

ЛИТИЙ-КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМАХ $\text{Li}_4\text{ЭO}_4\text{--Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$ ($\text{Э} = \text{Si, Ge}$)

Е.И. Бурмакин, А.П. Степанов*, А.Л. Бузлуков*, Г.Ш. Шехтман

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, Россия*** Институт физики металлов Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 11.01.05 г.

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы в системах $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$ и $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$. Исследованы их кристаллическая структура, а также температурные и концентрационные зависимости удельной электропроводности. Области твердых растворов на основе $\text{Li}_4\text{ЭO}_4$ в обеих системах достигают ~20 мол.% $\text{Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$. В силикатной системе твердые растворы сохраняют структуру Li_4SiO_4 , тогда как в германатной системе образцы имеют кристаллическую структуру, производную от $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Последняя более благоприятна для ионного транспорта, поэтому литий-катионная проводимость в германатной системе существенно выше, чем в силикатной, особенно при низких температурах и находится на уровне электропроводности лучших литийпроводящих твердых электролитов.

Методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса показано, что ионы лития в твердых растворах обоих типов динамически неоднородны и имеют разную подвижность. В германатных твердых растворах со структурой типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ часть ионов лития входит в состав жесткой решетки и практически не участвует в электропереносе, тогда как межузельные катионы Li^+ слабо связаны с каркасом и имеют высокую подвижность. В твердых растворах со структурой ортосиликата лития динамическая неоднородность ионов лития может быть связана как с различной координацией катионов Li^+ ионами кислорода, так и с сосуществованием в таких твердых растворах упорядоченной и разупорядоченной модификаций Li_4SiO_4 .

Solid solutions in the systems $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$ and $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$ have been prepared by solid state reactions and their crystal structure and temperature and concentration dependences of electroconductivity have been researched. In both systems solid solutions based on $\text{Li}_4\text{ЭO}_4$ reach the level up to ~20 mol.% of $\text{Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$. In the silicate system solid solutions have the same structure as Li_4SiO_4 and in the germanate one crystal structure have become orthorhombic and close to $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. This structure is more preferable for the fast ion transport so Li^+ -ion conductivity in the germanate system is essentially higher than in the silicate one and is of the same order as compared with the best lithium ion conductors.

By NMR spectroscopy it was revealed that mobilities of the lithium cations in each type of the solid solutions are rather different. In the germanate solid solutions having crystal structure based on $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ part of Li^+ ions are in the host lattice and not participate in electro migration. On the contrary, the interstitial Li^+ cations are weakly bonded with the host lattice and have high mobility. In silicate solid solutions different mobility of Li^+ cations may be caused both with differ in their coordination number by oxygen and with coexisting in the samples ordered and disordered forms of Li_4SiO_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы на основе ортосиликата и ортогерманата лития являются одними из наиболее электропроводных твердых электролитов с литий-катионной проводимостью, известных к настоящему времени. Ранее нами было подробно исследовано влияние на электропроводность Li_4SiO_4 и Li_4GeO_4 замещения лития или кремния (германия) катионами высших степеней окисления [1]. В настоящей работе приводятся результаты исследования электрических свойств твердых растворов на основе $\text{Li}_4\text{Si(Ge)O}_4$, полученных путем двойного допирования, т.е. введения добавок одновременно в подрешетку лития и четырехвалентного элемента. В качестве модифицирующей добавки было выбрано соединение $\text{Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$, впервые исследованное в [2]. При этом предполагалось, что при образовании твердых растворов цинк будет замещать катионы лития, а фосфор – кремния (германия).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые материалы получали спеканием при 1100–1150°C в течение 12–16 часов с промежуточной гомогенизацией через 6–8 часов смесей мелкодисперсных порошков Li_4SiO_4 или Li_4GeO_4 и $\text{Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$, приготовленных путем совместного перетирания компонентов в яшмовой ступке.

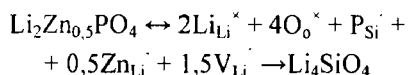
Полученные таким образом вещества измельчали и из порошка прессовали образцы для измерения электропроводности размером ~4×4×30 мм, которые затем спекали при тех же температурах. Исходные Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 и $\text{Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$ готовили согласно методикам, описанным соответственно в [3, 4] и [2]. Фазовый состав при синтезе как исходных веществ, так и образцов исследуемых систем контролировали рентгенографически с помощью аппаратно-программного комплекса ДРОН 3 – IBM PC/AT в медном K_α -излучении. Электросопротивление измеряли с помощью моста переменного

тока Р 5083 в диапазоне частот 10^2 – 10^5 Гц, в качестве электродов использовали серебро. Электросопротивление образцов определяли экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Температурный интервал измерений в большинстве случаев составлял 300–750°C, для наиболее электропроводных образцов измерения проводили также при более низких температурах.

Исследование синтезированных твердых электролитов методом ЯМР выполнялось с помощью усовершенствованного импульсного когерентного спектрометра SPX-4-100 фирмы «Bruker» в диапазоне температур от –170 до ~500°C. Измеряли температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации на ядрах ^7Li и спектры ЯМР при двух значениях резонансной частоты – 13 и 35 МГц. Времена спин-решеточной релаксации ядер ^7Li измеряли методом насыщения–восстановления ядерной намагниченности. Спектры ЯМР восстанавливались Фурье-преобразованием сигналов свободной прецессии после одиночного $\pi/2$ импульса. Число накоплений составляло 50–200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показал рентгенофазовый анализ, области твердых растворов на основе $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ в обеих исследованных системах не превышают 5 мол.%. Области твердых растворов на основе соединений Li_4GeO_4 значительно шире и достигают ~20 мол.%. Кристаллическая структура этих твердых растворов различна. В системе Li_4SiO_4 – $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ они во всей исследованной области составов сохраняют структуру ортосиликата лития. При этом литий-катионная проводимость по мере увеличения содержания $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ возрастает вплоть до границы однофазной области (рис.1, а) вследствие образования вакантных мест в литиевой подрешетке согласно уравнению



(соединение $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ для удобства представлено как $\text{Li}_2\text{Zn}_{0,5}\text{PO}_4$).

В системе Li_4GeO_4 – $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ кристаллическую структуру ортогерманата лития сохраняют лишь составы, содержащие менее ~5 мол.%. $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$. При содержании добавки 5–15 мол.%. образцы имеют орторомбическую структуру, производную от высокотемпературной γ -формы Li_3PO_4 , аналогичную той, которая образуется в системах на основе ортосиликата и ортогерманата лития, исследованных нами ранее [1]. Как известно, высокая литий-катионная проводимость таких твердых растворов обусловлена наличием межузельных относительно каркаса типа γ - Li_3PO_4 катионов лития, слабо связанных с жесткой решеткой. Общая формула твердых растворов на основе Li_4GeO_4 в системе

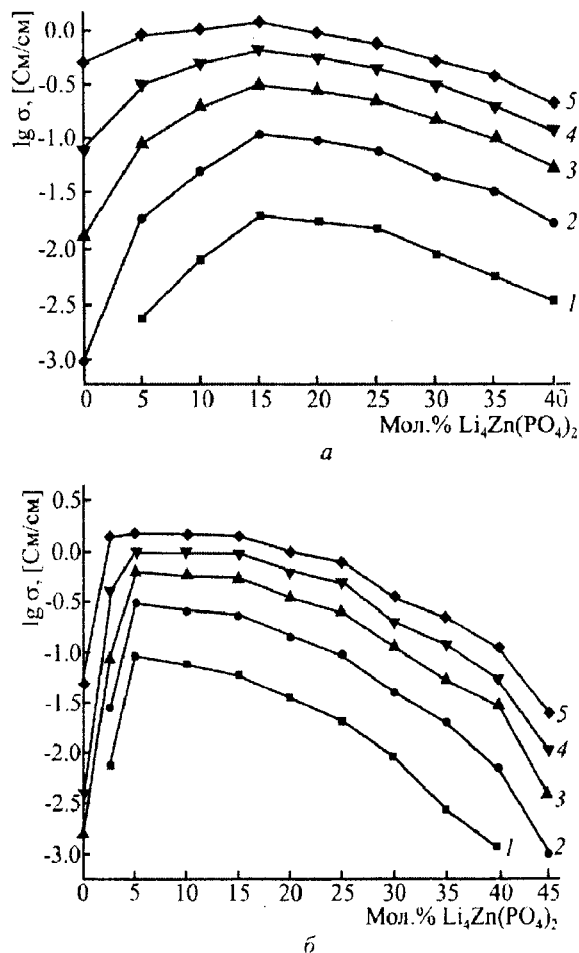


Рис.1. Изотермы удельной электропроводности твердых электролитов в системах Li_4GeO_4 – $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$. Ge (а), Si (б): 1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600; 5 – 700°C

Li_4GeO_4 – $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ имеет вид $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_{0,5x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ или $\text{Li}_{1-1,5x}[\text{Li}_{3-0,5x}\text{Zn}_{0,5x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4]$, где выражение в скобках представляет состав жесткого каркаса типа γ - Li_3PO_4 , а $\text{Li}_{1-1,5x}$ – слабо связанные с каркасом высокоподвижные катионы лития. Поскольку количество таких ионов (1–1.5х на формульную единицу) с увеличением содержания добавки уменьшается, максимальная электропроводность наблюдается вблизи нижней концентрационной границы однофазной области γ -твердых растворов, т.е. при содержании $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ 5 мол.%. (рис.1, б). При возрастании содержания $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ проводимость падает в результате уменьшения концентрации носителей тока, а в области высоких содержаний добавки (свыше 15 мол.%) также вследствие присутствия примесной фазы.

На рис.2 приведены температурные зависимости удельной электропроводности образцов исследованных систем. На зависимостях $\lg \sigma$ – $1/T$ образцов с малым содержанием $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (5 мол.% в системе на основе ортосиликата и 2.5 мол.% в системе на основе ортогерманата лития) имеют место перегибы в интервале температур 550–650°C, связанные с фа-

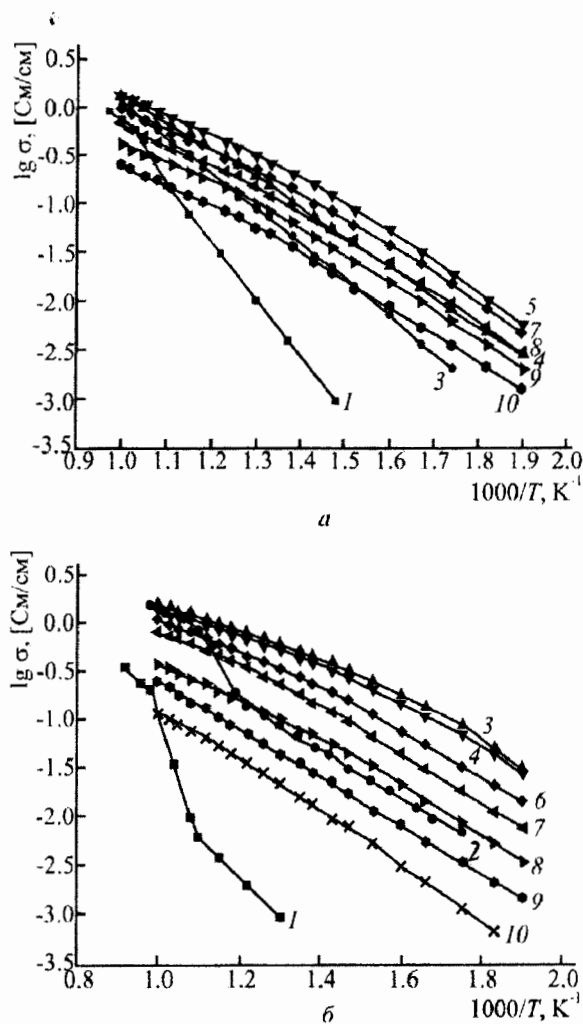


Рис.2. Температурные зависимости удельной электропроводности твердых электролитов в системах $\text{Li}_4\text{EO}_4\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$. $\text{E} = \text{Si}$ (а), Ge (б): 1 – 0; 2 – 2.5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 25; 8 – 30; 9 – 35; 10 – 40 мол.% $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$

зовыми переходами, которые наблюдаются в отсутствие добавок как в Li_4GeO_4 (при 750°C), так и в Li_4SiO_4 (в интервале $\sim 600\text{--}750^\circ\text{C}$). Температурные зависимости электропроводности образцов с большими содержаниями $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ в обеих исследованных системах включают два линейных в координатах Аррениуса участка, низко- и высокотемпературный, разделенные широкой переходной областью, причем энергия активации проводимости в высокотемпературной области ниже. Такой характер температурных зависимостей проводимости наблюдался ранее для многих твердых растворов на основе ортосиликата и ортогерманата лития и объясняется постепенным разупорядочением подвижных носителей тока по доступным для них позициям в кристаллической решетке с повышением температуры [1].

Сопоставление рис.1, а и 1, б показывает, что максимальные значения удельной электропроводности в системе $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ заметно выше,

а энергия активации проводимости как в низко-, так и в высокотемпературной области ниже, чем в системе $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (таблица). Такое соотношение является отражением различия в кристаллических структурах: как было показано ранее, переход от структуры ортосиликата лития к структуре типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ при прочих равных условиях сопровождается снижением энергии активации проводимости и ростом электропроводности, особенно в низкотемпературной области [1].

Для наиболее электропроводных образцов исследованных систем, а именно $0.85 \text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 0.15 \text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (I) и $0.95 \text{Li}_4\text{GeO}_4 \cdot 0.05 \text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (II), были сняты спектры ЯМР. Изменение спектра ЯМР ядер ^7Li для образца II на частоте 35 МГц в зависимости от температуры показано на рис.3 (для образца I изменение спектра с температурой имеет качественно аналогичный вид). Как видно, при низких температурах ($\sim 40^\circ\text{C}$ и ниже) в спектрах присутствуют широкие резонансные линии гауссовой формы, шириной $\sim 12 \text{ кГц}$ (см. рис.3, кривые 1, 2). Уширение обусловлено диполь-дипольным и квадрупольным взаимодействиями малоподвижных ядер лития. Начиная с $\sim 70^\circ\text{C}$ резонансные линии сужаются (см. рис.3, кривая 3), что говорит о диффузионном движении катионов лития.

Электрические характеристики наиболее электропроводных твердых электролитов в системах $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$

Твердый электролит	Удельная электропроводность, $\text{Cm}\cdot\text{cm}^{-1}$		Энергия активации*, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	
	300°C	600°C	Низко-темпер. участок	Высоко-темпер. участок
$0.95 \text{Li}_4\text{GeO}_4 \cdot 0.05 \text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	~ 1	61.2	32.5
$0.85 \text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 0.15 \text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	65.0	47.1

* Энергию активации находили из уравнения $\sigma = \sigma_0 \exp[-E/RT]$.

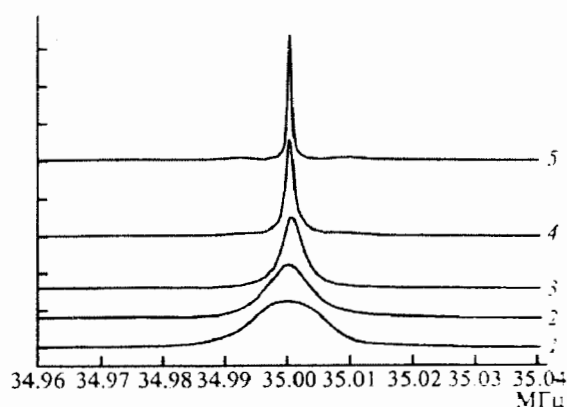


Рис.3. Температурное поведение спектров ЯМР ^7Li твердого электролита $0.95 \text{Li}_4\text{GeO}_4 \cdot 0.05 \text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$: 1 – -173°C , 2 – -37°C , 3 – -52°C , 4 – 351°C , 5 – 502°C

При $\sim 230^\circ\text{C}$ в спектре образца II присутствуют две пары квадрупольных сателлитов, которые становятся видны при большом усилении сигнала (рис.4). Сателлитные линии значительно слабее центральной из-за распределения постоянных квадрупольного взаимодействия по узлам решетки и углового распределения в порошковых образцах. В образце I сателлитные линии зафиксировать не удалось. Это отличие в поведении образцов I и II связано, по-видимому, с различием в их кристаллических структурах, о котором говорилось выше. Образец I имеет структуру ортосиликата лития, в спектрах ЯМР которого квадрупольные сателлиты также отсутствуют [5]. Наличие сателлитных линий указывает на то, что в решетке остаются неподвижные ионы лития, и их позиции неэквивалентны. При дальнейшем повышении температуры центральные линии спектров еще более сужаются, а сателлитные — исчезают (см. рис.3, кривые 4, 5). Это говорит о том, что при высоких температурах в диффузионном движении с частотами выше 10^4 Гц участвуют уже все ионы лития. Это не означает, разумеется, их равного вклада в электропроводность.

В диапазоне от -10 до 130°C наблюдается резкий рост скорости спин-решеточной релаксации (рис.5). При температурах 220 и 160°C для образцов соответственно I и II скорости спин-решеточной релаксации (измеренные на частоте 35 МГц) достигают максимума, причем с увеличением резонансной частоты последние уменьшаются по величине и смещаются в сторону более высоких температур. То обстоятельство, что максимумы являются широкими, а крутизна графика слева и справа от максимумов, определяющая энергию активации, неодинакова, указывает на неоднородность динамического поведения катионов лития. Этот же вывод следует из рассмотренных выше зависимостей спектров от температуры (см. рис.3).

Таким образом, результаты исследований методом ЯМР однозначно указывают на динамическую неоднородность катионов лития в обеих изученных системах. В германатной системе малоподвижными являются катионы лития, входящие в состав жесткой решетки типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, а высокоподвижными — межузельные катионы лития. В силикатной системе динамическая неоднородность катионов лития может быть связана как с их различной координацией по кислороду (в структуре Li_4SiO_4 присутствуют литиевые позиции с координационными числами 4.5 и 6 [6]), следствием чего является различная прочность связи $\text{Li}-\text{O}$, так и с сосуществованием в образцах упорядоченной и разупорядоченной модификаций ортосиликата [7], подвижности катионов лития в которых заметно отличны. В целом данные ЯМР подтверждают и дополняют наши заключения о дефектных структурах исследованных твердых электролитов и характере их разупорядочения.

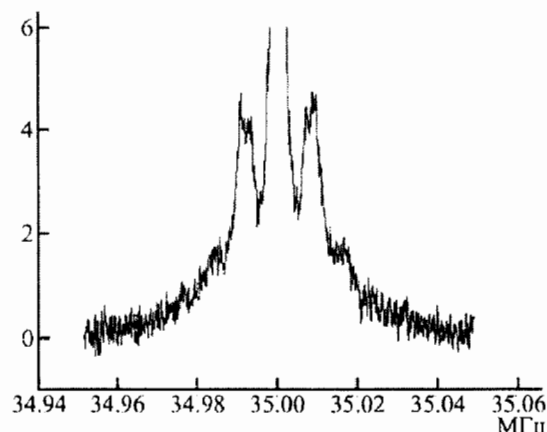


Рис. 4. Спектр ЯМР ^7Li образца $0.95 \text{Li}_2\text{GeO}_4 \cdot 0.05 \text{Li}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$; $t = 229^\circ\text{C}$

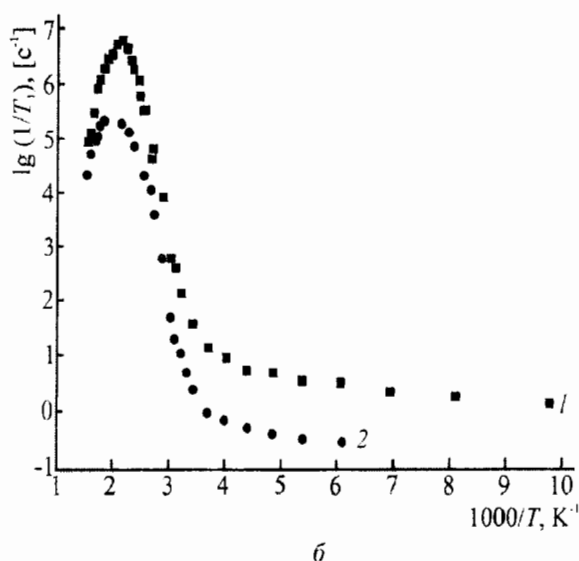
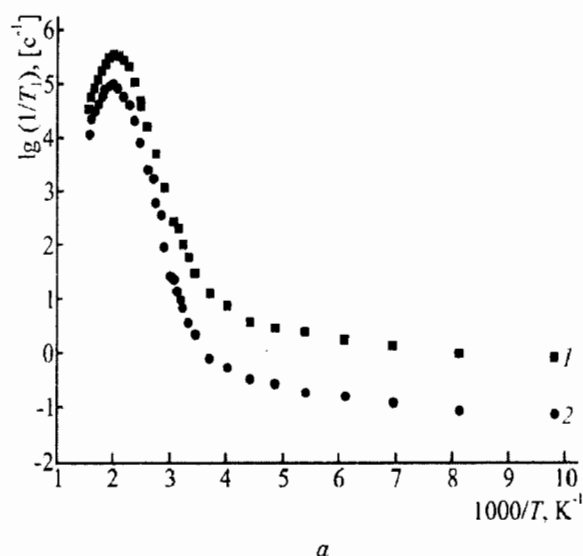


Рис. 5. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации твердых электролитов $0.85 \text{Li}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.15 \text{Li}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (а) и $0.95 \text{Li}_2\text{GeO}_4 \cdot 0.05 \text{Li}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (б)

Значения энергии активации подвижности, определенные из температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации, несколько ниже, чем величины энергии активации, определенные из данных по электропроводности. Связывают это обычно с тем, что электрическая проводимость определяется трансляционным движением ионов через кристаллическую решетку, в то время как ЯМР чувствителен также и к локальным перескокам ионов.

В заключение следует отметить, что литий-катионная проводимость в системе $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_4\text{Zn(PO}_4)_2$ близка по величине электропроводности лучших твердых электролитов такого типа. Таким образом, полученные данные подтверждают перспективность использования метода двойного допирования при синтезе твердых электролитов на основе Li_4SiO_4 и Li_4GeO_4 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 04-03-96080-р2004урал_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992.
2. Torres-Treviño G., West A.R. // J. Solid State Chem. 1986. V.61. P.56.
3. Бурмакин Е.И., Степанов Г.К., Дубровина И.Г. // Докл. АН СССР. 1975. Т.223. С.1165.
4. Бурмакин Е.И., Черей А.А., Степанов Г.К. // Докл. АН СССР. 1981. Т.256. С.105.
5. Вopilov В.А., Бузник В.М., Бурмакин Е.И. // Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах. Красноярск: Изд-во СО АН СССР, 1981. С.140.
6. Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem 1968. Bd.99. S.1360.
7. Tranqui D. et al. // Acta Cryst. 1979. V.B35. P.2479.