Mischkristallbildung und Natriumionenleitung im System $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$

Solid State Miscibility and Sodium Ion Conduction in the System $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$

Eckhard Lissel und Martin Jansen*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

Z. Naturforsch. **46b**, 393–394 (1991);
eingegangen am 23. August 1990

Phase Diagram $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$,
Sodium Ion Conduction

Na_3PO_4 and Na_2CO_3 form solid solutions with the high-temperature Na_3PO_4 structure and a maximum content of nearly 25 mole-% Na_2CO_3 at 873 K and 15 mole-% at room temperature. The sodium ion conduction is enhanced due to the creation of sodium vacancies. In contrast to pure Na_3PO_4 there is a second order transition into the highly ionic conducting state. As a result of rotational disorder of the anions the activation energy is lowered.

Experimentelles

Die zur Darstellung der Mischphasen verwendeten Ausgangsverbindungen Na_2CO_3 und Na_3PO_4 wurden aus rekristallisiertem NaHCO_3 (Fa. Riedel de Häen, p. a.), das bei 400 K und 1 Pa zu NaOH -freiem Na_2CO_3 umgesetzt wurde, und kristallwasserfreiem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (450 K, 1 Pa, P_4O_{10}) hergestellt [1].

Das Molverhältnis $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ wurde im gesamten Zusammensetzungsbereich in Schritten von 5 mol% variiert. Die unter Argon als Schutzgas homogenisierten Proben wurden, um einem CO_2 -Verlust vorzubeugen, in zugequetschten Cu-Rohren zunächst 14 Tage unter Argon bei 930 K getempert, anschließend zu Tabletten ($\varnothing$: 9 mm, Dicke: ca. 1 mm) gepreßt und unter denselben Bedingungen erneut getempert. Alle Proben wurden anhand von Raumtemperatur- und Heiz-Guinieraufnahmen in bezug auf die Phasenzusammensetzung und die Mischbarkeit bei erhöhter Temperatur untersucht. Die zur Bestimmung der Na^+ -Ionenleitfähigkeit durchgeführten Impedanzmessungen wurden an hoch verdichteten (mind. 90% der theoretischen Dichte), mit Au bedampften Proben vorgenommen.

Ergebnisse

Wie schon an den von uns und anderen bereits früher untersuchten vergleichbaren Systemen nachgewiesen [5–7], kann auch durch den Einbau von Na_2CO_3 der Existenzbereich der $\text{H}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Struktur bis Raumtemperatur ausgedehnt werden. Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten, die bis zur Grenze der Löslichkeit von Na_2CO_3 in Na_3PO_4 abnehmen, ergibt sich ein bei Raumtemperatur maximaler Gehalt von 15 mol% Na_2CO_3 . Bei 873 K steigt die Löslichkeit bis auf 25 mol% an. Auf der Na_2CO_3 -reichen Seite des Phasensystems kann auch bei erhöhter Temperatur keine Löslichkeit von Na_3PO_4 festgestellt werden (vgl. Abb. 1).

Durch Gleichspannungsmessungen konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei den untersuchten Proben um reine Na^+ -Ionenleiter handelt.

In der Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit ($\lg(\sigma \cdot T) - 1000/T$) wird ein für Mischkristalle mit $\text{H}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Struktur typisches Verhalten beobachtet (Abb. 2). Während die Leitfähigkeit mit wachsendem Substitutionsgrad infolge der zunehmenden Na^+ -Leerstellenkonzentration anwächst, ist die aus der Steigung der Kurven berechnete Aktivierungsenergie in erster Näherung unabhängig vom Na_2CO_3 -Gehalt. Im Gegensatz zu reinem Na_3PO_4 , dessen Leitfähigkeit im Bereich der Pha-

Einleitung

Na_3PO_4 existiert in einer tetragonalen und einer kubischen Modifikation [1, 2], von denen die kubische Hochtemperaturmodifikation ($T > 598$ K) eine hohe Na^+ -Ionenleitfähigkeit aufweist [3]. Durch Substitution sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter läßt sich der Existenzbereich der Hochtemperaturphase bis auf Raumtemperatur ausdehnen, so daß auch im unteren Temperaturbereich die hohe Ionenleitfähigkeit wirksam werden kann. Über deren Ursache liegen bisher keine gesicherten Erkenntnisse vor. In Analogie zur Hochtemperaturphase von Li_2SO_4 [4] wird vermutet, daß infolge einer dynamischen Fehlordnung der PO_4 -Gruppen die Aktivierungsenergie für die Platzwechselprozesse der Kationen abgesenkt und die Leitfähigkeit dadurch erheblich gesteigert wird.

Einen Beitrag zum Verständnis des Leitungscharakters in Na_3PO_4 erhofften wir uns aus der impedanzspektroskopischen Untersuchung von Mischkristallen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Na}_{3-x}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{CO}_3)_x$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Martin Jansen.

Abb. 1. Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (subsolidus-Bereich) ($\square$: Röntgenaufnahme, $\times$: thermischer Effekt in der Aufheizphase, $\circ$: thermischer Effekt in der Abkühlphase).

senumwandlung einen scharfen Anstieg, verbunden mit einer Senkung der Aktivierungsenergie in der Hochtemperaturphase aufweist, zeigen die Leitfähigkeitskurven der Mischkristalle eine kontinuierliche Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur. Wir deuten dies als Hinweis auf einen Übergang von einer glasartig eingefrorenen Rotationsfehlordnung der PO_4 -Gruppen in einen Zustand dynamischer Fehlordnung bei höherer Temperatur. Daß die anionische Matrix einen entscheidenden Einfluß auf die Beweglichkeit der Na^+ -Ionen ausübt, zeigt der Vergleich der Leitfähigkeitswerte von Mischkristallen gleichen Substitutionsgrades, aber mit Anionen verschiedener Geometrie. Ein Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,85/0,15) zeigt mit $\sigma = 4,35 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bei 773 K eine fast doppelt so große Leitfähigkeit wie ein entsprechender Na_2SO_4 -haltiger Mischkristall ($\sigma = 2,26 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$) [8]. Die höhere Leitfähigkeit der carbo-

Abb. 2. Na^+ -Ionenleitfähigkeit ($\lg(\sigma \cdot T)$) im System $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur ($1000/T$).

nathaltigen Mischkristalle ist sicherlich zum Teil auch auf das größere „freie Transportvolumen“ [9] zurückzuführen; das nach Biltz [10] berechnete Volumeninkrement der CO_3 -Gruppe ist im Vergleich zur SO_4 -Gruppe um 25% kleiner.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- [1] E. Lissel, M. Jansen, E. Jansen und G. Will, Z. Kristallogr. **181**, 437 (1990).
- [2] D. M. Wiench und M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **461**, 101 (1980).
- [3] H. Hruschka, E. Lissel und M. Jansen, Solid State Ionics **28**, 159 (1988).
- [4] A. Lunden, Solid State Ionics **28**, 163 (1988).
- [5] D. M. Wiench und M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 57 (1982).

- [6] H. Hruschka und M. Jansen, Mater. Res. Bull. **24**, 1279 (1989).
- [7] J. T. S. Irvine und A. R. West, J. Solid State Chem. **74**, 385 (1988).
- [8] E. Lissel und M. Jansen, Dissertation Lissel, Hannover (1990).
- [9] E. A. Secco, Solid State Comm. **66**, 921 (1988).
- [10] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leopold Voss, Leipzig (1934).