

04  
**Электропроводность монокристаллов суперионного проводника  
 $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $x \sim 0.3$ )**

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
 Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 1 августа 2014 г.)

Исследована температурная зависимость ионной проводимости монокристаллов борацита  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $x \sim 0.3$ , кубическая сингония, пр.гр.  $F\bar{4}3c$ ) в интервале температур 420–738 К. Величина  $\text{Li}^+$ -ионной проводимости  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  составляет  $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-2}$  S/cm при 573 К, энергия активации ионного транспорта равна  $E_a = 0.49 \pm 0.05$  eV. Электрофизические характеристики монокристаллов  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  соответствуют лучшим литийпроводящим твердым электролитам, образующимся в системах с участием оксидов  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{VO}_3$ .

**1. Введение**

Кристаллы борацита  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  претерпевают при температуре  $\sim 310$  К структурный фазовый переход из ромбоэдрической модификации (пр.гр.  $R\bar{3}$ ) в кубическую форму (пр.гр.  $F\bar{4}3c$ ), обладающую высокой  $\text{Li}^+$ -ионной проводимостью [1, 2]. Частичным замещением анионов  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$  удается стабилизировать высокотемпературную кубическую фазу при комнатной температуре.

В [2–4] исследовалась электропроводность поликристаллических образцов борацитов состава  $\text{Li}_{4+x}\text{V}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{4+x}\text{V}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Br}$  и  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). С ростом параметра  $x$  в твердых растворах  $\text{Li}_{4+x}\text{V}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Cl}$  и  $\text{Li}_{4+x}\text{V}_7\text{O}_{12+x/2}\text{Br}$  катионная проводимость уменьшается, в то время как в твердых растворах  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  она увеличивается, достигая при температуре 573 К на частоте  $\nu = 10^4$  Hz значения переменного-токовой проводимости (alternative current conductivity)  $\sigma_{ac} = 5 \cdot 10^{-3}$  S/cm для состава  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{0.68}\text{Br}_{0.32}$ . С помощью измерений проводимости  $\sigma_{ac}$  на частоте  $\nu = 10^5$  Hz монокристаллических образцов  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  [5] показано, что наилучшими характеристиками обладают составы с  $x = 0.2–0.5$ , которые предложены в качестве твердых электролитов для литий-ионных батарей.

Целью настоящей работы является исследование ионной проводимости монокристаллов кубического смешанного борацита  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $x \sim 0.3$ ) и сравнение характеристик ионного транспорта в моно- и поликристаллических образцах.

**2. Эксперимент**

Монокристаллы кубической модификации борацита  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $x \sim 0.3$ , состав приведен по шихте) получены методом гидротермального синтеза по методике [5]. Для электрофизических измерений использовался неориентированный монокристаллический образец в виде куба со стороной 3 мм. В качестве электродов

применялась графитовая паста Dag-580. Исследование электропроводности  $\sigma$  выполнено методом импедансной спектроскопии (диапазон частот 5 Hz–500 kHz, прибор Tesla BM-507) в интервале температур 420–738 К в вакуумированной ( $\sim 10^{-2}$  Torr) установке. Погрешность определения  $\sigma$  не превышала 5%.

Наблюдаемая электродная поляризация на низких частотах в спектрах импеданса электрохимической ячейки  $\text{C}|\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x|\text{C}$  с необратимыми электродами указывает на ионную природу электропроводности. Объемное сопротивление монокристалла  $R_b$  при разных температурах находилось из пересечения годографа импеданса с осью реальных сопротивлений. Значения проводимости на постоянном токе (direct current conductivity)  $\sigma_{dc}$  вычислялись из объемного сопротивления  $R_b$  с учетом геометрических размеров образца.

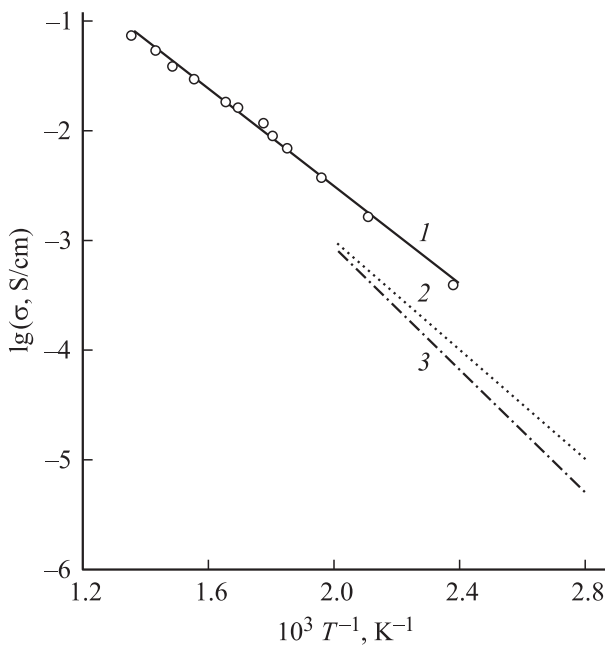
**3. Обсуждение результатов**

Температурная зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  для монокристалла смешанного борацита  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $x \sim 0.3$ ) показана на рисунке. Кондуктометрические данные обрабатывались методом наименьших квадратов в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-E_a/kT),$$

где предэкспоненциальный множитель  $A = 1.3 \cdot 10^5$  S · K/cm и энергия активации проводимости  $E_a = 0.49 \pm 0.05$  eV. Величина проводимости монокристалла  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  достигает  $\sigma_{dc} = 0.07$  S/cm при 738 К.

На рисунке для сравнения приведены температурные зависимости проводимости на переменном токе  $\sigma_{dc}(T)$  для поликристаллического (на частоте  $\nu = 10^4$  Hz) [4] и монокристаллического (на частоте  $\nu = 10^5$  Hz) [5] образцов  $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{0.68}\text{Br}_{0.32}$ . Значение  $\sigma_{dc}$  изученного нами монокристалла смешанного борацита выше в  $\sim 3–5$  раз



Температурные зависимости ионной проводимости  $\sigma$  боратов  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ . 1 — монокристалл,  $x \sim 0.3$ ,  $\sigma_{dc}$  (наши данные); 2 — монокристалл,  $x = 0.32$ ,  $\sigma_{ac}$  на частоте  $\nu = 10^5$  Hz [5]; 3 — поликристалл,  $x = 0.32$ ,  $\sigma_{ac}$  на частоте  $\nu = 10^4$  Hz [4].

(при 420 K), чем полученные на фиксированной частоте электрофизические характеристики  $\sigma_{ac}$  поли- и монокристаллов  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{0.68}\text{Br}_{0.32}$ , а энергия  $E_a$  ниже на 0.05–0.1 eV.

В основе кристаллической структуры боратов  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$  и  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$  [6,7] лежит трехмерный жесткий каркас, построенный из соединенных вершинами бор-кислородных тетраэдров  $[\text{BO}_4]$  и тригональных призм  $[\text{BO}_6]$ . Пустоты каркаса, сформированного кислородными полиэдрами бора, образуют каналы, в которых располагаются ионы  $\text{Li}^+$ , занимающие кристаллографические позиции статистически.

При наложении электрического поля подвижность ионов  $\text{Li}^+$  значительно увеличивается. Процесс ионного транспорта характеризуется невысокой энергией активации  $E_a \approx 0.5$  eV, что приводит к появлению суперионной проводимости в кристаллах смешанного бората. Полученная величина  $\text{Li}^+$ -ионной проводимости ( $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-2}$  S/cm при 573 K) монокристаллов  $\text{Li}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  ( $x \sim 0.3$ ) соответствует электрофизическим характеристикам ( $\sigma = 10^{-4} - 10^{-2}$  S/cm [8–11]) лучших литийпроводящих твердых электролитов, образующихся в системах с участием  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{VO}_3$ .

### Список литературы

[1] A. Lavoisier, C. Fouassier, P. Hagenmuller. Mater. Res. Bull. **6**, 15 (1971).  
 [2] J.M. Reau, A. Lavoisier, G. Magniez, B. Cales, C. Fouassier, P. Hagenmuller. Mater. Res. Bull. **11**, 1087 (1976).

[3] B. Cales, A. Lavoisier, C. Fouassier, J.M. Reau, P. Hagenmuller. Solid State Commun. **24**, 323 (1977).  
 [4] R.D. Shannon, B.E. Taylor, A.D. English, T. Berzins. Electrochem. Acta. **22**, 783 (1977).  
 [5] US Patent № 3911085 (1975).  
 [6] A. Lavoisier, D.J. Lloyd, C. Fouassier, P. Hagenmuller. Solid State Chem. **8**, 318, (1973).  
 [7] W. Jeitschko, T.A. Bither, P.E. Bierstedt. Acta Cryst. B. **33**, 2767 (1977).  
 [8] M. Kbala, A. Lavoisier, C. Fouassier, P. Hagenmuller. Solid State Ion. **6**, 191 (1982).  
 [9] K. Gaur, A.J. Pathak, H.B. Lal. J. Mater. Sci. **23**, 4257 (1988).  
 [10] Г.В. Зелютин, Л.М. Мензорова, В.П. Обросов, В.П. Баталов. Неорган. материалы. **26**, 1267 (1990).  
 [11] J.G. Jak, E.M. Kelder, J. Schoonman. Solid State Ion. **142**, 74 (1999).