

УДК 544.6.018.42-16:544.623:536.722:543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ НИТРИДОВ Li_5TiN_3 , Li_5SiN_3 И ОКСОНИТРИДОВ $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$

О.В.Волкова, О.В.Желтоножко, Н.Н.Баталов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 05.12.2001 г.

В диапазоне 300 – 850 К изучены температурные зависимости проводимости, энтальпии и времени спин-решеточной релаксации для Li_5TiN_3 и Li_5SiN_3 . Проведены оценочные расчеты энергии миграции и энергии образования дефектов в литиевой подрешетке. Также измерена электропроводность для оксонитридов $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$ и рассчитана энергия активации проводимости.

The temperature dependence of conductivity, enthalpy and ^7Li spin-lattice relaxation time for Li_5TiN_3 and Li_5SiN_3 have been measured at temperature range of 300 – 850 K. The migration and formation energy of lithium defects have been estimated. Also the conductivity of $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$ have been measured and the activation energies of the conduction have been obtained.

ВВЕДЕНИЕ

Представленное в данной работе исследование электрических свойств двойных нитридов Li_5TiN_3 , Li_5SiN_3 и оксонитридов $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$ проведено в рамках исследования термодинамики и ионного транспорта литийпроводящих твердых электролитов.

Интерес к таким соединениям в первую очередь вызван тем, что они являются ионными проводниками и устойчивы к расплавленному литию в широком температурном интервале [1]. Это позволяет использовать их в качестве твердых электролитов в высокотемпературных литиевых источниках тока.

Данные материалы относятся к структурному типу антифлюорита [2]. Двойные нитриды Li_5TiN_3 , Li_5SiN_3 имеют пространственную группу $1a3$. Ионы азота занимают узлы $8a$ и $24d$, образуя кубическую плотную упаковку. Катионы тетраэдрически координированы ионами азота. Узлы $48e$ заняты литием. В позициях $16c$ имеет место статистическое распределение $16/3$ лития и $32/3$ второго катиона (Ti или Si). Оксонитриды $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$ имеют пространственную группу $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Анионы статистически распределены по позициям $4a$ ($12/5$ N и $8/5$ O), катионы – по позициям $8c$ ($36/5$ Li и $4/5$ Ti или Si).

Цель данной работы – исследовать электрические свойства двойных нитридов Li_5TiN_3 , Li_5SiN_3 методами ЯМР, калориметрии и импеданса в температурном интервале 300 – 850 К. Методом импеданса было проведено измерение электропроводности $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$. Полученные результаты сравнивались с аналогичными данными для двойных нитридов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов $\text{Li}_5\text{TiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$ был проведен по твердофазной методике. В качестве исходных материалов использовали нит-

рид лития и оксиды TiO_2 и SiO_2 . Навески брали в молярном соотношении 3:1 соответственно. Исходную шихту тщательно перемешивали в агатовой ступке и прессовали в таблетки диаметром 6 мм и высотой 2 – 3 мм под давлением 0.2 МПа. Спрессованные таблетки заворачивали в никелевую фольгу, а затем помещали в контейнер из нержавеющей стали, заполненный смесью порошков нитрида алюминия и нитрида лития, которая использовалась для осушки азота и создания необходимого парциального давления Li_3N . Твердофазный синтез проводился в герметичном реакторе из жаростойкой стали в атмосфере азота (давление – 1 атм) при температуре 1373 К, время реакции – 1 ч.

Двойные нитриды Li_5TiN_3 , Li_5SiN_3 были получены при нагреве исходных мононитридов в атмосфере чистого аммиака. Навески $\text{Li}_3\text{N}:\text{TiN}$ (Li_5TiN_3) или Si_3N_4 (Li_5SiN_3) брали в соотношении 2:1. В качестве атмосферы использовался аммиак (давление – 1 атм). Реакционную смесь нагревали до 1313 К со скоростью 100 К/ч, а затем в течение часа выдерживали при данной температуре.

Все операции с исходной шихтой и продуктами реакции проводились в сухом боксе в атмосфере азота для избежания их гидратации. Полученные образцы идентифицировались с помощью рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре ДРОН-2 (ГПВТ-1500) в CuK_α -излучении.

Измерение времени спин-решеточной релаксации (T_1) на ядрах ^7Li проводили с помощью спектрометра SXP 4-100 фирмы «Брукер» по импульсной методике «инверсия – восстановление» ($180^\circ - \tau - 90^\circ$) в температурном интервале 293 – 673 К на частоте 35 и 15 МГц. Образцы, размолотые до порошкообразного состояния, запаивали в стеклянную ячейку диаметром 0.45 см с атмосферой азота. Высота образца – 1.5 см. Ячейка помещалась в безындукционный нагреватель диамет-

ром 0.5 см. В качестве электростатических экранов использовалась медная фольга.

Комплексный импеданс был измерен с помощью моста переменного тока Р-5021 в интервале частот от 5 Гц до 10 МГц. Измерения проводили в ячейке с серебряными электродами в атмосфере азота. Образцы предварительно спрессовывали в виде таблеток диаметром 6 мм и высотой 1–2 мм. Для улучшения контакта между исследуемыми образцами и электродами использовали галлий-серебряную пасту.

Электронная проводимость измерялась на постоянном токе в ячейке с блокирующими никелевыми электродами.

Приращение энтальпии исследуемых двойных нитридов измеряли с помощью установки, собранной на базе дифференциального микрокалориметра ДАК1-1А.

Две ампулы из никеля одинаковой массы, одну – наполненную исследуемым двойным нитридом, другую – пустую, подвешенные в нагревателе, после прогрева сбрасывали одновременно в калориметр, где регистрировали привносимое ими тепло. Термобатареи калориметра были включены по дифференциальной схеме для исключения тепла, переносимого ампулами. Рабочее пространство установки заполняли аргоном. Температуру в зоне нагрева исследуемых образцов поддерживали постоянной, с точностью 0.5 градуса. Все опыты проводили при контролируемой температуре блока калориметра 314 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные данные, полученные из порошковых дифрактограмм для исследуемых соединений, хорошо согласуются с результатами работы [2]. Все пики проиндексированы в кубической сингонии. Параметры кристаллической решетки двойных нитридов Li_5SiN_3 , Li_5TiN_3 – 9.438(8) Å и 9.698(7) Å (пространственная группа $Ia\bar{3}$); оксонитридов $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$, $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$ – 4.681(0) Å и 4.744(4) Å (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Согласно работе [2] оксонитриды являются твердыми растворами соответствующих двойных нитридов с предельным содержанием Li_2O . Кислород, встраиваясь в анионную подрешетку, частично замещает ионы азота, что ведет к исчезновению сверхструктурных линий и уменьшению параметра кристаллической решетки. Таким образом, оксонитриды можно рассматривать как исходные фазы Li_5MN_3 с заданным количеством иновалентной примеси кислорода в анионной подрешетке. Для сохранения электронейтральности в катионной подрешетке должны возникнуть также дополнительные «примесные» де-

фекты, ведущие к понижению положительного заряда. В данном случае возможны два типа дефектов, удовлетворяющих этому условию:

образование литиевых вакансий,
замещение второго катиона литием.

Уменьшение параметра решетки и интенсивности сверхструктурных линий свидетельствует об уменьшении концентрации второго катиона, вследствие чего снижается энергетическое различие между позициями 16с и 48е. Тем не менее, из-за малой рассеивающей способности лития на основе данных рентгеноструктурного анализа нельзя однозначно отрицать образование в этих растворах, наряду с дефектами замещения, литиевых вакансий.

Повышение симметрии катионной подрешетки из-за замещения второго катиона литием делает более устойчивой систему в целом, т.е. ведет к углублению потенциальных ям нормальных узлов решетки. Таким образом, для оксонитридов следует ожидать более высокую энергию активации миграции ионов лития.

Проводимость

Полная электропроводность исследуемых соединений была измерена методом комплексного импеданса. При каждой температуре годограф импеданса содержал полукруг и прямую линию. В качестве примера на рис.1 приведен годограф комплексного импеданса соединения Li_5TiN_3 , наблюдаемый при 500 К. Величина объемного сопротивления электролита (R_V) находилась как пересечение оси абсцисс низкочастотным минимумом годографа. Все образцы обладали преимущественно ионной проводимостью. Доля их электронной проводимости не превышала 1%. Значение ионной проводимости рассчитывали по формуле $\sigma = h / (S \cdot R_V)$, где h и S – толщина образца и площадь контакта соответственно. На рис.2 и 3 представлены температурные зависимости ионной проводимости исследуемых соединений.

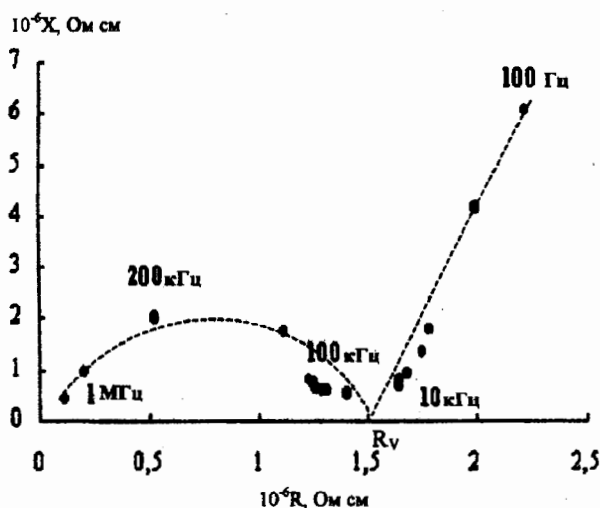


Рис.1. Годограф импеданса при 500 К для Li_5TiN_3

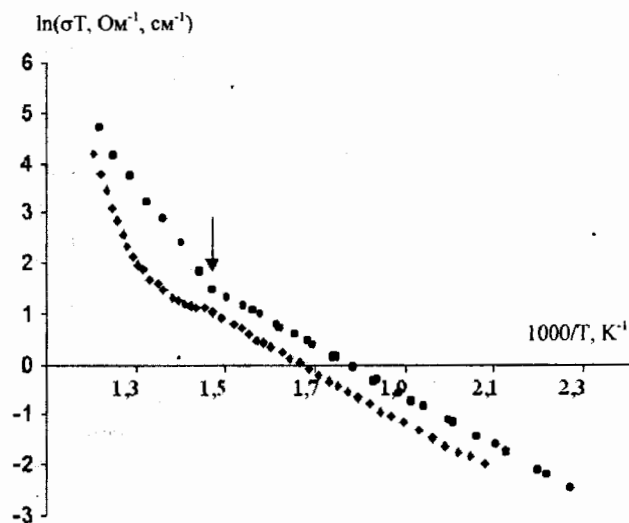


Рис.2. Температурная зависимость ионной проводимости Li_3TiN_3 (●) и $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$ (○)

Как видно из графиков, в области низких температур (300 – 600 К) оксонитриды имеют более низкую проводимость, чем соответствующие двойные нитриды. Принимая во внимание более высокую концентрацию лития в оксонитридах, можно предположить, что транспортный процесс в таких соединениях затруднен. Это может быть следствием как более высокой симметрии катионной подрешетки, так и уменьшения параметра кристаллической решетки. В качестве подтверждения данного предположения может служить и тот факт, что величина энергии активации, рассчитанная из графиков электропроводности в данной температурной области, для оксонитридов имеет более высокие значения, чем для соответствующих двойных нитридов. В табл.1 приведены значения энергий активации проводимости исследуемых соединений, рассчитанные для низкотемпературной области.

Таблица 1

Значения энергий активации двойных нитридов и оксонитридов, рассчитанные по данным об их электропроводности (E_a^σ), и величины энергий миграции (E_m) и образования (E_f) дефектов, оцененные по данным ЯМР

Соединение	Li_3TiN_3	$\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$	Li_5SiN_3	$\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$
E_a^σ , кДж/моль	40	42	57	62
E_m , кДж/моль	36	—	46	—
E_f , эВ	1.25	—	1.47	—

Ранее в работе [3] была исследована ионная проводимость Li_5SiN_3 в температурном интервале 300–600 К. Эти данные представлены на рис.3 (сплошная линия). Видно, что они хорошо согласуются с полученными нами результатами.

Электропроводность в исследуемых материалах обусловлена процессом миграции ионов лития. Мы предположили, что в низкотемпературной области основной вклад в ионную проводимость вносят дефекты, имеющие примесное происхождение, т.е. дефекты, изначально присутствующие в кристаллической решетке исследуемых материалов вследствие ее неидеальности. Исходя из этого рассчитанную в данной температурной области энергию активации можно рассматривать как энергию миграции дефектов.

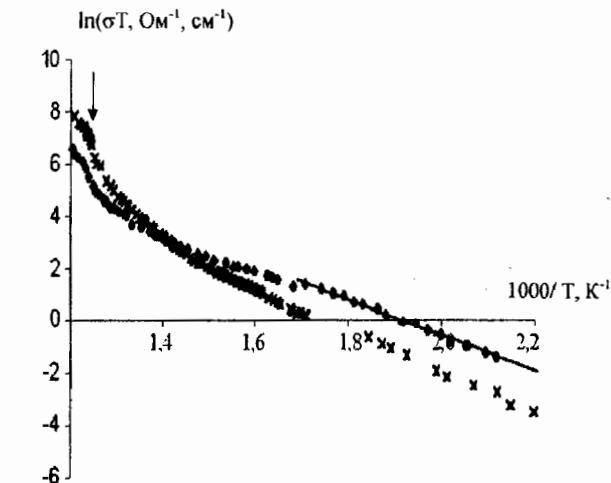


Рис.3. Температурная зависимость ионной проводимости Li_5SiN_3 (●) и $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$ (×). Сплошной линией показаны данные для Li_5SiN_3 [3]

При повышенных температурах существенным становится вклад в проводимость тепловых дефектов, образующихся по механизму Френкеля (обозначения дефектов приведены в символах Крёгера): $\text{Li}_i + \text{V}_i \rightarrow \text{V}_{\text{Li}} + \text{Li}_i$. Это ведет к увеличению энергии активации проводимости на величину, равную энергии образования дефекта.

Характерной чертой для температурных зависимостей проводимости всех исследуемых соединений является аномальный рост в области высоких температур. Эти аномалии наблюдались в одних и тех же температурных областях, как при нагреве, так и при охлаждении: для Li_5SiN_3 , $\text{Li}_9\text{SiN}_3\text{O}_2$ при температуре порядка 810 К и для Li_3TiN_3 , $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$ – 690 К (на рис.2, 3 эти температуры указаны стрелками).

Энтальпия

На рис.4 показаны температурные зависимости энтальпии, измеренные для соединений Li_5SiN_3 и Li_3TiN_3 . Вблизи температур, равных 770 и 720 К для Li_5SiN_3 и Li_3TiN_3 соответственно, наблюдается нарушение линейности данной зависимости. Следует отметить, что температуры скачка энтальпии близки к температурам аномального роста проводимости, измеренным на тех же соединениях. Подобное явление может возникнуть из-за разупорядочения литиевой подрешетки вследствие образования дефектов Френкеля.

Для оценки энтальпии образования дефектов Френкеля была использована модель, описанная в работе [4]. В соответствии с этой моделью энтальпия образования дефекта Френкеля (h_F) связана с теплоемкостью следующим уравнением:

$$\Delta C_p = \frac{h_F^2}{2k \cdot T^2} \cdot \sqrt{N \cdot N' \cdot \exp\left(\frac{s_F}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{h_F}{k \cdot T}\right)}, \quad (1)$$

где T – температура, N и N' – число нормальных литиевых узлов и доступных для ионов лития междоузлий, s_F – энтропия дефекта Френкеля, k – константа Больцмана.

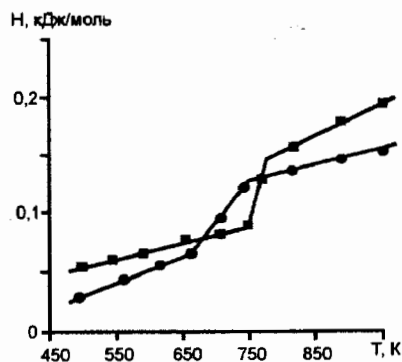


Рис.4. Температурная зависимость энтальпии Li_5TiN_3 (▲) и Li_5SiN_3 (■)

С другой стороны, теплоемкость, соответствующая образованию дефектов Френкеля, может быть рассчитана как

$$\Delta C_p(T) = \frac{dH}{dT} \Big|_{\text{real}} - \frac{dH}{dT} \Big|_{\text{ideal}} \quad (2)$$

Первый член правой части уравнения (2) представляет собой теплоемкость реального кристалла, второй – теплоемкость идеального (бездефектного) кристалла. Для оценки теплоемкости идеального кристалла использовали низкотемпературный участок зависимости энтальпии (ниже T_c), для оценки теплоемкости реального кристалла – высокотемпературный участок зависимости энтальпии (выше T_c).

Оба участка температурной зависимости энтальпии были аппроксимированы уравнением

$$H(T) = x_0 + x_1 \cdot T - x_2 \cdot T^2 + x_3 \cdot T^{-1},$$

где x_0 , x_1 , x_2 и x_3 – подгоночные параметры, определяемые методом наименьших квадратов. Затем полученные функции дифференцировали и экстраполировали на весь интервал исследуемых температур. Теплоемкость (ΔC_p), связанную с разупорядочением литиевой подрешетки, определяли как разность между этими зависимостями.

Из уравнения (1) следует, что график зависимости $\ln(T^2 \cdot \Delta C_p)$ от обратной температуры ($1/T$) представляет собой прямую линию с наклоном $(-h_F/2k)$, а по отрезку, отсекаемому этой линией на оси ординат, можно определить энтропию образования дефекта (s_F). Полученные значения h_F и s_F для исследуемых соединений сведены в табл.2.

Таблица 2

Энтальпия (h_F) и энтропия (s_F) образования дефекта по Френкелю

Соединение	Li_5TiN_3	Li_5SiN_3
h_F , эВ	1.35	1.72
$s_F \cdot 10^4$, эВ·К ⁻¹	2.86	2.02

ЯМР

На рис.5 показаны зависимости времени спин-решеточной релаксации (T_1) от обратной температуры, измеренные на ядрах ^7Li для соединений Li_5TiN_3 и Li_5SiN_3 . На обеих кривых вблизи температуры 470 К для Li_5TiN_3 и 580 К для Li_5SiN_3 наблюдается $1/T_1$ максимум. В терминах БПП (Bloembergen-Purcell-Pound) модели он может быть описан как процесс единичных перескоков дефектов вследствие их термически активированной диффузии [5, 6]:

$$\frac{1}{T_1} = B \cdot C \cdot \left(\frac{\tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} + \frac{4 \cdot \tau}{1 + 4 \cdot (\omega \cdot \tau)^2} \right). \quad (3)$$

Здесь B – постоянная, C – концентрация дефектов, $\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_m/kT)$ – время корреляции движения ионов лития с энергией активации E_m , ω – резонансная угловая частота. Время корреляции оценивали из соотношения $\omega\tau = 1$ при температуре максимума $1/T_1$.

В уравнении (3) авторы статьи, как и ранее, предполагали, что основными дефектами в двойных нитридах являются дефекты Френкеля и использовали для подгонки C соотношение аррениусовского типа: $C = c_0 + c_1 \exp(-E_f/kT)$, где c_0 и c_1 – константы, E_f – энергия образования дефекта Френкеля. Первое слагаемое определяет концентрацию примесных дефектов, второе – концентрацию термически активированных дефектов.

Результаты расчетов по уравнению (3) представлены на рис.5 сплошной линией. В табл.1 сведены значения E_m и E_f .

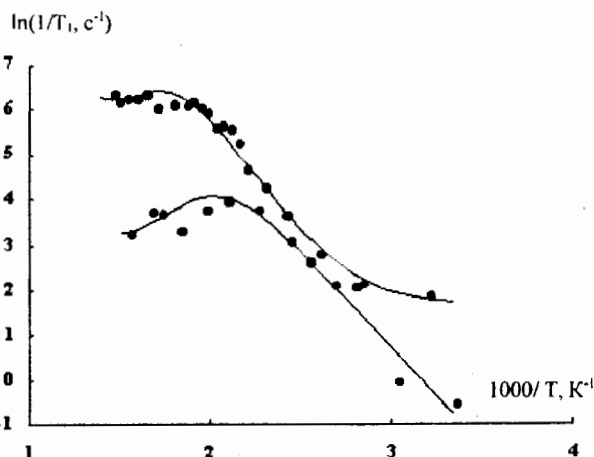


Рис.5. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации (T_1) для Li_5SiN_3 (15 МГц) и для Li_5TiN_3 (35 МГц). Сплошной линией показаны результаты подгонки по уравнению (3)

Между величинами энергий E_a^{σ} и E_m , полученными различными методами, наблюдается соответствие. То же можно сказать и о величинах энергий образования E_f и h_f (см. табл.1, 2). В целом это подтверждает наше предположение о том, что основными носителями заряда в исследуемых соединениях являются подвижные ионы лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования двойных нитридов Li_5TiN_3 , Li_5SiN_3 и оксонитридов $Li_9TiN_3O_2$, $Li_9SiN_3O_2$ показали, что данные соединения являются литий-ионными проводниками. На температурных зависимостях электропроводности и энтальпии при повышенных температурах наблюдаются аномалии. Предположительно эти явления вызваны разупорядочением литиевой подрешетки вследствие образования дефектов Френкеля. В рамках данного

допущения из измерений проводимости, энтальпии и ЯМР проведена оценка энергий миграции и образования дефектов Френкеля. Хорошее соответствие полученных авторами результатов позволяет считать корректным предположение о природе аномального поведения температурных зависимостей проводимости и энтальпии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баталов Н.Н. и др. // Электрохимия. 1995. Т.31, вып.4. С.394.
2. Juza R., Weber H.H., Meyer-Simon E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1953. V.273 (1/2). P.48.
3. Yamane H., Kikkawa S., Koizumi M. // Solid State Ionics. 1987. V.25. P.183.
4. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
5. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. // Phys. Rev. 1948. V.73. P.679.
6. Michihiro Y., Yamanishi T., Kanashiro T., Kishimoto Y. // Solid State Ionics. 1995. V.79. P.40.