII, VIII международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 1998, 2000, 2002, 2004, 2006), Международной конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Воронеж, 2004, 2009), Международной конференции «Новые протонпроводящие мембраны и электроды для твердополимерных топливных элементов» (Assisi, Italy, 2005), V Семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005), II, IV, VI Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2005, 2007, 2009), Семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2006), Всероссийском семинаре с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Екатеринбург, 2006), III, IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН» (Воронеж, 2006, 2008), Международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2005, 2007, 2008, 2009, 2010), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008), Российско-германском семинаре

«Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2008), Международной конференции «PERMEA» (Prague, CR, 2009), Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, 2009), Международном совещании “ЯМР в гетерогенных системах” (Санкт-Петербург, 2009), Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2009).

Работа выполнена в рамках плана НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 97-03-33736а, 00-03-32050а, 03-03-32439а, 07-08-00590а, 12-08-33144мол-а-вед), программы INTAS–Aral Sea (грант № 00-1058), гранта CRDF RE1-2528-MO-03, программ РАН “Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе” и “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”, программы «Университеты России» (гранты № 015.06.01.029 и УР.06.01.032) и бога конкурса-экспертизы научных проектов молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям (грант № 125), программы грантов Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (грант МК-359.2006.3).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано более 60 работ, в том числе 33 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и 1 патент.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 403 страницах машинописного текста, содержит 154 рисунка и 38 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 631 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение. Обоснованы актуальность темы, выбор объектов и цель исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

2. Обзор литературы. Представлены литературные данные по теории дефектообразования, механизмам диффузии в твердом теле. Описаны методы исследования ионной подвижности в твердом теле. Особое внимание отведено работам, посвященным исследованию термодинамики и кинетики ионного обмена на неорганических ионообменных материалах.

Рассмотрены данные по строению и свойствам кислых и двойных

фосфатов и молибдатов поливалентных элементов. Особое внимание уделено различным методикам синтеза, структуре, фазовым переходам и электрохимическим свойствам фосфатов со структурой НАСИКОН. Раздел завершается формулировкой основных задач исследования, обоснованием выбора объектов исследования.

3. Экспериментальная часть. Изложены методики синтеза исследуемых материалов, а также описаны приборы, используемые для проведения физико-химических исследований.

Синтез образцов. Кристаллический $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ получали при кипячении раствора, содержащего оксихлорид циркония, HF и H_3PO_4 . Мелкокристаллический кислый фосфат циркония (олова) синтезировали из раствора, содержащего H_3PO_4 и оксихлорид циркония (пентагидрат хлорида олова), с добавлением в случае фосфата олова 10-20 % (об.) азотной кислоты для получения кристаллического продукта. Дигидрат кислого фосфата тантала получали ионным обменом, исходя из калиевого аналога, синтезированного твердофазным методом из оксида тантала и дигидрофосфата калия.

Сложные фосфаты состава $Li_{1\pm x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ ($M = Sc, In, Fe, Y, Nb, Ta$; $x=0-1$), $Li_{3-2x}Nb_xFe_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0-1.25$), $Li_{3-2x}Nb_xIn_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0-1.2$) были получены методом твердофазного синтеза по двухступенчатой схеме исходя из Li_2CO_3 , $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, ZrO_2 , M_2O_y ($M = Sc, In, Fe, Y, Nb, Ta$) и $(NH_4)_2HPO_4$. На первой стадии стехиометрическую смесь исходных реагентов перетирали и отжигали в платиновых тиглях при 973 К в течение 2 ч. Затем полученную реакцию массу снова перетирали, прессовали в таблетки и отжигали при температурах 1173-1473 К в течение 12 ч под «шубой» с 10% избытком карбоната лития для предотвращения испарения лития. Соответствующие водородные формы получали ионным обменом в горячей азотной кислоте течение 30 суток.

Синтез двойных молибдатов состава $A_xM_{2-x}Sc_x(MoO_4)_3$, $A_{2+3x}M_2(Mo_{1-x}V_xO_4)_3$ ($A = K, Ag$; $M = Mg, Co$, $x = 0, 0.01, 0.05$) и тройных молибдатов состава $Ag_{4-x}Mg_{2-x}Al_xZr(MoO_4)_6$ и $Ag_{4+x}Mg_2Y_xZr_{1-x}(MoO_4)_6$ ($x=0, 0.05, 0.1$) осуществляли исходя из карбоната калия или нитрата серебра, карбоната магния, основного карбоната кобальта, оксидов молибдена, скандия, ванадия. Соответствующие смеси перетирали в агатовой ступке и отжигали при 473 – 773 К, постепенно повышая температуру нагрева (с шагом 50 К). Отжиг при каждой промежуточной температуре проводили в течение 2-3 ч с последующей гомогенизацией смеси и прессованием в таблетки.

Рентгенофазовый анализ исследуемых соединений осуществляли с

помощью камеры Гинье-де-Вольфа FR-552, дифрактометров ДРОН-2, Rigaku D/MAX 2200 в диапазоне $2\Theta = 10^\circ - 60^\circ$ (излучение CuK_α). Высокотемпературные рентгенограммы снимали в режиме нагрева с шагом в 50, 100 К (скорость нагрева 5 К/мин) с остановкой при заданной температуре и выдержкой образца перед съемкой в течение 5 мин. Низкотемпературные исследования проводили на дифрактометре Siemens D500 с криостатом фирмы RTI на излучении CuK_α (ИФТТ РАН).

Изучение электропроводности проводили на измерителе-анализаторе импеданса 2В-1 (10 Гц–2 МГц) двухконтактным способом на симметричных ячейках с электродами из серебра, платины методом комплексного импеданса в интервале температур 298-978 К с шагом 5-20 К. Измерение электронной проводимости проводили на постоянном токе. Величину ионной проводимости рассчитывали как разность общей и электронной проводимости.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термоанализаторе TGD-7000 (Ulvac Sinku-Riko) и термовесах TG 209 (Netzsch) в температурном интервале 290-1220 К на воздухе и в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Скорость нагрева составляла 10 К/мин, навески 20-50 мг. Дифференциальный термический анализ проводили с использованием термоанализатора Netzsch STA 409 PC Luxx (хим. фак., МГУ) в интервале температур 223-1023 К.

Микрофотографии исследуемых веществ получали с использованием растрового электронного Leo Supra 50 VP (хим. фак., МГУ) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Распределение элементов исследовалось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с использованием структурно-аналитического комплекса на базе данного микроскопа и системы WinEDS фирмы GETAC. Распределение металлов воспроизводит распределение фосфора полностью, что свидетельствует о равномерном распределении элементов в кристаллах и об отсутствии посторонних примесей.

Спектры ЯМР на ядрах ^{23}Na , ^6Li , ^{31}P регистрировали с помощью спектрометра Bruker MSL-300 (ИНХС РАН) с Фурье преобразованием и вращением под магическим углом (скорость вращения 3000 Гц) при частоте 79.89, 116.6 МГц и 121.5 МГц соответственно (90° импульс, 6 мкс). В качестве стандарта для определения величины химического сдвига использовали 0.1 М растворы NaCl , LiCl и 85% раствор H_3PO_4 . Съемку спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^7Li проводили с использованием спектрометра широких линий Varian-WL-112 (ИФХЭ РАН) при частотах 30 и 8 МГц в интервале температур 77-350 К и спектрометра Tesla BS-567A (ИХТТ УрО РАН), модифицированном для регистрации широких линий, при частотах 90

и 15 МГц при температурах 120, 100, 80 К. Спектры ЯМР ^1H также регистрировали на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker SXP 4-100 на резонансной частоте 23.2 МГц, в магнитном поле $H_0=5447.4789$ Э, при температурах 30 и 82 К. Для записи использовали метод “хановского” эха ($90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ$), длительность 90-градусного импульса 2.0 мкс, $\tau = 60$ мкс.

Для изучения ионообменных процессов исследуемые вещества разделяли на фракции с помощью вибрационного грохота Analysette 3-Pro. Средний размер кристаллов для каждой фракции крупнокристаллических соединений рассчитывали путем статистической обработки микрофотографий по двум линейным размерам 20-40 кристаллов. Размер частиц мелкокристаллических соединений определяли по уширению линий рентгенограмм (область когерентного рассеивания).

О протекании ионообменных процессов судили по изменению величины рН растворов во времени, для чего использовали рН-милливольтметры ЭКСПЕРТ-001 и Mettler-Delta 340. К навеске исследуемого вещества приливали по 20 мл растворов хлоридов щелочных металлов известной концентрации и интенсивно перемешивали смесь до установления равновесия. Затем приливали по 1 мл 0.1 М раствора соответствующего гидроксида. Величину рН автоматически фиксировали каждые 3 с. Температуру поддерживали равной 298 ± 1 К с помощью термостата. Для нахождения равновесных значений рН проводили экстраполяцию экспериментальных данных в координатах $1/t$ - рН на нулевое значение $1/t$ (t - время протекания процесса).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Материалы на основе двойных фосфатов со структурой НАСИКОН

4.1.1. Материалы на основе двойного фосфата лития-циркония

В качестве модельных объектов для изучения химических и фазовых превращений, протекающих в ходе синтеза двойных фосфатов со структурой НАСИКОН, были выбраны $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{LiFeNb}(\text{PO}_4)_3$. С точки зрения изучения влияния дефектной структуры на проводимость особую важность представляет синтез образцов строго заданного состава. В случае $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ твердофазный синтез протекает согласно следующей схеме:



Анализ рентгенограмм смеси исходных реагентов, отожженной при различных температурах, показал, что формирование фазы НАСИКОН для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ начинается при температуре 873 К, а хорошо сформированные кристаллы ромбоэдрической модификации формируются только выше

1273 К, при этом отжиг при 973-1223 К сопровождается протеканием конкурирующей реакции – образованием пирофосфата циркония (рис. 1). При комнатной температуре $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ переходит в триклинную модификацию. Показано, что формирование фазы НАСИКОН в случае $\text{LiFeNb}(\text{PO}_4)_3$ происходит, начиная с 923 К и не завершается даже при 1223 К. На рентгенограмме образца при 1223 К присутствуют пики, принадлежащие LiFeP_2O_7 и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Формирование примесей в продуктах синтеза из смеси стехиометрического состава, наиболее вероятно, обусловлено неконтролируемыми потерями лития. В связи с этим синтез двойных фосфатов проводили по разработанной методике путем двухстадийного отжига реакционной смеси при высоких температурах в таблетках в присутствии «шубы» с повышенным содержанием лития. Ее присутствие предотвращает потери лития непосредственно в таблетках образца, не изменяя стехиометрию продукта.

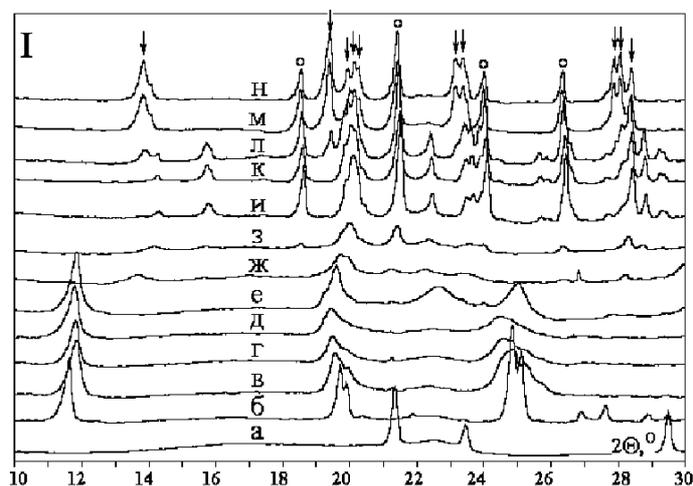


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм Li_2CO_3 (а), $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) и смеси состава $3\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$, отожженной в течение часа при температурах 473 (в), 573 (г), 673 (д), 773 (е), 873 (ж), 973 (з), 1073 (и), 1173 (к), 1273 (л), 1373 (м) и 1473 (н) К. Стрелками показаны рефлексы $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, кружками – ZrP_2O_7 .

Собственная ионная проводимость $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре сравнительно невелика и составляет $2 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Практически линейно изменяясь с ростом температуры с энергией активации 51 ± 2 кДж/моль, при 700 К она достигает $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. На графиках зависимости проводимости от температуры при этом какие-либо перегибы отсутствуют. В то же время литературные данные о фазовых переходах в $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ весьма противоречивы.

По данным рентгенофазового анализа и калориметрии переход из триклинной модификации в ромбоэдрическую происходит в $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в широком диапазоне температур и характеризуется размытым пиком малой интенсивности вблизи 310 К. Причем обратный переход при охлаждении наблюдается при меньших температурах и характеризуется гистерезисом (рис. 2). Эти данные хорошо коррелируют с результатами исследования фазового перехода с помощью ЯМР ^{31}P .

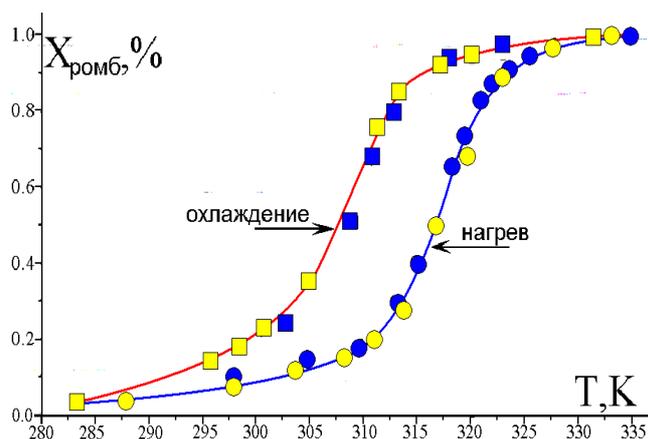


Рис. 2. Зависимость степени превращения из триклинной фазы в ромбоэдрическую от температуры в режиме нагрева и охлаждения. Светлые символы обозначают точки, построенные по данным ЯМР, темные – по данным РФА.

Данное превращение происходит за счет постепенного изменения соотношения между триклинной и ромбоэдрической модификациями в интервале температур. Наиболее вероятной причиной этого является формирование в структуре $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ малых образований (доменов) с различной структурой и подвижностью ионов лития. В соответствии с теорией фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» выход первого иона из позиции, занимаемой им в низкотемпературной фазе, характеризующейся упорядоченным расположением ионов, облегчает переход в подвижное состояние ионов из его ближайшего окружения. Оценочное значение энтальпии перехода в разупорядоченное состояние составляет около -3 кДж/моль.

4.1.2. Сложные фосфаты на основе $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ с гетеровалентным замещением

Собственная ионная проводимость $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре невелика, поэтому актуальными представляются работы по его модификации, приводящие к улучшению транспортных свойств. Выбор элементов для замещения циркония обусловлен близостью радиусов этих катионов и стабильностью основной степени окисления.

Легирование $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ протекает через формирование твердых растворов. Замещение ионов циркония ионами пяти- или трехвалентного металла требует одновременного формирования в структуре определенного числа литиевых вакансий ($\text{Li}_{1-x}(\text{V}_{\text{Li}})_x\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; символом V_{Li} обозначены вакансии в позициях лития) или внедрения дополнительных ионов лития в междоузельные позиции ($\text{Li}(\text{Li}_i)_x\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}$; символом Li_i обозначены ионы лития в междоузлиях). Поскольку ионный перенос протекает посредством миграции через структурные дефекты, гетеровалентное легирование приводит к росту ионной проводимости в низкотемпературной области. При этом проводимость увеличивается в ряду ионов, используемых для легирования фосфатов: $\text{Sc}^{3+} < \text{Nb}^{5+} < \text{Ta}^{5+} < \text{In}^{3+} < \text{Y}^{3+}$. Таким образом, можно заключить, что подвижность ионов лития по

междоузлиям превышает подвижность вакансий. Данные ЯМР ${}^7\text{Li}$ широких линий также подтверждают этот вывод. Показано, что выпадение из общей закономерности материала, модифицированного скандием, обусловлено формированием в нем отдельной фазы на основе $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Это приводит к понижению эффективной степени легирования и концентрации дефектов. При высоких температурах величина проводимости меняется существенно меньше в связи с тем, что в этой области доминирует собственная разупорядоченность и концентрации подвижных ионов и структурных дефектов во всех соединениях выравниваются.

Повышение катионной разупорядоченности, в свою очередь, способствует фазовому переходу из триклинной в ромбоэдрическую модификацию. Так, по данным рентгенофазового анализа уже при $x=0.02$ доля последней для различных образцов достигает 35-55 % и существенно превосходит таковую для индивидуального $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. При этом минимальная степень превращения достигается для ниобиевой, а максимальная – для иттриевой системы, что хорошо согласуется с данными по проводимости. При $x=0.1$ все системы представлены только ромбоэдрической фазой. В случае легирования скандием практически во всех образцах появлялись дополнительные линии, относящиеся к фазе $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, легированной цирконием.

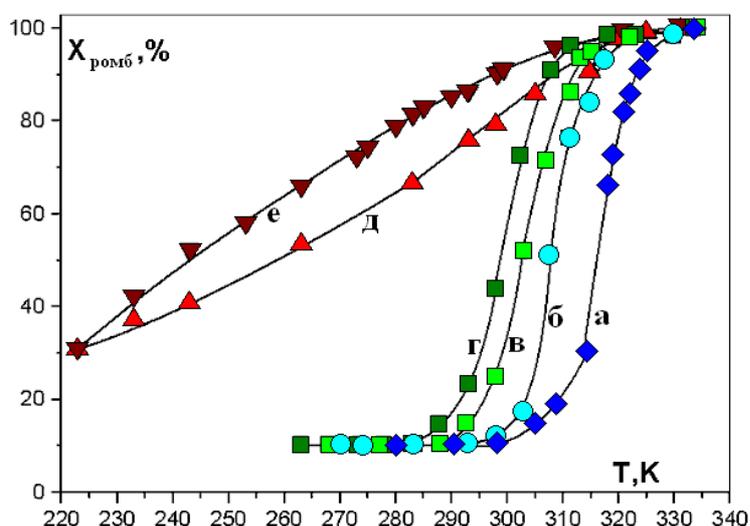


Рис. 3. Степень протекания фазового перехода по данным ЯМР ${}^{31}\text{P}$ при нагревании (а, в, д) и охлаждении (б, г, е) $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x(\text{PO}_4)_3$, $X = 0$ (а, б), 0.02 (в, г), 0.1 (д, е).

температуре существенно понижаются при легировании $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ гетеровалентными катионами.

Параметры ромбоэдрической элементарной ячейки в гексагональной установке при 298 К некоторых легированных соединений, синтезированных

Замещение циркония на гетеровалентные атомы приводит к сдвигу фазовых превращений в область низких температур. Причем можно отметить тенденцию, чем выше степень замещения, тем ниже температура перехода и тем шире интервал температур, в котором наблюдается это превращение (рис. 3). Времена спин-решеточной релаксации (T_1) на ядрах ${}^7\text{Li}$ при комнатной

температуре существенно понижаются при легировании $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$

при 1473 К, сопоставлены в таблице 1 с таковыми для чистого $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ при 423 К. Можно отметить общую тенденцию к росту параметра «а» и некоторому уменьшению параметра «с» с увеличением содержания лития. Причем в соединениях, легированных скандием, это изменение минимально. Приведенные в таблице параметры ячейки для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ несколько выше, чем для ближайших составов, ввиду достаточно высокой температуры съемки рентгенограммы этого соединения, необходимой для стабилизации ромбоэдрической модификации. При комнатной температуре $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуется в триклинной сингонии.

Согласно данным РФА материалы $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ с низким содержанием индия ($0 \leq x \leq 0.05$), полученные при температурах 1273-1373 К, представляют собой смесь триклинной и моноклинной модификаций, причем относительная интенсивность рефлексов последней растет с увеличением степени замещения циркония. Материалы с содержанием индия $x=0.08$ и $x=0.1$ кристаллизуются в моноклинной, а при $x \geq 0.3$ - в орторомбической сингонии. При $0.1 > x > 0.3$ получается смесь моноклинной и орторомбической модификаций. Ввиду малого диапазона составов, для которых доминируют ромбоэдрическая и моноклинная модификации, изменения их параметров сравнительно невелико и в пределах погрешности практически не меняется. Параметры «а» и «b» соединений состава $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x \geq 0.3$) с ростом x монотонно уменьшаются, в то время как параметр «с», напротив, растет.

Таблица 1.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных соединений.

Состав	Фазовый состав, %			Параметры ячейки (гексагональная установка)	
	Триклин.	Ромбоэдр.	$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	a, Å	c, Å
$\text{Li}_{0.8}\text{Zr}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	-	100	-	8.8277(3)	22.179(1)
$\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	-	100	-	8.8382(6)	22.179(2)
$\text{Li}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$	76±5	24±5	-	8.854(2)	22.129(8)
$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	88±3	12±3	-	8.85493(3) [3]	22.1440(1) [3]
$\text{Li}_{1.02}\text{Zr}_{1.98}\text{Sc}_{0.02}(\text{PO}_4)_3$	65±7	35±7	-	8.853(2)	22.133(8)
$\text{Li}_{1.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Sc}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$	3±1	92±2	3±1	8.854(2)	22.121(8)
$\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.8}\text{Sc}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$	1±1	79±5	20±4	8.855(5)	22.14(2)

Для $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ зависимость логарифма частоты корреляции ионов лития от обратной температуры представлена одиночной прямой (рис. 4 б) 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 (рис. 4 а).

Высокотемпературная часть характеризуется энергией активации 11 ± 2 кДж/моль, сходной с таковыми для $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, а низкотемпературная - существенно большим наклоном ($E_a = 65 \pm 10$ кДж/моль). Переход между ними протекает вблизи 333 К.

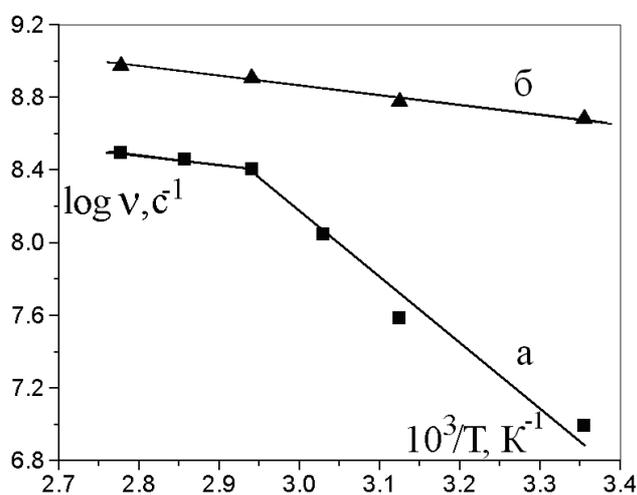


Рис. 4. Зависимость логарифма частоты корреляции ионов ${}^7\text{Li}$ в спектрах ЯМР от обратной температуры для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Li}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ (б).

вычисленной из данных по проводимости – $4.8 \cdot 10^{-11}$ моль²/см². При этом подвижность ионов лития по междоузлиям в структуре $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в 5 раз превышает их подвижность по вакансионному механизму. Заметим, что такая ситуация вполне типична для имеющих малый радиус ионов Li^+ .

Энергия активации высокотемпературной ветви проводимости всех легированных образцов, полученных при 1473 К, практически одинакова и составляет около 50 кДж/моль. В то же время для низкотемпературной ветви можно отметить, что средние значения энергии активации для материалов, легированных трехвалентными элементами, оказываются на 1-2 кДж/моль ниже, чем для пентавалентных. Это согласуется с более высокой проводимостью $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ по междоузельному механизму. С учетом того, что энергия активации низкотемпературной ветви проводимости равна энергии активации подвижности основного типа дефектов (E_m), а высокотемпературной – ее сумме с половиной энтальпии дефектообразования ($E_m + \frac{1}{2}\Delta H$), величина последней составляет 72 ± 2 кДж/моль.

Зависимости проводимости $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ от состава материалов проходят через максимум при $x=0.05-0.08$ (рис. 5). Максимальные величины ионной проводимости в области низких степеней легирования ($x \leq 0.1$) достигаются для материалов, полученных при 1473 К. Данная закономерность

Температура перехода и энергия активации подвижности лития в низкотемпературной фазе хорошо согласуются с описанной температурой фазового перехода $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в ромбоэдрическую модификацию и энергией активации переноса лития в нем.

Константа Френкеля для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученная на основании данных ЯМР-релаксации на ядрах лития, составляет $6.2 \cdot 10^{-11}$ моль²/см² и находится в хорошем соответствии с таковой,

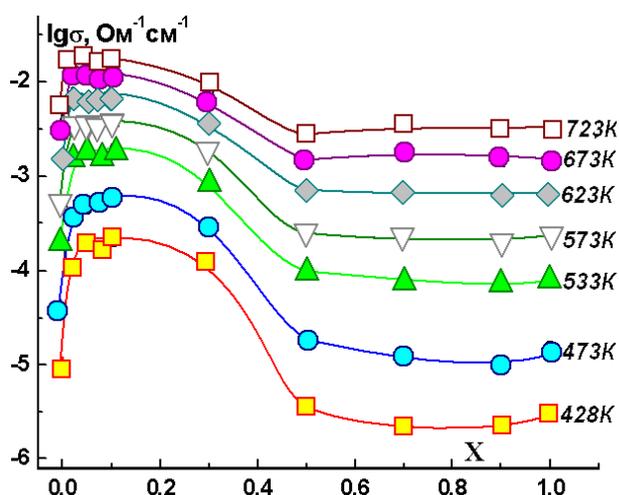


Рис. 5. Зависимости проводимости от состава для образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$, синтезированных при 1470К.

объясняется тем, что в состав этих образцов по данным РФА, входит высокопроводящая ромбоэдрическая фаза. Следует также отметить, что присутствие 40% триклинной модификации, которая превращается в высокопроводящую ромбоэдрическую, в $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, синтезированном при 1270 К, также приводит к заметному понижению энергии активации проводимости по отношению к другим составам.

4.1.3. Сложные фосфаты со структурой НАСИКОН состава $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{In}$

Согласно данным рентгенофазового анализа соединения состава $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Fe}$) с $x \leq 0.5$ кристаллизуются в моноклинной сингонии, с $0.95 \geq x \geq 1.25$ - в ромбоэдрической, а с $0.7 \geq x \geq 0.9$ представляют собой смесь двух фаз – ромбоэдрической и моноклинной. При нагревании $\text{LiMnNb}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{M}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ фазовых превращений не наблюдается. Параметр «a» ромбоэдрической модификации (гексагональная установка ячейки) слабо зависит от состава и температуры; все основные изменения происходят за счет параметра «с». Как и для многих материалов со структурой НАСИКОН, для фосфатов $\text{LiMnNb}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{M}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ характерны низкие величины коэффициента термического расширения (таблица 2).

Таблица 2.

Коэффициенты термического расширения для $\text{LiMnNb}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{M}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

Соединение	α_a, K^{-1}	α_b, K^{-1}	α_c, K^{-1}
$\text{LiFeNb}(\text{PO}_4)_3$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	-	$(2.21 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$(6.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(9.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$(8.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$
$\text{LiInNb}(\text{PO}_4)_3$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	-	$(1.12 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}_2\text{In}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	$(7.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	$(-2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(3.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$

В области низких температур (<553 К) ионная проводимость образцов состава $\text{Li}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ увеличивается с ростом содержания ниобия (рис. 6). Однако при дальнейшем нагревании двойной фосфат лития-железа,

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, переходит в высокопроводящую орторомбическую фазу, и его проводимость оказывается несколько выше, чем таковая для легированных соединений.

Вклад электронной составляющей проводимости в общую электропроводность для железосодержащих систем мал даже при высоком содержании железа. Выше 450 К для всех образцов он не превышает 1-2%.

Максимальные значения ионной проводимости $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Fe}$) приходятся на стехиометрические составы (рис. 7). Объяснением может быть упорядочение расположения ионов ниобия и железа (индия) в структуре $\text{LiMNb}(\text{PO}_4)_3$. В этом случае отклонение от стехиометрического состава неизбежно должно вызвать возникновение в структуре пустот, в окружение которых входит не трех- и пятизарядный катион, а два трех- или пятизарядных. При этом в канале проводимости возникают позиции, с низкой или, напротив, высокой энергией, преодоление которых ионом лития затруднено. Эта гипотеза подтверждается зависимостью энергии активации проводимости исследуемых материалов от состава, минимум которой приходится на стехиометрический состав $\text{LiMNb}(\text{PO}_4)_3$.

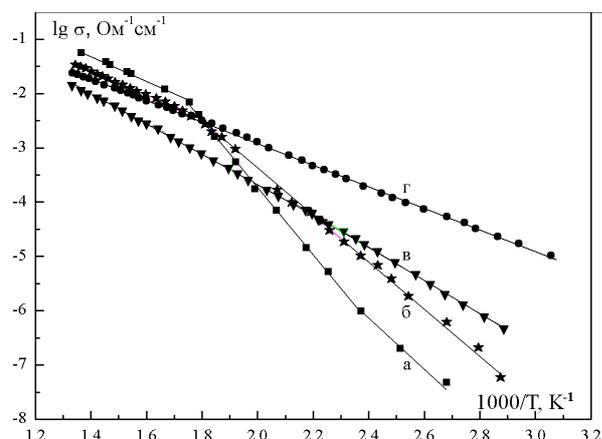


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости для $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Li}_{2.5}\text{Nb}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}(\text{PO}_4)_3$ (б), $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (в), $\text{LiNbFe}(\text{PO}_4)_3$ (г).

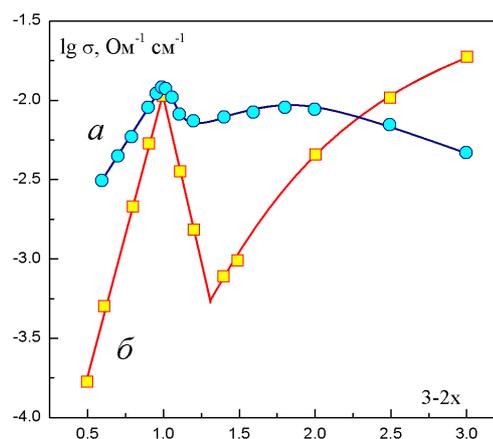


Рис. 7. Зависимость проводимости $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{In}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (а) и $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (б) от состава при 623 К.

4.2. Кислые фосфаты со структурой НАСИКОН

Для получения гидратированного кислого фосфата циркония со структурой НАСИКОН в отличие от гидротермального метода, описанного в литературе, нами был использован ионный обмен литиевых форм с горячей азотной кислотой. Протекание процесса ионного обмена в данном случае приводит к образованию более крупных частиц. Кроме того, данный метод позволяет получать протонные аналоги и гетеровалентно легированных

материалов с высокой степенью катионной разупорядоченности. С помощью ионного обмена были получены соединения состава $H_{1\pm x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($x=0, 0.02, 0.1$; $M=Nb, Y$) и $H_{3-2x}M_{2-x}Nb_x(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($x>0.9, M=Fe, In$). Потеря кристаллизационной воды у полученных веществ протекает при достаточно высокой температуре 450-550 К. Также при очень высокой температуре для кислых солей (920 К) начинается разложение безводного соединения, сопровождающееся образованием конденсированных фосфатов. Полученные данные свидетельствуют об аномально высокой термостабильности полученных веществ как в гидратированном, так и в безводном состоянии.

В отличие от $LiZr_2(PO_4)_3$, который кристаллизуется в триклинной сингонии, $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ уже при комнатной температуре имеет ромбоэдрическую сингонию. Кислые фосфаты ниобия-железа и ниобия индия также характеризуются ромбоэдрической сингонией. Легирование $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ ниобием приводит к понижению, а иттрием – к увеличению параметров решетки. Легирование иттрием сопровождается внедрением дополнительных протонов в междоузлия (H_i^*), гидратация которых способствует не только занятию части пустот решетки, но и некоторому увеличению ее объема.

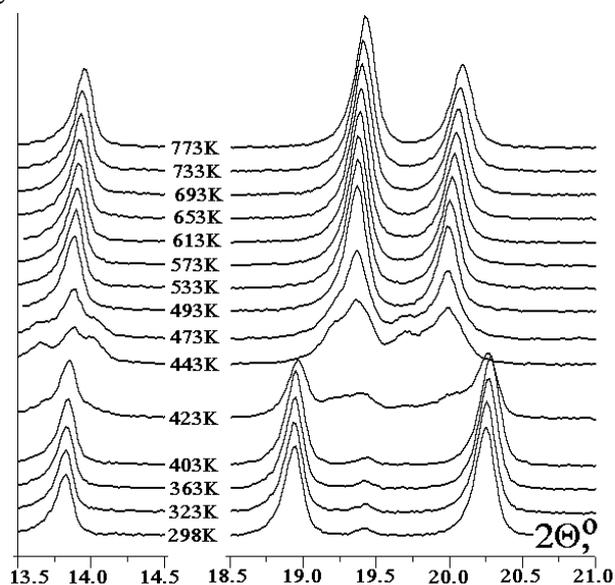


Рис. 8. Фрагменты рентгенограмм $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ в областях $2\theta = 13.5-14.5^\circ$ и $18.5-21^\circ$ при различных температурах.

В интервале 420 – 470 К на рентгенограммах $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ происходят ярко выраженные изменения, приводящие к смещению части рефлексов (рис. 8). При этом происходит скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки от $a = 8.7463(6)$ и $c = 23.790(3)$ Å при 403 К до $a = 8.884(1)$ и $c = 22.804(5)$ Å при 473 К.

На кривых дифференциального термического анализа, полученных во влажной атмосфере, можно выделить один эндозффект в области 450 – 550 К (рис. 9).

Понижение влажности атмосферы приводит к уменьшению температуры дегидратации. При этом пик эндотермического эффекта расщепляется на два, а максимум первого из них (480 К) практически совпадает с положением пика дифференциальной кривой

потери массы, а второй максимум наблюдается при существенно более высокой температуре (510-515 К) (рис. 9 б,в).

Таким образом, этот эффект можно отнести к фазовому переходу безводных твердых растворов $H_{1\pm x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ из низкосимметричной (триклинной) модификации, образующейся в результате дегидратации образца, в высокотемпературную ромбоэдрическую, но из-за потери воды последняя характеризуется несколько иными параметрами. В результате этого триклинная модификация $HZr_2(PO_4)_3$ в процессе нагревания существует лишь в очень узком интервале температур.

Особенностью данной структуры, как и для литиевых форм, является нетипичная зависимость параметров элементарной ячейки этого соединения от температуры. Так, в ходе нагревания $HZr_2(PO_4)_3$ после протекания фазового перехода параметр «с» элементарной ячейки этого соединения меняется сравнительно слабо с ростом температуры. В то же время параметр «а» при этом уменьшается от 8.88 Å при 423 К до 8.85 Å при 773 К (рис.10).

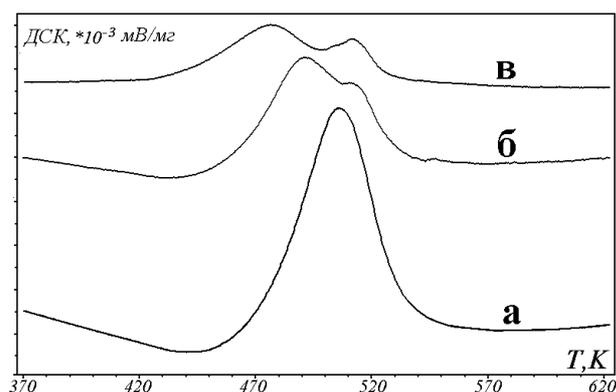


Рис. 9. Дифференциальная сканирующая калориметрия $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ в атмосфере с различной относительной влажностью 90%(а), 30%(б) и 5%(в).

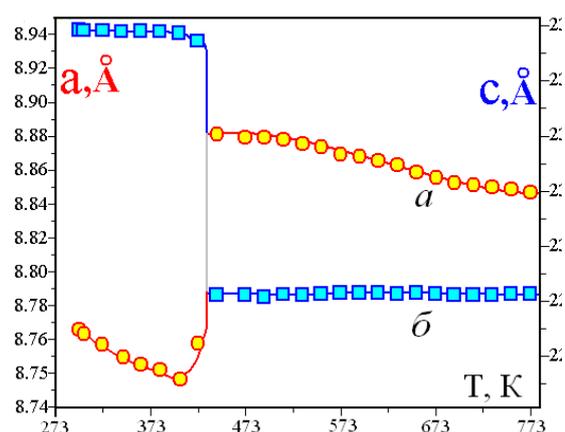


Рис. 10. Зависимость параметров элементарной ячейки «а» (а) и «с» (б) для $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ и $HZr_2(PO_4)_3$ от температуры.

Для того чтобы лучше понять причину такой зависимости параметров решетки от температуры, было проведено уточнение структуры $H_{0.9}Zr_{1.9}Nb_{0.1}(PO_4)_3$ при различных температурах с помощью метода Ритвельда. Структура $H_{0.9}Zr_{1.9}Nb_{0.1}(PO_4)_3$ представляет собой трехмерный каркас, состоящий из октаэдров ZrO_6 и тетраэдров PO_4 , связанных через общие вершины. Катионы M^+ могут занимать две различные позиции: позиция М1 представляет собой антипризму и окружена шестью атомами кислорода с расстоянием М1-О около 2.64 Å, а М2 позиция окружена восемью атомами кислорода.

Параметр «с» определяется размерами полости М1 и небольшой полости

(С), которая образована двумя октаэдрами ZrO_6 , связанными тремя фосфат-ионами. Размер последней вдоль оси «с» немного возрастает после дегидратации $H_{0.9}Zr_{1.9}Nb_{0.1}(PO_4)_3 \cdot H_2O$. Размер антипризмы M1 в этом направлении определяется расстоянием между ближайшими атомами кислорода октаэдра ZrO_6 . Это расстояние равно 4.79 Å для $H_{0.9}Zr_{1.9}Nb_{0.1}(PO_4)_3 \cdot H_2O$ и 4.55 Å для безводной формы при 493 К. Изменение размера данного полиэдра при дегидратации происходит в первую очередь из-за потери иона оксония, который в $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ находится именно в нем. Это приводит к наблюдаемому уменьшению параметра «с» при дегидратации. В то же время кооперативные повороты полиэдров при перестройке структуры приводят к увеличению размера вакантного полиэдра M2, за счет чего растет размер параметра «а». Размеры же остальных полиэдров в ходе дегидратации меняются незначительно. На основании этого можно заключить, что полиэдры M1 и M2 являются наиболее "мобильными" элементами, которые определяют параметры решетки.

Сравнение структур $H_{0.9}Zr_{1.9}Nb_{0.1}(PO_4)_3$ при 493 и 733 К свидетельствует об увеличении длины связей в октаэдре ZrO_6 с ростом температуры. Кроме того, октаэдры ZrO_6 при высоких температурах становятся более симметричными. Однако одновременно с этим за счет корпоративных разворотов полиэдров ZrO_6 и PO_4 происходит уменьшение размеров полиэдров M1, M2 и С-полости. Среднее расстояние между центром позиции M2 и окружающими ее атомами кислорода уменьшается с 2.577 до 2.562 Å (0.6%). Аналогичное сокращение расстояний более выражено для позиции M1 и С-полости: от 2.655 до 2.601 Å (2.1%) и от 2.150 до 2.079 Å (3.4%) соответственно. В то же время эти пустоты во многом определяют размеры параметров «а» и «с». Поскольку размеры всех остальных полиэдров лишь увеличиваются, можно заключить, что низкое тепловое расширение $HZr_2(PO_4)_3$ определяется, в первую очередь, поведением этих полостей при нагревании.

Наличие резкого скачка на температурной зависимости проводимости образца $H_{0.98}Zr_{1.98}Nb_{0.02}(PO_4)_3 \cdot H_2O$ с серебряными электродами вблизи 700 К (рис. 11 а) можно интерпретировать как протекание суперионного перехода, сопровождаемого перестройкой структуры. После этого энергия активации понижается с 69 ± 2 до 33 ± 3 кДж/моль. Сходные зависимости проводимости от температуры были получены для $HZr_2(PO_4)_3 \cdot H_2O$ и других легированных образцов. В то же время при сопоставлении полученных данных по протонной проводимости с данными РФА обращает на себя внимание отсутствие каких-либо фазовых превращений в области предполагаемого суперионного перехода (700 К). Кроме того, на графике зависимости от

температуры проводимости образца с платиновыми электродами во влажной атмосфере какие-либо особые точки около 700 К отсутствуют (рис. 11 б). Можно заключить, что скачок проводимости вблизи 700 К при использовании электродов из серебра обусловлен его взаимодействием с исследуемым соединением. Следует заметить, что такое взаимодействие вполне может быть причиной подобных ошибок и для других описанных в литературе систем.

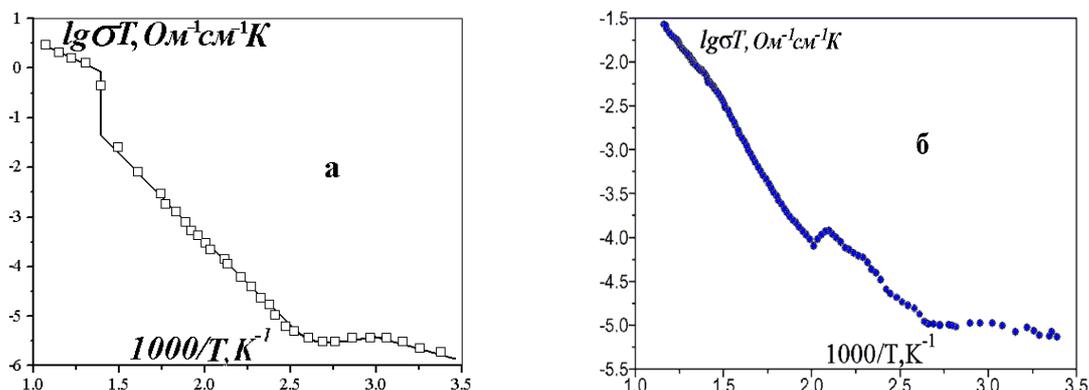


Рис. 11. Температурные зависимости проводимости для $\text{H}_{0.98}\text{Zr}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с электродами из серебра при низкой влажности (а) и платины во влажной атмосфере (б).

Аналогично описанным выше $\text{H}_{1\pm x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ дегидратация кислых фосфатов ниобия-железа и ниобия-индия сопровождается уменьшением проводимости, которая проходит через локальный минимум и выше 400 К вновь увеличивается с энергией активации 30-36 кДж/моль. Следует отметить, что проводимость $\text{H}_{3-2x}\text{M}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ слабо зависит от состава и несколько ниже, чем для $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

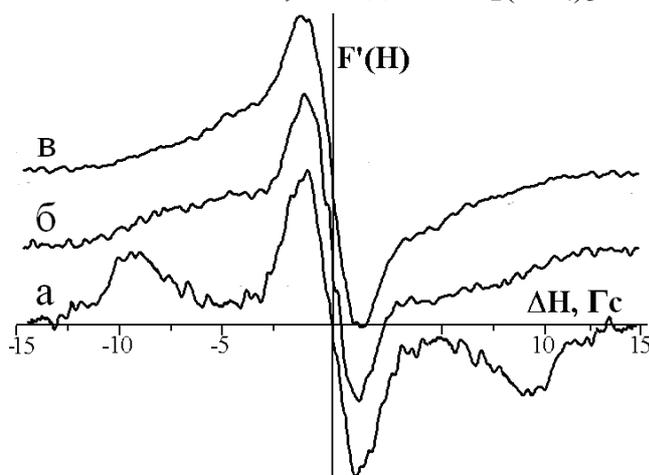


Рис. 12. Производные спектров ЯМР ^1H широких линий для $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{H}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) и $\text{H}_{1.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Y}_{0.1}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в) при 80 К.

При 80 К спектр ЯМР ^1H широких линий $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлен триплетной линией (рис. 12 а), типичной для ионов оксония, с величиной второго момента, равной 27 Гс². Межпротонное расстояние в ионах оксония, рассчитанное на основании этих данных составляет 1.73 Å. Ион оксония формирует водородные связи с атомами кислорода, окружающими пустоту М1. Причем, не исключена вероятность того, что атомы

кислорода оксония при низкой температуре с равной вероятностью смещаются в сторону одного из треугольников атомов кислорода, с которыми они образуют водородные связи. Повышение температуры приводит к увеличению термической разупорядоченности. При 120 К уже все ионы H_3O^+ вращаются относительно оси C_3 . Атомы кислорода аниона формируют вокруг иона оксония тригональную антипризму (рис. 13). Причем образование H -связи протоном возможно с любым атомом кислорода окружения. Согласно [4], наименьшая энергия активации должна соответствовать вращению ионов оксония, при котором водородные связи протонов последовательно переориентируются между тремя электроотрицательными атомами. Сходное поведение наблюдается и для кислых фосфатов индия-ниобия, $\text{H}_{3-2x}\text{In}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, причем полностью затормозить подвижность протонсодержащих группировок в них не удастся даже при 80 К.

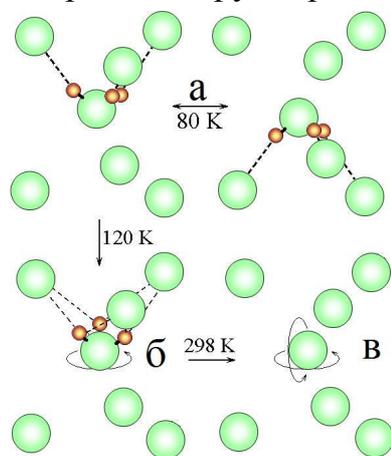


Рис. 13. Схема размещения и, формирования водородных связей ионов оксония в структуре $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 80 К (а), их вращения относительно оси C_3 при 120 К (б) и изотропного вращения при 298 К (в).

С ростом температуры ионы оксония формируют водородные связи с другими окружающими его атомами кислорода аниона. Так, при 298 К ионы оксония находятся в состоянии изотропного вращения (рис. 13 в), а 9,8 % из них участвуют в трансляционной подвижности. С повышением температуры доля последних увеличивается.

Спектры ЯМР ^1H широких линий при 80 К образцов состава $\text{H}_{0.9}\text{Zr}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_{1.1}\text{Zr}_{1.9}\text{Y}_{0.1}(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отличаются от такового для $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ меньшей интенсивностью в области ± 10 Гс (рис. 12). Это свидетельствует о более высокой подвижности ионов оксония в них. При дальнейшем увеличении температуры и ростом подвижности ионов H_3O^+ это различие нивелируется.

4.3. Двойные и тройные молибдаты

4.3.1. Двойные молибдаты серебра-магния и серебра-кобальта

Двойные молибдаты серебра-магния и серебра-кобальта состава $\text{Ag}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$) кристаллизуется в триклинной сингонии. Продукты гетеровалентного легирования $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ ионами скандия и

ванадия имеют схожий набор рефлексов с несколько измененными параметрами элементарной ячейки, что позволяет говорить об образовании твердых растворов.

Проводимость прессованных материалов заметно изменяется при спекании вещества. При этом в ходе второго нагревания величины проводимости образцов в интервале температур 350 – 550 К превосходят аналогичные значения для первого нагрева на 1.5 – 2 порядка. Последующие циклы нагрев - охлаждение практически не приводят к изменению проводимости. Микрофотографии скола таблеток, полученных после предварительного прогрева до 773 К, показывают, что микроструктура вещества в ходе отжига заметно меняется: происходит «срастание» отдельных кристаллов, а их края несколько округляются. Наиболее вероятно это связано с частичным «растеканием» поверхности частиц, несмотря на то, что плавление по данным ДТА протекает при более высоких температурах (~950 К для $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$). Возможность частичного «плавления» поверхности кристаллов косвенно подтверждается и ускорением роста проводимости этого вещества при высоких температурах. В соответствии с этим, далее измерения ионной проводимости проводили с использованием образцов, предварительно спеченных при 773 К.

Соединения магния характеризуются более высокой энергией активации проводимости (табл. 3). Это, видимо, обусловлено меньшими размерами пустот, в которых локализованы ионы серебра, и разделяющих их граней координационных полиэдров, которые необходимо преодолеть ионам Ag^+ в процессе переноса. Гетеровалентное легирование приводит к существенному повышению ионной проводимости в области низких температур (до 473 К). В то же время при более высоких температурах величины проводимости легированных материалов практически совпадают с проводимостью исходного $Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$.

Таблица 3.

Энергии активации проводимости для двойных молибдатов состава $Ag_2M_2(MoO_4)_3$ (M = Mg, Co) и продуктов их гетеровалентного легирования.

Материал	Температурный интервал, К	E_a , кДж/моль
$Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$	300-773	79±1
$Ag_2Co_2(MoO_4)_3$	300-773	62.4±0.6
$Ag_{1.99}Mg_{1.99}Sc_{0.01}(MoO_4)_3$	473-773	77±1
	297-473	18.5±0.9
$Ag_{2.03}Mg_2(Mo_{0.99}V_{0.01}O_4)_3$	473-773	74±1
	295-473	13±2

Как следует из данных, приведенных в таблице, энергия активации миграции серебра по вакансиям несколько превышает энергию активации его миграции по междоузлиям. Это, вероятно, обусловлено высокой поляризуемостью катионов серебра, что позволяет им эффективно формировать связи с высокой составляющей ковалентного взаимодействия при размещении в междоузлиях, как правило, отличающихся меньшим размером и координационным числом. Одновременно величина предэкспоненциального множителя резко понижается в связи с тем, что процесс переноса определяется концентрацией внедренных дефектов, которая оказывается существенно меньше общей концентрации ионов серебра. Расчетные значения подвижности междоузельных ионов серебра и вакансий при 300 К составляют соответственно $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. В области высоких температур в кристаллах двойных молибдатов доминирует собственная разупорядоченность ионов серебра. При этом энергия активации проводимости оказывается равной ($E_m + \frac{1}{2}\Delta H$). Рассчитанная величина энтальпии дефектообразования для $\text{Ag}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет $120 \pm 8 \text{ кДж/моль}$.

4.3.2. Двойные молибдаты калия-магния и калия-кобальта

По данным РФА $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в моноклинной модификации, параметры ячейки которой составляют $a = 7.010(2) \text{ \AA}$, $b = 8.948(2) \text{ \AA}$, $c = 19.95(3) \text{ \AA}$, $\beta = 108.29(6)^\circ$, и его рентгенограмма мало изменяется при нагревании. $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ синтезировали при трех различных температурах (703, 753 и 973 К), находящихся выше и ниже температуры фазового перехода, описанного в [5]. Кристаллы, полученные при 753 и 973 К, индицируются в высокотемпературной ромбической модификации, несмотря на то, что температура синтеза в одном из экспериментов была на 30 К ниже температуры полиморфного превращения. В то же время образец, полученный при 703 К, имеет более низкую симметрию.

Выдержка высокотемпературной модификации образца $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в течение года привела к его переходу в низкотемпературную модификацию. При низких температурах характер рентгенограммы такого материала меняется сравнительно слабо. Однако при 793 К $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ переходит в высокотемпературную модификацию. Рентгенограмма $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 883 К была проиндицирована нами в кубической сингонии с параметром $a = 10.789(3) \text{ \AA}$. После охлаждения образца до комнатной температуры размер элементарной ячейки понижается до $10.618(2) \text{ \AA}$. В то же время в нем появляется ряд слабых дополнительных линий, наличие которых свидетельствует о переходе кристаллов в модификацию с низкой симметрией.

Рентгенограммы двойных молибдатов калия-магния, легированных скандием и ванадием, имеют идентичный набор рефлексов и сравнительно мало меняются при нагревании.

В ходе первого нагревания $K_2Mg_2(MoO_4)_3$ на кривой дифференциального термического анализа четко выделяются два эндотермических пика с максимумами при 762 и 806 К. В то же время в процессе первого и последующего охладений наблюдаются два экзотермических пика с максимумами при 783 ± 0.2 и 676 ± 2 К с существенно меньшей теплотой. Все последующие (кроме первого) нагреваний приводят к протеканию двух эндотермических превращений с максимумами при 737 ± 0.2 и 808 ± 1 К. Таким образом, совокупность данных рентгенофазового анализа и калориметрии позволяет сделать вывод о том, что исследуемое вещество претерпевает «заторможенный» фазовый переход. Можно также отметить, что присутствие второй фазы в образцах, выдержанных лишь краткое время после охлаждения, приводит к существенному понижению температуры протекания первой стадии перехода.

Выше 500 К на кривых зависимости проводимости $K_2Mg_2(MoO_4)_3$ и $K_2Co_2(MoO_4)_3$ от температуры, наблюдается излом, и энергия активации резко возрастает (рис. 14). В районе 810 К величины ионной проводимости исследуемых соединений скачкообразно возрастают, достигая величин около $7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

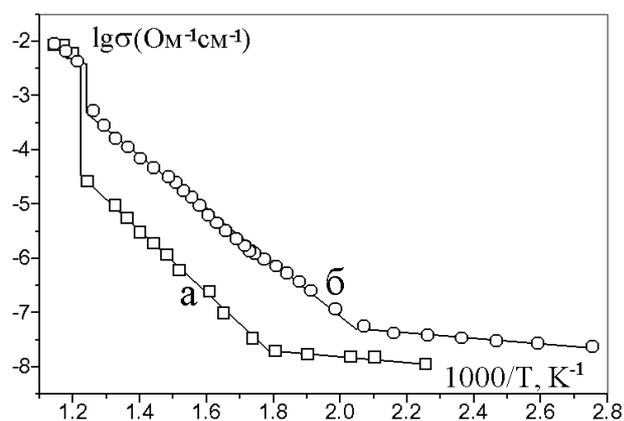


Рис. 14. Зависимости проводимости от обратной температуры для $K_2Mg_2(MoO_4)_3$ (а), $K_2Co_2(MoO_4)_3$ (б).

Наиболее вероятно, что ниже 500 К проводимость обоих соединений определяется примесными или поверхностными точечными дефектами, а выше этой температуры – собственной разупорядоченностью в кристалле по Шоттки. В районе 810 К величины ионной проводимости исследуемых соединений скачкообразно

возрастают, достигая величин около $7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для обоих соединений. Такие скачки проводимости обычно сопряжены с так называемыми суперионными фазовыми переходами и приводят к резкому увеличению ионной подвижности в одной из ионных подрешеток. Для исследуемого материала это связано с разупорядочением ионов калия. Температура данного перехода хорошо коррелирует с данными калориметрии и рентгенофазового

анализа. При 893 К проводимость вещества достигает $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что является очень высоким значением для проводимости по ионам калия.

Замещение части ионов магния на скандий, которое вследствие необходимости компенсации заряда сопровождается формированием калиевых вакансий ($\text{K}_{1.99}(\text{V}_\text{K})_{0.01}\text{Mg}_{1.99}\text{Sc}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$, где V_K – вакансии в позициях ионов калия), приводит лишь к незначительному росту проводимости в области низких температур (рис. 15 а). В ходе фазового перехода проводимость данного соединения возрастает до еще больших величин, чем для исходного. Однако при охлаждении проводимость также скачкообразно понижается, приближаясь к проводимости нелегированной фазы (рис. 15 б).

Замещение части молибдена на ванадий, напротив, сопровождается внедрением дополнительных ионов калия в междуузлия ($\text{K}_2(\text{K}_\text{i})_{0.03}\text{Mg}_2(\text{Mo}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_4)_3$, где K_i – ионы калия в междуузлиях). В данном случае проводимость низкотемпературной фазы оказывается заметно выше, чем для исходного образца (рис. 16 а).

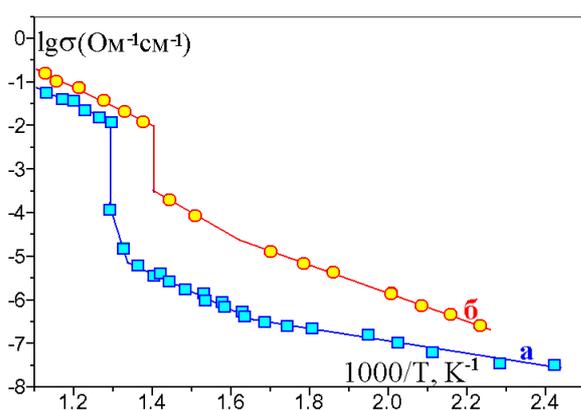


Рис. 15. Зависимость проводимости $\text{K}_{1.99}\text{Mg}_{1.99}\text{Sc}_{0.01}(\text{MoO}_4)_3$ от обратной температуры: нагрев (а), охлаждение (б).

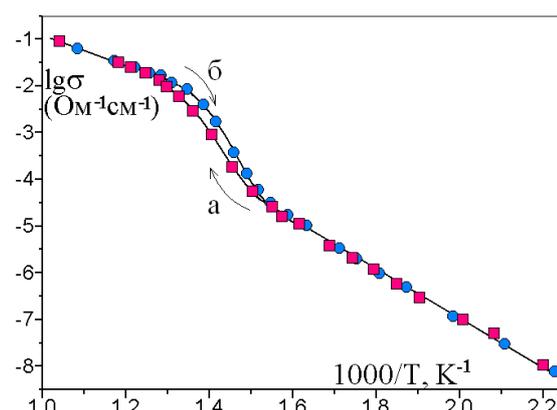


Рис. 16. Зависимость проводимости $\text{K}_{2.03}\text{Mg}_2(\text{Mo}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_4)_3$ от обратной температуры: нагрев (а), охлаждение (б).

Незначительное увеличение проводимости, обусловленное протеканием фазового перехода, наблюдается в интервале температур 670-783 К. При этом сама величина скачка проводимости оказывается заметно меньшей по сравнению с предыдущими образцами, и петля гистерезиса в ходе цикла нагрев-охлаждение выражена заметно слабее (рис. 16 б). Это хорошо коррелирует с данными термического анализа о существенно меньшей величине экзотермических эффектов в $\text{K}_{2.03}\text{Mg}_2(\text{Mo}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_4)_3$, соответствующих суперионному фазовому переходу. Перечисленные факты свидетельствуют о том, что в низкотемпературной фазе, наиболее вероятно,

доминирует перенос калия по междоузлиям.

4.3.3. Тройной молибдат серебра-магния-циркония

Тройной молибдат серебра-магния-циркония, $\text{Ag}_4\text{Mg}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, как и продукты его гетеровалентного легирования кристаллизуется в орторомбической сингонии (таблица 4). Следует отметить, что только в случае легирования ионами иттрия получены образцы, не содержащие примесных фаз. В случае легирования ионами алюминия, напротив, продукт получается несколько более загрязненным фазой оксида молибдена. Вероятно, это связано с тем, что ионы иттрия лучше встраиваются в позиции циркония, чем ионы алюминия в позиции магния. Происходящая при замещении деформация октаэдров MO_6 , обусловленная меньшим ионным радиусом алюминия, приводит к нарушению структуры в целом.

Таблица 4.

Уточненные параметры элементарных ячеек для $\text{Ag}_4\text{Mg}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и некоторых продуктов его гетеровалентного легирования.

Состав материала	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{Ag}_{3.95}\text{Mg}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$	18.944(8)	21.25(1)	5.324(4)
$\text{Ag}_4\text{Mg}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$	18.949(7)	21.279(8)	5.329(2)
$\text{Ag}_{4.05}\text{Mg}_2\text{Y}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}(\text{MoO}_4)_6$	18.951(6)	21.274(6)	5.324(2)
$\text{Ag}_{4.1}\text{Mg}_2\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}(\text{MoO}_4)_6$	18.945(7)	21.272(7)	5.322(2)

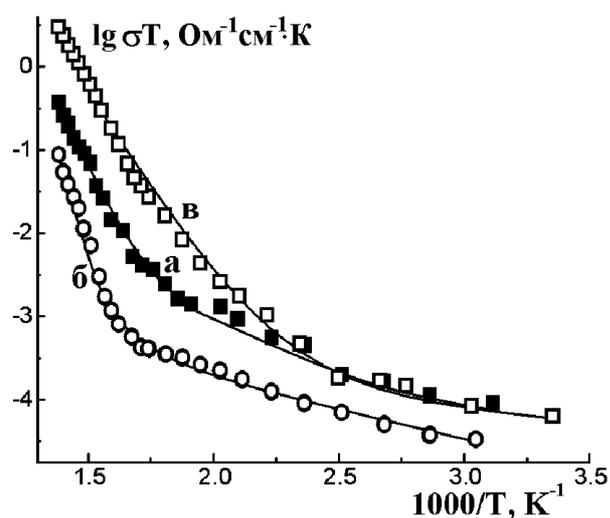


Рис. 17. Зависимости проводимости от обратной температуры для $\text{Ag}_4\text{Mg}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ (а), $\text{Ag}_{3.9}\text{Mg}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ (б) и $\text{Ag}_{4.1}\text{Mg}_2\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}(\text{MoO}_4)_6$ (в).

Гетеровалентное легирование $\text{Ag}_4\text{Mg}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ алюминием приводит к некоторому уменьшению проводимости во всей области температур (рис. 17 б). При этом энергия активации проводимости увеличивается, достигая 158 ± 2 кДж/моль для материала со степенью замещения магния, равной 10%.

С другой стороны, проводимость образцов, легированных иттрием, возрастает почти на порядок, достигая $3.2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 723 К для материала со степенью замещения

циркония на иттрий, равной 10% (рис. 17 в). Одновременно наблюдается и существенное понижение энергии активации проводимости до

86 ± 2 кДж/моль, что вполне типично для гетеровалентного замещения в твердых электролитах. Наиболее вероятно, это свидетельствует о том, что подвижность ионов серебра по междоузлиям, как и в двойных молибдатах, превышает вакансионную подвижность.

4.4. Кислые фосфаты со слоистой структурой

4.4.1. Общие закономерности термодинамики ионного обмена

Подходы для описания ионообменных равновесий можно считать общепринятыми для всех объектов, однако в данной теории существует определенное противоречие. В общем случае, для реакции обмена ионов A^{ZA} на ионы B^{ZB} константа равновесия рассчитывается из соотношения:

$$K_B^A = a(A_P)^{|ZB|} * a(B_I)^{|ZA|} / a(A_I)^{|ZB|} * a(B_P)^{|ZA|}, \quad (2)$$

где подстрочные индексы «P» и «I» обозначают нахождение ионов в растворе или ионите соответственно. При этом предполагается, что ионит является однофазным и представляет собой твердый раствор с переменным содержанием катионов различного рода. В то же время в ходе ионообменных процессов на целом ряде неорганических ионитов формируется новая фаза, растворимость которой в исходной форме как минимум ограничена, как например, в кислом фосфате циркония. Исходя из этого, была поставлена задача сравнительного исследования равновесий в реакциях ионного обмена протона на катионы щелочных металлов для ряда неорганических ионообменных материалов и разработки подходов для их описания.

Обмен H^+/Na^+ на кристаллическом $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, происходит в две стадии с образованием $NaHZr(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$:



посредством дрейфа границы раздела между исходной и вновь формируемой фазами. В случае обмена H^+/Li^+ происходит также формирование дополнительной фазы $Li_{1.5}H_{0.5}Zr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (рис. 18). В процессе обмена сосуществуют две твердые фазы. Состав исходного вещества и продуктов обмена, а также активности ионов щелочного металла и водорода в них практически не меняются в пределах одной стадии обмена. Таким образом, выражение для константы равновесия (2) преобразуется в $K_M^H = a(H^+_P) / a(M^+_P)$, а величина pH остается практически постоянной. Найденные с помощью этого подхода величины констант равновесия и энергий Гиббса для процессов обмена H^+/M^+ на некоторых кислых фосфатах поливалентных элементов приведены в таблице 5.

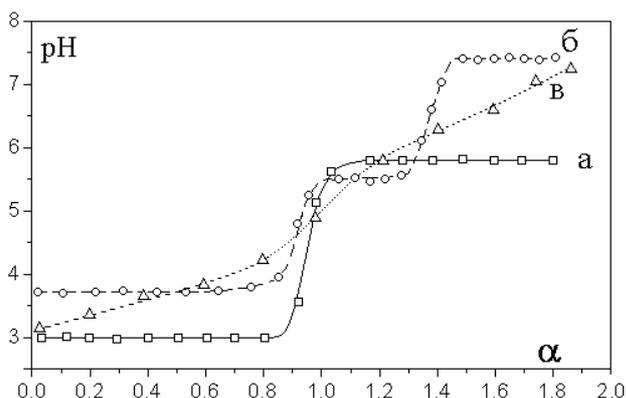


Рис. 18. Зависимость равновесных значений pH от степени замещения H^+ на Na^+ (а,в) и Li^+ (б) в $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ в присутствии 0.1 М раствора соответствующего хлорида. Размер частиц ионита 120 мкм (а,б) и 8 нм(в).

Таблица 5.
Термодинамические характеристики ионообменных процессов H^+/M^+ на кислых фосфатах циркония, олова и тантала.

Уравнение реакции обмена*	K_{298}	ΔG_{298} , кДж/моль
$H_2X + Li^+ = LiHX + H^+$	$(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	14.3 ± 0.1
$LiHX + 0.5Li^+ = Li_{1.5}H_{0.5}X + 0.5H^+$	$(6.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	24.0 ± 0.1
$Li_{1.5}H_{0.5}X + 0.5Li^+ = Li_2X + 0.5H^+$	$(8.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	34.7 ± 0.1
$H_2X + Na^+ = NaHX + H^+$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	10.7 ± 0.2
$NaHX + Na^+ = Na_2X + H^+$	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	27.0 ± 0.1
$H_2X + K^+ = KHX + H^+$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	10.2 ± 0.2
$KHX + K^+ = K_2X + H^+$	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	38.0 ± 0.5
$H_2X + \frac{1}{2} Ba^{2+} = Ba_{0.5}HX + H^+$	$(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	14 ± 1
$Ba_{0.5}HX + \frac{1}{2} Ba^{2+} = BaX + H^+$	$(2.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	32 ± 2
$H_2Y + Li^+ = LiHY + H^+$	$(9.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-4}$	17 ± 2
$LiHY + 0.5Li^+ = Li_{1.5}H_{0.5}Y + 0.5H^+$	$(4.7 \pm 1.5) \cdot 10^{-5}$	25 ± 2
$Li_{1.5}H_{0.5}Y + 0.5Li^+ = Li_2Y + 0.5H^+$	$(1.1 \pm 1.5) \cdot 10^{-5}$	28 ± 2
$H_2Y + Na^+ = NaHY + H^+$	$(8.0 \pm 1.7) \cdot 10^{-4}$	18 ± 3
$NaHY + Na^+ = Na_2Y + H^+$	$(9.1 \pm 1.5) \cdot 10^{-6}$	29 ± 2
$HZ + Li^+ = LiZ + H^+$	$(2.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-1}$	$3,9 \pm 0.9$
$HZ + Na^+ = NaZ + H^+$	$(9.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$5,9 \pm 0.1$
$HZ + K^+ = KZ + H^+$	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	4 ± 2

*X = $Zr(PO_4)_2 \cdot nH_2O$; Y = $Sn(PO_4)_2 \cdot nH_2O$; Z = $Ta(PO_4)_2 \cdot nH_2O$

Селективность $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ изменяется в ряду $Li^+ < Na^+ \leq K^+$ для нейтральных и слабощелочных растворов. При увеличении pH становится предпочтительней сорбция ионов натрия. Селективность кислого фосфата олова к ионам Li^+ и Na^+ почти одинакова. Изменение энергии Гиббса для последовательных стадий обмена на $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ существенно меньше, чем для таковое для кислого фосфата циркония (таблица 5). Селективность кислого фосфата тантала при разделении щелочных металлов низка по сравнению с фосфатами циркония и олова. Это обусловлено более слабым взаимодействием соседних слоев за счет меньшего заряда слоев $[Ta(PO_4)_n]^{n-}$.

В связи с этим в межслоевое пространство могут входить гидратированные катионы, которые сравнительно слабо взаимодействуют со слоями.

В ходе обменных процессов, протекающих через образование непрерывного ряда твердых растворов, отношение $[M^+_{и}]/[H^+_{и}]$ непрерывно растет. В соответствии с этим равновесное значение рН также должно постепенно повышаться $pH = \lg([M_{и}]/[H_{и}]) - \lg(K_B^A a(M_P))$, что, соответственно, приводит к постепенному повышению свободной энергии Гиббса обмена. С другой стороны, некоторые соединения достаточно сильно перестраивают свою решетку в ходе протекания обменных процессов. Так, в ходе ионного обмена на кислом фосфате тантала, имеющего слоистую структуру, происходит своеобразная самоорганизация решетки (приспособление ее полостей под координационный полиэдр нового катиона), и величина свободной энергии Гиббса для процесса обмена несколько понижается (рис. 19). Отклонения от описанной выше зависимости при введении малых количеств ионов нового сорта и при завершении процесса можно объяснить энтропийными факторами – склонностью любого вещества к внедрению небольшого количества примесей.

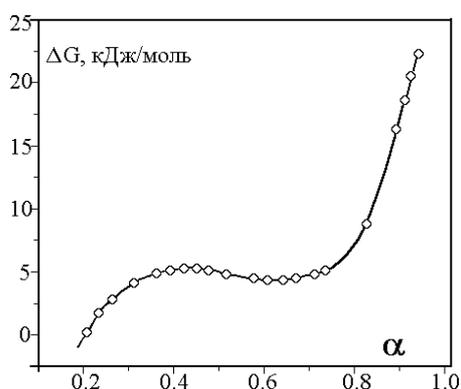


Рис. 19. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от степени замещения протонов на ионы цезия для кислого фосфата тантала.

Следует отметить, что формирование непрерывного ряда твердых растворов в ходе обмена можно рассматривать как образование бесконечного числа новых фаз, а диффузионную зону в процессе реакции можно представить как череду фаз с последовательно изменяющимся составом. В ходе установления равновесия содержание катионов разных типов в этих фазах постепенно меняется вплоть до выравнивания. При изменении состава конечного продукта меняется и величина свободной энергии Гиббса для реакции обмена. Иными словами, взаимное влияние ионообменных групп в таких системах приводит к тому, что селективность матрицы ионита меняется в ходе обмена при плавном переходе от одного состава продукта обмена к другому.

В ходе исследования ионного обмена на образцах неорганических сорбентов с различным размером частиц было замечено постепенное изменение равновесных значений рН (рис. 18 а,в) и константы равновесия. Данное изменение формально можно рассматривать как переход от модели обмена, протекающего посредством дрейфа границы раздела между двумя

фазами (крупные частицы), к модели обмена, в ходе которого происходит формирование непрерывного ряда твердых растворов (наночастицы). Причинами такого поведения могут быть: различие свойств атомов, локализованных вблизи поверхности, от таковых для атомов в объеме; приобретение частицей малого размера существенного отрицательного заряда при выходе части протонов с поверхности ионита и, как следствие, изменение свойств приповерхностных слоев; возникновение новых сорбционных центров за счет нескомпенсированности связей на поверхности. С ростом доли поверхности для частиц малого размера, процентное содержание функциональных групп с отличными от объема свойствами растет, что приводит к образованию твердых растворов.

В качестве предельного случая – своеобразной модели частицы, имеющей малые размеры в двух измерениях, можно рассматривать высокомолекулярные соединения, например, полиакриловую кислоту. В ходе титрования ее раствора равновесные значения рН меняются значительно больше, чем в случае, если бы константа ее диссоциации была бы величиной постоянной (рис. 20).

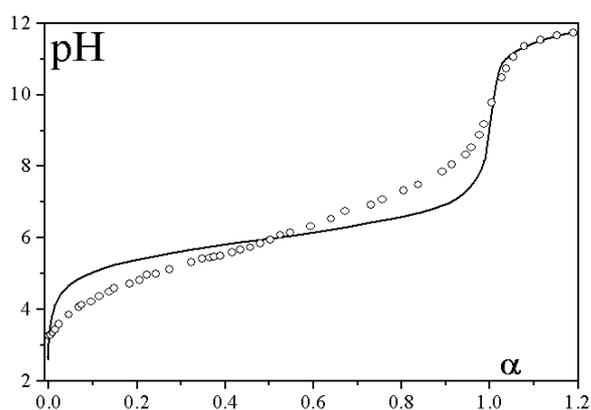


Рис. 20. Кривая титрования полиакриловой кислоты 0.1 М раствором NaOH. Точками обозначены экспериментальные равновесные значения рН, а сплошной линией – их расчетные значения для постоянной константы равновесия обмена.

Это является следствием электростатического отталкивания отрицательно заряженных $-COO^-$ групп. По мере роста их числа энергия Гиббса обмена возрастает более чем на порядок. Еще больше этот эффект сказывается при диссоциации малых полиосновных кислот. Так, например, константы диссоциации фосфорной кислоты по первой, второй и третьей ступеням различаются на 5-6 порядков из-за того, что отрицательный заряд, остающийся на анионе после отщепления протона, препятствует его диссоциации по следующей ступени.

Таким образом, с точки зрения ионообменных равновесий иониты можно разделить на три группы. Для первой из них обмен протекает посредством дрейфа границы раздела между исходной и вновь формирующейся фазами с постоянным составом. Для второй группы ионообменных материалов, в

которых обмен протекает через образование твердых растворов, селективность матрицы существенно меняется в ходе обмена. И лишь для третьей – ионитов с малым числом слабо взаимодействующих функциональных групп с близкой селективностью можно ожидать выполнения соотношения (2). Изменение размера частиц ионообменников от хорошо сформированных кристаллов к нанокристаллическим и аморфным приводит к переходу этих веществ от первой или третьей группы ко второй.

4.4.2. Кинетика ионного обмена

Среди методов исследования ионной подвижности в твердых телах наиболее распространены импедансная спектроскопия и ЯМР. Однако ионная проводимость зависит от степени дисперсности образца, влажности атмосферы и т.п. Особенно ярко это проявляется для структур со слабосвязанными фрагментами, к которым относятся, например, слоистые фосфаты. Поэтому интересным альтернативным методом исследования ионной подвижности является ее описание на основании данных кинетики ионного обмена. Кинетика ионного обмена на кислом фосфате циркония определяется катионной диффузией в твердой фазе (показано, что скорость ионного обмена пропорциональна квадрату толщины слоя продукта и размера частиц), поэтому для расчета коэффициентов диффузии использовали уравнение, предложенное для обмена в частицах с перемещающейся границей раздела фаз (модель «сжимающегося цилиндра»):

$$J = 2 \pi D c_0 h \Delta\mu / RT \ln(r_0/r) \quad (5)$$

где J – поток диффундирующих ионов, c_0 – концентрация подвижных ионов, $\Delta\mu$ – разность химического потенциала между поверхностями раздела фаз, h – высота, r и r_0 – внутренний и внешний радиусы цилиндра.

Зависимости коэффициентов диффузии и pH от времени протекания процесса обмена H^+/M^{n+} ($M=Na, K, Ba$) по второй и H^+/Li^+ по третьей стадии на $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ изменяются синбатно. В некоторых материалах аналогичные зависимости наблюдаются и для первой стадии обмена. При этом коэффициент диффузии практически не зависит от концентрации ионов щелочного металла, а на графиках зависимости $\lg D - pH$ можно выделить несколько практически линейных участков. Так, зависимость $\lg D - pH$, приведенную на рис. 21, можно описать двумя прямыми с тангенсами угла наклона -0.97 и $+0.94$ для интервалов значений pH 3.8-6.9 и 7-10 соответственно. Минимальные величины коэффициента диффузии во всех случаях наблюдаются при значениях $pH \sim 7$.

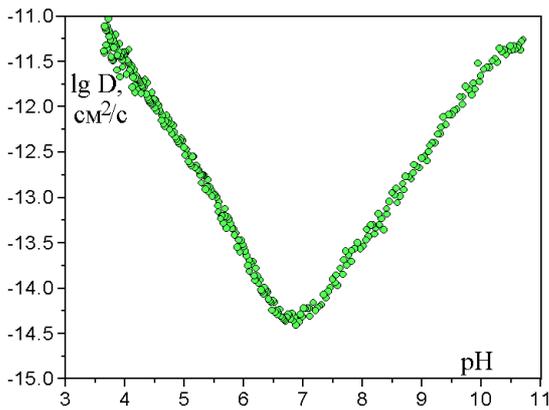


Рис. 21. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от величины рН раствора на первой стадии обмена $\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ на $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (степень замещения 20%) при исходной концентрации BaCl_2 0.2 М.

Причиной изменения скорости протекания диффузионных процессов является различие концентраций дефектов. Значения тангенсов угла наклона линейных участков зависимости $\lg D$ от величины рН дают возможность судить о механизмах образования протонных дефектов. Так, при $7 < \text{pH} < 10$ протонные вакансии (V'_H) могут образовываться в результате следующей квазихимической реакции:



где H_H - протоны молекул воды. При этом будет наблюдаться прямопропорциональная зависимость коэффициента диффузии от активности ионов H^+ в растворе, и тангенс угла наклона зависимости $\lg D$ -рН будет равен 1. Последний может изменяться при участии в процессах дефектообразования других центров или при одновременном формировании пары дефектов.

При $\text{pH} < 7$ преобладающим типом дефектов становятся протонные междоузлия, образующиеся в соответствии с уравнением:



На основании этих закономерностей было выведено соотношение, учитывающее зависимость коэффициента диффузии от активности реагентов в растворе:

$$J \propto \ln(r_0/r) / 2\pi h [(a^\alpha(\text{OH}^-) - a_0^\alpha(\text{OH}^-)) + a_e^{2\alpha}(\text{OH}^-) (1/a_0^\alpha(\text{OH}^-) - 1/a^\alpha(\text{OH}^-))] = K_V b^2 v_V, \quad (8)$$

где α - показатель степени уравнения дефектообразования, $a_0(\text{OH}^-)$ – активность гидроксид-ионов, при которой система приходит в состояние равновесия, $a_e(\text{OH}^-)$ - активность ионов OH^- , при которой коэффициенты диффузии по вакансионному и междоузельному механизму равны. Множитель правой части пропорционален коэффициенту диффузии, переход к которому можно осуществить умножением ее на $f a^\alpha(\text{OH}^-) / 4C_\text{H}$, где f - корреляционный фактор, C_H - число подвижных атомов в 1 см^3 .

С использованием уравнения (8) была проведена оценка распределения концентрации протонных дефектов по толщине диффузионной слоя.

Основное ее изменение наблюдается в участке диффузионной зоны, соответствующем минимуму суммарной концентрации дефектов. Дефекты, образуясь на поверхности при приливании щелочи, диффундируют к границе раздела твердых фаз, а их концентрация убывает по мере перемещения вглубь кристалла.

Образование анионных дефектов является другим возможным механизмом компенсации заряда образующихся протонных дефектов. Величина коэффициента диффузии в кислом фосфате циркония уменьшается в рядах: $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{NO}_3^- \approx \text{ClO}_4^-$ и $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, что коррелирует со склонностью анионов к сорбции на поверхности кислого фосфата циркония.

На первой стадии обмена H^+/M^+ на $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружено колебательное изменение скорости процесса, обусловленное протеканием при высоких значениях pH реакции обмена и по второй стадии с образованием на поверхности неравновесной фазы двузамещенного фосфата. Причем в случае обмена протонов на ионы калия этот эффект настолько выражен, что наблюдается уже при малых степенях обмена по первой стадии. Одновременное присутствие трех фаз на первой стадии обмена подтверждено с помощью РФА и ЯМР-спектроскопии.

Скорость ионообменных процессов H^+/M^+ на $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ уменьшается в ряду $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Ba}^{2+}$. Большие величины коэффициентов диффузии ионов водорода и скорости протекания процесса обмена H^+/Na^+ , чем в случае обмена H^+/Li^+ , обусловлены большими движущей силой процесса обмена (таблица 5) и концентрацией дефектов в продуктах обмена для натриевой системы

С целью повышения селективности $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к тяжелым металлам один из атомов кислорода (обращенный в межслоевое пространство и связанный с протоном) был заменен на серу с образованием тиофосфата циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_3\text{S})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Проводимость этого соединения при комнатной температуре сравнительно невелика для нанодисперсных веществ и составляет $6.3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, несколько возрастая при нагревании до 325 К с энергией активации $16 \pm 2 \text{ кДж/моль}$. Кислый тиофосфат циркония обладает отчетливо выраженными ионообменными свойствами, причем обмен является одностадийным и протекает через формирование непрерывного ряда твердых растворов. Среднее значение величины коэффициента взаимной диффузии H^+/Na^+ , рассчитанное по уравнению Беррера-Бойда:

$$U = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-Dt\pi^2 n^2 / R^2), \quad (9)$$

где U – степень завершенности процесса обмена, R – радиус частиц ионообменника, постепенно понижается от $(4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для исходного

соединения до $(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$ см²/с для состава, приближающегося к $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_3\text{S})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это свидетельствует о том, что ионы водорода в матрице кислого тиофосфата циркония оказываются более подвижными по сравнению с Na^+ . В то же время следует заметить, что полученные значения коэффициентов диффузии существенно меньше, чем для $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Константа обмена $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ в $\text{Zr}(\text{HPO}_3\text{S})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ примерно на два порядка больше таковой для обмена H^+/Na^+ . Расчетные значения величин коэффициента взаимной диффузии для обмена $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ составляют $(8 \pm 1) \cdot 10^{-10}$ см²/с. Значительная погрешность определения определяется тем, что для расчета можно использовать лишь небольшое количество экспериментальных точек, так как в дальнейшем скорость изменения pH в значительной мере определяется протеканием процесса гидролиза.

Ионный обмен в $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HTa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кислых фосфатах со структурой НАСИКОН также протекает через формирование твердых растворов. При этом величины коэффициентов диффузии также зависят от величины pH контактирующего раствора ввиду изменения концентрации дефектов внутри ионита. Для $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ коэффициенты диффузии катионов уменьшаются при уменьшении величины pH контактирующего раствора, что свидетельствует о вакансионном механизме переноса катионов. При этом величина их коэффициента диффузии составляет 10^{-13} - 10^{-14} см²/с, что значительно меньше таковых для кислого фосфата циркония. В гидратах существенен вклад в перенос протона по механизму Гротгусса, поэтому низкая степень гидратации продуктов обмена $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и более прочные водородные связи в них приводят к уменьшению величин коэффициентов диффузии.

Коэффициенты диффузии катионов щелочных металлов в кислом фосфате тантала уменьшаются в ряду $D_{\text{Li}^+} > D_{\text{K}^+} > D_{\text{Na}^+}$, что определяется как степенью гидратации обменивающихся катионов, так и деформацией решетки $\text{HTa}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В случае обмена H^+/K^+ наблюдается рост коэффициентов диффузии от $(3 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ до $(1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$ см²/с при увеличении степени обмена от 0.073 до 0.264, что свидетельствует о более высокой подвижности ионов калия по сравнению с протонами, что нетипично для такого рода материалов.

В случае кислых фосфатов со структурой НАСИКОН ($\text{H}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Nb}$)) исходный $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ характеризуется большими значениями коэффициентов диффузии ($1.4 \cdot 10^{-12}$ см²/с) по сравнению с легированными соединениями ($2 \cdot 4 \cdot 10^{-13}$ см²/с), что указывает на высокую степень собственной катионной разупорядоченности в этом соединении. Поэтому повышение концентрации дефектов в ходе легирования оказывается неприципиальным.

Разработка и использование нового метода предполагают проверку корректности полученных результатов с использованием альтернативного подхода. Наиболее информативными для этого могли бы оказаться данные по ионной проводимости материалов, однако они определяются процессами переноса наиболее подвижных ионов, тогда как процессы обмена, напротив, лимитируются диффузией менее подвижного. В связи с этим для проверки корректности нами были привлечены данные ЯМР-спектроскопии. Так, рассчитанные на основании анализа времен спин-решеточной релаксации коэффициенты диффузии лития и протонов в $\text{Li}_x\text{H}_{1-x}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуются с аналогичными величинами, полученными на основании анализа кинетики ионного обмена на кислом фосфате тантала.

Существенно более сложную задачу представлял собой анализ спектров продуктов обмена на кислом фосфате циркония, представляющих собой многофазную систему. Спектры ЯМР ^{23}Na образцов кислого фосфата циркония с низкой степенью замещения протонов представлены двумя линиями, соответствующими ионам натрия фазы $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и растворенным в $\text{H}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В спектрах материалов, содержащих более одного иона натрия на формульную единицу, присутствует линия $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и три дополнительных пика. Это определяется наличием в структуре $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ четырех неэквивалентных позиций для ионов натрия, две из которых характеризуются сходным окружением. Рассчитанные на основании времен корреляции ионов натрия величины коэффициентов диффузии для $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для первой стадии обмена составляют $1.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ и изменяются до $6.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ для однофазного $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для продуктов второй стадии обмена величины коэффициентов диффузии для ионов натрия, локализованных в различных структурных позициях, изменяются в диапазоне от $2.1 \cdot 10^{-12}$ до $8.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$. Эти значения коррелируют с величинами коэффициентов диффузии, рассчитанными на основании кинетики ионного обмена, при приближении процесса к состоянию равновесия по первой и второй стадиям. Некоторое изменение величин коэффициентов диффузии и величин химических сдвигов линий спектра при изменении степени замещения указывает на существенное взаимное влияние фаз. При этом минимальная подвижность натрия достигается для образцов, соответствующих индивидуальным $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Следует заметить, что для коэффициента диффузии ионов натрия в $\text{H}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получены существенно меньшие значения $\approx 3.3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Это определяется низкой растворимостью $\text{NaNZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в этой фазе, которая по данным ЯМР составляет $0.9 \pm 0.2 \%$.

Реакции ионного обмена могут осуществляться и без участия жидкой фазы, когда с материалом ионообменника контактирует твердый реагент, содержащий участвующие в обмене ионы. С этой точки зрения представлялось интересным провести исследование кинетики твердофазного взаимодействия на примере системы $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). С одной стороны, кислый фосфат гафния наименее изучен, с другой – по своим химическим свойствам гафний весьма сходен с цирконием, соединения которого наиболее детально изучаются в данной работе (процессы твердофазного ионного обмена в системах, содержащих хлориды щелочных металлов и кислый фосфат циркония, были изучены в нашей лаборатории ранее [6]).

Твердофазное взаимодействие в системах $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) происходит в интервале 623-973 К, при этом температура его начала уменьшается с ростом радиуса катиона. Собственно взаимодействие кислого фосфата гафния с хлоридами натрия, калия и цезия протекает в две стадии, для хлорида рубидия в одну стадию. Причем крупные катионы рубидия и цезия, в свою очередь, приводят к стабилизации структур типа слоистых фосфатов, а в случае катионов щелочных металлов с малым радиусом (литий, натрий, калий) более стабильной оказывается структура двойного фосфата типа НАСИКОН ($\text{MHf}_2(\text{PO}_4)_3$).

Для катионов калия, рубидия и цезия как коэффициенты взаимной диффузии, рассчитанные с использованием двумерной модели Яндера, так и энергии активации оказываются достаточно близкими (таблица 6).

Таблица 6.

Значения энергий активации и коэффициентов взаимной диффузии M^+/H^+ на кислом фосфате гафния.

M^+	T, К	D, cm^2/c	E_a , кДж/моль
Na^+	713	$9.1 \cdot 10^{-12}$	200±30
	718	$1.4 \cdot 10^{-11}$	
	723	$1.8 \cdot 10^{-11}$	
	728	$1.9 \cdot 10^{-11}$	
	733	$2.5 \cdot 10^{-11}$	
K^+	693	$1.0 \cdot 10^{-12}$	120±20
	703	$1.6 \cdot 10^{-12}$	
	713	$1.9 \cdot 10^{-12}$	
Rb^+	623	$1.0 \cdot 10^{-13}$	120±5
	633	$1.4 \cdot 10^{-13}$	
	643	$2.1 \cdot 10^{-13}$	
	653	$3.1 \cdot 10^{-13}$	
	663	$4.1 \cdot 10^{-13}$	
Cs^+	653	$3.1 \cdot 10^{-13}$	120±30
	663	$5.1 \cdot 10^{-13}$	
	673	$6.0 \cdot 10^{-13}$	

Для ионов натрия энергия активации оказывается несколько выше, что, видимо, связано с образованием им более прочных связей в структуре, что требует большей энергии для их разрыва. Схожая картина наблюдалась и для твердофазного ионного обмена на кислом фосфате циркония.

Заключение

В работе изучены два типа структур материалов на основе солей, содержащих наряду с полизарядными катионами и анионами подвижные однозарядные катионы, относящиеся к каркасным ($A_{1\pm x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ ($A = Li, H; M = In, Fe, Sc, Y, Nb, Ta$), $A_{3-2x}Nb_xM_{2-x}(PO_4)_3$ ($A = Li, H; M = In, Fe$) и $A_{2+x}M_2(Mo_{1-x}V_xO_4)_3$, $A_{2-x}M_{2-x}Sc_x(MoO_4)_3$ ($A = Ag, K; M = Mg, Co$), $Ag_{4+x}Mg_2Y_xZr_{1-x}(MoO_4)_6$, $Ag_{4-x}Mg_{2-x}Al_xZr(MoO_4)_6$) и слоистым ($H_xM(PO_4)_2$, $M = Zr, Hf, Sn, Ta$) структурам. Несмотря на сходство химического состава описанные материалы существенно различаются по своим свойствам.

Слоистые фосфаты характеризуются достаточно высокой проводимостью ($10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) уже при комнатной температуре. Они сравнительно легко получают в микро и нанокристаллическом состоянии, что открывает новые возможности для варьирования их свойств. Проводимость таких образцов заметно выше, особенно для мелкодисперсных материалов. Кроме того, они отличаются хорошими ионообменными свойствами и широко используются в качестве сорбентов. К сожалению, их гидролитическая устойчивость и термостабильность сравнительно низки. Уже при 373 К они теряют гидратную воду, что драматическим образом сказывается на их проводимости. Особенности синтеза таких материалов, осуществляемого, как правило, при сравнительно низких температурах, не позволяют провести их гетеровалентное легирование. В то же время появляется возможность замещения атомов кислорода. Благодаря описанным преимуществам, ионная проводимость слоистых фосфатов была подробно описана ранее. В то же время именно в силу различия в термостабильности и морфологии полученных материалов, описание их не является вполне однозначным. Подробно исследовать ионный перенос в объеме данных материалов позволил предложенный подход, основанный на исследовании кинетики ионного обмена. Примечательно, что подобные исследования позволяют описать процессы дефектообразования, протекающие в данных материалах. При этом такие соединения могут быть использованы в качестве модельных объектов для выяснения механизмов ионного транспорта.

В то же время кислые и двойные фосфаты и молибдаты с каркасной структурой характеризуются существенно более высокой термо- и гидролитической стабильностью. Ионная проводимость таких материалов и

скорость ионообменных процессов в них при низких температурах невелика. В то же время их ионная проводимость может быть увеличена за счет гетеровалентного легирования и перехода в область более высоких температур. Так, например, синтезированные двойные молибдаты состава $K_{2-x}M_{2-x}Sc_x(MoO_4)_3$, $K_{2+3x}M_2(Mo_{1-x}V_xO_4)_3$ ($M = Mg, Co$) характеризуются высокой проводимостью по ионам калия ($10^{-1}-10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 900 К). Особенности структуры и катионная подвижность обуславливают наличие в этих материалах ряда не вполне ординарных фазовых переходов.

Особо следует отметить, что проведение ионного обмена позволяет получить кислые фосфаты с подобной структурой, отличающиеся аномально высокой для кислых солей термостабильностью и высокой протонной проводимостью (до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 800 К), что является рекордной для данного интервала температур. Это открывает возможность их использования в качестве твердых электролитов в различного рода электрохимических устройствах.

Цитированная литература

1. Clearfield A. Layered and three-dimensional phosphates of tetravalent elements // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991. V. 28. N 1. P. 37-56.
2. Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Palombari R. Layered and pillared metal (IV) phosphates and phosphonates // Adv. Mater. 1996. V. 8. N 11. P. 291-303.
3. Catti M., Stramare S. Lithium location in NASICON-type Li^+ conductors by neutron diffraction: II. Rhombohedral α - $LiZr_2(PO_4)_3$ at $T=423 \text{ K}$ // Solid State Ionics. 2000. V.136-137. P.489-494.
4. Ярославцев А.Б. Вращательная подвижность протон-содержащих группировок в неорганических кристаллогидратах // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39. N 4. С. 585-591.
5. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. Синтез и кристаллическая структура двойного молибдата $K_2Mn_2(MoO_4)_3$ // Кристаллография. 1986. Т. 31. В. 3. С. 440-445.
6. Kislitsin M.N., Yaroslavtsev A.B. Solid state reactions between acid tantalum phosphate, acid zirconium phosphate, vanadium oxyphosphate and alkali metal chlorides // Solid State Ionics 2003. V.162-163. P. 197-202.

5. ВЫВОДЫ

1. С привлечением комплекса физико-химических методов исследования получены и обобщены сведения об ионной подвижности и процессах дефектообразования в ряде сложных фосфатов и молибдатов поливалентных элементов со слоистой и каркасной структурой в зависимости от

гетеровалентного замещения ионов и процессов, протекающих на границах раздела фаз.

2. Проведен систематический анализ строения и ионной проводимости сложных фосфатов состава $\text{Li}_{1\pm x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Fe}$) со структурой НАСИКОН, который позволил - предложить новый подход к направленному формированию в этих материалах дефектной структуры, не связанный с внедрением в их состав посторонних ионов.

- объяснить необычное поведение параметров решетки с температурой для фосфатов со структурой НАСИКОН.

- получить ряд твердых электролитов с высокой литий-ионной проводимостью ($10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 623 К).

3. Предложен новый способ получения твердых электролитов с протонной проводимостью, основанный на ионном обмене материалов с гетеровалентным замещением, позволяющий получить метастабильные фазы с повышенным уровнем дефектности. На основе данного подхода получены новые твердые протонпроводящие электролиты состава $\text{H}_{1\pm x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Nb}$) и $\text{H}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{In}$) с высокой протонной проводимостью в интервале температур от 570 до 770 К.

4. Синтезированы и исследованы двойные и тройные молибдаты состава $\text{Ag}_{2+3x}\text{M}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_3$, $\text{Ag}_{2-x}\text{M}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_{4+x}\text{Mg}_2\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Ag}_{4-x}\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{K}_{2-x}\text{M}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{MoO}_4)_3$, $\text{K}_{2+3x}\text{M}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$). Последние характеризуются высокой проводимостью по ионам калия (до $10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 900 К). На примере двойных фосфатов и молибдатов описано влияние концентрации дефектов на протекание фазовых переходов. Выявлена возможность протекания фазового перехода через сосуществование двух модификаций в некотором интервале температур.

5. Предложена классификация ионообменных материалов, базирующаяся на природе ионообменного процесса. Показана возможность изменения механизма и термодинамики ионного обмена при уменьшении размера кристаллов ионообменника до нанометрового диапазона.

6. Проведено исследование кинетики ионного обмена и охарактеризована катионная подвижность в кислых фосфатах ряда поливалентных элементов со слоистой ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{HTa}(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) и трехмерной структурой ($\text{H}_{1\pm x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Nb}$)), а также в кислом тиофосфате циркония. На основании полученных данных разработан новый подход к исследованию ионной подвижности в твердом теле, позволяющий описать процессы дефектообразования в матрице продуктов обмена.

Выявлена зависимость скорости обмена катионов от состава

контактирующего раствора. Показано, что причиной этого является сорбция анионов на поверхности фосфатов. Обнаружено «колебательное» изменение скорости обмена на слоистых фосфатах циркония. Данное явление объяснено взаимным влиянием сосуществующих в ходе ионного обмена неравновесных твердых фаз.

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях:

1. Тарнопольский В.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный обмен щелочных металлов на кислом фосфате тантала // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. N 10. С. 1177-1181.
2. Tarnopolsky V.A., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Cation mobility in acid zirconium and tantalum phosphates and ion-exchange products $\text{Na}_x\text{H}_{1-x}\text{Ta}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_y\text{H}_{2-y}\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Solid State Ionics 2001. V.145. p. 261-264.
3. Стенина И.А., Антипов Е.В., Ребров А.И., Шпанченко Р.В., Ярославцев А.Б. Формирование и подвижность дефектов в соединениях со структурой НАСИКОН, $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ // ДАН. Физическая химия. 2002. Т. 382. N 6. С. 1573-1580.
4. Стенина И.А., Алиев А.Д., Антипов Е.В., Великодный Ю.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. Катионная подвижность в соединениях со структурой НАСИКОН, $\text{Li}_{1-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ // Ж. неорганической химии. 2002. Т.47. N 10. С. 1573-1580.
5. Stenina I.A., Aliev A.D., Glukhov I.V., Spiridonov F.M., Yaroslavtsev A.B. Cation mobility in acid tin phosphate and ion-exchange products // Solid State Ionics. 2003. V.162-163. p. 191-196.
6. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Кинетика и термодинамика ионного обмена $\text{H}^+/\text{Ba}^{2+}$ на кислом фосфате циркония // Ж.неорганической химии. 2004. Т.49. N. 4. С. 555-558.
7. Стенина И.А., Великодный Ю.А., Кецко В.А., Ярославцев А.Б. Химические и фазовые превращения в процессе синтеза двойного фосфата лития-циркония со структурой НАСИКОН // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. N9. С. 1106-1109.
8. Стенина И.А., Шалимов А.С., Ярославцев А.Б. Константы равновесия реакций ионного обмена на неорганических материалах // Ж. неорганической химии. 2004. Т. 49. N 9. С. 1419-1424.
9. Stenina I.A., Sistat Ph., Rebrov A.I., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Ion mobility in Nafion-117 membranes // Desalination. 2004. V. 170. N1. P. 49-57.
10. Stenina I.A., Kislitsyn M.N., Pinus I.Yu., Yaroslavtsev A.B. Phase transition through intermediate formation? // Mendeleev Comm. 2004. N 5. P.191-193.
11. Stenina I.A., Pinus I., Rebrov A.I., Yaroslavtsev A.B. Lithium and hydrogen ions transport in materials with NASICON structure // Solid State Ionics. 2004. V. 175. N 1-4. P. 445-449.
12. Stenina I.A., Aliev A.D., Dorhout P.K., Yaroslavtsev A.B. Cation mobility and kinetics of ion-exchange in zirconium hydrogen monothiophosphate,

- $Zr(HPO_3S)_2 \cdot 1.5H_2O$ // *Inorg. Chem.* 2004. V.43. N22. P. 7141-7145.
13. Стенина И.А., Кислицын М.Н., Пинус И.Ю., Архангельский И.В., Журавлев Н.А., Ярославцев А.Б. Фазовые превращения и катонная подвижность в двойных фосфатах лития – циркония со структурой НАСИКОН ($Li_{1-x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$, $M = Sc, Y, In, Nb, Ta$) // *Ж. неорган. химии.* 2005. Т.50. N 6. С. 985-990.
 14. Ильина А.А., Стенина И.А., Лысанова Г.В., Вересов А.Г., Ярославцев А.Б. Синтез и ионная проводимость двойных молибдатов серебра-магния и серебра-кобальта // *Ж.неорган.химии* 2006. Т.51. N 6. С.960-965.
 15. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Complex phosphates with the NASICON structure ($M_xA_2(PO_4)_3$) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. Suppl. 1. p. S95-S114.
 16. Stenina I.A., Kislitsyn M.N., Pinus I.Yu., Haile S.M., Yaroslavtsev A.B. Phase transitions and ion conductivity in NASICON-type compounds $Li_{1-x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$, $M = Ta, Nb, Y, Sc, In$ // *Defect and Diffusion Forum.* 2006. V.249. P. 255-263.
 17. П'ина А.А., Стенина И.А., Харитоновна Е.Р., Yaroslavtsev A.B. Conductivity and phase transitions in a potassium-magnesium molybdate // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. P. 95-96.
 18. Ильина А.А., Стенина И.А., Вересов А.Г., Ярославцев А.Б. Синтез и ионная проводимость двойных молибдатов калия-магния и калия-кобальта // *Ж.неорган.химии.* 2007. Т.52. N4. с. 525-530.
 19. Ильина А.А., Стенина И.А., Харитоновна Е.П., Ярославцев А.Б. Фазовые переходы в двойных молибдатах состава $K_2M^{II}_2(MoO_4)_3$ ($M = Mg, Co$) // *Ж.неорган.химии.* 2007. Т. 52. N 11. С. 1749-1754.
 20. Stenina I.A., Kislitsyn M.N., Ghuravlev N.A., Yaroslavtsev A.B. Phase transitions and ionic mobility in hydrogen zirconium phosphates with the NASICON structure, $H_{1-x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3 \cdot H_2O$, $M = Nb, Y$ // *Mater. Res. Bull.* 2008. V.43. P. 377-383.
 21. Пинус И.Ю., Стенина И.А., Вересов А.Г., Ярославцев А.Б. Кинетика ионного обмена H^+/Na^+ на материалах $H_{1-x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ ($M=Y, Nb$) со структурой НАСИКОН // *Ж.неорган.химии.* 2008. Т.53. N 2. С. 222-226.
 22. Шайхлисламова А.Р., Журавлев Н.А., Стенина И.А., Изотов А.Д., Ярославцев А.Б. Ионный транспорт в сложных фосфатах состава $Li_{3-2x}Nb_xIn_{2-x}(PO_4)_3$ // *ДАН. Физическая химия.* 2008. Т.420. N 3. С. 360-363.
 23. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Капустин Г.И., Ярославцев А.Б./ Влияние величины рН осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония // *Ж.неорган.химии.* 2008. Т.53. N3. С. 397-403.
 24. Караванова Ю.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Кинетика твердофазного ионного обмена H^+/Na^+ на кислом сульфате железа (III) // *Ж.неорган.химии.* 2008. Т.53. N4. С. 575-578.
 25. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Бруева Т.Р., Синельников А.А., Дроздова Н.А., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б. Эволюция морфологии и микроструктуры в ходе термообработки гидратированного оксида циркония, полученного из хлоридных растворов // *Ж.неорган.химии.* 2008. Т.53. N6. с. 912-918.

26. Шайхлисламова А.Р., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Катионная подвижность в сложных фосфатах состава $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Fe}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ // Ж.неорган.химии. 2008. Т.53. N 12. С. 1957-1962.
27. Ильина А.А., Стенина И.А., Лысанова Г.В., Ярославцев А.Б. Синтез и ионная проводимость тройных молибдатов серебра-магния-циркония // Неорганические материалы. 2009. Т.45. № 4. С. 487–491.
28. Stenina I.A., Zhizhin M.G., Lazoryak B.I., Yaroslavtsev A.B. Phase transitions, structure and ion conductivity of zirconium hydrogen phosphates with the NASICON structure, $\text{H}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M= Nb, Y).// Mater. Res. Bull. 2009. V.44. N 7. P. 1608-1612.
29. Шайхлисламова А.Р., Стенина И.А., Журавлев Н.А., Архангельский И.В., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. Фазовые превращения и катионная подвижность в сложных фосфатах состава $\text{Li}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{In}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ //Ж.неорган.химии. 2009. Т.54. N 4. С. 552-557.
30. Сафронов Д.В., Стенина И.А., Максимычев А.В., Шестаков С.Л., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в материалах со структурой НАСИКОН состава $\text{A}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ (A = Li, H; x = 0 – 1) // Ж.неорган.химии. 2009. Т.54. N 11. С. 1776-1782.
31. Пинус И.Ю., Шайхлисламова А.Р., Стенина И.А., Журавлев Н.А., Ярославцев А.Б. Фазовые переходы в сложных фосфатах $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (M=Ti, Zr) и $\text{LiInNb}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON // Неорган. материалы. 2009. Т 45. N 12. С. 1466–1470.
32. Караванова Ю.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Кинетика твердофазного ионного обмена H^+/M^+ на кислом фосфате гафния // Ж.неорган.химии. 2009. Т.54. N 7. С. 1059-1065.
33. Stenina I.A., Shaykhlislamova A.R., Pinus I.Yu., Yaroslavtsev A.B. Ionic mobility in materials based on lithium and hydrogen phosphates of polyvalent elements with the NASICON structure. in Fast Proton-Ion Transport Compounds, 2010:000-000 ISBN: 978-81-7895-479-0 Eds: Ubavka Mioč and Milorad Davidović. P. 127-144.

Патент по теме работы

1. Тарнопольский В.А., Профатилова И.А., Сафронов Д.В., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Наноразмерный композиционный материал, содержащий модифицированный наноразмерный фосфат лития-железа и углерод. Патент РФ на изобретение №2402114 С1. Опубликовано: 20.10.2010. Бюл. № 29.