

ПЕРШИНА СВЕТЛАНА ВИКТОРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО
ДОПИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СТЕКЛООБРАЗНОГО LiPO_3**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в лаборатории химических источников тока ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), г. Екатеринбург

Научный руководитель: **Баталов Николай Николаевич**,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Титова Светлана Геннадьевна**,
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией статики и кинетики процессов Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
Кочетова Надежда Александровна,
кандидат химических наук, доцент,
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина,
доцент кафедры неорганической химии департамента «Химический факультет» Института естественных наук

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

Защита состоится «29» июня 2016 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Ваша отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Нине Павловне Кулик

Е-mail: N.P.Kulik@ihite.uran.ru. Факс +7(343) 362-34-70.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу http://www.ihite.uran.ru/?page_id=6385.

Автореферат разослан «__» мая 2016 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,

кандидат химических наук



Кулик Н.П.

Актуальность темы.

Перспективным классом твердых электролитов для высокоэнергоемких литиевых электрохимических устройств являются проводники на основе стекол. Они имеют ряд преимуществ перед керамическими электролитами: изотропия свойств, отсутствие зернограничного сопротивления, технологичность, практически нулевая пористость. В ряде случаев, при одинаковом составе аморфные электролиты обладают более высокой проводимостью по сравнению с их кристаллическими аналогами [1, 2]. Аморфные ионные проводники позволяют легко изготовить сепаратор толщиной порядка 1–10 мкм любой формы. Благодаря этому даже при одинаковой удельной проводимости стеклообразные электролиты могут обеспечить на 2–3 порядка величины меньшее сопротивление сепараторов по сравнению с керамическими проводниками. Стекла эффективно препятствуют дендритообразованию благодаря отсутствию пор и тем самым удовлетворяют требованиям пожаро- и взрывобезопасности. Попытки использования стекла в качестве сепаратора для химического источника тока (ХИТ) предпринимались неоднократно. Так, фосфор-оксинитрид лития или, сокращенно, LiPON (наибольшая электропроводность у состава $\text{Li}_{3,3}\text{PO}_{3,9}\text{N}_{0,17}$ – $2,3 \cdot 10^{-6}$ См/см при 25 °С [3]) уже используется коммерчески в миниатюрных полностью твердотельных аккумуляторах [4]. Проводимость сульфидных стекол еще выше, но они подвержены гидролизу в атмосфере воздуха с выделением токсичных продуктов. С этой точки зрения для использования в полностью твердотельных источниках тока предпочтительнее оксидные стекла как более химически стабильные.

Поскольку ряд стеклообразных электролитов получен на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, то в качестве объекта исследования в данной работе было выбрано модельное стекло состава $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ (или LiPO_3), как высокотехнологичное и наиболее устойчивое к кристаллизации. В мировой литературе не приведены сведения о систематическом исследовании разных способов допирования на физико-химические свойства одной стеклообразной системы. В работе предложены стратегии оптимизации транспортных свойств стеклообразных электролитов на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ путем гомогенного и гетерогенного допирования. Данная работа направлена не только на решение практических задач, но и имеет фундаментальную значимость, поскольку выявляет микроскопические причины изменения тех или иных свойств стеклообразных систем в результате допирования.

Результатом настоящей работы являются рекомендации по способам целенаправленного повышения электропроводности стеклообразных электролитов. Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований ИВТЭ УрО РАН в рамках «Программы научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы». Актуальность работы и важность проблематики подтверждаются целевой программой поддержки интеграционных проектов, выполняемых УрО РАН проект «Ионный транспорт в аморфной матрице, искаженной гетерофазными кристаллическими включениями», поддержкой программы ОХНМ РАН № 2 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» (№ 12-Т-3-1007), грантом РФФИ мол_a «Исследование механизма миграции Li^+ в конструкционно-новых электролитах со стеклообразным компонентом» (№ 16-33-00354).

Цель работы: установление влияния гомогенного и гетерогенного допирования на физико-химические свойства стеклообразных электролитов на основе LiPO_3 для выбора наиболее эффективных способов оптимизации их транспортных свойств.

Для выполнения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Синтез стеклообразных, композиционных и стеклокерамических твердых электролитов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{RO}_2$ ($\text{R} = \text{Si}, \text{Zr}, \text{Al}$).
2. Исследование влияния природы гетерогенных добавок на физико-химические свойства композитов на основе стекла LiPO_3 .
3. Поиск оксидов, введение которых в литийфосфатный расплав способствует образованию двухфазных систем с аморфной проводящей фазой в ходе закаливания расплава; установление закономерностей состав – свойство в таких системах.
4. Установление закономерностей изменения структуры и физико-химических свойств стекол при их гомогенном допировании ионами Al^{3+} .
5. Исследование физико-химических свойств (плотности, электропроводности) твердых электролитов на основе тетрагонального $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) со стеклообразной добавкой LiPO_3 .
6. Установление корреляции свойств и структуры литийфосфатных проводников в зависимости от способа введения оксидов (гетерогенного или гомогенного).

Выбор наиболее эффективных способов оптимизации транспортных свойств стеклообразных электролитов.

Научная новизна диссертации:

1. Впервые получены композиционные электролиты стекло LiPO_3 / кристаллический SiO_2 (ZrO_2), подробно исследованы их транспортные свойства и объяснен характер изменения проводимости при изменении концентрации оксидной добавки.
2. Предложен способ увеличения проводимости стеклообразных электролитов за счет композиционного эффекта в композитах с двумя аморфными фазами на примере системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.
3. Впервые исследована стеклокерамика системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ и показана возможность увеличения проводимости стеклообразного проводника за счет вывода части стеклообразователя из стеклофазы в виде кристаллического компонента на примере рассматриваемой системы. Предложена качественная и количественная транспортная модель ионного переноса в подобных электролитах.
4. Установлена корреляция структуры и физико-химических свойств стекол $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Al}_2\text{O}_3$ при гомогенном допировании ионами алюминия.

Теоретическая значимость работы. В работе показаны структурные изменения в стеклообразных системах, происходящие в ходе гомогенного и гетерогенного допирования, и дана интерпретация влияния этих изменений на физико-химические свойства.

Практическая значимость:

1. Предложены способы увеличения электропроводности стеклообразных электролитов с помощью гомогенного и гетерогенного допирования. В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ гомогенное допирование приводит к увеличению проводимости более чем на порядок величины (от 11 до 16 раз) относительно исходного стекла в зависимости от степени переноса лития из одной фазы в другую.
2. Впервые получены композиционные электролиты на основе керамики $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации с добавкой стекла LiPO_3 , которые обладают лучшими транспортными характеристиками по сравнению с индивидуальным керамическим электролитом.

3. Показано, что добавка стеклообразного LiPO_3 способствует спеканию как керамики одного состава, так и различных керамических материалов между собой.
4. Найден способ получения монодисперсного дифосфата циркония, перспективного люминофора.

Методы и методология исследования: Стеклообразные и стеклокерамические электролиты были синтезированы традиционным методом закалки расплава. Для синтеза композитов был выбран метод горячего прессования, поскольку такой подход позволяет избежать спонтанной кристаллизации стеклофазы. Для аттестации полученных образцов, то есть подтверждения стеклообразного состояния, установления состава продуктов кристаллизации и химических взаимодействий был использован рентгенофазовый анализ (РФА). Дисперсный анализ, растровая электронная микроскопия (РЭМ) и оптическая микроскопия применялись для определения размеров частиц наполнителей и определения морфологии композитов. Определение термических свойств было выполнено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Пикнометрическим методом была определена плотность стекол. Установление микроскопической структуры, в том числе координационного окружения, было выполнено с помощью инфракрасной спектроскопии (ИК), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Исследования электропроводности выполнены методом импедансной спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования транспортных свойств в композиционных, стеклокерамических и стеклообразных электролитических системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{RO}_2$ ($\text{R} = \text{Si}, \text{Zr}, \text{Al}$) и $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} / \text{LiPO}_3$.
2. Взаимосвязь физико-химических свойств исследуемых электролитов с их строением и составом на основе результатов структурных исследований спектроскопическими методами.
3. Обоснование выбора наиболее перспективного подхода к модификации исходного модельного стекла LiPO_3 для получения твердых электролитов с наиболее высокими транспортными характеристиками.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на российских и зарубежных конференциях и школах, а именно Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013), молодежной школе «Химия XXI века» (Екатеринбург, 2013 и 2014), XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2013), XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных им. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014), 9-ом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014), XIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Казахстан, г. Алматы, 2014), XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 11 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых российских и зарубежных журналах из перечня ВАК и 8 тезисов докладов российских и международных конференций.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных; синтез исследованных в работе образцов стеклообразных, композиционных и стеклокерамических проводников; получение и обработка экспериментальных данных по физико-химическим свойствам твердых электролитов; обработка и интерпретация результатов по термическим свойствам и структурным особенностям исследуемых материалов; обобщение и формулировка основных выводов; апробация результатов исследований на российских и зарубежных конференциях выполнены лично автором. Рентгенофазовый анализ выполнен к.х.н. Антоновым Б.Д. (ИВТЭ УрО РАН), электронная микроскопия – к.х.н. Малковым В.Б. (ИВТЭ УрО РАН), термический анализ – к.х.н. Резницких О.Г. (ИВТЭ УрО РАН), измерения сопротивления на межфазной границе $(\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + \text{LiPO}_3) | \text{Li}_{0,9}\text{CoO}_2$ – к.х.н. Шевелиным П.Ю. (ИВТЭ УрО РАН). Определение плотностей композитов с границей раздела двух аморфных фаз с помощью гелиевой пикнометрии – к.х.н. Кадыровой Н.И. (ИХТТ УрО РАН). Определение размера частиц проведено к.х.н. Поротниковой Н.М. (ИВТЭ УрО РАН) и Звездкиной И.В. (ИВТЭ УрО РАН). Съёмка ИК-спектров выполнена

к.х.н. Ярославцевой Т.В. (ИВТЭ УрО РАН), КР-спектров – к.х.н. Вовкотруб Э.Г. (ИВТЭ УрО РАН). Исследования методом ядерного магнитного резонанса были выполнены к.х.н. Баклановой Я.В. и Невмывако Р.Д. и обсуждены с д.х.н. Денисовой Т.А. (ИХТТ УрО РАН). Гидравлическое прессование образцов было проведено Александровым А.В. (ИФМ УрО РАН). Проведенные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества». Обсуждение полученных результатов и подготовка научных публикаций проведено автором совместно с к.х.н. Расковаловым А.А. и научным руководителем к.х.н. Баталовым Н.Н.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), методик исследования (глава 2), результатов исследований и их обсуждения (главы 3–5), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (171 наименование). Материал изложен на 138 страницах машинописного текста и включает 64 рисунка и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, и приведена информация об объеме и структуре диссертации.

В **главе 1** сделан литературный обзор по основным классам литий-проводящих неорганических твердых электролитов с подробным описанием свойств и особенностей стеклообразных проводников. Систематизированы теоретические модели ионной проводимости в разупорядоченных средах. Описаны известные пути повышения ионной проводимости стеклообразных электролитов. Сформулирована постановка задачи исследования с обоснованием выбора модельной системы.

В **главе 2** приведено детальное описание методик получения заявленных материалов, а также приводятся краткие сведения о примененных методах аттестации образцов. Стеклообразные проводники (гомогенное допирование) были получены методом закаливания расплава. Композиты на основе стеклянной матрицы LiPO_3 (гетерогенное допирование) приготовлены путем горячего прессования. Синтез электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ осуществлялся по золь-гель методу. Твердые электролиты

системы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{-LiPO}_3$ получены прессованием с последующим отжигом. Описаны особенности изготовления симметричной ячейки $\text{Li}_{0,9}\text{CoO}_2 \mid (\text{LiPO}_3 + \text{LLZ}) \mid \text{Li}_{0,9}\text{CoO}_2$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществлен на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V (Япония) с вертикальным гониометром, интервал углов рассеяния 2θ от 10 до 70° , с CuK_α излучением. На микроскопе B100B-MS-P (AMSCOPE, США) при 10- и 40-кратном увеличении получены оптические микрофотографии образцов. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) проведена с помощью сканирующего микроскопа JSM 5900LV (JEOL, Oxford) в режиме вторичных электронов с разрешающей способностью 5 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ. Плотности аморфных проводников определены пикнометрическим методом на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340 (Micromeritics, США). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) всех образцов проведена на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) в температурном интервале 35 – 650°C со скоростью продувки аргоном 30 мл/мин. Распределение частиц по размеру производилось с помощью лазерных анализаторов размера частиц: Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания) с гелий-неоновым лазером с длиной волны 630 нм и «ANALYSETTE 22» MicroTec plus (Fritsch GmbH, Германия). Электрическое сопротивление исследуемых образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на переменном токе в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами в температурном интервале 20 – 300°C на измерителе иммитанса E7-25 (MNIPI, Беларусь) в диапазоне частот 0,025 – 1000 кГц и на модульной электрохимической станции AUTOLAB 320N (Metrohm, Нидерланды) в частотном диапазоне 0,002 – 1000 кГц. Сопротивление электрохимической ячейки $\text{Pt} \mid \text{Li}_{0,9}\text{CoO}_2 \mid (\text{LiPO}_3 + \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}) \mid \text{Li}_{0,9}\text{CoO}_2 \mid \text{Pt}$ измерено двухэлектродным способом методом прерывания тока. Исследования структурных особенностей стекол и подвижности ионов лития проведены с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на спектрометре ЯМР широких линий DD2 NMR 400WB (Agilent Technologies, США). Съемка ЯМР спектров на ядрах ^6Li и ^7Li осуществлялась в интервале температур от 25 до 100°C , на ядрах ^{31}P и ^{27}Al при комнатной температуре. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) осуществлена при комнатной температуре в диапазоне $1400\text{-}100\text{ см}^{-1}$ с помощью микроскопа-спектрометра U 1000 (Renishaw, Англия), используя Ar-ионный лазер

мощностью 25 мВт с длиной волны 514 нм при угле сканирования 90°. Инфракрасная спектроскопия (ИК) проводилась при 25 °С в средневолновой области спектра (370–4000 см⁻¹) с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Tensor 27 (Bruker Optic GmbH, Германия) в режиме пропускания с разрешением 0,9 см⁻¹ при 32-кратном сканировании.

Глава 3 посвящена исследованию влияния гомогенного допирования на физико-химические свойства стеклообразных электролитов состава 50Li₂O–xAl₂O₃–(50-x)P₂O₅ при x=0–10 мол.%. Определены условия синтеза составов 6,25≤x≤10, которые ранее не были получены в рентгеноаморфном виде. Установлено, что оптимальным способом получения стекол с содержанием x>5 является отливка расплава в графитовую форму, поэтому все стекла были синтезированы по данной методике. В главе приведены результаты исследования структуры полученных аморфных электролитов методами колебательной спектроскопии (ИК и КР) и MAS ЯМР на ядрах ³¹P и ²⁷Al. С помощью ДСК установлено, что введение Al₂O₃ приводит к повышению температуры стеклования с 336,8 °С для x=0 до 440,4 °С для x=10. Термическая стабильность аморфных электролитов снижается с 161,8 °С для x=0 до 71,6 °С для x=7,5. Увеличение температуры стеклования связано со встраиванием ионов Al³⁺ в фосфатные цепочки, то есть образованием групп AlO₄. Согласно литературным данным, подобное поведение характерно для смешанного стеклообразующего эффекта. Нахождение ионов алюминия в координации 4 подтверждено данными ЯМР-спектроскопии.

Удельная электропроводность стеклообразных электролитов 50Li₂O–xAl₂O₃–(50-x)P₂O₅ увеличивается с 3,3·10⁻⁹ (x=0) до 5,2·10⁻⁸ (x=6,25) См/см. Концентрационные зависимости проводимости алюмофосфатных электролитов приведены на [рисунке 1](#). Температурные зависимости электропроводности всех составов прямолинейны в координатах Аррениуса в исследованном температурном интервале. Показано, что увеличение проводимости алюмофосфатных стекол связано с уменьшением молярного объема и, соответственно, уменьшением расстояния переноса ионов лития (*l*), [рисунк 2](#). Плотность алюмофосфатных стекол проходит через максимум при x=6,25. Таким образом, первоочередным фактором, влияющим на транспортные свойства гомогенных стеклообразных электролитов, является величина *l*, которая зависит от плотности и молярного объема.

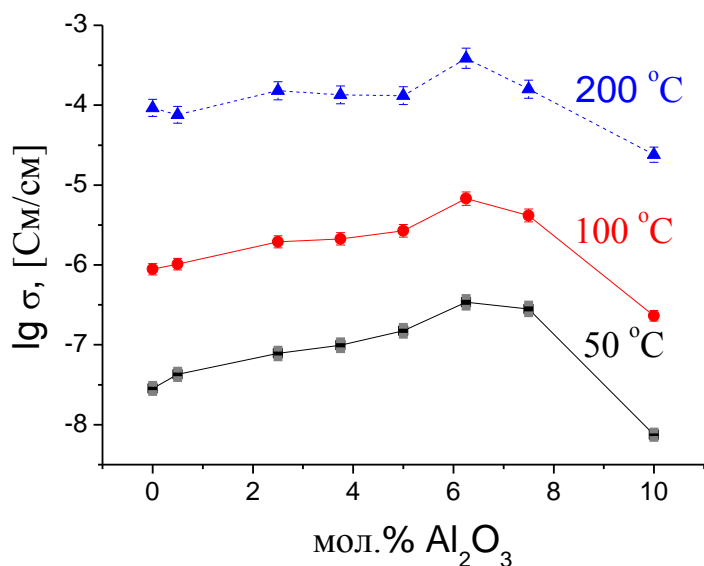


Рисунок 1.

Концентрационные зависимости проводимости стекол $50\text{Li}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ при 50, 100 и 200 °С.

Установлено, что многие физико-химические свойства (плотность, электропроводность) изменяются немонотонно в зависимости от состава. Методами колебательной спектроскопии и ЯМР показано, что экстремальный характер зависимости проводимости от состава (Рисунок 1) связан с микроскопической причиной, а именно, с кардинальным изменением в структуре стекла. У состава $x=10$ происходит существенная перестройка структуры, что отражено на КР-спектрах (Рисунок 3).

При $x \leq 6,25$ мол.% ионы Al^{3+} преимущественно образуют полиэдры AlO_6 и лишь частично встраиваются в фосфатные цепочки с образованием тетраэдров AlO_4 , что установлено по данным ЯМР. Увеличение содержания Al_2O_3 ($x=10$) приводит к

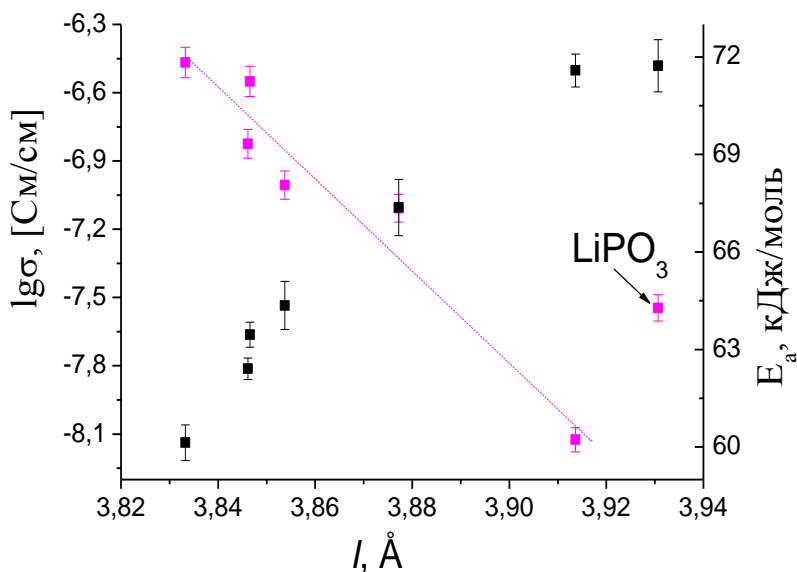


Рисунок 2. Зависимость проводимости ($\lg \sigma$) при 25 °С и энергии активации проводимости (E_a) стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ от расстояния переноса ионов Li^+ (l).

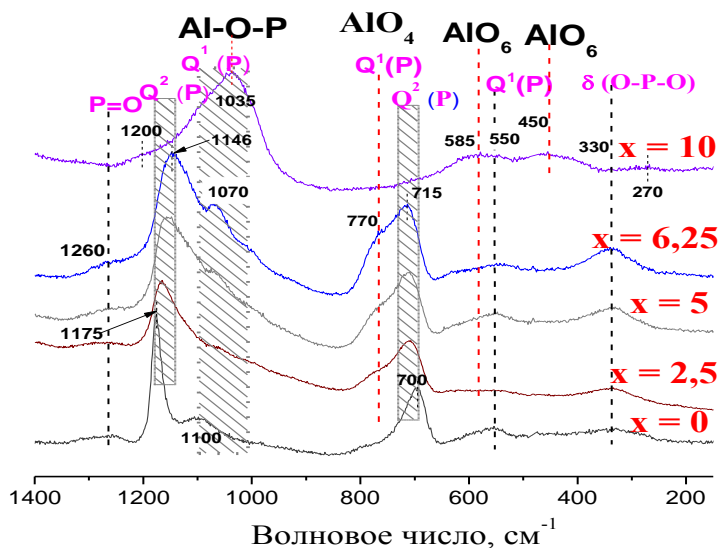


Рисунок 3.

Спектры комбинационного рассеяния стекол состава $50\text{Li}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

преобладанию четырёх-координированного иона алюминия в составе стекла. Изменение координации алюминия приводит и к изменению соотношения фосфатных группировок. У составов $2,5 \leq x \leq 6,25$ доля фосфатных группировок с двумя мостиковыми атомами кислорода составляет 72–62 %, у состава с $x=10$ только 25 %. Ионы Al^{3+} , находясь в межтетраэдрическом пространстве (октаэдры AlO_6), стягивают фосфатные цепочки и тем самым уменьшают расстояние l , что приводит к увеличению электропроводности системы.

Глава 4 посвящена гетерогенным системам с границей раздела стекло/стекло и стекло/кристалл, которые образуются при гомогенном допировании соответствующих расплавов. Система стекло/стекло получена закалкой расплава $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{SiO}_2$ при $0 \leq x \leq 7,5$ мол.%. У синтезированных образцов при $x \geq 5$ наблюдалась опалесценция, которая обусловлена границей раздела аморфных фаз, поскольку наличие кристаллических фаз методом РФА не установлено. На ДСК кривых (Рисунок 4) видно, что термические свойства литиевых силикофосфатных стекол существенно отличаются от свойств исходного литийфосфатного стекла, а именно при $x > 2,5$ мол.% в области температур стеклования заметны два перегиба, температуры которых соответствуют температурам стеклования. Наличие двух температур стеклования в совокупности с опалесценцией образцов свидетельствует о сосуществовании в объеме образца двух стекол разного состава. Этот же вывод подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния: КР-спектры стеклообразных электролитов, снятые на одном составе в разных точках образца,

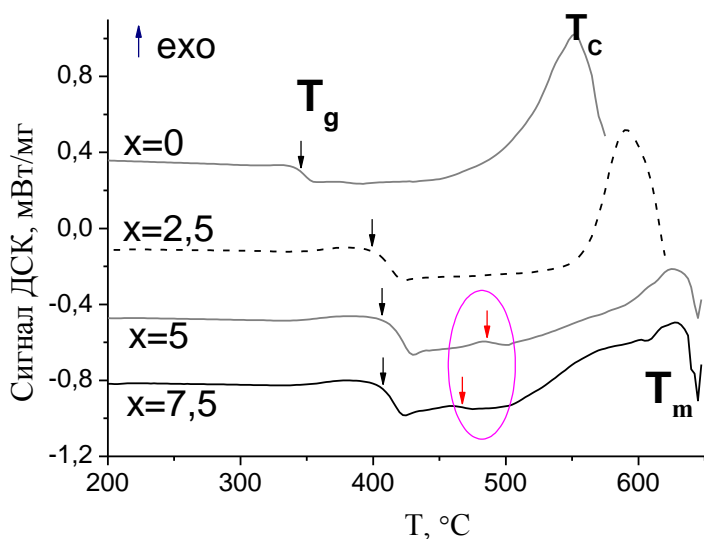


Рисунок 4.

ДСК-кривые стекла состава $50\text{Li}_2\text{O}-x\text{SiO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

отличаются интенсивностью полос поглощения. Сильные отличия наблюдаются в областях, где идентифицируются колебания кремния с тремя мостиковыми атомами кислорода и фосфора с одним мостиковым атомом кислорода. Вероятно, при охлаждении расплава система проходит через состояние несмешивающихся жидкостей. Фазовое разделение (ликвация) исследуемых стекол возникает из-за разницы напряженности поля ионов P^{5+} и Si^{4+} .

Концентрационные зависимости электропроводности и энергии активации проводимости для силикофосфатных композиционных электролитов при $25\text{ }^\circ\text{C}$ приведены на рисунке 5. Установлено, что при $x \leq 5$ происходит рост проводимости и снижение энергии активации; состав с $x=5$ превосходит по электропроводности исходное стекло в 11 раз. Было предположено, что улучшение транспортных свойств композитов достигается за счет увеличения концентрации ионов лития в фосфатно-обогащенной стеклофазе. Первоначальное увеличение проводимости достигается

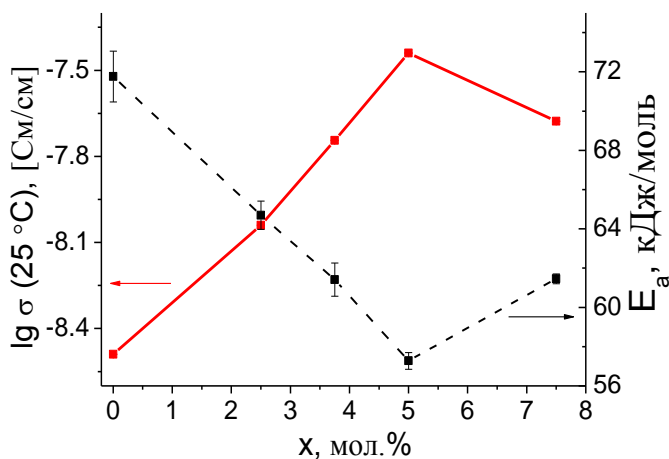


Рисунок 5.

Концентрационные зависимости электропроводности при $25\text{ }^\circ\text{C}$ и энергии активации проводимости аморфных электролитов системы $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{SiO}_2$.

благодаря фосфатно-обогащенному стеклу с высокой концентрацией ионов лития, а дальнейший перенос ионов лития осложняет силикатно-обогащенное стекло, доля которого увеличивается с ростом содержания оксида кремния.

Структура всех составов изучена с помощью спектроскопических методов, таких как ИК и КР-спектроскопия. Полученные спектры сопоставлены с большим количеством литературных данных по силикатным и фосфатным стеклообразным и кристаллическим соединениям. Полосы на ИК-спектрах и КР-спектрах базового стекла LiPO_3 , характеризующие колебания метафосфатных групп, хорошо согласуются с литературными данными. Спектры КР (Рисунок 6), в отличие от ИК-спектров, позволяют точно установить характеристические колебания немостиковых атомов кислорода в различных силикатных тетраэдрах в зависимости от положения пиков в области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Показано, что введение ионов Si^{4+} уменьшает среднюю длину фосфатных цепочек и приводит к образованию разветвленных фрагментов и сложных многозарядных анионов, в частности $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Из-за роста интенсивности полосы в области $1120\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ можно говорить о нахождении в структуре стекла высокополимеризованного кремния. Таким образом, ионы кремния способствуют «сшиванию» фосфатных цепочек, что объясняет увеличение температуры стеклования с ростом содержания SiO_2 . Данные структурные изменения подтверждают гипотезу о перераспределении ионов лития между стеклообразными фазами.

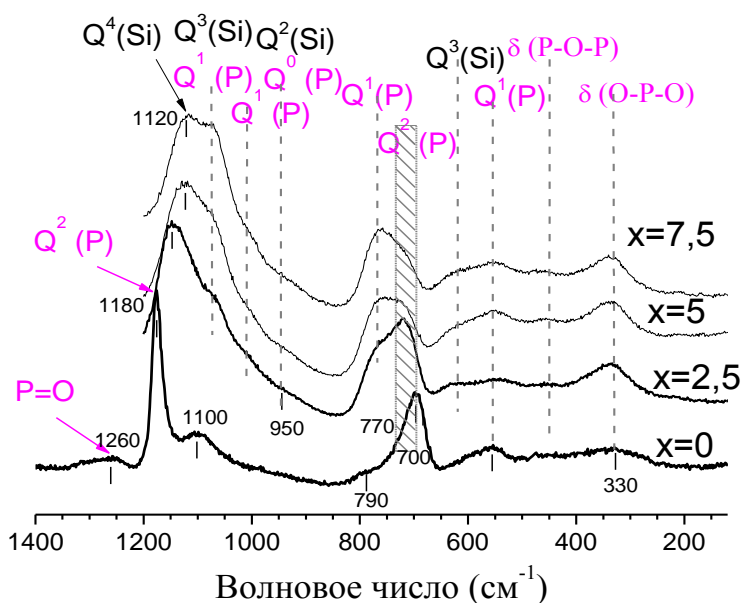


Рисунок 6. Спектры комбинационного рассеяния электролитов $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{SiO}_2$. Тетраэдрические группировки обозначены согласно Q^n -номенклатуре, где n – число мостиковых атомов кислорода. Символом δ обозначены деформационные колебания.

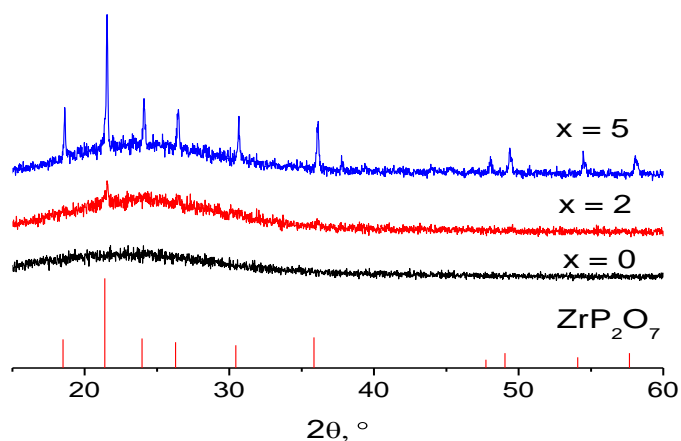


Рисунок 7. Рентгенограммы образцов, полученных закалкой расплава $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{ZrO}_2$, и штрих-рентгенограмма ZrP_2O_7 .

В этой же главе рассмотрена система $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{ZrO}_2$ при $0 \leq x \leq 7,5$, которая при закалке соответствующего расплава образует стеклокерамический материал, т.е. двухфазную систему стекло / кристалл. Согласно данным РФА, составы при $x=2-6$ состоят из кристаллической фазы ZrP_2O_7 и стеклофазы (**Рисунок 7**). Данные оптической микроскопии подтверждают наличие кристаллических включений в матрице образца. Кристаллы имеют узкую дисперсность и достаточно равномерно распределены в объеме образца, **рисунок 8**.

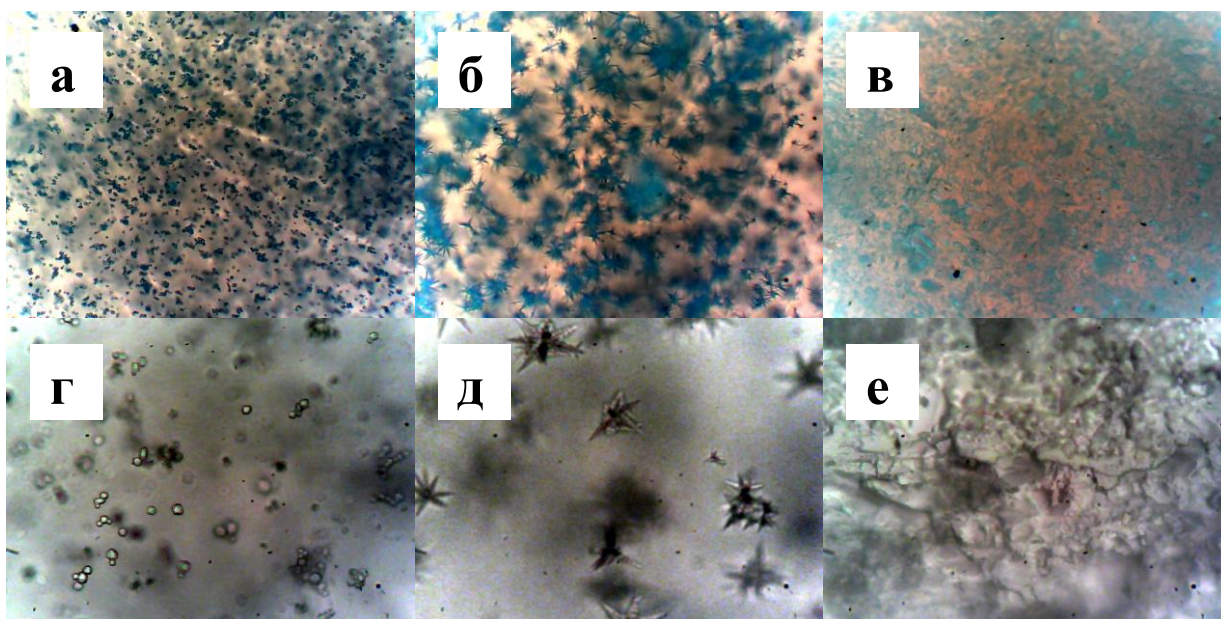


Рисунок 8. Оптические микрофотографии полученной стеклокерамики $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{ZrO}_2$, $x = 2$ (а, г), 4(б, д), 5(в, е). Верхний ряд фотографий (а-в) получен в сочетании отраженного и проходящего освещения с увеличением $10\times$ (действительный размер изображения $\sim 0,92 \times 0,68$ мм). Нижний ряд (г-е) – в проходящем свете с увеличением $40\times$ ($\sim 0,23 \times 0,17$ мм).

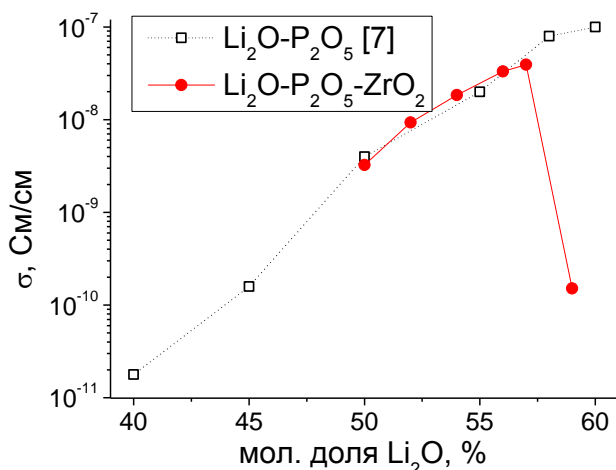


Рисунок 9. Сопоставление электропроводности при 25 °С стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и полученной стеклокерамики системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ с рассчитанной по формуле (2) концентрацией оксида лития в стеклофазе.

препятствовать прохождению тока через материал, поэтому на зависимостях проводимости таких систем от количества добавки всегда будет наблюдаться максимум.

Глава 5 посвящена гетерогенному допированию стеклообразного LiPO_3 , то есть композиционным материалам с кристаллическими наполнителями: SiO_2 , ZrO_2 и $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. В главе рассматривается влияние природы вводимого оксида-изолятора на знак композиционного эффекта, поэтому выбор инертных добавок обусловлен разными кислотно-основными свойствами вводимых оксидов. Кроме того, исследовано влияние стекла на транспортные свойства высокопроводящего керамического электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Показано, что оптимальным способом получения композитов $\text{LiPO}_3/\text{SiO}_2$ является горячее прессование при температурах близких к температуре плавления LiPO_3 (~600 °С) и высоких скоростях нагрева и охлаждения образцов, которые предварительно уплотнены статическим и гидростатическим прессованием. По аналогичной методике были синтезированы и композиты системы $\text{LiPO}_3/\text{ZrO}_2$. Плотность композитов после всех стадий приготовления варьировалась в пределах 75–90 % от теоретической в зависимости от количества вводимой добавки.

Транспортные свойства композитов изучены с помощью импедансной спектроскопии и ЯМР. Установлено, что в системе $\text{LiPO}_3/\text{SiO}_2$ дисперсная добавка приводит к некоторому увеличению электропроводности при $x=5$ об.% (**Рисунок 10**). Значения энергии активации проводимости близки для всех образцов в пределах погрешности и составляют ~70 кДж/моль. Наблюдаемое увеличение электропроводности в системе $\text{LiPO}_3/\text{SiO}_2$ объясняется за счет композиционного

эффекта [8, 9]. В данной системе он выражен слабо (увеличение электропроводности происходит в 3 раза), поскольку реализации данного эффекта в заметном виде препятствует, по всей видимости, высокая пористость образцов. Для описания концентрационной зависимости проводимости при наличии композиционного эффекта требуются соответствующие модельные уравнения, включающие параметры, связанные с увеличением проводимости вблизи границы раздела фаз. Для систем, содержащих значительную пористость, ранее предложено соответствующее уравнение, описывающее электропроводность композита [8]. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что удельная электропроводность приповерхностного слоя почти в 8,5 раз превышает проводимость индивидуального стекла LiPO_3 при $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Качественным подтверждением наличия композиционного эффекта служат данные, полученные методом ЯМР. Для исследования подвижности ионов лития были зарегистрированы спектры ЯМР на изотопах ^6Li и ^7Li при 25 и $100\text{ }^\circ\text{C}$ для исходного стекла и композитов. С ростом температуры происходит сужение сигнала ЯМР, что свидетельствует об увеличении подвижности ионов Li^+ и улучшении транспортных характеристик композиционных систем по сравнению с исходным стеклом. Таким образом, результаты, полученные методом ЯМР, коррелируют с данными по проводимости. Спектры ЯМР были разложены на составляющие Лоренца и Гаусса (Рисунок 11). Лоренциан отвечает за подвижные катионы, а Гауссова линия – за катионы в жёстком окружении (жестко связанные катионы). Показано, что доля подвижных ионов выше в случае композита с 10 об.% SiO_2 (Таблица 1).

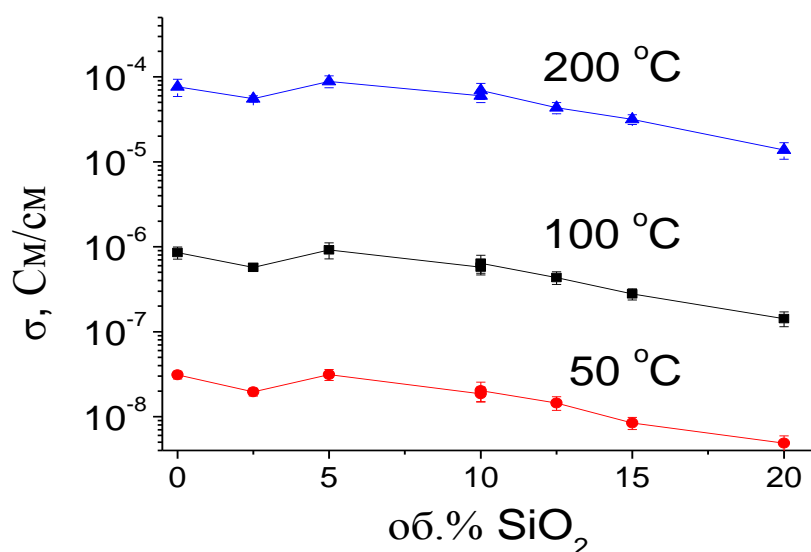


Рисунок 10.
Концентрационная зависимость электропроводности композитов $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$ при температурах 50 , 100 и $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Вклад Лоренциана (W_L) в сигнал ${}^6\text{Li}$ – ЯМР для чистого стекла и композитов при температурах 25 и 100 °С и величины химических сдвигов линий Лоренца (δ_L) и Гаусса (δ_G).

Состав	25 °С			100 °С		
	δ_G , ppm	δ_L , ppm	W_L , %	δ_G , ppm	δ_L , ppm	W_L , %
LiPO_3	-22,3	-35,3	23 ± 2	-18,0	-31,1	57 ± 5
$\text{LiPO}_3 / 10 \% \text{SiO}_2$	-22,7	-33,6	34 ± 3	-16,8	-33,8	65 ± 6

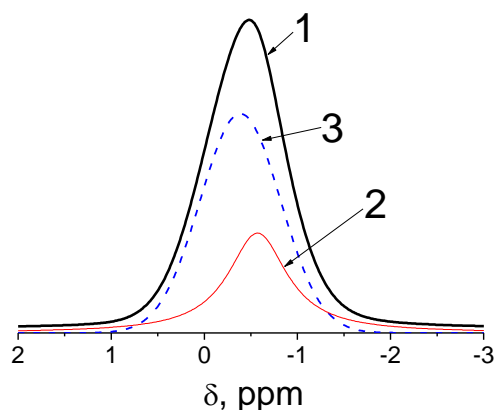


Рисунок 11.

Спектр ЯМР (1) композита $\text{LiPO}_3 / 10 \% \text{SiO}_2$, снятый на изотопе ${}^6\text{Li}$ при 25 °С, и его разложение на вклады от подвижных (2) и малоподвижных (3) ионов Li^+ .

Литий-ионная проводимость композиционных электролитов $\text{LiPO}_3/\text{ZrO}_2$ закономерно уменьшается с ростом содержания ZrO_2 от 0 до 12,5 об.%, что свидетельствует об отрицательном композиционном эффекте в данной системе. Таким образом, показано влияние природы наполнителя на знак композиционного эффекта. Предположено, что увеличение электроотрицательности (ЭО) элемента в оксиде повышает транспортные характеристики аморфной фазы. В ряду магний (ЭО = 1,31), цирконий (ЭО = 1,4) и кремний (ЭО = 1,9) положительный композиционный эффект даёт только оксид кремния (ЭО дана по Полингу, система с MgO исследована в [10]). При рассмотрении энергетических характеристик оксидов (величин энтальпий образования, приведённых на количество связей) можно заметить, что для оксидов с высокой энергией связи (-601 и -542 кДж/моль для MgO и ZrO_2 , соответственно) наблюдается отрицательный композиционный эффект, а с низкой (-455 кДж/моль для SiO_2) – положительный.

Также в данной главе рассматриваются композиты с кристаллическим $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. В отличие от композиционных систем с простыми оксидами в качестве наполнителей, в системах с цирконатом лантана-лития основной перенос ионов лития идёт по керамической фазе. В ряде работ [11, 12] показано, что добавка проводящих

стекло улучшает транспортные свойства твердых керамических электролитов за счет увеличения плотности и снижения межзеренного сопротивления.

Композиционные электролиты LLZ/LiPO₃ (0 ≤ x ≤ 7 масс.%) получены из предварительно синтезированного Li₇La₃Zr₂O₁₂ тетрагональной модификации. Порошок LLZ получен по золь-гель методу. Согласно результатам РФА, в образцах при 0 ≤ x ≤ 4 отсутствуют продукты кристаллизации стекла LiPO₃. Введение стекла LiPO₃ повышает относительную плотность керамики с 52 до 81 % при увеличении x от 0 до 7 масс.%, соответственно. Установлено, что составы, модифицированные LiPO₃, имеют лучшую электропроводность при 25 °С по сравнению с исходным керамическим электролитом Li₇La₃Zr₂O₁₂ (рисунок 12). Рост проводимости связан с увеличением плотности образцов благодаря заполнению пор размягченным стеклом. Энергия активации проводимости уменьшается при x от 0 до 5. У образцов состава x=7 вводимое стекло частично или полностью кристаллизуется (согласно данным РФА) и оказывает негативное влияние на электропроводность системы.

Эффект заполнения межзеренного пространства проводящим стеклом также был использован для решения важной задачи: снижения сопротивления на границе твердый катод / твердый электролит, поскольку известно, что сопротивление на границах раздела двух твердых тел из-за точечного контакта, как правило, существенно выше, чем на границе твердого и жидкого. В настоящей главе показан пример реализации плотного контакта между твердым электролитом LLZ и твердым катодным материалом - кобальтитом лития. Для этого была собрана и исследована симметричная электрохимическая ячейка Pt|Li_{0,9}CoO₂|(Li₇La₃Zr₂O₁₂+стекло LiPO₃)|Li_{0,9}CoO₂|Pt, имитирующая работу катодного полуэлемента твердотельного

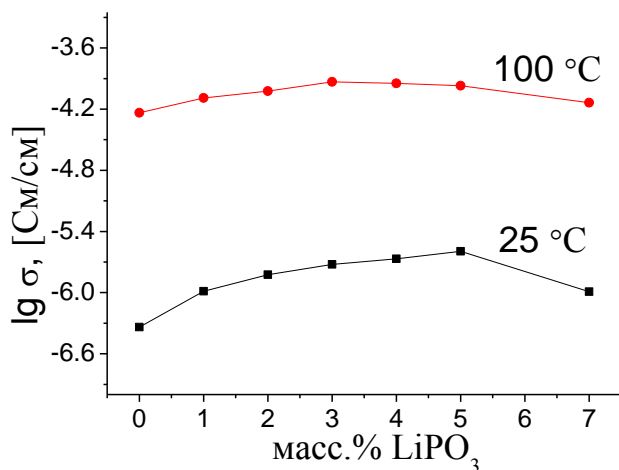


Рисунок 12. Изотермы проводимости тетрагонального Li₇La₃Zr₂O₁₂ и композитов Li₇La₃Zr₂O₁₂ / LiPO₃ при 25 и 100 °С.

источника тока. При низких плотностях тока энергоэффективность такой электрохимической ячейки может приближаться к 100%. Возможность улучшения работы границы раздела фаз, в совокупности с повышенной безопасностью полностью твердофазных источников тока, делает подобные системы интересными в практическом применении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе опробованы и сопоставлены различные способы гетерогенного и гомогенного допирования, приводящие к увеличению проводимости стеклообразного LiPO_3 . Установлено, что в большинстве случаев причиной роста проводимости является увеличение концентрации носителей заряда. В случае образования двухфазных систем это увеличение достигается за счет перехода лития из одной фазы в другую. В гомогенных системах увеличение концентрации происходит за счет уменьшения мольного объема. Для улучшения транспортных свойств стеклообразных систем рекомендуется проводить их гомогенное допирование, приводящее к уменьшению мольного объема, либо выводить стеклообразователь в виде какой-либо кристаллической фазы, тем самым, увеличивая концентрацию оксида-модификатора, обеспечивающего ионную проводимость. В качестве перспективы дальнейших исследований можно предложить одновременное осуществление указанных способов повышения проводимости, если такое возможно.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены композиты на основе стекла LiPO_3 с кристаллическими добавками SiO_2 и ZrO_2 . Установлено, что в композитах $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$ происходит рост электропроводности с $3 \cdot 10^{-9}$ См/см до $9 \cdot 10^{-9}$ См/см (при 25 °С) при увеличении концентрации SiO_2 до 5 об.%. В композитах с добавкой ZrO_2 роста электропроводности не наблюдается. На основании полученных данных предположено, что положительный композиционный эффект наблюдается в случае высокой (~1,9 по Полингу) электроотрицательности элемента дисперсной добавки.
2. Впервые получены стекла $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{SiO}_2$ при $0 \leq x \leq 7,5$ и установлена их область гомогенности: стекла при $0 \leq x \leq 2,5$ являются однофазными, а при $5 \leq x \leq 10$ – двухфазными. Максимальная величина электропроводности при 25 °С

составляет $3,6 \cdot 10^{-8}$ См/см при $x=5$ (превышает в 11 раз проводимость исходного состава). Рост проводимости происходит благодаря перераспределению лития между фосфатно- и силикатно-обогащенной стеклофазами.

3. Получена стеклокерамика состава $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{ZrO}_2$ при варьировании x от 0 до 7,5 мол.%. Показано, что рост электропроводности стеклокерамики относительно исходного стекла обусловлен обогащением стеклофазы ионами лития. Состав при $x=6$ обладает наибольшей проводимостью: $4 \cdot 10^{-8}$ См/см при 25 °С и $2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 250 °С.
4. Синтезированы стеклообразные электролиты $50\text{Li}_2\text{O}-x\text{Al}_2\text{O}_3-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 10$), при этом стекла с $x > 5$ получены впервые. Структурные исследования показали, что роль ионов Al^{3+} в сетке стекла зависит от их количества: выше 6,25 мол.% Al_2O_3 4-координированные ионы алюминия начинают преобладать над 6-координированными. Это изменение резко сказывается на физико-химических свойствах: плотности, электропроводности. Максимум электропроводности соответствует 6,25 мол.% Al_2O_3 ($5,2 \cdot 10^{-8}$ См/см при 25 °С).
5. Впервые получены электролиты $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} / \text{LiPO}_3$ ($0 < x \leq 7$ масс.%). Показано, что введение стеклообразной связки LiPO_3 способствует повышению относительной плотности образцов и, как следствие, росту электропроводности. Достигнуто увеличение относительной плотности с 52 до 81 % и проводимости с $4,6 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$ См/см при 25 °С.
6. На примере $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и LiCoO_2 показано, что стеклообразный LiPO_3 способен выступать в роли связующего для обеспечения плотного контакта между различными керамическими материалами.

Список цитируемой литературы:

- [1] Minami, T. Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries / T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 2715–2720.
- [2] Money, B.K. Phase dependent heterogeneous dynamics of Li^+ ion in LiPO_3 based systems / B.K. Money, K. Hariharan // Integrated Ferroelectrics. – 2010. – V. 120. – P. 75–89.
- [3] Yu, X.H. A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride / X.H. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – N. 2. – P. 524–532.

- [4] Souquet, J.L. Thin film lithium batteries / J.L. Souquet, M. Duclot // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 148. – P. 375–379.
- [5] Brow, R.K. Nature of alumina in phosphate glass: I, Properties of sodium aluminophosphate glass / R.K. Brow // *J. Am. Cer. Soc.* – 1993. – V. 76. – P. 913–918.
- [6] Brow, R.K. Nature of alumina in phosphate glass: II, Structure of sodium aluminophosphate glass / R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner // *J. Am. Cer. Soc.* – 1993. – V. 76. – P. 919–928.
- [7] Sokolov, I.A. Investigation of the mechanism of charge carrier migration in glasses of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{LiF}-\text{LiPO}_3$ systems / I.A. Sokolov, A.A. Ilin, N.A. Valova, N.Y. Ustinov, Y.P. Tarlakov, A.A. Pronkin. // *Glass Phys. Chem.* – 2003. – V. 29. – P. 300–304.
- [8] Knauth, P. Ionic conductor composites: theory and materials / P. Knauth // *J. Electroceramics*. – 2000. – V. 5. – P. 111–125.
- [9] Knauth, P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview / P. Knauth // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – P. 911–916.
- [10] Andreev, O.L. «Anticomposite effect» in the system glassy LiPO_3 /crystalline MgO / O.L. Andreev, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, N.A. Zhuravlyov, T.A. Denisova // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 220. P. 12–17.
- [11] Takada, K. Lithium ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / K. Takada, M. Tansho, I. Yanase, T. Inada, A. Kajiyama // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 139. – P. 241–247.
- [12] Tadanaga, K. Low temperature synthesis of highly ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}-\text{Li}_3\text{BO}_3$ composites / K. Tadanaga, R. Takano, T. Ichinose, S. Mori, A. Hayashi, M. Tatsumisago // *Electrochem. Com.* – 2013. – V. 33. – P. 51–54.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Raskovalov, A.A. The transport properties of the composition glassy LiPO_3 /crystalline SiO_2 system / A.A. Raskovalov, S.V. Pershina, O.G. Reznitskikh, T.A. Denisova, R.D. Nevmyvako // *Ionics*. – 2015. – V. 21. – P. 695–704.

2. Pershina, S.V. Extremal Li-ion conductivity behavior in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glass system / S.V. Pershina, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T.V. Yaroslavtseva, O.G. Reznitskikh, Ya.V. Baklanova, E.D. Pletneva // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2015. – V. 430. – P. 64–72.

3. Першина, С.В. Обогащение фосфатного стекла по литию за счет кристаллизации ZrP_2O_7 из расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ / С.В. Першина, А.А. Расковалов, Б.Д. Антонов, О.Г. Резницких, Т.В. Ярославцева // *Журнал Расплавы*. – 2015. – Вып. 6. – С. 77–85.

4. Першина, С.В. Получение и свойства композитов $\text{LiPO}_3 - \text{SiO}_2$ / С.В. Першина, А.А. Расковалов, Н.Н. Баталов // Сб. тезисов докладов на II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». 19-24 мая 2013. Черноголовка. – С.221.

5. Першина, С.В. Способы получения композиционных твердых электролитов со стеклообразным компонентом / С.В. Першина, А.А. Расковалов // Молодёжная школа «Химия XXI века». 15-18 мая 2013. Екатеринбург. – С. 22–23.

6. Першина, С.В. Описание транспортных свойств композитов в системе $\text{LiPO}_3 / \text{SiO}_2$ с помощью модельных уравнений / С.В. Першина, А.А. Расковалов, Н.Н. Баталов // Материалы докладов XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. 16-20 сентября 2013. Екатеринбург. – С. 170–172.

7. Першина, С.В. Изменение проводимости аморфного электролита путем создания границы раздела фаз / С.В. Першина, А.А. Расковалов // Молодёжная школа «Химия XXI века». 21-24 мая 2014. Екатеринбург. – С. 30–31.

8. Першина, С.В. Влияние введения дополнительного стеклообразователя SiO_2 на транспортные свойства стекла LiPO_3 / С.В. Першина, Н.С. Саева, А.А. Расковалов, С.Г. Власова, Н.Н. Баталов // XV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных им. Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». 26-29 мая 2014. Томск. – С. 80–82.

9. Першина, С.В. Синтез и аттестация композитов стеклообразный LiPO_3 /кристаллический ZrO_2 / С.В. Першина, А.А. Расковалов, Б.Д. Антонов, Т.А. Денисова // 9-й семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». 30 июня-3 июля 2014. Новосибирск, ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН. – С. 162.

10. Першина, С.В. Алюмофосфатные стекла: синтез и транспортные свойства / С.В. Першина, А.А. Расковалов, Б.Д. Антонов // XIII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». 16-19 сентября 2014. Республика Казахстан, г. Алматы, КАНУ им. аль-Фараби. – С. 161–164.

11. Першина, С.В. Исследование особенностей алюмофосфатных стекол / С.В. Першина // XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». 10-12 декабря 2014г. Санкт-Петербург. – С. 202–204.