

03

Синтез и электрохимические свойства твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$

© М.И. Пантюхина, М.С. Щелканова, С.В. Плаксин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: m_amarillis@bk.ru

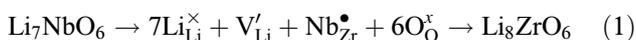
(Поступила в Редакцию 9 октября 2012 г.)

В результате проведенных исследований синтезированы новые литийпроводящие твердые электролиты на основе ортоцирконата лития путем взаимного допирования фаз родственной структуры Li_8ZrO_6 и Li_7NbO_6 . Основными факторами, определяющими увеличение электропроводности твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ являются образование литиевых вакансий в тетра- и октаэдрических слоях. Исследована практическая устойчивость керамики $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ к металлическому литию.

Работа выполнена в рамках проекта ОХНМ РАН № 09-Т-3-1011.

Ранее сообщалось в [1], что цирконат лития Li_8ZrO_6 может служить основой для синтеза материалов сепаратора для высокотемпературных литиевых химических источников тока. Такой вывод был сделан на основании расчетов энергии Гиббса реакций взаимодействия Li_8ZrO_6 с металлическим литием.

С этой целью было проведено допирование цирконата лития Li_8ZrO_6 фазой подобной структуры Li_7NbO_6 , при котором предполагается должно происходить увеличение ионной проводимости за счет образования вакансий по схеме



Фазу Li_7NbO_6 можно охарактеризовать как структурно разупорядоченную: Из 8 позиций лития 7 занято. Одна литиевая позиция является свободной [2]. Она размыта по окта- и тетра- позициям лития, согласно формуле $(\text{Li}_{5.25}\square_{0.75})^{\text{tetr}}(\text{M}^{5+}\text{Li}_{1.75}\square_{0.25})^{\text{oct}}\text{O}_6\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Nb}$ [2].

1. Методика эксперимента

В качестве исходных материалов для синтеза твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ были использованы карбонат лития (Li_2CO_3 ; ос. ч.), оксид циркония (ZrO_2 ; х. ч.) и оксид ниобия (Nb_2O_5 ос. ч.). Синтез проводили в герметичном реакторе из жаропрочной стали под вакуумом с периодической продувкой осушенного путем вымораживания в жидком азоте на адсорбенте гелия, для понижения парциального давления газообразных продуктов в реакторе. Синтез осуществляли поэтапно в интервале температур от 300 до 1050°C. Полноту прохождения синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа, а также сравнением массы полученного продукта с расчетной. Кроме того, проводили химический анализ на полноту разложения карбоната.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku

DMAX-2200PC (Japan) в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Набор первичных данных, их обработку, анализ фазового состава образцов проводили по соответствующим программам с использованием картотеки JCPDS [3].

Для измерения электропроводности образцы готовили спеканием прессованных таблеток. Для прессования использовали порошок фракции менее 50 μm , который прессовали в таблетки диаметром 6 mm при давлении 5 · 10³ kg/cm². Образцы спекали на воздухе в течение 30 h в засыпке на никелевой подложке при температуре 900°C. Измерение электропроводности проводили двухконтактным методом в режиме охлаждения на импедансметре LCR-819 в интервале частот 10⁵–12 Hz в 4 параллелях с серебряными электродами. Результаты, полученные для образцов разной длины, различались не более чем на 10%. Плотность образцов составляла 85–90% от теоретической. Все измерения проводили в сухой атмосфере (в токе сухого азота).

2. Результаты и обсуждение

На основании полученных рентгеновских данных был сделан вывод об образовании непрерывного ряда твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ с $x = 0 \div 0.5$ на основе фазы Li_8ZrO_6 .

На рис. 1 приведены политермы проводимости образцов системы $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. Из них видно, что проводимость твердых растворов становится по величине больше проводимости чистой фазы Li_8ZrO_6 . Это, вероятно, происходит вследствие образования вакансий в литиевой подрешетке в тетра- и окта- позициях, как у фазы подобной структуры Li_7NbO_6 . Этот факт, по-видимому, способствует более легкой миграции лития в твердых растворах $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ в тетраэдрических и октаэдрических слоях за счет его обмена между позициями при повышении температуры.

На зависимостях $\sigma = f(1/T)$ присутствует скачок проводимости в интервале температур 370–420°C для

всех составов, как и у исходного Li_8ZrO_6 . Это резкое изменение электропроводности связано, вероятно, с существенной структурной перестройкой, т.е. фазовым переходом, как и у матричной фазы Li_8ZrO_6 [4].

На рис. 2 представлены зависимости электропроводности от состава при различных температурах для образцов системы $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$. При таком типе замещения проводимость твердых растворов возрастает на 1–2 порядка величины. Причем более резкое увеличение проводимости происходит в низкотемпературной области. В согласии с этими данными ведет себя зависимость энергии активации от состава (рис. 2), которая уменьшается на несколько десятков единиц кДж.

Доля электронной составляющей проводимости для фаз Li_8ZrO_6 , Li_7NbO_6 и составов твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$, измеренная поляризационным методом, составила менее 0.1% от общей проводимости.

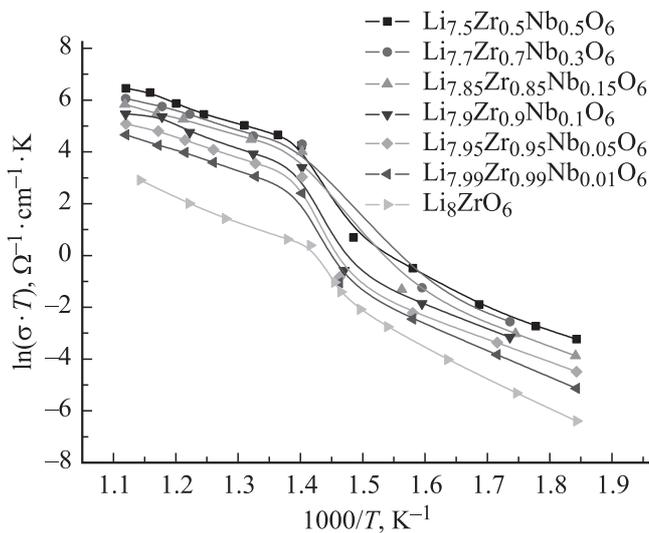


Рис. 1. Зависимости электропроводности от обратной температуры для твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

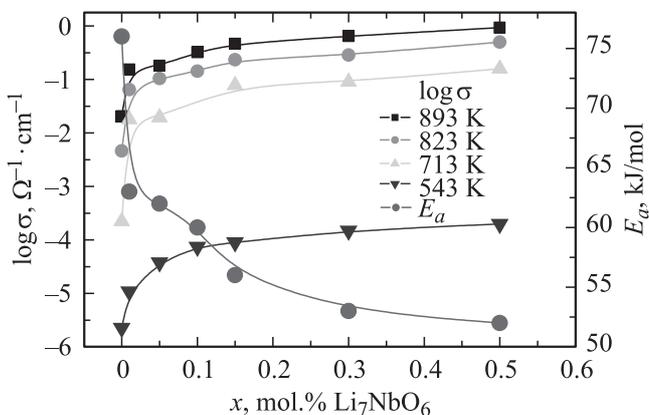


Рис. 2. Зависимости электропроводности и энергии активации проводимости (для высокотемпературной области 873–693 К) от состава для твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$.

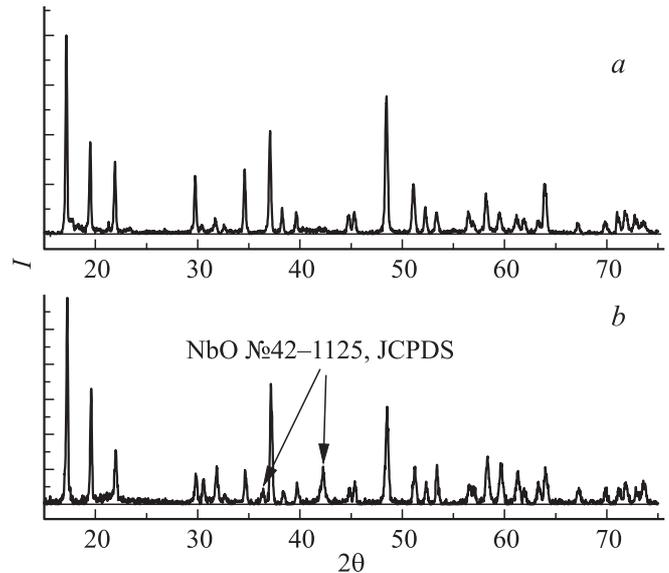


Рис. 3. Рентгенограммы поверхности образцов $\text{Li}_{7.9}\text{Zr}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_6$ до (а) и после (б) контакта с расплавленным литием.

Определение устойчивости образцов на основе твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ к чистому литию (марка ЛЭ-1 99.8%) проводили методом погружения спеченных образцов в расплавленный металл с выдержкой в течение двух часов при температуре 260°C .

После окончания опыта таблетка рассматривалась под микроскопом (микроскоп Am SCOPE). Визуально следов взаимодействия с литием обнаружено не было. Изменения цвета и разрушения керамики не происходило. На рентгенограмме поверхности образца состава $\text{Li}_{7.9}\text{Zr}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_6$ (рис. 3) видно, что в керамике происходит частичное восстановление ниобия +5 до оксида ниобия +2. Таким образом, можно заключить, что керамика на основе твердых растворов $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ является неустойчивой в контакте с металлическим литием, в отличие от чистой недопированной фазы Li_8ZrO_6 .

Список литературы

- [1] О.Л. Андреев, Н.Н. Баталов, Т.В. Софронова. // Электрохим. энергетика, 2, 61 (2002).
- [2] C. Muhle, R.E. Dinnebier, L. Wullen, G. Schwing, M. Jansen. // Inorg. Chem. 43, 874 (2004).
- [3] JCPDS (Joint committee of powder diffraction standards) 1986.
- [4] М.И. Пантюхина, О.Л. Андреев, Б.Д. Антонов, Н.Н. Баталов. // ЖНХ 47, 11, 1778 (2002).