

УДК 544.6.018.462.4

ТВЁРДЫЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$

Е. И. Бурмакин, Г. Ш. Шехтман

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 6 Екатеринбург

E-mail: burmakin@inte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.12.2012 г.

Синтезированы и исследованы твердые литийпроводящие электролиты в системе $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$. Введение в ортогерманат лития ионов Ga^{3+} приводит к образованию структуры типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ и резкому возрастанию проводимости, которая достигает максимума при $x = 0.10 \div 0.15$ и составляет $\sim 10^{-1} \text{ С м}^{-1}$ при 300°C , $> 1 \text{ С м}^{-1}$ при 600°C . Основными носителями тока являются междоузельные катионы лития, слабо связанные с жестким каркасом структуры. Результаты сопоставляются с полученными ранее данными по аналогичной алюминийсодержащей системе.

Ключевые слова: твердый литийпроводящий электролит, проводимость, галлий.

The solid lithium electrolytes in the system $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ were synthesized and studied. The introduction of Ga^{3+} ions into lithium orthogermanate leads to the formation of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ type structure and sharp increasing of conductivity which have the maximum at $x = 0.10 \div 0.15$ and reach $\sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ at 300°C , $> 1 \text{ S cm}^{-1}$ at 600°C . The main current carriers are interstitial lithium cations which have the weak connection with rigid skeleton of structure. Results are compared with the earlier obtained data on the similar aluminum containing system.

Key words: solid lithium-conducting electrolyte, conductivity, gallium.

ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые электролиты на основе ортогерманата лития Li_4GeO_4 являются при повышенных температурах одними из самых лучших твёрдых литий-катионных проводников, имея удельную электропроводность $\sim 10^{-1} \text{ С м}^{-1}$ при 300°C , $\sim 1 \text{ С м}^{-1}$ при 600°C [1–3]. Наиболее изучены системы типа $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_x\text{Zn}_x\text{O}_4$, где Z – пяти- или шестизарядный элемент, $x = 3$ или 2 соответственно. Меньше внимания уделялось системам с замещением катионов Li^+ катионами большего заряда, хотя к ним относятся одни из самых известных литиевых электролитов типа LISICON [4], представляющих собой твёрдые растворы $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$. В частности, из систем с добавками трёхзарядных катионов $\text{Li}_{4-3x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{GeO}_4$ исследовались системы с $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Ga^{3+} [1, 2, 5, 6], причём полученные результаты заметно различаются, как и их интерпретация. Для системы $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ в работе [5] были получены относительно невысокие для данного класса супериоников значения проводимости ($\sim 10^{-2} \text{ С м}^{-1}$ при 300°C), тогда как в работе [6] проводимость тех же составов была заметно выше (из графика $\sim 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ С м}^{-1}$). Однако и эти значения, на наш взгляд, могут быть несколько занижены, поскольку они очень близки к получен-

ным нами ранее для системы $\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{GeO}_4$ [7], а больший размер ионов Ga^{3+} по сравнению с Al^{3+} позволял рассчитывать на более высокую проводимость галлийсодержащих твёрдых электролитов. В связи с этим нами проведено дополнительное исследование системы $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$, результаты которого приводятся в настоящей работе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами при синтезе исследованных материалов служили Li_2CO_3 (х.ч.), GeO_2 , (ос.ч.) и Ga_2O_3 (ч.д.а.). Требуемые количества предварительно просушенных при $\sim 300^\circ\text{C}$ исходных веществ взвешивали на аналитических весах FX-40CJ с точностью $\pm 0.0001 \text{ г}$, смешивали путём совместного перетиравания в фарфоровой ступке и спекали при 750°C в течение 6–8 ч. Затем реакционные смеси охлаждали, измельчали и вновь спекали. Температура заключительной стадии синтеза составляла $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$, время – 20–24 ч. Изменение массы реакционных смесей по окончании синтеза соответствовало рассчитанному из предположения о полном разложении Li_2CO_3 .

Полученные вещества измельчали и из порошка с размером частиц менее 50 мк прессовали образцы размером $\sim 4 \times 4 \times 30 \text{ мм}$ в стальной пресс-

форме при давлении 2–3 т/см². Спрессованные таблетки спекали на платиновой подложке при 1100–1150°C в течение 6–8 ч, после чего охлаждали в печи, метод закалки не использовался. Открытая пористость спечённых образцов, определённая по намоканию в керосине, не превышала 5%. Один из образцов, прошедших все стадии термообработки, измельчали и полученный порошок использовали для термического анализа (дериватограф Q 1500D) и рентгенофазового анализа. Последний проводили с помощью установки RIGAKU Dmax-2200 в интервале углов 10–70 град. при угловой скорости сканирования 1 град/мин в медном K_α-излучении (λ = 1.54056Å). Полученные результаты использовались для автоматизированного поиска по базе данных JCPDS. Спечённым таблеткам придавали правильную геометрическую форму и на противоположные торцы наносили серебряные электроды термохимическим методом. Электросопротивление и ёмкость образцов измеряли с помощью моста переменного тока Р 5083 в интервале частот 10²–10⁵ Гц и строили годографы в координатах реактивная – активная составляющие импеданса. В исследованном интервале температур (300–750°C) годографы представляют собой практически одну низкочастотную ветвь, обусловленную дисперсией электродного импеданса. Электросопротивление образцов за вычетом активной составляющей

импеданса электродов определяли экстраполяцией низкочастотной ветви годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Измерение электросопротивления проводили, начиная с высоких температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа структура ортогерманата лития сохраняется лишь в очень узкой области составов, из исследованных образцов такую структуру имеет только образец с $x = 0.025$. При $x = 0.05$ и 0.075 образцы содержат смесь двух фаз: со структурами Li₄GeO₄ и γ-Li₃PO₄. С увеличением содержания Ga³⁺ происходит полный переход к твердым растворам со структурой типа γ-Li₃PO₄, как это имело место и в других системах на основе Li₄GeO₄, исследованных нами ранее [1, 3, 7]. Однофазная область γ-твердых растворов доходит до $x = 0.3$, что неплохо согласуется с данными Робертсона и Веста [6], где приводится граничное значение $x = 0.35$. При более высоких содержаниях ионов галлия на дифрактограммах фиксируются максимумы небольшой интенсивности, отвечающие метагерманату лития Li₂GeO₃ и тройному соединению Li₃GaGeO₅, что соответствует результатам работы [6]. Рентгеновские данные для некоторых образцов исследованной системы приведены на рис. 1.

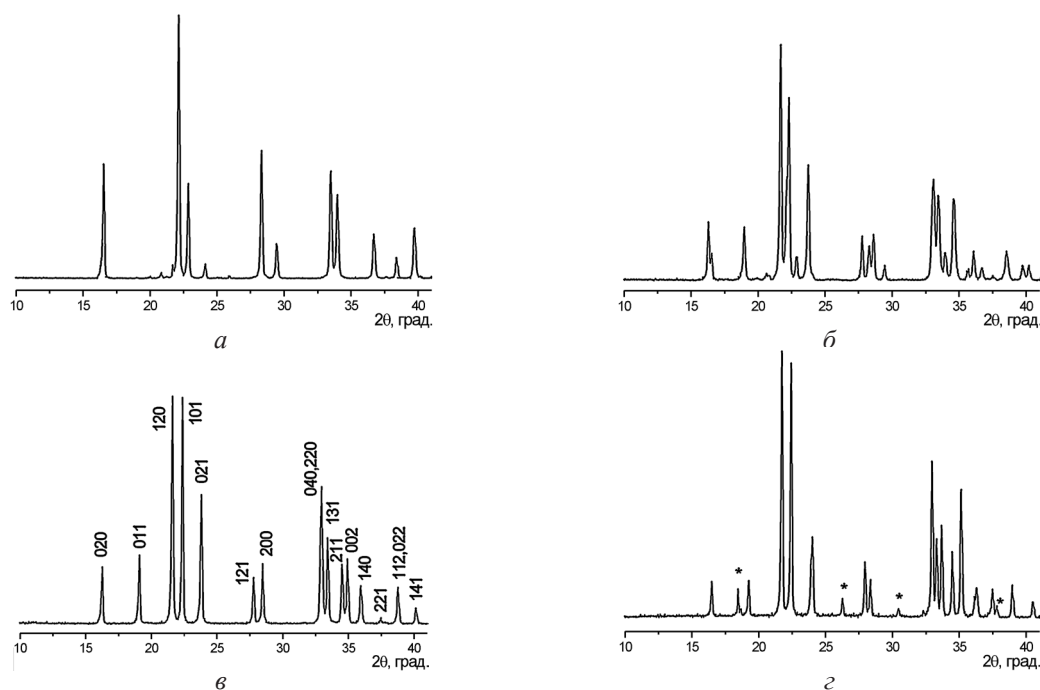


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм твёрдых электролитов Li_{4-3x}Ga_xGeO₄; $x = 0$ (а); 0.05 (б); 0.10 (в); 0.35 (г); * – линии вторых фаз

Такое изменение фазового состава с ростом содержания ионов галлия согласуется и с данными термического анализа (рис. 2). При малых x на кривых ДТА наблюдается тепловой эффект, отвечающий фазовому переходу в Li_4GeO_4 [8], исчезающий при полном переходе к γ -твёрдым растворам.

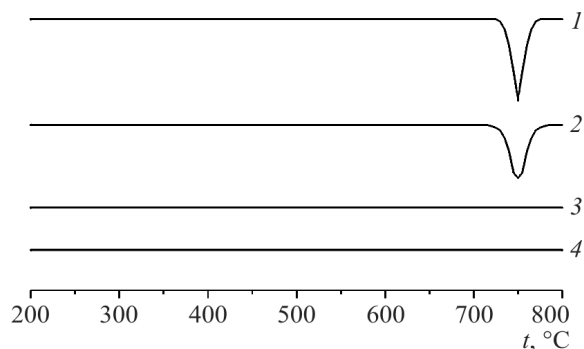


Рис. 2. Кривые ДТА ряда составов электролитов $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ $x = 0$ (1); 0.05 (2); 0.10 (3); 0.25 (4)

Температурные зависимости проводимости для ряда исследованных составов приведены на рис. 3. Составы с малым содержанием галлия, содержащие твердый раствор со структурой Li_4GeO_4 , показывают аномальное возрастание проводимости в области 600–700°C, связанное с фазовым переходом, свойственным ортогерманату лития. При переходе к структуре типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ характер зависимостей меняется: при температурах от 750 до 400–450°C они линейны в аррениусовских координатах, а при более низких температурах начинается плавное увеличение энергии активации вплоть до 350–300°C. При более низких температурах политемпы удельной электропроводности вновь становятся линейными, что установлено выборочными измерениями для отдельных составов.

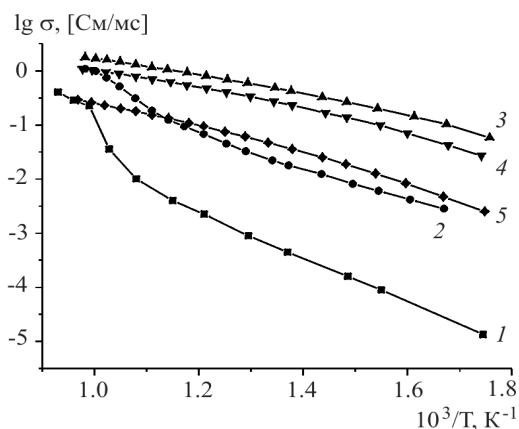


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ для x : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.20; 5 – 0.35

Как чётко показывают изотермы удельной электропроводности (рис. 4), частичное замещение ионов лития ионами Ga^{3+} приводит к резкому (при низких температурах почти на четыре порядка) возрастанию проводимости ортогерманата лития. Максимальная проводимость отвечает составам с $x = 0.10\text{--}0.15$ и составляет более $1 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 600°C, $\sim 8\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C. Такие значения позволяют отнести твёрдые электролиты $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ к числу самых лучших твёрдых литий-катионных проводников, известных в настоящее время.

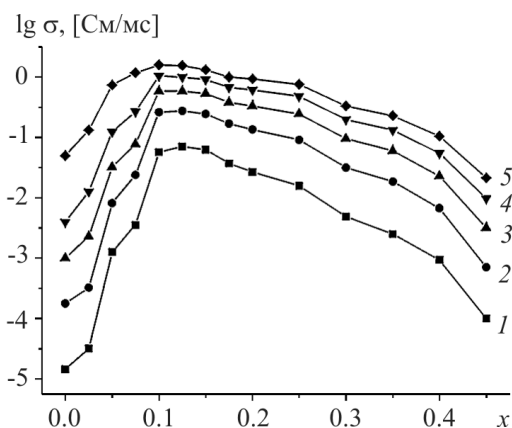


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности твёрдых электролитов $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$. 1 – 300, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 600, 5 – 700°C

Структура высокотемпературной модификации ортофосфата лития $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [9] представляет собой сеть тетраэдров $[\text{LiO}_4]$ и $[\text{PO}_4]$; в этой структуре имеются два типа катионных позиций, один из которых полностью занят катионами лития и фосфора. Вследствие упорядоченного расположения катионов лития и того обстоятельства, что все они входят в состав жёсткой решетки и прочно связаны с анионами кислорода, подвижность катионов лития в Li_3PO_4 невелика и это соединение имеет низкую проводимость. Структурную формулу высокопроводящих твёрдых электролитов, исследованных в данной работе, можно представить в виде $\text{Li}_{1-2x}[\text{Li}_{3-x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4]$. Три катиона лития и галлия в расчёте на формульную единицу должны входить в состав жёсткого скелета (в квадратных скобках), образуя прочные связи с ионами кислорода; тогда как оставшиеся $(1-2x)$ катионы лития располагаются на позициях второго типа (которые можно рассматривать, как междоузлия жёсткой решетки). Связь этих катионов с жёсткой решёткой должна быть слаба, поскольку все четыре sp^3 -орбитали ионов кислорода участвуют в образовании ковалентных связей с катионами жёсткой решетки (катионы Ga^{3+} более склонны к образова-

нию ковалентных связей с анионами кислорода и должны все входить в состав жёсткой решётки).

Таким образом, можно полагать, что высокая проводимость оптимальных составов твёрдых электролитов системы $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ связана с наличием слабо связанных междуузельных катионов лития, как это имеет место и в системах на основе Li_4GeO_4 , исследованных нами ранее (см. напр. [3, 10–12]).

Исходя из этого, можно считать, что резкое возрастание проводимости при переходе от составов, содержащих фазу типа Li_4GeO_4 , к однофазной области γ -твёрдых растворов связано с переходом от вакансионного механизма проводимости к междуузельному за счет транспорта слабо связанных (1-2х) междуузельных катионов лития. Потенциальный барьер переноса последних значительно ниже, о чём свидетельствует снижение энергии активации проводимости (рис. 5). Максимальная проводимость достигается вблизи нижней границы однофазной области γ -твёрдых растворов, т.е. при максимальном содержании в них междуузельных катионов Li^+ . Далее проводимость начинает снижаться при практически постоянной энергии активации, что подтверждает определяющую роль концентрации высокоподвижных носителей тока в ионном транспорте γ -твёрдых растворов. Заметное возрастание энергии активации при высоких значениях «х» связано с переходом к неоднородным образцам.

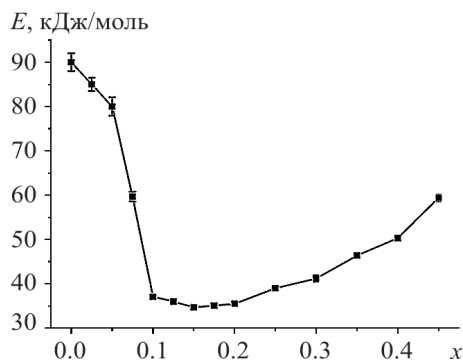


Рис. 5. Концентрационная зависимость энергии активации электропроводности твёрдых электролитов $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ (высокотемпературная область)

Отмеченное выше отклонение от линейности температурных зависимостей электропроводности (см. рис.3) может быть связано, как показали нейтронографические исследования других составов аналогичных по структуре электролитов на основе Li_4GeO_4 [13], с выравниванием степеней заполнения междуузельных литиевых позиций с повышением температуры, что приводит к снижению энергии активации.

Сравнение полученных данных с данными по системе $\text{Li}_{4-3x}\text{Al}_x\text{GeO}_4$ [7] показывает, что проводимость последних несколько ниже, а ее энергия активации выше. Это может быть связано с влиянием второго по значению фактора после концентрации высокоподвижных носителей тока, определяющего транспортные свойства подобных структур – размерного [1, 3]. Поскольку размер катионов Ga^{3+} больше, чем Al^{3+} (ионные радиусы для к.ч. = 4 составляют 0.061 и 0.053 нм [14] соответственно), то и размеры каналов миграции в галлийсодержащих твёрдых электролитах должны быть больше.

Если говорить о причинах, по которым полученные нами характеристики выше, чем в работе [6], то можно отметить два возможных обстоятельства. Во-первых, это некоторые различия в режиме синтеза, о влиянии которого на свойства образцов говорят сами авторы работы [6] (эти различия, помимо прочего, могут вызывать отличие в природе образующихся в структуре комплексов, влияющих на ионный перенос [15]); во-вторых, в работе [6] не приведены данные о плотности образцов, и если она была недостаточно велика, то значения электропроводности должны быть занижены.

В любом случае полученные нами результаты свидетельствуют о том, что твёрдые электролиты $\text{Li}_{4-3x}\text{Ga}_x\text{GeO}_4$ относятся к ряду лучших керамических литиевых супериоников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин Е. И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992.
2. Иванов-Шуц А. К., Мури И. В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Петербурга, ун-та, 2000.
3. Burmakin E. I. // Solid State Ionics. 1989. Vol. 36. P. 155.
4. Hong H. Y.-P. // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 117.
5. Демьянец Л. Н., Иванов-Шуц А. К., Сизарев С. Е. // Физ. тв. тела. 1985. Т. 27. С. 3134.
6. Robertson A., West A. R. // Solid State Ionics. 1992. Vol. 58. P. 351.
7. Бурмакин Е. И., Черей А. А., Степанов Г. К. // Неорган. материалы. 1981. Т. 17. С. 1837.
8. Dubey B. L., West A. R. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. P. 3713.
9. Zemann J. // Acta Cryst. 1960. Vol. 13. P. 863.
10. Бурмакин Е. И., Аликин В. Н., Степанов Г. К. // Неорган. материалы. 1984. Т. 20. С. 296.
11. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш., Антонов Б. Д. // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 2. С. 73.
12. Бурмакин Е. И., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 253.
13. Бурмакин Е. И., Воронин В. И., Шехтман Г. Ш. // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 1257.
14. Shannon R. D. // Acta Cryst. 1976. Vol. A 32. P. 751.
15. Abrahams I., Bruce P. G. // Acta Cryst. 1991. Vol. B47. P. 696.