

На правах рукописи



Саева Наиль Саевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2018

Работа выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), Екатеринбург.

Научный руководитель: **Расковалов Антон Александрович**
кандидат химических наук, старший научный сотрудник. ИВТЭ УрО РАН

Официальные оппоненты: **Патракеев Михаил Валентинович**,
доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Института химии твёрдого тела Уральского отделения РАН,

Тюрнина Наталья Геральдовна,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН.

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск.

Защита состоится «20» февраля 2019 года в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620090, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, учёному секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН:
http://www.ihte.uran.ru/?page_id=10705

Автореферат разослан «___» декабря 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н. П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное стремительное развитие электронных устройств различного назначения требует внедрения разнообразных функциональных материалов. Поиск, разработка и совершенствование таких материалов, обладающих заданным комплексом свойств – наиболее актуальная задача современного материаловедения. Особое место среди неорганических функциональных материалов занимают стекла и ситаллы (стеклокерамики), обладающие рядом уникальных свойств. Прежде всего, следует отметить изотропность стекол и их способность находиться в вязкотекучем состоянии. Стеклообразные материалы по своей высокой технологичности сопоставимы с полимерами: им можно придать почти любую форму и геометрические размеры. Наконец, состав стекол можно варьировать в широком диапазоне концентраций компонентов. Это позволяет придавать стеклу нужные свойства без существенных потерь его остальных преимуществ, что крайне привлекательно при разработке новых функциональных материалов. Так, различные электропроводящие стекла нашли широкое применение в качестве материалов для газовых сенсоров, солнечных батарей, электрохромных покрытий, компонентов микроэлектроники, химических источников тока и многого другого [1–3]. Стеклообразные материалы, обладающие ионной проводимостью, могут использоваться в качестве электролитов, а при наличии смешанной или электронной проводимости – в качестве электродных материалов в электрохимических устройствах.

При применении стёкол в качестве электролитных материалов несомненное их преимущество заключается в отсутствии пористости, что препятствует дендритообразованию при контакте с металлическими анодами. Достоинством стёкол как материала электродов является возможность создания плотного контакта между фазовыми поверхностями за счёт способности стёкол переходить в вязкотекучее состояние. Кроме того, свойства стёкол могут быть модифицированы путём направленной кристаллизации, позволяющей получить наноразмерные зёрна кристаллической фазы в матрице стекла.

Цель работы: установление закономерностей изменения физико-химических свойств литий-боратных стёкол и композитов на их основе, обладающих различными типами проводимости, в зависимости от состава.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Определены границы области стеклообразования в системах $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ и $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$;
2. Установлены закономерности изменения строения сетки стекла в зависимости от концентрации оксида-модификатора (Li_2O , V_2O_5);
3. Исследованы физико-химические свойства полученных стёкол и установлена их взаимосвязь со структурой;
4. Продемонстрирована возможность практического применения стёкол с высокой электропроводностью на примере создания электрохимической ячейки $30,0\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5 | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} | \text{GaAg}$.

Научная новизна диссертации:

1. Впервые изучены и описаны свойства стеклообразной системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ с $x > 50$ (мол. %). В исследованной области составов наблюдается излом физико-химических свойств на их зависимостях от концентрации оксида лития, который был обнаружен и объяснён впервые.
2. Впервые показана возможность использования стекла состава $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ в качестве спекающей добавки для твёрдого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.
3. Впервые изучена стеклообразная система $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ с $x > 30$ (мол. %) и обнаружено, что доля четырёхвалентного ванадия в ней нелинейно растёт с увеличением x .

Теоретическая значимость работы.

Установлены закономерности изменения зависимости состав–свойство при замещении стеклообразующих оксидов на оксид-модификатор (Li_2O) и промежуточный оксид (V_2O_5) в стёклах на основе литий-боратных систем. Выявлена взаимосвязь природы оксида-допанта, замещающего бор в составе стекла, и структуры образующегося стекла. Так, замещение оксида бора

типичным основным оксидом (оксидом лития) приводит к существенной перестройке сетки стекла (борной аномалии) и резким изменениям физико-химических свойств. Замещение в боратных стёклах части оксида бора на кислотный оксид ванадия (V) не вызывает каких-либо существенных структурных изменений, большинство физико-химических свойств меняется линейно с концентрацией V_2O_5 , что свидетельствует о стеклообразующей роли оксида ванадия.

Практическая значимость работы.

1. Получены стеклообразные электролиты в системе $xLi_2O-(100-x)(75B_2O_3 \cdot 25SiO_2)$ с максимальной концентрацией оксида лития, обладающие проводимостью на уровне лучших оксидных Li^+ проводящих стёкол (до $3,6 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре), что позволяет использовать данные материалы в качестве электролитов в электрохимических устройствах.

2. Показано, что обогащённое литием стекло состава $65Li_2O \cdot 27B_2O_3 \cdot 8SiO_2$ может служить эффективной спекающей добавкой для керамических твёрдых электролитов с литий-ионной проводимостью. Введение в керамику $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 3 мас. % стекла позволило улучшить контакт между зёрнами материала, что привело к увеличению электропроводности материала на ~ 2 порядка величины.

3. В системе $30Li_2O-(70-x)V_2O_3-xV_2O_5$ с $x > 30$ получены стеклообразные материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью, обладающие одним из наиболее высоких значений электропроводности среди оксидных стёкол.

4. Показана возможность использования стекла как материала положительного электрода на примере твердофазной литий-ионной ячейки $30,0Li_2O \cdot 22,5B_2O_3 \cdot 47,5V_2O_5 | Li_7La_3Zr_2O_{12} | GaAg$.

Методология и методы исследования. Стеклообразные электролитные и электродные материалы были получены традиционным методом закаливания расплава. Керамический материал $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ был синтезирован золь-гель методом, композиционные материалы на его основе были получены механическим смешением с последующим спеканием. Метод атомно-

эмиссионной спектроскопии (АЭС) был применён для установления химического состава стёкол. Для аттестации полученных образцов (подтверждения аморфности структуры и определения фазового состава) применялся метод рентгенофазового анализа (РФА). Характеристические температуры стеклования и кристаллизации были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Плотность стёкол была определена методом газовой пикнометрии. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) была использована для исследования микроструктуры композитных материалов. Для изучения структурных особенностей полученных стёкол были применены методы инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) была использована для определения координационных чисел бора. С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было определено наличие катионов с неспаренными электронами. Измерения сопротивления были выполнены методами импедансной спектроскопии и импульсным гальваностатическим методом.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Наличие борной аномалии при концентрации оксида лития 62,5 мол. % в системе $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$, которая заключается в смене преобладающих структурных групп с боратных треугольников на тетраэдры и проявляется в виде скачков или изломов на зависимостях физико-химических свойств от концентрации оксида лития.

2. Оптимальные условия получения высокопроводящих композитов в системе тетрагональная модификация $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – стекло $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$.

3. Особенности изменения физико-химических свойств и структуры стёкол системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ в зависимости от состава. Обнаружено, что плотность и мольный объём линейно увеличиваются с ростом содержания оксида ванадия, а электропроводность системы изменяется нелинейно.

Оценка достоверности результатов исследования. Результаты были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: дифрактометре D-

MAX-2200V (Rigaku, Япония), спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), калориметре DSK 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия), гелиевом пикнометре AccuPyc II 13408 (Micromeritics, США), Фурье ИК-спектрометре Tensor 27 (Bruker Optic GmbH, Германия), микроскопе-спектрометре U 1000 (Renishaw, Англия), спектрометре ЯМР широких линий DD2 NMR 400WB (Agilent Technologies, США), спектрометре CMS 8400 (ADANI, Беларусь), сканирующем электронном микроскопе JSM-5900LV (JEOL, Япония), модульной электрохимической станции AUTOLAB 320N (Metrohm, Нидерланды), потециостате-гальваностате-импедансометре Elins PX-5 (Elins, Россия).

Экспериментальные данные обработаны с помощью лицензионного программного обеспечения. Было проведено несколько серий измерений, чтобы подтвердить достоверность полученных результатов. Величины погрешностей приборов и измерения оценены и учтены при обработке результатов исследования. Интерпретация результатов исследования опирается на общепринятые теории строения стёкол, ионной и электронной проводимости в стеклообразных твердых телах.

Апробация работы. Результаты работы были доложены и обсуждены на конференциях и школах всероссийского и международного уровня, а именно Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015), VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плёт, 2015), III международной научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2015), Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения» (Суздаль, 2016), Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плёт, 2016 и 2017), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии

(Екатеринбург, 2016) и 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (Minsk, Belarus, 2018).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, и тезисах докладов 11 всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, синтез стеклообразных и композиционных материалов, подготовка и проведение экспериментов по изучению их транспортных свойств, обработка и интерпретация данных по термическому поведению и особенностям строения исследованных материалов, обобщение полученных данных и формулировка основных выводов, а также апробация результатов исследований на конференциях различного уровня выполнены лично автором.

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН: рентгенофазовый анализ выполнен к.х.н., Антоновым Б. Д., электронная микроскопия – к.х.н. Малковым В. Б., термический анализ – к.х.н. Резницких О. Г., спектры комбинационного рассеяния получены к.т.н. Вовкотруб Э. Г. Исследования методом инфракрасной спектроскопии проведены к.х.н. Ярославцевой Т. В. Плотности стеклообразных материалов с помощью гелиевой пикнометрии определены к.х.н. Кадыровой Н.И. (ИХТТ УрО РАН), исследования методом ядерного магнитного резонанса проведены к.х.н. Баклановой Я. В. и Невмывако Р. Д. и обсуждены с д.х.н. Денисовой Т. А. (ИХТТ УрО РАН). Керамический твёрдый электролит $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и полуэлемент на его основе $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{V}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5 | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ были получены к.х.н. Ильиной Е. А. Циклирование модельной твердофазной ячейки было проведено к.х.н. Дружининым К. В. Обсуждение полученных результатов и подготовка научных публикаций проведены автором совместно с научным руководителем к.х.н. Расковаловым А. А.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), описания методик исследования (Глава 2), результатов исследований и их обсуждения (Главы 3–5), заключения, выводов и

списка цитируемой литературы (176 наименований). Материал изложен на 125 страницах машинописного текста и включает 45 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и теоретическая и практическая значимость полученных результатов и приведены сведения об апробации диссертационной работы.

В **первой главе** представлены литературные данные об особенностях строения стёкол, в частности боратных, приведён краткий обзор существующих теоретических подходов к описанию процессов ионного и электронного переноса в стеклообразных телах. Показано, что многообразие компонентов, которые могут быть использованы при получении стёкол, даёт возможность создавать для различных применений стекла, обладающие заданными свойствами.

Также в обзоре литературы приведены данные об оксидных стёклах, обладающих литий-ионной и электронной проводимостью. Согласно проведённому анализу литературы, интересными как с научной, так и с прикладной точки зрения являются боратные стёкла: они обладают более низкими по сравнению с силикатными и фосфатными стёклами температурами получения и плавления, что позволяет использовать их в качестве спекающих добавок для керамических материалов [4], а их физико-химические свойства исследованы в меньшей степени. Стёкла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [5] обладают одной из самых высоких величин ионной проводимости, однако ранее они были получены только с содержанием оксида лития, не превышающим 50 мол. %.

Среди описанных в мировой литературе стеклообразных и стеклокристаллических материалов, обладающих электронной и (или) смешанной проводимостью выделяются материалы на основе оксида ванадия, поскольку величины их проводимости достигают $10^{-5}-10^{-3}$ См/см [6] при комнатной температуре. Оксид ванадия, согласно современным теоретическим представлениям о строении стёкол, является промежуточным стеклообразующим

оксидом, то есть в зависимости от концентрации может, как разрывать сетку стекла, так и участвовать в её построении. Эта особенность позволяет варьировать содержание оксида ванадия в стёклах в очень широком диапазоне и, в частности, получать стёкла с высоким его содержанием, в которых можно ожидать появления высокой электропроводности. Анализ литературы показал, что было проведено детальное исследование ванадатных стёкол на основе оксида фосфора, и почти не уделялось внимания исследованию борванадатных материалов.

Во **второй** главе приведено описание методик синтеза и исследования полученных материалов. Стекла были получены методом закаливания расплава. Твёрдый электролит $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ был получен золь-гель методом. Композиты в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – стекло $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ получены твердофазным методом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов был проведён на дифрактометре D-MAX-2200V (Rigaku, Япония). Растровая электронная микроскопия (РЭМ) проведена с помощью сканирующего микроскопа JSM 5900LV (JEOL, Япония) в режиме вторичных электронов. Плотности стеклообразных материалов определены пикнометрическим методом на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340 (Micromeritics, США). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) в температурном интервале 35–600 °С в атмосфере аргона. Электрическое сопротивление исследуемых образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на переменном токе в двухэлектродной ячейке на модульной электрохимической станции AUTOLAB 320N (Metrohm, Нидерланды) в частотном диапазоне 2–10⁻⁶ МГц. Измерения методом прерывания тока проведены на потенциостате-гальваностате Р-5Х (Элинс, Россия). 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). Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) осуществлена при комнатной температуре в диапазоне 1200–100 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 (ИК) спектроскопия 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.

Третья глава посвящена исследованию физико-химических свойств и структурных особенностей стеклообразных материалов с униполярной литий-ионной проводимостью в системе $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ с $x = 50-67,5$ мол. %. Образцы являются аморфными вплоть до $x = 67,5$ мол. %. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что увеличение концентрации оксида лития приводит к немонотонному уменьшению температур стеклования и кристаллизации, на концентрационных зависимостях наблюдаются переломы при $x = 62,5$ мол. % (Рисунок 1а). Плотность стёкол данной системы изменяется также немонотонно, и проходит через излом при содержании оксида лития 62,5 мол. % (Рисунок 1б).

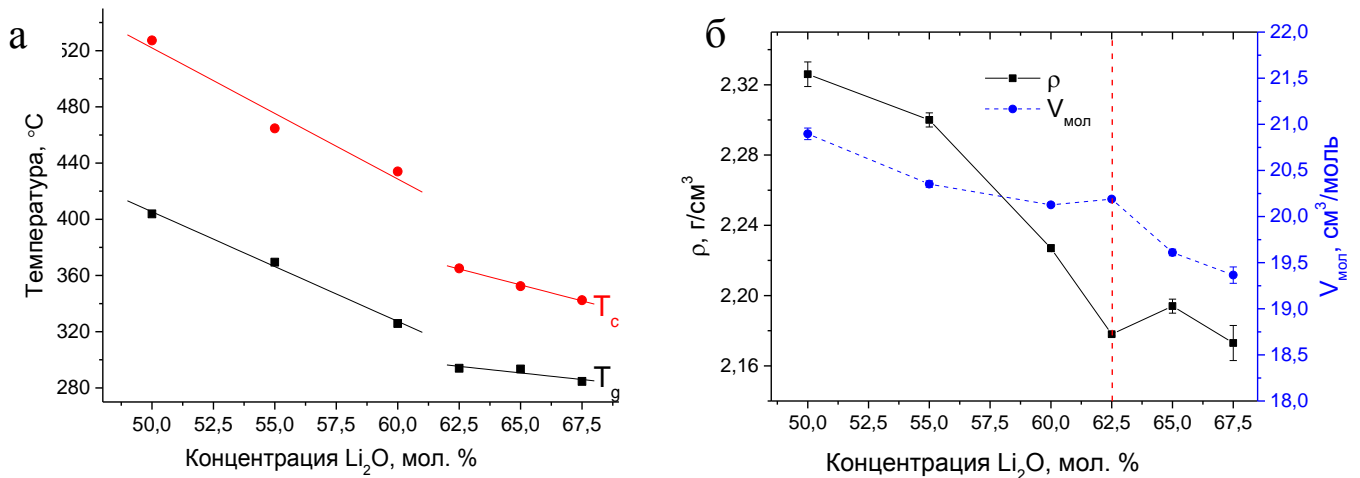


Рисунок 1 – Концентрационные зависимости характеристических температур (а), плотности и мольного объёма (б) стёкол системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$.

Удельная электропроводность стёкол системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ изменяется нелинейно в зависимости от концентрации оксида лития (Рисунок 2). Максимальное значение проводимости при комнатной температуре составляет $3,6 \cdot 10^{-6}$ См/см при концентрации оксида лития 65,0 мол. %.

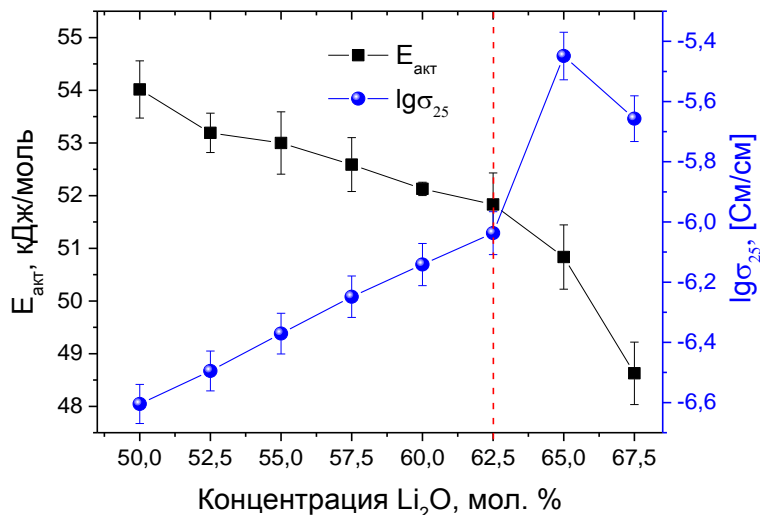


Рисунок 2 –
Концентрационные зависимости проводимости при комнатной температуре (σ_{25}) и энергии активации проводимости ($E_{акт}$) стёкол системы $xLi_2O-(100-x)(75B_2O_3 \cdot 25SiO_2)$.

Как было отмечено выше (Рисунки 1 и 2), в изученной системе наблюдается anomальное поведение концентрационных зависимостей физико-химических свойств. Поскольку все эти свойства стёкол (термические, плотность, электропроводность) крайне чувствительны к их строению, с целью выявления причин anomального изменения указанных свойств были проведены исследования ближайшего окружения методом инфракрасной спектроскопии (Рисунок 3).

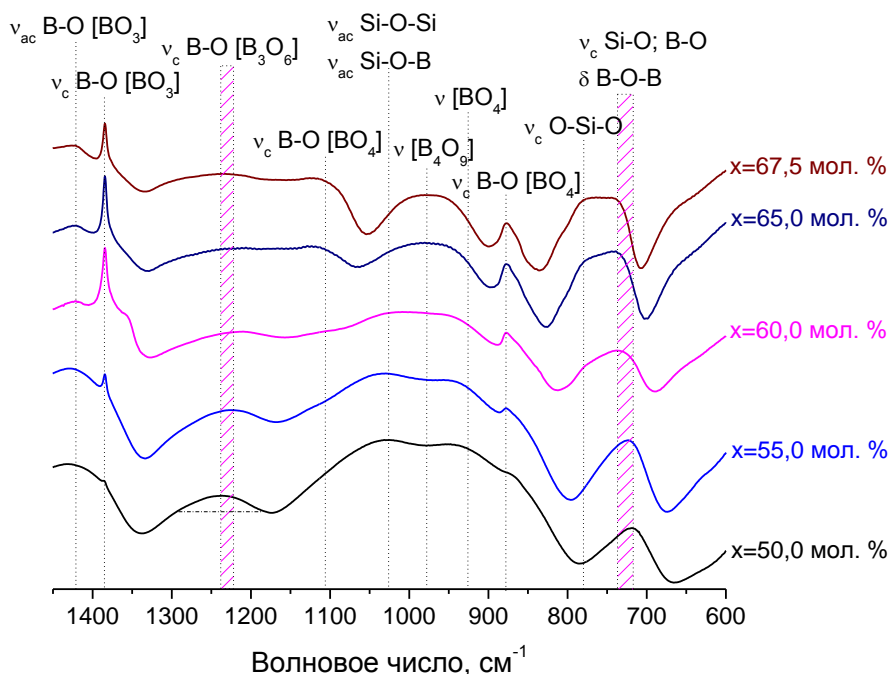


Рисунок 3 – ИК-спектры стёкол системы $xLi_2O-(100-x)(75B_2O_3 \cdot 25SiO_2)$. ν_c и ν_{ac} – симметричные и ассиметричные валентные колебания, δ – деформационные колебания.

Из представленных данных видно, что в рассматриваемой системе интенсивность пика при 1385 см^{-1} , соответствующего колебаниям групп $[BO_3]$,

уменьшается при концентрации оксида лития равной 65 мол. %, в то время как интенсивность пиков при 1006, 946 и 878 см^{-1} , соответствующих колебаниям структурных групп $[\text{BO}_4]$, увеличивается. Подобная смена основных сеткообразующих боратных структурных единиц с треугольных на тетраэдрические при увеличении концентрации оксида щелочного металла носит название борной аномалии [7]. Таким образом, можно заключить, что отмеченные выше перегибы и нелинейные изменения свойств являются следствием борной аномалии.

Глава четыре посвящена исследованию влияния добавки стекла состава $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ (обладающего наивысшей проводимостью среди исследованных в Главе 3) на свойства композитов на основе твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации. На примере композита состава $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - 1 \text{ мас } \% 65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ определены оптимальные условия синтеза, при которых материалы обладают наилучшей проводимостью (спекание в течение 1 ч при температуре 1150 °С). Исследовано влияние концентрации добавки стекла на свойства композитов системы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2)$ в ряду x от 0 до 10 мас. %. Согласно данным РФА, на рентгенограммах полученных композитов видны только пики, относящиеся к тетрагональной модификации $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. С помощью ДСК установлено, что стекло в составе композитов находится в аморфном или частично закристаллизованном состоянии, поскольку на кривых ДСК наблюдается характерный для температуры стеклования перегиб. Структура полученных композиционных материалов была дополнительно исследована методом КР-спектроскопии, поскольку чувствительность метода РФА может оказаться недостаточной для выявления структурных изменений в $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, вызванных введением стекла. Проведенные исследования показали, что введение стекла как спекающей добавки в диапазоне концентраций 1–10 мас. % не вызывает каких-либо изменений в спектрах КР, что говорит об отсутствии химического взаимодействия между керамическим материалом и стеклом. Также по мере увеличения количества вводимого стекла увеличивается и относительная

плотность композитов (на 22 % при введении 10 мас. % стекла). Как видно из Рисунка 4, проводимость системы меняется нелинейно.

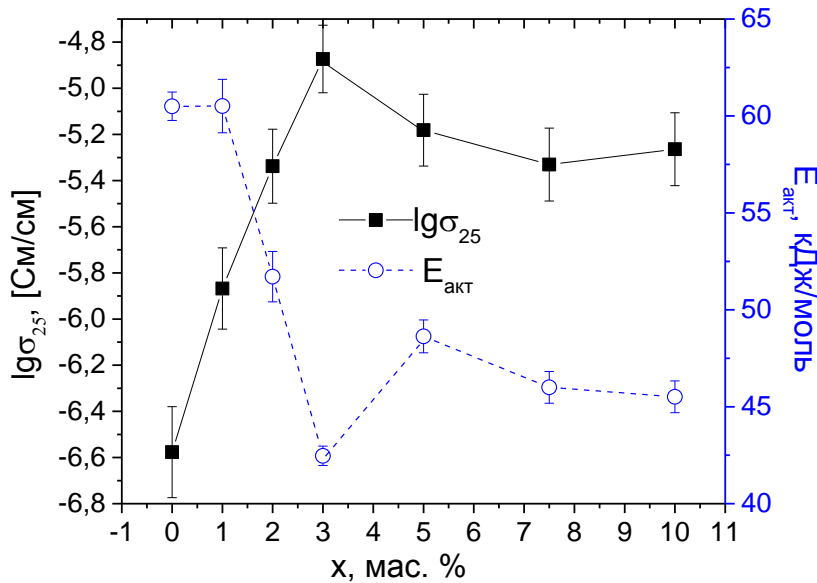


Рисунок 4 –
Концентрационные зависимости проводимости при комнатной температуре (σ_{25}) и энергии активации проводимости ($E_{акт}$) композитов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x(65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$.

В пятой главе рассматривается влияние концентрации оксида ванадия на свойства стёкол системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ где $x = 30,0-47,5$ мол. %. Установлено, что получение стеклообразных образцов традиционным методом закаливания расплава возможно только до концентрации оксида ванадия 47,5 мол. %, после превышения которой происходит расстекловывание. Температура стеклования образцов данной системы увеличивается по мере увеличения концентрации V_2O_5 , а температура кристаллизации остаётся почти неизменной, что приводит к снижению термической стабильности стёкол. Такое поведение может быть обусловлено ролью оксида ванадия в стекле: известно, что при высоких концентрациях он может выступать в качестве стеклообразователя, т.е. встраиваться в структуру стекла, не разрывая её, что приводит к увеличению температуры стеклования [8]. Неизменность температуры кристаллизации может быть результатом формирования одних и тех же кристаллических фаз в стёклах всех составов, что подтверждается данными РФА. Плотность и молярный объём стёкол изученной системы меняются линейно и симбатно.

Поскольку структура ванадиевых стёкол мало исследована, для лучшего понимания происходящих в ней изменений был применён ряд

спектроскопических методов. Согласно данным, полученным с помощью метода инфракрасной спектроскопии (Рисунок 5а), интенсивности полос, относящихся к колебаниям борных группировок, не изменяются, что говорит об отсутствии существенного увеличения их числа. При увеличении концентрации оксида ванадия наблюдается рост интенсивности полос при волновых числах 846 и 811 см^{-1} , соответствующих колебаниям связей V–O–V.

На спектрах комбинационного рассеяния (Рисунок 5б) наблюдаются полосы соответствующие как колебаниям связей бора, так и колебаниям связей ванадия. При волновом числе $\sim 990 \text{ см}^{-1}$ наблюдается пик, соответствующий колебаниям боратных групп BO_3 . С увеличением концентрации оксида ванадия интенсивность этого пика уменьшается, равно как и интенсивность пиков, соответствующих колебаниям BO_3 и BO_4 структурных групп, что говорит об уменьшении числа борных треугольников. Пики, соответствующие колебаниям связей V–O плохо различимы при низком содержании V_2O_5 , их интенсивность увеличивается с ростом его концентрации.

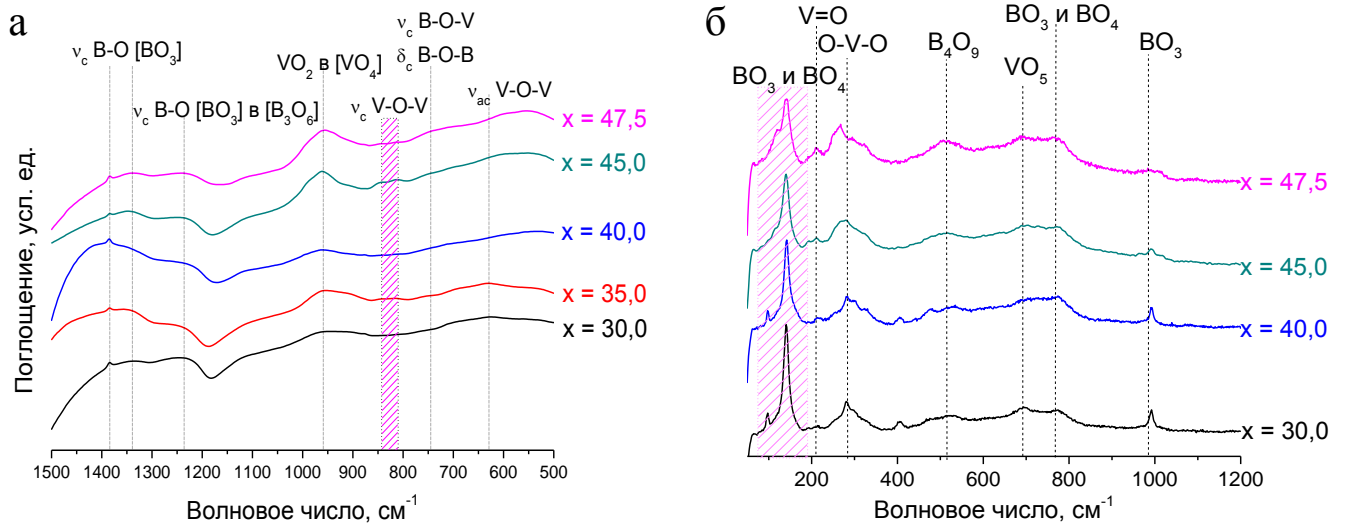


Рисунок 5 – ИК- (а) и КР-спектры (б) стёкол системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$

Уменьшение числа борных треугольников наблюдается также на спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР), Рисунок 6. Известно, что в присутствии оксида щелочного металла в борованадатном стекле оксиды бора и ванадия

имеют склонность к формированию схожих тетраэдрических структурных групп с чем, вероятно, и связано уменьшение доли групп BO_3 [9].

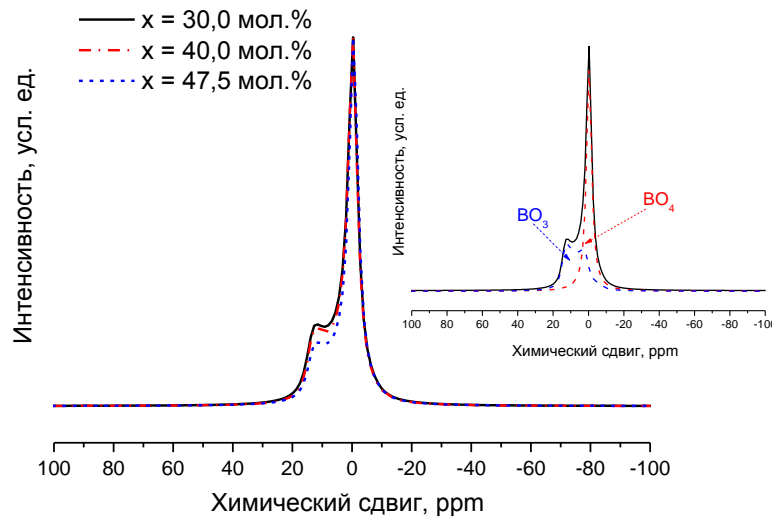


Рисунок 6 – ЯМР-спектры стёкол системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{V}_2\text{O}_5$, полученные на ядре ^{11}B

Так как исследованные стёкла обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, для определения её величины были использованы различные методы. Метод электрохимического импеданса позволяет измерить общую проводимость системы без разделения вкладов электронной и ионной составляющей. Постоянноточковый импульсный метод с блокирующими электродами был использован для определения электронной проводимости [10]. Согласно полученным результатам вклад электронной составляющей гораздо выше, чем ионной, следовательно, перенос заряда осуществляется в основном благодаря перескоку электронов между ионами $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. Стоит отметить, что для состава с содержанием $\text{V}_2\text{O}_5 > 45$ мол. % наблюдается резкий рост проводимости (Рисунок 7).

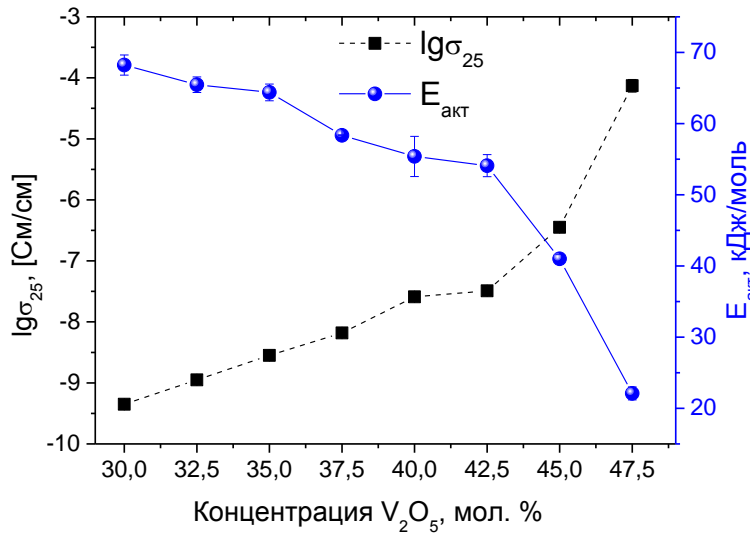


Рисунок 7 – Концентрационные зависимости проводимости при комнатной температуре (σ_{25}) и энергии активации проводимости ($E_{акт}$) стёкол системы $30Li_2O-(70-x)V_2O_3-xV_2O_5$.

Так как перенос заряда осуществляется в основном электронами, было предположено, что скачок проводимости связан с увеличением количества ионов V^{4+} в стекле данного состава. Для проверки этой гипотезы было проведено исследование методом электронного парамагнитного резонанса, позволяющим дать приблизительную количественную оценку содержания ионов с неспаренными электронами. На полученных спектрах наблюдается размытие сверхтонкой структуры с увеличением концентрации оксида ванадия (Рисунок 8а), что связано с ростом числа ионов с неспаренными электронами (V^{4+}) [11]. На Рисунке 8б приведена зависимость концентрации V^{4+} от общей концентрации оксида ванадия. Видно, что число ионов V^{4+} резко увеличивается с ростом общего содержания ванадия, что, по-видимому, приводит к скачку проводимости.

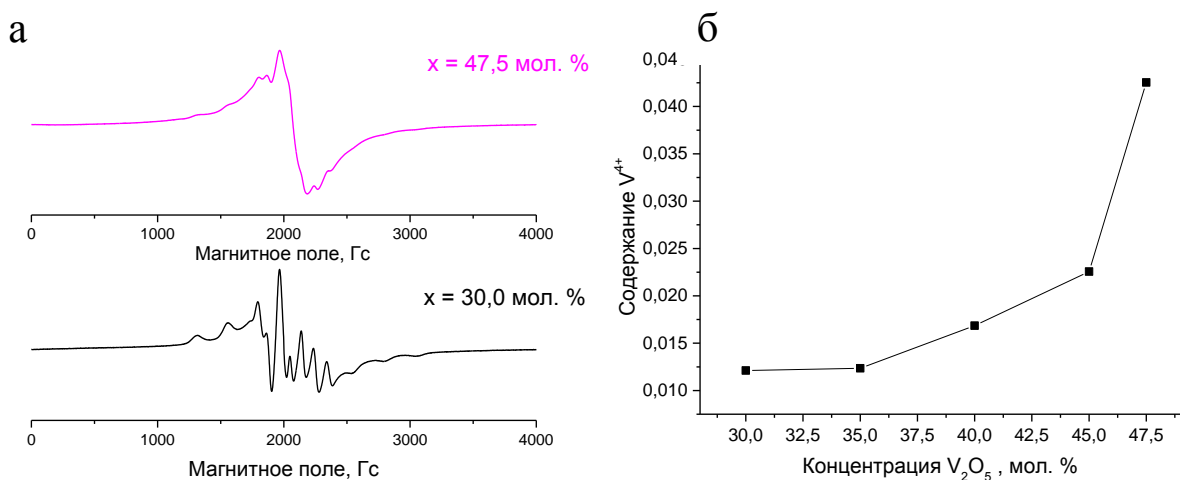


Рисунок 8 – ЭПР спектры стёкол системы $30Li_2O-(70-x)V_2O_3-xV_2O_5$ (а) и зависимость концентрации ионов V^{4+} от общей концентрации V_2O_5 (б).

Одним из главных преимуществ стёкол как электродных материалов является их способность находиться в вязко-текучем состоянии, что позволяет обеспечить плотный контакт на границе твёрдый электролит/электрод. В ходе данной работы нами было проведено испытание стекла состава $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5$ в качестве электродного материала в твердофазной электрохимической ячейке $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}|\text{GaAg}$. Сначала был подобран оптимальный режим нанесения стеклообразного материала на подложку твёрдого электролита: выдержка при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 с. Согласно данным рентгенофазового анализа, в данном случае образуются кристаллические фазы LiV_3O_8 и LiV_2O_5 , которые могут быть использованы в качестве катодных материалов в литий-ионных источниках тока [12]. При нанесении стекла по оптимальному режиму реализуется плотный контакт между стеклом и поверхностью подложки твёрдого электролита (Рисунок 9) и, в то же время, не наблюдается химического взаимодействия между материалами.

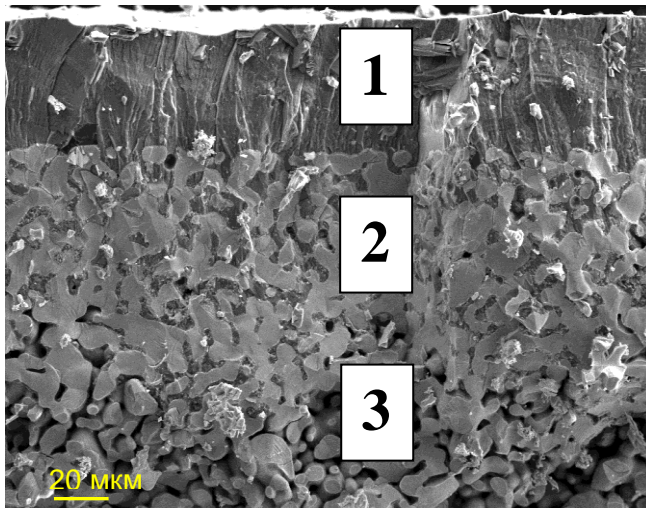


Рисунок 9 – Микрофотографии стекла состава $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5$ на подложке $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ).

1 – слой стекла на поверхности LLZ,
 2 – затёкшее в поры LLZ стекло,
 3 – $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Зарядно-разрядные кривые для ячейки $\text{LBV}|\text{LLZ}|\text{GaAg}$ снятые при $320\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на Рисунке 10. Начальный потенциал собранной ячейки составлял порядка $\sim 0,5\text{ В}$. Заряд был проведён до значения напряжения $1,5\text{ В}$. Между процессами заряда и разряда ячейку оставляли в бестоковом режиме в течение 1 ч для релаксации.

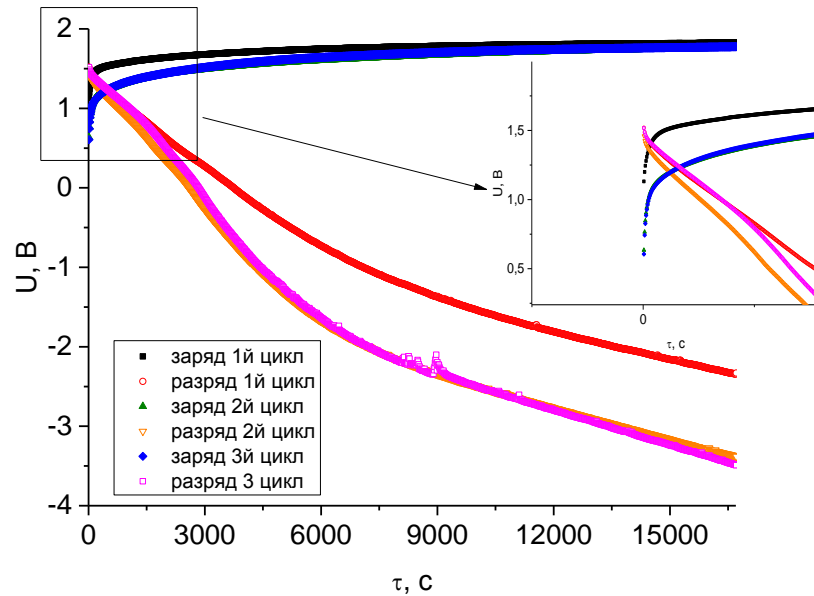


Рисунок 10 – Зарядно-разрядные кривые ячейки $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5 \mid \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \mid \text{GaAg}$ со стеклом LBV закристаллизованным на подложке LLZ при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,5 мин. Стекло LBV выступало в качестве рабочего электрода (+); токи составляли 1 мкА ($2,6\text{ мкА см}^{-2}$).

Согласно полученным результатам, стекло может быть использовано как для создания плотного контакта на твердофазной границе, так и в качестве самостоятельного положительного электродного материала в литий-ионных вторичных источниках тока.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены стеклообразные материалы в системе $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{SiO}_2)$ с $x > 50$ мол. %. и обнаружена борная аномалия при концентрации оксида лития 62,5 мол. %, проявляющаяся в виде скачков или изломов на зависимостях физико-химических свойств системы от концентрации оксида лития. Максимальное значение электропроводности достигается для состава с $x = 65,0$ мол. % и составляет $3,6 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре.

2. Впервые получены композитные материалы в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ тетрагональной модификации – стекло $x65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ ($x = 0-10$ мас. %). Увеличение содержания стекла приводит к увеличению относительной плотности

композитов (от 54 до 76 % от теоретической) во всём исследованном диапазоне концентраций. При этом улучшается контакт между зёрнами керамики и увеличивается электропроводность композитных материалов; её максимальное значение составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$ См/см при 25 °С для композита, содержащего 3 мас. % стекла.

3. Установлена область стеклообразования в системе $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ с $x > 30$ мол. %. Выявлено, что основными стеклообразующими единицами являются борные тетраэдры, концентрация которых возрастает по мере увеличения концентрации V_2O_5 . Электропроводность системы резко увеличивается при $x = 47,5$ мол. % и достигает величины $7,6 \cdot 10^{-5}$ См/см при 25 °С, что связано с повышением концентрации ионов V^{4+} и уменьшением расстояния между ионами $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$.

4. Предположено, что и в других боратных стеклах при увеличении концентрации оксида-модификатора на концентрационных зависимостях физико-химических свойств системы будет наблюдаться излом, обусловленный радикальными структурными перестройками. При замещении стеклообразующего оксида промежуточным элементом будут стремиться к общей для них координации, что приведет к плавному и, в большинстве случаев, линейному изменению физико-химических свойств.

5. Продемонстрирована возможность организации плотного контакта между электродным стеклообразным материалом и твёрдым электролитом на примере твердофазной ячейки $30,0\text{Li}_2\text{O} \cdot 22,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5 | \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} | \text{GaAg}$, что в дальнейшем может быть использовано для создания полностью твердотельных химических источников тока.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ataalla M. Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review / M. Ataalla, A. S. Afify, M. Hassan, M. Abdallah, M. Milanova, H. Y. Aboul-Enein, A. Mohamed // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2018. – V. 491. – P. 43–54.
2. Zheng F. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries / F. Zheng, M. Kotobuki, S. Songa, M. O. Lai, L. Lu // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 389. – P. 198–213.
3. Sun, C. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries / C. Sun, Jin Liu, Yudong Gong, D. P. Wilkinson, J. Zhang // *Nano Energy.* – 2017. – V. 33. – P. 363–386.
4. 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. Comm.* – 2013. – V. 33. – P. 51–54.
5. Kim C. E. Fabrication of a high lithium ion conducting lithium borosilicate glass // C. E. Kim, H. C. Hwang, M. Y. Yoon, B. H. Choi, H. J. Hwang // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. V. 357. – P. 2863–2867.
6. Pietrzak T. K. Correlation between electrical properties and microstructure of nanocrystallized $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ glasses / T. K. Pietrzak, J. E. Garbarczyk, I. Gorzkowska, M. Wasiucioneck, J. L. Nowinski, S. Gierlotka, P. Jozwiak // *Journal of Power Sources.* – 2009. – V. 173. – P. 743–747.
7. Бокин П. Я. Механические свойства силикатных стекол / П. Я. Бокин // Наука. Ленинград. 1970. 180 с.
8. Cozar O. IR and ESP studies on some lithium-borate glasses with vanadium ions / O. Cozar, I. Ardelean, I. Bratu, S. Simon, et all // *J. Molec. Str.* – 2001. – V. 563. – P. 421–425.
9. Muthupari S. Chemical basis of the structural modification in sodium borovanadate glasses. Thermal and spectroscopic studies / S. Muthupari, S. Prabakar, K. J. Rao // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 2646–2652.

10. Hayes M. Techniques for the determination of ohmic drop in half-cells and full cells: A review / M. Hayes, A. T. Kuhn, W. Patefield // *J. Power Sources*. – 1977. – V. 2. – P. 121–136.

11. McKnight M. EPR study of $\text{RLi}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{RNa}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{RCaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{RBaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ modified vanadate glass system / M. McKnight, K. A. Whitmore, P. H. Bunton, D. B. Baker, D. C. Vennerberg, S. A. Feller // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2010. – V. 356. – P. 2268–2272.

12. Whittingham, M.S. Lithium batteries / M.S. Whittingham // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4271–4301.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА

Статьи

1. Saetova, N. S. The influence of lithium oxide concentration on the transport properties of glasses in the $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ system / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, N. I. Kadyrova // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2016. – V. 443. – P. 75–81.

2. Il'ina, E. A. Composite electrolytes $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ –glassy $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ / E. A. Il'ina, A. A. Raskovalov, N. S. Saetova, B. D. Antonov, O. G. Reznitskikh // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 296. – P. 26–30.

3. Saetova, N. S. Conductivity and spectroscopic studies of $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ glasses / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, E. V. Zabolotskaya, N. I. Kadyrova, A. A. Telyatnikova // *Ionics*. – 2018. – V. 24. – P. 1929–1938.

4. Il'ina, E. A. Interface features between $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 47.5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 22.5\text{B}_2\text{O}_3$ glassy cathode and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte / E. A. Il'ina, K. V. Druzhinin, N. S. Saetova, B. D. Antonov, V. I. Pryakhina // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 285. – P. 326–335.

Тезисы докладов

1. Саетова, Н. С. Транспортные свойства стёкол системы $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ / Н. С. Саетова, А. А. Расковалов // Тезисы докладов XXV Российской

молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург, Россия. – 2015. – С. 324.

2. **Саева, Н. С.** Транспортные свойства боросиликатных стёкол с проводимостью по катионам лития / **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов // Вторая всероссийская молодёжная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении": сборник материалов. – Москва, Россия. – 2015. – С. 77.

3. **Саева, Н. С.** Синтез и исследование физико-химических свойств стёкол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов // Материалы VII международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". – Плётс, Россия. – 2015. – С. 62

4. **Saetova, N. S.** The influence of lithium oxide concentration on structure and transport properties of glasses $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. / **N. S. Saetova**, А. А. Raskovalov // The Proceedings Papers of the III International Conference of Promising and Upcoming Young Scientists "Chemistry in the Federal Universities. – Ekaterinburg, Russia. – 2015. – P. 120

5. Расковалов, А. А. Влияние содержания V_2O_5 на электропроводность стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ / А. А. Расковалов, **Н. С. Саева**, Б. Д. Антонов // 13-ое Собрание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионки твердого тела». – Черногоровка, Россия. – 2016 г. – С. 63

6. **Saetova, N. S.** Extremal behavior of conductivity in $30\text{Li}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glassy system / **N. S. Saetova**, А. А. Raskovalov // Международная научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения». – Суздаль, Россия. – 2016. – С. 50.

7. **Саева, Н. С.** Транспортные характеристики стёкол системы $\text{LiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ / **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, Россия. – 2016 г. – С. 436.

8. Ильина, Е. А. Композиционные электролиты $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – стекло $65\text{Li}_2\text{O}-8\text{B}_2\text{O}_3-27\text{SiO}_2$ / Е. А. Ильина, А. А. Расковалов, **Н. С. Саева** // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Екатеринбург, Россия. – 2016 г. – Т. 3. – С. 417.

9. Телятникова, А. А. Синтез и исследование физико-химических свойств стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ / А. А. Телятникова, **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов, С. Г. Власова // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – Екатеринбург, Россия. – 2016. – С. 458–460

10. **Саева, Н. С.** Стёкла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$: термические свойства, структурные особенности и электрическая проводимость / **Н. С. Саева**, А. А. Расковалов, К. В. Дружинин, А. А. Телятникова // IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: Тезисы докладов. – Плещ, Россия. – 2017. – С. 34.

11. Il'ina, E. A. The interface organization of glassy cathode| $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte / E. A. Il'ina, K. V. Druzhinin, **N. S. Saetova**, V. I. Pryakina // 13th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-13): Program and Abstracts. – Minsk, Belarus. – 2018. – P. 33.