

Твердые электролиты на основе фосфатов поливалентных элементов

«Фосфатная» тематика одна из основных в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН). Собственно сама наша лаборатория, которую основал академик **И.В. Тананаев**, носит название лаборатории химии фосфатов. Обычно внимание к ним определяется тем, что фосфаты представляют собой ценное минеральное сырьё, являются немаловажной составляющей живых организмов (они участвуют в формировании костных тканей и энергетическом обеспечении организма) и просто образуют множество красивых структур.

Но наше внимание они привлекли по другим причинам. Нам хотелось бы получить достаточно стабильную с точки зрения химии структуру, содержащую высокоподвижные ионы (это необходимо для увеличения ионной проводимости). Однако здесь есть определённое противоречие. Помните закон Кулона, который говорит о том, что сила притяжения между ионами пропорциональна произведению их зарядов. Из этого следует, что высокоподвижными могут быть лишь ионы с низким зарядом. В противном случае они оказываются очень прочно связанными со своим ближайшим окружением и ни в коем случае не хотят его покидать.

С другой стороны, структура будет тем прочней, чем больше заряд формирующих её катионов. С этой точки зрения мы выбрали фосфаты, анион в которых имеет заряд 3-, а их катионный состав мы пытаемся сделать смешанным. Катионы с высоким зарядом (3+, 4+ или 5+) обеспечивают прочность решётки, а одновалентные ионы могут успешно перемещаться по этой прочной структуре. При этом нам хотелось получить кислые фосфаты поливалентных элементов, в которых в качестве одновалентного катиона выступает протон.

Изначально наше внимание привлёк слоистый кислый фосфат циркония ($Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$). Кислые О-Н группы фосфат-аниона в его структуре не связаны с цирконием и ориентированы в межслоевое пространство, где расположены молекулы воды. «Перепрыгивая» с фосфат-аниона на молекулы воды и на новый фосфат-анион, они обеспечивают перенос протона. Но при низких температурах их перемещение оказывается достаточно медленным, а при высоких эти соединения дегидратируются, после чего протонная проводимость вновь понижается, поскольку исчезают молекулы воды, которые являлись удобным промежуточным звеном переноса (перескочить с одного аниона на другой без промежуточного звена слишком сложно из-за большого расстояния между ними).

Сравнительно высокая протонная проводимость достигается лишь для мелкодисперсного кислого фосфата, частицы которого имеют размер от нескольких до десятков нанометров. На их поверхности сорбируется большое количество высокоподвижных молекул воды. Диссоциация протонированных фосфат-анионов обеспечивает поступление протонов в этот монослой воды, формируя что-то подобное раствору кислоты. То, что такие растворы хорошо проводят электричество, хорошо известно ещё из школьной программы. Но проблема в том, что такие маленькие частички не являются стабильными и легко срстаются. Кроме того, даже сравнительно небольшое повышение температуры приводит к разрушению этого водного покрытия, которое очень слабо связано с самим фосфатом циркония. А после этого проводимость быстро падает.

И всё же нам хотелось получить более стабильные материалы, но обладающие высокой катионной подвижностью. С этой точки зрения следует заметить, что сама вода представляет собой почти идеальную структуру для переноса протона. Только самих протонов в ней мало, поскольку она является слабо диссоциированной жидкостью. Добавление в неё даже небольших количеств кислоты или щёлочи приводит к резкому увеличению концентрации носителей, роль которых выполняют заряженные фрагменты молекул воды (ионы H^+ или OH^-), и росту проводимости.

Точно так же можно существенно повысить концентрацию ионных дефектов (а они и являются носителями электрического (ионного) тока) в твёрдом теле путём внедрения в него лишнего количества однозарядных катионов или, напротив, создавая некоторую их нехватку. Такие дефекты легко обмениваются с ионами, находящимися в регулярных позициях структуры, обеспечивая транспорт заряженных ионов в структуре. Самый простой способ повышения концентрации дефектов — замещение одного из ионов, формирующих структуру, на другие, имеющие больший или меньший заряд.

Например, ионы циркония (заряд $4+$) в его кислом фосфате можно заменить на ниобий с близким радиусом и зарядом $5+$. Для того чтобы структура осталась электронейтральной, необходимо изъять из неё ровно столько же однозарядных катионов. Если вместо ниобия выбрать трехзарядный индий, нужно будет, напротив, ввести в структуру столько же дополнительных однозарядных катионов. Такое замещение приводит к увеличению концентрации ионных дефектов и повышению проводимости исходных материалов.

Проблема заключается в том, что слоистый кислый фосфат циркония получается при сравнительно низких температурах, при этом растворимость в нём примесей с другой валентностью оказывается очень низкой. Можно синтезировать изначально куда более термостабильную солевую форму, но из неё оказалось очень сложно получить чистый кислый фосфат соответствующего состава.

Именно поэтому наше внимание привлекли другие двойные фосфаты со структурой НАСИКОН (от английского NASICON — Na Super Ionic Conductor — суперионные проводники на основе фосфата-силиката натрия). Эти соединения имеют сравнительно простую структуру, каждый атом кислорода которой связан с одним цирконием и одним фосфором. Но вместе с тем эта структура уникальна. В ней локализовано множество объёмных пустот, образующих трёхмерную сеть каналов, по которым могут перемещаться ионы. Кроме того, небольшие ее изменения могут приводить к формированию нового структурного типа. Это определяет возможность протекания множества фазовых переходов, а фазовые переходы для ионной проводимости — своеобразный кладёзь. После фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» (в ходе которых атомы некоторого сорта переходят в разупорядоченное, подвижное состояние) у многих веществ резко возрастает концентрация ионных дефектов и резко увеличивается ионная проводимость.

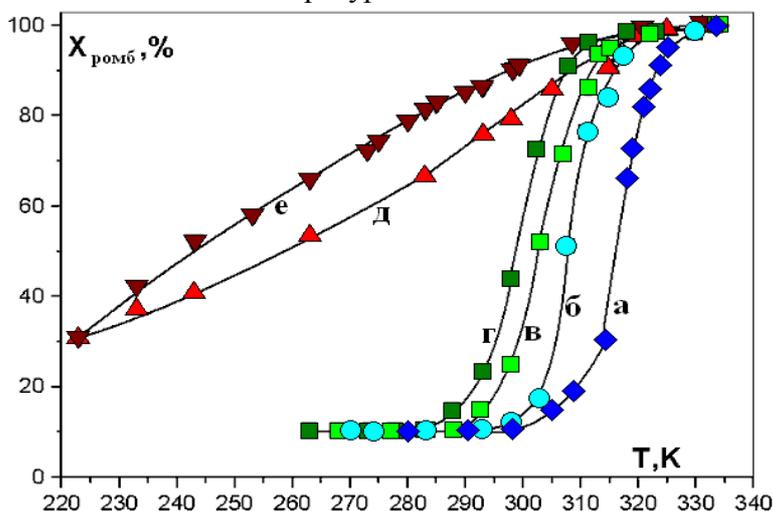
Изначально мы получили литиевую форму, но, как оказалось, и с ней нас ждало множество сюрпризов. Данные рентгенофазового анализа показывают, что в двойном фосфате лития-циркония со структурой НАСИКОН вблизи 50°C происходит фазовый переход — из низкотемпературной ячейки триклинной модификации формируется высокотемпературная гексагональная. Но, к нашему удивлению, сведения об этом фазовом переходе в литературе были на редкость противоречивы. По одним данным, этот переход должен протекать при нуле, по другим — при 30 , по третьим — вообще при 60°C .

С помощью метода ядерно-магнитного резонанса нам удалось показать, что фазовый переход в этом случае происходит довольно необычным образом. Типичные фазовые переходы — это плавление и испарение воды: ниже нуля стабилен только лёд, от 0 до 100°C — жидкая вода, выше — пар. А в двойном фосфате лития-циркония все иначе — две фазы сосуществуют в некотором температурном интервале, и этот фазовый переход является не вполне обратимым, в нём наблюдается гистерезис — при циклировании происходит некоторое «отставание» — в ходе нагревания доля высокотемпературной фазы всегда меньше, чем при той же температуре в режиме охлаждения.

Поскольку фазовый переход связан с переходом лишь части структуры (только ионов лития) в разупорядоченное состояние, его тепловой эффект очень низок, и даже небольшие воздействия могут заметно его сместить. Так, замещение небольшого количества циркония на трех- или пентавалентные катионы приводит к заметному

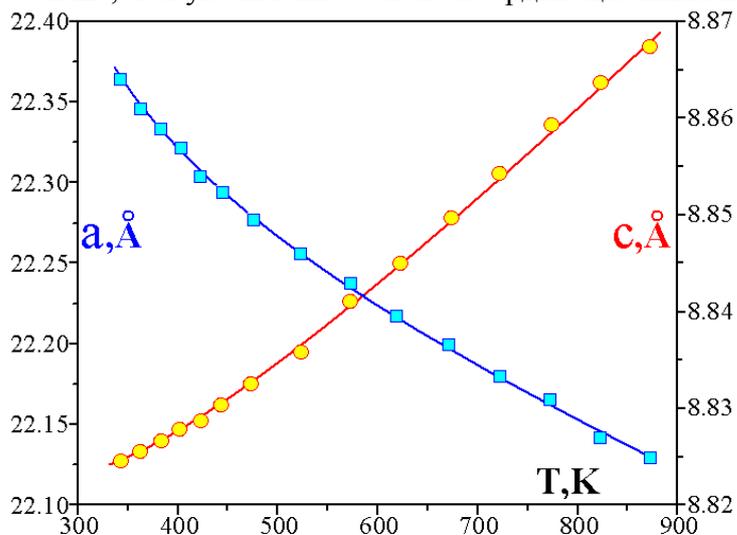
понижению температуры перехода, при этом область температур сосуществования двух фаз существенно расширяется.

Выбрав немного другой состав — двойные фосфаты лития-титана или лития-ниобия-индия, мы обнаружили переход в подвижное состояние с помощью ЯМР, но не смогли зафиксировать его никакими другими методами — ни по изменению структуры, ни по поглощению (или выделению) теплоты. Благодаря гетеровалентному замещению нам удалось заметно повысить ионную проводимость двойного фосфата лития-циркония в области низких температур.



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

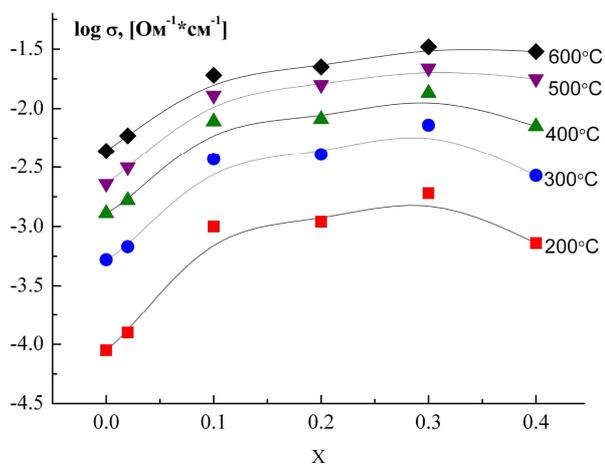
Ещё одна особенность этих структур — не вполне обычное поведение при нагревании. Мы все прекрасно помним, что тела при нагревании должны расширяться. А в ряде таких фосфатов один параметр кристаллической ячейки при нагревании увеличивается, а второй — понижается. В результате некоторые такие материалы при нагревании сжимаются. На аномально низкое термическое расширение подобных материалов обращали внимание и до нас. Нам удалось объяснить природу данного эффекта. При нагревании длины связей Zr-O и P-O растут. За счёт этого координационные полиэдры ZrO_6 и PO_4 так поворачиваются относительно друг друга, что многочисленные пустоты в структуре сжимаются. Уменьшение их объёма при нагревании оказывается больше, чем увеличение объёма координационных полиэдров.



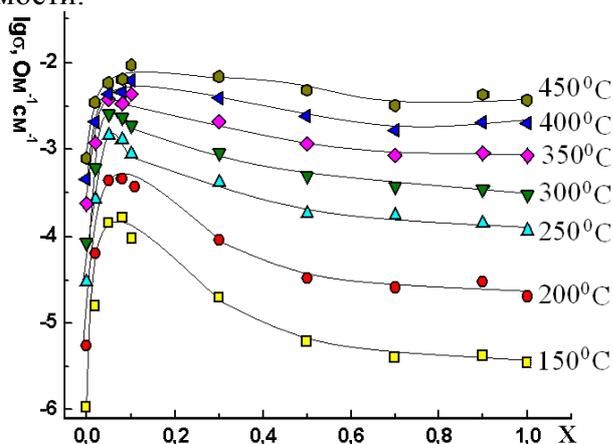
Зависимость параметров «а» и «с» для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ от температуры (гексагональная установка)

Литиевым формам фосфатов со структурой НАСИКОН уделяется особое внимание. Это связано в первую очередь с тем, что для разработки литиевых аккумуляторов и батарей требуются стабильные высокопроводящие литиевые проводники. Замена используемых в настоящее время в литий-ионных аккумуляторах жидких органических

электролитов на твердые позволит повысить компактность, безопасность и долговечность работы аккумуляторов и решить такую проблему, как утечка электролита. Нам удалось за счет формирования в структуре дополнительных точечных дефектов получить материалы с высокими значениями литий-ионной проводимости.



Зависимости ионной проводимости от состава $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах.



Зависимости ионной проводимости от состава $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ при различных температурах.

Из литиевых форм фосфатов со структурой НАСИКОН путём ионного обмена могут быть получены водородные формы этих материалов. Созданные таким образом кислые фосфаты циркония со структурой НАСИКОН оказались очень перспективными протонными проводниками в области температур 300-500°C, где твёрдых электролитов с приличной протонной проводимостью не существовало в принципе (хотя для более низких и высоких температур они известны).

Все это происходит по одной простой причине, на которую мы, собственно, и рассчитывали. Как уже упоминалось, все атомы кислорода в структуре $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ одновременно связаны как с пентавалентным фосфором, так и с четырехвалентным цирконием. Поэтому их потребности в формировании связей полностью удовлетворены, а протон оказывается никому не нужным и неприкаянно бегаёт по структуре со страшной скоростью (смеется). Кроме того, протон и покинуть структуру не может сам по себе, а только вместе с кислородом в составе воды. А вырвать этот кислород из «объятий» таких соседей, образующих с ним очень прочные связи, оказывается трудно. В результате структура является ещё и аномально термостабильной. Все «нормальные» кислоты разлагаются задолго до 500°C.

Поскольку $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ — сильная кислота, протон легко гидратируется с образованием иона оксония (H_3O^+). Примечательно, что уже при очень низких температурах порядка -200°C этот ион в материалах, где часть циркония замещена на ионы другой валентности, вращается относительно оси третьего порядка, что тоже встречается весьма редко и только для гидратов очень сильных кислот. А уж при -100°C они вообще вращаются совершенно произвольно (изотропно). Увидеть это нам тоже помог метод ядерного магнитного резонанса. Согласитесь, здорово, что с помощью современного оборудования мы получаем возможность наблюдать со стороны за тем, что происходит с такими маленькими атомами в структуре. Хочется верить, что и им хоть немного приятно наше внимание (смеется).

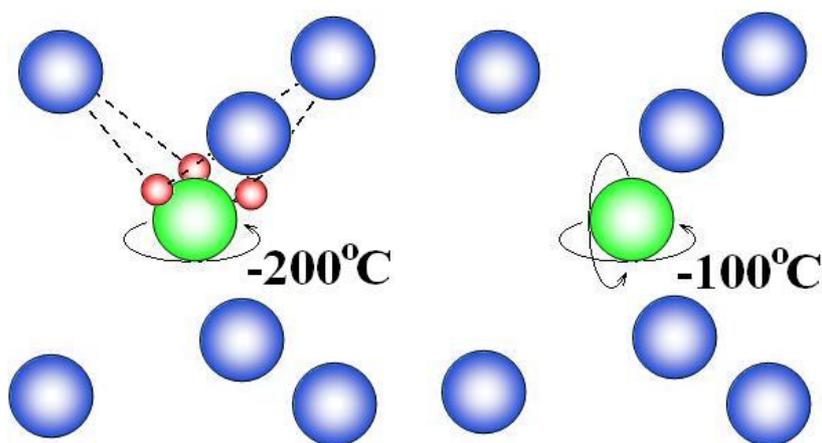
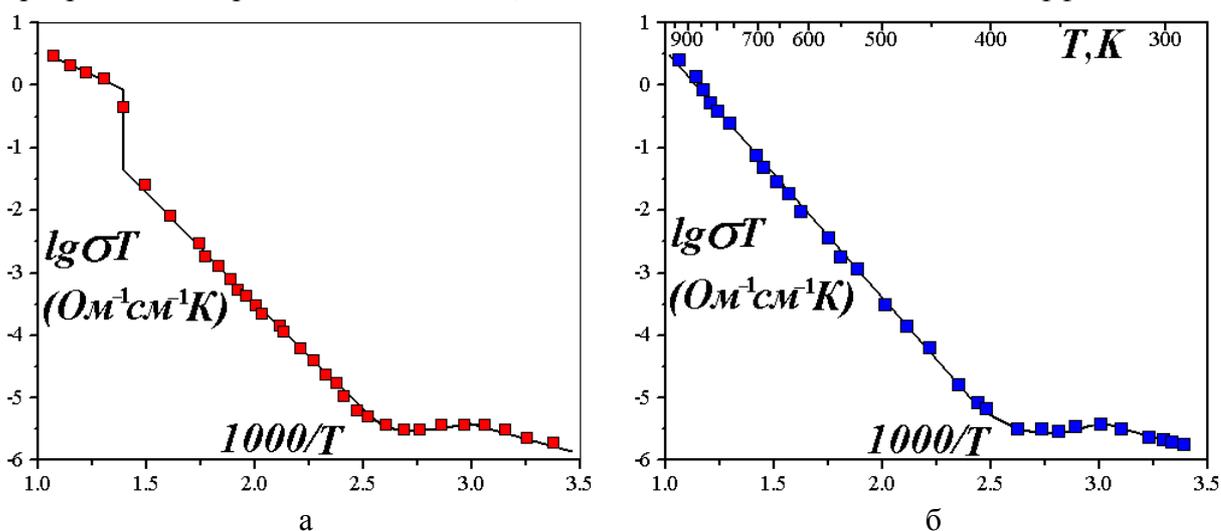


Схема вращения ионов оксония в окружении атомов кислорода. Относительно оси третьего порядка (слева) и изотропное вращение (справа). Пунктиром показаны водородные связи в основном состоянии.

При работе с данными системами мы также столкнулись со многими неожиданностями. Наблюдая зависимость ионной проводимости от температуры для таблеток этого вещества с серебряными электродами, мы обнаружили две аномалии. В области низких температур это изменение темпов роста проводимости и резкий её скачок при более высокой температуре. Обычно такие аномалии бывают связаны с фазовыми переходами второго и первого рода. Забавно, что мы, действительно, обнаружили изменение структуры, но при совсем другой температуре. А в области высоких температур структура остается совершенно неизменной. Оказалось, что при этом наши соединения, являющиеся сильными кислотами, взаимодействуют с серебром, которое переходит в структуру фосфатов и проявляет более высокую подвижность. Заменяв серебряные электроды на платиновые, мы избавились от этого «лишнего» эффекта.



Зависимости ионной проводимости $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры на таблетках с серебряными (а) и платиновыми (б) электродами

Кроме того, был обнаружен нестандартный фазовый переход. При некоторой температуре из одной гексагональной модификации кислого фосфата циркония образуется новая, тоже гексагональная. Самым интересным является то, что в области температур перехода на рентгенограммах появляются дополнительные рефлексы, не присущие ни одной, ни другой фазе. Фактически получается, что фазовый переход происходит не прямо, а через формирование некоего промежуточного продукта — через интермедиат. Но такого не должно быть!

Объяснение этому мы нашли, в общем-то, случайно. Сотрудники сектора, будучи в командировке для выполнения совместного проекта с нашими американскими коллегами, хотели увидеть, как эти материалы работают в топливных элементах. Для этого нужно было посмотреть, что происходит при нагревании в атмосфере водорода и кислорода. Получилось, что в одном случае фазовый переход распадается на два. Почему —

непонятно: ни водород, ни кислород с этими материалами в принципе не взаимодействуют.

Оказалось, что фазовый переход распадается на два именно за счёт понижения влажности. На первом этапе протекает дегидратация $\text{H}_3\text{OZr}_2(\text{PO}_4)_3$ до $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$. За счёт дегидратации катионная подвижность в структуре понижается, и вещество переходит в низкосимметричную модификацию $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Но при дальнейшем нагревании подвижность достаточно быстро повышается, и материал вновь переходит в высокотемпературную гексагональную модификацию, но уже другую, присущую $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$. При высокой влажности температура первого процесса повышается, и эти два эффекта просто накладываются друг на друга.

Согласитесь, здорово, что с помощью современного оборудования мы получаем возможность наблюдать со стороны за тем, что происходит с такими маленькими атомами в структуре. Хочется верить, что и им хоть немного приятно наше внимание