На правах рукописи

Искакова Анастасия Алексеевна

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ НИТРАТА РУБИДИЯ

02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Новосибирск 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель: Доктор химических наук
Уваров Николай Фавстович

Официальные оппоненты: Исупова Любовь Александровна,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск

Леонидов Илья Аркадьевич,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится «8» июля 2015 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: http://www.solid.nsc.ru.

Автореферат разослан «___» июня 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

На данный момент известно много твёрдых электролитов с высокой проводимостью за счёт различных ионов, в частности, катионов щелочных металлов [1, 2]. Наибольший интерес вызывают твёрдые электролиты с проводимостью по катионам лития и натрия. Гораздо меньше внимания уделяется материалам, проводимость которых осуществляется за счёт большеразмерных катионов щелочных металлов (калия, рубидия, цезия). В частности, в литературе представлено очень мало данных о материалах, проводящих по катионам рубидия, хотя такие материалы представляют значительный практический и научный интерес. В частности, рубидий-ионные твёрдые электролиты могут быть использованы для определения активности рубидия в паровых и расплавленных фазах, а также в качестве мембран, разделяющих катодные и анодные пространства при электролизе солей рубидия. Имеются также данные о том, что такие электролиты могут быть использованы при непрерывной очистке расплавленного натрия для удаления примесей рубидия в охлаждающих контурах атомных реакторов [3].

Механизмы ионного переноса в твёрдых телах непосредственно связанны с типом разупорядоченности, характерным для данного соединения. В общем случае проводимость обуславливается двумя основными факторами: подвижностью носителей заряда и их концентрацией. Однако описание процессов переноса заряда как единичного акта перескока заряженной частицы, которая не взаимодействует с другими ионами системы, не может удовлетворительно описать реальную картину процессов, происходящих в твёрдых электролитах. Особенно ярко эти различия проявляются в твёрдых электролитах со структурной и ориентационной разупорядоченностью. В таких материалах большую роль играет совместный (кооперативный) механизм движения ионов. Поэтому исследование таких сложных с точки зрения проводимости материалов представляет большую ценность и значимость для получения фундаментальных знаний в ионике твёрдого тела. Нитрат рубидия представляет собой одно из таких веществ. У этого соединения существует несколько полиморфных модификаций, в том числе обладающих ориентационным разупорядочением, поэтому нитрат рубидия представляет собой удобную модельную систему для исследования транспортных свойств ориентационно-разупорядоченных фаз. В этой связи исследование механизма переноса заряда в системах на основе ориентационно-разупорядоченных фаз нитрата рубидия представляет собой

интересную фундаментальную задачу химии твёрдого тела. Решение этой задачи позволит понять причины и закономерности переноса большеразмерных катионов Rb^+ по объёму материала, что, в свою очередь, откроет возможности целенаправленного контроля транспортных свойств и создания новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Целью настоящей работы являлось:

– исследование влияния кристаллохимических факторов на транспортные свойства и выяснение механизма проводимости различных фаз нитрата рубидия;

– исследование влияния гомовалентного и гетеровалентного допирования на транспортные свойства нитрата рубидия на примере бинарных систем $(1\text{-}x)RbNO_3 – xRbNO_2$ и $(1\text{-}x)RbNO_3 – xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

– определение кристаллической структуры, фазового состава и областей существования твёрдых растворов в системе $(1\text{-}x)RbNO_3 – xRbNO_2$;

– анализ транспортных свойств полученных соединений в зависимости от состава и температуры.

Задачи диссертационной работы:

– синтез бинарных систем $(1\text{-}x)RbNO_3 – xRbNO_2$ и $(1\text{-}x)RbNO_3 – xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

– идентификация кристаллической структуры, установление фазового состава и областей существования твёрдых растворов в системе $(1\text{-}x)RbNO_3 – xRbNO_2$;

– определение транспортных свойств полученных соединений, исследование зависимости транспортных характеристик от состава систем;

– формирование представлений о механизме ионного переноса в исследуемых системах.

Научная новизна результатов заключается в следующем:

– впервые проведено сравнительное исследование ионной проводимости полученных соединений бинарных систем $(1\text{-}x)RbNO_3 – xRbNO_2$ во всей области составов и $(1\text{-}x)RbNO_3 – xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr, в области малых концентраций катионов щёлочноземельных металлов ($x < 0.003$);

– впервые проведено моделирование кристаллической структуры и процессов ионного переноса в различных фазах нитрата рубидия методом молекулярной динамики;

– впервые показано, что ионная проводимость нитрата рубидия осуществляется за счёт дефектов Шоттки, рассчитаны значения энергий

образования точечных дефектов в различных фазах $RbNO_3$, показано, что во всех фазах носителями тока являются катионы рубидия;

– обнаружено, что значение энергии образования дефектов Шоттки и характерные времена реориентации нитрат-анионов в фазе $RbNO_3$-III существенно ниже, чем в фазах $RbNO_3$-IV и $RbNO_3$-II, что коррелирует с высокой ионной проводимостью фазы $RbNO_3$-III;

– впервые была построена T-x фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xRbNO_2$, показано, что в системе образуется непрерывный ряд твёрдых растворов, а введение нитрит-ионов в матрицу нитрата приводит к изменению температур фазовых переходов, значений проводимости и характеристик проводимости;

– впервые показано, что нитраты стронция и бария растворяются в фазе $RbNO_3$-II, при этом проводимость возрастает пропорционально концентрации примеси, что подтверждает предположение о вакансионном катионном механизме проводимости.

Практическая значимость работы:

В результате проведённой работы впервые обнаружена возможность стабилизации наиболее проводящей фазы $RbNO_3$–III при комнатной температуре за счёт введения допирующей добавки $RbNO_2$. При этом достигается проводимость порядка 10^{-6} См/см при комнатной температуре, что является рекордным значением среди проводников с проводимостью по ионам рубидия. Введение малых добавок ($x<0.01$) нитратов бария и стронция также приводит к существенному, почти на 3 порядка по абсолютной величине, увеличению ионной проводимости высокотемпературной фазы $RbNO_3$–II, происходящего в результате растворения нитратов бария и стронция в решётке нитрата рубидия и образования дополнительных вакансий, участвующих в процессе переноса заряда. Эти системы также могут рассматриваться в качестве перспективных твёрдых электролитов с проводимостью по ионам рубидия. Рубидиевые ионные проводники могут быть использованы в качестве твёрдого электролита при изготовлении суперкондесаторов (подана заявка на патент РФ).

На защиту выносятся:

– полученные автором сведения о кристаллической структуре, фазовом составе и областях существования твёрдых растворов $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xRbNO_2$ и $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

– экспериментальные результаты исследования транспортных свойств твёрдых электролитов $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xRbNO_2$ и $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

- представления о предпочтительном механизме дефектообразования в нитрате рубидия и вывод о том, что носителями тока в нитрате рубидия являются катионы рубидия;

– представления о механизме ионного переноса в различных фазах нитрата рубидия, который заключается в миграции ионов рубидия по вакансионному механизму, а элементарный акт перескока катиона определяется ориентационной подвижностью анионов.

Апробация работы. Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, докладывались на ряде семинаров и конференций: 12-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 2014); IV Международная научная конференция "Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия-Украина" (Минск, Беларусь, 2014); 16-я Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов» (Екатеринбург, 2013); 10-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 2010); 11 Международный симпозиум «System with Fast Ionic Transport» «ISSFIT-11» (Гданьск, Польша, 2014); 18-й Международный симпозиум «Reactivity of Solids» «ISRS-18» (Санкт-Петербург, 2014); IV Международная конференция «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Новосибирск, 2013); 9-й Международный симпозиум по системам с быстрым ионным транспортом «ISSFIT-09» (Рига, Латвия, 2010).

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00510, № 14-03-31442), Интеграционного проекта СО РАН № 80 и проекта, выполняемого по Соглашению № 14.604.21.0013 в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Личный вклад автора. Автор принимал участие в выборе методов исследования, подготовке и написании научных публикаций и докладов научных конференций. Синтез исследуемых электролитов, подготовка и проведение электрохимических исследований проведены автором лично. Компьютерные расчёты методом молекулярной динамики и интерпретация полученных данных проводились совместно с к.ф.-м.н. Аникеенко А.В. и д.ф.-м.н. Медведевым Н.Н. (ИХКГ СО РАН).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах и 11 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 116 страницах, включая 36 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 161 наименования. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературных данных, в котором рассматриваются дефекты в кристаллической структуре ионных проводников, закономерности изменения строения и физико-химических свойств в ряду нитратов щелочных металлов, твёрдые электролиты с проводимостью по катионам рубидия. Особое внимание уделено описанию структурных особенностей, транспортных свойств нитрата рубидия, а также возможным способам модификации транспортных свойств.

Во второй главе описаны способы синтеза соединений и методы исследования их свойств. Для синтеза исследуемых соединений были использованы кристаллы нитрата рубидия марки «ч.д.а.», перекристаллизованного несколько раз в бидистиллированной воде. Для синтеза бинарных систем $(1\text{-}x)RbNO_3–xRbNO_2$, $(1\text{-}x)RbNO_3–xBa(NO_3)_2$, $(1\text{-}x)RbNO_3–xSr(NO_3)_2$ соответствующие вещества в необходимых пропорциях перемешивались, затем нагревались до температуры выше температуры плавления, то есть примерно до 320–400°C. После этого полученные соединения медленно охлаждались. Все полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и термического анализа. Твердотельный суперконденсатор был изготовлен послойным прессованием пяти слоёв, представляющих собой два металлических токоподвода (порошок алюминия), два электродных слоя и твёрдый электролит посередине. Толщина каждого слоя не превышала 100 мкм. В качестве твёрдого электролита был выбран состав $0.7RbNO_3–0.3RbNO_2$. Электродный материал был приготовлен смешиванием твёрдого электролита $0.7RbNO_3–0.3RbNO_2$ и углеродного материала и содержал 70 - 90 вес. % твёрдого электролита. Смесь тщательно перемешивали и прогревали при

температуре 180°С в течение 30 мин. в вакууме. Углеродный материал получали смешиванием аморфного углерода и графена, взятых в соотношении: аморфный углерод: 50 – 80 вес. %, графен – остальное, в этаноле при одновременном воздействии ультразвука в течение 10 мин.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов выполнен на дифрактометрах Bruker D8 Advance и ДРОН 4М (CuKα - излучение, λ=1.5418). Для расчётов параметров элементарной ячейки были использованы программы U-Fit 1.3. и “TOPAS”.

Для термического анализа использовался дифференциальный термический анализ (ДТА). ДТА проводился с помощью дериватографа NETZSCH STA 449C в диапазоне температур 20-400 °С со скоростью нагрева 10°С/мин. Дилатометрические исследования проводились на дилатометре NETZSCH DIL 402 C в интервале температур 50-290°С со скоростью нагрева 2°/мин. Измерения проводились на цилиндрических таблетках толщиной 1 см и диаметром 5 мм. Для исследования морфологии поверхности некоторых образцов использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N, работающий при ускоряющем напряжении 30кВ. Для проведения элементного микроанализа электронный микроскоп снабжён приставкой Thermo Scientific (Noran System7).

Содержания бария в пробах азотнокислого рубидия с добавлением азотнокислого бария определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500A Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer.

Измерение электропроводности проводилось на поликристаллических образцах с вплавленными в них платиновыми электродами. Электропроводность образцов измерялась в вакууме $3\cdot10^{-2}$–$5\cdot10^{-2}$ торр по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью прибора Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц – 1 МГц. Рабочий интервал температур: от 20ºС до 350ºС.

Для исследования характеристик твердотельного суперконденсатора использовался метод циклической вольтамперометрии. Вольтамперные характеристики снимали с помощью прибора ИПУ-01 с компьютерным управлением в диапазоне напряжений от -3 до 3 В и скоростью развёртки 10 мВ/сек. Измерения проводились в вакууме ($5\cdot10^{-2}$ тор) в диапазоне температур от 150 до 190°С.

Для компьютерного моделирования использовали известные пакеты программ классической молекулярной динамики DL_POLY 2.20 [4] и GROMACS4 [5]. В качестве исходных моделей брались кристаллические

структуры фазы IV (324 молекулы $RbNO_3$ в боксе с периодическими граничными условиями, состоящем из 3×3×4 элементарных ячеек) и фазы III (343 молекулы в боксе 7×7×7). Расчёты проводились с использованием термостата Нозе–Гувера и баростата Парринелло–Рамана. Межатомные взаимодействия рассчитывались с использованием потенциала Букингема и кулоновского взаимодействия.

В третьей главе приведены результаты исследования свойств нитрата рубидия.

Согласно дифракционным данным, с повышением температуры наблюдаются изменения структуры, характерные для фазовых переходов (рис. 1). Рентгенограммы соответствуют всем четырём известным фазам нитрата рубидия, из них были найдены параметры элементарных ячеек, которые монотонно увеличиваются с повышением температуры.

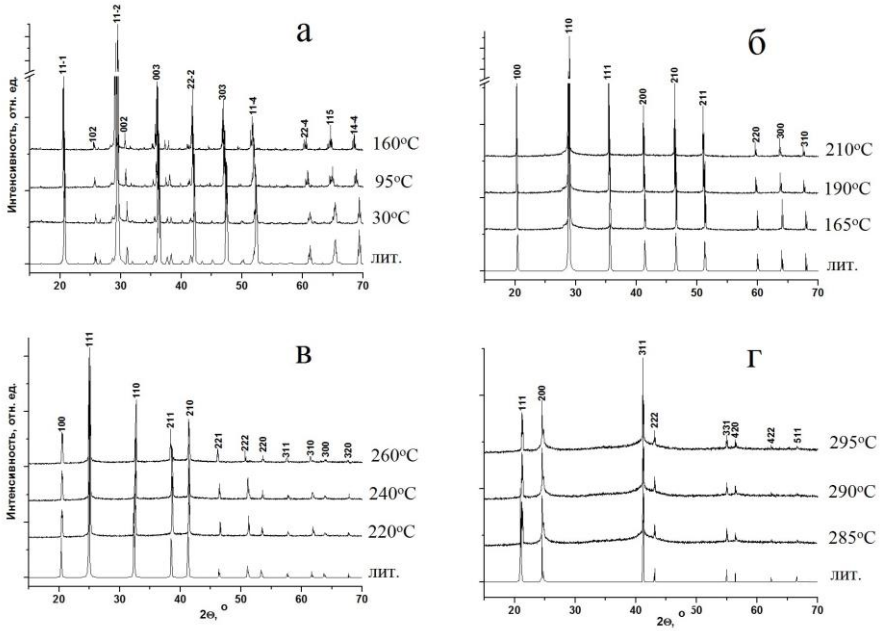


Рис. 1. Рентгенограммы фаз $RbNO_3$ при различных температурах. (а) – фаза $RbNO_3$–IV, (б) – фаза $RbNO_3$–III, (в) – фаза $RbNO_3$–II, (г) – фаза $RbNO_3$–I. Для сравнения приведены рентгенограммы соответствующих фаз из литературы [6–8].

Значения температур, при которых существует та или иная фаза, полученные методом рентгеновской дифракции, соответствуют аналогичным значениям температур, полученным методом ДСК.

На кривой ДСК для нитрата рубидия имеются четыре эндоэффекта, связанные с тремя фазовыми переходами и плавлением. Температуры фазовых переходов и плавления соли $RbNO_3$ соответствуют литературным данным [8, 9]. Три фазовых перехода наблюдаются при 164, 219, 291°С и плавление при 310°С. Изменение энтропии при фазовом переходе $RbNO_3$–IV→$RbNO_3$–III близко по величине к энтропии плавления. Это связано с ориентационным разупорядочением анионной подрешётки и формированием ориентационно-разупорядоченной фазы.

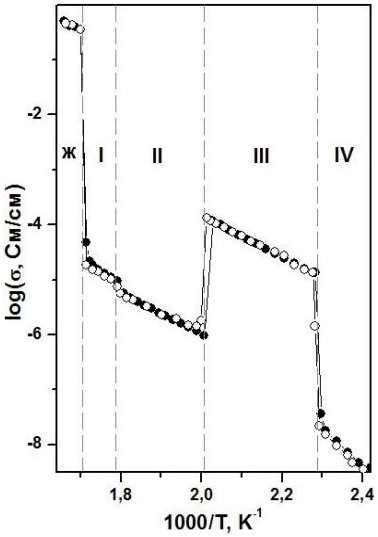


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости нитрата рубидия. Заполненные символы обозначают охлаждение, а полые – нагрев.

Полиморфный переход $RbNO_3$–IV→$RbNO_3$–III приводит к резкому увеличению ионной проводимости на 3 порядка (рис. 2). При фазовом переходе из фазы III в фазу II проводимость нитрата рубидия уменьшается более чем на один порядок и в дальнейшем слабо возрастает при фазовом переходе II → I.

Для изучения ионной проводимости на атомарном уровне и установления взаимосвязи с ориентационными эффектами мы провели моделирование кристаллического нитрата рубидия в разных фазах методом классической молекулярной динамики.

В результате подбора необходимых параметров потенциалов взаимодействия удалось получить исходную структуру нитрата рубидия, соответствующую фазе $RbNO_3$–IV. При постепенном увеличении температуры полученная модель воспроизводит структуры известных фазовых переходов в правильной последовательности.

В общем случае проводимость определяется формулой $\sigma = q \cdot n \cdot u$, где q – заряд, n – концентрация, u – подвижность носителей заряда. Метод молекулярной динамики (МД) позволяет оценить концентрации носителей тока и значения коэффициента их диффузии.

Равновесная концентрация дефектов в кристаллическом нитрате рубидия очень низка. Оценочное значение мольной доли дефектов в наиболее высокопроводящей фазе нитрата рубидия составляет около $2 \cdot 10^{-4}$. Поэтому в рамках наших компьютерных моделей не наблюдалось ни одного случая спонтанного возникновения дефектов. Таким образом, для оценки энергий образования дефектов и исследования процессов ионного переноса дефекты в модельный кристалл вводились искусственно. Сравнивая энергию системы с дефектом и без дефекта, оценивали значение энергии образования дефекта. Значения энергий образования дефектов Шоттки ($E_ш$) и Френкеля ($E_ф$), рассчитанные методом МД с использованием программных пакетов GROMACS и DL_POLY (значения в скобках), представлены в таблице 1.

Табл. 1. Энергии образования дефектов Шоттки (***$E_ш$***) и Френкеля (***$E_ф$***) в разных фазах нитрата рубидия. Первые значения были получены с использованием GROMACS, а значения в скобках с помощью DL_POLY.

Фаза	*Температура, К*	***$E_ш$**, кДж/моль*	***$E_ф$**, кДж/моль*
IV	300	146 (157)	243 (240)
III	345	**77 (60)**	**96 (75)**
II	400	174 (205)	261 (245)

Видно, что различия между значениями, полученными с использованием разных программных пакетов, не являются существенными. Важно то, что энергии образования обоих типов точечных дефектов меньше для фазы III, чем для фаз IV и II, что согласуется с данными по ионной проводимости. Для всех фаз нитрата рубидия значения ***$E_ш$*** меньше значений ***$E_ф$***, что указывает на то, что проводимость чистого нитрата рубидия обусловлена собственными дефектами Шоттки.

Методом МД были изучены процессы ориентационного разупорядочения анионной подрешётки нитрата рубидия. Для анализа процессов реориентации анализировалось два типа движения анионов, характеризуемых векторами двух типов. Один из векторов (n_1) ориентирован перпендикулярно плоскости, в которой лежит нитрат-ион, второй вектор (n_2) расположен в плоскости аниона и направлен от атома N к одному из атомов O. Изменение направления вектора n_1 (без изменения вектора n_2) соответствует вращению аниона вне плоскости, в которой расположен сам анион, то есть перевороту аниона на 180^0 вдоль оси третьего порядка. Изменение вектора n_2 (при фиксированном положении вектора n_1) соответствует вращению вокруг оси третьего порядка, то есть в плоскости аниона (рис. 3). Таким образом, все вращательные движения можно описать

через относительные вклады двух указанных векторов. Молекулярно-динамическое моделирование даёт возможность рассчитать автокорреляционные функции таких векторов $A(t) = \langle V(0) \cdot V(t) \rangle$. Скорость затухания функции $A(t)$ определяет время корреляции τ, которое характеризует время “забывания” исходного направления данного вектора. То есть значение τ можно использовать как меру интенсивности (скорости) переориентации аниона.

На рисунке 3 показана зависимость времён корреляции двух векторов в рамках полученной модели от температуры. При нагревании заметна общая тенденция к уменьшению этих времён, другими словами происходит возрастание скорости переориентации анионов. При этом видно, что времена корреляции τ в фазах IV и II для вектора n_1 гораздо больше, чем для вектора n_2. Это говорит о том, что в этих фазах анион чаще совершает повороты вокруг своей оси третьего порядка, чем перевороты вне плоскости. Однако в фазах III и I значения величин τ вектора n_1 резко снижаются, то есть в этих фазах наблюдаются более интенсивные перевороты анионов, чем в фазах IV и II. При этом значения τ для обоих векторов оказываются примерно одинаковыми, что может означать хаотическое вращательное движение анионов в фазах III и I, в отличие от фаз IV и II, где переориентация анионов является более редкой на фоне довольно интенсивных поворотов вокруг оси симметрии аниона.

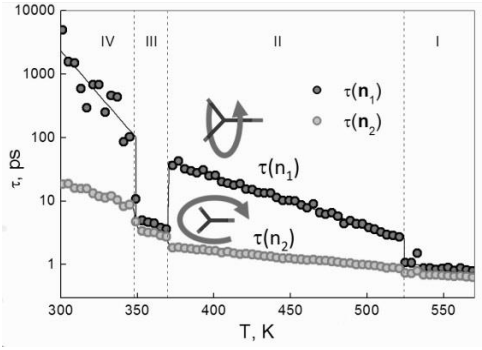


Рис. 3. Соотношение времён корреляции τ для вектора n_1 (тёмные символы) и для вектора n_2 (светлые символы) в зависимости от температуры для модельного нитрата рубидия.

Отметим, что температурная зависимость τ для вектора n_1 коррелирует с поведением ионной проводимости (рис. 2). Это явно указывает на тесную взаимосвязь ориентационной подвижности нитрат-анионов с ионной проводимостью, а точнее, с динамическими свойствами ионов.

Однако, несмотря на то, что степень ориентационного беспорядка может оказывать большое влияние на процессы переноса заряда по объёму вещества, также большую роль играет их подвижность.

С помощью метода молекулярной динамики легко визуализировать локальные, ориентационные и трансляционные перемещения катионов и анионов. Прежде всего, было выяснено, что ионная проводимость нитрата рубидия обусловлена катионами рубидия, которые переносятся по кристаллу по вакансионному механизму по катионным вакансиям.

Для перескока катиона из нормального узла кристаллической решётки в катионную вакансию ему нужно «протиснуться» через канал проводимости, - узкое «окошко» между анионами, размер которого постоянно флуктуирует и зависит от взаимной ориентации анионов (рис. 4). При одновременной удачной ориентации четырёх соседних анионов размер канала проводимости возрастает до размера, достаточного для миграции катиона («окошко» открывается) и катион перескакивает в вакансию. Чем больше частота реориентации анионов, тем чаще будет открываться «окошко» и тем выше будет подвижность катионов и ионная проводимость.

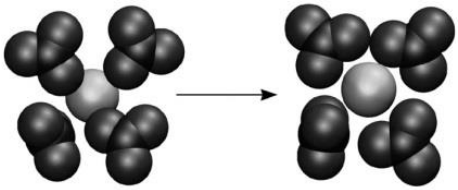


Рис. 4. Процесс перехода катиона рубидия из нормального положения (слева) в вакансию через «окошко», образованное анионами. Слева изображено исходное состояние («окошко» закрыто). Справа показано переходное состояние, реализующееся в момент удачной взаимной реориентации четырёх соседних анионов («окошко» открыто). Нитрат-анион изображён черным цветом, а катион рубидия – серым.

В результате моделирования были оценены значения энергии миграции дефектов ($E_м$) в фазах IV и III. Значения $E_м$ в этих фазах составляют 7,5 и 15 кДж/моль, соответственно. Эти значения существенно ниже энергии образования дефектов (табл. 1). Аномально низкая энергия миграции таких относительно крупноразмерных катионов, какими являются ионы рубидия, обусловлена особенностями механизма переноса катионов, сопряжённого с реориентацией анионов.

В четвертой главе представлены результаты исследования физико-химических свойств систем $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$.

Создание твёрдых растворов на основе нитрата и нитрита рубидия использовалось в качестве одного из способов модификации свойств нитрата. Для этого синтезированы бинарные системы $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$ при ($0 \leq x \leq 1$), исследованы их свойства, рассмотрены вопросы влияния концентрации компонентов на проводимость и структурные свойства.

Результаты рентгеноструктурного анализа бинарных систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ (рис. 5а) свидетельствуют о том, что в зависимости от состава, в системе образуются твёрдые растворы со структурами $RbNO_3$–IV (x<0.2), $RbNO_3$–III (0.2>x>0.8) или $RbNO_2$–I (x>0.8). При x=0.2 и 0.8 в системе сосуществуют две фазы, изоструктурные $RbNO_3$–IV, $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–III, $RbNO_2$–I, соответственно. Зависимости параметров элементарных ячеек в системе (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ от концентрации представлены на рисунке 5б.

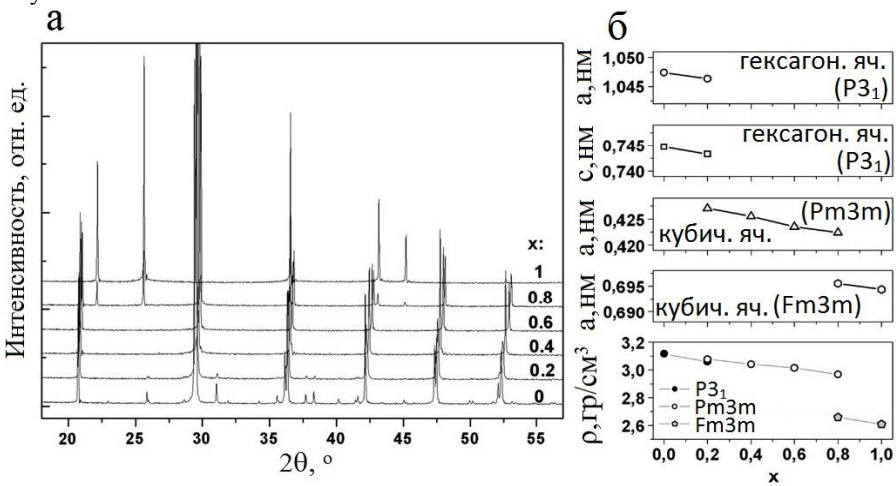


Рис. 5. (а) Рентгенограммы бинарных систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$; (б) изменение параметров решетки и плотности гексагональной и кубических фаз в зависимости от состава, рассчитанные по данным рентгеновской дифракции при комнатной температуре.

На рисунке 5б видно, что все параметры решёток монотонно уменьшаются, что свидетельствует об образовании твёрдых растворов трёх разных структур. Такой эффект обусловлен образованием твёрдых растворов замещения, при котором происходит замещение нитрат-ионов на нитрит-ионы, обладающие меньшим размером. При этом уменьшаются параметры элементарной ячейки и плотность твёрдых растворов (рис. 5б). Области существования твёрдых растворов разделены двухфазными областями.

Анализ температурных зависимостей значений проводимости для бинарных систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ (0.00≤x≤1.00), полученных при охлаждении систем из расплава до комнатной температуры (рис. 6)

показывает, что с увеличением концентрации добавки нитрита рубидия наблюдаются следующие изменения:

- изменяются температуры фазовых переходов в твёрдых растворах. Особенно заметно снижается температура перехода III↔IV, то есть фаза III стабилизируется в области более низких температур (рис. 6 а);

- при количестве добавки x≤0.10 температура перехода III↔II увеличивается (рис. 6 а), дальнейшее увеличение содержания нитрита рубидия (x≥0.20) приводит к резкому снижению температуры этого перехода (рис. 6 а и б);

- в области концентраций добавки 0.00≤x≤0.10 температура перехода II↔I постепенно снижается (рис. 6 а). В результате область существования фазы II сужается. На кривой проводимости для соединения с x=0.20 этот переход вовсе исчезает, то есть фаза II перестаёт существовать. Таким образом, при количествах добавки x>0.20 резкий скачок в значениях проводимости соответствует переходу III↔I;

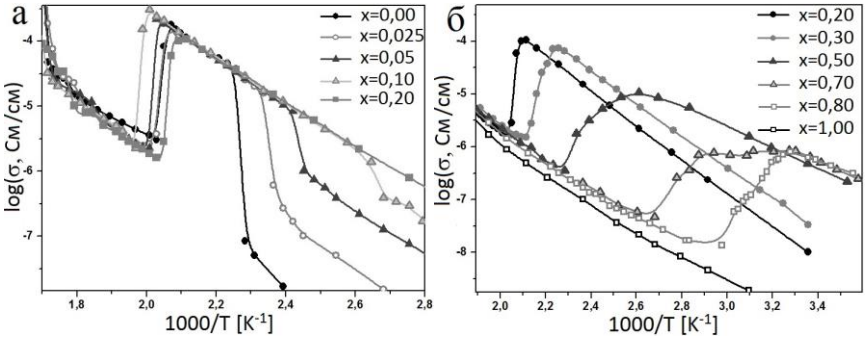


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости для бинарных систем $(1-x)RbNO_3$–$xRbNO_2$. (а) при 0.00≤x≤0.20; (б) при 0.20≤x≤1.00.

- проводимость фазы IV постепенно увеличивается, при x = 0.20 исчезает скачок проводимости, сопровождающий фазовый переход IV↔III. В отличие от фазы IV, введение нитрита практически не влияет на абсолютные значения проводимости фаз I, II и III;

- значения энергий активации проводимости уменьшаются для фаз I, III и в пределах существования фазы IV, а для фазы II остаются почти неизменны. Исходя из того, что введение малоразмерного нитрит-иона в матрицу нитрата должно приводить к увеличению степени ориентационного беспорядка, по всей видимости, степень разупорядочения не оказывает

большого влияния на проводимости фазы II. Остальные фазы, напротив, очень активно откликаются уменьшением значений энергии активации на введение добавки. То есть в этих трёх фазах ориентационный порядок оказывает сильное влияние на проводимость.

Для выяснения механизма влияния добавки нитрита на транспортные свойства нитрата рубидия было проведено молекулярно-динамическое моделирование твёрдых растворов $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$ при x=0.003, 0.025, 0.05, 0.10 в области фазового перехода III↔IV. В качестве показателя ориентационной подвижности использовали значения характерного времени реориентации нитрат-анионов относительно вектора n_2.

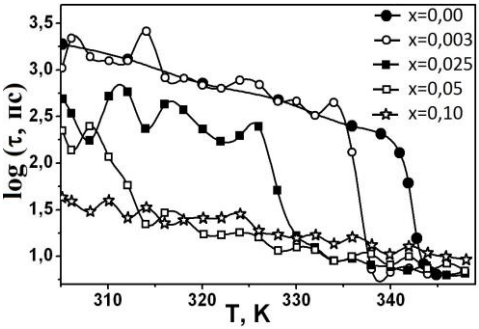


Рис. 7. Температурные зависимости времён переориентации анионов для твёрдых растворов $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$ при различном количестве добавки.

При моделировании системы в области температур 300–400 К (рис. 7) были обнаружены следующие закономерности:

- введение нитрит-анионов приводит к заметному уменьшению температуры фазового перехода III↔IV;
- при увеличении x происходит уменьшение времён переориентации анионов в низкотемпературной фазе IV. Этот эффект характерен только для фазы IV и не наблюдается в фазе III.

Эти результаты качественно согласуются с результатами измерений проводимости, описанными выше.

По-видимому, введение малоразмерных нитрит-анионов в анионную подрешётку нитрата рубидия приводит к увеличению свободного объёма в кристаллической решётке нитрата рубидия. Появление свободного объёма способствует интенсификации ориентационного движения в анионной подрешётке, что в свою очередь, приводит к увеличению подвижности катионов рубидия и ионной проводимости. Этот эффект наиболее ярко выражен в упорядоченной фазе IV и не столь заметен в фазе III, обладающей собственной ориентационной разупорядоченностью.

При увеличении концентрации NO_2^- переход между фазами IV и III размывается и постепенно исчезает, при этом уменьшается температура фазового перехода III↔IV. Эти факты объясняются постепенным

увеличением степени ориентационного разупорядочения в низкотемпературной фазе.

На основании результатов, полученных при измерении проводимости, а также по результатам ДСК, была построена фазовая T-x-диаграмма двухкомпонентной системы $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$ (рис.8).

Каждое поле на диаграмме представляет собой область существования одной или двух фаз. Верхнюю часть диаграммы занимает однофазная область жидких растворов. При охлаждении в жидкости начинают кристаллизоваться твёрдые растворы фазы I.

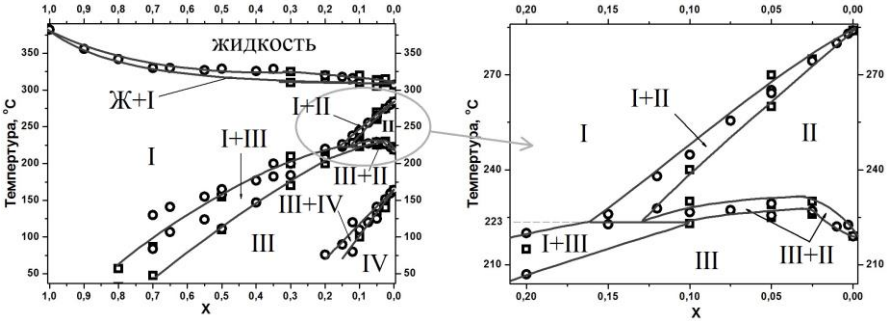


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$ при атмосферном давлении. "o" обозначают точки, полученные по результатам ДСК, "□" обозначают точки, значения которых были определены по результатам исследования проводимости.

При понижении температуры в зависимости от состава системы из фазы I могут кристаллизоваться твёрдые растворы со структурой $RbNO_3$–II или со структурой $RbNO_3$–III, соответствующие области обозначены на фазовой диаграмме символами II и III. Процессы кристаллизации проходят через двухфазные области, в которых сосуществуют две фазы (I+III и I+II). При этом в области концентраций от $0.16 < x < 0.10$ в системе существует линия трёхфазного равновесия, в которой в равновесии присутствуют три фазы I, II и III. Изотерма трёхфазного равновесия находится при температуре 223°С.

В пятой главе проведено исследование физико-химических свойств систем $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr. Как описывалось ранее, проводимость нитрата рубидия в основном лимитируется процессами образования дефектов, а не их миграции. Так как доминирующими дефектами в нитрате рубидия являются дефекты Шоттки, то введение двухвалентных катионов в матрицу нитрата рубидия должно привести к

росту ионной проводимости за счёт увеличения концентрации катионных вакансий.

Зависимости удельной электропроводности исследуемых систем от температуры представлены на рисунке 9. Из графиков видно, что на аррениусовых зависимостях наблюдаются резкие изменения проводимости, которые соответствуют фазовым переходам $RbNO_3$–IV ↔ $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–III ↔ $RbNO_3$–II.

В целом, для проводимости допированных образцов характерны следующие закономерности:

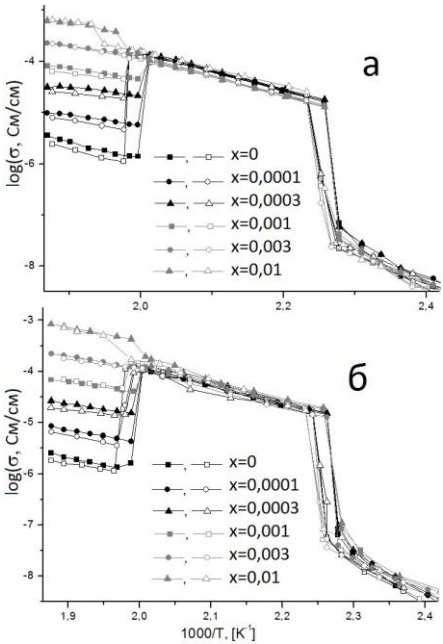


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости двойных систем (1-x)$RbNO_3$–x$M(NO_3)_2$ при разном x. (а) – M = Ba; (б) – M = Sr. Заполненные символы обозначают нагрев, а полые – охлаждение.

- проводимость фазы $RbNO_3$–II увеличивается с ростом концентрации примеси. При этом энергия активации проводимости уменьшается с 0.72 эВ до значений порядка 0.47 эВ;

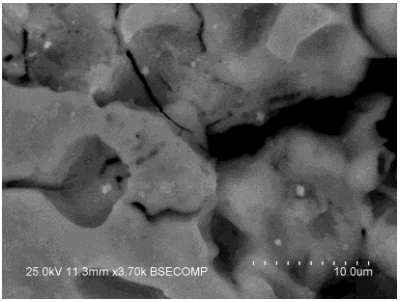
- добавка нитратов не оказывает влияния на проводимость фазы $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–IV, то есть проводимость в этих фазах для допированных образцов практически не отличается от проводимости чистого $RbNO_3$.

Указанные закономерности можно объяснить следующим образом: увеличение проводимости фазы II объясняется в рамках классической теории равновесия точечных дефектов и согласуется с результатами молекулярного моделирования. Растворение нитратов бария и стронция в решётке нитрата рубидия приводит к образованию дополнительных катионных вакансий. При этом увеличивается примесная проводимость за счёт катионных вакансий. Так как зависимость проводимости от концентрации добавки носит линейный характер, то это означает, что дефекты не ассоциированы.

Растворимость примеси определяли методом Таммана. Было обнаружено, что в обеих системах эвтектики образуются при концентрации примесей x > 0.003, таким образом, рост проводимости при увеличении концентрации допанта выше x=0.003 связан с образованием эвтектических составов. А при меньших концентрациях примеси системы являются истинными твёрдыми растворами.

Можно было бы ожидать, что при допировании возрастёт и проводимость фаз III и IV. Однако это не подтверждается экспериментально. Это связано с низким (менее 0.0001 мольных долей) пределом растворимости солей $M(NO_3)_2$ в $RbNO_3$ при температурах стабильности фаз III и IV. Результаты электронно-микроскопических исследований подтверждают предположение о низкой растворимости нитратов бария в нитрате рубидия. На поверхности образцов имеются небольшие вкрапления (рис. 10). Элементный анализ этих вкраплений показал наличие в них повышенного содержания бария.

Очевидно, что при охлаждении растворимость бария во всех исследованных образцах мала и нитрат бария кристаллизуется в частицы отдельной фазы. По всей видимости, аналогичной растворимостью в нитрате рубидия обладает нитрат стронция.



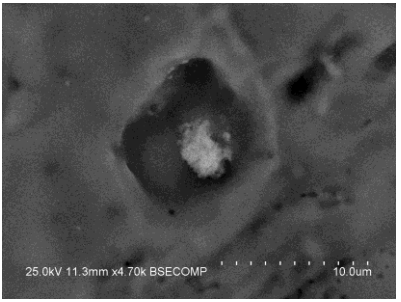


Рис. 10. Электронно-микроскопические снимки образца $0.99RbNO_3 – 0.01Ba(NO_3)_2$

В шестой главе рассматривается возможность использования твёрдого электролита на основе нитрата рубидия в качестве электролита для твердотельных суперконденсаторов, которые являются новым классом автономных источников или преобразователей электрической энергии и могут быть использованы в различных приборах мобильной связи, гибридных устройствах.

Недавно запатентован суперконденсатор с неорганическим композиционным твёрдым электролитом, включающий электроды,

разделённые высокопроводящим твёрдым электролитом, положительный и отрицательный электроды выполнены из композита, содержащего наноразмерный оксид $LiMn_{2-x}Me_xO_4$, где Me = Ni^{2+}, Mn^{3+}, композиционный твёрдый электролит и электропроводящую сажу, твёрдый электролит выполнен из композиционного твёрдого электролита на основе перхлората лития $0.4LiClO_4$ – $0.6Al_2O_3$, а токоподвод состоит из двух пластин металлического никеля, закреплённых на внешних сторонах электродов [10]. Недостатком указанного суперконденсатора является относительно низкие значения удельной электрической ёмкости от 3 до 25 Ф/г, рассчитанной на общую массу оксида переходного металла, содержащегося в электродном материале в случае симметричных ячеек и на массу оксида переходного металла, содержащегося в катодном материале. Другим недостатком указанного суперконденсатора являются высокие рабочие температуры – выше 180 ^oC.

Нами было предложено использовать в качестве электролита суперконденсатора твёрдый электролит состава $0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$, который обладает наиболее высокой ионной проводимостью среди систем, исследованных в данной работе в области температур от комнатной до 180^oC. Для изготовления суперконденсатора использовались два одинаковых электрода, изготовленные из смеси твёрдого электролита и углеродного материала, содержащей 70 - 90 вес. % твёрдого электролита, токоподводы были изготовлены из алюминиевого порошка. Стыковку слоёв и изготовление суперконденсатора проводили методом послойного прессования.

Измерения электрохимических свойств такого суперконденсатора показали, что значения удельной ёмкости в расчёте на грамм углеродного материала, составляют 45 Ф/г и 100 Ф/г при температуре 150 и 180^oC, соответственно. При уменьшении температуры ниже 150^oC ёмкость уменьшается в связи с высоким сопротивлением электролита, при температурах выше 190^oC характеристики суперконденсатора становятся нестабильными в связи с фазовым переходом, происходящим в твёрдом растворе. При увеличении содержания аморфного углерода выше 80 вес. % ёмкость уменьшается вследствие высокого сопротивления электрода, при содержании аморфного углерода ниже 50% ёмкость падает в связи с агрегацией графена в плотные слои с низкой удельной поверхностью. На основании проведённых исследований была подана заявка на патент РФ.

Результаты и выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование ионной проводимости фаз I-IV нитрата рубидия, существующих при нормальном давлении в диапазоне температур от комнатной температуры до температуры плавления, рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей проводимости. Подтверждён факт высокой ионной проводимости нитрата рубидия в фазе $RbNO_3$-III.
2. Методом молекулярно-динамического моделирования показано, что проводимость нитрата рубидия осуществляется за счёт точечных дефектов. Установлено, что энергия образования дефектов Шоттки меньше энергии образования дефектов Френкеля, а значения энергии образования дефектов в фазе III значительно меньше, чем в других фазах. Однако и в этой фазе концентрация дефектов не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ мольных долей.
3. Методом молекулярной динамики установлено, что носителями тока в фазах IV и III являются катионы рубидия, которые мигрируют за счёт катионных вакансий. Показано, что значение ионной проводимости нитрата рубидия хорошо коррелирует с ориентационной подвижностью анионов, в частности с частотой реориентации аниона NO_3^- относительно оси второго порядка (переворота аниона).
4. Впервые рассчитаны значения энергии миграции катионов, которые составляют 7.5-15 кДж/моль, что значительно ниже, чем значения энергии образования дефектов. Столь низкие значения миграции катионов рубидия объясняются кооперативным механизмом миграции, включающим ионный перескок и реориентацию анионов.
5. Впервые изучена двойная система $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xRbNO_2$ во всем концентрационном диапазоне. На основании анализа T-x диаграммы показано, что во всем концентрационном интервале в системе существует непрерывный ряд твёрдых растворов. При этом температура фазового перехода IV-III уменьшается, и высокопроводящая фаза $RbNO_3$–III стабилизируется в области более низких температур. Показана возможность использования твёрдого электролита ($0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$) для создания твердотельного суперконденсатора.
6. Показано, что введение малоразмерных нитрит-ионов в нитрат рубидия приводит к уменьшению энергии активации и росту проводимости в фазе III. Методами молекулярной динамики установлено, что при этом уменьшается характерное время переориентации анионов, что также указывает на кооперативный механизм катионного переноса, включающий реориентацию анионов.

7. Показано, что ведение малых добавок нитратов стронция и бария приводит к образованию примесных катионных вакансий и пропорциональному росту проводимости фазы $RbNO_3$-II и не сказывается на величине проводимости фаз III и IV, вследствие низкой растворимости добавок в этих фазах.

Список литературы:

1. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. // М.: Наука, 1992. - 264 с.
2. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твёрдого тела. В 2 т. Т.2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун.-та, 2010. – 1000 с.
3. Rubidium ion conducting $Rb_{2-2x}Al_{2-x}A_xO_4$ (A = Nb, Ta) solid electrolytes / G.Sh. Shekhtman, E.I. Volegova, E.I. Burmakin, B. D. Antonov // Inorganic Materials. – 2010. – V.46. – P. 534–539.
4. Smith, W. DL_POLY code / W. Smith, T.R. Forester, I.T. Todorov. – STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4 AD, UK, 2002.
5. GROMACS: Fast, flexible, and free / D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, H.J.C. Berendsen // Journal of Computational Chemistry. – 2005. – V.26. – P.1701-1718.
6. Pohl, J. Phase-transition in rubidium nitrate at 346 K and structure at 296 K, 372 K, 413 K and 437 K / J. Pohl, D. Pohl, G. Adiwidjaja // Acta Crystallographica Section B. – 1992. – V.48. – P.160–166.
7. Brown, R.N. The thermal transformations in solid rubidium nitrate / R.N. Brown, A.C. McLaren // Acta Crystallographica. – 1962. – V.15. – P.974-976.
8. Stromme, K.O. On the crystal structures of the high-temperature phases of rubidium nitrate, cesium nitrate, and thallium nitrate / K.O. Stromme // Acta Chemica Scandinavica. – 1971. – V.25. – P.211-218.
9. Shamsuzzoha, M. Polymorphs of rubidium nitrate and their crystallographic relationships / M. Shamsuzzoha, B.W. Lucas // Canadian Journal of Chemistry. – 1988. – V. 66. – P.819–823.
10. Пат. № 2522947 C1 Российская Федерация, МПК H 01 M 6/18. Суперконденсатор с неорганическим композиционным твёрдым электролитом (варианты) / А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина, Н.Ф. Уваров (РФ); Патентообладатель – ИХТТМ СО РАН. – № 2012149307/07 ; заявл. 19.11.2011 ; опубл. 20.07.2014., Бюл. №20.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. **Iskakova, A.A.** Solid electrolytes in the binary system $RbNO_3$–$RbNO_2$ / **A.A. Iskakova**, N.F. Uvarov // Solid State Ionics. – 2011. – V.188. – P.83-85.
2. Uvarov, N.F. Ion transport in salts orientationally disordered in anionic sublattice / N.F. Uvarov, **A.A. Iskakova**, A.S. Ulihin, N.N. Medvedev, A.V. Anikeenko // Solid State Ionics. – 2011. – V.188. – P.78-82.
3. Уваров, Н.Ф. Ионная проводимость ориентационно-разупорядоченных фаз / Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин, **А.А. Искакова**, Н.Н. Медведев, А.В. Аникеенко // Электрохимия. – 2011. – Т.47. – С.429-435.
4. **Искакова, А.А**. Влияние катионного допирования на ионную проводимость нитрата рубидия / **А.А. Искакова**, Н.Ф. Уваров, Б.Б. Бохонов // Электрохимия. – 2015. – Т.51. – С.584-588.

Тезисы докладов:

1. **Искакова А. А.** Влияние катионного допирования на ионную проводимость нитрата рубидия / **А. А. Искакова**, Н. Ф. Уваров, Б. Б. Бохонов // Тезисы докл. XII Межд. Совещания «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 3-5 июля 2014). - Черноголовка, 2014. - С.153.
2. Синтез и свойства нанокомпозитов $RbNO_3$-$RbNO_2$-A (A = Al_2O_3, CeO_2) / Н. Ф. Уваров, **А. А. Искакова**, Ю. Г. Матейшина, А. А. Матвиенко, А. С. Улихин // Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина. НАНО–2014 : материалы 4 междунар. науч. конф., Минск, 7–10 окт. 2014 г. – Минск : Беларуская навука, 2014. – С. 123-124.
3. Экспериментальные исследования и молекулярно-динамическое моделирование проводимости и анионного разупорядочения в твёрдых растворах $RbNO_3$-$RbNO_2$ / **А.А. Искакова**, Н. Ф. Уваров, Н. Н. Медведев, А. В. Аникеенко // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов : 16 Рос. конф. (с междунар. участием), Екатеринбург, 16–20 сент. 2013 г. : материалы докл. В 2 т. – Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та, 2013. – Т. 2. – С. 106-108.
4. Ионная проводимость ориентационно-разупорядоченных суперионных фаз / Н. Ф. Уваров, А. С. Улихин, **А.А. Искакова**, Н.Н. Медведев, А.В. Аникеенко // Труды 10-го Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черноголовка, 14-16 июня 2010 г., с. 35.

5. Concentration pressure in ion-conducting solid solutions / N. F. Uvarov, **A.A. Iskakova**, A. Anikeenko, N. N. Medvedev // 11 International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, ISSFIT-11 : abstr. book, Poland, Gdańsk-Sobieszewo, 25–29 June 2014. – Gdańsk : Gdansk uni. of technology, 2014. – P.83.

6. Concentration pressure in solid solutions of ionic salts / N. F. Uvarov, **A. A. Iskakova**, A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev // International Symposium on the Reactivity of Solids, ISRS-18 : book of abstr., Saint Petersburg, 9–13 June 2014. – Saint Petersburg : VVM Publ., 2014. – P. 107-108.

7. **Iskakova A. A**. Effect of cation doping on ionic conductivity of rubidium nitrate / **A. A. Iskakova**, N. F. Uvarov, B. Bokhonov // 11 International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, ISSFIT-11 : abstr. book, Poland, Gdańsk-Sobieszewo, 25–29 June 2014. – Gdańsk : Gdansk uni. of technology, 2014. – P. 73.

8. **Iskakova A. A.** Influence of cationic doping on the ionic conductivity of rubidium nitrate / **A. A. Iskakova**, N. F. Uvarov, B. B. Bokhonov // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: тр. 12 Междунар. совещания, Черноголовка, 3–5 июля 2014 г. – Черноголовка : Граница, 2014. – С. 154.

9. Concentration pressure concept for solid solutions of ionic salts / N. F. Uvarov**, A. A. Iskakova**, A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies : book of abstr. of the 4 intern. conf., Novosibirsk, 25–28 June 2013. – Novosibirsk : NSU Publ. center, 2013. – P. 94.

10. Ion Transport in Salts Orientationally Disordered in Anionic Sublattice / N.F. Uvarov, **A. A. Iskakova**, A.S. Ulihin, N.N. Medvedev , A.V. Anikeenko // 9-th International Symposim on Systems with Fast Ionic Transport. June 1-5, 2010 Riga. Institute of Solid State Physics, University of Latvia. Abstr. 48.

11. **Iskakova A.A**. Solid Electrolytes in the binary system $RbNO_3$-$RbNO_2$ / **A.A. Iskakova**, N.F. Uvarov // 9-th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. June 1-5, 2010 Riga. Institute of Solid State Physics, University of Latvia. Abstr. 87.

Патенты:

1. Суперконденсатор с неорганическим твёрдым электролитом и углеродными электродами / **А.А. Искакова**, А.С. Улихин, Н.Ф. Уваров, Ю.Г. Матейшина, Л.И. Брежнева, А.В. Ухина // Заявка на патент РФ № 2015114003. – Приоритет 16.04.2015.