

ВЛИЯНИЕ ВТОРОГО МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

$\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_x\text{ZO}_4$

© *Е. И. Бурмакин, Г. Ш. Шехтман, 2013*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, Россия, shekhtman@ihite.uran.ru

Твердые электролиты на основе ортогерманата лития являются одними из наиболее высокопроводящих твердых литиевых проводников, известных в настоящее время [1, 2]. Особенно высокую электропроводность имеют твердые электролиты в системах $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_x\text{ZO}_4$, где Z – пяти- или шестизарядный элемент, $x = 3$ или 2 соответственно. Структурная формула таких электролитов может быть записана в виде $\text{Li}_{1-nx}[\text{Li}_3\text{Ge}_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_4]$ (n – разница зарядов катионов Ge^{4+} и $\text{Z}^{5+(6+)}$), где формула в скобках отвечает жесткому каркасу структуры типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, а Li_{1-nx} – внекаркасные катионы лития, обеспечивающие высокую ионную проводимость [1].

Ранее нами были подробно исследованы двойные системы подобного типа, более сложные системы не изучались [1, 3]. В последние годы мы провели исследования более сложных систем, где в электролиты указанного типа вводились вторые модифицирующие катионы. За основу были взяты системы с $Z = \text{P}^{5+}, \text{V}^{5+}, \text{S}^{6+}, \text{W}^{6+}$. Дополнительные допанты вводились как в подрешётку лития, так и в Z -подрешетку.

Всего было исследовано более 40 составов, все они имели структуру типа $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, благоприятную для быстрого переноса катионов лития [1, 3]. Во всех системах в качестве базисных брались составы с максимальной проводимостью; вводимые вторые допанты не увеличивали количество внекаркасных ионов Li^+ , а воздействовали на другие факторы, влияющие на ионный перенос.

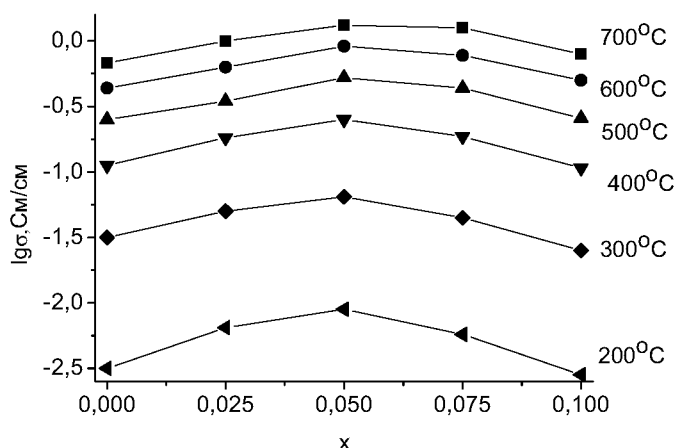


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности твердых электролитов $\text{Li}_{2,8-3x}\text{Al}_x\text{Ge}_{0,8}\text{P}_{0,2}\text{O}_4$.

В качестве примера влияния допирования в подрешётке лития на рис. 1 приведены данные для системы $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$ с добавками ионов Al^{3+} . Как

видно на рис. 1, введение малых добавок Al^{3+} приводит к росту проводимости, который, учитывая высокую электропроводность исходного состава, следует считать весьма существенным.

Основными факторами, определяющими транспортные свойства твердых электролитов, являются концентрация основных носителей тока и их подвижность. Поскольку концентрация носителей в данном случае не увеличивается, то рост проводимости может быть связан только с ростом их подвижности. Последняя зависит от ряда факторов, из которых для каркасных структур наиболее важными являются прочность связи подвижных ионов с жесткой решеткой и геометрия элементарной ячейки. Если полагать, что катионы алюминия замещают катионы лития, входящие в жесткий каркас, то, поскольку электроотрицательность первых значительно больше (по Полингу 1(Li) и 1,5(Al)), такое замещение будет приводить к увеличению степени ковалентности жесткой решетки и ослаблению связи с ней внекаркасных катионов лития. Этот фактор может быть ответственным за увеличение проводимости твердых растворов $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xO_4$ при введении малых добавок Al^{3+} . Такое же поведение наблюдается и в ряде других исследованных систем.

При увеличении x более $\sim 0,05$ проводимость в пределах однофазной области начинает снижаться. По всей видимости, это связано с тем, что начинает превалировать другой фактор – геометрический. Размер ионов Al^{3+} меньше, чем Li^+ (0,053 и 0,073 нм для КЧ = 4 [4]); это должно приводить к уменьшению эффективных размеров каналов миграции, что может затруднять движение катионов лития.

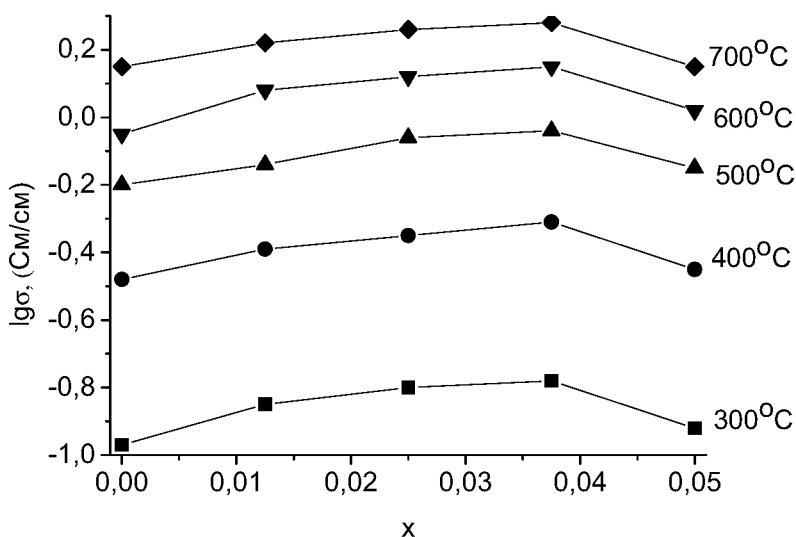


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности твердых электролитов $0,75Li_4Ge_{1-x}Zr_xO_4 \cdot 0,25Li_3VO_4$

Размерный фактор может играть, естественно, и положительную роль, что показано на целом ряде систем с частичным замещением ионов Ge^{4+} (0,053 нм) ионами Zr^{4+} (0,073 нм). В качестве примера на рис. 2 приведены данные для системы $Li_4GeO_4-Li_3VO_4$ с добавками ионов циркония. Видно, что

введение малых добавок Zr^{4+} приводит к заметному возрастанию проводимости во всем исследованном температурном интервале. Поскольку электроотрицательность циркония (1,22) меньше, чем германия (2,02), ослабление связи ионов Li^+ с жесткой решеткой не может быть фактором, определяющим рост проводимости. Последний в данном случае может быть связан с увеличением размеров каналов миграции катионов лития за счет появления в решетке более крупных ионов Zr^{4+} . Аналогичные зависимости получены и в системах с $Z = S^{6+}$ и P^{5+} . Из этого следует, что, хотя растворимость ионов циркония невелика ($x \leq 0,05$), поскольку для них не характерна тетраэдрическая координация, которую имеют катионы Ge^{4+} в подобных структурах, введение их даже в малых количествах позволяет увеличить и без того высокую проводимость электролитов на основе Li_4GeO_4 .

Отметим, что в подобных многокомпонентных системах процессы взаимодействия дефектов между собой и с собственными ионами решетки, как правило, приводят к образованию дефектных ассоциатов (комплексов, кластеров), влияющих на процессы ионного переноса. В твердых электролитах на основе Li_4GeO_4 образование различного типа кластеров установлено нейтронографически [5, 6]. Введение вторых модифицирующих элементов должно оказывать влияние на эти процессы, однако в большинстве рассмотренных выше систем это влияние отчетливо не проявляется вследствие узости областей твердых растворов. Но все же в одной из систем ($Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xO_4 \cdot Zr^{4+}$) есть признаки влияния дополнительных процессов комплексообразования: проводимость здесь растет одновременно с некоторым увеличением (а не с уменьшением, как в других подобных системах) энергии активации.

В целом из проведенных исследований следует, что введение вторых модифицирующих катионов является перспективным методом оптимизации характеристик твердых электролитов на основе ортогерманата лития.

Список литературы

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 264 с.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
3. Burmakin E.I. // Solid State Ionics. 1989. V. 36, № 3/4. P. 155.
4. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.
5. Abrahams I., Bruce P.J. // Acta Cryst. 1991. V.B. 47. P. 696.
6. Bruce P.J., Abrahams I., West A.R. Solid State Ionics. 1990. V. 40/41, № 2. P. 293.