

УДК 541.133.08

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. БУРМАКИН, Г. К. СЕНАПОВ, И. Г. ДУБРОВИНА

## ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ОРТОСИЛИКАТА ЛИТИЯ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 29 IV 1975)

До последнего времени в литературе были известны лишь два индивидуальных соединений лития, обладающие высокой литий-катионной проводимостью, —  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (<sup>1, 2</sup>). У обоих этих соединений проводящими являются только высокотемпературные  $\alpha$ -модификации, при температурах же ниже точки  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода сульфат и вольфрамат лития практически не проводят ток. Нами (<sup>3</sup>), а также Уэстом (<sup>4</sup>) установлена высокая ионная проводимость ортосиликата лития  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ , причем в отличие от указанных выше литиевых проводников ортосиликат лития имеет значительно больший температурный интервал низких значений удельного электросопротивления.

При дальнейших исследованиях нами было установлено, что электросопротивление ортосиликата лития в значительной степени зависит от условий синтеза и чистоты полученного продукта. Приведенные в работе (<sup>3</sup>) значения электросопротивления  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  являлись завышенными, поскольку температура синтеза ( $1000^\circ\text{C}$ ) была недостаточна для получения чистого  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ , и продукт был загрязнен метасиликатом лития. Это справедливо и по отношению к работе (<sup>4</sup>), так как автор проводил синтез при еще более низких температурах ( $600\text{--}900^\circ$ ).

В настоящей работе получены значения электросопротивления чистого ортосиликата лития, которые важны для правильной интерпретации данных, полученных при введении в  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  модифицирующих добавок. Введение модифицирующих добавок, как показано ниже, позволяет синтезировать на основе  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  твердые электролиты с весьма высокими характеристиками.

Для синтеза ортосиликата лития тщательно перемешанные мелкодисперсные порошки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{LiCO}_3$  (х.ч.), взятые в стехиометрическом отношении, спекали в платиновом тигле при  $1200^\circ$  с предварительными выдержками при  $750$  и  $1000^\circ$ . Идентификация рентгенограмм продуктов синтеза показала, что таким образом мы получили чистый ортосиликат лития без примесей  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  и исходных компонентов. Образцы для измерения электросопротивления, имевшие размеры порядка  $30 \times 4 \times 5$  мм, спекали при  $1150^\circ$  и к их торцам припекали порошкообразное серебро. Измерения электросопротивления производили на входе переменного тока Р-568 контактным методом.

Из рис. 1 (кривая 1) видно, что ортосиликат лития в широком интервале температур имеет весьма высокую проводимость, значения которой ставят его в ряд лучших известных ионных проводников. В области температур  $600\text{--}725^\circ$  наблюдаются отклонения от линейной зависимости  $\lg \rho \sim 1/T$ , свидетельствующие о наличии фазовых переходов. Электросопротивление  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  при этом довольно резко снижается. На кривой д.т.а., снятой на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрден, в этом температурном интервале имеют место три эндотермических пика (рис. 2), соответствующие трем последовательным фазовым переходам. Существование фазовых переходов в  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  в этой области температур отмечено также в работе (<sup>5</sup>).

Для установления природы проводимости ортосиликат лития были проведены измерения чисел переноса методом Тубандта при температурах 500 и 750° (т. е. ниже и выше температурного интервала фазовых переходов). Рассчитанные значения числа переноса ионов лития для обеих температур составили  $1 \pm 0,05$ , что позволяет считать  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  чисто катионным проводником. Известно (<sup>6</sup>), что в низкотемпературной моноклинной форме  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  на 8 ионов лития, находящихся в элементарной ячейке, приходится 18 доступных позиций. По-видимому, не все эти места равнодоступны, так как проводимость  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  при низких температурах относительно невелика. Фазовые переходы, очевидно, сопровождаются дальнейшим разупорядочением катионной подрешетки с увеличением количества доступных для

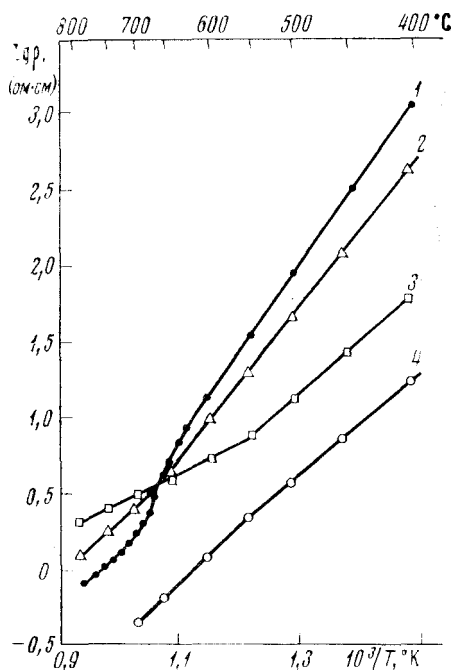


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления. 1 —  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ; 2 —  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  с примесью  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $4\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $4,60\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 1,15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,25\text{Li}_2\text{O}$

Рис. 2. Кривые д.т.а. 1 —  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ; 2 —  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  с примесью  $\text{Al}_2\text{O}_3$

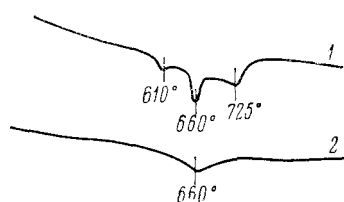


Рис. 2

заятия катионами лития мест, чему соответствует резкое падение электросопротивления в интервале температур 600—725°. В пользу высокой разупорядоченности катионной подрешетки высокотемпературной формы  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  говорят значения ее удельного электросопротивления, имеющие тот же порядок, что и электросопротивление расплавленных солей.

Электросопротивление  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  очень чувствительно к влиянию примесей. Как уже отмечалось, примеси метасиликата лития заметно повышают электросопротивление  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Обратное влияние оказывает окись алюминия. Даже неконтролируемая примесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , появляющаяся при плавлении ортосиликата лития в алундовом тигле, существенно снижает электросопротивление  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  в области низких температур (рис. 1, 2). Кривая д.т.а. в этом случае (рис. 2, 2) имеет лишь один пик при 660°, которому соответствует изменение энергии активации электропроводности. Введение больших добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к дальнейшему снижению электросопротивления  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  в области низких температур и некоторому повышению электросопротивления при высоких температурах (рис. 1, 3). Фазовый переход при этом сдвигается в область более низких температур. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, окись алюминия образует твердый раствор в ортосиликате лития. При этом, вероятно, ионы алюминия замещают ионы лития в катионной подрешетке  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , что приводит к увели-

чению количества катионных вакансий и, как следствие, к уменьшению электросопротивления  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  в области низких температур. При высоких температурах добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводят к повышению электросопротивления ортосиликата лития. Это можно предположительно объяснить тем, что при высокой разупорядоченности катионной подрешетки  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  определяющим становится уже не количество вакантных мест, доступных для ионов лития, а количество подвижных носителей тока, которое уменьшается при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, ионы алюминия могут оказывать тормозящее действие на движение ионов лития.

Еще больший эффект дает применение комбинированных добавок, одна из которых содержит катионы лития. Так, путем дополнительного введения в твердый раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  окиси лития (вводившейся в виде  $\text{LiOH}$ ) были синтезированы твердые литий-катионные электролиты с unusually низкими значениями удельного электросопротивления. В качестве примера на рис. 1, 4 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления электролита состава  $4,60\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 1,15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,25\text{Li}_2\text{O}$ . Несмотря на высокие концентрации вводимых добавок, электролиты подобного типа сохраняют структуру ортосиликата лития. Во всех исследованных электролитах сохраняется униполярный литий-катионный характер проводимости.

Возможность значительного снижения электросопротивления  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  введением модифицирующих добавок позволяет полагать, что на основе ортосиликата лития могут быть синтезированы твердые электролиты с очень высокими электрическими характеристиками.

Институт электрохимии  
Уральского научного центра  
Академии наук СССР  
Свердловск

Поступило  
28 IV 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Pizzini, J. Appl. Electrochem., v. 1, 153 (1971). <sup>2</sup> Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Электрохимия, т. 8, 163 (1972). <sup>3</sup> Э. Н. Родигина, Г. К. Степанов и др., Тр. Инст. электрохимии УНЦ АН СССР, в. 19, 97 (1973). <sup>4</sup> A. R. West, J. Appl. Electrochem., v. 3, 327 (1973). <sup>5</sup> A. R. West, F. P. Glasser, J. Mater. Sci., v. 5, 676 (1970). <sup>6</sup> H. Volenkle, A. Wittmann, H. Novotny, Monat. Chem., v. 99, 1360 (1968).