

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 Li^+ -ионной проводимости $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ составляет $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ при 573 К, энергия активации ионного транспорта равна $E_a = 0.49 \pm 0.05 \text{ eV}$. 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 Li_2O и VO_3 .

1. Введение

Кристаллы борацита $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ претерпевают при температуре $\sim 310 \text{ K}$ структурный фазовый переход из ромбоэдрической модификации (пр.гр. $R\bar{3}$) в кубическую форму (пр.гр. $F\bar{4}3c$), обладающую высокой 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 $\nu = 10^4 \text{ Hz}$ значения переменного-токовой проводимости (alternative current conductivity) $\sigma_{ac} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ для состава $\text{Li}_4\text{V}_7\text{O}_{12}\text{Cl}_{0.68}\text{Br}_{0.32}$. С помощью измерений проводимости σ_{ac} на частоте $\nu = 10^5 \text{ Hz}$ 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 σ выполнено методом импедансной спектроскопии (диапазон частот 5 Hz–500 kHz, прибор Tesla BM-507) в интервале температур 420–738 К в вакуумированной ($\sim 10^{-2} \text{ Torr}$) установке. Погрешность определения σ 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) σ_{dc} вычислялись из объемного сопротивления R_b с учетом геометрических размеров образца.

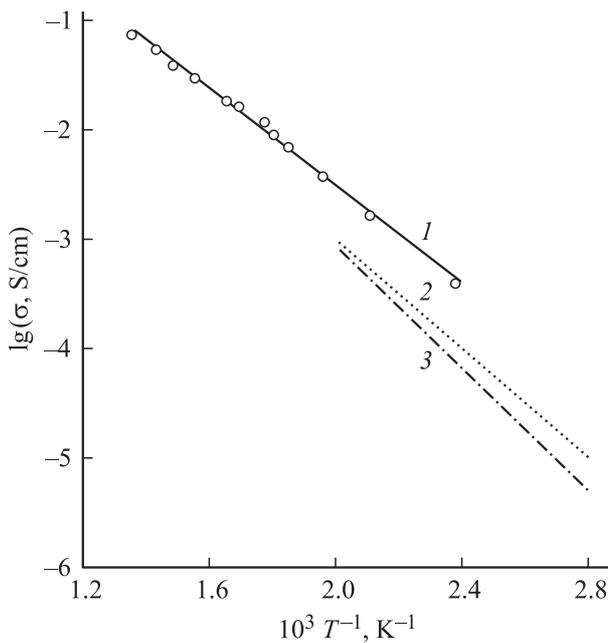
3. Обсуждение результатов

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

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



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

(при 420 K), чем полученные на фиксированной частоте электрофизические характеристики σ_{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 Li^+ , занимающие кристаллографические позиции статистически.

При наложении электрического поля подвижность ионов 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 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 Li_2O и 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. Kbalá, 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).